



HAL
open science

Etude multi-échelle de l'initiation de l'endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques.

Jeremie Capoulade

► To cite this version:

Jeremie Capoulade. Etude multi-échelle de l'initiation de l'endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français. NNT: . tel-00453272

HAL Id: tel-00453272

<https://theses.hal.science/tel-00453272>

Submitted on 4 Feb 2010

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 obtenir le grade de **Docteur en Sciences**
de l'Université Paul Cézanne — Aix-Marseille III

N° 2008AIX30022

École Doctorale : Physique & Sciences de la Matière

**Etude multi-échelle de l'initiation
de l'endommagement laser en surface et
dans le volume de matériaux optiques.**

soutenue publiquement le **1^{er} juillet 2008** par

Jérémie Capoulade

Discipline : Optique, Photonique et Traitement d'Image

Rapporteurs : Pr. Marie Foret
Pr. Bernard Cretin
Examineurs : Dr. Hervé Piombini
Dr. Philippe Delaporte
Directeurs de thèse : Pr. Jean-Yves Natoli
Dr. Laurent Gallais

THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur en Sciences**
de l'Université Paul Cézanne — Aix-Marseille III

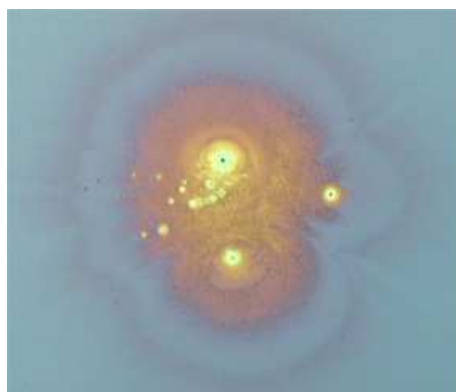
N° 2008AIX30022

École Doctorale : Physique & Sciences de la Matière
Discipline : Optique, Photonique et Traitement d'Image

**Etude multi-échelle de l'initiation
de l'endommagement laser en surface et
dans le volume de matériaux optiques.**

soutenue publiquement le **1^{er} juillet 2008** par

Jérémie Capoulade



Remerciements

Ce travail de thèse, financé par une allocation du ministère de l'éducation nationale, de la recherche et de la technologie (MENRT), a été effectué au sein de l'équipe Milieux Aléatoire et Photonique de Puissance (MAP²) de l'Institut Fresnel (UMR 6133) à Marseille. Je tiens en premier lieu à remercier Claude Amra et Hugues Giovannini, ancien et nouveau directeur de l'Institut Fresnel, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie vivement Marie Foret, professeur à l'université Montpellier II (Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux), et Bernard Cretin, professeur à l'université de Besançon (Laboratoire FEMTO-ST), d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteur de cette thèse, et pour l'attention et l'intérêt qu'ils ont porté à celle-ci. Je suis également très sensible à l'honneur que m'ont fait Hervé Piombini, ingénieur de recherche au CEA / Le Ripault, et Philippe Delaporte, directeur de recherche au laboratoire Laser, Plasma et Procédés Photoniques (LP3 - Marseille), d'avoir participer à l'évaluation de ce travail.

La direction de cette thèse a été assurée par Jean-Yves Natoli et Laurent Gallais. Je voudrais ici les remercier profondément pour la qualité de leur encadrement, leur disponibilité et leur soutien sans faille. Tout au long de ces trois années, ils ont su me communiquer un goût certain pour le travail de recherche. Je leur dois une grande part de ce travail.

Je souhaite également remercier Mireille Commandré pour m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir fait bénéficier de conditions de travail très favorables.

Une partie de cette thèse est le fruit de collaborations entre l'Institut Fresnel et différents centres du CEA. J'aimerais donc remercier ici Matthieu Pommès, David Damiani, Bertand Bertussi et Hervé Piombini du CEA / Le Ripault, ainsi que Stéphanie Palmier et Jean-Luc Rullier du CEA / CESTA, pour l'ensemble de nos travaux et les nombreux échanges scientifiques.

J'exprime également toute ma sympathie aux autres membres de du groupe "Photonique de Puissance" avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler durant ces trois années de thèse, Anne Hildenbrand, Alessandra Ciapponi, Franck Wagner et Hassan Akhouayri. Je remercie également l'ensemble de l'Institut Fresnel, et tout particulièrement l'indispensable Jean-Pierre Spinelli pour l'élaboration des pièces mécaniques.

On a beau travailler dans les meilleures conditions possibles, une thèse ne peut pas se dérouler correctement sans le soutien de ses potes et de sa famille. Et de ce côté-ci, je n'ai pas à me plaindre ! Merci beaucoup à tous :

Max, mon coloc pendant ces 3 ans... et accessoirement mon frangin,
Michou, mon "co-souteneur" de thèse,
La Gachette, franc-tireur du contre-pet et autres jeux de mots bien clââsses,
Mika et Marti grâce à qui je me sens encore chez moi lorsque je reviens à Marseille,
Ale pour m'avoir fait découvrir les voix si mélodieuses de Opeth, Aeternus,...,
Gui-Gui pour les "Pietras-billards" après le boulot,
Nadine pour sa bonne humeur permanente qui fout la pêche à tous le monde,
Aude pour s'être installée dans le pays de la moutarde et du pinard,
Coach pour tous ces bons moments qu'on a passé en dehors du labo,
Davy aussi à l'aise devant un problème de plasmonique que devant une côte de boeuf,
Turbo Francky pour ses calembours tous aussi pourris les uns que les autres,
Marie & Marie du bureau d'en face,
Mimi la pipelette,
Cyril, spécialiste de la troisième mi-temps,
Nico, le Miles Davis du mégaphone (surtout vers 6-7 h du mat...),
Marie-Sophie la surfeuse de Santa Cruz,
Zingus pour m'avoir fait découvrir Jean-Yves Dupond(t ?), le chanteur le plus funky de la
Bourgogne profonde,
Thomas pour m'avoir épargné ta newsletter météo...
Jean-Michel Caribou, certes un tantinet casse-c. (Calisse de saint sacrement de
tabernacle, tu parles en masse guy!), mais avec qui j'ai passé de très bon moments
durant son passage à Marseille,
Tous les autres marseillais (d'origine ou d'adoption) que j'ai toujours plaisir à retrouver
autour d'un verre : Philou, Gianluca, Toutoune, Thomas, Aurore, Alijcia, Fabiana, Peter,
Sophie, Matteo, Fede, ...
La filière "Erasmus" : Martin, Sara, Hernan, Richi, Suzanna, ...
Tous les Vosgiens d'la Vôge,
Bernardo per tua accoglienza a Morbegno, sempre calorosa,
Le Chat Perdu et son patron, pour sa délicieuse Pietra,
Michel, pour toutes ces années que tu as passé à m'apprendre la guitare et la musique,
Camille : tracer sa route n'est pas la chose la plus simple, mais tu tiens le bon bout mec !
La famille Bidet "extended" (bienvenue au pitchounet), pour tous les repas que nous
avons passé entre humanistes bienveillants (et surtout tous ceux à venir !),
Papé et Mamé pour m'avoir accueilli et supporté chez vous durant mes années de fac,

A mes parents, immensément.

Table des matières

Introduction	1
1 Le phénomène d'endommagement laser	3
1.1 Introduction	4
1.2 Les lasers de puissance et leurs applications	4
1.2.1 Les lasers continus	4
1.2.2 Les lasers impulsionnels	5
1.2.3 Le Laser MégaJoule	7
1.3 Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser	9
1.3.1 Les défauts absorbants	10
1.3.2 Les défauts non absorbants	11
1.3.3 L'autofocalisation	12
1.3.4 Les effets du plasma	12
1.4 Conclusion	12
2 Les outils Expérimentaux	13
2.1 Introduction	14
2.2 Mesure de l'endommagement laser	14
2.3 Dispositif de mesure de tenue au flux laser	17
2.3.1 Montage expérimental	17
2.3.2 Caractérisation de la source laser	19
2.4 Le microscope photothermique	25
2.5 Conclusion	27
3 Les outils théoriques	29
3.1 Cas d'un matériau idéal	30
3.2 Modèle statistique de l'endommagement laser	31
3.2.1 Endommagement laser dans le volume	32
3.2.2 Endommagement laser en surface	35
3.2.3 Endommagement laser dans une couche mince	35
3.2.4 Effet de la taille du faisceau d'irradiation	36
3.3 Couplage entre théorie statistique et mécanisme d'initiation de l'endommagement laser	39

3.3.1	Propriétés thermiques et optiques des centres précurseurs	41
3.3.2	L'absorption d'une particule sphérique	42
3.3.3	Fluence critique	44
3.3.4	Distribution de taille des centres précurseurs	47
3.3.5	Probabilité d'endommagement laser	49
3.3.6	Influence des paramètres du modèle sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques	51
3.4	Conclusion	54
4	Initiation de l'endommagement laser dans le volume :	
	Cas des cristaux de KH_2PO_4	55
4.1	Introduction	56
4.2	État de l'art sur le KDP à croissance rapide	56
4.2.1	Croissance du KDP	57
4.2.2	Identification des défauts présents dans le KDP	58
4.2.2.1	Les défauts macroscopiques	58
4.2.2.2	Les défauts sub-microscopiques	60
4.2.2.3	Les centres colorés	63
4.3	Etude de l'endommagement laser dans le KDP avec un faisceau très focalisé	65
4.3.1	Les échantillons	66
4.3.2	Mesures d'absorption par déflexion photothermique	66
4.3.3	Mesures de LIDT résolues spatialement	68
4.3.4	Effet de conditionnement laser	73
4.3.5	Conclusion partielle	74
4.4	Etude multi-échelle de l'endommagement laser dans le KDP	75
4.4.1	Contexte	75
4.4.2	Restriction d'une étude statistique "classique" de l'endommagement laser en faisceau très focalisé	77
4.4.3	Etude multi-échelle du KDP en mode 1-on-1	79
4.4.4	Vers une identification des différentes populations de centres précur- seurs	84
4.4.5	Morphologie des endommagements	87
4.4.6	Etude multi-échelle du KDP en mode R-on-1	88
4.5	Conclusion	91
5	Initiation de l'endommagement laser en surface :	
	Application aux couches minces de HfO_2	93
5.1	Introduction	94
5.2	État de l'art sur l'endommagement laser dans les couches minces	94
5.2.1	Les mécanismes d'endommagement laser	94
5.2.2	Tenue au flux des couches minces de HfO_2	95
5.3	Endommagement laser sur des mono-couches de HfO_2	97
5.3.1	Description des échantillons	97

5.3.2	Caractérisations non destructives	100
5.3.3	Comparaison des tenues au flux des différentes technologies de dépôt	102
5.3.4	Effet de la taille du spot d'irradiation sur l'endommagement laser à 1064 nm	105
5.3.5	Importance de l'étude multi-échelle	108
5.3.6	Evolution du seuil d'endommagement en R-on-1 à 1064 nm	110
5.4	Centres précurseurs de l'endommagement laser dans les couches minces de HfO ₂	112
5.4.1	Nature potentielle des centres précurseurs	112
5.4.2	Interprétation de l'effet de taille du faisceau d'irradiation	114
5.4.3	Limites du modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique	118
5.5	Conclusion	120
6	Impact d'une contamination particulaire métallique sur l'initiation de l'endommagement laser en surface	121
6.1	Introduction	122
6.2	La pollution particulaire métallique	122
6.3	Les échantillons modèles et les procédures expérimentales	124
6.4	Etude morphologique des sites irradiés	126
6.5	Mesure de l'absorption des sites irradiés	132
6.6	Conditionnement laser d'une surface polluée	135
6.6.1	Evolution de l'absorption des sites sous tirs répétés	135
6.6.2	Effet de nettoyage	136
6.7	Conclusion	137
	Conclusion et perspectives	139
A	Les techniques de dépôt de couches minces	143
A.1	Evaporation par canon à électron (EBD)	143
A.2	Dépôt assisté par plasma (RLVIP)	144
A.3	Pulvérisation ionique assistée par faisceau ionique (DIBS)	145
B	Le Profilomètre optique	147
B.1	Principe de fonctionnement	147
B.2	Caractéristiques de l'appareil utilisé	148
	Bibliographie	149

Introduction

Les lasers de puissance occupent aujourd'hui une place privilégiée dans de nombreux domaines industriels, technologiques et scientifiques. Cet outil dit "sans contact", dont la résolution spatiale est de l'ordre de la longueur d'onde, permet une plus grande précision par rapport aux outils traditionnels. Durant ces vingt dernières années, les lasers de puissance ont considérablement amélioré les méthodes de travail de domaines aussi divers que l'industrie mécanique (découpe, soudure, micro-usinage, marquage, ...), la médecine (ophtalmologie, dermatologie, chirurgie, ...), la micro-électronique (photolithographie) et la recherche académique. Cependant, les lasers de puissance sont en constante évolution afin d'augmenter leur puissance d'émission, rendre les sources plus compactes et développer de nouvelles applications.

Un des freins à cet essor technologique est le problème d'endommagement des composants optiques des sources lasers. L'endommagement est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation matérielle des optiques, entraînant une détérioration de leur(s) fonction(s) optique(s). Dès l'invention du laser, la communauté scientifique s'est appliquée à étudier l'endommagement laser afin de mieux comprendre l'origine du phénomène et d'améliorer la tenue au flux des matériaux, par une rétro-action sur les techniques d'élaboration, ou bien par un traitement post-fabrication. En outre, ces recherches ont été largement dynamisées par l'émergence des grands projets scientifiques que sont le Laser MégaJoule (LMJ) en France et le National Ignition Facility (NIF) aux États-Unis, tous deux destinés à étudier la fusion thermo-nucléaire par confinement inertiel.

L'endommagement laser des matériaux diélectriques en régime nanoseconde est en grande partie dû à la présence de centres précurseurs nanométriques sur lesquels s'initie l'endommagement [1, 2]. La grande difficulté de leur étude est due à leur faible taille associée à une faible densité, ce qui les rend difficilement détectables par les méthodes classiques de caractérisation optiques et physiques. Grâce aux nombreux travaux de thèse sur le domaine [3, 4, 5, 6, 7, 8], l'Institut Fresnel s'est doté d'outils expérimentaux et théoriques permettant de caractériser et de mieux comprendre l'origine du phénomène.

Dans ce manuscrit, nous proposons de poursuivre ces études sur l'initiation de l'endommagement laser. Nous montrerons en particulier qu'une étude multi-échelle de l'endommagement laser permet de discriminer plusieurs populations de défauts, et d'observer

séparément leur évolution sous flux laser. Le développement d'un nouveau modèle statistique couplé à un modèle électromagnétique et thermique nous permettra de faire des hypothèses sur la nature et la taille des centres initiateurs présents dans les matériaux étudiés.

Le chapitre 1 est consacré à une brève description des différents types de lasers de puissance et de leurs applications les plus communes. Nous évoquerons ensuite les mécanismes généraux intervenant dans le processus d'endommagement laser induit par ces sources.

Le chapitre 2 se concentre sur la métrologie de l'endommagement laser. Nous y exposerons dans un premier temps les procédures expérimentales utilisées lors des mesures de tenue au flux. Dans un second temps nous décrirons le dispositif expérimental qu'il a été nécessaire de développer dans le cadre de ces travaux. Nous ferons enfin une brève description du dispositif de microscopie photothermique.

Le chapitre 3 pose les bases théoriques de cette étude où nous développerons deux modèles complémentaires. Le premier purement statistique donne lieu à une approche métrologique de l'endommagement laser. Le second, résultant d'un couplage entre un modèle statistique et un modèle électromagnétique et thermique, nous permettra d'appréhender des mécanismes d'initiation du phénomène.

Dans le chapitre 4, nous nous intéressons à l'initiation de l'endommagement dans le volume du matériau. Pour ses applications et ses spécifications, nous avons choisi d'illustrer cette étude avec les cristaux de KDP. En faisant varier la taille du faisceau d'irradiation (étude multi-échelle) et sa longueur d'onde, nous montrerons l'existence de plusieurs populations de centres précurseurs dans le volume de ces cristaux. Nous verrons que la discrimination de ces populations influe sur la mesure des seuils d'endommagement laser.

Au chapitre 5, nous avons appliqué cette étude multi-échelle au cas de l'endommagement laser de surface. Les tests ont été réalisés sur des mono-couches minces de HfO_2 . Nous avons là aussi montré l'existence de plusieurs types de centres précurseurs. De plus, grâce à l'utilisation du modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique nous avons pu faire des hypothèses sur la nature et la taille de ces défauts initiateurs.

Enfin, dans le chapitre 6, après avoir étudié le cas de l'initiation de l'endommagement dans le volume et sur la surface d'un matériau, nous avons voulu traiter le cas d'une initiation liée à une contamination du composant optique. Pour cela nous avons réalisé une étude sur l'impact d'une pollution particulière métallique sur la tenue au flux de composants optiques. Nous nous sommes ici intéressés au cas de particules métalliques modèles de tailles différentes. L'utilisation du microscope photothermique nous a permis d'étudier l'évolution de l'absorption des sites pollués en fonction de la fluence d'irradiation. Grâce à cette étude nous avons pu mettre en évidence un protocole permettant de conditionner la surface contaminée pour obtenir une tenue au flux proche de la surface propre.

Chapitre 1

Le phénomène d'endommagement laser

Sommaire

1.1	Introduction	4
1.2	Les lasers de puissance et leurs applications	4
1.2.1	Les lasers continus	4
1.2.2	Les lasers impulsionnels	5
1.2.3	Le Laser MégaJoule	7
1.3	Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser	9
1.3.1	Les défauts absorbants	10
1.3.2	Les défauts non absorbants	11
1.3.3	L'autofocalisation	12
1.3.4	Les effets du plasma	12
1.4	Conclusion	12

1.1 Introduction

Cette partie a pour but de présenter rapidement, de façon non exhaustive, les principaux lasers de puissance existants, associés à quelques applications. En effet, dans ce type de laser, des endommagements sont susceptibles d'apparaître sur les optiques des systèmes, freinant ainsi certaines avancées technologiques. Nous verrons que la difficulté des études d'endommagement laser est que les origines et les effets de ce phénomène sont très différents pour chaque type de laser.

1.2 Les lasers de puissance et leurs applications

1.2.1 Les lasers continus

Laser à CO₂

Le laser à CO₂ émet dans l'infra-rouge, à 10,6 et 9,6 μm . Son milieu actif est constitué d'un mélange gazeux à basse pression composé de CO₂, N₂ et He. Le pompage est alors réalisé par décharge électrique. Ce type de laser fonctionne généralement en mode continu avec un rendement élevé (supérieur à 10 %), atteignant des puissances de l'ordre de 40 kW. La grande maîtrise de leur fonctionnement, et ses nombreuses applications, en font le laser de prédilection du milieu industriel pour le traitement de surface, la soudure (figure 1.1 (a)) et la découpe de métaux (figure 1.1 (b)), matières plastiques, verres et bois.

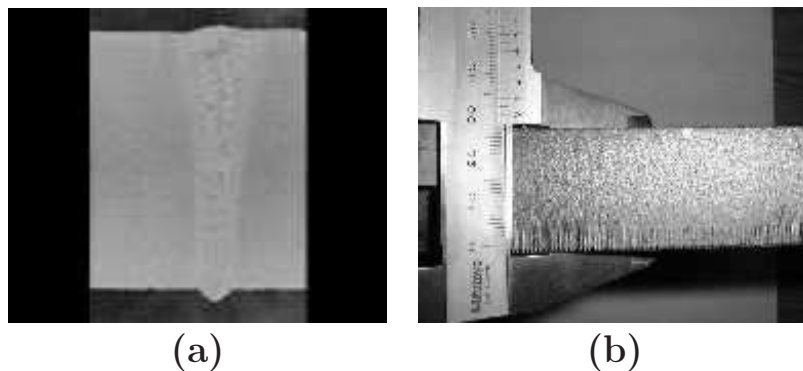


FIG. 1.1 – (a) Soudure de deux pièces d'acier de 12 mm d'épaisseur avec un laser CO₂ [9]. (b) Découpe d'une plaque d'acier de 30 mm d'épaisseur à l'aide d'un laser CO₂ [10].

Il présente néanmoins certains inconvénients :

- un encombrement souvent important malgré les efforts des constructeurs ;
- un couplage faible du rayonnement avec les métaux ;
- l'impossibilité d'utiliser un mode de transport du faisceau par fibre optique ;

- la focalisation est limitée (grande longueur d'onde).

Notons que ce type de laser est actuellement utilisé pour tenter de "réparer" des endommagements laser en surface de composants en silice, par fusion / évaporation locale. Le principe de base consiste à faire fondre la partie endommagée par irradiation afin de faire disparaître les fractures induites par l'endommagement laser [11].

Le laser à CO₂ peut également fonctionner en mode impulsionnel. Ses applications sont alors généralement militaires, mais il peut aussi être utilisé dans le secteur médical (dentisterie, dermatologie).

Diode laser

Les diodes lasers de puissance émettent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 780 et 920 nm. Leur assemblage sous forme de barrette ou d'empilement ainsi que leur multiplexage par lentille ou fibre optique permettent aujourd'hui d'atteindre des densités de puissance de quelques dizaines de kW/cm², permettant d'effectuer de la découpe de matériau. Il existe plusieurs intérêts à utiliser ce type de source :

- d'un point de vue technique, ses longueurs d'onde d'émission sont mieux absorbées par les éléments métalliques que celles des lasers à CO₂ ;
- ce sont des sources très économiques. Elles présentent un faible encombrement de la tête laser, une durée de vie importante et ont une maintenance limitée. De plus, Elles possèdent un très bon rendement qui limite les problèmes de refroidissement.

1.2.2 Les lasers impulsionnels

Laser Nd :YAG

Le laser Nd :YAG (Yttrium Aluminium Garnet) émet dans le proche infrarouge à 1064 nm ¹, le plus souvent en mode impulsionnel ². Le milieu actif est un barreau de grenat d'aluminium et d'yttrium (Y₃Al₅O₁₂) dopé par des ions néodyme Nd³⁺. Le pompage optique est assuré par lampe flash ou diode laser. Ce laser peut fonctionner soit en mode déclenché, ou Q-switched, (impulsions : 1 à 700 ns) permettant de délivrer des puissances crêtes très élevées de l'ordre du gigaWatt, soit en mode relaxé (impulsions de 0,1 à 20 ms). Dans l'industrie, ce type de laser est très utilisé pour la découpe et le perçage.

¹Il est possible d'accéder aussi aux longueurs d'onde 532 nm et 355 nm par doublement et triplement de fréquence.

²La source Nd :YAG peut aussi fonctionner en mode continu. Elle a alors les mêmes utilisations que le laser CO₂ continu (découpe, soudure, ...).

Laser Excimère

Le laser excimère a un milieu actif gazeux. Il émet en mode impulsionnel dans l'ultra-violet entre 193 et 351 nm selon le mélange gazeux utilisé. Le milieu gazeux est composé d'un gaz rare (Ar, Xe, Kr) et d'un composé halogéné (F_2 , HCl). Le pompage, électrique ou par faisceau d'électrons, va conduire à la formation de molécules excitées ArF ($\lambda = 193$ nm), KrF ($\lambda = 248$ nm), XeCl ($\lambda = 308$ nm), XeF ($\lambda = 351$ nm). Les énergies délivrées sont de l'ordre du Joule et les durées d'impulsions varient entre 10 et 150 ns pour une fréquence d'émission pouvant atteindre le kiloHertz.

Le laser excimère présente de nombreux avantages. Grâce à une longueur d'onde courte, et à des effets thermiques limités, il permet de faire de la gravure avec une résolution spatiale sub-micronique.

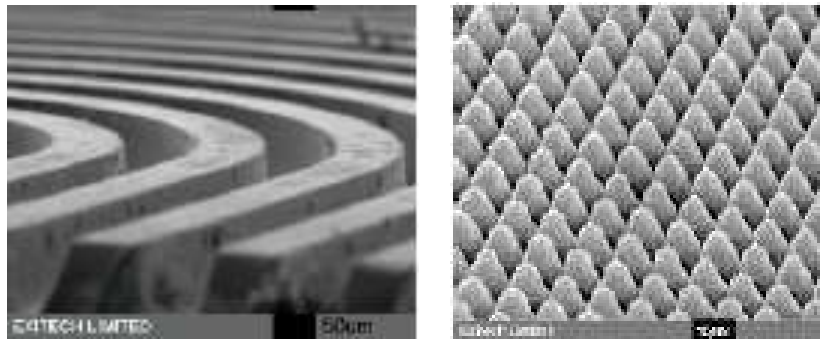


FIG. 1.2 – Exemples de micro-usinage par laser excimère : des micro-canaux gravés dans du polyester pour le transport de fluide (à gauche), et un cristal photonique usiné sur un substrat de CsI pour des applications infra-rouge dans l'astronomie (à droite) [12].

L'énergie importante des photons (plusieurs eV) permet d'effectuer des traitements photo-chimiques. Ce type de laser est aussi très utilisé pour la chirurgie de l'œil. Le principal défaut de ces sources qui freine leur développement industriel est la présence de gaz toxiques dans les cavités laser, impliquant des précautions d'utilisation non négligeables.

Laser Titane-Saphir

C'est le laser le plus utilisé pour générer des impulsions femtosecondes. Le milieu actif est un cristal de saphir dopé par des ions titane. Du fait de la très faible largeur temporelle des impulsions, cette source émet sur un spectre large pouvant aller de 700 à 1080 nm, centré sur 800 nm.

Notons que contrairement aux lasers précédemment cités, l'interaction laser-matière en

mode femtoseconde est athermique ³, ce qui lui confère des propriétés très intéressantes pour les applications industrielles et médicales. En effet, en régime femtoseconde, le matériau n'a pas le temps de chauffer. La découpe est donc beaucoup plus précise avec des bords de découpe plus nets, ou des trous plus profonds sans qu'ils ne s'élargissent lors du perçage. La figure 1.3 nous montre une comparaison entre un perçage d'un trou effectué en régime nano-seconde et un autre en régime femtoseconde. Cette découpe "propre" a aussi un grand intérêt dans le domaine médical, en particulier pour la chirurgie de l'œil ou du cerveau.



FIG. 1.3 – Comparaison entre un perçage effectué en mode nanoseconde (à gauche) et en mode femtoseconde (à droite).

1.2.3 Le Laser MégaJoule

Le projet LMJ (Laser MégaJoule), mené par le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), doit permettre à terme de disposer d'une installation laser de très grande dimension délivrant 1,8 MJ en quelques nanosecondes sur une cible de quelques millimètres. Le but est de pouvoir créer expérimentalement les conditions de température et de pression nécessaires à la fusion thermo-nucléaire par confinement inertiel ⁴.

Pour atteindre une telle énergie, le système laser sera constitué de 240 faisceaux lasers UV de forme carrée de $40 \times 40 \text{ cm}^2$. La figure 1.4 montre le schéma de principe d'une de ces lignes lasers. La longueur d'onde initiale du laser est 1063 nm. Une série de plaques amplificatrices permet d'obtenir une énergie de 15 à 20 kJ. La longueur d'onde du faisceau

³En régime nanoseconde, la découpe et la soudure de matériau se fait grâce à une augmentation locale de la température jusqu'au point de fusion du matériau. Cette augmentation brutale a plusieurs inconvénients : la fusion du matériau limite la précision de la découpe et l'augmentation brutale et locale de la température peut provoquer des contraintes locales, fragilisant le matériau usiné.

⁴Un laser similaire, autant du point de vue de son architecture et que des matériaux employés, appelé NIF (National Ignition Facility) est en construction aux États-Unis. Il est lui aussi destiné à étudier la fusion thermo-nucléaire.

laser est ensuite doublée puis triplée après passage dans la partie conversion de fréquence afin d'obtenir des impulsions laser à 351 nm.

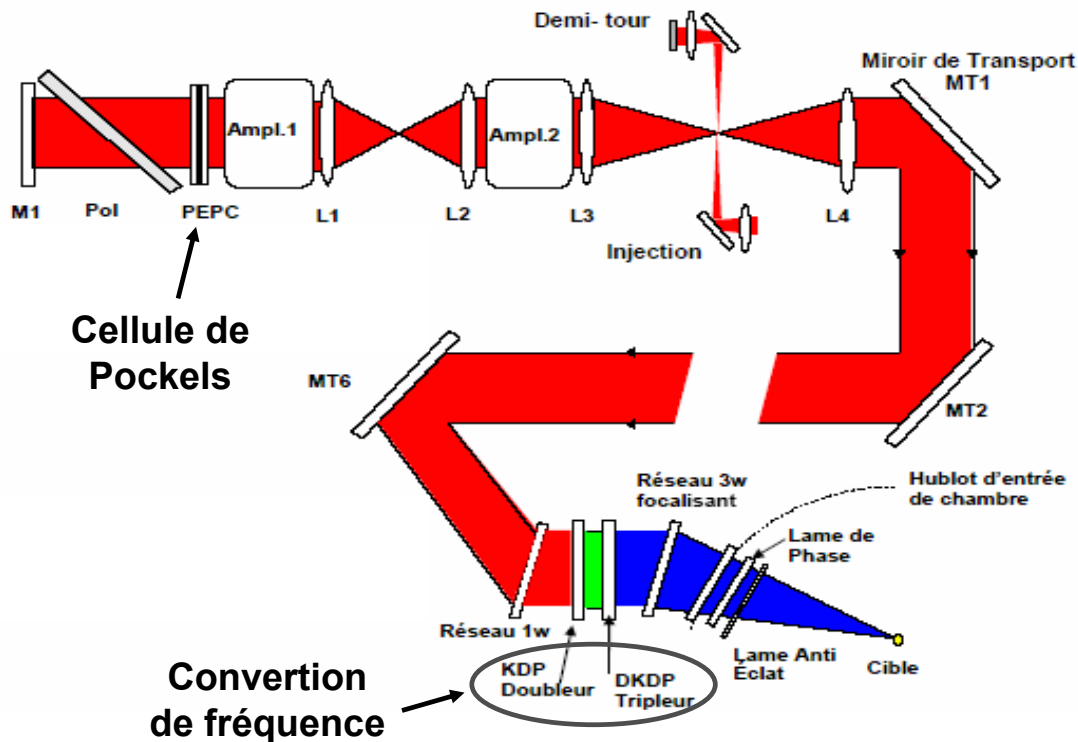


FIG. 1.4 – Propagation du faisceau dans la Ligne d'Intégration Laser, chaîne laser prototype du Laser MégaJoule [13]. Nous pouvons y distinguer les emplacements des cristaux de KDP.

La figure 1.4 nous indique entre autres la présence de cristaux de KDP de dimensions importantes, à plusieurs niveaux dans cette chaîne laser. En effet, ces cristaux sont utilisés pour la fabrication des cellules de Pockels présentes au début de la section amplificatrice, puis à la fin de la chaîne laser pour les deux conversions de fréquence (1064 nm en 532 nm, puis 532 en 355 nm). Du point de vue de la tenue au flux, les spécifications requises pour ces optiques stratégiques de la chaîne laser sont données dans le tableau 1.1. Nous aurons l'occasion de revenir sur la tenue au flux de ces cristaux de KDP dans la suite de ce manuscrit.

Notons qu'un prototype à l'échelle 1 nommé LIL (Ligne d'Intégration Laser) fonctionne déjà au CEA/CESTA à Bordeaux. Il est constitué de quatre lignes lasers et permet de mettre en évidence tous les problèmes inhérents à ce type très particulier de laser de puissance, en particulier la tenue au flux des composants optiques.

Longueur d'onde (nm)	Durée d'impulsion (ns)	Fluence moyenne (J/cm ²)	Fluence maximale (J/cm ²)
1063	5	15	25
351	3,7	7	15

TAB. 1.1 – *Spécifications requises pour les cristaux de KDP, du point de vue de la tenue au flux, dans le cadre du projet Laser MégaJoule [13].*

1.3 Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser

Actuellement, l'une des principales limites au développement et à l'utilisation de lasers de puissance est l'endommagement des matériaux optiques, en particulier ceux servant à l'amplification, à la conversion de fréquence, au transport, à la mise en forme du faisceau,... Il est défini comme étant une modification irréversible du matériau induite par l'irradiation laser. Afin de mieux appréhender ce phénomène, nous allons ici en décrire les mécanismes généraux.

Ces mécanismes étant très dépendants de la source laser utilisée, et notamment de sa durée d'impulsion, et du matériau irradié, nous traiterons ici uniquement le cas de l'endommagement laser en régime nanoseconde dans des matériaux diélectriques.

Dans le cas d'un "matériau parfait", c'est à dire exempt de tout défaut et d'absorption résiduelle, l'endommagement laser apparaît lorsque la valeur du champ électrique dépasse une valeur "seuil", propre à ce matériau. On appelle ce phénomène le claquage diélectrique. Expérimentalement, les seuils d'endommagement laser mesurés sont bien plus bas que les valeurs calculées pour un "matériau parfait" [14]. L'explication la plus communément évoquée par la communauté scientifique est la présence dans les matériaux de défauts qui initient l'endommagement laser. Nous allons voir que ces défauts peuvent être de plusieurs natures (figure 1.5).

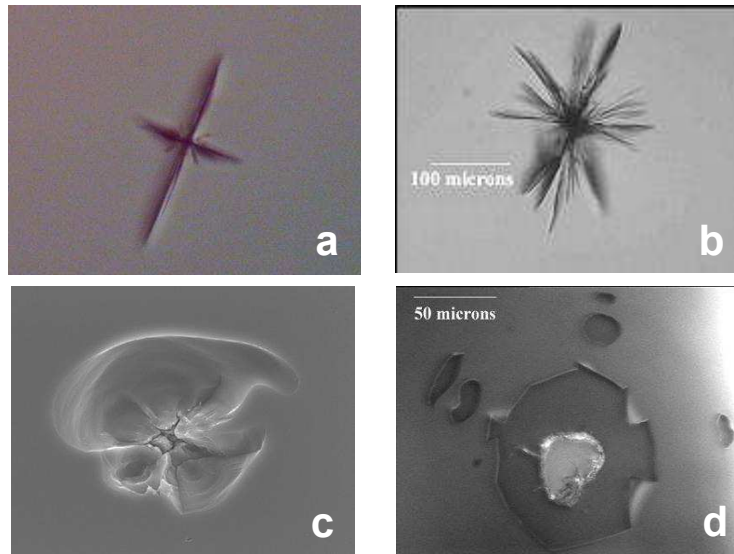


FIG. 1.5 – Observation d'endommagement dans différents matériaux, dans le volume d'un cristal de KH_2PO_4 (a), dans le volume (b) et en surface (c) d'un substrat de SiO_2 , et sur un empilement de couches minces (d).

1.3.1 Les défauts absorbants

Défauts de volume

Ce sont des inclusions, produites lors de la fabrication des composants, de taille nanométrique à micrométrique⁵ et ayant un fort coefficient d'absorption (comme par exemple une inclusion métallique). Dans ce cas là, l'endommagement laser n'est pas provoqué par un claquage diélectrique, mais plutôt par des contraintes thermo-mécaniques. En effet, l'absorption d'une partie de l'impulsion laser incidente par un centre précurseur provoque une augmentation brutale de la température de cette inclusion. Cette élévation de température est communiquée au matériau environnant par conduction thermique, produisant ainsi des contraintes mécaniques [15] pouvant aller jusqu'à l'endommagement du matériau. De par leur très petite taille, une détection non destructive de ces défauts est très difficile à mettre en oeuvre, rendant leur analyse délicate. L'étude des mécanismes de l'endommagement laser initié par des défauts absorbants a alors été menée grâce à l'utilisation de défauts modèles. Nous pouvons en particulier citer les travaux de Papernov *et al.* qui fut le premier à utiliser des inclusions d'or de quelques nanomètres pour simuler la présence de défauts absorbants dans les composants optiques⁶ [16, 17].

⁵Des défauts de plus grande taille sont rarement observés dans le volume de matériaux de qualité optique.

⁶Généralement, les inclusions d'or sont déposées sur un substrat de silice super-poli, puis recouvertes d'une couche mince de SiO_2 .

Défauts structurels induits par irradiation laser

L'existence de zones dont la structure atomique et électronique est modifiée par un flux lumineux intense peut initier un endommagement laser par absorption du flux lumineux incident. En effet, suite à une étude sur la silice, Skuja *et al.* ont pu associer des pics de forte absorption à des défauts de structure dans le volume du matériau [18]. Cette absorption locale peut alors induire une forte augmentation de la température du matériau, et provoquer un endommagement si les contraintes thermo-mécaniques sont trop fortes. Ces défauts structurels, appelés "centres colorés" sont en général créés par l'irradiation laser elle-même, et le plus souvent ne sont pas stables à température ambiante (durée de vie de quelques millisecondes).

Contaminants de surface

Ils peuvent être métalliques, diélectriques ou organiques, et ont deux origines principales. Les contaminants métalliques, dont la taille varie entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, peuvent provenir des étapes de découpe (Cu, Al) et de polissage (notamment les composés CeO_x) des optiques [19]. La seconde source importante de contamination est l'utilisation et le vieillissement d'une installation optique. Il s'agit la plupart du temps de contaminants métalliques (de taille micrométrique) ou organiques (provenant de l'atmosphère ambiante ou de l'utilisateur de l'installation) [20]⁷. L'étude de ces contaminations est toujours d'actualité, en particulier nous pouvons citer les travaux de Palmier *et al.* sur l'impact que peut avoir une pollution particulière sur la tenue au flux d'une chaîne laser de puissance [21]. Nous verrons dans le chapitre 6 de ce manuscrit que, là aussi, l'utilisation de défauts métalliques modèles se révèle être importante pour la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu lors de l'interaction laser de surface.

1.3.2 Les défauts non absorbants

Dans le cas des défauts non absorbants, l'endommagement laser n'est plus causé par un processus thermo-mécanique, mais par un claquage diélectrique. En effet, une augmentation locale du champ électrique incident permet d'initier un processus d'avalanche électronique. Cela entraîne alors la création d'un plasma électronique qui va chauffer le matériau environnant. Ces défauts sont des rayures, des fractures, des rugosités ou des inhomogénéités de structures (telles que des micro-bulles d'air) qui se trouvent essentiellement en surface et apparaissent généralement lors des étapes de découpe et de polissage. Dans les couches

⁷Notons qu'il existe une troisième source de pollution pouvant être pénalisante dans certain cas : le dégazage et la migration de polluants.

minces, les nodules peuvent aussi être à l'origine d'une sur-intensification importante du champ incident [22]. Les premiers travaux sur le sujet ont été menés par Bloembergen [1], plus récemment, citons aussi les travaux de Génin *et al.* [23] portant sur l'endommagement laser à 355 nm initié par des rayures de polissage à la surface de substrat de silice.

1.3.3 L'autofocalisation

Le phénomène d'autofocalisation peut aussi être à l'origine d'une forte intensification du champ électrique, et donc provoquer un endommagement. Ce phénomène est dû à une augmentation locale de l'indice de réfraction dans le matériau par effet Kerr provoquant ainsi la focalisation du faisceau incident.

1.3.4 Les effets du plasma

Lors d'un endommagement laser, l'augmentation locale de la température dans le matériau est telle qu'un plasma se crée, participant au processus d'endommagement. En effet, le plasma provoque à son tour l'échauffement et l'ionisation du matériau environnant, augmentant ainsi localement l'absorption du matériau (brûlure plasma, centres colorés, ...). Le plasma peut aussi avoir une action mécanique sur le matériau, provoquant ainsi l'expansion de l'endommagement, soit par onde de choc lorsque le plasma s'initie dans l'air, soit à cause des fortes pressions du plasma lorsque celui-ci s'initie dans le volume du matériau. Notons que certaines techniques de spectroscopie, comme le LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy), mettent à profit la création de ce plasma induit par irradiation laser pour effectuer des analyses physico-chimiques de la surface de matériau. Il est aussi utilisé pour le dépôt de couches minces par laser.

1.4 Conclusion

Nous voyons que la diversité des origines de l'endommagement laser en fait un phénomène difficile à appréhender. En effet, il peut résulter soit de l'absorption d'une partie du flux incident, provoquant une augmentation brutale et locale de la température du matériau, soit d'une sur-intensification du champ électrique incident menant à la création d'une avalanche électronique. La plupart du temps, les mécanismes d'endommagement laser d'un matériau résultent d'un mélange de ces effets, auxquels il faut ajouter le rôle des défauts, contraintes mécaniques du plasma ..., contribuant à la difficulté de la compréhension de l'endommagement laser.

Chapitre 2

Les outils Expérimentaux

Sommaire

2.1	Introduction	14
2.2	Mesure de l'endommagement laser	14
2.3	Dispositif de mesure de tenue au flux laser	17
2.3.1	Montage expérimental	17
2.3.2	Caractérisation de la source laser	19
2.4	Le microscope photothermique	25
2.5	Conclusion	27

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques mises en oeuvre afin de spécifier les mesures d'endommagement laser. Après avoir défini les différentes procédures de tests de tenue au flux, nous décrivons le montage expérimental d'endommagement laser développé au cours de cette thèse. Nous caractériserons les impulsions laser d'un point de vue spatial, temporel et énergétique afin de maîtriser au mieux les mesures de tenue au flux. Nous ferons ensuite une brève description du dispositif de microscopie photothermique permettant d'effectuer des mesures locales de l'absorption. En ce sens, il constitue un outil non destructif, complémentaire au banc d'endommagement laser.

2.2 Mesure de l'endommagement laser

Pour effectuer les mesures de tenue au flux laser, il nous est nécessaire de définir un critère d'endommagement laser. Dans notre cas, il s'agit de la plus petite modification d'un matériau irréversible détectable, intervenant après une irradiation laser ¹. Nous voyons que suivant ce critère, la métrologie de l'endommagement laser va être conditionnée par les moyens de détection mis en oeuvre. En effet, une modification visible avec un profilomètre optique ou un microscope à force atomique peut ne pas être détectable avec un microscope optique classique. En toute rigueur, les mesures de tenue au flux effectuées en utilisant un microscope optique ne seront donc pas absolues, mais tendront à s'en rapprocher le plus possible.

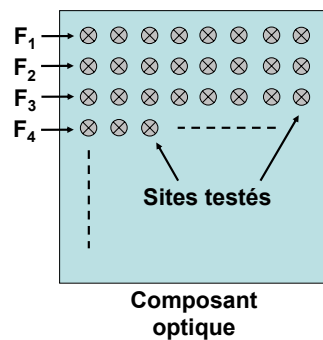


FIG. 2.1 – Principe de base d'une mesure statistique : N sites sont testés à chacune des p fluences. Cet échantillonnage du composant optique nous permet d'en déduire une probabilité d'endommagement laser à chaque fluence.

¹Nous devons cependant garder à l'esprit qu'il existe d'autres critères pour définir l'endommagement laser, qui se rapportent aux modifications des propriétés optiques des matériaux, comme par exemple la dégradation du front d'onde. Ce critère est beaucoup plus ambiguë que le précédent car il dépend fortement de l'application à laquelle est destinée le composant optique testé et ne peut donc pas être utilisé ici.

Dans les travaux présentés ici, nous avons essentiellement utilisé une approche statistique du phénomène de l'endommagement laser, en mesurant la probabilité d'endommagement des matériaux en fonction de la fluence d'irradiation (voir la figure 2.1).

Procédure 1-on-1

La procédure 1-on-1 est définie par la norme ISO 11254-1 [24]. N sites indépendants sont irradiés une seule fois, à une même densité d'énergie, ou fluence (voir la figure 2.2). De cette façon, la probabilité d'endommagement à une énergie donnée est n/N , où n est le nombre de sites endommagés. En répétant cette opération pour p fluences, nous obtenons une courbe de probabilité d'endommagement. Du fait du faible nombre de paramètres mis en jeu, cette procédure apparaît comme étant la plus simple à interpréter. C'est la méthode la plus couramment utilisée pour les mesures de seuils d'endommagement laser des composants optiques.

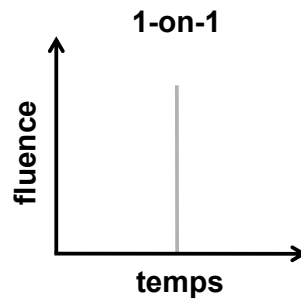


FIG. 2.2 – *Fluence vue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode 1-on-1. Chaque site reçoit un seul tir à une fluence de consigne donnée.*

Procédure S-on-1

La procédure S-on-1 est définie par la norme ISO 11254-2 [25]. Ce mode est similaire au 1-on-1, N sites indépendants sont irradiés pour chacune des p fluences. Par contre, la méthode d'irradiation des sites est différente. En effet, chaque site est irradié plusieurs fois par tirs successifs à la même fluence jusqu'à endommagement du site, ou jusqu'à ce qu'un nombre maximum de tirs soit atteint (voir la figure 2.3)². Cette méthode permet d'obtenir, entre autre, le seuil d'endommagement d'un composant optique en tirs cumulés. Elle est de ce fait très utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tirs répétés.

²Bien que encadrée par une norme ISO, cette procédure souffre d'un manque de précision dans sa définition, limitant ainsi la comparaison des résultats entre laboratoires. En effet, le nombre de tir et la période entre ces tirs restent indéfinis.

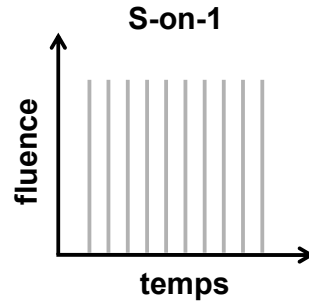


FIG. 2.3 – *Fluence vue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode S-on-1. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence constante.*

Procédure R-on-1

Cette procédure consiste à irradier par tirs répétés N sites indépendants avec une rampe de fluence, jusqu'à observer un endommagement (voir 2.4). De ce fait, nous obtenons une valeur du seuil d'endommagement laser (en tirs cumulés) pour chaque site testé. La méthode R-on-1 est aussi utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tir répétés. Cependant, à cause du grand nombre de paramètres mis en jeu lors des tests (fluence de départ, pas entre deux fluences, pente de la rampe de fluence, ...), l'interprétation des résultats n'est pas aisée. De plus, le manque de norme rend les inter-comparaisons entre équipes très difficiles.

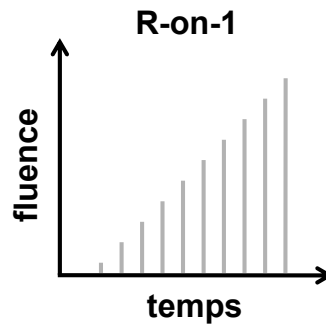


FIG. 2.4 – *Fluence reçue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode R-on-1. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence croissante.*

Procédure Raster-scan

La méthode dite de "Raster-Scan" consiste à irradier, à fluence constante et de façon homogène, un composant optique par recouvrement de faisceau (voir la figure 2.5). Cette procédure est principalement utilisée pour tester les optiques de grande taille. En effet,

la méthode vise à simuler un faisceau de grande dimension. Elle permet ainsi de révéler tous les centres précurseurs présents dans l'optique testée et s'endommageant à une fluence donnée. Le Raster-Scan est très utile pour détecter des centres précurseurs présents en très petite densité par rapport à la taille du faisceau d'irradiation, ainsi que pour déterminer le seuil fonctionnel des optiques. Cette procédure requiert l'utilisation d'un faisceau laser (top-hat, pour un recouvrement optimal de la surface à tester) présentant un profil très stable spatialement et temporellement afin de s'assurer une fluence constante tout au long du test, ainsi qu'un dépointage minimal.

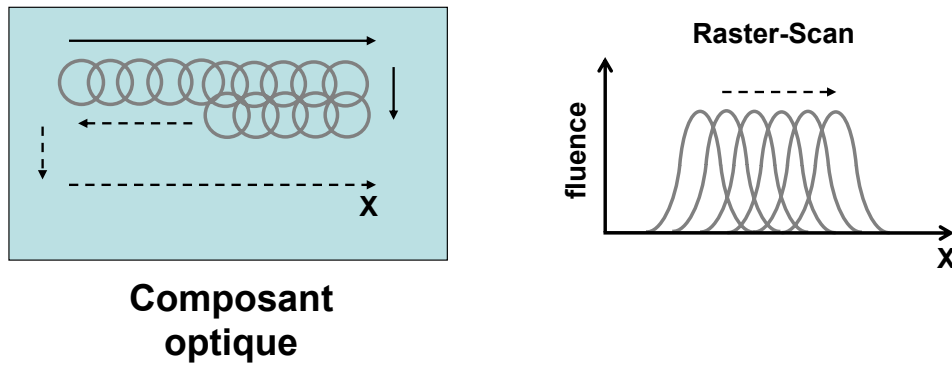


FIG. 2.5 – Schéma de principe d'une mesure de tenue au flux laser en mode Raster-Scan à l'aide d'un faisceau Gaussien. La surface totale de l'échantillon est irradiée par recouvrement de faisceau, la fluence de consigne restant constante, afin de "simuler" un test d'endommagement laser à l'aide de faisceau laser de grande dimension.

2.3 Dispositif de mesure de tenue au flux laser

2.3.1 Montage expérimental

Le dispositif expérimental, décrit dans la figure 2.6, est basé sur un laser Nd :YAG impulsif³ polarisé fonctionnant en régime nanoseconde. La cavité de cette source est injectée par une diode laser continue monomode permettant d'obtenir en sortie de la cavité des impulsions laser monomodes temporellement. Avec un tel laser, nous avons accès aux longueurs d'onde 1064 nm (longueur d'onde fondamentale), 532 nm et 355 nm⁴.

Le contrôle de l'énergie des impulsions est assuré par une lame demi-onde ($\lambda/2$), fixée sur un moteur rotatif, et un polariseur de type "Glan". Une lame prismatique permet ensuite d'effectuer le prélèvement d'une partie de l'impulsion laser pour en mesurer son énergie à

³Laser Quantel YG 980 E.

⁴A titre indicatif, ce laser peut aussi émettre à 266 nm, mais cette longueur d'onde ne sera pas utilisée dans les travaux présentés dans ce manuscrit.

l'aide d'un détecteur pyroélectrique⁵. Le faisceau laser est ensuite focalisé par une lentille de focale adaptée à la taille du faisceau focalisé que l'on souhaite obtenir. Typiquement, nous pouvons obtenir des tailles de faisceau de l'ordre de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. L'échantillon est fixé sur une platine motorisée XY de façon à pouvoir le déplacer dans le plan orthogonal à la direction de propagation du faisceau d'irradiation.

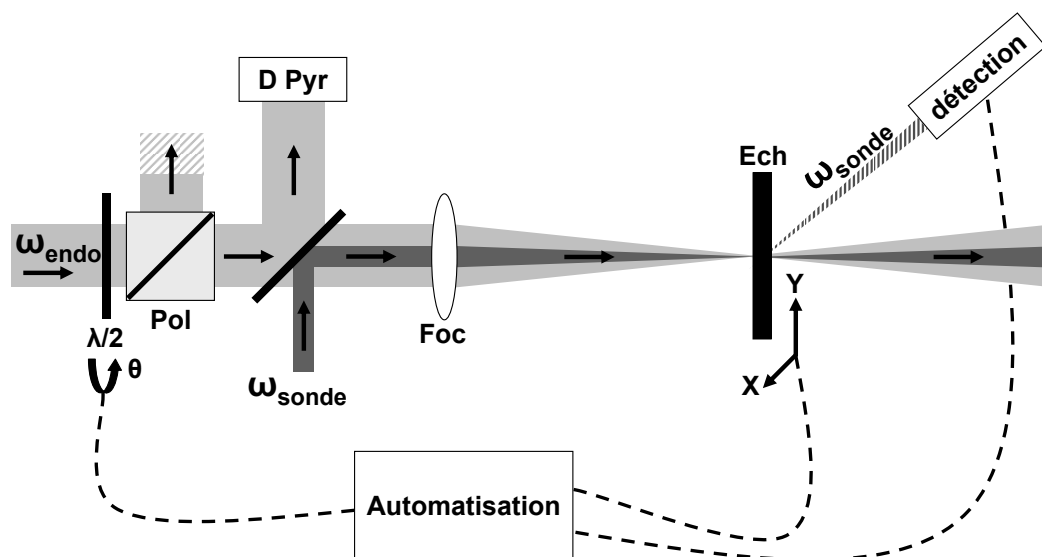


FIG. 2.6 – Schéma de principe du dispositif expérimental de mesure de tenue au flux laser. $\omega_{\text{endo}} = 1064 \text{ nm}$, 532 nm ou 355 nm , longueur d'onde du faisceau d'irradiation (la source est un laser impulsionnel Nd :YAG); $\omega_{\text{sonde}} = 633 \text{ nm}$, longueur d'onde du faisceau sonde (la source est un laser continu He-Ne); $\lambda/2$: lame demi-onde fixée sur une platine θ motorisée; Pol : polariseur de type "Glan"; D Pyr : détecteur pyro-électrique; Foc : dispositif de focalisation; Ech : échantillon, monté sur une platine XY motorisée.

L'observation de l'échantillon est assurée par une caméra CCD⁶ munie d'un zoom à focale variable⁷ avec une longue distance de travail (90 mm) permettant un grossissement maximum de l'ordre de $180\times$. La détection des endommagements in-situ est réalisée par observation de la diffusion d'un faisceau sonde (la source est un laser continu He-Ne émettant à 633 nm) empruntant le même trajet optique que le faisceau d'irradiation. Cette détection s'effectue en comparant les images prises avant et après irradiation d'un site (voir figure 2.7). Avec un tel dispositif de détection, nous pouvons détecter des endommagements de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Rappelons que notre dispositif dispose également

⁵Le détecteur pyroélectrique est de type Ophir PE 50.

⁶La caméra CCD est de type Cohu 4900.

⁷Zoom de type Edmund VZM 450i.

d'un microscope in-situ permettant de visualiser des impacts plus petits (inférieurs au micromètre), sur une profondeur de champ très faible. La volonté de pouvoir détecter de la même manière les endommagements en surface et dans le volume de matériaux nous a conduit pour cette étude au choix du zoom. Les impacts de très faibles dimensions pourront être observés ex-situ.

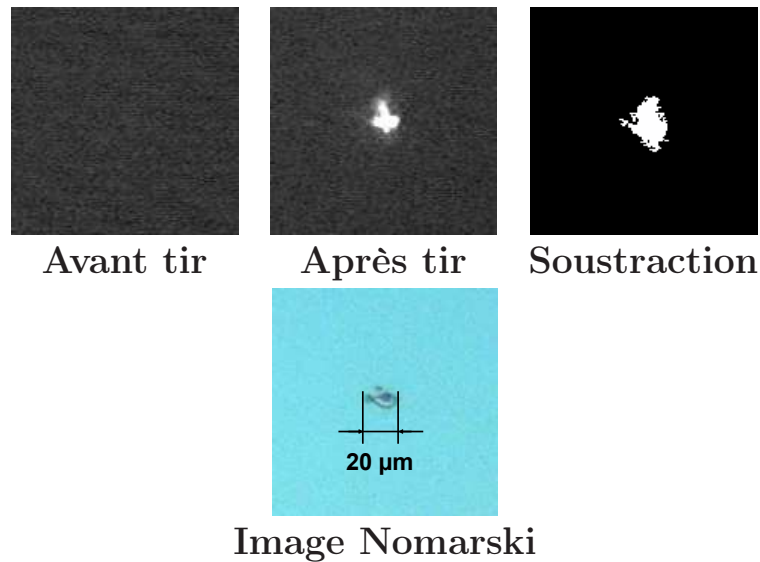


FIG. 2.7 – Détection automatique in-situ des endommagements par comparaison des images prises avant et après irradiation des sites testés.

Ce banc de mesure est entièrement automatisé à l'aide d'un programme développé avec le logiciel LabView. Celui-ci permet de contrôler :

- l'orientation de la lame demi-onde, faisant ainsi varier l'énergie des impulsions du faisceau d'irradiation,
- la position de l'échantillon,
- la caméra CCD pour une détection automatique in-situ des endommagements.

2.3.2 Caractérisation de la source laser

De manière à maîtriser au mieux tous les paramètres entrant en jeu lors d'un test de tenue au flux, une caractérisation complète des impulsions lasers est primordiale. Le laser doit être le plus stable possible au cours du temps, aussi bien temporellement que spatialement, pour éviter toute erreur de mesure. Une bonne connaissance de la source laser

nous permettra aussi de pouvoir effectuer des comparaisons entre les mesures. Nous allons présenter ici une caractérisation complète de la source, dont les principales spécifications sont reportées dans le tableau 2.1.

Longueur d'onde (nm)	1064	532	355
Durée effective d'impulsion (ns)	11,7	10,7	12
Énergie maximale (mJ)	1200	750	350
Fréquence de répétition	10 Hz		
Polarisation	linéaire		
Monomode temporel (injection)	oui		

TAB. 2.1 – *Caractéristiques principales du laser YG 980 en fonction de la longueur d'onde d'émission. La notion de durée effective d'impulsion que nous avons utilisée ici est expliquée plus loin dans ce chapitre.*

Stabilité en énergie

Les procédures de test de mesure de tenue au flux nous imposent de réaliser N tirs à fluence constante. Afin d'estimer la stabilité en énergie de la source laser, nous avons mesuré l'énergie de 1000 impulsions émises consécutivement à 10 Hz (fréquence optimale d'émission du laser). Les mesures effectuées aux trois longueurs d'onde sont présentées dans la figure 2.8, et les résultats sont reportés dans le tableau 2.2.

Longueur d'onde (nm)	1064	532	355
Écart-type σ_E	2 %	3,3 %	4,2 %
Variation maximale ΔE	8,3 %	13 %	13,6 %

TAB. 2.2 – *Stabilité en énergie du laser YG 980 à 10 Hz, en mode injecté et pour les trois longueurs d'onde. Les valeurs sont déduites des mesures présentées dans la figure 2.8.*

Nous avons mesuré un écart-type sur les mesures inférieur ou égal à 4,2 %. Afin de s'affranchir de ces fluctuations d'énergie, nous mesurerons l'énergie de chaque impulsion lors des tests ⁸.

⁸Un traitement a posteriori nous permet alors d'effectuer des classes d'énergie avant de calculer les probabilités d'endommagement laser

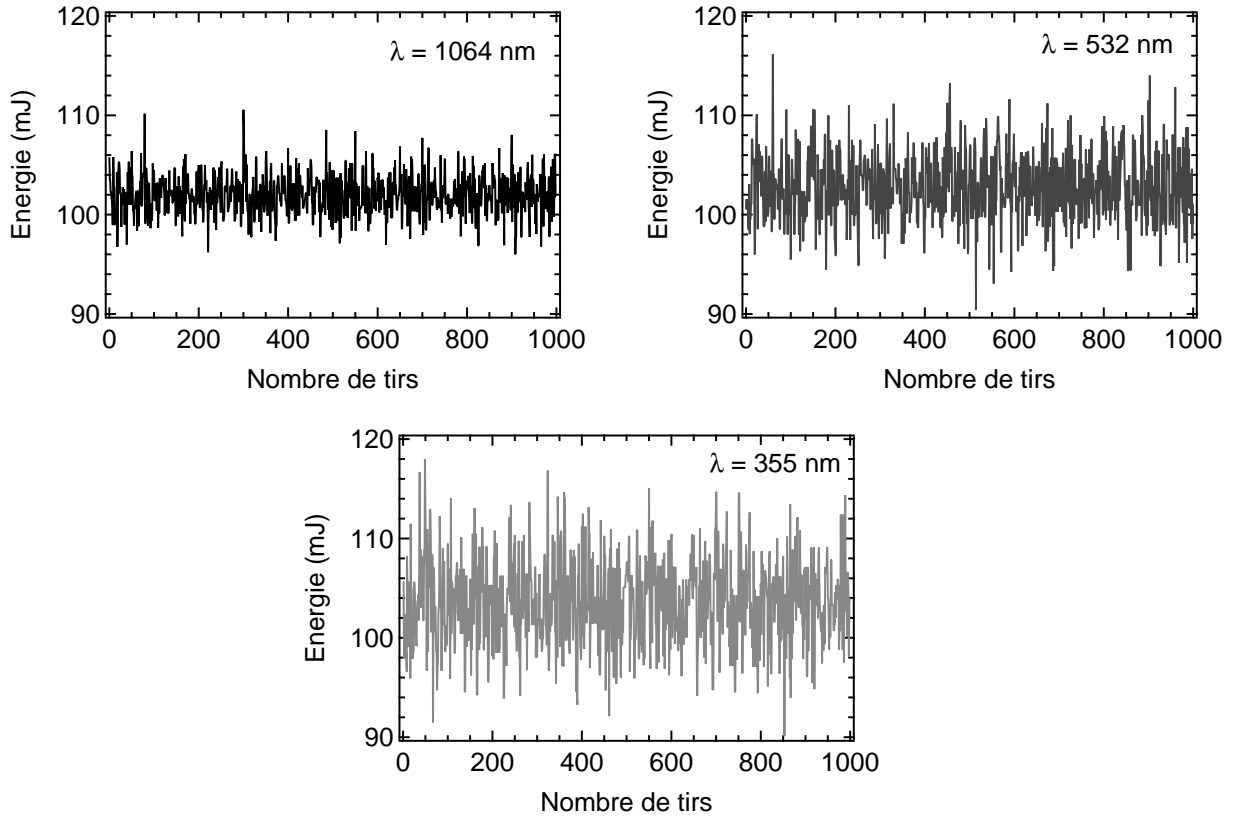


FIG. 2.8 – *Mesure de la stabilité en énergie des impulsions laser tir à tir aux longueurs d'ondes 1064 nm, 532 nm et 355 nm. La fréquence de tir est de 10 Hz (fréquence nominale de fonctionnement du laser).*

Mesure du profil temporel

La durée des impulsions [26] et la forme de leur profil temporel [27] jouent un rôle important dans les mécanismes d'endommagement laser. L'injection de la cavité laser par une diode laser continue émettant à 1064 nm permet à la source d'émettre des impulsions mono-mode longitudinal. Ceci évite l'apparition de pics de puissance dans l'impulsion, appelés "points chauds", pouvant avoir une influence sur les mécanismes endommagements (voir les profils temporels des impulsions mesurés en mode non injecté dans la figure 2.9). La connaissance de la durée et du profil des impulsions laser est donc importante pour une interprétation correcte des mesures de tenue au flux. Le profil est mesuré à l'aide d'une photodiode rapide (bande passante : 25 GHz)⁹ connectée à un oscilloscope. La figure 2.9 nous présente les mesures obtenues en mode injecté et non injecté pour les trois longueurs d'onde.

⁹Photodiode de type Newfocus 1437M.

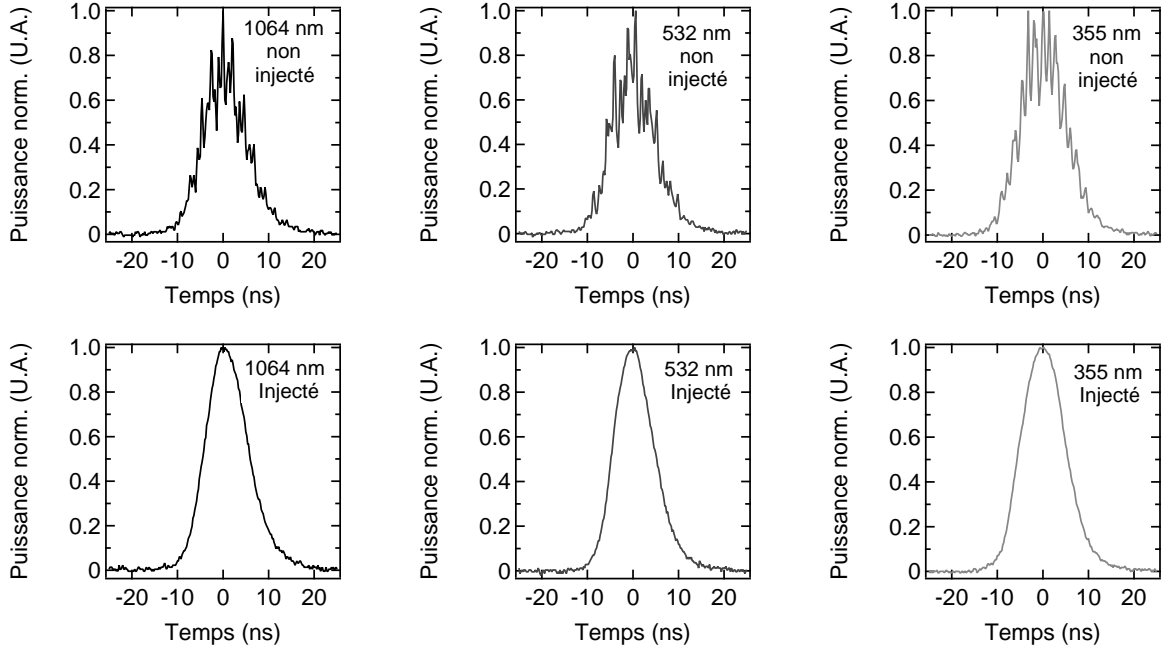


FIG. 2.9 – Mesure de la durée des impulsions en mode non injecté et injecté aux trois longueurs d'onde 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Remarquons l'apparition de pics de puissance lorsque la cavité laser n'est pas en mode injecté.

La durée d'impulsion effective est mesurée comme suit :

$$\tau_{eff} = \frac{\int P(t)dt}{P_{Max}}, \quad (2.1)$$

où τ_{eff} est la durée effective de l'impulsion laser, $P(t)$ est la puissance reçue par la photodiode et P_{Max} est la puissance maximale. Nous avons reporté dans le tableau 2.3 les valeurs de τ_{eff} calculées à partir des profils présentés dans la figure 2.9.

Longueur d'onde (nm)	1064	532	355
τ_{eff} en mode non injecté (ns)	9	8,9	10,8
τ_{eff} en mode injecté (ns)	11,7	10,7	12

TAB. 2.3 – Durée effective τ_{eff} des impulsions lasers en mode injecté et non injecté, aux trois longueurs d'onde.

Les mesures de τ_{eff} nous montrent que l'injection a non seulement une influence sur le profil temporel des impulsions, mais aussi sur leur durée effective (τ_{eff} est plus grand

en mode injecté). Nous pouvons aussi remarquer que les durées effectives varient d'une longueur d'onde à l'autre. Cette faible différence devra être corrigée lors des comparaisons entre les mesures effectuées aux différentes longueurs d'onde. En effet, pour une même fluence, la puissance reçue par les sites irradiés sera différente.

Mesure du profil spatial

Le profil spatial des faisceaux focalisés a été mesuré à l'aide d'une caméra CCD¹⁰ munie d'un objectif adapté à la taille du faisceau, lorsque cela est nécessaire¹¹. Nous présentons dans la figure 2.10 les profils des faisceaux focalisés avec une lentille de focale 1m.

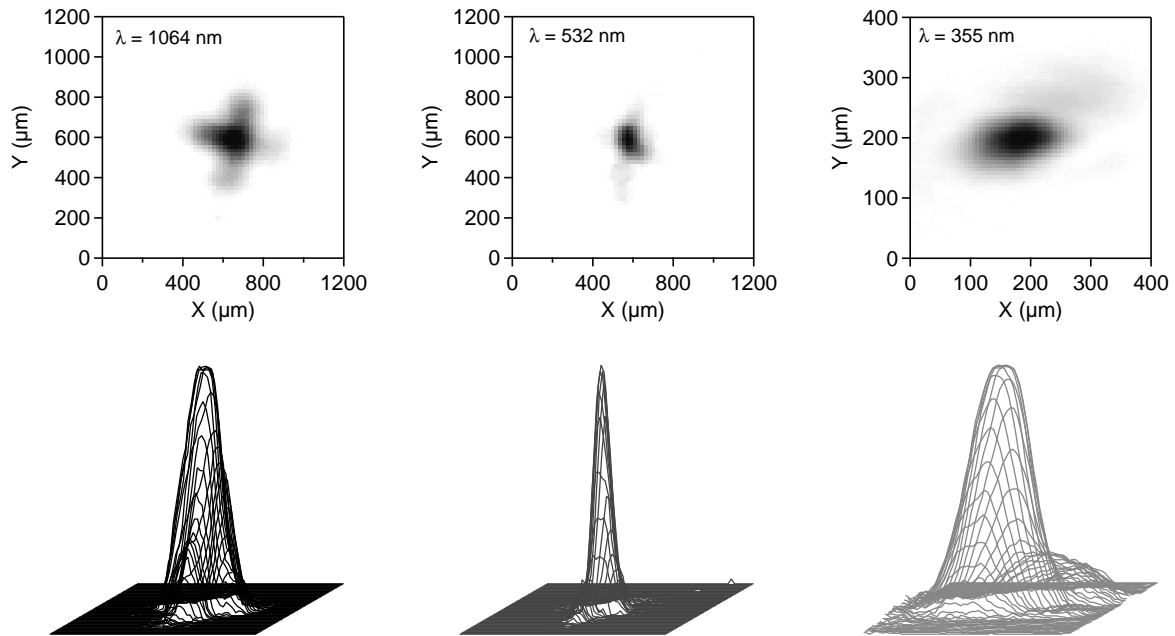


FIG. 2.10 – Image des faisceaux 1064 nm, 532 nm et 355 nm focalisés avec une lentille de focale 1 m. Pour une meilleure précision sur la mesure, le faisceau à 355 nm a été imagé avec avec une optique de grossissement de $\times 5$.

Nous remarquons que les profils ne sont pas parfaitement Gaussiens et qu'une partie non négligeable de l'énergie de l'impulsion se trouve dans les extrémités des profils. Ainsi, une mesure directe de la taille du faisceau focalisé à partir de son profil conduirait nécessairement à une surestimation des fluences d'irradiation. En effet, la taille réelle du faisceau est plus importante que celle d'un faisceau Gaussien idéal.

¹⁰Caméra Dataray WinCamD

¹¹Au-dessus de 200 μm à 1/e, nous avons utilisé seulement la caméra.

Pour remédier à ce problème, nous devons prendre en compte la surface effective S_{eq} des spots d'irradiation [28]. La surface effective est une grandeur liant l'énergie totale du faisceau (que l'on peut mesurer) à la fluence maximale (que l'on cherche). Dans le cas d'un faisceau Gaussien elle correspond à la surface du faisceau prise à $1/e$. Dans le cas d'un faisceau quelconque on peut la mesurer en analysant l'image du faisceau focalisé : S_{eq} est définie par :

$$S_{eq} = E_T \frac{S_{pixel}}{E_M} \quad (2.2)$$

où E_T est la somme des valeurs de tous les pixels de l'image, S_{pixel} représente la surface d'un pixel et E_M est la valeur maximale des pixels.

Nous en déduisons alors la taille effective w_{eq} du waist pris à $1/e$. Le tableau 2.4 résume les tailles des waists effectifs des faisceaux focalisés ayant été utilisés dans nos travaux. Les profils spatiaux des faisceaux focalisés présentant un écart important par rapport à un faisceau Gaussien (figure 2.10), nous utiliserons par la suite uniquement que le waist équivalent que nous avons calculé ici à $1/e$, et non le waist défini classiquement à $1/e^2$ pour un faisceau Gaussien.

Focale	waist équivalent à $1/e$ (μm)		
	1064 nm	532 nm	355 nm
35 mm	44	22	18
1 m	320	220	167
3 m	-	-	450

TAB. 2.4 – Taille effective w_{eq} à $1/e$ des faisceaux focalisés, aux trois longueurs d'onde.

Dépointage du laser

Dans les chapitres 4 et 5, nous allons étudier le comportement de différents matériaux sous tirs cumulés. Dans ce cas, le dépointage du faisceau laser focalisé doit être négligeable par rapport à sa taille, afin d'éviter toute erreur d'interprétation des résultats. Le dépointage est donc un paramètre important que l'on doit aussi prendre en compte. La figure 2.11 nous présente les mesures de dépointage du faisceau laser focalisé avec une lentille plan-convexe de focale $f = 1\text{m}$, donnant respectivement un faisceau focalisé de 320, 220 et 167 μm à $1/e$, à 1064 nm, 532 nm et 355 nm. La statistique a été effectuée sur 100 tirs successifs. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 2.5. Nous remarquons que pour les trois longueurs d'onde, nous avons un dépointage autour de 10 %, celui du faisceau à 355 nm étant un peu plus important que les deux autres.

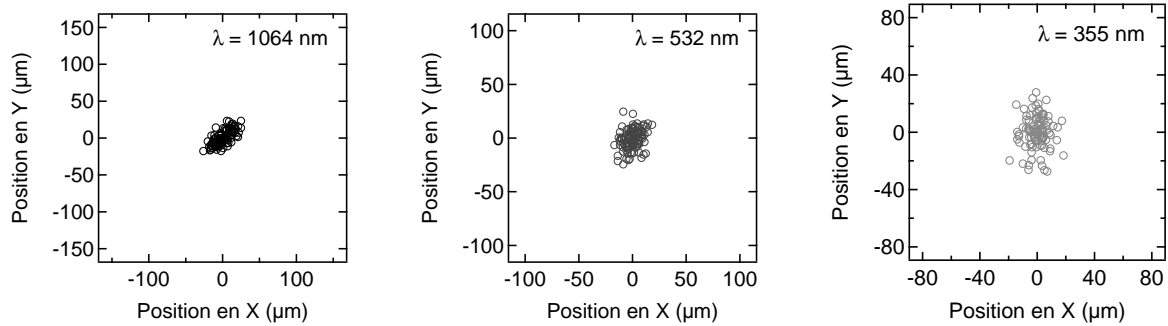


FIG. 2.11 – Mesures du dépointage du faisceau laser focalisé, aux longueurs d’onde 1064 nm, 532 nm et 355 nm.

Longueur d’onde (nm)	1064	532	355
Écart-type	7 %	8,7 %	13,5 %
Variation maximale	16 %	22 %	33 %

TAB. 2.5 – Résultat des mesures de dépointage du faisceau laser exposées dans la figure 2.11.

2.4 Le microscope photothermique

Le microscope photothermique que nous avons utilisé a été développé par During *et al.* [5]. Son fonctionnement a été largement détaillé auparavant [29, 30, 31]. N’ayant pas apporté de modifications au montage initial lors de nos travaux, nous ne ferons ici qu’une brève description de ce dispositif.

Le microscope photothermique développé à l’Institut Fresnel est basé sur le principe de la déflexion photothermique (voir figure 2.12), technique principalement utilisée pour la mesure de l’absorption locale de composants optiques.

Le montage expérimental est le suivant (voir figure 2.13) : deux faisceaux colinéaires¹² entre eux, l’un appelé faisceau pompe émis par un laser Nd :YAG continu à 1064 nm et l’autre appelé faisceau sonde émis par un laser He-Ne à 633 nm, sont focalisés par le même objectif de microscope ($\times 100$ à longue distance de travail) sur la zone d’intérêt de l’échantillon à mesurer. La taille du faisceau pompe focalisé est de $1 \mu\text{m}$ à $1/e^2$. Le faisceau pompe, modulé à une fréquence de l’ordre de quelques kHz, provoque une élévation locale et périodique de la température dans le matériau lorsqu’il rencontre une zone absorbante. Il en résulte une variation périodique et locale de l’indice de réfraction qui induit

¹²Il existe 3 configurations possibles pour le dispositif de déflexion photothermique : colinéaire [32], transverse [33] et en réflexion [34].

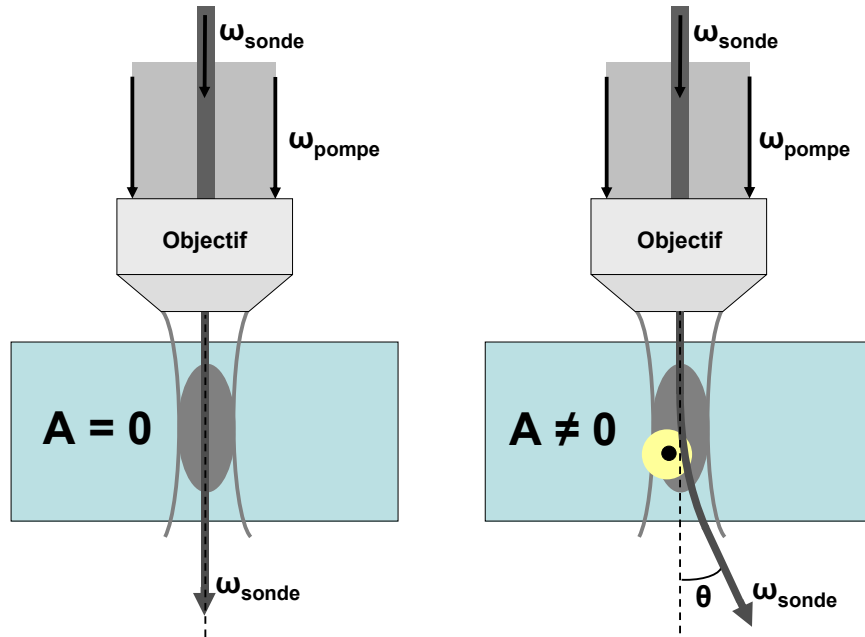


FIG. 2.12 – Schéma de principe de la déflexion photothermique, dans la configuration colinéaire : les faisceaux pompe et sonde sont focalisés par le même objectif de microscope. Une inclusion absorbante, chauffée par le faisceau sonde, induit un changement local de l'indice de réfraction, provoquant une déviation du faisceau sonde.

une déflexion du faisceau sonde. La mesure de cette déflexion, à l'aide d'une photodiode quatre-quadrants connectée à un amplificateur à détection synchrone, nous renseigne directement sur l'absorption du matériau. Avec une telle configuration, il est possible de mesurer un niveau d'absorption de l'ordre de 10^{-5} . L'échantillon est fixé sur une platine piézo-électrique 3 axes permettant de faire des cartographies dans les trois dimensions avec une résolution de quelques nanomètres.

Faisceau	Pompe (Nd :YAG à 1064nm)	Sonde (He-Ne à 633 nm)
Diamètre du waist	1,1 μm	2,3 μm

TAB. 2.6 – Taille des waists des faisceaux pompe et sonde focalisés avec l'objectif $\times 100$, mesurés avec la technique de la lame de couteau.

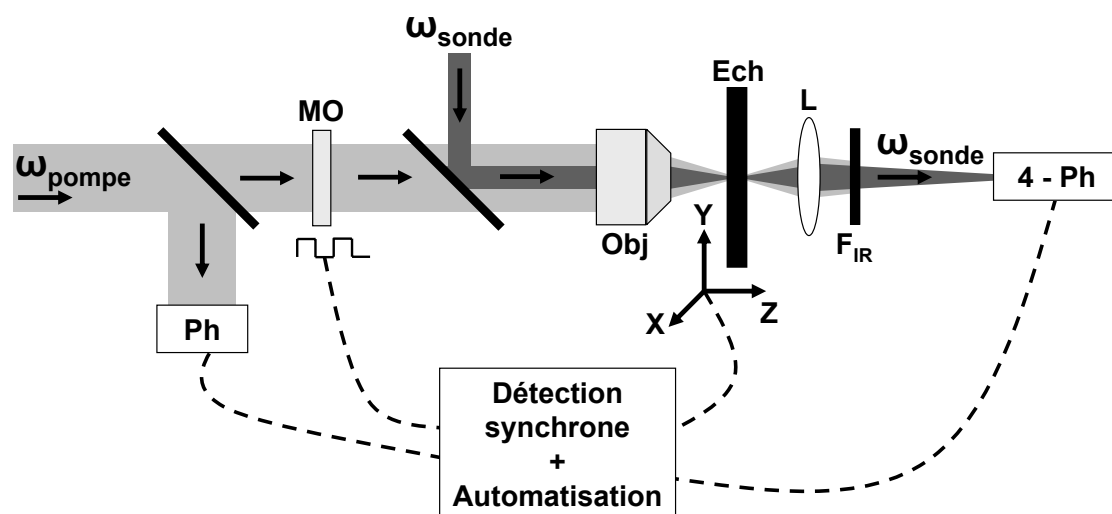


FIG. 2.13 – Schéma du microscope photothermique. $\omega_{pompe} = 1064 \text{ nm}$, longueur d'onde du faisceau pompe (la source est un laser continu Nd :YAG); $\omega_{sonde} = 633 \text{ nm}$, longueur d'onde du faisceau sonde (la source est un laser continu He-Ne); Ph : photodiode; MO : modulateur optique; Obj : objectif de focalisation; Ech : échantillon, monté sur une platine XYZ piézo-électrique; L : lentille de collection; F_{IR} : filtre infra-rouge; 4-Ph : Photodiode quatre-quadrants.

2.5 Conclusion

Deux outils expérimentaux complémentaires sont à notre disposition pour l'étude de l'endommagement laser.

Le dispositif de mesure de tenue au flux que nous avons décrit ici nous permet d'obtenir des mesures précises des probabilités d'endommagement laser. Grâce à l'énergie élevée des impulsions lasers, nous avons accès à une large gamme de tailles de faisceaux d'irradiation allant de quelques microns à quelques centaines de microns. Un faisceau très focalisé nous permettra d'effectuer une étude localisée de l'endommagement laser : on pourra par exemple étudier séparément l'endommagement laser en surface et dans le volume, ou bien étudier l'endommagement laser créé par des centres précurseurs présents en forte densité dans les matériaux. Un faisceau peu focalisé nous permettra d'une part de nous rapprocher le plus possible des conditions d'utilisation des composants optiques testés, et d'autre part d'intercepter, et donc de détecter les centres précurseurs présents en très faible densité.

Le microscope photothermique est un dispositif de mesure non destructif qui nous permettra d'observer l'évolution de l'absorption de composants optiques après irradiation laser. Ces mesures ont pour but initial la détection des centres précurseurs de l'endommagement laser. Étant donné les tailles des précurseurs dans le volume, elles seront ici surtout exploitées dans le cas des contaminants de surface.

Chapitre 3

Les outils théoriques

Sommaire

3.1	Cas d'un matériau idéal	30
3.2	Modèle statistique de l'endommagement laser	31
3.2.1	Endommagement laser dans le volume	32
3.2.2	Endommagement laser en surface	35
3.2.3	Endommagement laser dans une couche mince	35
3.2.4	Effet de la taille du faisceau d'irradiation	36
3.3	Couplage entre théorie statistique et mécanisme d'initiation de l'endommagement laser	39
3.3.1	Propriétés thermiques et optiques des centres précurseurs	41
3.3.2	L'absorption d'une particule sphérique	42
3.3.3	Fluence critique	44
3.3.4	Distribution de taille des centres précurseurs	47
3.3.5	Probabilité d'endommagement laser	49
3.3.6	Influence des paramètres du modèle sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques	51
3.4	Conclusion	54

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'interprétation des mesures de probabilité d'endommagement. Dans le cas de l'initiation par des centres précurseurs, nous verrons que la probabilité d'endommagement peut être interprétée comme la probabilité de présence de défauts sous le faisceau d'irradiation. Les modèles statistiques que nous décrirons permettront alors d'accéder aux caractéristiques de ces défauts, telles que la densité et l'existence de différentes sortes de centres précurseurs. Nous présenterons ainsi le modèle statistique dit "Gaussien" que nous avons utilisé pour interpréter nos mesures.

Ensuite, nous décrirons une nouvelle approche développée au cours de cette thèse, permettant le couplage entre un modèle statistique et un modèle électromagnétique et thermique. Cette approche a pour but de relier les paramètres physiques des défauts (indice réel n , indice imaginaire k , taille, conductivité, densité, ...) aux probabilités d'endommagement mesurées (en prenant en compte la taille du faisceau et la longueur d'onde).

3.1 Cas d'un matériau idéal

Le phénomène d'endommagement laser en régime nanoseconde résulte, la plupart du temps, de l'interaction entre le faisceau laser incident et des centres précurseurs (voir le chapitre 1). Pour nous en convaincre, prenons le cas d'un matériau diélectrique parfait qui serait exempt de tout défaut. Dans ce cas, l'endommagement laser serait dû à un claquage diélectrique [35] : un champ électrique intense ionise les atomes irradiés provoquant alors une avalanche électronique. Une étude théorique effectuée par Rubenchik et Feit sur l'endommagement laser d'une silice supposée idéale montre que son seuil d'endommagement laser "théorique" dans le volume est d'environ 450 J/cm^2 pour une irradiation à 355 nm [36]. La figure 3.1 nous présente la comparaison entre la courbe calculée par Rubenchik et Feit et une courbe expérimentale mesurée à 355 nm à l'Institut Fresnel sur la meilleure silice disponible. Nous voyons qu'il existe une différence significative entre le seuil d'endommagement de la silice "idéale" et les mesures expérimentales qui donnent un seuil d'endommagement laser à 15 J/cm^2 : 3 décades séparent les deux seuils.

Ces différences entre les deux seuils d'endommagement ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts initiateurs dans le matériau, appelés centres précurseurs. L'endommagement laser n'est alors plus provoqué par un claquage diélectrique, mais par des contraintes thermo-mécaniques dues à l'échauffement de ces centres précurseurs et de la matrice environnante (voir chapitre 1).

Cette présence de centres précurseurs dans les matériaux explique aussi la différence de pente qu'il existe entre les deux courbes. En effet, la courbe d'endommagement de la silice "idéale" est une fonction échelon, de part le caractère déterministe de l'avalanche électronique : il suffit de fournir assez d'énergie pour provoquer un endommagement laser, quel que soit le site irradié (la probabilité d'endommagement ne peut alors avoir que deux valeurs, soit 0 si on est en dessous du seuil de claquage, soit 1 si on est au-dessus). Par

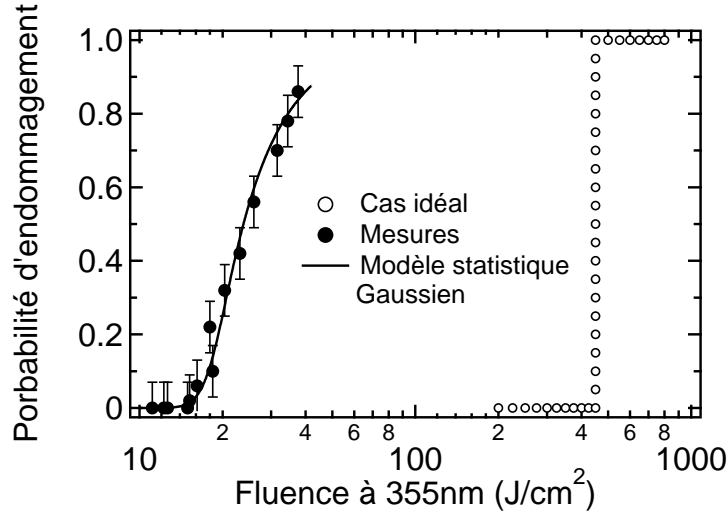


FIG. 3.1 – Comparaison entre une courbe de probabilité d’endommagement laser expérimentale effectuée dans un substrat de silice et la courbe théorique d’une silice "parfaite" (exempte de défaut et d’impureté), à $\lambda = 355\text{nm}$.

contre, dans l’hypothèse de l’existence de centres précurseurs, il existe nécessairement une distribution aléatoire de ces centres dans le matériau, ce qui entraîne une dispersion dans les probabilités d’endommagement mesurées expérimentalement ¹. Cette distribution est en accord avec ce que l’on observe dans la figure 3.1.

3.2 Modèle statistique de l’endommagement laser

Les mesures expérimentales d’endommagement laser sont effectuées suivant les différents protocoles décrits dans le chapitre 2 (1-on-1, S-on-1 et R-on-1). Ce sont des mesures statistiques, c’est à dire que nous mesurons expérimentalement la probabilité qu’un matériau donné s’endommage à une fluence donnée. Différents modèles ont été développés pour interpréter ces courbes de probabilité d’endommagement en mode 1-on-1 [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. Le premier modèle statistique développé à l’Institut Fresnel avait pour principale hypothèse simplificatrice que tous les défauts d’une même classe provoquent un endommagement à la même fluence [43, 44]. Ce modèle permettait de déduire des courbes expérimentales les grandeurs caractéristiques de la tenue au flux du matériau testé :

- le seuil d’endommagement laser, qui est la fluence en dessous de laquelle le matériau ne s’endommage plus. Il est donc déterminé par une probabilité d’endommagement nulle,

¹Notons qu’en régime femtoseconde, ce comportement tend à redevenir déterministe [37]

- la densité des centres précurseurs responsables des endommagements laser dans le matériau. Elle est directement liée à la pente de la courbe.

Afin d'améliorer les ajustements des courbes expérimentales, le modèle a été affiné par Krol *et al.* [8, 45]. L'hypothèse ici est de considérer que les centres précurseurs ne s'endommagent pas tous à la même fluence. En effet, physiquement il est très probable que pour une même classe de défauts, tous n'aient pas la même taille, ni la même absorption. La nature et la répartition des centres précurseurs étant totalement inconnue, Krol *et al.* ont choisi de décrire la répartition des seuils d'endommagement laser par une loi normale². La distribution des seuils d'endommagement laser affectés aux centres précurseurs est alors Gaussienne autour d'une fluence moyenne³, et non plus une distribution de type Dirac comme c'était le cas dans le modèle initial.

3.2.1 Endommagement laser dans le volume

Le modèle statistique "Gaussien" de l'endommagement laser est basé sur l'interaction entre des centres précurseurs isolés responsables de l'endommagement laser et un faisceau laser. On calcule alors la probabilité d'endommagement qui correspond à la probabilité de présence de défauts sous le faisceau d'irradiation, recevant une densité d'énergie supérieure à leur seuil d'endommagement T . Cette probabilité suit une loi de Poisson telle que :

$$P(F) = 1 - \exp[-N(F)] \quad (3.1)$$

où $N(F)$ est le nombre de centres précurseurs pouvant conduire à un endommagement lorsque la fluence est égale à F . $N(F)$ est donné par :

$$N(F) = \int_0^F g(T)V_T(F)dT \quad (3.2)$$

où $V_T(F)$ correspond au volume d'irradiation dans lequel la densité d'énergie est supérieure au seuil de claquage T des centres précurseurs (voir la figure 3.2). Son expression analytique dans le cas d'un faisceau Gaussien est :

$$V_T(F) = \frac{4\pi w_0^2}{3} Z_R(U^3 + U - \arctan U) \quad (3.3)$$

avec $U = \sqrt{\frac{F}{T_0} - 1}$, w_0 est le waist du faisceau incident, et Z_R est la distance de Rayleigh du faisceau incident ($Z_R = \pi w_0^2/\lambda$).

$g(T)$ est la fonction de répartition qui donne la densité de défauts ayant un seuil d'endommagement compris entre une fluence T et $T + dT$. Ici, nous faisons l'hypothèse que $g(T)$

²En statistique, de nombreux phénomènes qui fluctuent autour d'une valeur moyenne de manière aléatoire et indépendante suivent cette loi.

³Nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre que l'on peut utiliser d'autres distributions.

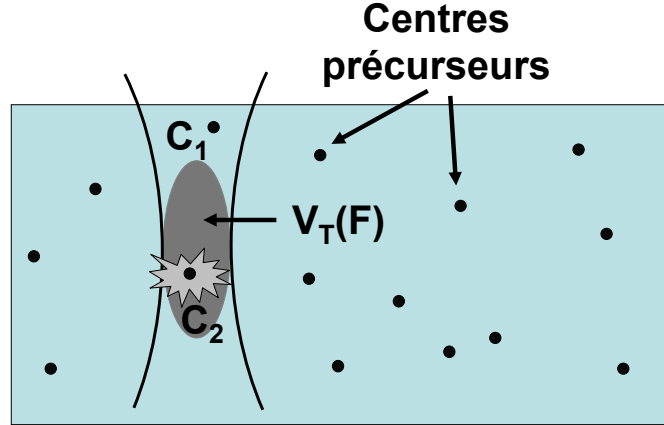


FIG. 3.2 – Schéma de principe de l'endommagement laser dans le volume d'un matériau optique initié par des centres précurseurs de densité ρ et de seuil d'endommagement T . Le centre précurseur C_1 se trouve sous le faisceau laser, mais à l'extérieur de $V_T(F)$: il n'y a pas d'endommagement laser. Il faut que le centre précurseur se trouve dans ce volume $V_T(F)$, où la fluence est supérieure à son seuil de claquage, pour provoquer un endommagement (centre précurseur C_2).

suit une loi Gaussienne définie par trois paramètres : la valeur moyenne du seuil d'endommagement T_0 , l'écart-type de ce seuil d'endommagement ΔT pris à $1/e^2$, et la densité d obtenue par normalisation de $g(T)$:

$$g(T) = \frac{2\rho}{\Delta T\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{T - T_0}{\Delta T/2}\right)^2\right], \quad (3.4)$$

$$\int_0^\infty g(T)dT = \rho. \quad (3.5)$$

Dans le cas où l'endommagement se situe dans le volume du matériau, et en tenant compte des équations (3.1), (3.2) et (3.4), on a :

$$N(F) = \frac{2\rho}{\Delta T\sqrt{2\pi}} \int_0^F \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{T - T_0}{\Delta T/2}\right)^2\right] V_T(F)dT \quad (3.6)$$

$$P(F) = 1 - \exp\left\{-\frac{2\rho}{\Delta T\sqrt{2\pi}} \int_0^F \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{T - T_0}{\Delta T/2}\right)^2\right] V_T(F)dT\right\} \quad (3.7)$$

La probabilité d'endommagement $P(F)$ dépend donc de trois paramètres ρ , T_0 et ΔT . L'ajustement des points expérimentaux par cette fonction $P(F)$ nous permet de déduire des valeurs caractéristiques des centres précurseurs de l'endommagement laser :

- leur densité ρ ,
- leur seuil d'endommagement moyen T_0 ,
- l'écart type ΔT de ce seuil.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.3, le paramètre ρ influe sur la pente de la courbe d'endommagement. Celle-ci croît en fonction de la densité de centres précurseurs, c'est à dire que la probabilité de présence d'un centre précurseur sous le faisceau d'irradiation est d'autant plus importante que la densité de ces centres précurseurs est grande.

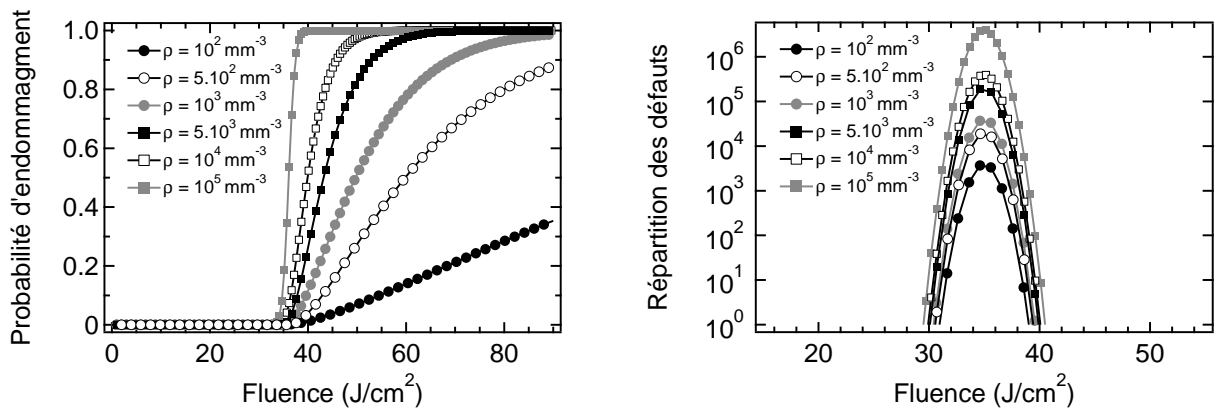


FIG. 3.3 – Influence de la densité des centres précurseurs ρ sur la courbe d'endommagement. La répartition Gaussienne des centres précurseurs est fixée ici de façon arbitraire par $T_0 = 35 \text{ J/cm}^2$ et $\Delta T = 1 \text{ J/cm}^2$, $w_0 = 40 \text{ }\mu\text{m}$ à $1/e$. La longueur d'onde du faisceau incident est 355 nm . L'intervalle de variation de ρ étant très grand ($10^2 - 10^5 \text{ mm}^{-3}$), la répartition des défauts est ici tracée en échelle logarithmique.

Le paramètre ΔT quand à lui influe surtout sur la partie de la courbe d'endommagement proche du seuil bas (figure 3.4). En effet, ce paramètre représente la distribution autour de la valeur moyenne T_0 des seuils d'endommagement d'une même classe de centres précurseurs. Un ΔT élevé traduit donc le fait qu'il existe dans le matériau des centres précurseurs qui provoquent des endommagements à des fluences bien plus basses que le seuil T_0 , le seuil d'endommagement du matériau s'en trouve alors diminué. Comme nous le voyons dans la figure 3.4 où le seuil T_0 est égal à 35 J/cm^2 , si $\Delta T = 1 \text{ J/cm}^2$ alors le seuil bas ne varie presque pas, par contre dans le cas où $\Delta T = 5 \text{ J/cm}^2$, le seuil bas chute à environ 25 J/cm^2 (notons que la densité ρ reste constante).

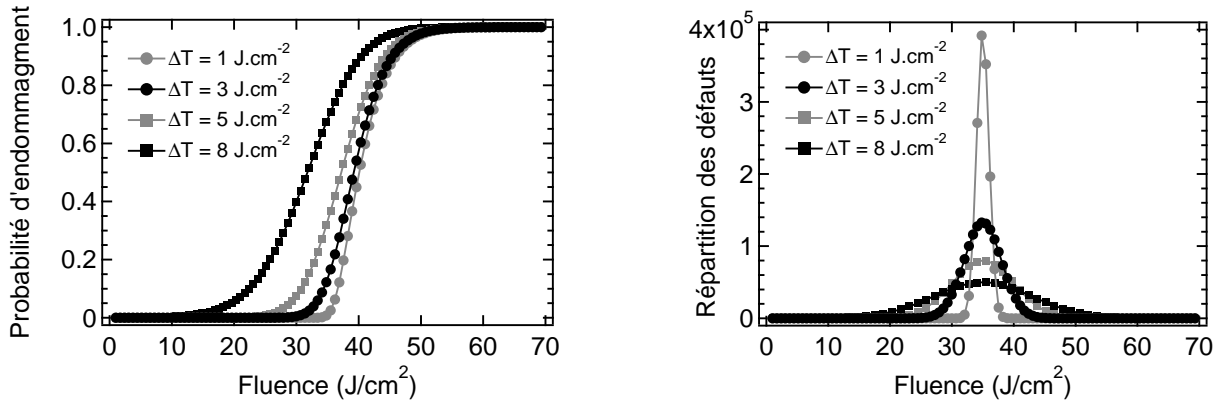


FIG. 3.4 – Influence de l'écart-type de la distribution Gaussienne des centres précurseurs ΔT sur la courbe d'endommagement. Cette répartition Gaussienne est caractérisée ici par $T_0 = 35 \text{ J/cm}^2$ et $\rho = 10^4 \text{ mm}^{-3}$; $w_0 = 40 \text{ }\mu\text{m}$ à $1/e$. La longueur d'onde du faisceau incident est 355 nm .

3.2.2 Endommagement laser en surface

L'endommagement laser peut aussi être initié par des défauts surfaciques (résidus de polissage, contaminants, ...). Le modèle statistique de l'endommagement peut alors s'adapter à l'endommagement de surface. Dans ce cas, le nombre de défauts sous le faisceau d'irradiation à la fluence F et dont le seuil d'endommagement est compris entre T et $T + dT$ s'écrit :

$$N(F) = \int_0^F g(T) S_T(F) dT, \quad (3.8)$$

$$S_T(F) = \frac{\pi w_0^2}{2} \ln \left(\frac{F}{T} \right), \quad (3.9)$$

où $g(T)$ est la fonction de répartition surfacique qui donne le nombre de défauts par unité de surface qui provoquant un endommagement entre T et $T + dT$. $S_T(F)$ est l'aire du spot d'irradiation telle que $F > T$, et w_0 la taille du waist du faisceau laser focalisé. Dans ce cas là, l'expression de la probabilité d'endommagement en surface à une densité d'énergie F supérieure à T est donnée par :

$$P(F) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\sqrt{\pi} \rho w_0^2}{\sqrt{2} \Delta T} \int_0^F \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - T_0}{\Delta T/2} \right)^2 \right] \ln \left(\frac{F}{T} \right) dT \right\} \quad (3.10)$$

3.2.3 Endommagement laser dans une couche mince

Pour l'endommagement laser dans une couche mince d'épaisseur e , le volume $V_T^e(F)$ d'interaction entre le faisceau laser d'irradiation et les centres précurseurs s'écrit (voir la

figure 3.5) :

– Si $e > e_T = Z_R \sqrt{\frac{F}{T_0} - 1}$, alors

$$V_T^e(F) = V_T(F) = \frac{4\pi w_0^2}{3} Z_R (U^3 + U - \arctan U) \quad (3.11)$$

avec $U = \sqrt{\frac{F}{T_0} - 1}$

– Si $e < e_T = Z_R \sqrt{\frac{F}{T_0} - 1}$, alors

$$V_T^e(F) = \frac{\pi}{2} \int_0^e w^2(z) \ln \left(\frac{F(z)}{T_0} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \right) dz \quad (3.12)$$

où z est la direction orthogonale aux couches minces, Z_R est la distance de Rayleigh d'un faisceau focalisé Gaussien ($Z_R = \pi w_0^2 / \lambda$), $F(z)$ représente la répartition de densité d'énergie dans les couches minces. $F(z)$ peut être obtenu grâce aux codes classiques de modélisation du champ électro-magnétique dans des couches minces [46].

On en déduit alors la probabilité d'endommagement comme dans les deux cas précédents.

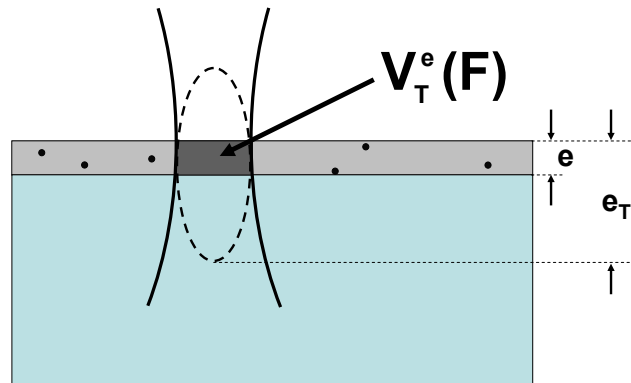


FIG. 3.5 – Schéma de principe de l'endommagement laser dans une couche mince optique d'épaisseur e . L'endommagement apparaît lorsqu'un centre précurseur se trouve dans le volume $V_T^e(F)$, où la fluence est supérieure au seuil de claquage du défaut.

3.2.4 Effet de la taille du faisceau d'irradiation

Dans le cas d'un matériau n'ayant qu'une seule sorte de défaut Ω_0 , comme on a pu le voir ci-dessus, la variation de la taille du faisceau d'irradiation n'a en théorie aucun impact sur le seuil d'endommagement de ce matériau. En effet, en faisant varier la taille du faisceau d'irradiation, nous ne faisons que changer la probabilité d'intercepter un défaut. Cela

se traduit alors par une pente de la courbe d'endommagement laser plus ou moins abrupte, comme l'illustre la figure 3.6.

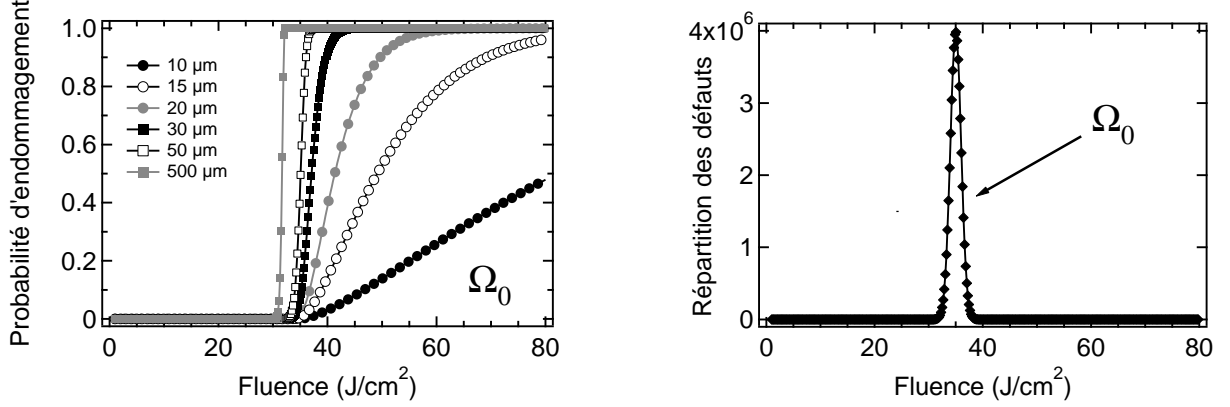


FIG. 3.6 – Influence de la taille du faisceau d'irradiation w_0 (la mesure du waist est prise à $1/e$) sur la courbe d'endommagement lorsque le matériau ne contient qu'une sorte de centres précurseurs Ω_0 . La répartition Gaussienne des centres précurseurs est arbitrairement fixée par $\rho_0 = 10^5 \text{ mm}^{-3}$, $T_0 = 35 \text{ J/cm}^2$ et $\Delta T_0 = 1 \text{ J/cm}^2$. La longueur d'onde du faisceau incident est 355 nm .

Par contre, la présence de plusieurs types de défauts ayant des densités et des seuils d'endommagement différents peut entraîner des variations importantes du seuil d'endommagement d'un matériau. En effet, prenons l'exemple d'un matériau contenant deux types de centres précurseurs Ω_1 et Ω_2 (voir figure 4.21) tels que la densité ρ_2 des centres Ω_2 soit très supérieure à celle de Ω_1 et le seuil d'endommagement laser T_2 de Ω_2 soit supérieur à celui Ω_1 , c'est à dire :

$$\begin{aligned} \rho_2 &\gg \rho_1 \\ T_2 &> T_1 \end{aligned}$$

Si nous testons ce matériau avec un faisceau d'irradiation très focalisé, la probabilité d'intercepter un défaut Ω_2 sera beaucoup plus grande que celle d'intercepter un défaut Ω_1 (car $\rho_2 \gg \rho_1$). De ce fait, par une mesure statistique, les défauts Ω_1 seront difficilement détectables avec un faisceau très focalisé (avec un échantillonnage réaliste). Donc, avec un faisceau très focalisé, le seuil d'endommagement laser du matériau mesuré sera alors uniquement celui des défauts Ω_2 de seuil T_2 .

Testons maintenant le même matériau avec un faisceau d'irradiation beaucoup plus grand. La probabilité d'intercepter un défaut Ω_2 augmente, mais celle d'intercepter un défaut Ω_1 devient non négligeable. Donc, avec un faisceau large, il devient possible d'intercepter les deux types de défauts Ω_1 et Ω_2 en même temps. Le seuil d'endommagement T_1 de Ω_1 étant inférieur à celui de Ω_2 ($T_2 > T_1$), une mesure statistique du seuil d'endommagement du

matériau donnera cette fois T_1 .

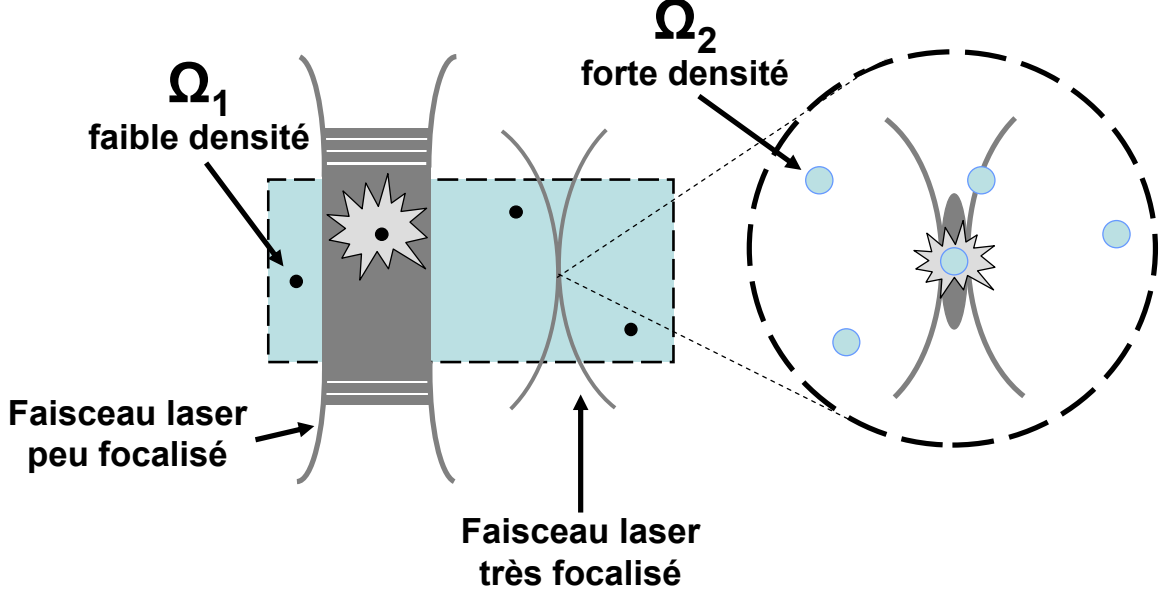


FIG. 3.7 – Schéma de principe d'un matériau contenant deux sortes de défauts dont les densités sont très différentes.

Pour illustrer ce phénomène, nous pouvons généraliser le modèle décrit ci-dessus au cas du matériau présentant plusieurs sortes de centres précurseurs en volume ou en surface (nous ne prendrons ici que le cas de l'endommagement de volume). Supposons un matériau contenant n classes de défauts différentes, chaque classe Ω_i étant caractérisée par une densité d_i , un seuil T_i et un écart-type ΔT_i . On a alors :

$$g(T) = \sum_{i=1}^n \frac{2d_i}{\Delta T_i \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - T_i}{\Delta T_i/2} \right)^2 \right]. \quad (3.13)$$

On en déduit ainsi directement $N(F)$ et $P(F)$ dans le cas de l'endommagement de volume :

$$N(F) = \int_0^F \sum_{i=1}^n \frac{2d_i}{\Delta T_i \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - T_i}{\Delta T_i/2} \right)^2 \right] V_T(F) dT \quad (3.14)$$

$$P(F) = 1 - \exp \left\{ - \int_0^F \sum_{i=1}^n \frac{2d_i}{\Delta T_i \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - T_i}{\Delta T_i/2} \right)^2 \right] V_T(F) dT \right\} \quad (3.15)$$

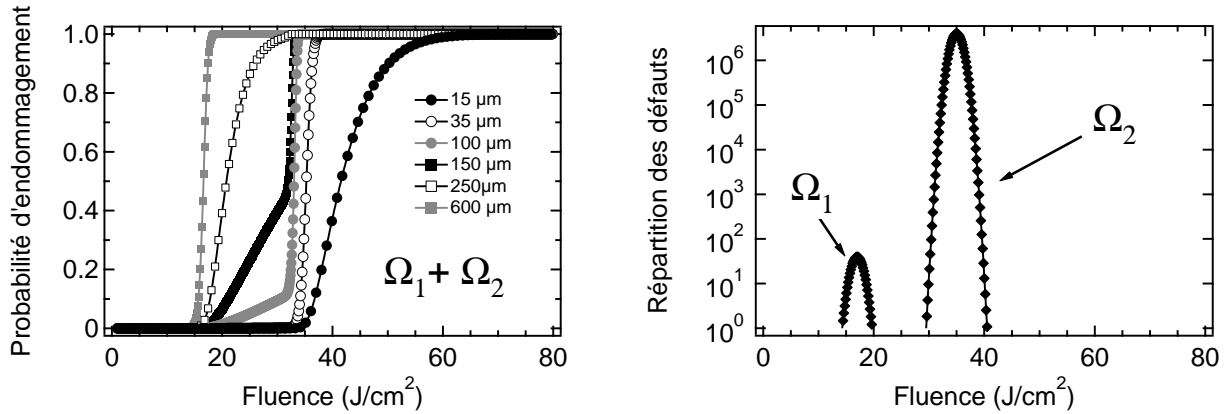


FIG. 3.8 – Influence de la taille du faisceau d’irradiation w_0 sur la courbe d’endommagement lorsque le matériau contient deux sortes de centres précurseurs. La répartition Gaussienne des centres précurseurs de type Ω_1 est fixée arbitrairement par $\rho_1 = 1 \text{ mm}^{-3}$, $T_1 = 17 \text{ J/cm}^2$ et $\Delta T_1 = 1 \text{ J/cm}^2$. La répartition Gaussienne des centres précurseurs de type Ω_2 est arbitrairement fixée par $\rho_2 = 10^5 \text{ mm}^{-3}$, $T_2 = 35 \text{ J/cm}^2$ et $\Delta T_2 = 1 \text{ J/cm}^2$. La longueur d’onde du faisceau incident est 355 nm .

Le cas du matériau contenant deux sortes de défauts Ω_1 et Ω_2 , dont les paramètres sont fixés arbitrairement, est représenté dans la figure 3.8. Nous voyons bien apparaître les deux seuils d’endommagement laser : l’un à 35 J/cm^2 lorsque nous utilisons un faisceau très focalisé ($w_0 = 15$ et $35 \mu\text{m}$), et l’autre à 15 J/cm^2 pour un faisceau d’irradiation plus large (entre 100 et $600 \mu\text{m}$ de waist).

Nous discuterons tout au long de ce manuscrit de l’effet de taille du faisceau d’irradiation sur la mesure expérimentale du seuil d’endommagement, aussi bien dans le cas de l’endommagement de cristaux non-linéaires que dans celui de couches minces.

3.3 Couplage entre théorie statistique et mécanisme d’initiation de l’endommagement laser

Le modèle "Gaussien" d’endommagement laser décrit ci-dessus est un modèle purement statistique. Il permet de déduire des courbes expérimentales le seuil d’endommagement laser, la densité des centres précurseurs ayant initié ces endommagements ainsi que l’écart-type de la distribution (Gaussienne) de seuil d’endommagement de ces centres. Nous verrons par la suite, que ce modèle s’avérera utile pour des applications en métrologie de l’endommagement laser. Cependant, le modèle ne nous permet pas d’accéder à la nature même des défauts, comme par exemple leur nature diélectrique ou métallique, leur taille... Or, il a été montré en couplant un modèle thermique avec un modèle statistique d’endom-

magement laser qu'il est possible d'estimer les valeurs de l'indice de réfraction complexe et la taille des centres précurseurs [47]. De récents modèles électromagnétiques et thermiques, couplés avec un modèle statistique ont été développés en considérant que les endommagements lasers sont initiés par des inclusions [48, 49, 50], ou des clusters [51], absorbants chauffés par le faisceau laser incident. La distribution des seuils d'endommagement laser dans une même classe de défaut est alors due à une distribution de taille de ces défauts [52]. Pour aller plus loin, nous avons essayé de prendre en compte des caractéristiques physiques (essentiellement optiques et thermiques) réalistes des centres précurseurs afin de pouvoir interpréter les courbes de probabilité d'endommagement laser [53].

Pour aborder ce problème, nous imposons les hypothèses simplificatrices suivantes, dont nous discuterons la validité et les limitations par la suite :

- Les centres précurseurs de l'endommagement laser sont supposés être sphériques. Des profils non sphériques (cylindriques ou planaires) pourraient cependant être pris en compte, comme l'ont montré Trenholme *et al.* [54].
- Les centres précurseurs ont une distribution de taille. Cette distribution étant inconnue, nous considérerons qu'elle suit une loi de puissance, comme dans le cas des clusters métalliques situés dans le volume de matériaux [55]⁴. Cette distribution semble en effet plus proche de la réalité que la loi de distribution Gaussienne.
- La distribution spatiale de ces précurseurs est supposée uniforme. Une autre approche du problème consisterait à considérer une distribution spatiale aléatoire de défauts de taille identique, qui peuvent s'agréger et de coopérer thermiquement pour créer un endommagement [51]. Cette approche est finalement très similaire puisque dans les deux cas les éléments critiques sont la taille des clusters et leur distribution en taille.
- Nous supposons qu'un endommagement intervient lorsque la température du matériau environnant le précurseur dépasse une valeur critique T_c , comme par exemple la température de fusion du matériau étudié. Ce critère est arbitraire, mais il est basé sur l'existence d'un processus d'emballement thermique, lorsque l'on dépasse T_c , conduisant à un endommagement laser [56].
- La taille des centres précurseurs étant supposée très petite devant la longueur de diffusion thermique, l'échauffement des précurseurs par l'irradiation laser est considérée comme uniforme.
- Tous les paramètres sont indépendants de la température. En effet, il a été montré que les variations de la température ont une faible influence sur le calcul des tempé-

⁴Ce point est détaillé dans le paragraphe 3.3.3.

ratures critiques atteintes lors d'endommagement laser [57]. Le choix des valeurs des paramètres utilisés dans ce modèle sera discuté dans le paragraphe 3.3.1.

- Seules les pertes de chaleur par conduction thermique sont prises en compte. C'est certainement une limitation du modèle, puisque l'on sait que des transferts d'énergie peuvent aussi se faire par radiation durant le processus d'endommagement laser [58]. Dans ce modèle, les températures maximales atteintes sont relativement faibles comparées à celles réellement observées qui peuvent atteindre 10^4 K [59].

3.3.1 Propriétés thermiques et optiques des centres précurseurs

Le problème posé ici est de savoir quelles sont les propriétés thermiques et optiques que nous devons utiliser dans le modèle. En effet, si nous considérons des centres précurseurs de taille micrométrique ou sub-micrométrique, leurs propriétés sont très proches de celles du matériau volumique (constituant le précurseur) et nous pouvons donc dans ce cas utiliser les propriétés "volumiques" dans le modèle. Cependant, les valeurs des propriétés d'un matériau volumique donné sont des valeurs moyennes macroscopiques qui ne tiennent pas compte des influences de la surface des objets, de la séparation des atomes, des inhomogénéités de structures. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer dans quelle mesure nous pouvons assimiler les particules étudiées à un matériau volumique dans le cas de précurseurs de taille plus petite. Nous ne nous intéresserons ici uniquement au cas de centres précurseurs métalliques. En effet, nous verrons par la suite que pour qu'une inclusion diélectrique puisse induire un endommagement, il faut que sa taille soit relativement importante, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Nous pouvons alors utiliser les propriétés volumiques de ces matériaux.

Les propriétés optiques des centres précurseurs dépendent principalement de leur fonction diélectrique $\epsilon = (n + ik)^2$, où n est l'indice optique réel et k l'indice optique imaginaire. Dans le cas du modèle de Drude-Sommerfeld, la fonction diélectrique complexe des inclusions est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (3.16)$$

où Γ est la constante de relaxation liée au libre parcours moyen des électrons par la relation $\Gamma = v_F/l$, v_F étant la vitesse de Fermi, l le libre parcours moyen des électrons. ω_p est la fréquence plasmon, donnée par la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (3.17)$$

où n_e est la densité volumique d'électrons libres, e la charge d'un électron, m_e la masse d'un électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

Nous voyons dans l'équation 3.16 que la taille de la particule va avoir essentiellement une influence sur la valeur de la constante de relaxation Γ . En effet, Γ dépend directement de l , le libre parcours moyen des électrons qui est de l'ordre de 10 nm pour un métal ⁵. La permittivité des particules est donc dépendante du rayon R de la particule :

- Si $R > 5$ nm, alors nous considérons que la permittivité de la particule ϵ est égale à la permittivité du matériau volumique,
- Si $R < 5$ nm, alors la contribution des collisions de surface des électrons intervient, ce qui modifie le libre parcours moyen des électrons l et la constante de relaxation Γ . Un modèle simple permet de calculer $\Gamma(R)$ [55] :

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + \Delta\Gamma(R) \text{ avec } \Delta\Gamma(R) = A \frac{v_F}{R} \quad (3.18)$$

où A est une constante.

Donc, dans le cas où la taille de la particule est inférieure au libre parcours moyen des électrons, la permittivité ϵ varie en fonction de R .

Nous retrouvons un cas similaire pour les propriétés thermiques des particules. En effet, l'expression de la conductivité thermique χ est donnée par la relation :

$$\chi = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \Gamma k^2}{m_e} T \quad (3.19)$$

où n_e est la densité volumique d'électrons libres, Γ la constante de relaxation, k la constante de Boltzmann, m_e la masse d'un électron et T la température.

La conductivité thermique χ dépend donc de la constante de relaxation Γ . Comme nous l'avons vu plus haut, Γ reste constant tant que la particule a un rayon supérieur à 5 nm. Dans le cas de centres précurseurs métalliques, nous allons donc pouvoir utiliser les propriétés thermiques des matériaux volumiques dès que le rayon de la particule devient supérieur à 5 nm. Par la suite, nous pourrions montrer que des inclusions métalliques de rayon inférieur à 5 nm ne permettent pas d'initier d'endommagement dans les cas qui nous concernent : cela demanderait une fluence d'irradiation beaucoup trop élevée par rapport aux mesures expérimentales des seuils d'endommagement laser des matériaux hôtes.

3.3.2 L'absorption d'une particule sphérique

La puissance absorbée par une particule est :

$$Q = \sigma I \quad (3.20)$$

⁵Dans le cas d'un métal, l'ordre de grandeur de la constante de relaxation Γ est de 10^{-14} s, et celui de la vitesse de Fermi v_F est de 10^6 m.s⁻¹

où σ est la section efficace d'absorption (en m^2) et I l'éclairement du faisceau d'irradiation (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). Le calcul de la puissance absorbée par une particule passe donc par celui de la section efficace d'absorption. Considérons une particule absorbante (diélectrique ou métallique) de permittivité $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ se trouvant à l'intérieur d'un matériau transparent non absorbant de permittivité ϵ_m . Dans le cas de particules sphériques très petites devant la longueur d'onde d'irradiation (typiquement, quand $R < 5$ nm), on peut utiliser l'approximation suivante [60] :

$$\sigma(\omega) = 9 \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \epsilon_m^{\frac{3}{2}} \cdot V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (3.21)$$

Cependant, les particules que nous allons utiliser dans le modèle ont une taille variant entre quelques dizaines de nanomètres et une centaine. Nous devons alors utiliser la théorie de Mie exacte. La méthode numérique utilisée est celle de Barber et Hill ⁶. L'absorptivité α est calculée en fonction du rayon R d'une particule sphérique de taille sub-longueur d'onde. La section efficace d'absorption σ est liée à l'absorptivité par la relation :

$$\sigma = \alpha \cdot \pi a^2 \quad (3.22)$$

où a est le rayon du faisceau d'irradiation.

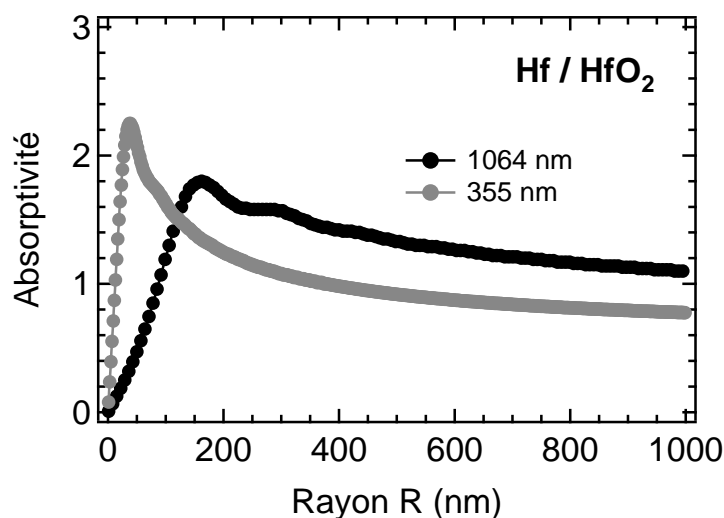


FIG. 3.9 – Variation de l'absorptivité en fonction de la taille de la sphère, calculée par la théorie de Mie (à l'aide des codes développés par Barber et Hill), pour une particule de Hf insérée dans une matrice de HfO₂.

⁶Pour cela, nous utilisons le code S1 développé par Barber et Hill [61]. Ce code est disponible sur internet à l'adresse <http://atol.ucsd.edu/scatlib/sphere2.htm>.

Les figures 3.9 et 3.10 nous montrent respectivement un exemple de calcul d'absorptivité avec la théorie de Mie exacte, à l'aide du programme de Barber et Hill, et la section efficace d'absorption associée. Nous avons pris ici le cas d'une inclusion métallique d'hafnium (Hf) se trouvant à l'intérieur d'une matrice diélectrique d'oxyde d'hafnium (HfO_2), irradiée à 1064 nm et 355 nm.

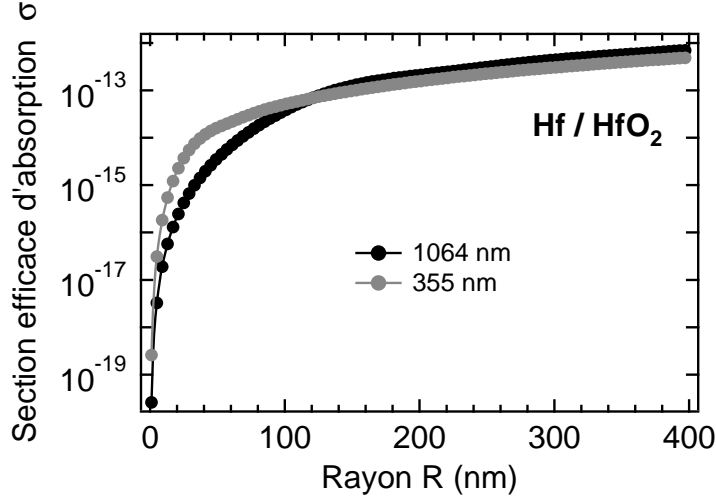


FIG. 3.10 – Section efficace d'absorption calculée avec la théorie de Mie, déduite des calculs d'absorptivité présentés dans la figure 3.9 pour une particule de Hf insérée dans une matrice de HfO_2 .

3.3.3 Fluence critique

Dans le modèle présenté ici, nous supposons qu'un endommagement a lieu lorsque le matériau hôte, chauffé par le centre précurseur absorbant par conduction thermique (lui-même chauffé par l'irradiation laser), atteint une température critique T_c . Nous appellerons F_c la fluence critique d'irradiation nécessaire pour chauffer le matériau hôte jusqu'à T_c . Cette fluence F_c est dépendante du rayon R de la particule irradiée. Elle peut s'exprimer sous la forme :

$$F_c(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \frac{Q_c(R)}{\sigma(R)} \cdot \tau_{pulse} \quad (3.23)$$

où τ_{pulse} est la durée de l'impulsion laser (en s), $Q_c(R)$ la densité volumique de puissance qu'il faut fournir à la particule de rayon R pour que le matériau hôte atteigne la température T_c par conduction thermique (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$) et $\sigma(R)$ la section efficace d'absorption (en m^2) décrite dans le paragraphe précédent.

Le calcul de la variation de Q_c en fonction du rayon de la particule se déduit de la résolution des équations de la chaleur, en prenant en compte les hypothèses énumérées précédemment. Plusieurs travaux, notamment ceux de Feit *et al.* [48] et de Dyan *et al.* [49], utilisent l'approximation classique de Hopper et Uhlmann [52] prenant pour hypothèse une forte conductivité thermique des centres précurseurs. Or cette méthode n'est pas valable dans le cas où les centres précurseurs sont de nature diélectrique [56]. Pour être le plus général possible, il faut donc calculer les solutions exactes afin de prendre en compte non seulement les centres précurseurs métalliques mais aussi diélectriques, que l'on peut trouver par exemple dans les couches minces [62]. Le modèle utilisé pour ce calcul a été décrit précédemment dans l'équipe [47] dans lequel une particule absorbante sphérique dans un milieu non absorbant homogène est considérée (figure 3.11).

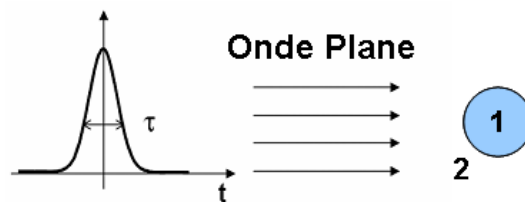


FIG. 3.11 – Particule absorbante sphérique (1) dans un milieu non absorbant homogène (2), irradiée par une onde plane de profil temporel Gaussien [47].

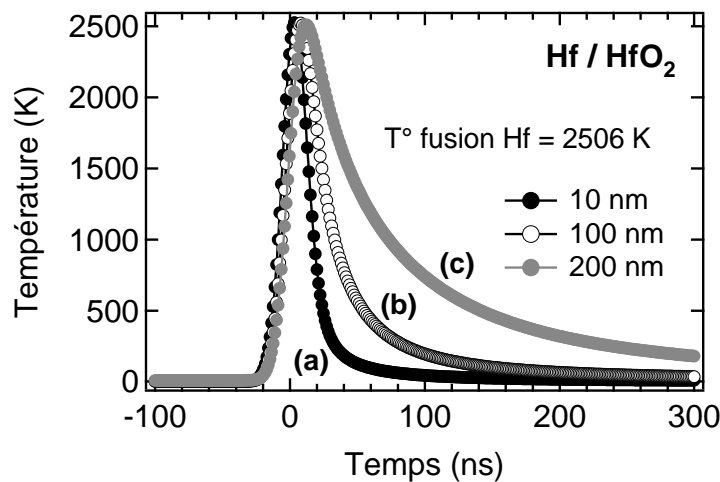


FIG. 3.12 – Variation de la température d'une sphère de Hf dans une matrice homogène de HfO_2 , pour plusieurs rayons de cette sphère. La particule est irradiée par une impulsion laser de durée $\tau = 12$ ns. Afin de garder une température maximale identique quel que soit le rayon de la particule, la fluence d'irradiation varie en fonction du rayon : (a) $F = 9,5$ J/cm^2 , (b) $F = 0,81$ J/cm^2 , (c) $F = 0,85$ J/cm^2 .

La particule est irradiée par une onde plane de profil temporel Gaussien ⁷. La résolution des équations de la chaleur est numérique, ce qui permet de tenir compte de la variation de la température au cours du temps à l'intérieur de la particule sphérique (voir la figure 3.12). Ce modèle nous permet ainsi de calculer la quantité de puissance par unité de volume qu'il faut fournir à une particule sphérique pour que la température du matériau hôte environnant atteigne la température critique T_c . Par itération, on peut alors en déduire la courbe d'évolution de la source de chaleur Q_c en fonction du rayon de la particule, appelée isotherme critique (figure 3.13).

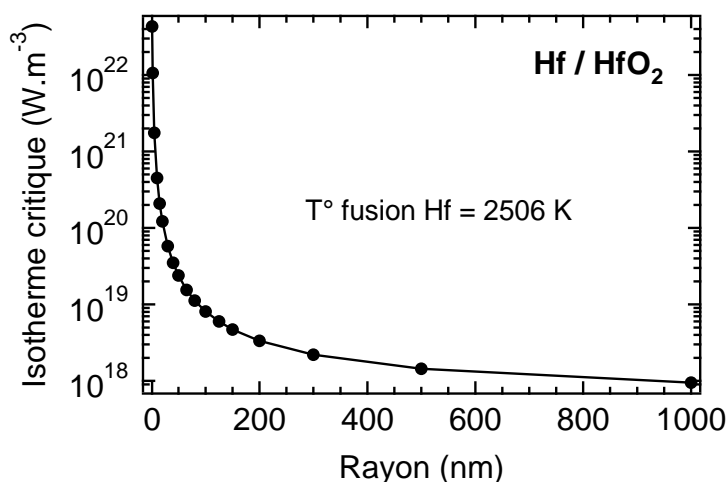


FIG. 3.13 – *Isothermes critiques : évolution de la quantité d'énergie qu'il faut fournir à une particule en fonction de son rayon afin que le matériau hôte environnant atteigne la température critique T_c . Nous sommes ici dans le cas d'une bille de Hf dans un volume de HfO₂ homogène. La température critique T_c est ici la température de fusion du HfO₂.*

Nous en déduisons alors l'évolution de F_c (fluence critique) en fonction du rayon de la particule en utilisant l'équation 3.23 (figure 3.14).

Nous pouvons voir dans la figure 3.14 que dans le cas des particules absorbantes les plus petites (quelques nanomètres), la fluence critique F_c décroît très fortement avec le rayon des particules à cause de leur très faible section efficace d'absorption (voir figure 3.10). Par contre, pour les particules les plus grosses (quelques centaines de nanomètres), la puissance du faisceau incident est trop faible pour pouvoir chauffer efficacement la particule, la fluence critique F_c augmente donc pour les rayons supérieurs à 200 nm. Il en résulte une fluence critique minimale qui correspond à la taille des précurseurs qui sont les plus susceptibles d'initier un endommagement laser. Cette taille critique dépend de plusieurs

⁷L'utilisation un profil temporel Gaussien est très importante car nous devons nous rapprocher le plus possible de nos conditions expérimentales. En effet, il a été montré expérimentalement par Carr *et al.* que le profil temporel d'une impulsion laser peut avoir une influence sur le seuil d'endommagement du matériau testé [27].

paramètres, comme la longueur d'onde d'irradiation ou la durée d'impulsion, comme cela avait été mis en évidence par Hopper et Uhlmann [52].

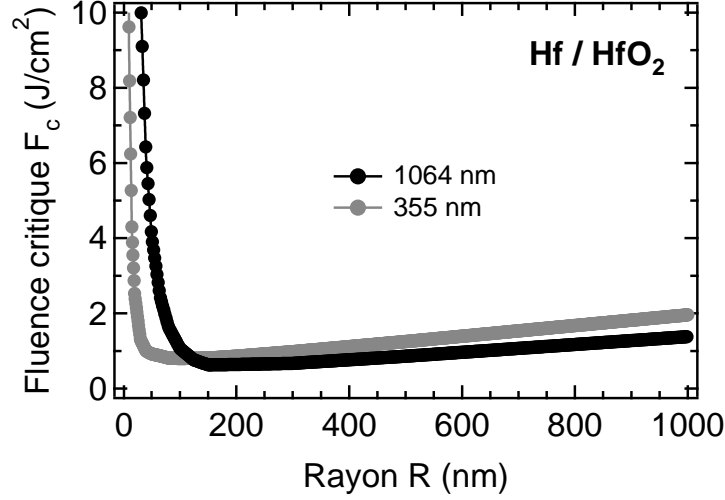


FIG. 3.14 – Fluences critiques F_c à 1064 nm et 355 nm qui représentent la densité d'énergie qu'il faut fournir à une particule sphérique de rayon R pour que le matériau hôte atteigne la température critique T_c lors d'une irradiation laser. Nous sommes ici dans le cas d'une bille de Hf dans un volume de HfO_2 homogène. La température critique T_c est ici la température de fusion du HfO_2 .

3.3.4 Distribution de taille des centres précurseurs

La distribution de taille des centres précurseurs est inconnue. Cependant, d'après Kreibig et Vollmer, la distribution typique de taille de clusters suit une loi de puissance [55] telle que :

$$d(R) = \frac{A}{R^{3\alpha}} \quad (3.24)$$

où A est une constante, et α est un paramètre dont la valeur empirique est généralement comprise entre $2 < \alpha < 4$. Nous verrons plus tard que α fait partie des paramètres d'ajustement des courbes expérimentales de probabilité d'endommagement laser. Les défauts les plus gros et les plus petits ne sont pas susceptibles de provoquer un endommagement laser⁸, on posera donc une limite supérieure R_{max} ⁹ et inférieure R_{min} pour le rayon R des

⁸Comme nous l'avons dit précédemment, pour les défauts les plus gros, la puissance du faisceau laser sera trop faible pour pouvoir augmenter la température jusqu'à T_c , tandis que les défauts les plus petits ont une section efficace d'absorption trop faible pour pouvoir absorber assez d'énergie.

⁹Par exemple, dans le cas d'endommagements dans une couche mince, la taille maximale R_{max} des centres précurseurs ne pourra pas excéder l'épaisseur de la couche.

particules sphériques. On obtient alors une expression pour la constante A :

$$A = \frac{1 - 3\alpha}{R_{max}^{(1-3\alpha)} - R_{min}^{(1-3\alpha)}} \cdot d_0 \quad (3.25)$$

où d_0 est la densité totale des centres précurseurs par unité de surface ou de volume (suivant que l'on considère des défauts en surface, ou dans le volume). Cette grandeur fait aussi partie des paramètres d'ajustement des courbes expérimentales. On en déduit l'expression pour $d(R)$:

$$d(R) = \frac{1 - 3\alpha}{R^{3\alpha} \left(R_{max}^{(1-3\alpha)} - R_{min}^{(1-3\alpha)} \right)} \cdot d_0 \quad (3.26)$$

Les variations de $d(R)$ en fonction du rayon des particules sont illustrées dans la figure 3.15.

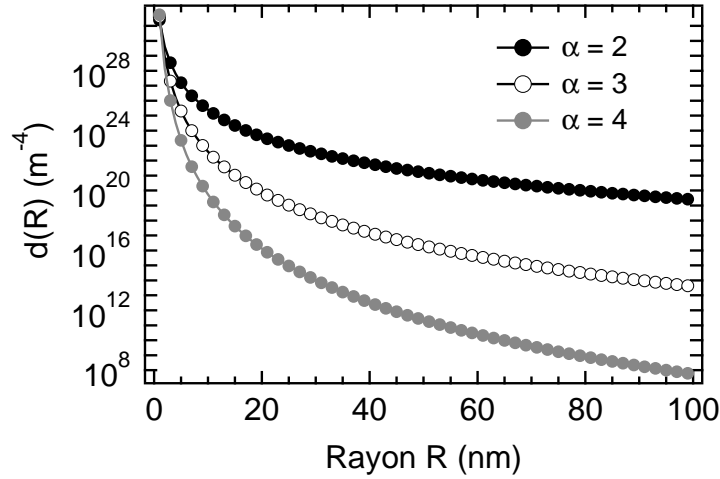


FIG. 3.15 – Représentation de la répartition $d(R)$ des centres précurseurs en fonction de leur rayon R . Pour ce calcul, $\alpha = 2, 3$ et 4 , $d_0 = 5 \cdot 10^{20} m^{-3}$, $R_{min} = 5 nm$ et $R_{max} = 100 nm$.

Cette population peut être décrite par la fonction de répartition $g(F_c)$, qui donne le nombre de défauts par unité de volume qui créent un endommagement laser pour une fluence comprise entre F_c et $F_c + dF_c$. Cette fonction de répartition est obtenue par combinaison du calcul de la fluence critique en fonction du rayon R , avec le calcul de la densité de précurseurs en fonction du rayon R , tous deux décrits précédemment. Dans ce modèle, cette combinaison est numérique. On obtient alors une courbe décrivant la répartition des défauts en fonction de la fluence d'endommagement F_c . La fonction de répartition est liée à la densité totale de défauts d_0 par la relation de normalisation :

$$\int_0^{\infty} g(F_c) dF_c = d_0 \quad (3.27)$$

En combinant les données de la figure 3.14 et celles de la figure 3.15, on obtient la densité de clusters en fonction de la fluence critique d'endommagement F_c . La figure 3.16 montre cette répartition qui peut être interprétée comme étant le nombre de défauts initiant un endommagement à une fluence donnée. Cette répartition est à mettre en parallèle avec la répartition Gaussienne du modèle statistique Gaussien décrit dans la première partie de ce chapitre.

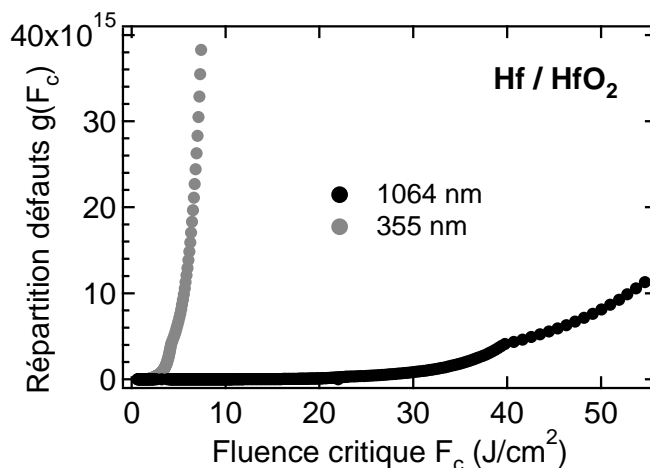


FIG. 3.16 – Répartition des défauts $g(F_c)$ en fonction de leur fluence critique F_c à 1064 nm et 355 nm, dans le cas de clusters de Hf dans une matrice de HfO₂.

3.3.5 Probabilité d'endommagement laser

Comme nous l'avons déjà vu dans la première partie consacrée à la description du modèle "Gaussien", la probabilité d'endommagement $P(F)$ est la probabilité de présence sous le faisceau d'irradiation d'un défaut recevant une fluence supérieure ou égale à la fluence critique F_c . Cette probabilité s'exprime sous la forme :

$$P(F) = 1 - \exp[-N(F)] \quad (3.28)$$

où $N(F)$ est le nombre de défauts se trouvant sous le spot d'irradiation, et pouvant induire un endommagement à la fluence F .

Endommagement laser en surface

Dans le cas où les centres précurseurs se trouvent en surface, le nombre de défauts $N(F)$ se situant sous le spot d'irradiation de fluence F et ayant un seuil d'endommagement laser inférieur à F s'écrit :

$$N(F) = \int_0^F g(F_c) S_{F_c}(F) dF_c \quad (3.29)$$

$S_{F_c}(F)$ représente la partie du spot d'irradiation (le profil spatial du faisceau d'irradiation est supposé Gaussien) où la fluence F est supérieure à la fluence critique F_c :

$$S_{F_c}(F) = \frac{\pi w^2}{2} \ln \left(\frac{F}{F_c} \right) \quad (3.30)$$

où w est le waist du faisceau d'irradiation.

Endommagement laser de volume

Dans le cas où les centres précurseur se trouvent dans le volume, le nombre de défauts $N(F)$ se situant sous le spot d'irradiation de fluence F et ayant un seuil d'endommagement laser inférieur à F s'écrit :

$$N(F) = \int_0^F g(F_c) V_{F_c}(F) dF_c \quad (3.31)$$

$V_{F_c}(F)$ représente le volume du spot d'irradiation où la fluence F est supérieure à la fluence critique F_c :

$$V_{F_c}(F) = \frac{4}{3} w_0^2 Z_R \left[\frac{\sqrt[3]{\frac{F}{F_c} - 1}}{6} + \sqrt{\frac{F}{F_c} - 1} - \arctan \left(\sqrt{\frac{F}{F_c} - 1} \right) \right] \quad (3.32)$$

où Z_R est la distance de Rayleigh et w_0 le waist du faisceau laser.

Endommagement laser dans une couche mince

Pour l'endommagement laser dans des couches minces, nous devons prendre en compte la répartition du champ électrique, tout particulièrement dans le cas d'un empilement de couches minces. Le nombre de défauts $N(F)$ s'exprime de la façon suivante :

$$N(F) = \int_0^F g(F_c) V_{F_c}^e(F) dF_c \quad (3.33)$$

où $V_{F_c}^e(F)$ est le volume effectif dans lequel la fluence F est supérieure à la fluence critique F_c :

$$V_{F_c}^e(F) = \frac{\pi}{2} \int_0^e w^2(z) \ln \left[\frac{F(z)}{F_c} \cdot \frac{w_0^2}{w^2(z)} \right] dz \quad (3.34)$$

où e est l'épaisseur totale de la mono ou du multi-couches, z est la direction orthogonale aux couches minces, $F(z)$ représente la répartition de densité d'énergie dans les couches minces. $F(z)$ peut être obtenue grâce aux logiciels classiques de modélisation du champ électro-magnétique dans des couches minces [46].

3.3.6 Influence des paramètres du modèle sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques

Ce modèle décrit donc l'endommagement laser en surface, dans le volume et dans les couches minces, en fonction de trois paramètres physiques : la nature des défauts précurseurs, leur distribution en taille et leur densité dans le matériau. Deux courbes typiques de probabilité d'endommagement laser (à 1064 nm et 355 nm) sont montrées dans la figure 3.17.

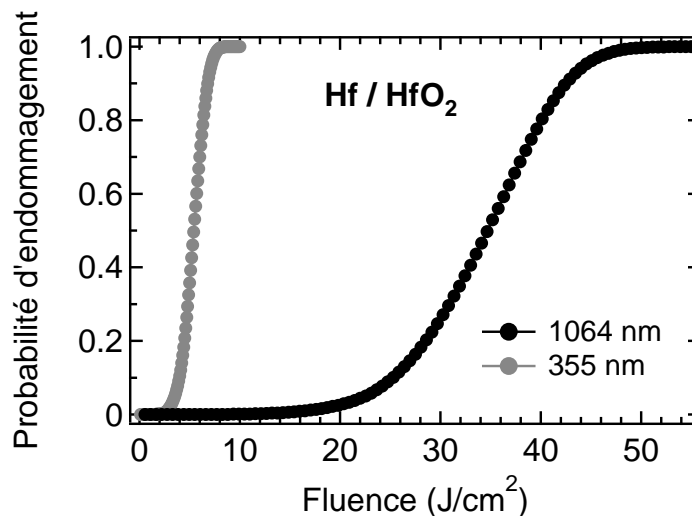


FIG. 3.17 – Probabilités d'endommagement théoriques à 1064 nm et 355 nm dans le cas où l'endommagement laser est initié par des clusters de Hf présents dans une matrice diélectrique de HfO_2 .

Ici l'endommagement laser d'une couche mince de HfO_2 d'épaisseur 100 nm est initié par des clusters de Hf. Les mêmes paramètres de modélisation ont été utilisés pour les deux courbes (nature, taille et répartition des défauts). Le seul paramètre physique qui change est la section efficace d'absorption du faisceau d'irradiation, dépendante de la longueur

d'onde (voir figure 3.10). Estimons maintenant de façon quantitative l'influence de chacun de ces paramètres sur les courbes théoriques.

Effet du paramètre α

Le paramètre α intervient dans la distribution des tailles des centres précurseurs (voir paragraphe 3.3.4), sa valeur est comprise entre 2 et 4. D'après Kreibig et Vollmer, un matériau donné comportera toujours plus de clusters de petite taille (de quelques nanomètres) que de grande taille (de quelques dizaines voire quelques centaines de nanomètres) [55]. Le paramètre α permet de pondérer cette différence de densité (voir figure 3.15).

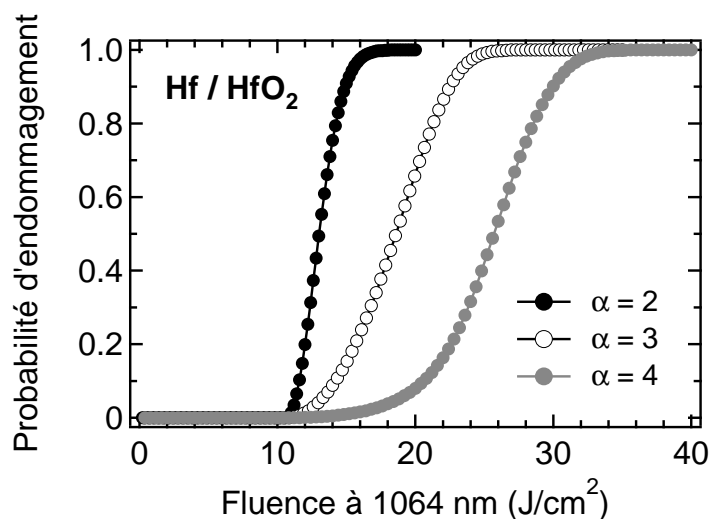


FIG. 3.18 – Influence du paramètre α sur les courbes de probabilité d'endommagement. Le nombre de défauts reste constant. Les endommagements lasers sont initiés par des clusters de Hf présents dans une matrice diélectrique de HfO_2 .

La figure 3.18 nous montre l'influence que peut avoir ce paramètre sur une courbe d'endommagement laser. Nous voyons que plus α est grand, plus la courbe de probabilité se décale vers les hautes fluences. Un α petit ($\alpha = 2$) traduit le fait que la différence entre la densité des plus petits centres précurseurs et celle des plus grands est faible. Le nombre de centres précurseurs de grande dimension devient donc non négligeable devant celui des plus petits. Statistiquement, on va alors pouvoir intercepter des centres précurseurs de grande dimension avec le faisceau d'irradiation. Or, nous savons grâce au calcul des fluences critiques (voir figure 3.14) que lorsque l'on est dans le cas de centres précurseurs de rayon inférieur à 100 nm, plus le centre précurseur est grand, moins il faudra fournir d'énergie pour créer un endommagement laser. Un petit α va permettre d'intercepter les centres précurseurs les plus gros, et donc diminuer le seuil d'endommagement laser. Et inversement,

un grand α va donc augmenter le seuil d'endommagement laser, le nombre de centres pré-curseurs de grande taille devenant beaucoup plus faible.

Effet de la taille du spot d'irradiation w

La figure 3.19 nous montre l'influence que peut avoir la taille du spot d'irradiation w sur le seuil d'endommagement laser. Nous observons un cas similaire à ce que nous avons observé dans le cas du modèle statistique Gaussien : plus w est grand, plus le seuil d'endommagement laser est faible. Cependant, contrairement au cas du modèle statistique Gaussien, ce décalage vers les faibles fluences se fait de manière continue, et non discrète. En effet, ici nous ne sommes pas en présence de plusieurs sortes de centres pré-curseurs, mais d'une seule sorte ayant une distribution de taille importante. Le fait d'augmenter la taille du faisceau d'irradiation augmente alors la probabilité d'intercepter les centres pré-curseurs les plus gros, ayant la fluence critique F_c la plus faible. Cet effet de taille du spot d'irradiation sera d'autant plus grand que la distribution de taille des centres pré-curseurs se fera sur un grand intervalle (typiquement plusieurs dizaines de nanomètres).

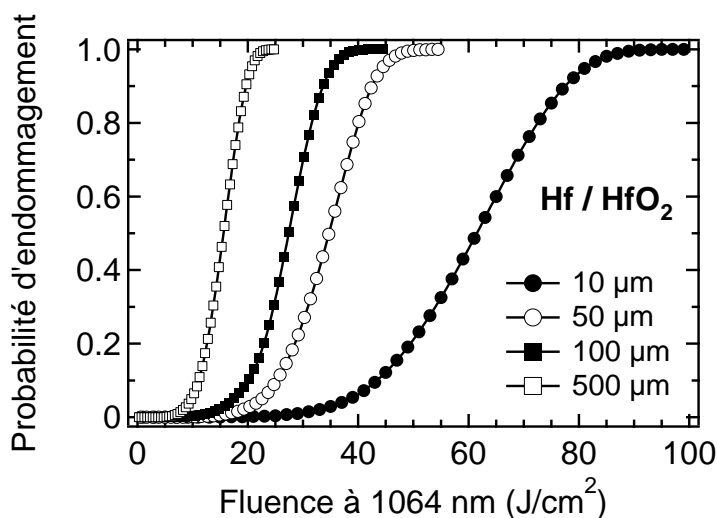


FIG. 3.19 – *Effet de la taille du spot du faisceau d'irradiation sur le seuil d'endommagement. Les endommagements lasers sont initiés par des clusters de Hf présents dans une matrice diélectrique de HfO₂.*

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux modèles complémentaires caractérisant l'endommagement laser. Le premier, le modèle Gaussien, est purement statistique. Il est basé sur la probabilité de présence de centres précurseurs de l'endommagement laser sous le faisceau d'irradiation, les seuils d'endommagement d'une même classe de centres précurseurs étant distribués suivant une fonction Gaussienne. Ce modèle permet de déduire des courbes expérimentales le seuil d'endommagement laser, la densité des centres précurseurs ayant initié ces endommagements ainsi que l'écart-type de la distribution (Gaussienne) du seuil d'endommagement des centres précurseurs. Le modèle statistique Gaussien sera donc très utile lorsque l'on parlera de métrologie de l'endommagement laser.

Le second modèle résulte d'un couplage entre un modèle statistique et un modèle électromagnétique et thermique décrivant l'initiation de l'endommagement laser par des clusters métalliques ou diélectriques. Il est basé sur les propriétés optiques et thermiques des centres précurseurs. Ce modèle nous permet alors de déduire des courbes expérimentales la nature potentielle des centres précurseurs de l'endommagement laser, notamment leur taille minimale et maximale et leur répartition, leur nature diélectrique ou métallique.

Chapitre 4

Initiation de l'endommagement laser dans le volume : Cas des cristaux de KH_2PO_4

Sommaire

4.1	Introduction	56
4.2	État de l'art sur le KDP à croissance rapide	56
4.2.1	Croissance du KDP	57
4.2.2	Identification des défauts présents dans le KDP	58
4.3	Etude de l'endommagement laser dans le KDP avec un faisceau très focalisé	65
4.3.1	Les échantillons	66
4.3.2	Mesures d'absorption par déflexion photothermique	66
4.3.3	Mesures de LIDT résolues spatialement	68
4.3.4	Effet de conditionnement laser	73
4.3.5	Conclusion partielle	74
4.4	Etude multi-échelle de l'endommagement laser dans le KDP	75
4.4.1	Contexte	75
4.4.2	Restriction d'une étude statistique "classique" de l'endommagement laser en faisceau très focalisé	77
4.4.3	Etude multi-échelle du KDP en mode 1-on-1	79
4.4.4	Vers une identification des différentes populations de centres pré-curseurs	84
4.4.5	Morphologie des endommagements	87
4.4.6	Etude multi-échelle du KDP en mode R-on-1	88
4.5	Conclusion	91

4.1 Introduction

Nous avons vu précédemment que les endommagements lasers sont initiés par des centres précurseurs pouvant se trouver en surface ou dans le volume des matériaux. Nous allons nous intéresser ici au cas de l'endommagement dans le volume. Le cristal de KDP présentant la particularité de s'endommager préférentiellement dans le volume ¹, ce matériau est tout à fait indiqué pour cette étude. Grâce à une étude multi-échelle de l'endommagement laser en mode 1-on-1 dans le KDP, nous allons montrer en particulier qu'il existe plusieurs types de centres précurseurs dans ce matériau, ayant des densités et des seuils d'endommagement très différents. Nous verrons que les comportements vis à vis de la tenue au flux diffèrent suivant la longueur d'onde d'irradiation, renforçant l'idée de présence de plusieurs types de centres précurseurs. Par une étude en mode R-on-1 à différentes longueurs d'onde, nous tenterons enfin d'affiner l'identification de ces centres précurseurs.

Cette étude a été en grande partie menée en collaboration avec le CEA (CEA/CESTA et CEA/Le Ripault), le KDP étant un des matériaux critiques (du point de vue de la tenue au flux) de la chaîne laser de la LIL et du LMJ (voir chapitre 1).

Dans la suite du manuscrit, nous parlerons donc essentiellement des monocristaux de KDP obtenus par le procédé de croissance rapide et destinés à la chaîne laser du LMJ, aussi bien dans la partie bibliographie que dans la partie résultats.

4.2 État de l'art sur le KDP à croissance rapide

Le cristal de phosphate diacide de potassium KH_2PO_4 , plus communément appelé KDP, est un matériau important dans la fabrication des lasers de puissance [63]. En effet, le KDP est un cristal non-linéaire qui permet la génération de second ($1\omega + 1\omega \rightarrow 2\omega$), troisième ($1\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$) et quatrième harmonique ($2\omega + 2\omega \rightarrow 4\omega$), par exemple dans les lasers Nd :YAG. Ces différentes fonctions optiques sont rendues possibles par la modification de l'angle de coupe du cristal (voir figure 4.1). C'est de plus un matériau électro-optique, il est donc aussi utilisé pour réaliser des cellules de Pockels dans les cavités des lasers impulsions. Le KDP a donc été naturellement désigné comme étant le meilleur candidat pour la conversion de fréquence et la fabrication de cellules de Pockels dans le Laser MégaJoule (LMJ) en France et le National Inition Facility (NIF) aux États-Unis [64].

En dépit des efforts consentis par la communauté scientifique, la tenue au flux laser du KDP reste encore aujourd'hui une limitation au développement des lasers Nd :YAG impulsions de forte puissance.

¹Le seuil d'endommagement du volume des cristaux de KDP est inférieur au seuil d'endommagement de leur surface.

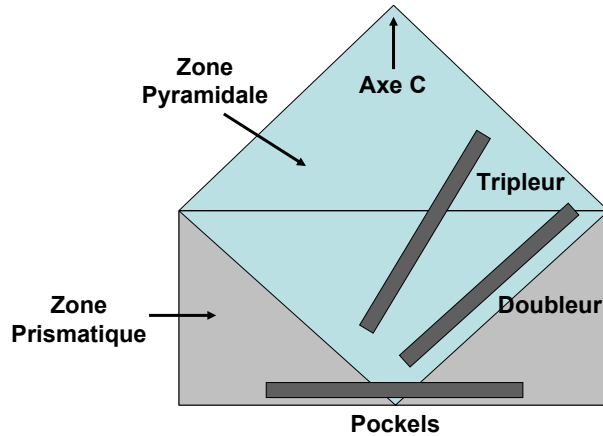


FIG. 4.1 – Utilisation du KDP en fonction de son angle de coupe.

4.2.1 Croissance du KDP

Une des premières grandes difficultés dans la réalisation des chaînes lasers du NIF et du LMJ fut de fabriquer des cristaux de très grandes dimensions, $50 \times 50 \text{ cm}^2$, la section de chaque faisceau laser étant de $40 \times 40 \text{ cm}^2$ (voir figure 4.2). En effet, les techniques conventionnelles utilisées jusqu'alors pour obtenir ce type de cristaux imposaient une vitesse de croissance de l'ordre de 1 mm par jour. Par de tels procédés, la croissance d'un cristal de $50 \times 50 \text{ cm}^2$ devrait alors nécessiter entre une et deux années, ce qui augmenterait considérablement les risques d'échec (lors d'un arrêt des machines par exemple), de formation de défauts de croissance (due notamment à un changement de température ou de concentration en solution mère), en plus des délais de fabrication rédhibitoires.

Considérant ces difficultés, une technique de croissance dite rapide a été mise au point pour les matériaux de grande dimension. Le principe est de faire croître le cristal de KDP à partir d'une solution de sel de KDP en sur-saturation. La vitesse de croissance est alors de cinquante fois supérieure à celle de la technique conventionnelle, pouvant atteindre jusqu'à 50 mm/jour. Les premiers travaux sur la croissance rapide des cristaux de KDP ont été initiés dans les années 1980, lors de la construction du laser Nova par le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) [66]. A l'époque, les dimensions des cristaux de KDP devaient atteindre $27 \times 27 \text{ cm}^2$. Cette technique fut ensuite améliorée dans les années 1990, pour la construction du NIF et du LMJ [65, 67, 68]. En effet, les premiers procédés de croissance rapide étaient très instables à cause de la nucléation spontanée dans la solution de départ, lorsque celle-ci est en très haute sur-saturation (ces très hautes concentrations sont requises pour les vitesses de croissance les plus rapides) [69].

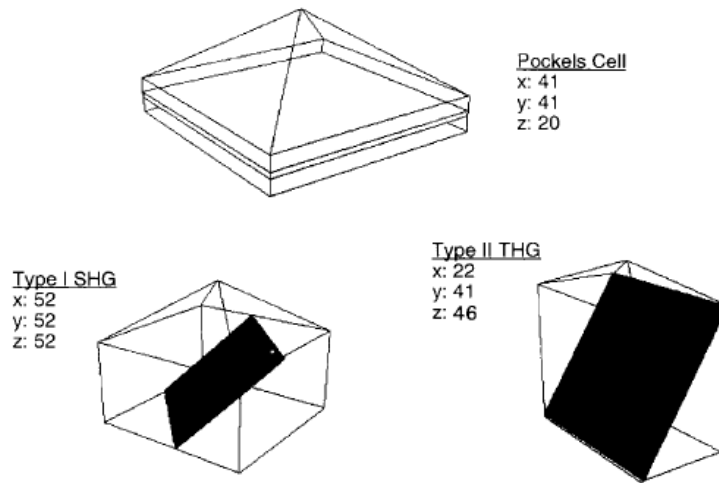


FIG. 4.2 – Tailles minimales des cristaux de KDP requises (en cm) pour obtenir les cellules de Pockels et les plaques de génération de second et troisième harmoniques pour le projet NIF [65].

4.2.2 Identification des défauts présents dans le KDP

Les défauts présents dans le KDP sont connus pour jouer le rôle de centre précurseur de l'endommagement laser. Leur étude est donc fondamentale pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'endommagement laser. L'un des principaux désavantages du KDP croissance rapide est qu'il possède une forte hétérogénéité, tant du point de vue de sa structure cristallographique, que de ses défauts [70]. Cependant, malgré le nombre d'études sur le sujet, aucune expérience n'a pu mettre en évidence une corrélation directe entre ces inhomogénéités et l'endommagement laser.

4.2.2.1 Les défauts macroscopiques

La première classe de défaut soupçonnée d'être à l'origine de l'endommagement laser est celle des défauts de croissance. En effet, des études sur la propagation d'un faisceau laser dans un cristal de KDP ont mis en évidence des distortions causées par des variations locales de l'indice de réfraction [71]. Ces variations sont induites en particulier par des dislocations [65], conduisant à la création de secteurs présentant des propriétés différentes. Nous verrons plus tard dans ce chapitre une illustration de ce phénomène (voir la partie 4.3). De plus, le KDP croissance rapide croît suivant deux directions différentes en même temps, le cristal comporte donc, contrairement à un KDP dit croissance "classique", deux secteurs de croissance, l'un pyramidal suivant le plan [101] et l'autre prismatique suivant le plan [100].

les frontières de croissance

Les cristaux de KDP obtenus par le procédé de croissance rapide contiennent donc des frontières de croissance qui les fragilisent. Ceci peut avoir une influence sur les performances de tenue au flux laser comme le montre en particulier Yan *et al.* [72]. Ces travaux ont montré à 355 nm au niveau de la frontière une diminution de moitié du seuil d'endommagement laser par rapport à la valeur mesurée ailleurs dans le volume du matériau. En effet, les frontières de croissance peuvent être à l'origine d'une fragilisation locale plus importante que dans le reste du matériau, induite par des contraintes mécaniques [71, 73]. On peut aussi envisager une augmentation du champ électrique, induite par une variation locale de l'indice de réfraction [1].

Le schéma de la figure 4.3 illustre les deux types de défauts macroscopiques que nous pouvons rencontrer dans un cristal à croissance rapide.

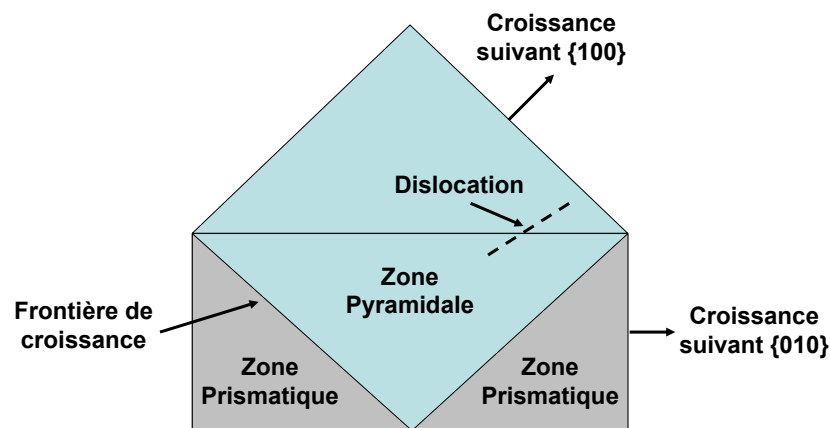


FIG. 4.3 – Représentation de la croissance polysectorielle du KDP obtenu par croissance rapide.

les dislocations

Woods *et al.* ont montré une faible corrélation entre la présence d'objets de taille micrométrique révélés par diffusion et l'endommagement laser dans le KDP [74]. Ces centres diffusants ont deux origines principales [75]. La première est la présence de contaminants (métalliques ou organiques) dans la solution de croissance. La seconde est la formation de dislocations et la présence d'inclusions liquides dans le volume du matériau dues à l'utilisation d'une solution sur-saturée en sel de KDP (voir figure 4.4). L'étude de Woods *et al.*

a aussi mis en évidence qu'une réduction du nombre de défauts diffusants par filtrage de la solution de croissance n'a pas d'influence significative sur le seuil d'endommagement laser. L'ensemble de leurs résultats permet de conclure que les centres diffusants ne sont pas la cause principale de l'endommagement laser dans le volume du KDP. L'optimisation du procédé de croissance rapide, du point de vue de l'endommagement laser, doit cependant comporter l'élimination de ces centres diffusants.

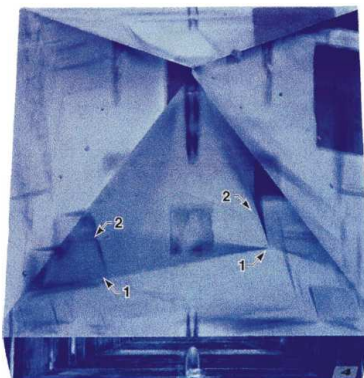


FIG. 4.4 – Image d'un cristal de KDP de $45 \times 45 \text{ cm}^2$ de section dopé avec un composant organique. On peut aisément distinguer les inhomogénéités macroscopiques induites par le procédé de croissance rapide [67].

4.2.2.2 Les défauts sub-microscopiques

Malgré un filtrage continu de la solution durant la croissance des cristaux [68], la contamination du KDP par des impuretés métalliques demeure inévitable. En effet, des mesures physico-chimiques réalisées par spectrométrie de masse à source plasma² (ICP-MS) ont révélé la présence de traces de métaux tels que Fe, Cr, Al et Si, avec une concentration de l'ordre de quelques ppm [72, 76, 77, 78].

Une partie de ces impuretés provient de la dissolution de la cuve dans la solution de croissance, comme le montre l'étude menée par Zaitseva *et al.* [67]. La figure 4.5 montre la dissolution de certains des éléments composants la cuve de croissance de type "51 glass crystallizer" tel que le bore, le silicium, l'aluminium et le fer, en fonction du temps et de la température. Zaitseva *et al.* ont observé une forte dissolution du silicium, du bore et de l'aluminium, celle du fer restant très faible même à haute température. Le silicium est

²L'ICP-MS, pour "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer", est basée sur l'ionisation, par un plasma d'argon, des éléments qui composent l'échantillon d'intérêt. Les ions ainsi générés sont ensuite analysés par spectroscopie de masse. Ce procédé ne s'applique ici qu'au sel de KDP de départ et à la solution qui sert à la croissance du cristal.

principalement incorporé dans le secteur pyramidal, au contraire de l'aluminium qui se trouve en concentration importante dans le secteur prismatique. La forte dissolution du bore quand à elle ne constitue pas un problème puisque cet élément n'est pas absorbé par le cristal durant sa croissance, au même titre que le calcium, le magnésium et le sodium [68]. En ce qui concerne le fer et le chrome, la majeure partie de la contamination provient de la solution de départ [70].

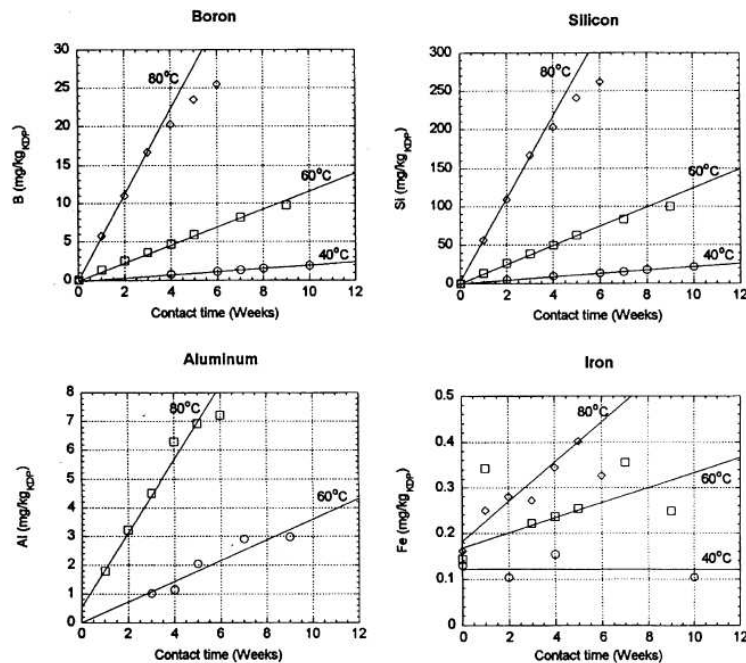


FIG. 4.5 – Mesure de la dissolution de certains des éléments composants la cuve de croissance de type "51 glass crystallizer" (bore, silicium, aluminium et fer), en fonction du temps et de la température [67].

Enfin, certaines impuretés peuvent être introduites volontairement, pour modifier les propriétés optiques des cristaux, ou contrôler les paramètres de croissance du KDP, notamment la vitesse de croissance du secteur prismatique par rapport au secteur pyramidal [65].

Des études par spectrométrie de masse à ionisation secondaire³ (SIMS) ont montré que ces impuretés se trouvent principalement dans le secteur prismatique. La concentration de ces impuretés peut être 10 à 100 fois supérieure dans le secteur prismatique [67], mis à part le rubidium qui a une distribution presque identique dans tout le cristal. Ces observations sont en accord avec des mesures d'absorption optique à 250 nm qui montrent que

³Le SIMS, pour Secondary Ion Mass Spectrometry, est un procédé d'analyse de surface basé le bombardement de la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions, afin de ioniser les éléments qui la composent. Les ions créés sont ensuite analysés par un spectromètre de masse.

l'absorption moyenne du secteur prismatique est beaucoup plus importante que celle du secteur pyramidal, comme nous le montre la figure 4.6 [70, 72]. Nous verrons plus loin que des mesures d'absorption effectuées par microscopie photothermique à 351 nm ont aussi permis de faire cette corrélation (voir la partie 4.3).

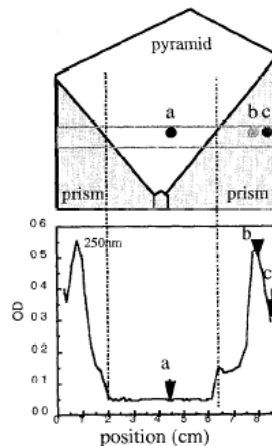


FIG. 4.6 – Variation de l'absorption optique à 250 nm en fonction de la position dans le cristal de KDP [72].

Malgré cette différence d'absorption, jusqu'à maintenant aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les seuils d'endommagement laser mesurés dans les secteurs pyramidal et prismatique ⁴ [72, 80, 81]. Ces résultats suggèrent que la concentration en impuretés métalliques n'est pas un paramètre prédominant dans le processus d'endommagement laser. Une hypothèse est que les impuretés à l'état atomique n'ont aucune influence sur le phénomène d'endommagement laser, et que seuls des clusters de ces impuretés pourraient jouer le rôle de centres précurseurs. Dans cette hypothèse, Runkel *et al.* proposent que des clusters de FePO_4 pourraient être responsables de l'initiation de l'endommagement laser [80]. Ces clusters auraient une distribution uniforme dans le cristal, quelque soit le secteur de croissance. Cette hypothèse des clusters a également été proposée par Graces *et al.*, en comparant d'une part l'absorption autour de 270 nm d'un KDP dopé avec 5 ppm de fer à celle d'un cristal non dopé, et d'autre part leur spectre de résonance électronique paramagnétique [82]. Ils ont suggéré qu'une partie significative du fer incorporé dans le KDP est présente sous la forme $(\text{FeO}_4)^{2-}$ en se substituant aux ions $(\text{PO}_4)^{2-}$.

Une autre façon d'observer les différences de concentration en impuretés entre le secteur pyramidal et le secteur prismatique est de faire croître des cristaux de KDP dopés avec

⁴Endert *et al.* ont constaté que la présence d'impuretés métalliques fait baisser le seuil d'endommagement laser. Cependant, les cristaux de KDP testés lors de cette étude étaient fabriqués sans filtrage continu de la solution de croissance, il en résultait une concentration en impuretés métalliques bien supérieure à ce que l'on connaît aujourd'hui [79].

des composants organiques ou métalliques. Sur la figure 4.7, on peut voir distinctement les deux secteurs de croissance d'un cristal de KDP dopé avec 5 ppm de chrome. Le secteur prismatique, riche en chrome, est translucide, alors que le secteur pyramidal reste transparent.



FIG. 4.7 – Cristal de KDP de $12 \times 12 \text{ cm}^2$ de section, dont la solution de départ a été dopée avec 5 ppm de chrome. [67].

Des études ont aussi été menées sur l'impact d'une contamination organique sur la valeur du seuil d'endommagement laser. En particulier, Runkel *et al.* ont montré que la solution de croissance peut être contaminée par des particules de Teflon provenant de la plateforme de croissance. Cela entraîne une forte diminution du seuil d'endommagement laser qui peut être simplement évitée par un filtrage continu de la solution pendant la croissance du cristal [80]. Nous ne parlerons donc pas de ce type de contamination dans la suite du manuscrit.

4.2.2.3 Les centres colorés

La plupart des centres colorés ont été identifiés par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) ⁵. C'est le cas notamment de $(\text{HPO}_4)^-$, qui est un trou piégé par un ion oxygène adjacent à un hydrogène vacant, et de $(\text{HPO}_4)^0$, qui est un trou partagé par deux ions oxygène [83, 84, 85, 86]. Ces centres colorés ont été créés à très basse température (77 K) après une irradiation aux rayons X, et sont instables à température ambiante. Cependant, après une forte irradiation laser dans l'UV (à 355 nm ou 266 nm) d'un échantillon de KDP, celui-ci présente à température ambiante une absorption dans le domaine spectral 350 - 600 nm. Cette absorption temporaire induite par irradiation laser a été attribuée à la formation de centres colorés $(\text{HPO}_4)^-$ par absorption multi-photonique [87, 88]. Ces résultats ont été renforcés par des expériences de spectroscopie de diffusion Raman [89].

⁵La RPE est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique qui est basée sur le principe de l'effet Zeeman. Cette technique permet de détecter des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire des systèmes ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition, les radicaux, ...

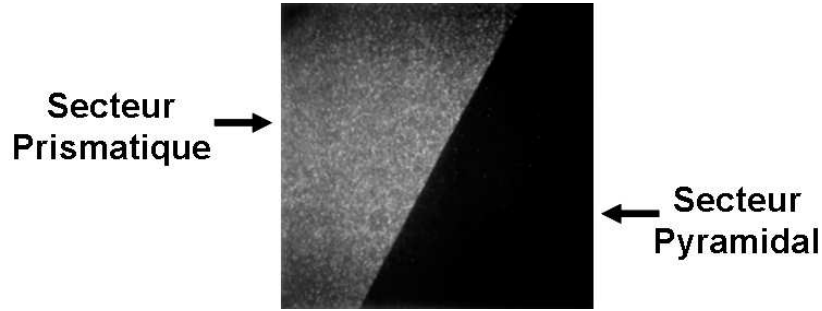


FIG. 4.8 – Image ($1500 \times 1500 \mu\text{m}$) obtenue par microscopie de fluorescence (excitation à 514 nm) d'un échantillon de KDP croissance rapide prélevé à la frontière entre les deux secteurs de croissance [90].

D'autre part, des études de microscopie par fluorescence, aux longueurs d'onde d'irradiation 488 nm et 514 nm , ont montré que des clusters fluorescents sont présents dans le KDP [91]. Comme le montre la figure 4.8, le secteur prismatique contient beaucoup plus de centres fluorescents que le secteur pyramidal. En outre, le nombre de clusters fluorescents varie en fonction du processus et de la vitesse de croissance du cristal. Demos *et al.* suggèrent que ces centres fluorescents sont des centres colorés de type $(\text{HPO}_4)^-$ [90]. Cette hypothèse a pu être vérifiée par des expériences de diffusion Raman [89].

Il a aussi été montré que sous irradiation laser (ici un Nd :YAG impulsif à 355 nm) à basse fluence, le nombre de centres fluorescents temporaires formés diminue continuellement en fonction de la fluence d'exposition et du nombre d'impulsions laser reçues, comme présenté sur la figure 4.9. Cette réduction est attribuée à un changement de la structure électronique des centres colorés, qui serait accompagné par un changement de leurs propriétés optiques [92, 91].

Ces observations sont à mettre en relation avec les expériences de conditionnement du KDP, par pré-irradiation laser à des fluences en dessous du seuil d'endommagement, visant à améliorer la tenue au flux laser du cristal [93]. En effet, Les endommagements dans le KDP sont localisés et discrets, tout comme les centres colorés, et une pré-irradiation par un laser impulsif, à 355 nm , entraîne une diminution importante du nombre de sites endommagés. Il y a donc une corrélation entre l'augmentation de la tenue au flux laser par conditionnement et la diminution du nombre de centres colorés $(\text{HPO}_4)^-$. Cependant aucune expérience directe n'a pu vérifier qu'il existait une relation de cause à effet.

Enfin, Graces *et al.* ont observé la création d'un autre type de centre coloré par absorption à deux photons dans l'UV (ou irradiation aux rayons X), très stable à température ambiante : le centre $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^-$ [94]. Ce centre coloré est formé par la substitution de l'ion phosphore par un ion silicium. La structure électronique de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^-$ étant très proche de

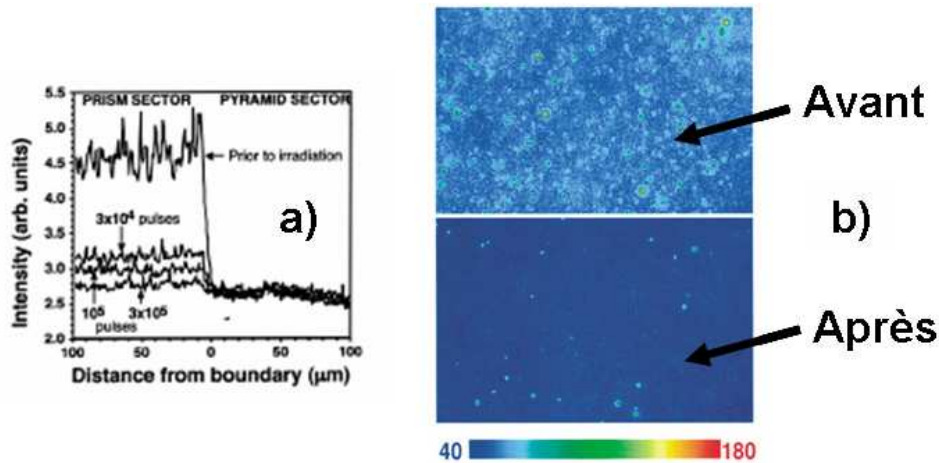


FIG. 4.9 – a) Evolution de l'intensité de fluorescence dans les secteurs prismatique et pyramidal après une irradiation à 1 J.cm^{-2} à 355 nm [91]. b) Images de fluorescence après 1700 tirs à 5 J.cm^{-2} à 355 nm [92].

celle de $(\text{HPO}_4)^-$, ce centre coloré a aussi un domaine spectral d'absorption optique très large, s'étendant de l'UV au visible. $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^-$ pourrait donc être un centre précurseur potentiel de l'endommagement laser dans le KDP.

4.3 Etude de l'endommagement laser dans le KDP avec un faisceau très focalisé

Comme nous avons pu le voir au début de ce chapitre, le KDP obtenu par croissance rapide est un cristal très inhomogène. Il comporte deux secteurs de croissance différents, l'un prismatique où se concentrent la plupart des impuretés métalliques, et l'autre pyramidal dont la teneur en impuretés est beaucoup plus faible. De plus, au sein même d'un secteur de croissance, on trouve des dislocations qui contribuent à rendre le cristal encore plus inhomogène. Nous nous proposons ici d'étudier les inhomogénéités présentes dans des échantillons de KDP tripleurs (taillés pour la génération du troisième harmonique pour les laser Nd :YAG à 355 nm).

Deux études sur l'endommagement laser dans le KDP ont relevé une réduction du seuil d'endommagement laser au niveau des frontières entre deux secteurs de croissance ou de dislocations [72, 73]. Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de l'endommagement laser à 355 nm , nous avons entrepris de mettre en évidence une corrélation entre les mesures d'absorption obtenues par déflexion photothermique dans les différents secteurs et les mesures de tenue au flux correspondantes.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le CEA/Le Ripault, et a fait l'objet d'une publication [95].

4.3.1 Les échantillons

Deux échantillons de KDP tripleur de type II, "KDP#1" et "KDP#2", ont été utilisés pour cette étude. Ils proviennent d'un même cristal fabriqué par la société Saint-Gobain Cristaux et Détecteurs. Il faut noter que ce cristal date de 2000, il ne reflète donc pas le processus de croissance rapide actuel utilisé par cette société. La position dans le cristal du prélèvement des deux échantillons est indiquée dans la figure 4.10.

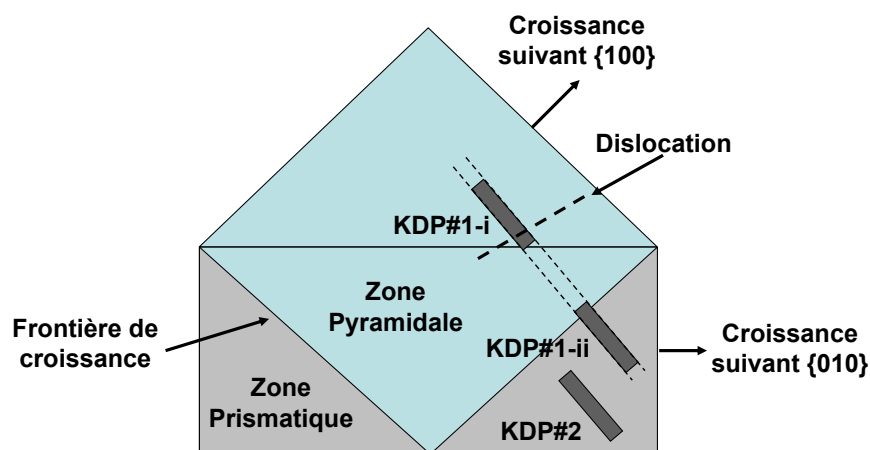


FIG. 4.10 – Localisation dans le cristal des échantillons KDP#1 et KDP#2, utilisés pour l'étude. Pour le KDP#1, il y a deux positions possibles KDP#1-i et KDP#1-ii.

L'échantillon KDP#1 a normalement été prélevé dans le secteur pyramidal à la position KDP#1-i. Cependant, comme nous le verrons par la suite, on ne peut pas totalement exclure que cet échantillon provienne de la position KDP#1-ii, à la frontière entre les secteurs prismatique et pyramidal. L'échantillon KDP#2 a été quand à lui prélevé entièrement dans le secteur prismatique.

4.3.2 Mesures d'absorption par déflexion photothermique

Les cartographies d'absorption par déflexion photothermique ont été réalisées au CEA/Le Ripault, sur le banc expérimental SOCRATE [96]. Ce dispositif est basé sur un laser Exci-

mère émettant à 351 nm avec une fréquence de répétition de 200 Hz et une durée d'impulsion de 12 ns. La taille du faisceau laser focalisé est de $635 \times 305 \mu\text{m}^2$ FWHM (faisceau "top-hat"). Ce banc permet entre autre d'effectuer des mesures d'absorption avec une résolution latérale d'environ $300 \mu\text{m}$ et une profondeur de champ de 3,4 mm (ce qui correspond à la longueur de recouvrement du faisceau sonde avec le faisceau d'irradiation) ⁶.

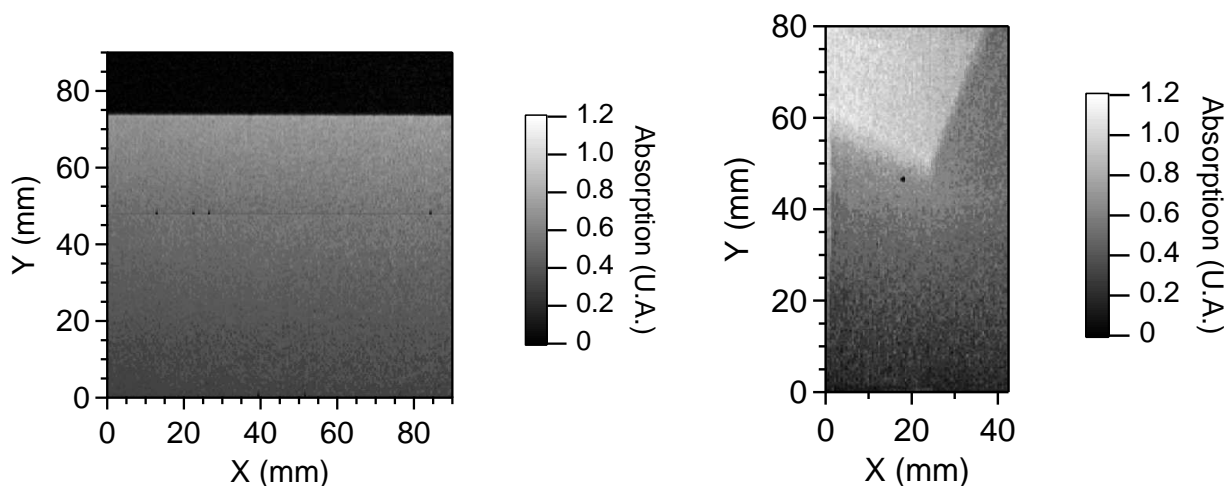


FIG. 4.11 – Cartographies d'absorption mesurées par déflexion photothermique des échantillons KDP#1 (à gauche) et KDP#2 (à droite) obtenues sur le banc SOCRATE à 351 nm, à la fluence d'irradiation 8 J/cm^2 . Les mesures sont données en unité arbitraire (U.A.). La cartographie de KDP#1 est de $90 \times 90 \text{ mm}^2$, celle de KDP#2 est de $42,5 \times 80 \text{ mm}^2$.

La figure 4.11 présente les cartographies d'absorption réalisées sur les échantillons KDP#1 et KDP#2. Ces cartographies montrent clairement de fortes hétérogénéités : les deux échantillons présentent deux régions bien distinctes (l'une étant beaucoup plus absorbante que l'autre), séparées par une frontière bien définie. Cependant, La nature des hétérogénéités n'est pas la même :

- Dans le KDP#1, on observe une transition entre les deux secteurs parfaitement rectiligne. Normalement, l'échantillon KDP#1 a été prélevé entièrement dans le secteur pyramidal (position KDP#1-i, voir la figure 4.10), la frontière entre les secteurs correspond alors à une frontière entre deux secteurs vicinaux. Cependant, la forte différence de niveau d'absorption entre les deux secteurs fait plutôt penser à une frontière de croissance entre le secteur pyramidal (secteur non absorbant) et pris-

⁶Pour plus de précision sur les caractéristiques de SOCRATE, se reporter notamment à la publication de Bertussi *et al.* [96]. Le principe de la mesure d'absorption par déflexion photothermique est expliqué dans le chapitre 2. Nous verrons plus loin que ce banc permet aussi d'effectuer des mesures de tenues au flux à 351 nm

matique (secteur absorbant). Ces doutes sont renforcés par le fait que les niveaux d'absorption du secteur absorbant du KDP#1 sont du même ordre de grandeur que le niveau d'absorption du secteur peu absorbant du KDP#2. Nous ne pouvons donc pas exclure que le KDP#1 ai été prélevé à la position KDP#1-ii, à cheval entre le secteur pyramidal et le secteur prismatique. Cette hypothèse devra être prise en compte lors de l'interprétation des résultats de tenue au flux.

- Dans le KDP#2, nous observons une transition entre les deux secteurs très progressive et non rectiligne. Les forts niveaux mesurés sur tout l'échantillon traduisent la présence d'impuretés métalliques que nous avons évoqué dans la première partie de ce chapitre : il n'y a donc pas de doute sur la localisation du prélèvement du KDP#2. La frontière entre les deux secteurs de cet échantillon est donc bien une frontière entre deux secteurs vicinaux.

Ces remarques sont renforcées par les cartographies de diffraction X (présentées dans la figure 4.12), parfaitement corrélées avec les cartographies d'absorption [97]. Là aussi, nous remarquons une différence nette entre les deux morphologies des frontières de croissance. L'échantillon KDP#1 a une frontière rectiligne, avec un bon contraste de diffraction, tandis que la frontière du KDP#2 est beaucoup moins résolue. Ceci semble indiquer que la nature de ces frontières de croissance n'est pas la même et renforce le doute que nous pouvons avoir quand à la localisation du prélèvement de l'échantillon KDP#1.

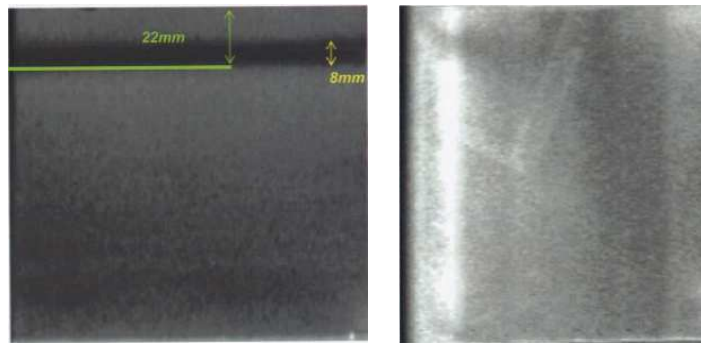


FIG. 4.12 – *Analyse de structure par diffraction X des échantillons KDP#1 et KDP#2. Les mesures ont été réalisées au CEA/Le Ripault [97].*

4.3.3 Mesures de LIDT résolues spatialement

Les mesures de probabilité d'endommagement laser (LIDT) résolues spatialement ont été effectuées à l'Institut Fresnel. Le banc expérimental qui a été utilisé diffère de celui décrit dans le chapitre 2, bien qu'étant basé sur le même principe. Nous avons utilisé un

laser Nd :YAG non injecté émettant à 355 nm, dont les caractéristiques sont :

- Durée d’impulsion : 7 ns,
- Énergie maximale en sortie du laser : 15 mJ,
- Fréquence de répétition : 1-10 Hz.

Le faisceau laser est focalisé par un objectif de microscope qui donne un faisceau focalisé de $9 \mu\text{m}$ à $1/e$. La détection des endommagements s’effectue grâce à un microscope Nomarski placé à l’arrière de l’échantillon. Une description détaillée de ce dispositif est reportée dans les manuscrits de thèse de Gallais [6] et Bertussi [7].

Mesure réalisée à la frontière entre deux secteurs de croissance

Des mesures de tenue au flux en mode 1-on-1, reportées dans la figure 4.13, ont été effectuées dans le secteur transparent et le secteur absorbant de l’échantillon KDP#1. Elles montrent que le seuil d’endommagement laser mesuré dans le secteur absorbant (22 J/cm^2) est supérieur à celui mesuré dans le secteur transparent (14 J/cm^2). Par ailleurs, La probabilité d’endommagement mesurée dans le secteur transparent est toujours significativement supérieure à celle mesurée dans le secteur absorbant. Ce résultat semble indiquer que les impuretés absorbantes détectées par photothermie ne sont pas impliquées en premier lieu dans le processus d’endommagement laser en faisceau très focalisé à 355 nm.

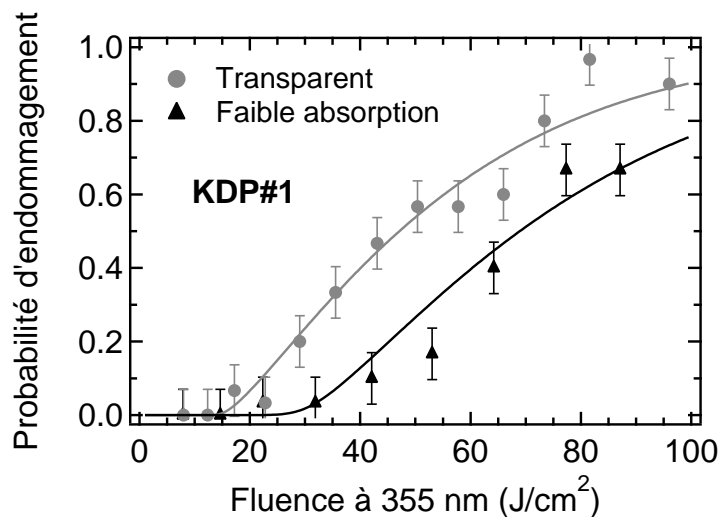


FIG. 4.13 – Mesure de tenue au flux dans les secteurs absorbant et transparent du KDP#1.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de tenue au flux résolues spatialement le long d’une ligne perpendiculaire à la frontière entre les deux secteurs (voir la figure 4.14). Nous avons choisi de tester la résistance du matériau en nous plaçant à la

fluence de consigne de 50 J/cm^2 , où nous avons mesuré le plus gros écart de probabilité d'endommagement entre les deux secteurs (voir figure 4.13). Autour de chaque position x , nous avons testé 40 sites en mode 1-on-1. La précision du positionnement en x est de $\pm 1 \text{ mm}$, le pas suivant x et y est de $300 \text{ }\mu\text{m}$.

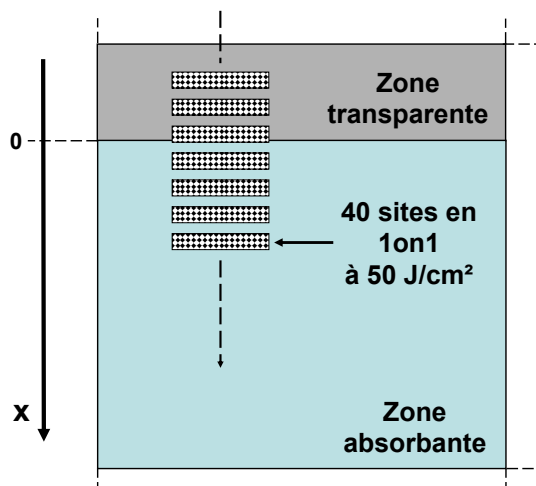


FIG. 4.14 – Schéma de principe de la mesure de probabilité d'endommagement résolue spatialement, effectuée à la frontière entre les secteurs absorbant et transparent du KDP#1. Pour chaque abscisse x , nous avons testés 40 sites en mode 1-on-1 à la fluence de consigne 50 J/cm^2 .

La figure 4.15 compare les évolutions de la probabilité d'endommagement et celle de l'absorption mesurées au même endroit dans les deux secteurs du KDP#1. Les résultats montrent une anti-corrélation entre l'absorption et la probabilité d'endommagement : la tenue au flux dans le secteur absorbant est meilleure (avec une probabilité moyenne d'endommagement de 0,25) que celle mesurée dans le secteur transparent (avec une probabilité moyenne d'endommagement de 0,55). D'autre part, la faible dispersion des probabilités mesurées semble indiquer qu'à notre échelle d'observation, de l'ordre de quelques micromètres (ordre de grandeur du faisceau d'irradiation utilisé pour les tests d'endommagement), les deux secteurs de cet échantillon de KDP sont homogènes.

Dans l'hypothèse où le KDP#1 a été prélevé à la frontière entre le secteur prismatique et le secteur pyramidal, ce résultat montre qu'en faisceau très focalisé la tenue au flux du secteur pyramidal est plus faible que celle du secteur prismatique, ce qui est surprenant étant donné que c'est le secteur prismatique qui contient plus d'impuretés métalliques (voir le début de ce chapitre). De plus, des mesures d'endommagement laser effectuées avec le banc SOCRATE montrent qu'il n'existe pas de différence significative entre les tenues au flux des deux secteurs [98], ce qui est en accord avec la littérature [72, 70, 80, 81]. La taille

du faisceau d'irradiation peut être à l'origine de cette différence entre les résultats décrits ici et ceux présentés dans la littérature. En effet, nous utilisons un faisceau très focalisé de $9 \mu\text{m}$ à $1/e$, alors que toutes les autres études ont été réalisées avec un faisceau de plusieurs centaines de microns. Les volumes d'interaction sont donc différents, et nous ne révélons donc pas les mêmes centres précurseurs.

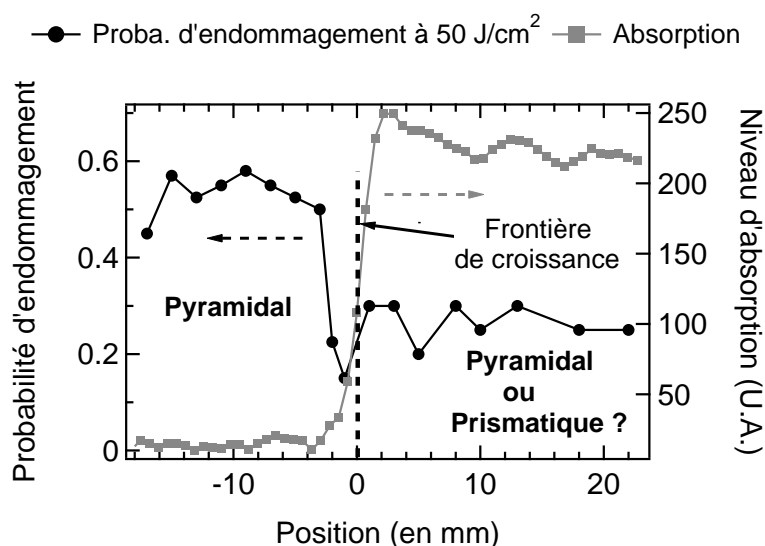


FIG. 4.15 – Profil spatial de probabilité d'endommagement à 50 J/cm^2 , effectué à la frontière entre les secteurs absorbant et transparent du KDP#1. Ces mesures d'endommagement laser sont comparées à l'absorption des zones testées (voir les cartographies de déflexion photothermique présentées précédemment figure 4.12).

Mesures réalisées à la frontière entre deux secteurs vicinaux

Les mesures de tenue au flux laser effectuées sur l'échantillon KDP#2 (voir figure 4.16) ne révèlent pas de différence notable entre le secteur absorbant et le secteur peu absorbant. Là encore, l'absence de toute corrélation entre les niveaux d'absorption et le profil de probabilité d'endommagement ⁷ (voir figure 4.17) renforce l'hypothèse selon laquelle les impuretés absorbantes détectées par déflexion photothermique (avec en faisceau peu focalisé) ne sont pas responsables de l'endommagement laser à 355 nm en faisceau très focalisé.

Notons que du point de vue de la tenue au flux laser, l'échantillon KDP#2 semble être très hétérogène : le profil de probabilité d'endommagement oscille entre 0,15 et 0,45 quel que soit le secteur sondé. Cette hétérogénéité ne se retrouve pas dans les niveaux d'absorption

⁷Ce profil d'endommagement a été mesuré suivant le même principe que précédemment

mesurés avec le faisceau large du banc SOCRATE.

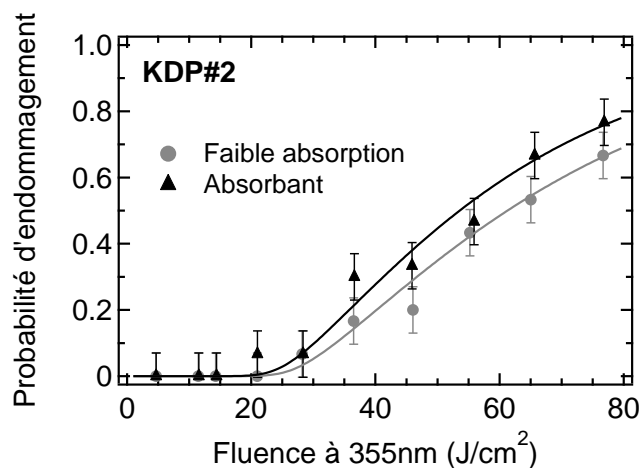


FIG. 4.16 – Mesure de tenue au flux dans les secteurs absorbant et peu absorbant du KDP#2.

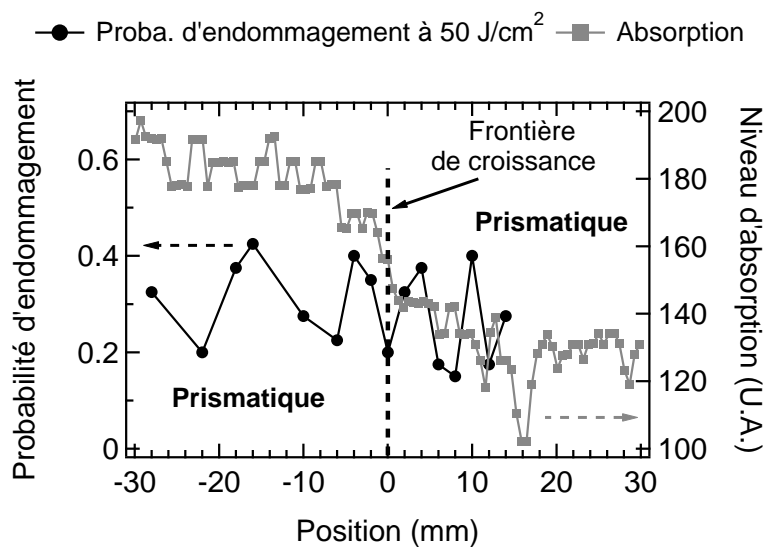


FIG. 4.17 – Profil spatial de probabilité d'endommagement à 50 J/cm^2 , effectué à la frontière entre les secteurs absorbant et peu absorbant du KDP#2. Ces mesures d'endommagement laser sont comparées à l'absorption des zones testées (voir les cartographies de déflexion photothermique présentées précédemment figure 4.12).

4.3.4 Effet de conditionnement laser

Afin de confirmer définitivement notre hypothèse selon la quelle nous ne sommes pas sensibles aux mêmes défauts lors de tests en faisceau large ou très focalisé, il paraît intéressant d'observer l'effet d'un conditionnement laser effectué en faisceau large sur les mesures de tenue au flux obtenues en faisceau très focalisé. ⁸.

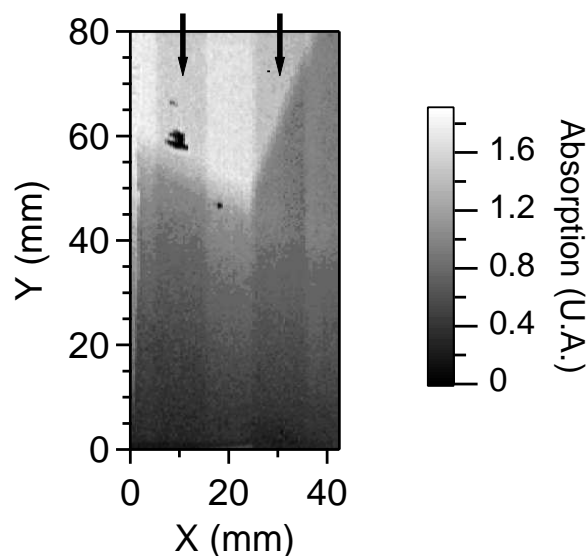


FIG. 4.18 – Cartographie d'absorption de l'échantillon KDP#2 après conditionnement effectuée en faisceau large au CEA / Le Ripault sur le banc SOCRATE (faisceau identique à celui à celui utilisé pour effectuer les cartographies d'absorption). Les flèches montrent les deux bandes verticales ayant été conditionnées : les niveaux d'absorption sont plus faibles.

Pour notre étude, une partie de l'échantillon KDP#2 (deux bandes de $10 \times 80 \text{ mm}^2$ chacune) a été conditionnée au CEA / Le Ripault avec le laser excimère du banc SOCRATE. Ce procédé a consisté à effectuer trois Raster-Scan ⁹ à des fluences croissantes (12, 14 et 15 J/cm^2 pour la première bande, et 5, 10, 12 et 14 J/cm^2 pour la seconde). L'absorption a ensuite été mesurée sur le même banc expérimental par déflexion photothermique, avec le même laser. Il apparaît clairement dans la figure 4.18 que les irradiations lasers successives ont fait baisser significativement l'absorption macroscopique de 10 à 20 % (l'échantillon présente des bandes sombres).

⁸Le conditionnement laser est une étape importante dans la fabrication de composants optiques, notamment lorsqu'ils sont fabriqués à base de KDP. En effet, cette méthode permet d'augmenter le seuil d'endommagement du composant par pré-irradiation à des fluences inférieures au seuil d'endommagement laser initial.

⁹Le mode raster-scan est décrit dans le chapitre 2.

Les mesures de tenue au flux réalisées avec le banc SOCRATE, en faisceau large, montrent que les pré-irradiations ont augmenté significativement le seuil d'endommagement laser [98]. Du point de vue du test de tenue au flux en faisceau large (quelques centaines de microns), il y a donc eu un conditionnement de l'échantillon. Par contre, les tests réalisés sur le dispositif expérimental de l'Institut Fresnel, en faisceau très focalisé, n'ont révélé aucune influence notable des pré-irradiations sur les courbes de probabilité d'endommagement mesurées (voir la figure 4.19). Les seuils d'endommagement laser mesurés restent inchangés et les pentes des courbes sont quasiment identiques. Donc, du point de vue de l'endommagement laser en faisceau très focalisé (quelques microns), le conditionnement n'est pas apparent.

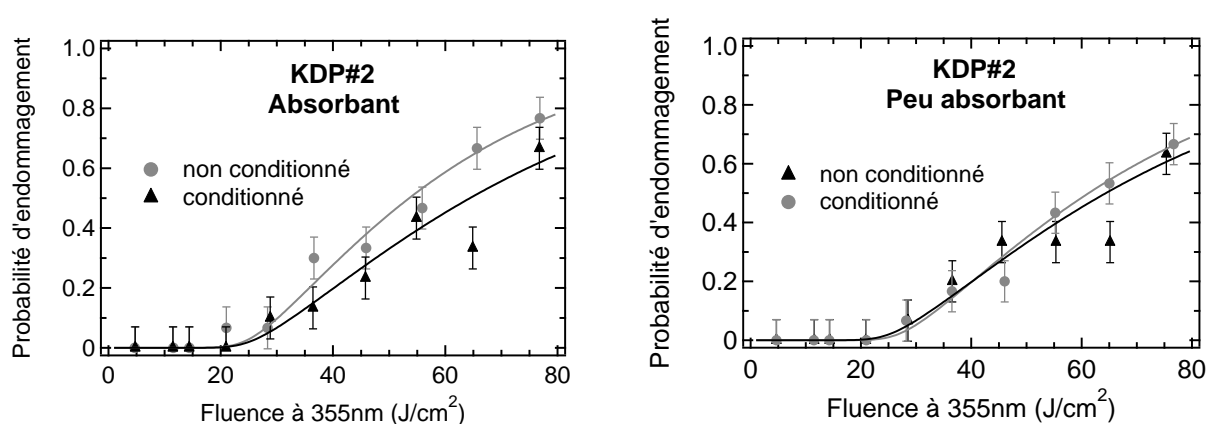


FIG. 4.19 – Courbes de probabilité d'endommagement mesurées en mode 1-on-1 en faisceau très focalisé ($9 \mu\text{m}$ à $1/e$) sur l'échantillon KDP#2 (dans les secteurs absorbant et peu absorbant), avant et après pré-irradiation à 351 nm , avec le laser Excimère du banc SOCRATE. Aucune effet notable n'est visible.

Les centres précurseurs responsables de l'endommagement à 355 nm en faisceau large (quelques centaines de microns) peuvent donc être conditionnés, alors que ceux révélés en faisceau très focalisé ne le sont pas. Cette différence de comportement discrimine une fois de plus deux types de centres précurseurs.

4.3.5 Conclusion partielle

Dans cette partie nous avons observé que les mesures de tenue au flux sont en contradiction avec les mesures de déflexion photothermique. Ces différences sont imputées à la taille des faisceaux d'irradiation qui révéleraient des populations de centres précurseurs différentes. Ces observations sont à vérifier au sein d'un même dispositif. Nous pourrions ainsi effectuer une étude multi-échelle de l'endommagement laser en nous affranchissant de

tout problème de métrologie inhérent à l'utilisation de plusieurs bancs de mesure.

4.4 Etude multi-échelle de l'endommagement laser dans le KDP

4.4.1 Contexte

Lors de l'étude décrite précédemment sur l'endommagement laser en faisceau très focalisé (voir paragraphe 4.3), nous avons comparé les courbes d'endommagements laser obtenues avec le dispositif expérimental de l'Institut Fresnel et celui du CEA / Le Ripault (banc SOCRATE). Comme nous avons pu le voir plus haut, la principale différence entre ces deux dispositifs est la taille et le profil spatial du faisceau d'irradiation, puisque le banc de l'Institut Fresnel utilisait un faisceau Gaussien très focalisé ($9 \mu\text{m}$ à $1/e$), alors que le banc SOCRATE dispose d'un faisceau top-hat peu focalisé ($635 \times 305 \mu\text{m}^2$ FWHM). Dans la figure 4.20, nous comparons les courbes expérimentales mesurées dans la partie absorbante du KDP#1 par les deux bancs. Les durées d'impulsions des deux laser utilisés étant différentes ($\tau = 6 \text{ ns}$ pour le banc de l'Institut Fresnel et $\tau = 12 \text{ ns}$ pour le banc SOCRATE), les fluences des courbes de probabilité ont été réajustées suivant la loi empirique en $\sqrt{\tau}$ [99, 100] afin de pouvoir les comparer correctement.

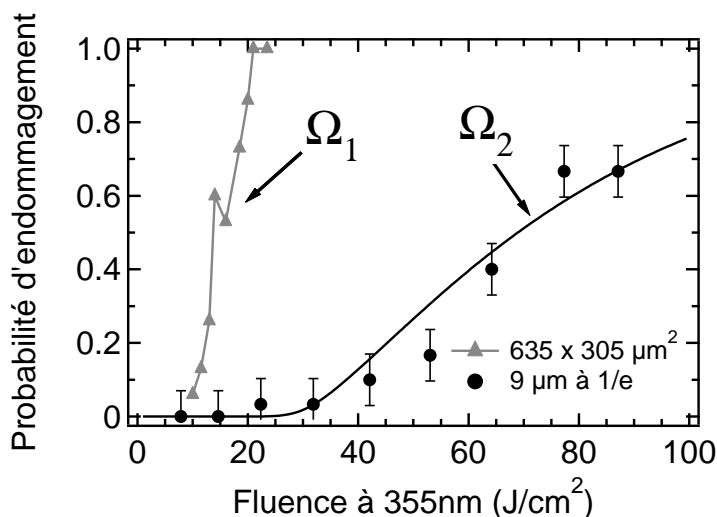


FIG. 4.20 – Courbes de probabilité d'endommagement laser mesurées dans le secteur absorbant du KDP#1 (voir paragraphe 4.3) par le dispositif expérimental de l'Institut Fresnel (355nm, 6 ns, faisceau Gaussien de $9 \mu\text{m}$ à $1/e$) et celui du CEA / Le Ripault (banc SOCRATE : 351 nm, 12 ns, faisceau top-hat de $635 \times 305 \mu\text{m}^2$ FWHM).

Nous voyons qu'il y a une différence claire entre les deux courbes, autant du point de vue du seuil d'endommagement que de la densité des centres précurseurs ayant initié ces endommagements. En effet, avec le faisceau laser peu focalisé, le seuil d'endommagement laser du KDP est inférieur à 10 J/cm^2 , alors que pour le faisceau très focalisé le seuil d'endommagement est proche de 20 J/cm^2 . Les densités des centres précurseurs déduites sont respectivement de 10^3 cm^{-3} dans le cas du faisceau peu focalisé et de 10^7 cm^{-3} dans le cas du faisceau très focalisé. Il existe donc un rapport 10^4 entre les deux densités mesurées. Les différences importantes qu'il existe entre ces deux courbes de probabilité d'endommagement laser pourraient s'expliquer par l'existence de deux populations différentes de centres précurseurs dans la partie absorbante du KDP. L'une, révélée en faisceau peu focalisé, a une faible densité et un faible seuil d'endommagement, alors que l'autre, révélée en faisceau très focalisé, a une forte densité et un seuil d'endommagement laser élevé. Appelons ces deux populations respectivement Ω_1 et Ω_2 . En se plaçant sous cette hypothèse (voir figure 4.21), la différence de tenue au flux pourrait s'expliquer par le fait que lorsque nous effectuons un test de tenue au flux laser avec un faisceau très focalisé, nous ne serions pas sensible aux centres précurseurs Ω_1 , défauts les plus pénalisants du point de vue du seuil d'endommagement laser fonctionnel du KDP.

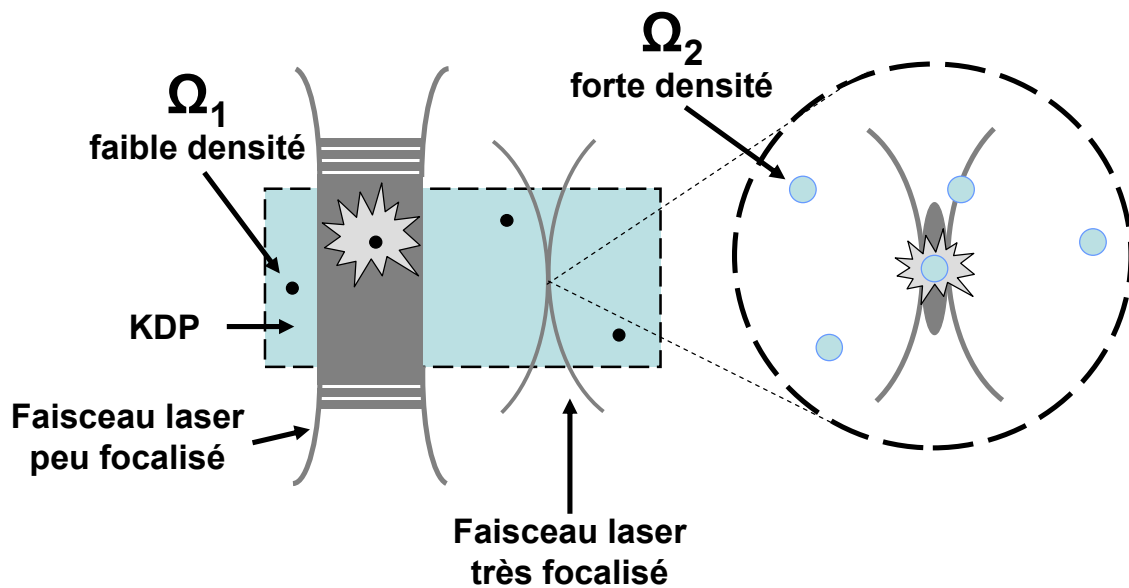


FIG. 4.21 – Hypothèse de l'existence de deux types de centres précurseurs Ω_1 et Ω_2 dans le volume du KDP, affectés de densités très différentes.

Les courbes de probabilité d'endommagement exposées dans la figure 4.20 ont été obtenues avec des bancs expérimentaux différents : la méthode de détection des endommagements n'est pas la même et les sources lasers sont différentes (Nd :YAG et Excimère).

Malgré toutes les précautions que l'on pourrait prendre, la pertinence de la comparaison que nous venons d'effectuer demeure discutable. Afin de nous affranchir de tout problème de métrologie inhérente à l'utilisation de plusieurs dispositifs expérimentaux, il apparaît alors nécessaire, pour aller plus loin dans cette étude, d'effectuer toutes les mesures de tenue au flux laser sur un même dispositif expérimental donnant accès à plusieurs tailles de faisceau (typiquement dans une gamme allant du sub-millimétrique au micrométrique). L'utilisation d'un banc unique nous permettra de plus de discuter des résultats non seulement d'un point de vue qualitatif mais également quantitatif.

4.4.2 Restriction d'une étude statistique "classique" de l'endommagement laser en faisceau très focalisé

En mode 1-on-1

Les travaux de Bertussi ont montré qu'il est possible de discriminer plusieurs types de centres précurseurs en utilisant un faisceau d'irradiation très focalisé (voir figure 4.22), du moment qu'ils ont des densités du même ordre de grandeur ¹⁰, entre 10^6 et 10^7 cm^{-3} [19,7]. Cette discrimination devient donc problématique dans notre cas, où l'on se trouve en pré-

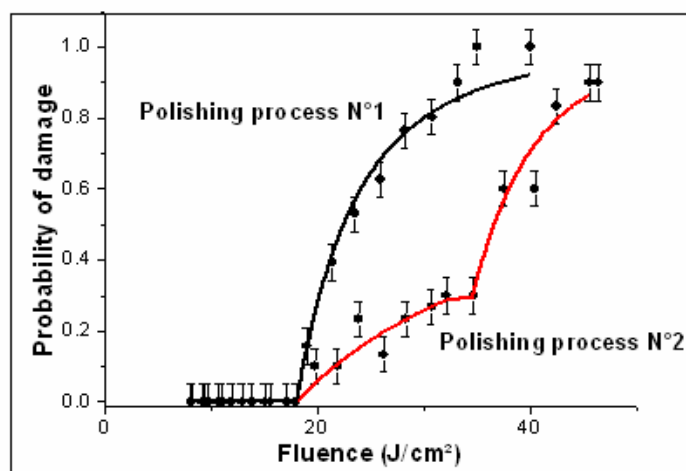


FIG. 4.22 – Discrimination de deux types de défauts à la surface d'échantillons de silice, à 355 nm [19]. La taille du faisceau d'irradiation est de $9 \mu\text{m}$ à $1/e$ et les densités des centres précurseurs sont de l'ordre de 10^6 à 10^7 cm^{-3} .

sence de populations dont les densité s'étalent sur une large gamme allant de 10^3 (ce qui

¹⁰Le banc expérimental d'endommagement laser utilisé par Bertussi est exactement le même que celui que nous avons utilisé jusqu'à présent.

est très faible) à 10^7 cm^{-3} . En effet, pour pouvoir accéder aux densités les plus faibles, il faudrait utiliser un faisceau peu focalisé (de l'ordre de quelques centaines de microns à $1/e$) de façon à augmenter le volume d'irradiation pour augmenter la probabilité d'intercepter ces défauts ¹¹. Malheureusement, La source laser dont nous disposons jusque là ne délivrant que 15 mJ à 355 nm, la fluence maximale accessible était alors beaucoup trop faible pour créer des endommagements dans le KDP.

Puisque techniquement nous ne pouvions pas augmenter la taille du faisceau d'irradiation pour détecter les défauts en faible densité, nous avons voulu contourner le problème en agissant sur un autre paramètre expérimental. En théorie, même avec un faisceau très focalisé, nous devrions être capable de détecter les densités de précurseurs très faible en augmentant l'échantillonnage du test. On se heurte alors à un paramètre important qui limite le nombre de sites que l'on peut irradier, qui est la distance entre deux sites irradiés voisins [28]. En effet, lors de l'endommagement d'un site, il se crée des contraintes mécaniques dans le matériau qui se propagent bien au-delà de l'endommagement visible par microscopie ¹². Si la distance entre deux proches voisins est trop faible, le test du second sera influencé par le tir précédent. Les tests ne sont alors plus indépendants les uns des autres. En faisceau très focalisé, cette distance est en général supérieure à $300 \mu\text{m}$. Nous voyons donc de ce fait que la plus grande partie de l'échantillon testé reste non irradié, ce qui diminue fortement la probabilité d'intercepter avec un faisceau très focalisé les centres précurseurs en très faible densité.

De plus, un échantillonnage très important des mesures n'est pas possible expérimentalement dans la plupart des cas, à cause tout simplement du manque de place sur les échantillons.

En mode Raster-Scan

Un moyen efficace pour détecter les centres précurseurs Ω_1 serait d'utiliser le mode Raster-Scan (voir le chapitre 2). Ce mode permet en effet d'irradier le plus uniformément possible un échantillon par recouvrement de faisceau. Il suffit alors de compter le nombre d'endommagements ayant eu lieu à une fluence donnée. On est donc sûr d'intercepter les défauts Ω_1 . Bien que cette méthode de test de tenue au flux laser soit adaptée, et largement utilisée, pour les études fonctionnelles des composants [101], elle peut comporter certains désavantages :

- Le recouvrement de faisceau peut modifier le seuil d'endommagement laser de certains matériaux. En effet, le recouvrement de faisceau est le cas extrême où la distance

¹¹voir le paragraphe 3.2.4 traitant de l'effet de la taille du spot d'irradiation dans le cas du modèle statistique Gaussien

¹²Dans le cas d'endommagement en surface, nous devons prendre en compte les projections de matières inévitables qui se déposent sur la surface de l'échantillon dans un périmètre bien plus grand que la taille de l'endommagement lui-même.

entre deux sites irradiés est très faible, les sites testés ne sont plus indépendants les uns des autres. On peut alors imaginer notamment dans le cas du KDP un effet de conditionnement de site à site, ou lors d'un endommagement une fragilisation mécanique des sites voisins.

- La mesure Raster-Scan nous renseigne sur l'évolution de la densité d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation, quelque soit le type de centre précurseur qui a initié ces endommagements. Cette méthode permet donc difficilement de discriminer plusieurs sortes de centres précurseurs, surtout pour les seuils d'endommagement voisins.

4.4.3 Etude multi-échelle du KDP en mode 1-on-1

Afin de détecter les défauts Ω_1 et Ω_2 du KDP, il nous est donc apparu nécessaire d'utiliser le mode 1-on-1 en faisant varier la taille du faisceau d'irradiation, c'est ce que nous appelons ici l'étude multi-échelle du KDP en mode 1-on-1. Pour cela, nous avons mis en place un nouveau dispositif d'endommagement laser basé sur une source laser beaucoup plus puissante que celle utilisée jusqu'alors. Il s'agit d'un laser Nd :YAG délivrant une énergie de 1,2 J à 1064 nm (en mode injecté) à une fréquence de 10 Hz, avec une durée d'impulsion de 12 ns ¹³. Un dispositif de doublage et triplage de fréquence inclus au laser permet d'accéder aux longueurs d'onde respectives 532 nm et 355 nm. Nous avons donc la possibilité avec ce nouveau laser de faire varier deux paramètres expérimentaux :

- la taille du faisceau d'irradiation. Grâce à cette puissance d'émission élevée, il est possible de faire varier la taille du faisceau d'irradiation de quelques microns (faisceau très focalisé) à quelques centaines de microns (faisceau peu focalisé) ;
- La longueur d'onde du faisceau d'irradiation : 1064 nm, 532 nm et 355 nm.

L'étude présentée ici a été réalisée sur un échantillon de KDP "Z-cut" (c'est à dire taillé pour être utilisé comme cellule de Pockels) de $50 \times 50 \times 10 \text{ mm}^3$, l'échantillon provenant d'un cristal à croissance rapide.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Le même échantillon a été utilisé pour toutes les mesures de tenue au flux ;
- La variation de la taille du faisceau d'irradiation se fait par changement de la lentille de focalisation (les lentilles sont de type plan-convexe). Nous avons utilisé essentiellement trois focales : 3 m (pour le faisceau 355 nm), 1 m (aux trois longueurs d'onde) et 35 mm (aux trois longueurs d'onde) ¹⁴ ;

¹³Pour plus de précisions sur les caractéristiques de ce laser, se reporter au chapitre 2

¹⁴Les valeurs des tailles de faisceaux utilisés dans le cadre cette étude sont celles des waists équivalents

- L'échantillon est irradié en incidence normale ;
- Les tests de tenue au flux ont été effectués en mode 1-on-1 ;
- Pour les mesures de tenue au flux en faisceau très focalisé, nous avons testé 30 sites par fluence (ce qui donne une incertitude de 7 % sur les mesures de probabilité), pour un minimum de 10 fluences ;
- En faisceau peu focalisé, par soucis d'économie de place sur l'échantillon, nous n'avons testé que 20 sites par fluence, ce qui est le minimum requis pour garder une incertitude raisonnable sur les mesures statistiques : environ 11 %.

Endommagement laser à 355 nm

La figure 4.23 nous présente les mesures obtenues avec les deux tailles de spot, 18 et 450 μm à $1/e$ [102]. Ces courbes ont été ajustées grâce au modèle statistique Gaussien présenté dans le chapitre 3, le tableau 4.1 résume les valeurs des paramètres utilisés pour les ajustements.

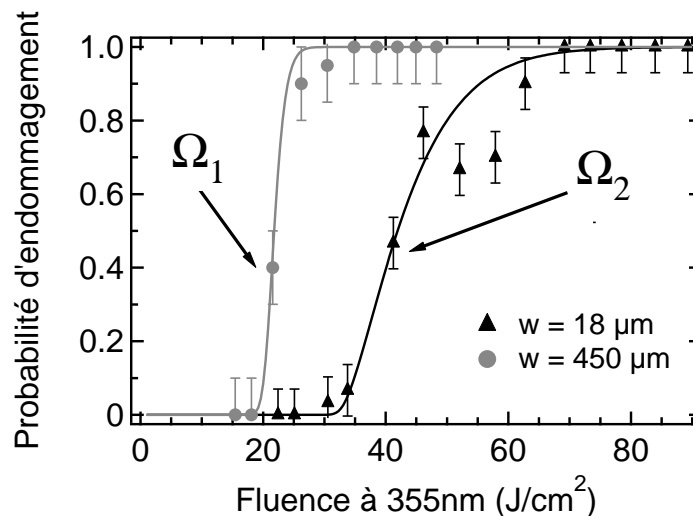


FIG. 4.23 – Courbes de probabilité d'endommagement laser mesurées dans l'échantillon de KDP "Z-cut" (cellule de Pockels) à 355 nm en 1-on-1. Les mesures ont été effectuées avec deux tailles de spot, 18 μm et 450 μm à $1/e$.

(voir le chapitre 2)

Centres précurseurs	Waist (μm à $1/e$)	Seuil (J/cm^2)	Densité (cm^{-3})
Ω_1	450	18	$8 \cdot 10^2$
Ω_2	18	30	$1,5 \cdot 10^7$

TAB. 4.1 – Paramètres d’ajustement du modèle Gaussien pour les mesures expérimentales effectués à 355 nm, avec les tailles de spot de 18 μm et 450 μm à $1/e$ (voir figure 4.23).

Nous remarquons une différence significative entre les deux courbes de probabilité. Le test de tenue au flux en faisceau large (450 μm à $1/e$) nous donne un seuil d’endommagement de 18 J/cm^2 et une densité de centres précurseurs de 800 cm^{-3} . Le test de tenue au flux effectué en faisceau très focalisé (18 μm à $1/e$) nous donne quand à lui un seuil de 30 J/cm^2 et une densité de centres précurseurs de $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Nous avons là une mise en évidence claire de la présence de deux sortes de centres précurseurs dans le volume du KDP. C’est une confirmation de ce que l’on avait observé en comparant les mesures effectuées sur les deux bancs expérimentaux évoqués plus haut dans le paragraphe 4.4.1. Il est intéressant de noter que les centres précurseurs révélés ici ont des seuils d’endommagement et des densités comparables à ceux trouvés dans ce paragraphe, avec un rapport d’environ $2 \cdot 10^4$ entre les deux densités ; nous avons trouvé précédemment 10^4 (voir figure 4.20). Les centres précurseurs révélés ici et dans le paragraphe 4.4.1 sont donc sûrement de même nature. Nous appellerons donc ici aussi Ω_1 les défauts présents en faible densité et Ω_2 ceux présents en forte densité.

Pour confirmer la mise en évidence de deux types de centre précurseur par changement de taille du faisceau d’irradiation, nous avons effectué un test d’endommagement laser avec un faisceau de taille intermédiaire, 167 μm à $1/e$. Le résultat est reporté dans la figure 4.24. La courbe de probabilité présente une rupture de pente, ce qui montre que l’on intercepte deux sortes de centres précurseurs. L’ajustement des points expérimentaux a été effectué en prenant les paramètres d’ajustement (avec le modèle Gaussien) de Ω_1 et Ω_2 . La partie de la courbe se trouvant vers les basses fluences (entre 10 et 30 J/cm^2) correspond aux défauts de type Ω_1 , tandis que la partie de la courbe se trouvant vers les hautes fluences (entre 30 et 60 J/cm^2) correspond aux défauts de type Ω_2 . Avec ce faisceau de taille intermédiaire, nous arrivons à intercepter et donc à détecter en même temps les deux sortes de centres précurseurs Ω_1 et Ω_2 .

Maintenant que nous avons mis en évidence clairement la présence de deux sortes de centres précurseurs dans le KDP à 355 nm, il apparaît intéressant de mener la même étude à 532 nm et 1064 nm [103]. Ces deux longueurs d’onde sont en effet également présentes dans les chaînes laser de type Nd :YAG et dans la Ligne d’Intégration Laser du Laser MégaJoule. La question qui se pose ici est de savoir si les mêmes centres précurseurs identifiés à 355 nm jouent un rôle dans la tenue au flux du KDP aux deux autres longueurs d’onde. Dans tous les cas, cette étude nous donnera des renseignements sur les mécanismes de l’endommagement laser du KDP.

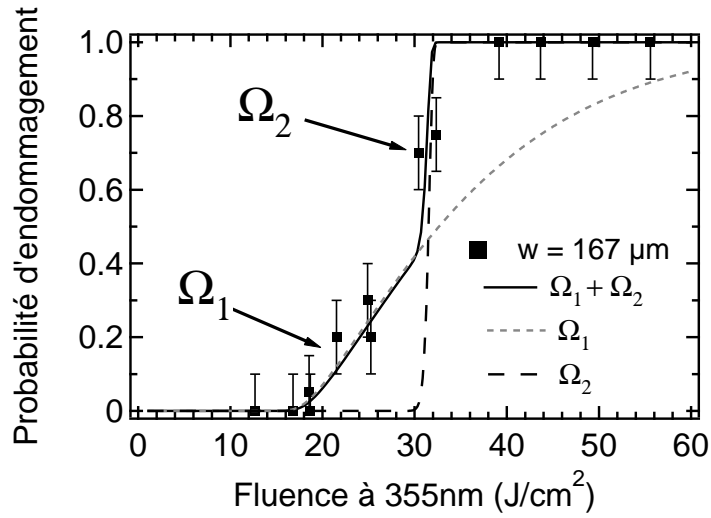


FIG. 4.24 – Courbe de probabilité d'endommagement laser mesurée dans l'échantillon de KDP "Z-cut" à 355 nm en 1-on-1. Les mesures ont été effectuées avec une taille de spot intermédiaire de 167 μm à 1/e. L'ajustement des points expérimentaux a été effectué en prenant les paramètres (du modèle Gaussien) de Ω_1 et Ω_2 (voir tableau 4.1).

Endommagement laser à 532 nm

La figure 4.25 nous présente les mesures obtenues avec les deux tailles de spot, 22 et 220 μm à 1/e. Le tableau 4.2 résume les valeurs des paramètres utilisés pour les ajustements des points expérimentaux.

A 532 nm, nous observons un comportement similaire à celui décrit à 355 nm. En effet une différence claire apparaît entre les deux courbes d'endommagement, avec deux seuils d'endommagement bien distincts. Là aussi, nous observons deux types de centres précurseurs, l'un avec un seuil d'endommagement bas est présent en faible densité, nous l'appellerons Ω'_1 , et l'autre avec un seuil plus haut est présent en forte densité, nous l'appellerons Ω'_2 . La question qui se pose ici est de savoir si les défauts Ω'_1 et Ω'_2 sont respectivement les mêmes que Ω_1 et Ω_2 . Nous tenterons d'apporter des éléments de réponse un peu plus loin dans le manuscrit.

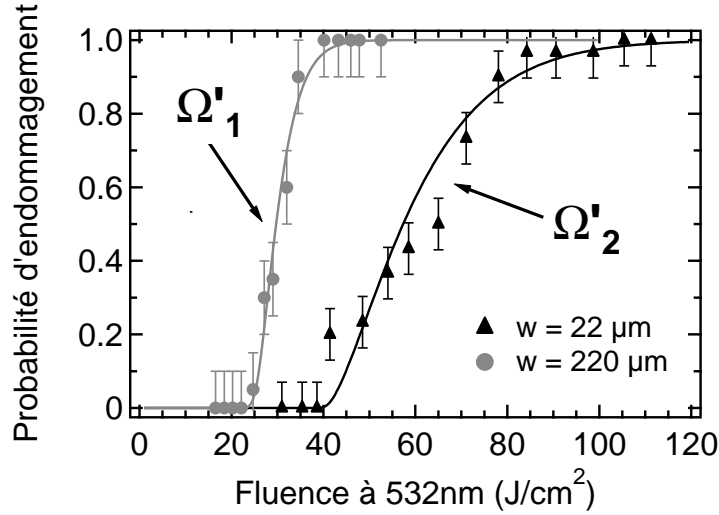


FIG. 4.25 – Courbes de probabilité d'endommagement laser mesurées dans l'échantillon de KDP "Z-cut" à 532 nm en 1-on-1. Les mesures ont été effectuées avec deux tailles de spot, 22 μm et 220 μm à 1/e.

Centres précurseurs	Waist (μm à 1/e)	Seuil (J/cm^2)	Densité (cm^{-3})
Ω'_1	220	22	$9 \cdot 10^3$
Ω'_2	22	39	$1 \cdot 10^7$

TAB. 4.2 – Paramètres d'ajustement du modèle Gaussien pour les mesures expérimentales effectués à 532 nm, avec les tailles de spot de 22 μm et 220 μm à 1/e (voir figure 4.25).

Endommagement laser à 1064 nm

La figure 4.26 nous présente les mesures obtenues avec les deux tailles de spot, 44 et 320 μm à 1/e. Le tableau 4.3 résume les valeurs des paramètres utilisés pour les ajustements des points expérimentaux.

Nous observons ici un comportement différent des cas "355 nm" et "532 nm". En effet, les mesures montrent que nous avons le même seuil d'endommagement de 49 J/cm^2 pour les deux tailles de faisceau. Les courbes expérimentales ont des pentes bien différentes, la courbe "320 μm " ayant une pente bien plus raide (quasi verticale) que la courbe "44 μm ". Les ajustements des points expérimentaux montrent que pour les deux tailles de faisceau ce sont les mêmes centres précurseurs Ω'' qui ont initié les endommagements. Nous n'avons donc identifié qu'un seul type de centres précurseurs à 1064 nm, présent en forte densité.

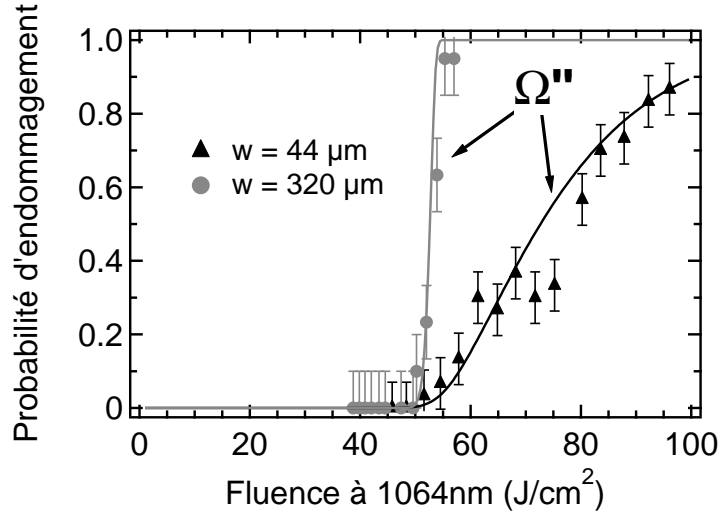


FIG. 4.26 – Courbes de probabilité d’endommagement laser mesurées dans l’échantillon de KDP "Z-cut" à 1064 nm en 1-on-1. Les mesures ont été effectuées avec deux tailles de spot, 44 μm et 320 μm à 1/e.

Centres précurseurs	Seuil (J/cm ²)	Densité (cm ⁻³)
Ω''	49	10 ⁶

TAB. 4.3 – Paramètres d’ajustement du modèle Gaussien pour les mesures expérimentales effectués à 1064 nm, avec les tailles de spot de 44 μm et 320 μm à 1/e (voir figure 4.26). Ces paramètres sont identiques dans les deux cas.

4.4.4 Vers une identification des différentes populations de centres précurseurs

L’existence de plusieurs types de centres précurseurs a aussi été reporté par DeMange *et al.*. Ils ont montré qu’il existe au moins deux populations de défauts précurseurs dans le KDP [104], l’une étant impliquée dans l’endommagement à 1064 nm et l’autre étant commune à l’endommagement à 532 nm et 355 nm. Ils ont aussi trouvé des différences significatives de morphologie entre d’une part les endommagements produits à 1064 nm et ceux effectués à 532nm, comme on peut le voir dans la figure 4.27. D’autre part, ils ont observé de grandes similitudes entre les endommagements à 532 nm et ceux à 355 nm. Il faut noter ici que les protocoles expérimentaux qui aboutissent à ces résultats sont différents de ceux que nous avons utilisés. Les premières conclusions des études n’en sont pas moins convergentes.

Les études menée par l’équipe de Demos *et al.* sur le conditionnement laser du KDP nous apportent elles aussi des renseignements sur les populations de précurseurs impliquées dans le processus d’endommagement laser. Selon Runkel *et al.* Le seuil d’endommagement laser

à 1064 nm augmente sensiblement après un recuit thermique [105]. La population 1ω , responsable de l'endommagement à 1064 nm, est donc sensible au recuit thermique.

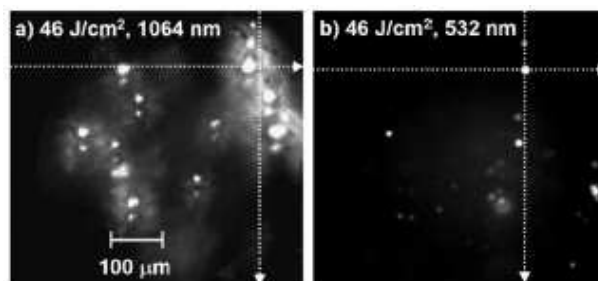


FIG. 4.27 – Différences entre les morphologies d'endommagement à 1064 nm (a) et 532 nm (b), après un tir unique à 46 J.cm^{-2} [104].

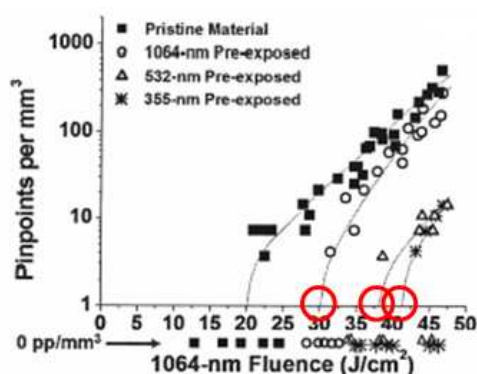


FIG. 4.28 – Densité d'endommagement en fonction de la longueur d'onde de pré-irradiation (1064 nm, 532 nm et 355 nm), et de la fluence d'irradiation à 1064 nm. [106].

De plus, comme le montre la figure 4.28, le conditionnement par irradiation laser pour une amélioration à 1064 nm est possible non seulement à 1064 nm, mais aussi à 532 nm et 355 nm, et ce avec une plus grande efficacité [106, 107]. Le spectre d'absorption de la population 1ω englobe donc les trois longueurs d'onde 1064 nm, 532 nm et 355 nm.

En considérant simplement les aspects thermiques (dans l'hypothèse de présence de clusters absorbants), des études récentes ont montré qu'une pré-irradiation laser permettrait alors d'atteindre, par absorption linéaire du flux incident, une température caractéristique du conditionnement qui serait inférieure à la température critique d'endommagement [48, 51]. Dans ce cas là, le conditionnement de la population 1ω reviendrait à faire un recuit laser du KDP.

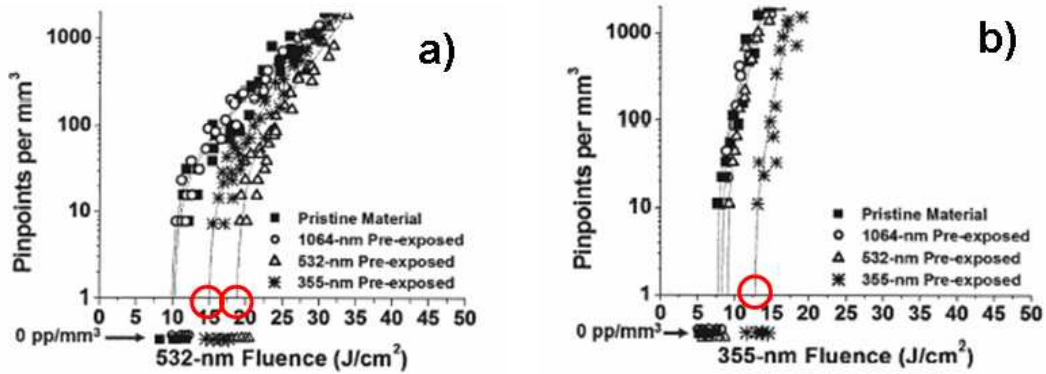


FIG. 4.29 – Densité d'endommagement en fonction de la longueur d'onde de pré-irradiation (1064 nm, 532 nm et 355 nm), et de la fluence d'irradiation à 532 nm (a) et 355 nm (b). [106].

En ce qui concerne les défauts précurseurs 2ω et 3ω (respectivement sensibles à 532 nm et 355 nm), ils semblent être basés sur la même population [107]. Cependant, d'après les études sur le conditionnement laser à 532 nm et 355 nm, cette population D_0 semble se diviser en deux sous-groupes D_1 et D_2 [106, 107]. En effet, la figure 4.29 nous apprend que le KDP réagit différemment au conditionnement suivant que l'on utilise la longueur d'onde 532 nm ou 355 nm pour effectuer le conditionnement laser. Lorsque l'on effectue une pré-irradiation à 355 nm, seul le seuil d'endommagement laser à 355 nm est amélioré, c'est la sous-population D_1 . Par contre, après une pré-irradiation à 532 nm, le seuil d'endommagement laser est amélioré pour les deux longueurs d'onde de test 532 nm et 355 nm, c'est la sous population D_2 .

Les résultats reportés à ce jour dans la littérature mettent en évidence deux comportements : un premier à 355 nm et 532 nm et le second à 1064 nm. Ces observations confortent donc la discrimination que nous avons obtenue avec l'étude multi-échelle en fonction de la longueur d'onde, que nous pouvons résumer de la façon suivantes :

- A 355 nm et 532 nm, nous avons observé une influence de la taille du faisceau d'irradiation sur les courbes d'endommagement. Pour chacune des longueurs d'onde, nous avons mis en évidence la présence de deux sortes de centres précurseurs. L'une est présente en faible densité, que l'on a nommé Ω_1 et Ω'_1 , correspondant respectivement à 355 nm et 532 nm. L'autre est présente en forte densité, il s'agit de Ω_2 dans le cas "355 nm" et Ω'_2 dans le cas "532 nm".
- A 1064 nm, nous n'avons détecté qu'une seule sorte de centres précurseurs Ω'' qui se trouve en forte densité.

Les cas "355 nm" et "532 nm" étant très similaires, nous sommes amenés à nous de-

mander si Ω_1 et Ω'_1 ne forment pas une même famille de centres précurseurs. Leur densités étant comparables (respectivement $1,5 \cdot 10^7$ et 10^7 cm^{-3}), Ω_1 et Ω'_1 pourraient tout à fait être la même population de défauts que l'on observe à deux longueurs d'onde différentes. Par contre, la densité de Ω'_2 est 10 fois plus importante que celle de Ω_2 . Deux possibilités s'offre alors à nous : soit Ω_2 et Ω'_2 sont des populations différentes, soit c'est la même population et dans ce cas là la différence de densité pourrait s'expliquer, par exemple, par la présence de zones hétérogènes dans l'échantillon (voir le début de ce chapitre).

En ce qui concerne les centres précurseurs Ω'' mis en évidence à 1064 nm, là aussi, il est difficile de conclure. Avec une densité 10 fois plus faible que celle de Ω_2 et Ω'_2 , cette population semble différentes de Ω_2 et Ω'_2 .

4.4.5 Morphologie des endommagements

Afin de valider les valeurs des densités des centres précurseurs que nous avons trouvé en ajustant les courbes d'endommagement avec le modèle statistique Gaussien, nous présentons ici des observations faites avec un microscope Nomarski sur des sites irradiés à 532 nm en faisceau large ($220 \mu\text{m}$ à $1/e$). La figure 4.30 nous montre les images d'endommagements prises à différentes profondeurs, sur deux sites différents :

- le premier site a été irradié à 27 J/cm^2 , ce qui correspond à une probabilité d'endommagement de 0,3. Nous avons détecté seulement 4 endommagements dans toute la profondeur du site (1 cm) ;
- le second site a été irradié à 40 J/cm^2 , ce qui correspond à une probabilité de 1. Nous remarquons dans ce cas la présence de nombreux endommagement dans le volume de l'échantillon.

Nous voyons dans les deux cas plusieurs endommagements par site. En comptant le nombre d'endommagement et prenant en compte le volume d'irradiation $V_T(F)$ ¹⁵, nous pouvons alors en déduire la densité réelle des centres initiateurs¹⁶. La fluence 40 J/cm^2 correspondant à une probabilité d'endommagement égale à 1, elle permet de révéler tous les centres précurseurs présent dans le volume $V_T(F)$. Nous pouvons compter 9 endommagements, ce qui donne une densité d'environ $2,35 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Il existe donc une différence entre la densité déduite de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle statistique Gaussien ($0,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) et celle que nous venons de calculer. Ceci étant, les deux densités sont du même ordre de grandeur, ce qui confirment bien l'existence dans le volume du KDP d'un type de centres précurseurs en faible densité. Le volume du KDP contient bien donc

¹⁵La distance de Rayleigh étant bien plus grande que l'épaisseur de l'échantillon, $V_T(F)$ peut être assimilé à un cylindre de $220 \mu\text{m}$ de diamètre et de 1 cm de hauteur.

¹⁶Il faut noter qu'en faisceau très focalisé, ce calcul est impossible puisque nous n'observons au mieux un seul endommagement par site irradié.

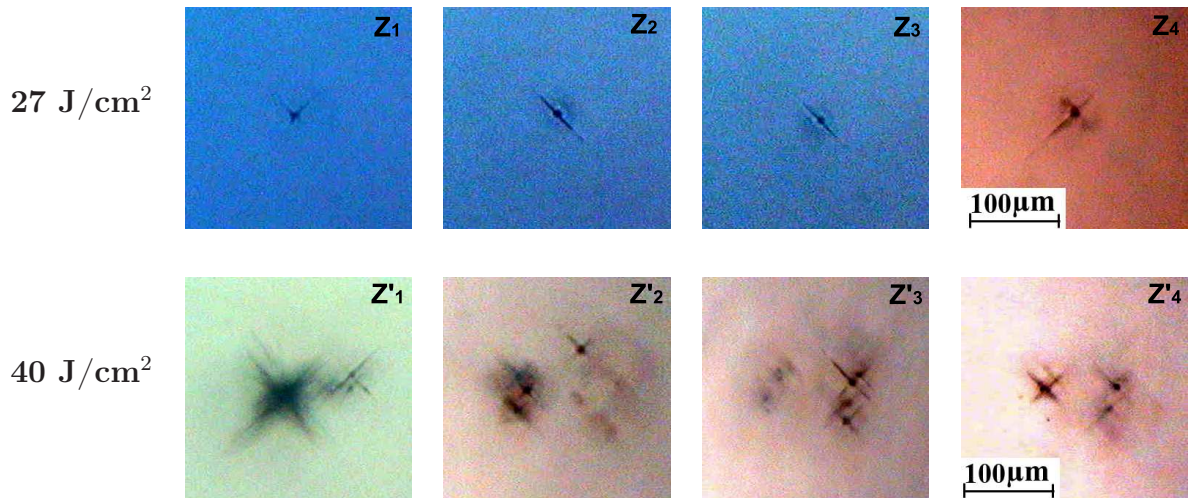


FIG. 4.30 – Images de morphologies d’endommagements laser ($250 \times 250 \mu\text{m}^2$) réalisés à 532 nm en faisceau large, $220 \mu\text{m}$ à $1/e$, à basse et haute fluence. Les images ont été prises au microscope Nomarski, sur deux sites à différentes profondeurs (Z_i et Z'_i) dans le volume de l’échantillon.

deux sortes de centres précurseurs sensibles à la longueur d’onde 532 nm, l’une en faible densité et l’autre en forte densité.

4.4.6 Etude multi-échelle du KDP en mode R-on-1

Les paragraphes précédents ont révélé que l’identification des différentes populations de centres précurseurs n’est pas aisée. Afin d’aller plus loin, nous avons observé le comportement de ces différents types de centres précurseurs sous tir multiples, en mode R-on-1¹⁷. Cela nous permettra notamment de mettre en évidence des effets de fatigue ou de conditionnement sous tirs multiples suivant la longueur d’onde d’irradiation.

Aucune norme officielle n’ayant été défini pour le mode R-on-1, le protocole expérimental est le suivant : nous avons choisi comme fluence de départ la moitié du seuil d’endommagement 1-on-1 correspondant, et à chaque tir la fluence a été augmenté de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$. Pour chaque longueur d’onde et pour chaque taille de faisceau, 75 sites indépendants ont été testés. Pour représenter les résultats expérimentaux, nous traçons la probabilité d’endommagement cumulée du mode R-on-1¹⁸. Afin de mieux appréhender l’effet du mode

¹⁷Le mode S-on-1 eut été préférable car son interprétation est plus facile (il y a moins de paramètres expérimentaux à prendre en compte). Cependant, par manque de place sur l’échantillon, nous avons choisi le R-on-1.

¹⁸Pour plus de précisions sur le mode R-on-1, se reporter au chapitre 2

R-on-1 par rapport au mode 1-on-1 (fatigue ou conditionnement), nous définissons deux paramètres de comparaison, la différence Λ entre le seuil d'endommagement laser en mode R-on-1 et celui en mode 1-on-1, et le rapport Γ entre les valeurs des intégrales des courbes 1-on-1 et R-on-1 :

$$\Lambda = T_{\text{R-on-1}} - T_{\text{1-on-1}} \quad (4.1)$$

et

$$\Gamma = \frac{\int_0^{F_{Max}} \text{courbe 1-on-1}}{\int_0^{F_{Max}} \text{courbe R-on-1}}. \quad (4.2)$$

F_{Max} étant la fluence maximale atteinte, par la courbe 1-on-1 ou R-on-1. Le phénomène de fatigue sous tirs multiples se traduit alors par :

$$\Lambda < 0 \text{ et } 0 < \Gamma \leq 1, \quad (4.3)$$

et un conditionnement se caractérise par :

$$\Lambda > 0 \text{ et } \Gamma \geq 1. \quad (4.4)$$

Les mesures obtenues en mode R-on-1 à 355 nm et 532 nm sont présentées dans la figures 4.31, les valeurs des paramètres Λ et Γ sont quand à elles reportées dans le tableau 4.4. Comme nous l'avons vu en 1-on-1, les comportements aux deux longueurs d'onde sont très similaires. En effet, dans les deux cas, et pour chaque taille de faisceau, nous avons $\Lambda > 0$ et $\Gamma > 1$, ce qui signifie que le KDP se conditionne à 355 nm et 532 nm. Cette observation est en accord avec toutes les études sur le conditionnement du KDP [105, 106, 108]. Notons que l'efficacité de conditionnement n'est pas identique dans tous les cas, puisque nous avons mesuré dans le cas "532nm / 220 μ m" $\Lambda = 7$ et $\Gamma = 2,3$, ce qui est environ deux fois plus important que dans les autres cas.

λ (nm)	355		532	
Waist à 1/e (μ m)	18	450	22	220
Λ (J/cm ²)	4	4	2	7
Γ	1,5	1,6	1,3	2,3

TAB. 4.4 – Valeurs des paramètres Λ et Γ pour chaque longueur d'onde, 355 nm et 532 nm, et chaque taille de faisceau.

A 1064 nm, nous observons encore une fois un comportement différent de celui observé aux deux autres longueurs d'onde (voir la figure 4.32). En effet, les valeurs de Λ et Γ , reportées dans le tableau 4.5, montrent qu'à 1064 nm en faisceau très focalisé le KDP ne présente pas de signe de conditionnement : $\Lambda = 0$ et Γ proche de 1.

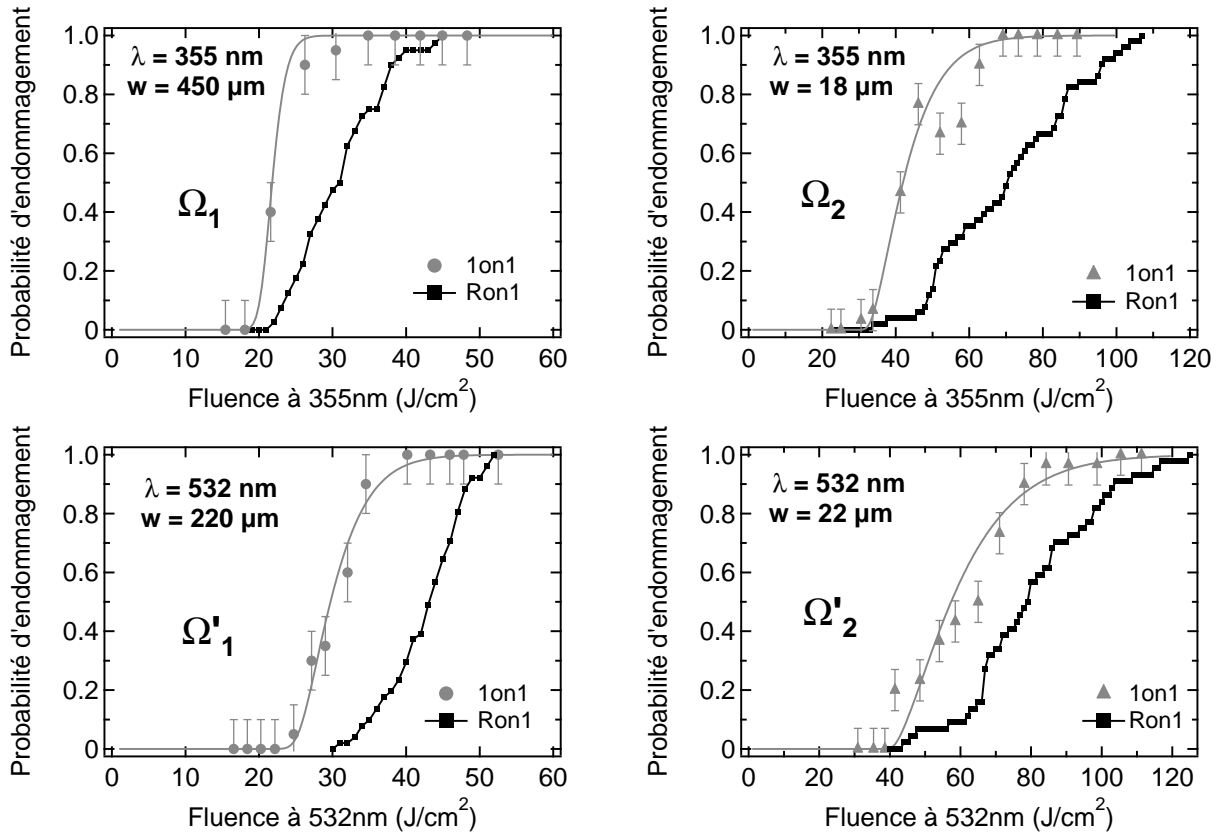


FIG. 4.31 – Comparaison entre les courbes de probabilité d'endommagement mesurées en 1-on-1 et R-on-1 à 355 nm (en haut) et à 532 nm (en bas), pour les deux tailles de faisceau (pour plus de clarté, chaque graphe correspond à une taille de faisceau).

En ce qui concerne le résultat obtenu en faisceau peu focalisé ($320 \mu\text{m}$ à $1/e$), nous ne sommes pas arrivés à l'expliquer. En effet, nous trouvons un $\Lambda < 0$ qui caractérise une fatigue, mais par contre $\Gamma > 1$, ce qui caractérise un conditionnement. Ces comportements sont donc contradictoires et il faudrait effectuer des mesures supplémentaires sous irradiations multiples pour pouvoir conclure.

De par la similitude de comportement à 355 nm et 532 nm en 1-on-1 et R-on-1, il semblerait que les précurseurs Ω_1 et Ω'_1 soient en fait une même population, et que Ω_2 et Ω'_2 en soient une autre. Le comportement en R-on-1 à 1064 nm étant très différent des deux autres longueurs d'onde, les centres précurseurs Ω'' apparaissent différents des centres précurseurs Ω_2 .

Il apparaît donc, grâce à ces études multi-échelles, la mise en évidence de la présence de trois types de centres précurseurs dans le volume du KDP : l'un, Ω_1 est présent en faible densité et les deux autres, Ω_2 et Ω'' , sont présents en fortes densités.

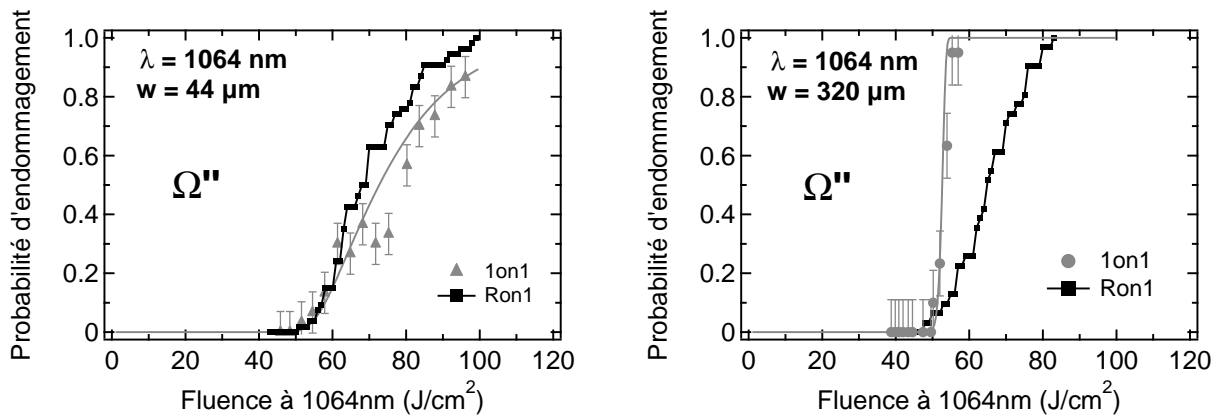


FIG. 4.32 – Comparaison entre les courbes de probabilité d’endommagement mesurées en 1-on-1 et R-on-1 à 1064 nm, pour les deux tailles de faisceau.

λ (nm)	1064	
Waist à $1/e$ (μm)	44	320
Λ (J/cm^2)	0	-2
Γ	0,85	1,7

TAB. 4.5 – Valeurs des paramètres Λ et Γ pour la longueur d’onde 1064 nm, aux deux tailles de faisceau.

4.5 Conclusion

Ces deux études sur l’endommagement laser dans les cristaux de KDP ont clairement montré l’existence de plusieurs populations de centres précurseurs, ayant des densités et des seuils d’endommagements très différents. En effet, la comparaison entre les mesures d’absorption (effectuées en faisceau large à 351 nm) et les mesures de tenue au flux résolue spatialement (effectuées en faisceau très focalisé à 355 nm) a révélé la présence de différentes sortes de centres précurseurs dans le volume du KDP.

Nous avons pu confirmer ces observations par une étude multi-échelle aux longueurs d’ondes 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Ceci implique que les mécanismes d’endommagements en faisceau très focalisé (quelques microns) sont différents de ceux induits par un faisceau large (quelques centaines de microns).

Du point de vue de la métrologie de l’endommagement laser, l’étude multi-échelle menée aux trois longueurs d’ondes (355, 532 et 1064 nm) soulève le problème de la mesure absolue

d'un seuil d'endommagement laser. En effet, puisque celui-ci varie en fonction de la taille du faisceau d'irradiation, nous devons apporter une attention toute particulière au choix de la taille du faisceau, qui dépendra notamment de l'utilisation finale du composant testé. En général, on choisira le faisceau le plus grand possible si l'on veut connaître le seuil d'endommagement fonctionnel d'un composant optique. L'étude en faisceau très focalisé sera quand à elle réservée à une étude des différents sites initiateurs, des mécanismes d'endommagements, des phénomènes de fatigue ou de conditionnement.

Chapitre 5

Initiation de l'endommagement laser en surface : Application aux couches minces de HfO_2

Sommaire

5.1	Introduction	94
5.2	État de l'art sur l'endommagement laser dans les couches minces	94
5.2.1	Les mécanismes d'endommagement laser	94
5.2.2	Tenue au flux des couches minces de HfO_2	95
5.3	Endommagement laser sur des mono-couches de HfO_2	97
5.3.1	Description des échantillons	97
5.3.2	Caractérisations non destructives	100
5.3.3	Comparaison des tenues au flux des différentes technologies de dépôt	102
5.3.4	Effet de la taille du spot d'irradiation sur l'endommagement laser à 1064 nm	105
5.3.5	Importance de l'étude multi-échelle	108
5.3.6	Evolution du seuil d'endommagement en R-on-1 à 1064 nm	110
5.4	Centres précurseurs de l'endommagement laser dans les couches minces de HfO_2	112
5.4.1	Nature potentielle des centres précurseurs	112
5.4.2	Interprétation de l'effet de taille du faisceau d'irradiation	114
5.4.3	Limites du modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique	118
5.5	Conclusion	120

5.1 Introduction

L'étude présentée dans le chapitre précédent nous a permis de détecter la présence de plusieurs types de centres précurseurs dans les cristaux de KDP. Nous allons voir ici ce qu'il en est dans le cas de couches minces diélectriques en effectuant une étude multi-échelle sur des mono-couches de HfO_2 , aux longueurs d'onde 1064 nm et 355 nm. Les résultats expérimentaux seront tout d'abord interprétés avec le modèle statistique "Gaussien". Nous tenterons ensuite de déterminer la nature des centres précurseurs grâce au modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique décrit dans le chapitre 3.

5.2 État de l'art sur l'endommagement laser dans les couches minces

Les couches minces optiques sont le plus souvent le point limitant d'un système du point de vue de la tenue au flux. De nombreuses études sur l'endommagement laser leurs ont donc été consacrées. A l'Institut fresnel, ces études ont débutés par les travaux de thèse de Volto, qui portaient sur l'étude de la tenue au flux laser de mono-couches déposées au laboratoire, notamment dans le cadre de l'amélioration de la tenue au flux des miroirs pour le Laser MégaJoule [3]. L'amélioration de la métrologie de l'endommagement laser et l'expérience acquise dans ce domaine par l'équipe ces dernières années ont donné naissance à une collaboration avec l'équipe RCMO (Recherche en matériaux, technologies et composants de Couches Minces Optiques) de l'Institut Fresnel. Le but de ces travaux est de parvenir à maîtriser et à optimiser la fabrication d'empilement de couches minces $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ à haute tenue au flux. Pour ce faire, nous avons pris le parti dans un premier temps d'étudier séparément les deux matériaux sous flux lumineux intense en fonction de plusieurs paramètres comme la longueur d'onde, la technique de dépôt et le matériau source servant au dépôt. Ce travail a débuté par une étude menée par Krol *et al.* sur l'endommagement laser dans des mono-couches de SiO_2 [109, 8].

5.2.1 Les mécanismes d'endommagement laser

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'endommagement laser dans les couches minces diélectriques est principalement lié à la présence de défauts absorbants initiateurs. Les mécanismes conduisant à un endommagement sont maintenant assez bien identifiés, grâce notamment aux travaux sur des défauts artificiels (notamment des particules d'or de taille nanométrique) [17, 110, 111, 112] et ils peuvent se résumer ainsi :

1. Absorption de l'énergie incidente par un défaut initiateur ;
2. Échauffement du défaut et de la matrice environnante ;
3. Du fait des forts échauffements, la matrice environnante se modifie et devient à son tour absorbante (ionisation thermique par transfert conductif de chaleur, par radiation thermique, ...);
4. Effet d'emballement thermique provoqué par l'augmentation de l'absorption ;
5. Initiation d'un plasma (appelé "plasma ball") qui va croître pendant le reste de l'impulsion laser ;
6. Création d'un endommagement macroscopique (vaporisation, contraintes mécaniques,...).

On distingue alors différents types de morphologies d'endommagement dans les couches minces optiques, bien caractéristiques, que l'on peut associer à ces mécanismes d'endommagement. Le tableau 5.1 répertorie les différents cas rencontrés.

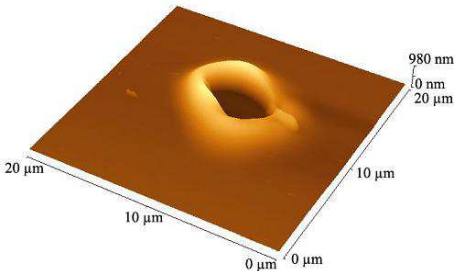
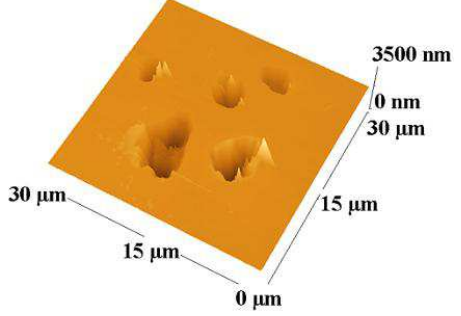
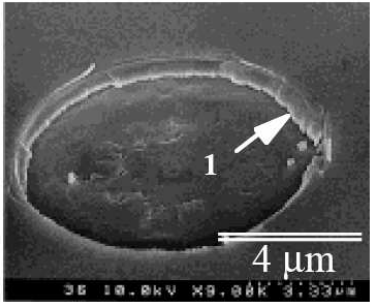
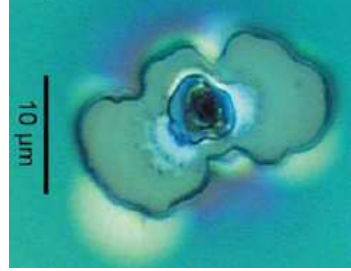
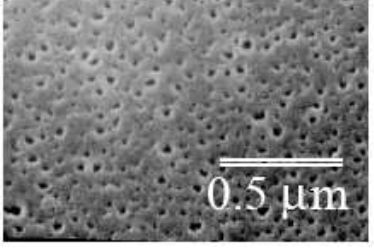
5.2.2 Tenue au flux des couches minces de HfO_2

L'oxyde d'hafnium HfO_2 est un matériau haut indice couramment utilisé dans la fabrication de composants multi-couches pour des applications à haute tenue au flux, dans un domaine de longueur d'onde allant de l'ultra-violet au proche infra-rouge [113, 114]. En effet ce matériau présente non seulement de très bonnes propriétés optiques et mécaniques, mais il est aussi connu pour avoir un seuil d'endommagement laser relativement élevé en comparaison à d'autres matériaux (comme par exemple Al_2O_3 ou Ta_2O_5).

Plusieurs travaux ont montré qu'une optimisation de la tenue au flux (sur un spectre allant de l'ultra-violet lointain jusqu'à l'infra-rouge) des couches minces de HfO_2 est obtenue grâce à la technologie de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons [115, 116, 117, 118, 119]. Ces mêmes études préconisent l'utilisation de l'hafnium Hf métal comme matériau source, plutôt que directement le HfO_2 : cela réduit la formation de défauts, et donc le nombre de centres précurseurs susceptibles de provoquer un endommagement laser. En effet le changement de phase du HfO_2 précédant son évaporation provoque l'éjection de particules qui vont alors polluer le substrat durant le dépôt, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise du Hf comme matériau source [115]. Cependant, le principal désavantage de ce procédé de dépôt est que l'on obtient des couches poreuses, donc instables dans le temps et très sensibles à l'environnement, restreignant leur domaine d'application ¹.

Pour remédier à ce problème de porosité des couches, on a recourt à une assistance de dépôt par plasma ou faisceau d'ions. Les couches sont alors beaucoup plus compactes, avec une densité approchant celle du matériau "volumique". Les couches minces ainsi produites

¹Notons que cette porosité permet une meilleure relaxation des contraintes mécaniques induites par un échauffement brutal grâce à une expansion possible du matériau. C'est ce qui est souvent évoqué pour expliquer la bonne tenue au flux des couches minces sol-gel et EBD (Electron Beam Deposition) [120].

<p>Effets de fusion / évaporation dans le cas de couches fortement absorbantes. L'exemple pris ici est un endommagement sur une couche mince de nickel observé au microscope à force atomique (AFM) [6].</p>	
<p>Micro-cratères ou "pits" : Ce sont des petits cratères de quelques microns localisés sous le spot d'irradiation. Ce type de morphologie est lié à la présence de défauts micro ou nanométriques distribués dans la couche. Nous montrons ici le cas d'une couche mince de silice déposée par la technologie EBD. La mesure a été effectuée à l'aide d'un AFM [6]</p>	
<p>Écaillage ou "flat bottom pits" : ce type de morphologie est rencontré dans des empilements de couches minces. Il est lié à un endommagement dans les couches profondes de la structure, entraînant la formation d'un plasma et l'éjection des couches supérieures. L'image, prise par microscopie électronique à balayage (SEM), est tirée des travaux de Génin et Stolz [121].</p>	
<p>Délaminations : elles sont principalement liées à des problèmes d'adhérence couche/couche ou couche/substrat. Nous avons pris ici l'exemple d'un endommagement sur un polariseur. L'image Nomarski est issue des travaux de Krol [8].</p>	
<p>Brûlures plasma ou "plasma scald" : Il s'agit d'une brûlure superficielle de la surface due aux fortes températures atteintes par le plasma, initié par un défaut sur ou dans la couche. L'image SEM est tirée des travaux de Génin et Stolz [121].</p>	

TAB. 5.1 – Morphologies d'endommagement que l'on peut rencontrer dans les couches minces optiques.

sont donc beaucoup plus robustes mécaniquement et moins sensibles aux contraintes externes [122, 123]. De plus, du fait de leur compacité, leur indice de réfraction est également plus élevé ². Ces technologies de dépôt sont cependant plus difficiles à optimiser du point de la tenue au flux et beaucoup d'efforts sont encore consentis par la communauté sur ce sujet. [113, 114].

Finalement, soulignons que peu d'études dans la littérature font état d'une comparaison rigoureuse des tenues au flux laser de couches minces fabriquées par différentes technologies de dépôt et testées dans des conditions bien contrôlées et reproductibles.

5.3 Endommagement laser sur des mono-couches de HfO₂

5.3.1 Description des échantillons

Pour cette étude, nous avons utilisé des substrats de silice (Corning 7980) de 2,5 cm de diamètre provenant tous du même lot de fabrication. Les procédures de polissage et de nettoyage faisant parties des paramètres déterminants dans la fabrication de couches minces à haute tenue au flux [124, 125], une attention particulière a été portée sur ces étapes. Les substrats ont été polis par le fabricant pour les applications à haute tenue au flux. En ce qui concerne le nettoyage des substrats avant dépôt, nous avons utilisé une procédure automatique de nettoyage en milieu aqueux, qui comprend notamment une immersion dans un bac à ultra-son et un autre contenant un détergent. Les substrats sont ensuite rincés avec de l'eau déionisée et enfin séchés.

Les couches de HfO₂ ont été déposées selon différentes techniques ³ :

EBD (Electron Beam Deposition ou dépôt assisté par faisceau d'électrons) en utilisant soit une source de Hf, soit une source de HfO₂. On appellera "EBD-Hf" et "EBD-HfO₂" respectivement les échantillons préparés par EBD avec une source de Hf ou de HfO₂.

RLVIP (Reactive Low Voltage Ion Plating ou dépôt assisté par plasma). Les échantillons seront alors nommés par la suite "RLVIP".

DIBS (Dual Ion Beam Sputtering ou Pulvérisation ionique assistée par faisceau d'ions). Les échantillons seront nommés "DIBS".

Les dépôts par EBD et RLVIP ont été réalisés avec un système de dépôt assisté par plasma de type Balzers BAP 800. Cet équipement et ses caractéristiques sont décrits en

²Avantage non négligeable, puisque le HfO₂ est utilisé en tant que matériau haut indice

³Pour plus de précision sur les techniques utilisées, se reporter à l'annexe A

détail par Cathélineaud *et al.* [126]. La chambre de dépôt contient deux creusets chauffés par un faisceau d'électrons (EBD) ou un plasma d'argon (RLVIP). Le contrôle de la vitesse de dépôt et de la quantité de matière déposée sont assurés par une balance à quartz. L'épaisseur de la couche mince déposée est contrôlée optiquement. Les couches EBD ont été déposées à partir de deux sources différentes : Hf métal ou directement HfO₂. Les échantillons RLVIP ont été fabriqués à partir du Hf métal.

Les couches DIBS ont été déposées grâce à un système Teers Coating. Le principe de dépôt est le suivant : une première source d'ions sert à pulvériser le matériau source, et un second faisceau d'ions (ions argon) est utilisé pour compacter la couche au cours du dépôt. Les contrôles de dépôt sont les mêmes que précédemment (balance à quartz et contrôle optique in-situ).

Les différents paramètres de dépôt utilisés pour la fabrication des échantillons sont reportés dans le tableau 5.2. Notons que tous les dépôts ont été effectués sous atmosphère réactive d'oxygène, et ce même lorsque le matériau source est du HfO₂, afin de contrôler au mieux la stœchiométrie du matériau déposé. Les paramètres de dépôt ont évidemment une forte influence sur la tenue au flux, puisque les paramètres vont influencer sur la stœchiométrie, la structure de la couche, le nombre et la composition des défauts, les contraintes résiduelles. Par exemple, il a été montré dans le cas de HfO₂ que les paramètres tels que la température de dépôt, le matériau source (oxyde ou métal), les paramètres d'assistance, la vitesse de dépôt, les pressions partielles jouent un rôle majeur [117, 118, 124, 127, 128, 129]. Nous voyons donc que l'obtention de couches à haute tenue au flux peut se révéler être un problème ardu.

L'étude présentée ici a été menée à 1064 nm et 355 nm. La répartition du champ électrique dans les couches minces jouant un rôle très important en endommagement laser, nous avons fait en sorte d'obtenir une répartition du champ identique aux deux longueurs d'onde, afin de pouvoir effectuer des comparaisons valables. Nous avons fait le choix de couches minces d'épaisseur optique $\lambda/2$ à 1064 nm (2H à 1064 nm ou 2H@1064nm) pour l'étude à 1064 nm et $\lambda/2$ à 355 nm (2H à 355 nm ou 2H@355nm) pour celles à 355 nm. Pour chaque type d'échantillon (pour une technologie de dépôt et une épaisseur optique données), deux échantillons ont été fabriqués, l'un pour les caractérisations non destructives, et l'autre pour les tests de tenue au flux laser, ceci afin de s'affranchir au maximum des contaminations externes qui pourraient fausser les mesures. Enfin, pour chaque technique de dépôt, on a gardé un substrat "nu"⁴, qui a été nettoyé en même temps et stocké dans les mêmes conditions que les autres échantillons.

⁴Nous appellerons substrat "nu" un substrat sans dépôt de couches minces.

Paramètres de dépôt	EBD-Hf	EBD-HfO ₂	RLVIP	DIBS
Matériau source	Hf métal 99,5% Umicore granulate	HfO ₂ Merck Patinal	Hf métal 99,5% Umicore granulate	Hf métal 99,4% Neyco
Liner	1-10 mm Carbone	Molybdène	1-10 mm Carbone	
Tension d'évaporation	10 kV	10 kV		1 kV, 400 mA, accélération : 350 V
Paramètres d'assistance			Source plasma 55 A, 66 V	Faisceau d'ions 375 V, 350 mA accélération : 300 V
Pression de départ	3×10^{-7} mbar	3×10^{-7} mbar	3×10^{-7} mbar	7×10^{-7} mbar
Pression au cours du dépôt	5×10^{-4} mbar (O ₂)	5×10^{-4} mbar (O ₂)	6×10^{-4} mbar (Ar + O ₂)	$5,5 \times 10^{-4}$ mbar (Ar + O ₂)
Vitesse de dépôt	0,9 nm.s ⁻¹	0,9 nm.s ⁻¹	0,2 nm.s ⁻¹	0,05 nm.s ⁻¹
Température du substrat	250 °C chauffé par lampe	250 °C chauffé par lampe	200 - 250 °C non chauffé	50 °C non chauffé
Tension de l'anode			42 V	

TAB. 5.2 – Paramètres de dépôt des différentes techniques utilisées pour réaliser les mono-couches minces de HfO₂.

5.3.2 Caractérisations non destructives

Indice de réfraction

Les spectres de transmission T et la réflexion R de chaque couche ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Lambda 18 PerkinElmer. L'indice de réfraction n des couches est alors calculé en ajustant les mesures de R et T par une méthode numérique. Les variations de l'indice de réfraction de chaque type de couche, en fonction de la longueur d'onde, sont reportées dans la figure 5.1 (a). La figure 5.1 (b) permet de comparer ces indices aux longueurs d'onde d'intérêt, 1064 nm et 355 nm. Toutes les valeurs ont été mesurées sur les couches $\lambda/2$ à 1064nm (couches les plus épaisses).

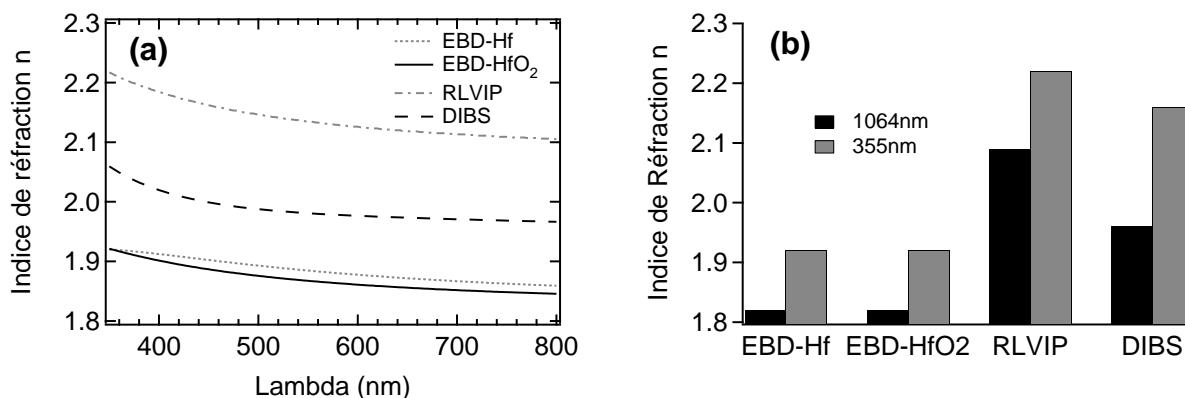


FIG. 5.1 – (a) Variation de l'indice de réfraction n des couches minces de HfO_2 en fonction de la longueur d'onde. (b) Mesure des indices de réfraction n des couches minces de HfO_2 à 1064 nm et 355 nm.

La valeur de l'indice de réfraction nous apporte des indications sur la densité d'une couche mince : plus une couche sera compacte, plus son indice de réfraction se rapprochera de la valeur volumique du matériau déposé. La couche RLVIP présente l'indice de réfraction le plus élevé, se rapprochant fortement de l'indice "volumique" du HfO_2 [117]. La couche RLVIP est donc une couche très compacte. Les couches EBD-Hf et EBD-HfO₂ ont un comportement similaire : elles présentent toutes les deux des indices optiques bas, liés à la porosité de ces couches. Enfin, la couche DIBS montre un comportement intermédiaire.

Coefficient d'extinction

L'absorption optique est un facteur limitant pour la tenue au flux laser des couches minces. Le coefficient d'extinction k est un bon indicateur de la qualité d'un dépôt de couche mince. Il est lié à la non-stœchiométrie du matériau déposé, à la présence de défauts absorbants, et à la contamination. Cependant, dans le cas de couches minces à faible perte, la valeur de k ne peut pas être déterminée par les mesures de réflexion et de transmission de la couche. En effet, cette technique de mesure est limitée à 10^{-3} , et de plus les pertes par diffusion ne peuvent pas être dissociées des pertes par absorption. La technique de la déflexion photothermique est par contre tout à fait adaptée pour mesurer des pertes par absorption dans le domaine 10^{-4} - 10^{-7} [32]. Le coefficient k peut alors être calculé à partir de la mesure d'absorption, connaissant l'indice de réfraction n et l'épaisseur de la couche.

Le principe du dispositif de déflexion photothermique que nous avons utilisé pour nos mesures est décrit dans le chapitre 2. Le laser de pompe est ici un laser argon continu (Spectra Physics 2065-7S Beamlock) qui opère dans l'UV dans la plage 333,6 - 363,8 nm. Le faisceau pompe, modulé à 1,5 kHz, a une taille de spot de $15 \mu\text{m}$ à $1/e^2$. Le laser sonde est un He-Ne opérant en transmission. Les résultats des mesures sont reportés dans la figure 5.2. Nous commenterons plus loin ces résultats en les corrélant aux mesures de tenue au flux. Notons cependant que les couches "DIBS" présentent une absorption anormalement élevée par rapport aux autres types de couches.

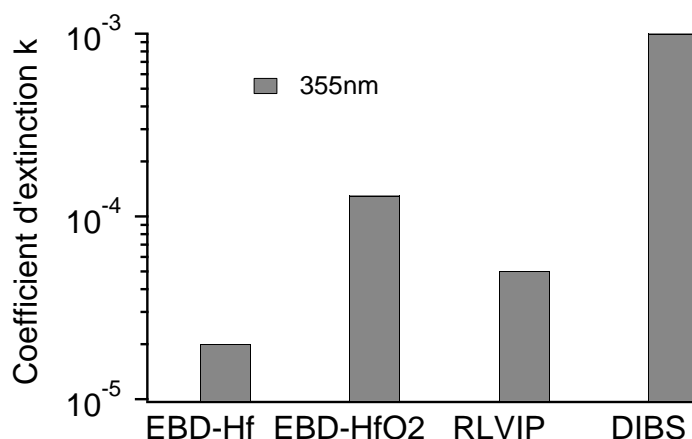


FIG. 5.2 – Mesure par déflexion photothermique du coefficient d'extinction k des couches minces de HfO_2 à 355 nm.

Rugosité

La rugosité des surfaces a été mesurée avec un microscope à force atomique (AFM) de type Quesant Q-scope 250. Nous avons effectué des cartographies de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, en mode contact. La rugosité RMS des échantillons et d'un substrat "nu" est donnée dans la figure 5.3. Une rugosité relativement importante a été mesurée sur les échantillons EBD-Hf et EBD-HfO₂, qui s'explique par la structure colonnaire de ces couches. Les couches RLVIP et DIBS/2H@355 exhibent quand à elles des rugosités comparables à celle du substrat "nu", ce qui s'explique par la forte densité de ces couches. La couche DIBS/2H@1064 présente une rugosité anormalement élevée qui pourrait s'expliquer une micro-cristallisation du matériau, due notamment à l'épaisseur élevée de la couche.

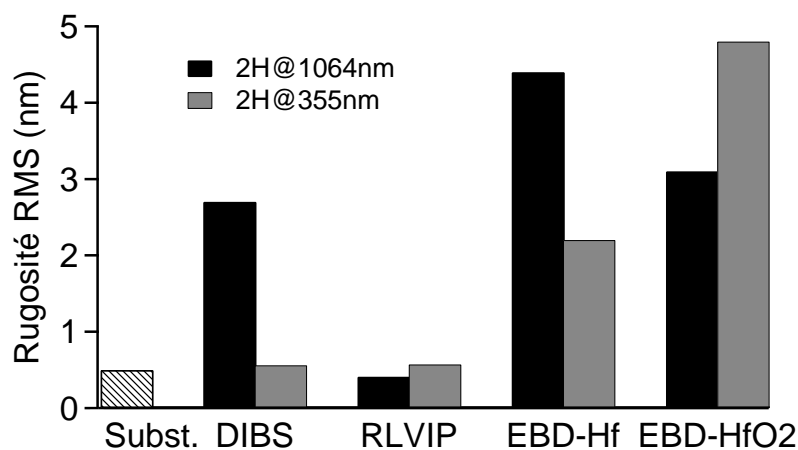


FIG. 5.3 – Rugosité RMS (en nm) des couches minces de HfO₂, et du substrat de silice, mesurées avec un microscope à force atomique.

5.3.3 Comparaison des tenues au flux des différentes technologies de dépôt

Il existe une très grande disparité entre les mesures de seuil d'endommagement laser trouvés dans la littérature. En effet, cette mesure dépend de nombreux paramètres, quelques fois difficilement maîtrisables, ce qui rend souvent impossibles les comparaisons issues de la littérature. Par exemple, la configuration du banc de tenue au flux et la manière dont on effectue les tests ont une grande influence sur les mesures. Parmi les paramètres les plus influents, on peut citer par exemple :

- Le profil spatial du faisceau d’irradiation,
- Le profil temporel [27] et la durée d’impulsion du faisceau d’irradiation [26],
- Le moyen de détection des endommagements,
- Le nombre de points de mesure utilisés pour la statistique,
- L’espacement entre deux sites irradiés voisins [28].

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à une comparaison systématique des différentes technologies vis-à-vis de la tenue au flux laser [130]. L’intérêt de cette étude est que nous avons utilisé le même banc d’endommagement, avec les mêmes conditions expérimentales pour toutes les mesures. Ce n’est que dans ces conditions que nous pouvons faire une comparaison valable entre les différentes technologies de dépôt.

Les mesures présentées ici ont été effectuées en mode 1-on-1 aux longueurs d’onde 1064 nm et 355 nm. Le banc de mesure de tenue au flux est décrit en détail au chapitre 2. Le faisceau laser à 1064 nm est focalisé par une lentille plan-convexe ($f = 35$ mm) qui permet d’obtenir une taille de spot de $44 \mu\text{m}$ à $1/e$. Le faisceau laser à 355 nm est quand à lui focalisé par un objectif ($f = 11,5$ mm) qui donne une taille de spot de $3 \mu\text{m}$ à $1/e$ ⁵. Pour avoir une bonne précision sur les mesures, chaque courbe d’endommagement contient 1000 points expérimentaux. Nous avons choisi 20 fluences différentes, et pour chaque fluence, 50 sites ont été testés. Les résultats expérimentaux à 1064 nm sont présentés dans la figure 5.4, et ceux à 355 nm dans la figure 5.5. Les points de mesure ont été ajustés par le modèle statistique "Gaussien" présenté dans le chapitre 3.

Les seuils d’endommagement laser mesurés sur les différentes couches, et leurs substrats associés, à 1064 nm et 355 nm sont reportés dans le tableau 5.3. La première remarque que nous pouvons faire concernant ces mesures est qu’il y a une très grande différence entre les seuils d’endommagement laser mesurés sur les substrats et ceux mesurés sur les couches minces de HfO_2 : il est 6 fois plus important à 1064 nm et 7,5 fois à 355 nm.

Dans l’infra-rouge (figure 5.4), la meilleure couche est la couche RLVIP qui présente un seuil à $15,5 \text{ J.cm}^{-2}$ alors que la plus mauvaise est la couche EBD-Hf avec un seuil de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Ce résultat est quelque peu surprenant et en contradiction avec ce que l’on peut trouver dans la littérature : la technologie de dépôt EBD-Hf est réputée pour être la meilleure du point de vue de la tenue au flux laser, et notamment à 1064 nm [117]. Notre résultat pourrait s’expliquer par le fait que les paramètres de dépôt EBD-Hf choisis ici ne sont pas optimisés pour une application à haute tenue au flux laser à 1064 nm.

⁵Les valeurs des tailles de faisceaux utilisés dans le cadre cette étude sont celles des waists équivalents (voir le chapitre 2)

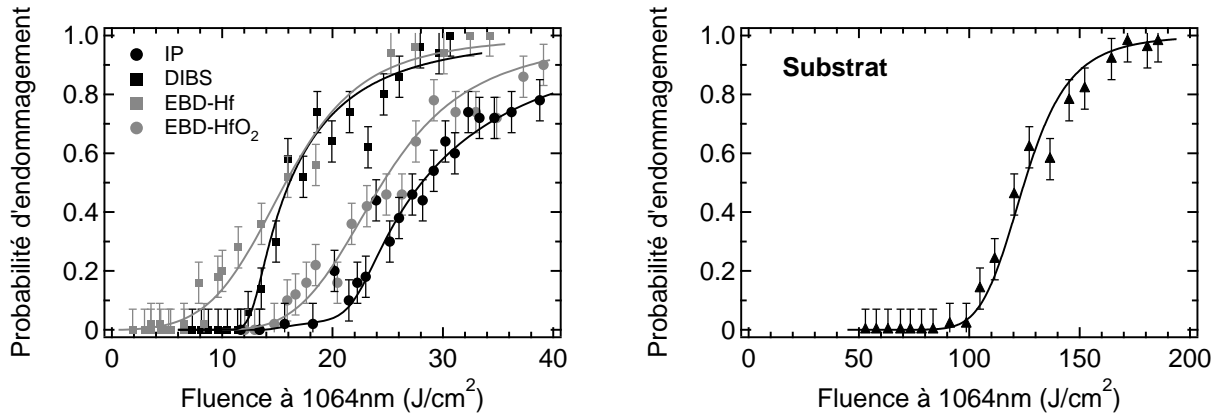


FIG. 5.4 – Courbes d’endommagement 1-on-1 effectuées à 1064 nm sur les couches minces de HfO_2 , pour les différentes techniques de dépôt, et sur le substrat associé.

Cependant, dans l’ultra-violet (figure 5.5), ces mêmes couches EBD-Hf présentent la meilleure tenue au flux, avec un seuil à $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. La couche DIBS, présentant un seuil à $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$, est celle qui tient le moins bien. Ces résultats sont corrélés avec les coefficients d’extinctions k mesurés à 355 nm dans ces couches. En effet, la couche EBD-Hf a le coefficient d’extinction le plus faible ($k = 2.10^{-5}$), alors que la couche DIBS a le k le plus élevé ($k = 9.10^{-4}$). Dans ce cas précis de la couche DIBS, nous pouvons expliquer cette très mauvaise tenue au flux par la forte absorption mesurée. En effet, la très faible distribution des points de mesure entre le seuil bas et le seuil haut de la courbe DIBS (figure 5.5) est significative d’un mécanisme d’absorption intrinsèque [6]. De toute évidence, les paramètres de dépôt DIBS ne sont pas optimisés pour des applications à haute énergie dans l’ultra-violet. Le comportement absorbant de la couche indique un problème de stœchiométrie. Ceci étant, à notre connaissance, aucune publication ne fait état d’une couche DIBS présentant un seuil d’endommagement élevé à 355 nm.

Longueur d’onde	Substrat	EBD-Hf	EBD-HfO ₂	RLVIP	DIBS
1064 nm	83	3,5	14	14,5	12
355 nm	18	2,8	2,1	2,3	0,2

TAB. 5.3 – Récapitulatif des seuils d’endommagement laser mesurés sur les différentes couches HfO_2 , et sur leur substrat associé, à 1064 nm et 355 nm. Les mesures sont données en J.cm^{-2} .

En comparant les résultats obtenus aux deux longueurs d’onde, nous pouvons constater que le seuil d’endommagement est fortement dépendant de la technique de dépôt. De plus, aucune corrélation entre les tenues au flux à 1064 nm et celles à 355 nm n’a été établie : une couche relativement résistante à 355 nm peut se révéler très mauvaise à 1064 nm. Ceci

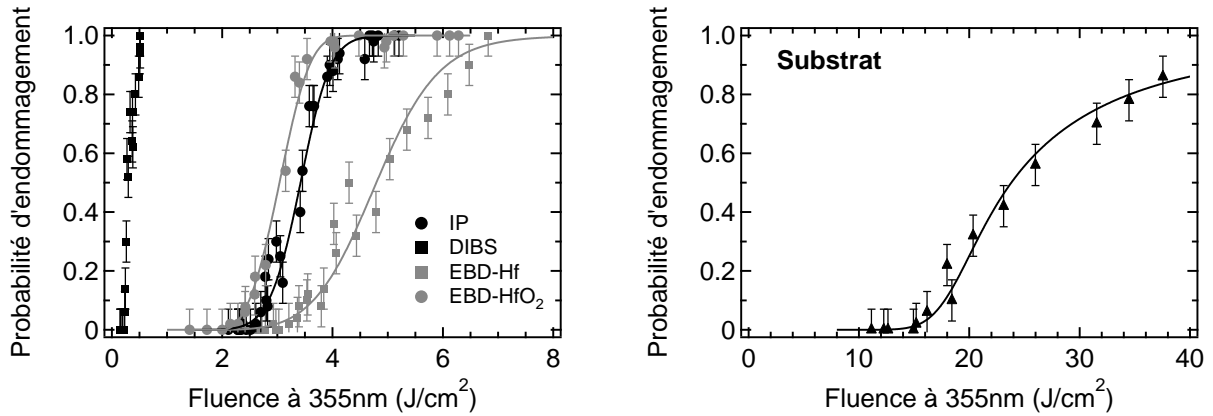


FIG. 5.5 – Courbes d’endommagement 1-on-1 effectuées à 355 nm sur les couches minces de HfO_2 , pour les différentes techniques de dépôt, et sur le substrat associé.

nous amène à penser que les centres précurseurs impliqués dans le phénomène d’endommagement laser des couches minces de HfO_2 diffèrent d’une technologie de dépôt à une autre (taille des défauts, nature...). Nous donnerons plus de précision sur la nature et les caractéristiques de ces défauts initiateurs dans la partie 5.4.

Étant donné les paramètres de dépôt du tableau 5.2, nous pouvons dire qu’en l’état actuel de l’optimisation des techniques de dépôt, les couches RLVIP présentent le meilleur compromis entre tenue au flux à 1064 nm et 355 nm. Elles ont aussi d’excellentes qualités optiques, avec un indice de réfraction n élevé et un indice d’extinction k bas. Enfin, les rugosités les plus basses ont été mesurées sur ces couches. Notons que l’étude précédente sur les mono-couches de SiO_2 a montré que les couches déposées par la technologie RLVIP présentent aussi une bonne tenue au flux, notamment à 355 nm [131]. Cette technique de dépôt est donc intéressante pour les études futures sur les échantillons multi-couches $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$.

5.3.4 Effet de la taille du spot d’irradiation sur l’endommagement laser à 1064 nm

Si nous considérons la courbe d’endommagement RLVIP à 1064 nm figure 5.4, nous voyons qu’elle présente deux sortes de défauts, l’une avec une forte densité et un seuil d’endommagement élevé, environ 20 J.cm^{-2} , et l’autre avec une faible densité et un seuil plus faible, $14,5 \text{ J.cm}^{-2}$. La densité de la deuxième sorte est telle qu’elle devrait être difficilement détectable en utilisant plus focalisé. On aurait alors mesuré un seuil d’endommagement de 20 J.cm^{-2} au lieu de $14,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Nous nous trouvons donc ici dans un cas similaire au KDP (voir chapitre 4), avec un matériau contenant au moins deux types de centres précurseurs, l’un en forte densité ayant un seuil d’endommagement laser élevé, et

l'autre en faible densité ayant un seuil d'endommagement plus faible. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de l'endommagement laser dans les couches minces de HfO_2 , nous avons effectué une étude multi-échelle, comparable à celle que nous avons menée dans les cristaux de KDP (voir la partie 4.4), pour chaque technique de dépôt. Nous pourrions ainsi détecter sur chaque type d'échantillon la présence de un ou plusieurs types de centres initiateurs ⁶ [132].

Nous avons donc mené une étude complémentaire en mode 1-on-1 à 1064 nm en faisceau large, sur les couches 2H@1064nm fabriquées en même temps que les couches minces de l'étude précédente. Le faisceau d'irradiation est focalisé ici par une lentille plan-convexe de focale f égale à 1 m, nous conduisant à une taille de spot de $320 \mu\text{m}$ à $1/e$. Le reste du dispositif expérimental étant resté identique, les conditions expérimentales sont similaires à l'étude précédente, ce qui nous permet de comparer les courbes d'endommagement laser obtenues pour les deux tailles de faisceau. Les mesures expérimentales en faisceau large ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- Pour chaque type de dépôt, les mesures en faisceau large ont été faites sur un échantillon provenant du même lot de fabrication que l'échantillon utilisé pour les mesures précédentes en faisceau focalisé ;
- L'échantillon est irradié en incidence normale ;
- Les tests de tenue au flux ont été effectués en mode 1-on-1 ;
- Par soucis d'économie de place sur l'échantillon, nous n'avons testé que 20 sites par fluence, ce qui est le minimum requis pour garder une incertitude raisonnable sur les mesures statistiques (environ 11 %).

Les résultats sont reportés dans les figures 5.6, 5.7. Les courbes d'endommagement obtenues en faisceau large ont été ajustées avec le même modèle statistique gaussien cité précédemment. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau 5.4.

Dans la figure 5.6, nous pouvons observer les deux cas opposés : EBD- HfO_2 et DIBS. Sur la couche EBD- HfO_2 nous mesurons un seuil d'endommagement laser unique de $14,5 \text{ J.cm}^{-2}$, associé à une seule classe de défaut Ω_0 (la même densité de précurseurs a été trouvée dans les deux courbes). Par contre, la couche DIBS exhibe deux seuils d'endommagement différents en passant de 12 J.cm^{-2} en faisceau très focalisé, à 5 J.cm^{-2} en faisceau large, auxquels on peut associer deux classes de défauts différentes ayant des densités différentes. Nous appellerons Ω_1 la classe de défauts présents en faible densité, avec un seuil d'endommagement laser $T_1 = 5 \text{ J.cm}^{-2}$, et Ω_2 celle présente en forte densité, avec $T_2 = 12 \text{ J.cm}^{-2}$.

⁶Les raisons pour lesquelles nous faisons une étude multi-échelle, en faisant varier la taille du faisceau d'irradiation, sont expliquées dans le paragraphe 4.4.2.

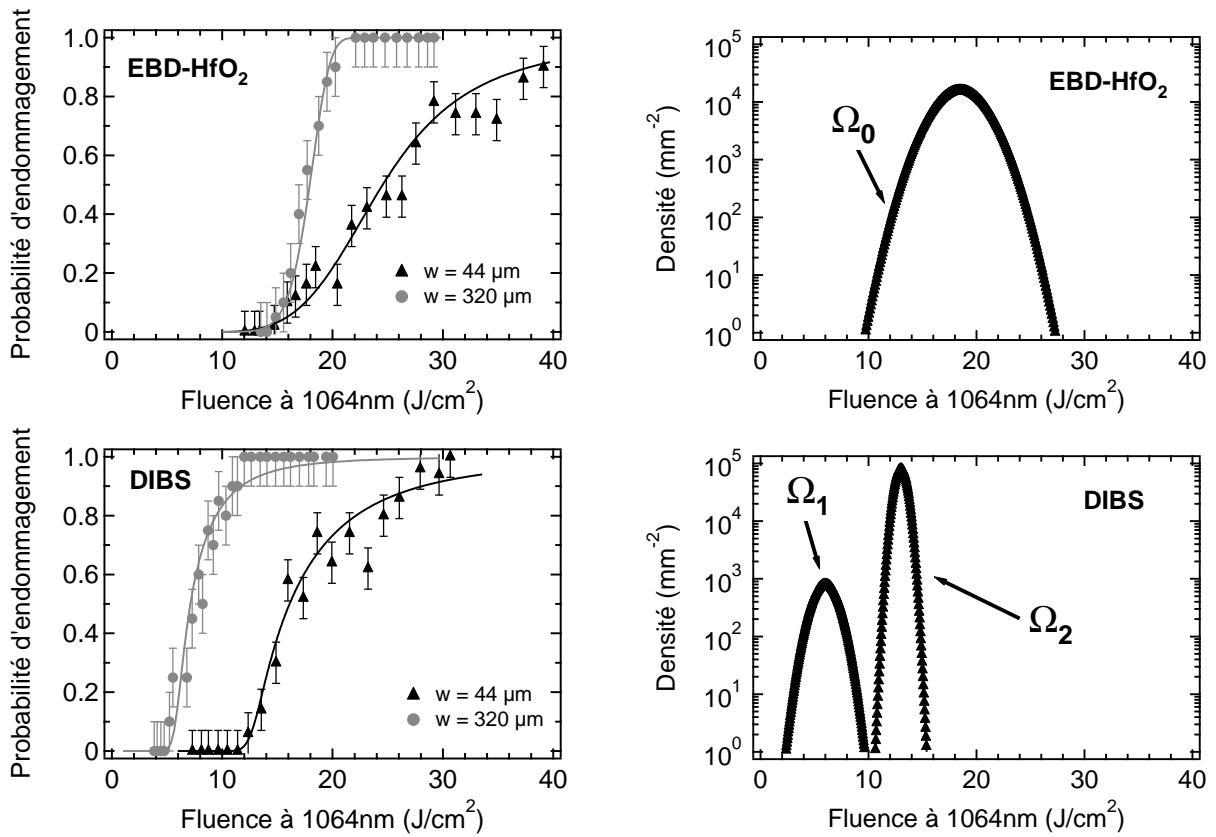


FIG. 5.6 – Courbes d'endommagement 1-on-1 effectuées à 1064 nm sur des couches minces de HfO_2 , pour deux tailles de faisceau, pour les technologies EBD- HfO_2 et DIBS. Les courbes, ajustées avec le modèle statistique Gaussien, sont accompagnées de la répartition Gaussienne des centres précurseurs (Ω_0 pour EBD- HfO_2 , et $\Omega_{1,2}$ pour DIBS) en fonction de leur fluence d'endommagement.

	EBD- HfO_2		DIBS				EBD-Hf				RLVIP			
waist	Ω_0		Ω_1		Ω_2		classe 1		classe 2		classe 1		classe 2	
(μm)	ρ_0	T_0	ρ_1	T_1	ρ_2	T_2	ρ_1	T_1	ρ_2	T_2	ρ_1	T_1	ρ_2	T_2
44	$6,5 \cdot 10^2$	14,5	-	-	$5 \cdot 10^2$	12	-	-	$8 \cdot 10^3$	5	15	8	$4 \cdot 10^2$	20
320	$6,5 \cdot 10^2$	14,5	10	5	-	-	4	3,5	$4 \cdot 10^3$	5	15	8	-	-

TAB. 5.4 – Récapitulatif des paramètres d'ajustement des courbes d'endommagement présentées dans les figures 5.6, 5.7. La densité des centres précurseurs ρ est exprimée en défauts/ mm^2 . Le seuil d'endommagement laser T est quand à lui exprimé en J/cm^2 .

La figure 5.7 nous montre deux cas intermédiaires. En effet, pour la couche RLVIP, le seuil d'endommagement reste le même à 8 J.cm^{-2} quelque soit la taille du faisceau d'irradiation. Cependant, nous observons deux sortes de défauts, caractérisés par le changement de pente de la courbe de probabilité d'endommagement laser obtenu en faisceau très focalisé à $44 \mu\text{m}$. Le comportement de la couche EBD-Hf est similaire.

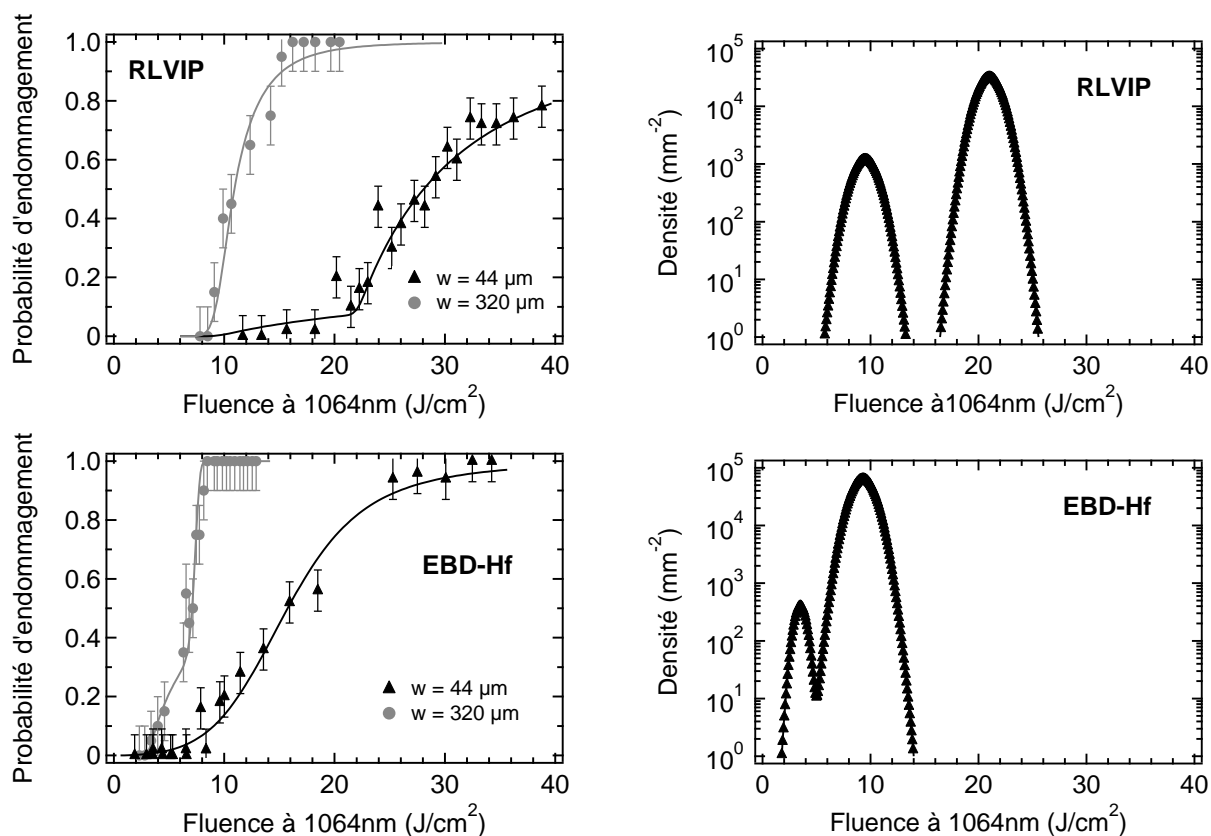


FIG. 5.7 – Courbes d'endommagement 1-on-1 effectuées à 1064 nm sur des couches minces de HfO_2 , pour les deux tailles de faisceau et les technologies RLVIP et EBD-Hf. Les courbes, ajustées avec le modèle statistique "Gaussien", sont accompagnées de la répartition Gaussienne des centres précurseurs en fonction de leur fluence d'endommagement.

5.3.5 Importance de l'étude multi-échelle

Prenons l'exemple des résultats obtenus sur l'échantillon DIBS. La classe de défauts Ω_1 pourrait être en théorie détectée à l'aide du faisceau très focalisé de $44 \mu\text{m}$, en améliorant la statistique, c'est à dire en augmentant le nombre de sites testés sur l'échantillon. Cependant, comme nous l'avons évoqué auparavant, la distance entre deux sites testés est un paramètre important dans la mesure de l'endommagement laser [28]. En effet, pour

éviter qu'un endommagement sur un site n'influence le test sur un site voisin, on doit garder une distance minimale entre deux sites testés voisins. Dans notre cas, nous avons gardé un espacement de 300 μm pour le faisceau de 44 μm , et 600 μm pour le faisceau peu focalisé de 320 μm . De plus, les dimensions des échantillons limitent physiquement le nombre maximum de sites que nous pouvons tester.

Introduisons maintenant le paramètre $\xi(\text{ech} \mid \text{taille spot})$, défini par :

$$\xi(\text{ech} \mid \text{taille spot}) = \frac{N_{dfauts}}{N_{test}}, \quad (5.1)$$

où *ech* est l'échantillon testé, *taille spot* la taille du faisceau focalisé utilisé pour le test, N_{dfauts} est le nombre de défauts maximum pouvant être interceptés dans l'hypothèse où la totalité l'échantillon est testé, et enfin N_{test} est le nombre maximum de sites pouvant être testés sur toute la surface de l'échantillon.

Pour une bonne mesure, ξ doit être proche de 1 (ou supérieur à 1), afin d'intercepter au moins un centre précurseur à chaque test. Par contre, nous ne serons pas capable de détecter une classe de défauts donnée, avec une taille de faisceau donnée, si la valeur de ξ associée à ce test est trop faible, et ce même si nous testons la totalité de la surface de cet échantillon.

Prenant en compte les paramètres limitant (taille de l'échantillon et distance entre deux sites testés) dans le cas des couches minces de HfO_2 que nous avons testées, nous pouvons déduire que $N_{test} = 3364$ sites avec le faisceau de 44 μm , et $N_{test} = 841$ sites avec le faisceau de 320 μm . Donc, dans le cas d'un test sur la surface totale des échantillons de HfO_2 , seulement 1,65 % de la surface peut être testée avec le faisceau de 44 μm (5,11 mm^2), et 21 % avec le faisceau de 320 μm (67 mm^2)⁷.

Dans le cas de la couche mince EBD- HfO_2 , nous avons détecté juste un classe de défauts Ω_0 , avec une densité de 600 mm^{-2} . Donc, avec le faisceau de 44 μm , $N_{ech} = 5, 11 \times 600 = 3066$ défauts, et $\xi(\text{EBD-HfO}_2 \mid 44) = 3066/3364 = 0,91$. De même, en utilisant un faisceau de 320 μm , $\xi(\text{EBD-HfO}_2 \mid 320) = 47,8$. Dans ce cas, les deux tailles de faisceau sont appropriés pour la détection de la classe de défauts Ω_0 présente dans les couches EBD- HfO_2 .

Avec le même raisonnement, en considérant maintenant la couche mince DIBS et la classe de défauts Ω_1 (densité de 10 mm^{-2}) que nous avons détecté avec le faisceau 320 μm , $\xi(\text{DIBS} \mid 44) = 0,015$ et $\xi(\text{DIBS} \mid 320) = 0,79$. Comme nous pouvons le voir, $\xi(\text{DIBS} \mid 44)$ est très bas, ce qui implique que même en testant la totalité de la surface de l'échantillon, la détection des centres précurseurs Ω_1 avec un faisceau très focalisé de 44 μm reste difficile. Donc, pour cette classe de défauts présente en très faible quantité dans l'échantillon, nous avons besoin d'un faisceau plus large (320 μm dans notre cas) afin d'augmenter la valeur de ξ .

⁷Nous avons considéré ici une surface carrée de 17.6 mm de côté, ce qui correspond plus ou moins à la surface totale disponible sur nos échantillons.

Ceci nous permet d'illustrer l'intérêt de cette méthode de test 1-on-1 multi-échelle : en faisant varier la taille du faisceau d'irradiation, on peut observer plusieurs classes de centres précurseurs, lorsqu'elles existent. Suivant la taille du faisceau d'irradiation, on parvient alors à "sélectionner" un type de défaut ou un autre. L'étude multi-échelle nous offre donc la possibilité d'observer l'évolution sous irradiation d'un seul type de centre précurseur à la fois, ce qui est intéressant pour décrire de façon plus précise les mécanismes de l'endommagement laser dans ces couches minces, par exemple sous tirs multiples.

5.3.6 Evolution du seuil d'endommagement en R-on-1 à 1064 nm

L'étude en mode R-on-1 que nous présentons ici va nous permettre de quantifier le potentiel des centres précurseurs à être conditionnés (en comparant les résultats obtenus en mode 1-on-1 et R-on-1), c'est à dire à augmenter le seuil d'endommagement, ou au contraire de produire des effets de fatigue (diminution du seuil d'endommagement laser).

Le HfO_2 est un matériau connu pour présenter des effets de conditionnement [133, 134, 135]. Cet effet dépend fortement de la structure de la couche, et le conditionnement est principalement observé sur les couches poreuses (amélioration du seuil d'endommagement laser d'un facteur allant jusqu'à 2 ou 3) [136]. Différents mécanismes sont évoqués dans la littérature pour expliquer cet effet :

- la désorption de contaminants, comme par exemple l'eau dans le cas de couches poreuses ;
- l'éjection de défauts, comme les nodules [22] ;
- la diffusion de défauts, démontré notamment par l'étude sur des défauts artificiels [7] ;
- un effet de recuit du matériau.

Ces effets de conditionnement peuvent être permanents ou réversibles (c'est le cas de la désorption de contaminants par exemple).

Les tests R-on-1 ont été effectués sur les mêmes couches ayant servi aux tests 1-on-1. Pour chaque couche et pour les deux tailles de faisceau, 75 sites indépendants ont été testés. Aucun protocole normalisé n'ayant été défini pour le mode R-on-1, nous avons choisi arbitrairement comme fluence de départ la moitié du seuil d'endommagement mesuré en mode 1-on-1, et à chaque tir la fluence a été augmenté de 1 J.cm^2 . Pour pouvoir comparer les résultats R-on-1 et 1-on-1, on trace la probabilité d'endommagement cumulée du mode R-on-1 (pour plus de renseignements sur le mode R-on-1, se reporter au paragraphe 2.2). Nous présentons ici les résultats R-on-1 à 1064 nm sur les couches EBD- HfO_2 et RLVIP.

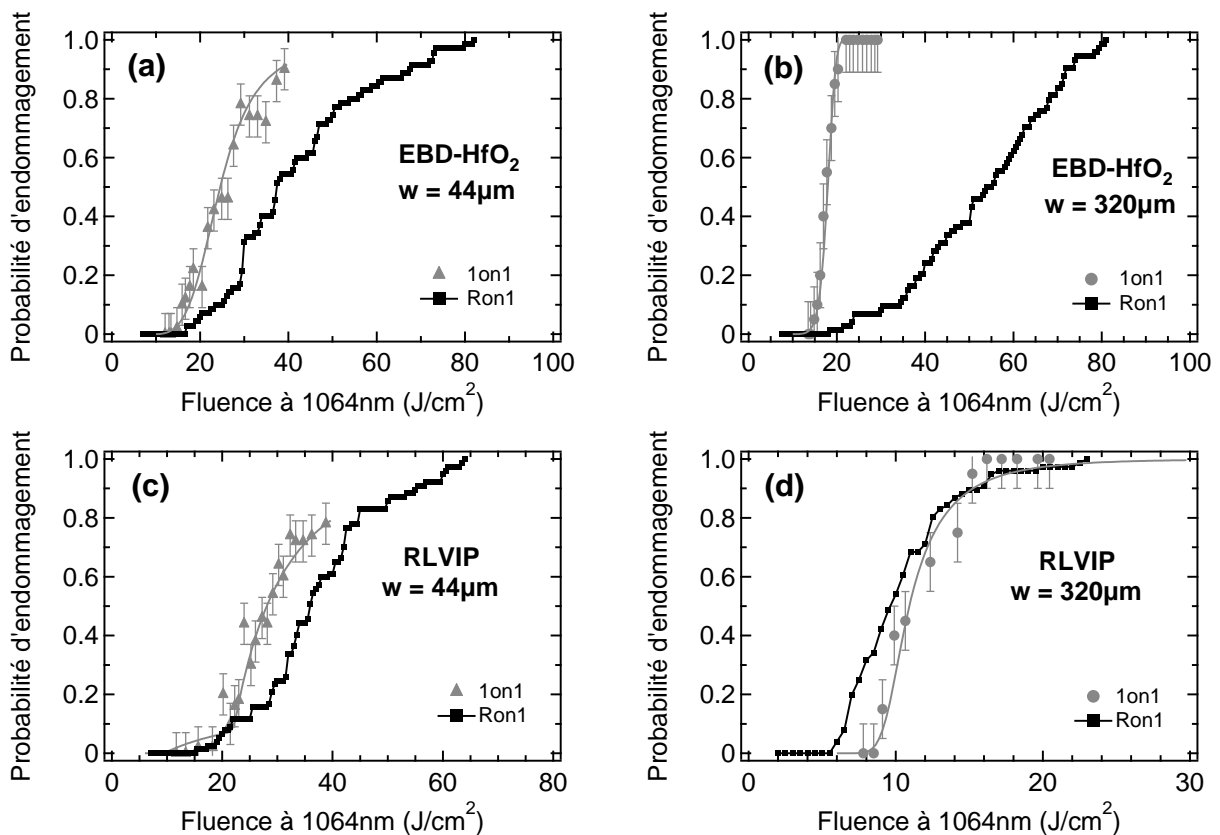


FIG. 5.8 – Courbes d'endommagement R-on-1 effectuées à 1064 nm sur des couches minces de HfO₂ déposées par EBD-Hf (a) et (b) et par RLVIP (c) et (d), pour les deux tailles de faisceau.

Comparons les courbes R-on-1 avec les courbes 1-on-1 correspondantes. Pour les couches EBD-HfO₂ (voir figure 5.8 a et b), nous pouvons observer dans les deux cas un très net décalage vers les hautes fluences des courbes R-on-1 par rapport aux courbes 1-on-1. Dans les deux cas, le seuil d'endommagement laser a été augmenté de quelques J.cm⁻² : on passe de 14,5 J.cm⁻² à 17 J.cm⁻² avec le faisceau de 44 μm, et de 14,5 J.cm⁻² à 18 J.cm⁻², avec le faisceau de 320 μm.

Le comportement des couches RLVIP (voir figure 5.8 c et d) est différent du précédent, notamment en faisceau large à 320 μm, où l'effet est complètement opposé. Le seuil bas d'endommagement est décalé vers les basses fluences, puisque l'on passe de 8 J.cm⁻² en 1-on-1 à 6 J.cm⁻² en R-on-1. Le seuil haut est quand à lui identique à celui mesuré en 1-on-1. Globalement, la courbe R-on-1 est décalée vers les basses fluences. Le cas d'endommagement laser avec le faisceau de 44 μm est assez similaire au précédent, bien que l'on observe un petit décalage de la courbe R-on-1 vers les hautes fluences à partir de 22 J.cm⁻².

Comme nous l'avons dit plus haut, le mode R-on-1 nous permet de donner une tendance sur les aptitudes d'un matériau à se conditionner, ou au contraire à se fatiguer sous tirs multiples. Aux vues des résultats obtenus, nous pouvons dire que les couches minces déposées suivant la technologie EBD-HfO₂ sont propices au conditionnement laser (décalage vers les hautes fluences des courbes R-on-1 et de leur seuil bas d'endommagement). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les couches "EBD-HfO₂" sont des couches dites non compactes⁸. Sous irradiation multiple, la porosité du matériau permet une meilleure relaxation mécanique et thermique de la couche. D'autre part, des études sur l'endommagement laser menées à l'aide de centres précurseurs métalliques modèles ont montré qu'une pré-irradiation à des fluences plus basses que le seuil d'endommagement laser permet à ces défauts d'atteindre leur point de fusion. Les centres précurseurs peuvent alors diffuser dans la matrice du matériau hôte, jusqu'à leur élimination complète, sans induire d'endommagement laser [7,137,138]. Le matériau hôte ainsi conditionné, voit alors son seuil d'endommagement laser augmenter significativement.

Par contre, les couches RLVIP sont compactes : elles ne peuvent donc pas se relaxer mécaniquement. Cela pourrait expliquer les effets de fatigue sous tirs multiples que l'on observe dans le cas du test en faisceau large (320 μm) et l'absence d'effet significatif en faisceau très focalisé (44 μm).

5.4 Centres précurseurs de l'endommagement laser dans les couches minces de HfO₂

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de l'endommagement laser, nous allons tenter d'identifier les centres précurseurs potentiels de l'endommagement laser dans les couches minces de HfO₂ (nature, taille, densité...) en utilisant le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique que nous avons décrit dans la partie 3.3 [53].

5.4.1 Nature potentielle des centres précurseurs

Pour l'application de ce modèle, nous avons considéré deux types de défauts absorbants pouvant se trouver dans les couches minces de HfO₂ [58] :

- Des clusters métalliques de Hf, ayant les paramètres optiques et thermiques "volumiques" de ce métal ;

⁸Pour la technologie de dépôt EBD-HfO₂, il n'y a pas d'assistance par faisceau d'ions lors du dépôt

- Des clusters de HfO_2 non-stœchiométriques, avec un indice imaginaire non nul, afin de prendre en compte l'absorption.

Les paramètres physiques de ces défauts, ainsi que ceux des couches minces de HfO_2 , sont reportés dans le tableau 5.5.

Matériaux	Indice réel n	Indice imaginaire k	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
HfO_2 (couches compactes)	2 à 1064 nm 2 à 355 nm	0 à 1064 nm 0 à 355 nm	1,67	$6,8.10^{-7}$
Hf métal	4,08 à 1064 nm 1,71 à 355 nm	3,1 à 1064 nm 2,58 à 355 nm	18,4	$9,9.10^{-6}$
HfO_2 non-stœchiométrique	2 à 1064 nm 2 à 355 nm	0,01 - 1 à 1064 nm 0,01 - 1 à 355 nm	1,67	$6,8.10^{-7}$

TAB. 5.5 – Paramètres optiques et thermiques des couches minces de HfO_2 , et des défauts potentiellement présents dans ces couches.

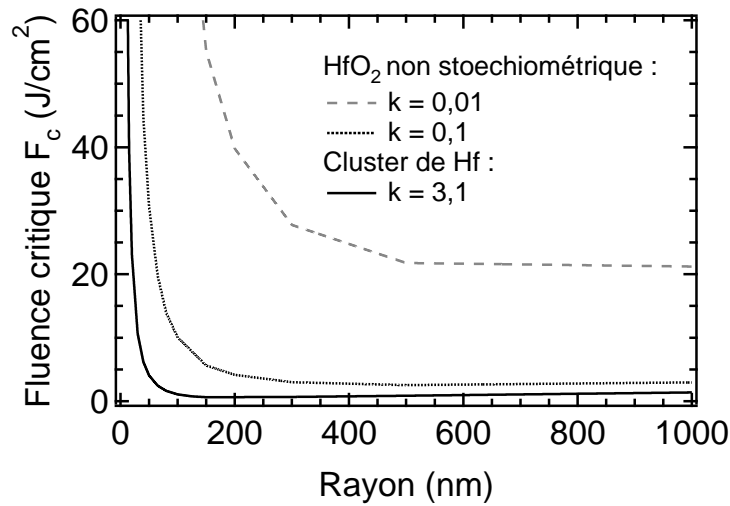


FIG. 5.9 – Fluences critiques F_c des centres précurseurs potentiels calculés à partir des paramètres physiques donnés dans le tableau 5.5, à 1064 nm et pour une durée d'impulsion de 12 ns.

Si l'on considère les calculs des fluences critiques, présentés dans la figure 5.9, et les seuils d'endommagement mesurés sur les échantillons, il apparaît clairement que les défauts

HfO₂ non-stœchiométriques ne peuvent pas être des centres précurseurs à 1064 nm. En effet, avec un indice imaginaire trop faible, de l'ordre de 10⁻², les défauts ne peuvent pas créer d'endommagement à une fluence de l'ordre de la dizaine de J/cm² : la fluence critique minimale est d'environ 20 J/cm². Avec un indice imaginaire de l'ordre de 10⁻¹, les défauts pourraient créer des endommagements aux fluences qui nous intéressent, cependant leur taille doit être supérieure à 100 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche elle-même (environ 240 nm pour les couches 2H@1064) : ils devraient donc être détectables par AFM, microscope optique ou microscope photothermique ce qui n'est pas le cas.

Des clusters de Hf métallique de quelques dizaines de nanomètres peuvent par contre très bien initier des endommagements autour de 10 J/cm². Dans la suite de cette étude, nous allons donc appliquer le modèle en prenant comme hypothèse de travail, la présence de clusters de Hf.

5.4.2 Interprétation de l'effet de taille du faisceau d'irradiation

Un très bon accord entre mesures expérimentales et théorie a été obtenu par les couches DIBS/2H@1064, comme le montre la figure 5.10 (a). Dans l'hypothèse où les centres précurseurs sont bien des clusters de Hf, le modèle montre que leur taille est distribuée sur une gamme comprise entre 5 nm et 55 nm.

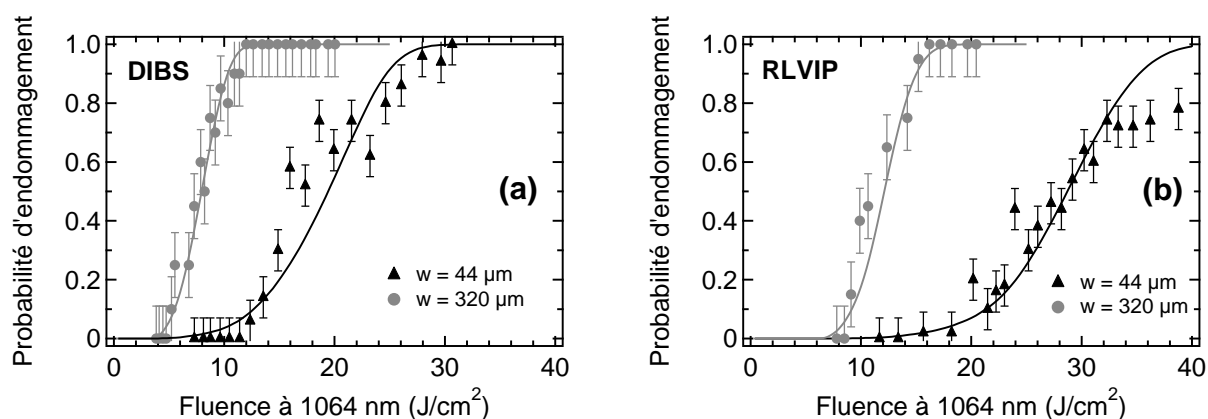


FIG. 5.10 – Ajustements par le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique des mesures expérimentales obtenus sur les échantillons DIBS (a) et RLVIP (b) à 1064 nm, pour les deux tailles de faisceau.

De plus, nous arrivons parfaitement à expliquer l'effet de la taille du faisceau d'irradiation sur les courbes d'endommagement laser que nous avons observé précédemment. En effet, les points expérimentaux des deux courbes de la figure 5.10 (a) ont été ajustés en utilisant

les mêmes centres précurseurs, ayant les mêmes paramètres physiques (densité, tailles, distribution).

Ces mêmes remarques s'appliquent aussi aux couches RLVIP/2H@1064 de la figure 5.10 (b). La distribution de taille des centres précurseurs dans ces couches est un peu plus petite, de 5 nm à 45 nm, et nous arrivons là aussi à ajuster correctement les points expérimentaux mesurés avec les deux tailles de faisceau.

Le cas des couches EBD-Hf/2H@1064 présenté dans la figure 5.13 est plus délicat à interpréter. En effet, les couches EBD-Hf/2H@1064 et RLVIP/2H@1064 ont été déposées avec la même installation, des paramètres de dépôt quasi-identiques et le même matériau source Hf métal. On pourrait donc s'attendre à trouver des centres précurseurs similaires dans les deux types de couche. Cependant, les graphes 5.11 (a) et (b) montrent un désaccord entre les courbes théoriques et les points expérimentaux : les seuils théoriques sont trop élevés par rapport à ceux que l'on a mesurés.

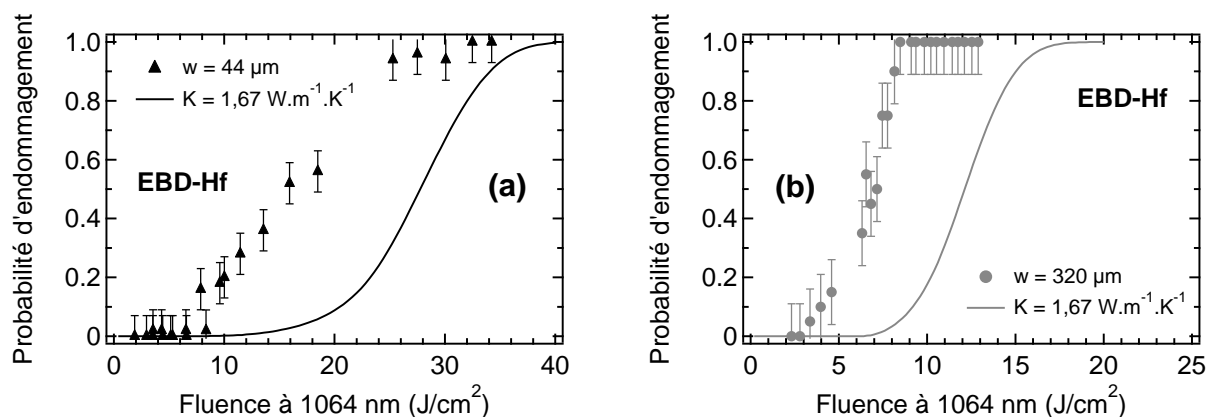


FIG. 5.11 – Ajustements par le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique des mesures expérimentales obtenues sur les échantillons EBD-Hf à 1064 nm, pour les deux tailles de faisceau : (a) 44 μm et (b) 320 μm . Les paramètres d'ajustement sont identiques à ceux de l'échantillon RLVIP.

Pour expliquer ce désaccord entre modèle et expérience, nous devons considérer les caractéristiques physiques des couches EBD-Hf/2H@1064 et RLVIP/2H@1064. La différence majeure entre les deux couches est leur différence de compacité : la couche RLVIP/2H@1064 est compacte, alors que la couche EBD-Hf/2H@1064 est connue pour présenter une structure poreuse. Les propriétés optiques et thermiques des deux couches minces sont donc très différentes. Cela a été confirmé par les mesures de l'indice de réfraction des couches minces (voir figure ?? en début de chapitre) qui est plus faible pour les couches EBD-Hf ($n = 1,92$ à 1064 nm) que pour les couches RLVIP ($n = 2,21$ à 1064 nm, valeur très proche du matériau volumique du HfO₂).

Dans la littérature, les quelques travaux qui traitent des propriétés thermiques des couches minces optiques montrent qu'il existe une forte dépendance des propriétés thermiques par rapport à la technique de dépôt utilisée [139, 140, 141, 142, 34, 143] : leurs valeurs peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux valeurs "volumiques". Or, la conductivité thermique χ_{couche} de la couche mince joue un rôle important dans les mécanismes d'endommagement laser initiés par des défauts absorbants [56]. La figure 5.12 montre quel peut être l'influence de χ_{couche} sur les fluences critiques : l'accroissement du confinement de la chaleur, dû à la baisse de la conductivité thermique, entraîne une diminution du seuil d'endommagement laser.

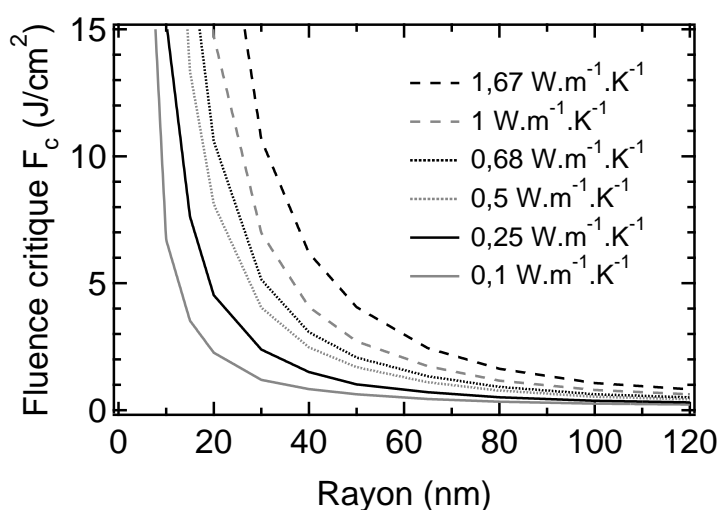


FIG. 5.12 – Fluences critiques F_c dans le cas d'endommagement créés par des clusters de Hf, pour plusieurs valeurs de la conductivité thermique χ_{couche} de la couche mince de HfO₂ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$ et $\tau = 12 \text{ ns}$).

Les points expérimentaux de la figure 5.13 ont alors été ajustés en gardant les mêmes paramètres physiques (par rapport aux couches mince RLVIP) pour les centres précurseurs, mais en faisant varier la conductivité thermique de la matrice de HfO₂. Avec une conductivité thermique de $\chi_{\text{couche}} = 0,68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, nous avons trouvé un accord acceptable entre modèle et expérience dans le cas où l'on a utilisé le faisceau de $44 \mu\text{m}$, et un très bon accord avec le faisceau de $320 \mu\text{m}$.

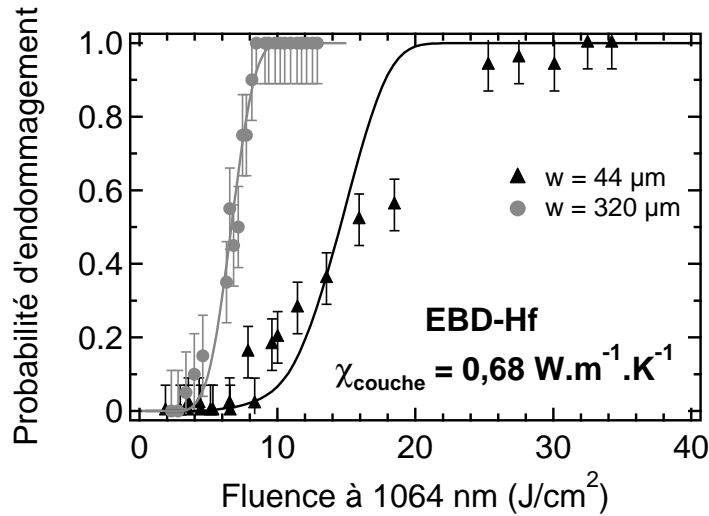


FIG. 5.13 – Ajustements par le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique des mesures expérimentales obtenues sur les échantillons EBD-Hf à 1064 nm, pour les deux tailles de faisceau. Ici, $\chi_{couche} = 0,68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Intéressons nous maintenant aux couches minces déposées par technologie EBD-HfO₂ (voir figure 5.14). Ce sont les seuls échantillons dont le matériau source est du HfO₂. Nous allons donc prendre en compte cette fois-ci les deux types de centres précurseurs cités plus haut, à savoir des clusters de Hf et de HfO₂ non-stœchiométriques ⁹.

Les seuils d'endommagement mesurés en faisceau large et très focalisé sont identiques (environ 14 J/cm²). Or, nous avons vu dans le chapitre 3, que si on augmente la taille du spot d'irradiation, on observe forcément un décalage des courbes d'endommagement vers les basses fluences, comme cela a pu être vérifié expérimentalement pour les couches DIBS, RLVIP et EBD-Hf. D'après le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique, ce phénomène est dû à la distribution en taille des clusters : plus l'intervalle de cette distribution sera grand, plus l'écart entre les seuils bas, mesurés en faisceau large et très focalisé, sera important. Le seuil d'endommagement unique que nous avons mesuré sur les couches EBD-HfO₂ pourrait donc s'expliquer par une distribution de taille très étroite.

Dans le cas où les centres précurseurs seraient des clusters de Hf, un bon accord entre modèle et expérience a été trouvé pour des défauts dont la taille est de l'ordre de 15 nm (voir figure 5.14). Si les endommagements dans les couches EBD-HfO₂ sont initiés par des clusters de HfO₂ non-stœchiométriques avec $k = 0,1$, les défauts doivent alors avoir une taille de l'ordre de 20 nm.

⁹le seuil d'endommagement laser relativement élevé par rapport aux autres couches minces testées, nous permet d'envisager cette éventualité

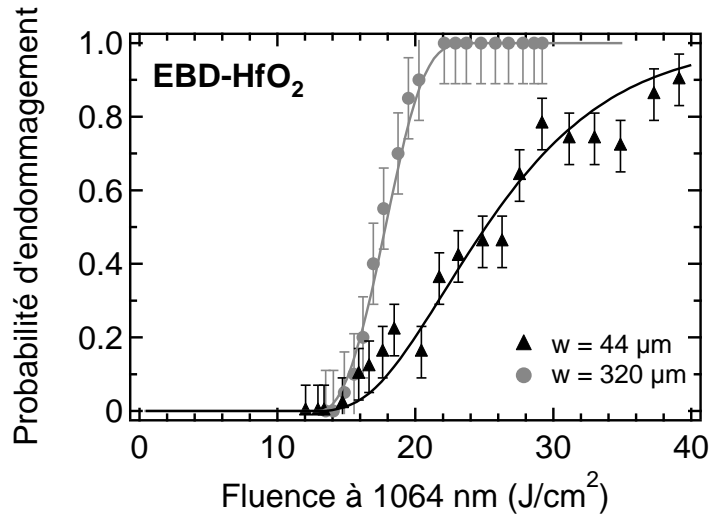


FIG. 5.14 – Ajustement par le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique des mesures expérimentales obtenues sur les échantillons EBD/HfO₂ à 1064 nm, pour les deux tailles de faisceau.

5.4.3 Limites du modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique

Maintenant que nous avons réussi à identifier les centres précurseurs potentiels de l'endommagement laser à 1064 nm dans les couches minces de HfO₂, voyons ce qu'il en est à 355 nm. Puisque chaque type d'échantillon 2H@355 a été réalisé dans les mêmes conditions de dépôt que les couches 2H@1064, nous pouvons raisonnablement penser que les centres précurseurs responsables de l'endommagement laser à 1064 nm sont présents dans les couches 2H@355, et qu'ils sont aussi susceptibles d'initier des endommagements à 355 nm. Les courbes théoriques d'endommagement laser de chaque type de couche 2H@355 peuvent donc être calculées à partir des paramètres physiques (densité, répartition, nature des défauts) que nous avons déterminés précédemment.

La figure 5.15 nous montre la comparaison entre la courbe théorique ainsi calculée et les points expérimentaux obtenus sur une couche mince de type RLVIP. Nous voyons ici une nette différence entre théorie et expérience : le seuil d'endommagement laser mesuré expérimentalement est bien plus bas (2,5 J/cm²) que celui qui a été calculé (6 J/cm²). Cependant, le seuil d'endommagement théorique étant trop haut, il faudrait prendre en compte dans le calcul une sorte de défaut plus absorbante que les clusters de Hf, ce qui n'est physiquement pas réaliste.

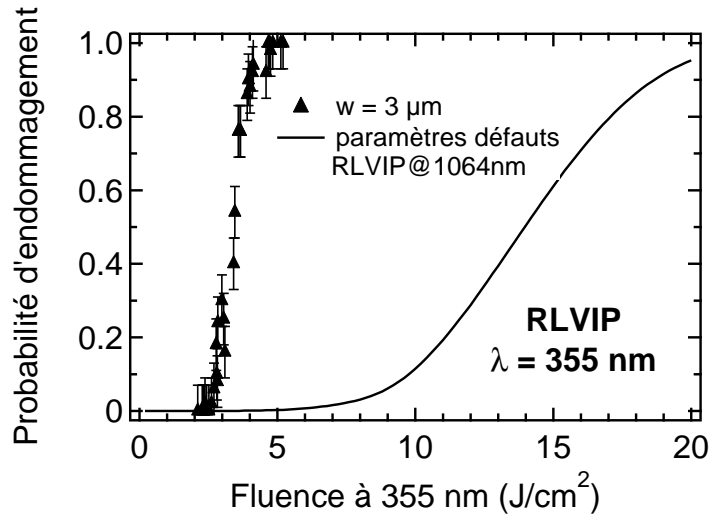


FIG. 5.15 – Ajustement par le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique des mesures expérimentales obtenues sur les échantillons EBD-HfO₂ à 355 nm, pour les deux tailles de faisceau.

L'explication se trouve peut-être dans les mécanismes de l'endommagement laser eux-mêmes. En effet, dans le cas de couches minces de SiO₂, des travaux sur l'endommagement laser à 351 nm initié par des défauts modèles ont montré que l'absorption du SiO₂ est modifiée durant l'impulsion laser, par transfert d'énergie du centre précurseur vers la matrice [17]. La silice devient alors plus absorbante, et contribue donc à son tour à l'augmentation de température.

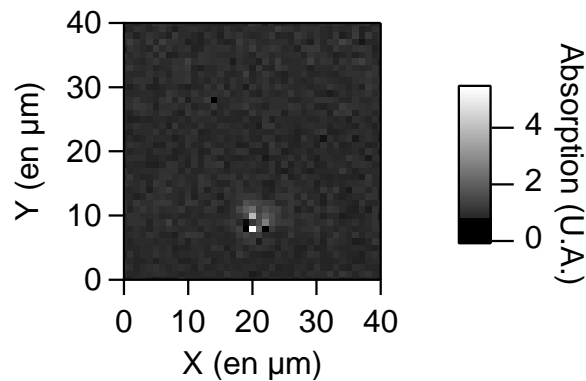


FIG. 5.16 – Cartographie d'absorption effectuée sur une couche mince de SiO₂, à l'aide du microscope photothermique, à la longueur d'onde de pompe 1064 nm). le site a été irradié à une fluence légèrement inférieure au seuil d'endommagement de la couche mince.

Ce phénomène a aussi pu être observé à 1064 nm, comme le montre la figure 5.16. Une couche mince de SiO₂ déposée sur un substrat de SiO₂ a été irradiée à 1064 nm, à une fluence légèrement inférieure au seuil d'endommagement de la couche mince [15]. Aucun endommagement n'est apparu, par contre lorsque nous effectuons une cartographie d'absorption avec le microscope photothermique (longueur d'onde de pompe : 1064 nm), nous observons une augmentation de l'absorption au niveau du site irradié. Le site présente aussi une augmentation considérable de son signal de fluorescence (résultat non présenté ici). Nous voyons donc que lors de l'irradiation le matériau hôte lui-même subit des modifications entraînant une augmentation de l'absorption du faisceau incident, contribuant ainsi à l'initiation de l'endommagement laser. Le seuil d'endommagement laser de la couche mince chute alors sensiblement.

Un mécanisme similaire pourrait se produire dans les couches minces de HfO₂, phénomène que nous n'avons pas pris en compte. Nous voyons là l'une des limitations du modèle que nous avons utilisé.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué une étude comparative sur l'endommagement laser en mode 1-on-1 de mono-couches minces de HfO₂ déposées suivant différentes technologies, aux longueurs d'ondes 355 nm et 1064 nm. Après une analyse détaillée de leurs propriétés physiques (n , k , rugosité, ...) et de leur tenue au flux, nous avons identifié la technologie RLVIP, en l'état actuel des procédés de dépôts disponibles, comme étant le meilleur compromis pour obtenir une bonne tenue au flux aux deux longueurs d'onde, et avoir de bonnes propriétés optiques et mécaniques.

L'étude multi-échelle menée à 1064 nm nous a permis de mettre en évidence, comme avec les cristaux de KDP, un effet de taille du faisceau d'irradiation sur les mesures de tenue au flux. Cet effet a tout d'abord pu être interprété grâce à un modèle statistique "Gaussien" basé sur la présence de défauts initiateurs. Du point de vue métrologie, nous avons montré l'intérêt d'un tel modèle : l'interprétation en terme de défauts qui est donnée paraît plus adaptée qu'en terme de seuil d'endommagement. Cependant, il s'agit de défauts "fictifs" sans nature physique réelle.

Pour pallier à cela, et identifier la nature de ces centres précurseurs, nous avons utilisé le nouveau modèle mis en place durant cette thèse couplant le modèle statistique à un modèle électromagnétique et thermique. La présence de cluster de Hf dont la répartition de taille varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres s'est alors révélée hautement probable.

Nous avons ainsi montré la complémentarité de ces deux approches. En effet, le modèle statistique "Gaussien" est plutôt dédié à la métrologie de l'endommagement, alors que le modèle statistique couplé à un modèle électromagnétique et thermique permet de déterminer la nature potentielle des centres initiateurs, ou du moins permet d'écartier ceux qui ne peuvent physiquement pas jouer le rôle de centres précurseurs.

Chapitre 6

Impact d'une contamination particulaire métallique sur l'initiation de l'endommagement laser en surface

Sommaire

6.1	Introduction	122
6.2	La pollution particulaire métallique	122
6.3	Les échantillons modèles et les procédures expérimentales	124
6.4	Etude morphologique des sites irradiés	126
6.5	Mesure de l'absorption des sites irradiés	132
6.6	Conditionnement laser d'une surface polluée	135
6.6.1	Evolution de l'absorption des sites sous tirs répétés	135
6.6.2	Effet de nettoyage	136
6.7	Conclusion	137

6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons détecté par endommagement laser des centres précurseurs incorporés dans le matériau. En effet, que ce soit dans le cas des cristaux de KDP ou dans celui des couches minces, les centres initiateurs que nous avons étudiés sont situés dans le volume du matériau (cristaux de KDP) ou bien à l'interface entre substrat et couche mince. Leur présence est essentiellement liée à la technique de fabrication utilisée, qui favorisera l'introduction d'un type de défaut plutôt qu'un autre. Nous allons étudier dans ce chapitre l'impact d'une autre famille de centres précurseurs, les contaminants. Ces défauts apparaissent à la surface des optiques, en général au cours de leur utilisation. Cette pollution surfacique peut avoir un impact sur la tenue au flux des composants optiques.

6.2 La pollution particulaire métallique

Dans le contexte des lasers à très forte puissance comme le Laser MégaJoule (LMJ) [64], la durée de vie des composants optiques est une préoccupation majeure. Une des principales causes de la réduction de cette durée de vie est l'endommagement laser [144] initié notamment en surface par des imperfections des matériaux [1], l'auto-focalisation [145] et la contamination particulaire de surface [146, 147]. Cette dernière peut-être engendrée lors des activités humaines de maintenance ou par le vieillissement des installations.

Des études physico-chimiques effectuées sur les optiques de la chaîne de la LIL (Ligne d'Intégration Laser) ont montré la présence de particules d'aluminium à leur surface [21]. La figure 6.1 montre l'observation d'une partie d'un substrat de silice déposé à l'intérieur de la Ligne d'Intégration Laser, l'échantillon ayant été laissé en place durant le fonctionnement du laser. Une première observation au microscope optique nous montre clairement une pollution particulaire de surface. Les cartographies de déflexion photothermique associées à cette même zone montrent bien que ces particules sont très absorbantes, ce qui est caractéristique de particules métalliques. Leur taille varie entre quelques centaines de nanomètres et quelques dizaines de microns. Ces particules sont susceptibles d'initier des endommagements lasers en surface.

Un moyen permettant de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation d'une surface contaminée est d'utiliser des particules modèles, dont on connaît la forme et la composition [148, 149, 150, 151, 152]. Nous proposons ici d'utiliser cette démarche. A cet effet, des défauts modèles en aluminium ont été déposés sur des substrats de silice. Les sites artificiellement contaminés ont ensuite été irradiés, puis caractérisés à l'aide de différents moyens de diagnostic non destructifs tels que le microscope Nomarski, le profilomètre optique et le microscope photothermique.

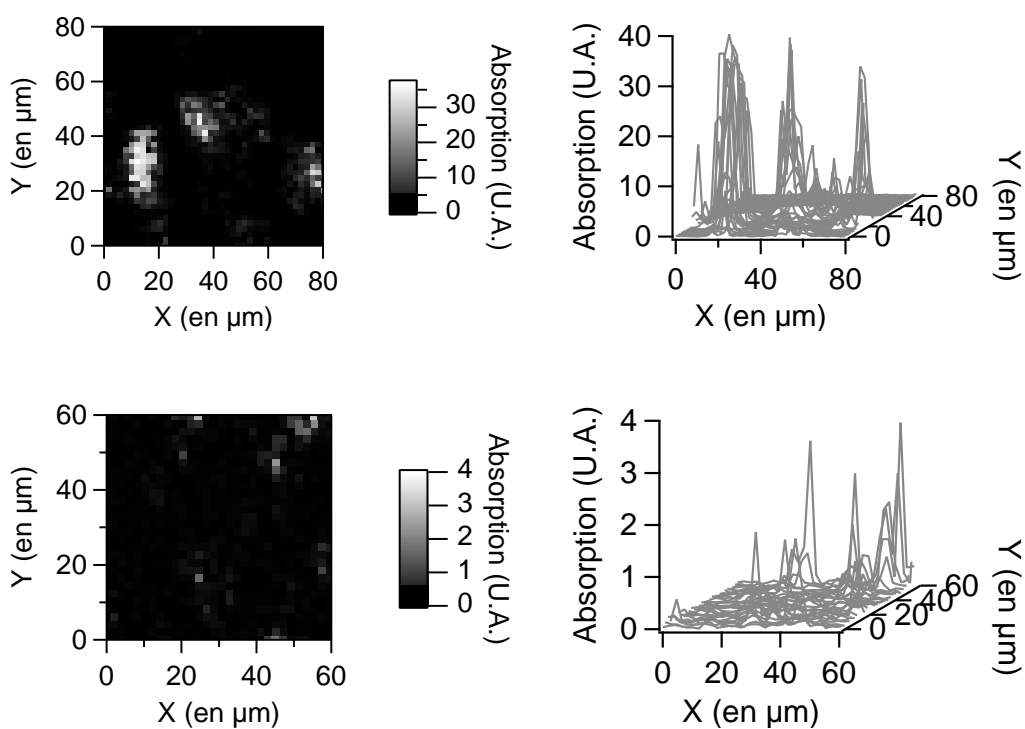
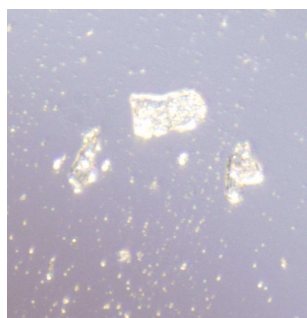


FIG. 6.1 – Image au microscope optique ($120 \times 120 \mu\text{m}^2$) et cartographies d'absorption ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$, pas de $2 \mu\text{m}$) à 1064 nm d'un échantillon prélevé dans la chaîne de la LIL après fonctionnement du laser. La taille du faisceau pompe ayant servi à mesurer l'absorption est d'environ $1 \mu\text{m}$.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Fresnel et le CEA/CESTA, menée notamment par S. Palmier, sur la contamination particulaire dans la chaîne de la Ligne d'Intégration Laser (LIL), et son impact sur la tenue au flux des optiques polluées [21]. Il fait suite à des travaux sur l'endommagement laser induit par des particules de chrome déposées à la surface d'un substrat de silice [153].

6.3 Les échantillons modèles et les procédures expérimentales

Les particules métalliques observées dans la chaîne de la LIL ont été modélisées par des plots d'aluminium déposés par photolithographie sur des substrats de silice super-polis de 25 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. On réalise ainsi un damier de 36 plots (figure 6.2) dont la distance entre deux sites voisins est de 3 mm. Cette distance a été choisie de façon à ce que l'irradiation d'un plot n'ait pas d'influence sur ses plus proches voisins. Deux tailles de plots ont été réalisées, $50 \times 50 \times 1 \mu\text{m}^3$ et $5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}^3$, ce qui correspond aux gammes de tailles des particules observées dans le cas réel.

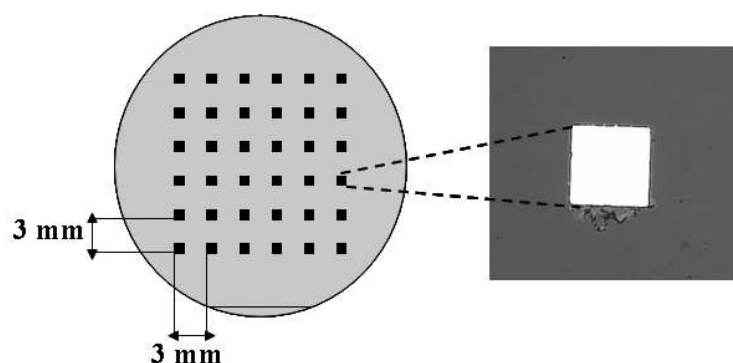


FIG. 6.2 – Schéma d'un échantillon et image d'un plot d'aluminium de $50 \times 50 \times 1 \mu\text{m}^3$ prise au microscope Nomarski.

La figure 6.3, correspondant à des mesures effectuées avec un profilomètre optique ¹, nous montre un profil des deux tailles de plot. En ce qui concerne les plots de petite taille, ces observations révèlent que la taille des plots réalisés est légèrement supérieure à la taille initialement attendue. En effet, ces plots sont légèrement trapézoïdaux, avec une base de $8 \mu\text{m}$ de côté et un sommet de $6 \mu\text{m}$ de côté. Pour plus de commodité, nous continuerons à les appeler "plots de $5 \mu\text{m}$ ". Les plots de $50 \mu\text{m}$ présentent eux aussi cette forme trapézoïdale, mais cela a beaucoup moins d'incidence sur le volume et la forme globale des plots souhaités.

¹Pour plus de détail sur le fonctionnement du profilomètre optique, se reporter à l'annexe B.

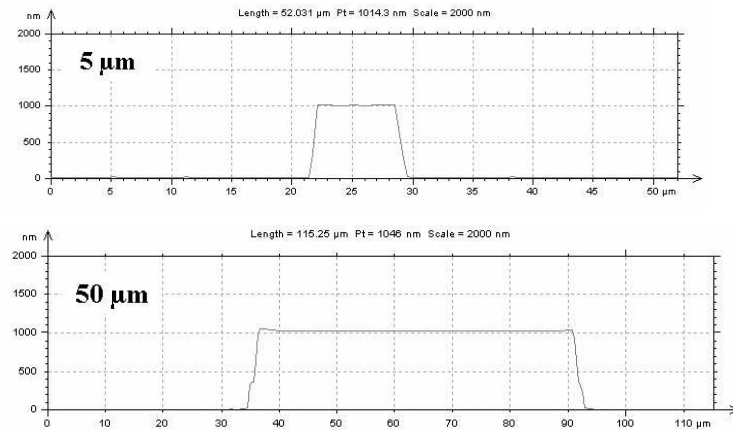


FIG. 6.3 – Mesures des plots en aluminium de 5 μm et 50 μm , effectuées avec un profilomètre optique.

L'irradiation des plots métalliques a été effectuée par le CEA/CESTA. Le laser d'irradiation est de type Nd :YAG émettant à la longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ avec une durée d'impulsion de $\tau = 6,5 \text{ ns}$ et un taux de répétition de 10 Hz. Le faisceau incident est focalisé par une lentille de focale 5 m afin d'obtenir un faisceau Gaussien de diamètre 600 μm à 1/e, ce qui permet d'irradier un seul site à la fois. Les sites ont été irradiés en face arrière, c'est à dire que les plots se trouvent sur la face de sortie du faisceau d'irradiation (figure 6.4), d'éviter tout problème d'endommagement sur la surface opposée à la surface contaminée. En effet, Génin *et al.* ont démontré que lorsque les contaminants se trouvent sur la face avant (face d'entrée du faisceau d'irradiation), le seuil d'endommagement de la face arrière (face de sortie du faisceau d'irradiation) est plus faible que celui de la face avant, notamment à cause des effets de diffraction et de sur-intensification du champ électrique [154]. En utilisant cette méthode d'irradiation, nous sommes donc sûr d'étudier uniquement l'influence de la pollution particulaire sur la tenue au flux laser de la face polluée. Différentes procédures d'irradiation ont été utilisées. Dans un premier temps, les plots ont été irradiés par un tir unique à une fluence choisie parmi les suivantes : 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 J/cm^2 . Les plots restants ont été irradiés par 10, 100 ou 1000 tirs successifs à la fréquence de 1 Hz, à plusieurs fluences. Lorsque durant cette phase de tirs successifs un endommagement est apparu, la procédure a été stoppée pour éviter une propagation de l'endommagement vers les sites voisins. Afin d'étudier le comportement des plots sous irradiation laser, les sites ont été caractérisés de façon non destructive, d'une part grâce à un microscope nomarski et un profilomètre optique pour une étude morphologique, et d'autre part grâce au microscope photothermique, décrit au chapitre 2, pour étudier l'évolution de l'absorption en fonction de la fluence des tirs effectués.

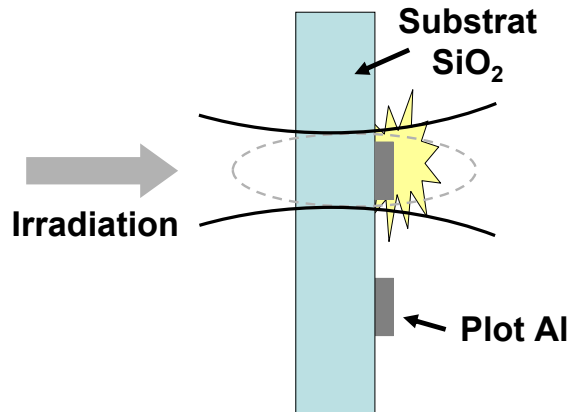


FIG. 6.4 – Irradiation des plots d'aluminium en "face arrière". Le laser d'irradiation est un Nd :YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau_{impulsion} = 6,5 \text{ ns}$, $w = 600 \mu\text{m}$ à $1/e$).

6.4 Etude morphologique des sites irradiés

La première remarque que l'on peut faire après observation des sites irradiés est que le seuil d'endommagement de surface du substrat de silice est significativement diminué (environ 40 J/cm^2 à 1064 nm) par rapport à une surface propre (environ 60 J/cm^2 à $1064 \text{ nm}/6 \text{ ns}$). Comme on pouvait s'y attendre, les plots métalliques diminuent la tenue au flux de la surface de silice.

Après irradiation des plots de $50 \mu\text{m}$ (figure 6.5), nous pouvons distinguer plusieurs comportements morphologiques distincts en fonction de la fluence d'irradiation F [155] :

- $F \leq 1 \text{ J/cm}^2$: il n'y a aucune modification visible ;
- $1 < F \leq 3 \text{ J/cm}^2$: on détecte une faible ablation du plot ;
- $F \simeq 5 \text{ J/cm}^2$: on observe une très forte ablation du plot ;
- $F \geq 10 \text{ J/cm}^2$: le plot est complètement éjecté.

Comme le montre la figure 6.5, La fluence 5 J/cm^2 semble la limite basse pour une éjection complète du plot. En effet, le site irradié à 5 J/cm^2 présente un cratère très peu profond (quelques nanomètres), entouré par une remontée de matière haute d'environ 25 nm . Pour des fluences supérieures à 10 J/cm^2 , on remarque la formation d'un cratère dans le substrat de silice dont la forme et les dimensions sont identiques au plot initial de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Plus la fluence est importante, plus le cratère est profond. Nous observons aussi la formation d'un second cratère concentrique au premier dont la taille est croissante en fonction de la fluence d'irradiation.

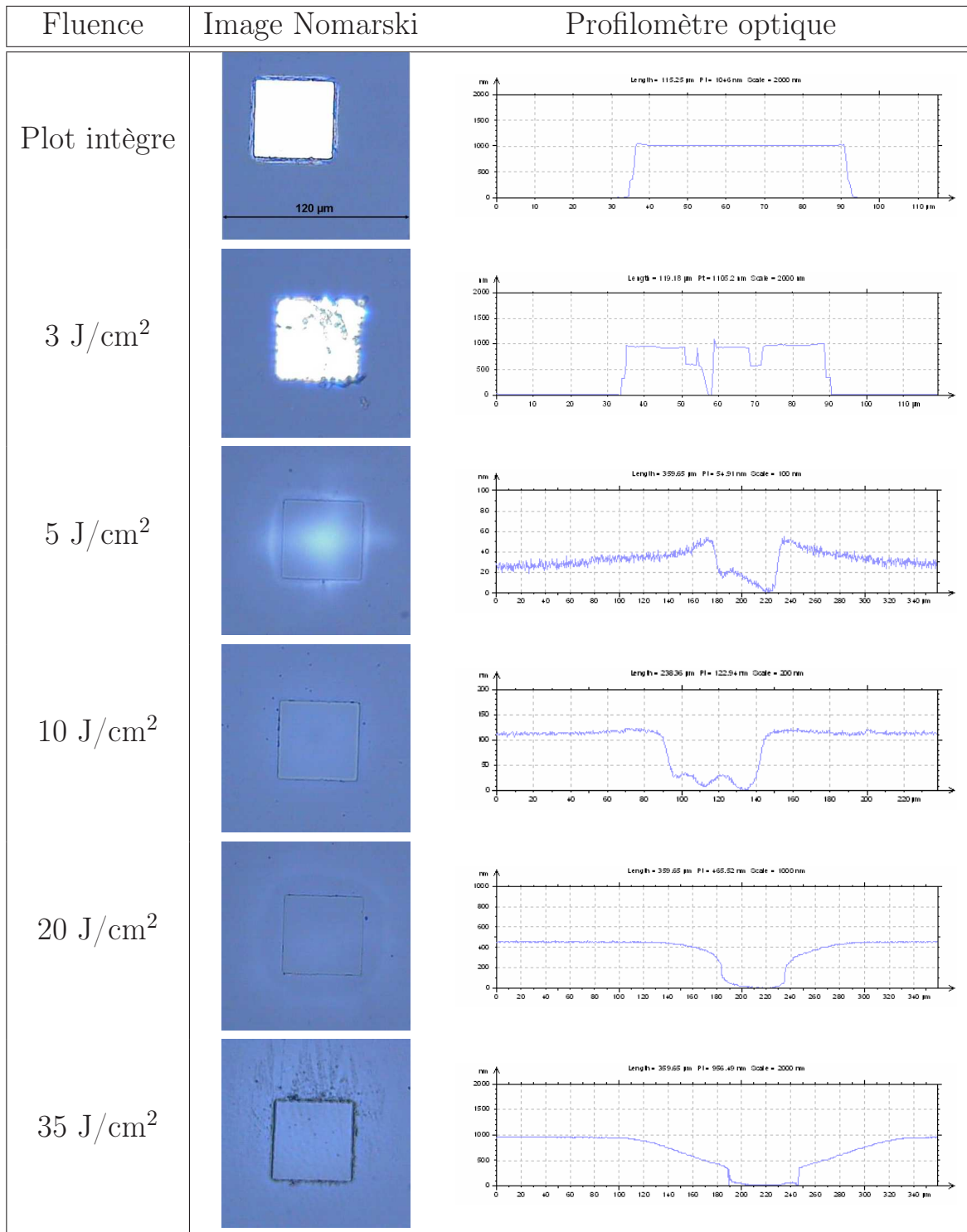


FIG. 6.5 – Images ($120 \times 120 \mu\text{m}^2$), et les profils associés (mesurés au profilomètre optique) des sites contaminés par des plots de $50 \mu\text{m}$ d'aluminium après un tir unique à 1064 nm . Les abscisses des graphiques sont μm , et les ordonnées en nm .

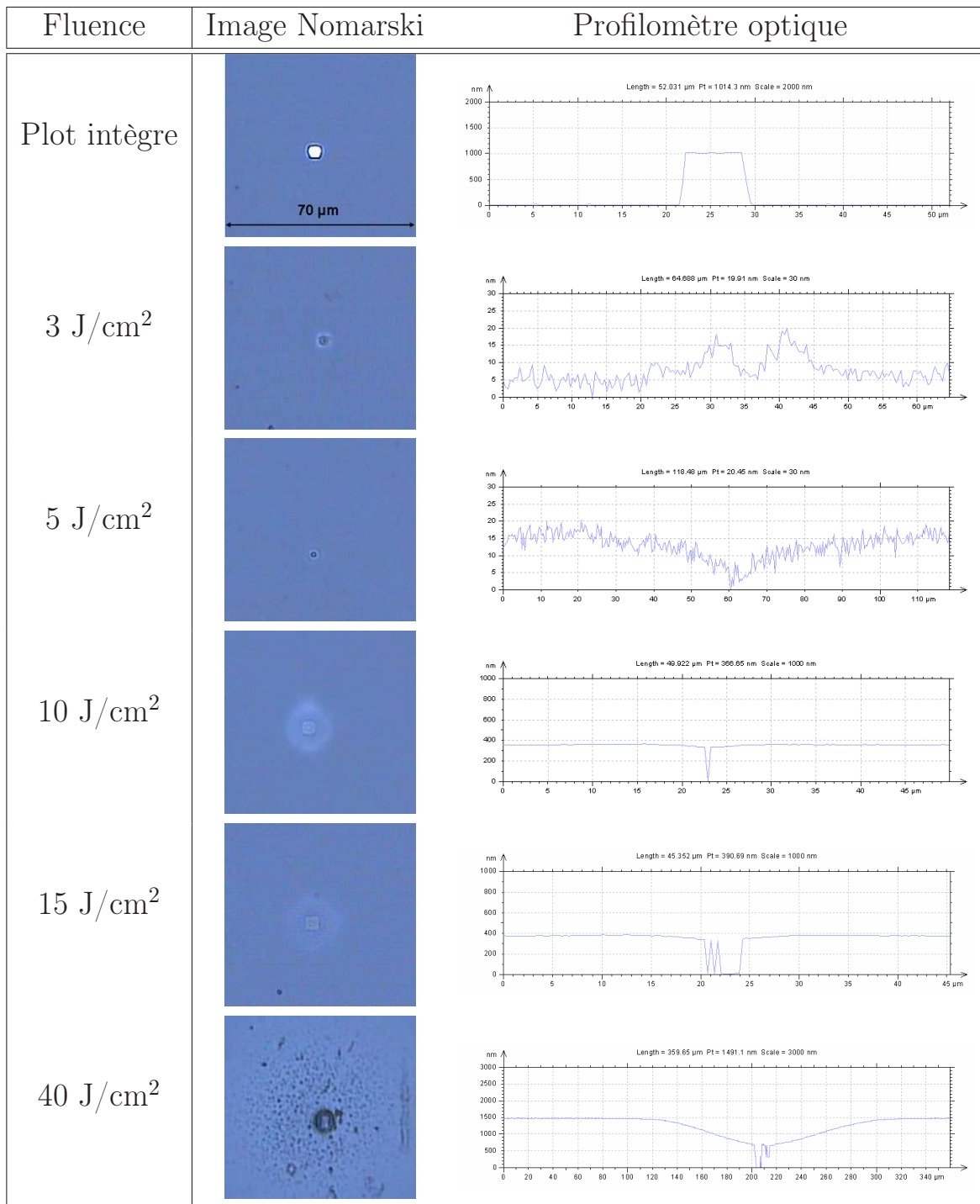


FIG. 6.6 – Images ($70 \times 70 \mu\text{m}^2$), et les profils associés (mesurés au profilomètre optique) des sites contaminés par des plots de $5 \mu\text{m}$ d'aluminium après un tir unique à 1064 nm . Les abscisses des graphiques sont μm , et les ordonnées en nm .

Dans le cas des plots de $5\ \mu\text{m}$, dont l'évolution en fonction de la fluence d'irradiation est représentée figure 6.6 [156], des comportements semblables aux plots de $50\ \mu\text{m}$ ont été observés pour des fluences inférieures ou égales à $5\ \text{J}/\text{cm}^2$. Par contre, entre 5 et $15\ \text{J}/\text{cm}^2$, l'éjection du plot laisse un cratère dans le substrat de silice moins large que le plot initial. Cette différence est bien illustrée dans la figure 6.7, où l'on compare les deux tailles de plots irradiés à $15\ \text{J}/\text{cm}^2$. Dans le cas $5\ \mu\text{m}$, on commence à distinguer l'empreinte du plot, mais il subsiste des zones non ablatées, alors que le plot de $50\ \mu\text{m}$ laisse une marque très nette dans la silice. Au dessus de $15\ \text{J}/\text{cm}^2$, on retrouve un comportement similaire au plot plus gros.

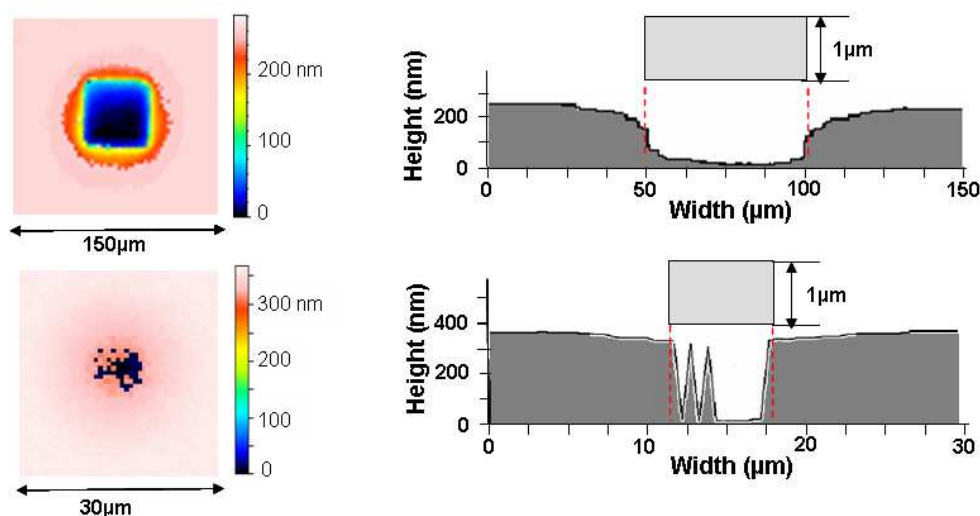


FIG. 6.7 – Comparaison entre deux images concernant des plots de 50 et $5\ \mu\text{m}$ irradiés à $15\ \text{J}/\text{cm}^2$, à 1064nm , et leur profil associé [157].

Afin de mieux comprendre les similitudes et les différences de comportement qui existent entre les deux tailles de plots, nous définissons trois paramètres caractéristiques de leur morphologie :

- le diamètre du cratère $\phi_{cratere}$ (voir figure 6.8) ;
- la profondeur du cratère $\delta_{cratere}$, qui est la profondeur du cratère au-delà du plot (voir figure 6.8) ;
- la profondeur du cratère central $\delta_{central}$, qui est la profondeur à l'endroit où se trouvait le plot (voir figure 6.10).

Considérons tout d'abord l'évolution du cratère circulaire concentrique au cratère central. La figure 6.8 nous montre l'évolution de $\phi_{cratere}$ et de $\delta_{cratere}$ en fonction de la fluence d'irradiation pour les deux tailles de plots. Dans les deux cas, le cratère circulaire apparaît

à partir de 15 J/cm^2 , et croît en fonction de la fluence. A 15 J/cm^2 , $\phi_{cratere}$ est bien plus important pour les plots de $50 \mu\text{m}$ ($\phi_{cratere} = 120 \mu\text{m}$) que pour les plots les plus petits ($\phi_{cratere} = 20 \mu\text{m}$). Cette différence s'estompe pour des fluences supérieures à 30 J/cm^2 . A forte fluence, $\phi_{cratere}$ n'est plus dépendant de la taille de la particule.

En ce qui concerne l'évolution de $\delta_{cratere}$, ce paramètre paraît être indépendant de la taille du plot, quelque soit la fluence considérée.

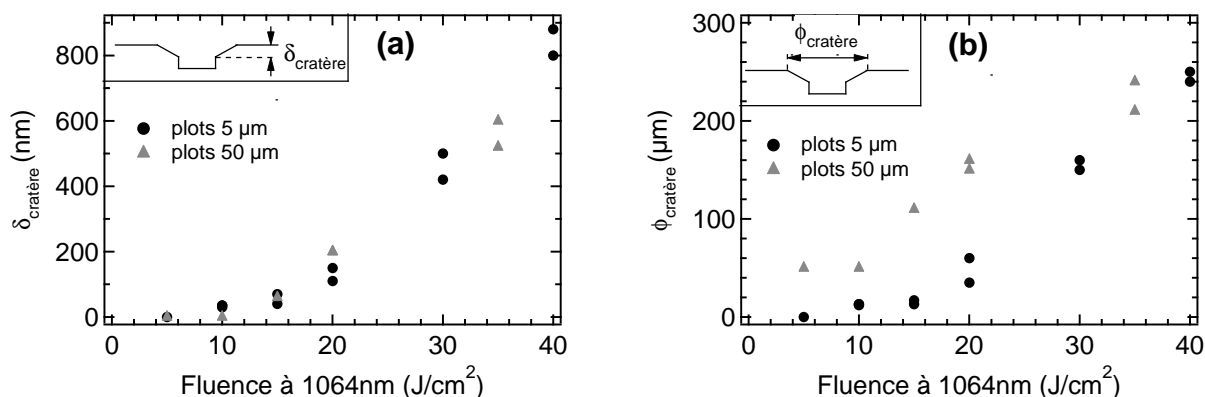


FIG. 6.8 – Profondeur des cratères $\delta_{cratere}$ (a) et diamètre des cratères $\phi_{cratere}$ (b) en fonction de la fluence d'irradiation, pour les deux tailles de plot.

Considérons maintenant l'évolution du cratère central $\delta_{central}$. Dans la figure 6.9 nous comparons les profils des sites irradiés à 10, 15 et 20 J/cm^2 , pour les deux tailles. Pour les plots de $50 \mu\text{m}$, l'empreinte dans la silice est similaire à la forme et à la taille du plot initial. $\delta_{central}$ augmente en fonction de la fluence, passant d'une profondeur de 100 nm après un tir à 10 J/cm^2 à une profondeur de 250 nm après un tir de 20 J/cm^2 .

Le comportement des plots de $5 \mu\text{m}$ est complètement différent. En effet, à faible fluence, nous observons des trous localisés dont le diamètre est inférieur à celui du plot, $\delta_{central}$ restant constant à environ 400 nm (profondeur bien supérieure au cas des gros plots). La profondeur augmente à partir du moment où l'on a complètement ablaté la silice qui se trouvait en-dessous du plot, c'est à dire au-dessus de 20 J/cm^2 .

La figure 6.10 nous présente l'évolution de $\delta_{central}$ pour les deux tailles de plots. Dans le cas des plots de $50 \mu\text{m}$, $\delta_{central}$ croît de façon linéaire entre 5 J/cm^2 ($\delta_{central} = 20 \text{ nm}$) et 15 J/cm^2 ($\delta_{central} = 200 \text{ nm}$). Puis, entre 15 et 35 J/cm^2 , l'augmentation de $\delta_{central}$ est beaucoup plus faible puisque l'on passe d'une profondeur de 200 nm à 15 J/cm^2 à 250 nm pour 35 J/cm^2 .

Pour les plots de $5 \mu\text{m}$, là aussi le comportement est différent. En effet, à faible fluence entre 10 et 15 J/cm^2 , $\delta_{central}$ évolue très peu (entre 330 et 370 nm). Ensuite, nous observons une croissance linéaire, sans changement de pente.

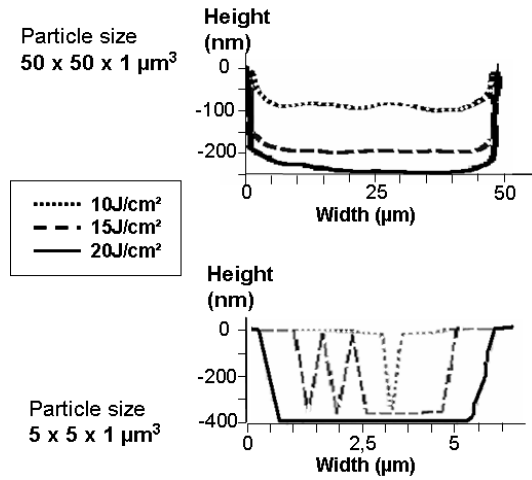


FIG. 6.9 – Profil de la zone ablatée dans le cas d'un plot de $50 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ pour différentes fluences d'irradiation [157].

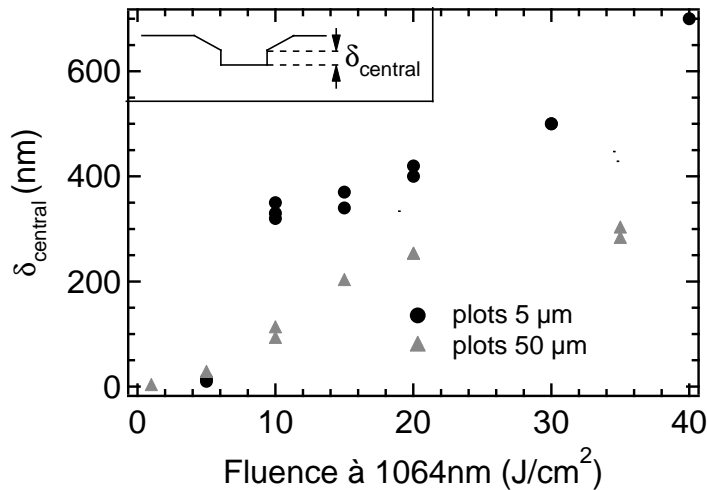


FIG. 6.10 – Profondeur des cratères δ_{central} dans le cas de plots de $50 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ pour différentes fluences d'irradiation.

Cette étude sur la morphologie des sites irradiés nous a permis de mettre en avant de fortes différences de comportement entre les deux tailles de plots. En effet, pour des fluences supérieures à 10 J/cm^2 , la profondeur du cratère d'ablation est d'autant plus importante que la particule est petite. De plus, pour les plots les plus petits, nous avons vu qu'il existe une fluence seuil (se situant entre 15 et 20 J/cm^2) pour ablater complètement la silice se trouvant sous la particule. Ce seuil d'ablation n'apparaît pas dans le cas des plots de $50 \mu\text{m}$.

6.5 Mesure de l'absorption des sites irradiés

Comme il a été dit en introduction de ce chapitre, la présence de centres absorbants à la surface de la silice peut être la cause d'endommagements laser catastrophiques pour les optiques. Nous avons montré qu'une irradiation de particules métalliques de taille micrométrique, à une fluence supérieure à 5 J/cm^2 , induit des modifications morphologiques du substrat de silice. L'utilisation du dispositif de microscope photothermique développé à l'Institut Fresnel [31] va nous permettre de déterminer si les sites pollués par les particules métalliques restent absorbants après irradiation et éjection complète de la particule. En effet, la présence d'une absorption résiduelle pourrait entraîner une croissance des endommagements lors de tirs successifs.

Les cartographies de déflexion photothermique des sites irradiés de $50 \mu\text{m}$ (figure 6.11) montrent une forte absorption de 70 U.A (Unité Arbitraire) après un tir à 5 J/cm^2 , sur une surface légèrement plus grande que le plot initial. A titre de comparaison, le niveau d'absorption du substrat de silice propre est inférieur à 0,5 U.A, qui est le niveau de bruit du dispositif. En comparant cette cartographie avec l'image prise au microscope Nomarski correspondante (figure 6.5), on pourrait expliquer la forte absorption par une présence résiduelle d'aluminium bien visible sur l'image. Les trois autres sites présentent des niveaux d'absorption très proches du niveau de bruit du microscope photothermique. Ceci laisse à penser que pour des fluences supérieures à 5 J/cm^2 , le plot métallique est complètement éjecté.

Le comportement des plots de $5 \mu\text{m}$ est ici aussi très différent des plots de $50 \mu\text{m}$ (figure 6.12). En effet, après un tir à 5 J/cm^2 , nous observons bien une forte absorption, comme précédemment, mais lorsque l'on augmente la fluence des tirs, les mesures de déflexion photothermique nous indiquent qu'il subsiste une absorption résiduelle significative. Cette absorption est décroissante en fonction de la fluence, mais reste importante jusqu'à 15 J/cm^2 . Pour un tir à 10 J/cm^2 , le signal photothermique est de 38 U.A au maximum et d'environ 20 U.A en moyenne. Après un tir à 15 J/cm^2 , le signal photothermique croît jusqu'à 12 U.A. Le cas du tir à 40 J/cm^2 diffère des précédents. En effet, bien que le signal photothermique soit très proche du bruit, on peut distinguer une petite zone au milieu de la cartographie qui ne présente aucun signal d'absorption marquant l'emplacement du plot éjecté ². Le plot a donc été enlevé sans laisser de trace d'aluminium sur le substrat. Cependant, cette zone est entourée d'une couronne dont l'absorption est autour de 1,2 U.A. L'observation au microscope Nomarski nous indique que cette couronne correspond à une "brûlure" de la silice environnante.

Pour expliquer ces différences d'absorption entre les deux tailles de plot, il faut mettre en parallèle ces observations avec celles réalisées au profilomètre optique. En effet, pour les plots de $50 \mu\text{m}$, nous avons vu que l'éjection du plot est accompagnée d'une ablation

²Pour le site irradié à 40 J/cm^2 , nous avons effectué une cartographie d'absorption $80 \times 80 \mu\text{m}^2$

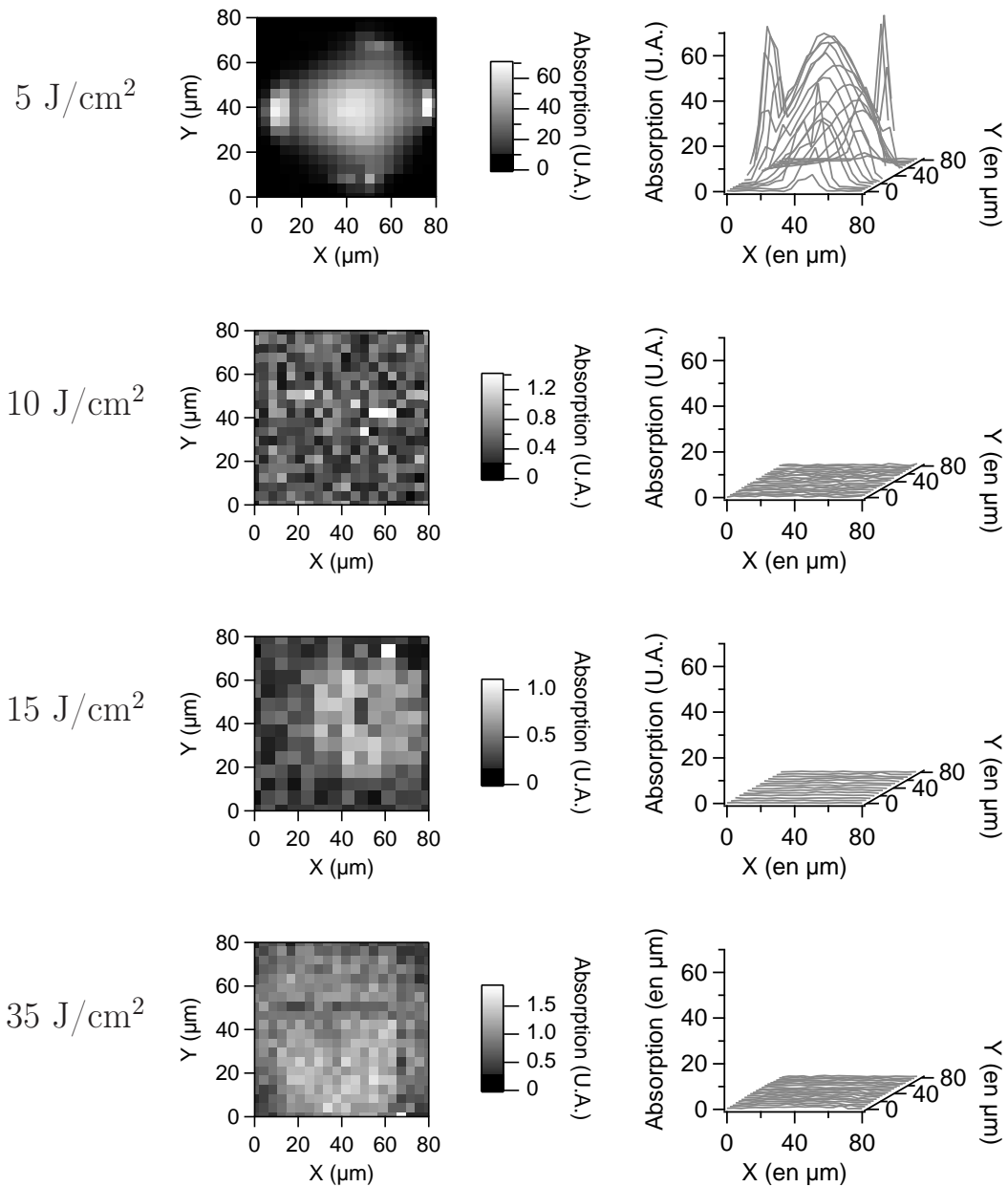


FIG. 6.11 – Cartographie d’absorption de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $4 \mu\text{m}$ (mis à part le tir à 15 J/cm^2 où le pas est de $5 \mu\text{m}$) du matériau hôte après un tir unique sur des plots d’aluminium de $50 \times 50 \times 1 \mu\text{m}^3$. Les fluences d’irradiation sont reportées sur la gauche de la figure.

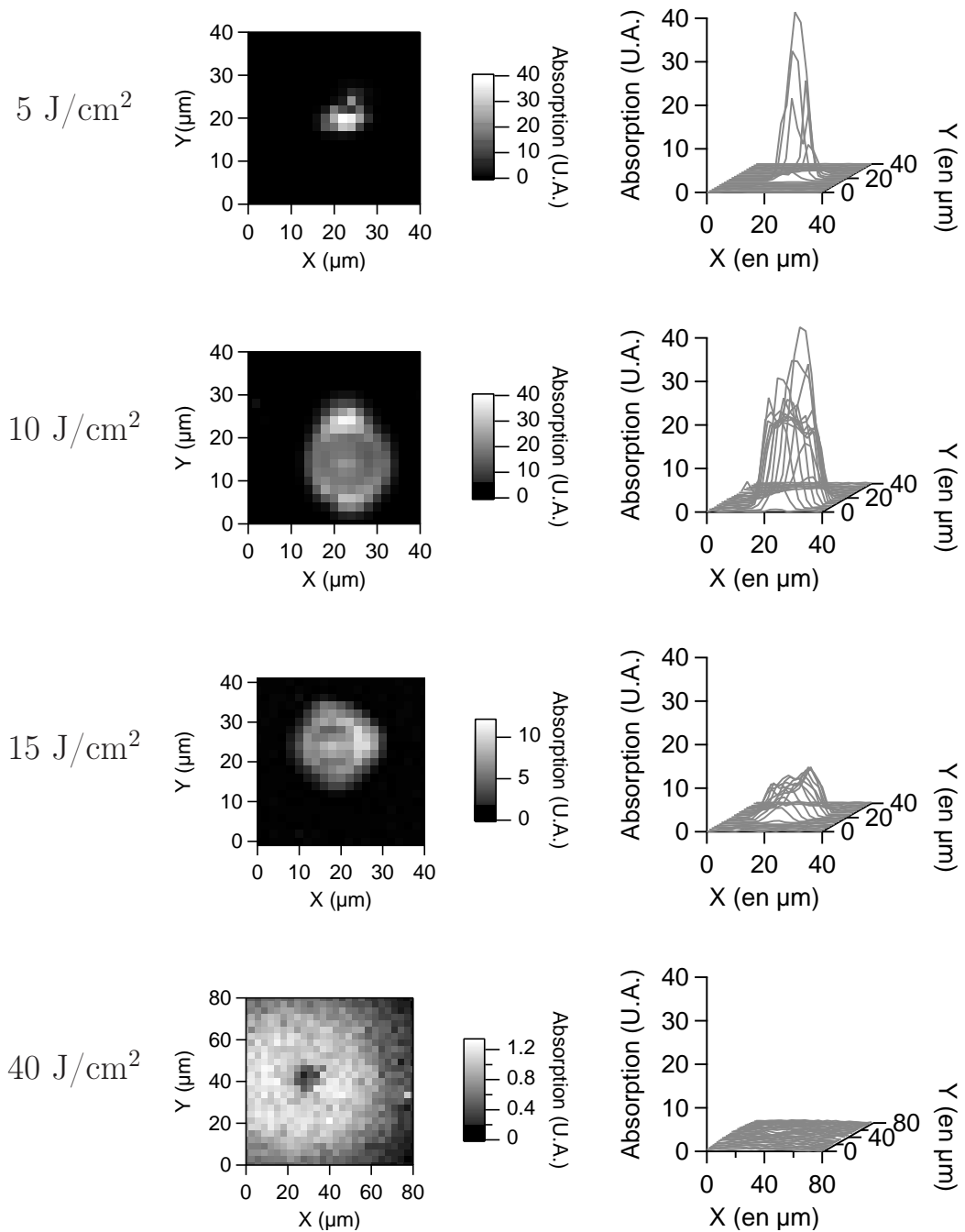


FIG. 6.12 – Cartographie d'absorption ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$ pour les 3 premières, et $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ pour la dernière) du matériau hôte après un tir unique sur des plots d'aluminium de $5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}^3$. Les fluences d'irradiation sont reportées sur la gauche de la figure.

du substrat de silice sur toute la surface du plot, pour des fluences supérieures à 5 J/cm^2 . On arrive donc à enlever la particule sans laisser de résidus à l'emplacement du plot. Cela explique alors pourquoi, pour des fluences de tir supérieures à 5 J/cm^2 , l'absorption des sites se trouve dans le bruit de mesure du microscope photothermique. Par contre, pour les plots de $5 \mu\text{m}$, l'ablation de la silice se trouvant en-dessous du plot n'est complète qu'au-dessus de 20 J/cm^2 . Il pourrait donc rester des résidus d'aluminium qui provoquent une absorption importante du site, même après une irradiation à une fluence relativement élevée.

6.6 Conditionnement laser d'une surface polluée

Nous avons montré que la pollution particulaire métallique d'une surface de silice peut avoir un effet significatif sur sa tenue au flux laser. Dans cette partie, nous allons voir si il est possible de supprimer complètement cette pollution métallique par une pré-irradiation laser sans pour autant endommager le substrat. Le seuil de tenue au flux laser de la surface de la silice serait alors augmenté. Comme pour les cristaux de KDP et des couches minces de HfO_2 , cette procédure pourrait alors être considérée comme du conditionnement laser. Nous devons pour cela faire la distinction entre un endommagement stabilisé et un endommagement catastrophique. En effet, quelque soit la procédure que nous allons utiliser pour le conditionnement laser (et quel que soit la taille du plot), la surface du substrat va être modifiée, comme nous avons pu le voir dans l'étude morphologique présentée plus haut. Nous pourrions cependant parler de conditionnement du substrat de silice lorsque ces modifications n'évoluent pas au cours d'une irradiation en tirs cumulés. Il faudra aussi que les modifications résiduelles restent faibles pour ne pas altérer la fonction optique du matériau. Nous les appellerons alors endommagements stabilisés. Par opposition, un endommagement non stabilisé sera nommé endommagement catastrophique car il conduira alors inévitablement à une destruction de l'optique, qui devra de fait être remplacée. Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement au cas des plots de $5 \mu\text{m}$. En effet, les plots de $50 \mu\text{m}$ ne sont pas critiques, puisque au-dessus de 5 J/cm^2 les sites irradiés ne présentent plus d'absorption significative. Les sites pollués par des particules de $50 \mu\text{m}$ ne vont alors pas évoluer sous tirs multiples, ce qui facilitera la procédure de conditionnement.

6.6.1 Evolution de l'absorption des sites sous tirs répétés

Une des premières étapes vers l'établissement d'une procédure de conditionnement laser, est d'observer le comportement des sites pollués sous irradiations multiples. Nous observons ici l'évolution des sites de $5 \mu\text{m}$ après 1000 tirs successifs. Les résultats sont présentés dans les figures 6.13 et 6.14. Nous observons dans les deux cas une diminution de l'absorption en-dessous du seuil de détection du microscope photothermique, sans que l'on puisse observer d'endommagement catastrophique.

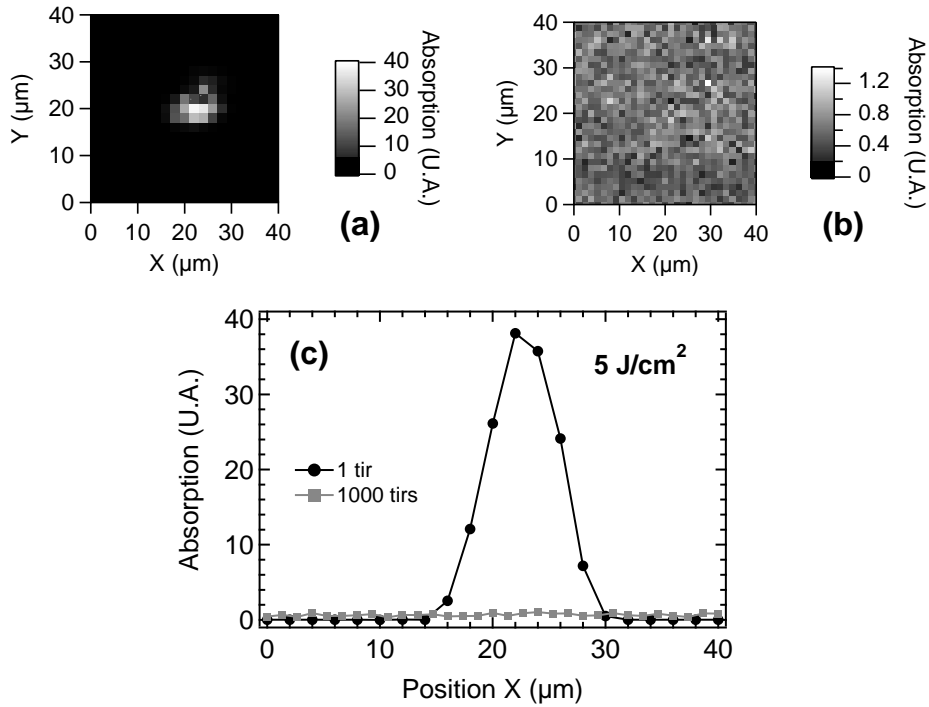


FIG. 6.13 – *Effet des tirs multiples à 5 J/cm^2 sur le niveau d'absorption des sites des plots de $5 \mu\text{m}$. (a) Cartographie d'absorption après 1 tir à 5 J/cm^2 , (b) Cartographie d'absorption après 1000 tirs successifs à 5 J/cm^2 , (c) Comparaison des niveaux d'absorption des 2 cartographies (en Unité Arbitraire U.A.).*

Cette évolution de l'absorption pourrait s'expliquer par une vaporisation du métal résiduel (responsable de l'absorption en tir unique) au cours des tirs multiples.

6.6.2 Effet de nettoyage

Au regard de ces résultats, nous pouvons en déduire un protocole expérimental de retrait des contaminants métalliques, sans provoquer d'endommagement catastrophique. Pour les deux tailles de plots, nous avons vu que pour un tir unique la fluence maximum d'irradiation est 40 J/cm^2 , au-delà on provoque un endommagement non stabilisé. En effet, cette fluence permet effectivement d'éjecter complètement les plots, mais elle est cependant trop élevée : le substrat de silice commence en effet à se transformer, conduisant à des endommagements catastrophiques.

Dans le cas des plots de $50 \mu\text{m}$, il suffit d'irradier le site avec une fluence intermédiaire, par exemple 10 J/cm^2 , pour éjecter le plot et nettoyer le substrat de tous les résidus métalliques.

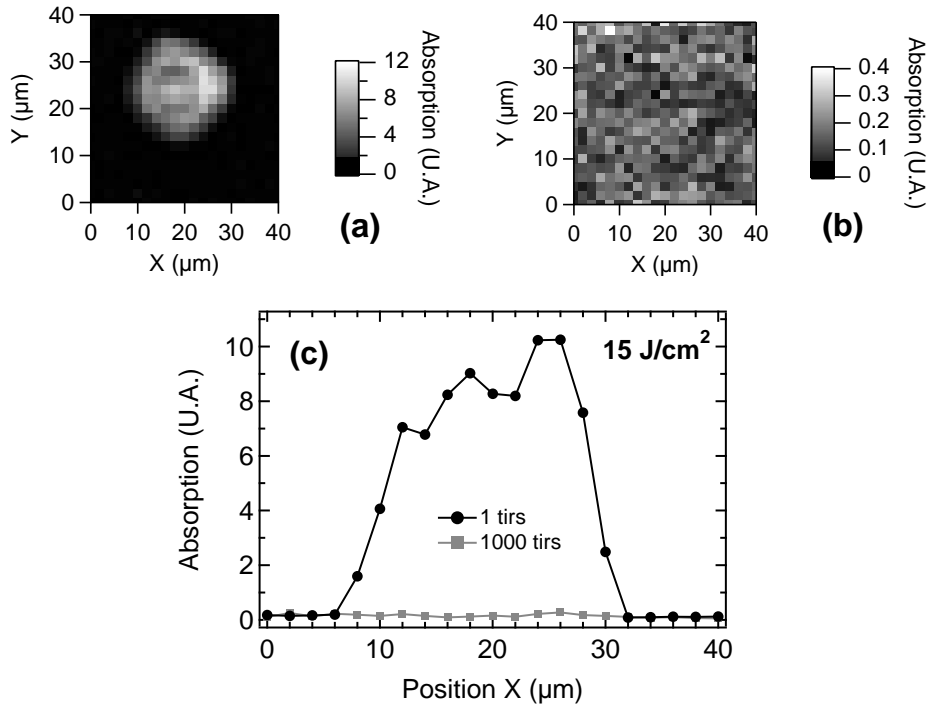


FIG. 6.14 – *Effet des tirs multiples à 15 J/cm^2 sur le niveau d'absorption des sites des plots de $5 \mu\text{m}$. (a) Cartographie d'absorption après 1 tir à 15 J/cm^2 , (b) Cartographie d'absorption après 1000 tirs successifs à 15 J/cm^2 , (c) Comparaison des niveaux d'absorption des 2 cartographies (en Unité Arbitraire U.A.).*

Pour les plots de $5 \mu\text{m}$, les images de la figure 6.15 illustrent bien l'importance du premier tir sur le nettoyage. En effet, un premier tir à une fluence intermédiaire à 15 J/cm^2 est bien plus efficace qu'un tir à 5 J/cm^2 : l'étude par microscopie photothermique nous a montré que la vaporisation de l'aluminium est plus importante à 15 J/cm^2 qu'à 5 J/cm^2 . Nous pouvons alors effectuer 100 tirs à 40 J/cm^2 sans observer d'évolution morphologique du site.

6.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact que peut avoir une pollution particulaire métallique sur la tenue au flux d'un substrat de silice à 1064 nm . Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, nous avons utilisé des défauts modèles d'aluminium de 5 et $50 \mu\text{m}$. Il apparaît que les comportements sous flux des plots de 5 et $50 \mu\text{m}$ sont très différents, autant du point de vue de la morphologie des sites après irradiation que de leur absorption résiduelle. En particulier, pour les plots les plus petits, il existe une fluence seuil (entre 15 et 20 J/cm^2) en dessous de laquelle l'ablation de la silice située sous le plot



FIG. 6.15 – Images ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) de trois sites contaminés par des plots de $5 \mu\text{m}$ après irradiation à 1064 nm : a) 2 tirs à 40 J/cm^2 , b) 1 tir à 5 J/cm^2 et 100 tirs à 40 J/cm^2 , c) 1 tir à 15 J/cm^2 et 100 tirs à 40 J/cm^2 .

n'est pas complète, ce qui pourrait expliquer l'absorption résiduelle mesurée sur les sites irradiés. En effet, l'absorption résiduelle paraît être fortement liée à l'ablation de la silice située sous les plots. Cette ablation permet en particulier de "nettoyer" le site de toutes les particules métalliques qui pourraient rester après l'éjection du plot. La différence entre les deux tailles de plots réside alors dans cette fluence qui est plus élevée pour les plots de $5 \mu\text{m}$ que pour ceux de $50 \mu\text{m}$. En effet, pour les particules les plus grandes, une ablation de la silice beaucoup plus efficace permet de supprimer toute absorption dès le premier tir à une fluence comprise entre 10 et 20 J/cm^2 .

L'étude développée sous tirs multiples a clairement montré pour les plots de $5 \mu\text{m}$ qu'une pré-irradiation à une fluence intermédiaire (entre 15 et 20 J/cm^2) élimine cette absorption résiduelle. En outre, la stabilisation des sites permet une amélioration significative de la tenue au flux laser du composant.

Nous pouvons alors en déduire un procédure de conditionnement à 1064 nm des optiques en silice polluées par des particules métalliques. Une procédure consistant à irradier en tirs multiples à une fluence modérée (entre 15 et 20 J/cm^2) permet de "nettoyer" efficacement les deux tailles de plots, le premier tir servant à éjecter les particules les plus grosses, tandis que les particules plus petites sont retirées progressivement grâce aux tirs suivants.

Conclusion et perspectives

Le principal objectif de ce travail a été d'étudier les caractéristiques (nature, taille, densité, ...) des centres précurseurs le plus souvent responsables du processus d'endommagement laser dans les matériaux diélectriques en régime nanoseconde, et leur évolution sous tirs multiples.

Pour cela, nous avons mis en place un nouveau dispositif de mesure de tenue au flux basé sur une source laser de forte puissance. Grâce à l'énergie élevée des impulsions laser, nous avons eu accès à une gamme étendue de tailles de faisceau d'irradiation allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Cette dynamique nous a permis d'être aussi bien sensible aux centres précurseurs présents dans le matériau en forte densité (de 10^7 à 10^8 cm^{-3}), qu'à ceux présents en faible densité (typiquement quelques 10^3 cm^{-3}).

Afin d'interpréter les courbes d'endommagement laser, nous disposons de deux modèles complémentaires. Le modèle statistique "Gaussien" est plus spécifiquement dédié à la métrologie de l'endommagement laser. Ce modèle statistique est basé sur la probabilité de présence de centres précurseurs sous le faisceau d'irradiation dont les seuils sont répartis suivant une loi Gaussienne. Grâce à ce modèle nous avons pu notamment mettre en évidence l'influence de la taille du faisceau d'irradiation sur les courbes d'endommagement laser, lorsque plusieurs types de défauts sont présents dans un matériau.

Le second modèle résulte d'un couplage entre un modèle statistique et un modèle électromagnétique et thermique qui prend en compte les caractéristiques physiques des centres précurseurs. Il nous a permis de mieux appréhender les mécanismes d'initiation du phénomène, et d'aboutir à des estimations sur la nature et la taille des centres initiateurs présents dans les matériaux étudiés.

Expérimentalement, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'endommagement laser dans le volume de matériaux. Pour mener à bien ces expériences, notre choix s'est porté sur les cristaux de KH_2PO_4 (ou KDP) qui présentent la propriété d'avoir un seuil d'endommagement de volume inférieur à celui de leur surface. Grâce à un faisceau très focalisé (quelques micromètres), nous avons pu tout d'abord effectuer une étude de l'endommagement laser à 355 nm résolue spatialement que nous avons comparée à des mesures de déflexion photothermique à 351 nm effectuées en faisceau large. La comparaison entre les

résultats est compatible avec l'hypothèse de présence de deux types de centres précurseurs dans le KDP à 355 nm, l'un en forte densité (révélé par les mesures de tenue au flux en faisceau très focalisé) et l'autre en faible densité (révélé par déflexion photothermique). Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris de réaliser une étude multi-échelle spatiale en faisant varier la taille du faisceau d'irradiation, aux longueurs d'onde 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Les mesures obtenues ont effectivement révélé plusieurs types de centres précurseurs présents en densité très différente, impliquant de ce fait des interactions dépendantes de la taille du faisceau d'irradiation dans la gamme du micromètre à la centaine de micromètres.

Nous avons ensuite étudié l'endommagement de surface sur des couches minces de HfO_2 déposées suivant plusieurs technologies. Après avoir caractérisé les échantillons, nous avons tout d'abord effectué une comparaison de la tenue au flux en faisceau très focalisé (quelques micromètres) des couches minces en fonction de la technologie de dépôt et de la longueur d'onde d'irradiation (1064 nm et 355 nm). Le procédé RLVIP est apparu, en l'état actuel des procédés de dépôt disponibles, comme étant le meilleur compromis pour obtenir à la fois une bonne tenue au flux, et une bonne qualité optique et mécanique des couches, aux deux longueurs d'onde.

L'étude multi-échelle menée à 1064 nm nous a permis de mettre en évidence là aussi un effet de taille du faisceau d'irradiation sur les mesures de tenue au flux. Notons que cet effet a pu être expliqué par les deux modèles d'endommagement laser, donnant des interprétations différentes. En effet, le modèle statistique "Gaussien" explique les différences obtenues par la présence de deux classes de défauts dans les couches minces, alors que le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique met en avant la présence d'un seul type de centres précurseurs ayant une répartition de taille, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres (dans l'hypothèse où les centres précurseurs sont des clusters de Hf).

Grâce à ces deux études multi-échelles discriminant plusieurs populations de centres précurseurs dans ces matériaux, nous avons également montré qu'il est possible de suivre séparément leur évolution sous irradiations multiples en mode R-on-1, et ainsi d'identifier des effets de fragilisation ou de conditionnement des matériaux.

Du point de vue de la métrologie de l'endommagement, cette discrimination des populations de défauts influe sur la mesure des seuils de tenue au flux. Lors d'un test de tenue au flux de composants optiques, nous devons donc prendre en compte l'utilisation qui sera faite de ces composants et adapter la taille du faisceau d'irradiation en conséquence.

Enfin, après avoir étudié le cas de l'initiation de l'endommagement dans le volume et sur la surface d'un matériau, nous avons traité le cas d'une initiation de l'endommagement laser par une contamination en surface du composant optique. Pour cela nous avons réalisé une étude de l'impact d'une pollution particulière métallique sur la tenue au flux de composants optiques. Nous nous sommes intéressé plus particulièrement au cas de particules métalliques modèles de tailles différentes, 5 et 50 μm , déposées sur des substrats de

silice. La comparaison entre une étude morphologique et une étude de l'absorption locale (mesurée par déflexion photothermique) des sites contaminés irradiés en mode 1-on-1 à 1064 nm nous a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre les deux tailles de particules. En particulier, pour les plots les plus petits, il existe une fluence seuil (entre 15 et 20 J/cm²) en dessous de laquelle l'ablation de la silice située sous le plot n'est pas complète, qui se traduit par une forte absorption de ces sites après irradiation (ce phénomène n'est pas observé pour les particules de 50 μm).

L'étude développée sous tirs multiples a montré clairement pour les plots de 5 μm qu'une pré-irradiation à une fluence intermédiaire (entre 15 et 20 J/cm²) élimine cette absorption résiduelle, permettant une amélioration significative de la tenue au flux laser du composant. Un protocole de conditionnement par irradiation multiple a donc pu être établi dans cette gamme de fluence. Cette pré-irradiation permet de "nettoyer" efficacement les deux tailles de particules, le premier tir servant à éjecter les particules les plus grosses, tandis que les particules plus petites sont retirées progressivement grâce aux tirs suivants.

Pour poursuivre ces études sur l'identification de la nature des centres précurseurs de l'endommagement laser, plusieurs voies s'offrent à nous. Tout d'abord, des études sur la corrélation entre l'endommagement laser et la fluorescence résolue spatialement et temporellement sur des cristaux de KDP et des couches minces sont en cours à l'Institut Fresnel [158]. Une étude multi-échelle permettrait d'étudier séparément le signal de fluorescence pour chaque population de défaut. Ce principe d'analyse multi-échelle pourrait aussi être utilisé pour une étude par déflexion photothermique.

D'autre part, pour être plus réaliste dans l'étude des mécanismes de l'endommagement laser des cristaux de KDP, il apparaît nécessaire d'effectuer des tests de tenue au flux en irradiant les échantillons avec plusieurs longueurs d'onde simultanément. En effet, lors de la conversion de fréquence, les cristaux de KDP sont traversés par plusieurs longueurs d'onde (par exemple, un cristal doubleur est traversé par deux longueurs d'onde : 1064 nm et 532 nm). Plusieurs études sont en cours sur cette problématique. Citons notamment les travaux de DeMange *et al.* [159] qui montrent que, dans les cristaux de KDP, l'endommagement laser sous irradiation multi-longueur d'onde (532 nm et 355 nm) est le résultat d'effets cumulés des deux longueurs d'onde.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 5, le modèle statistique couplé au modèle électromagnétique et thermique doit être amélioré afin de prendre en compte les modifications du matériau hôte durant l'irradiation, et notamment l'augmentation de son absorption (c'est le cas par exemple de la silice) entraînant une baisse du seuil d'endommagement laser. On pourrait de plus étendre ce modèle au cas de l'endommagement sous irradiations multiples, en prenant en compte cette fois-ci les modifications des centres précurseurs. Cela nous permettrait en particulier de mieux appréhender le phénomène de conditionnement laser.

Annexe A

Les techniques de dépôt de couches minces

A.1 Evaporation par canon à électron (EBD)

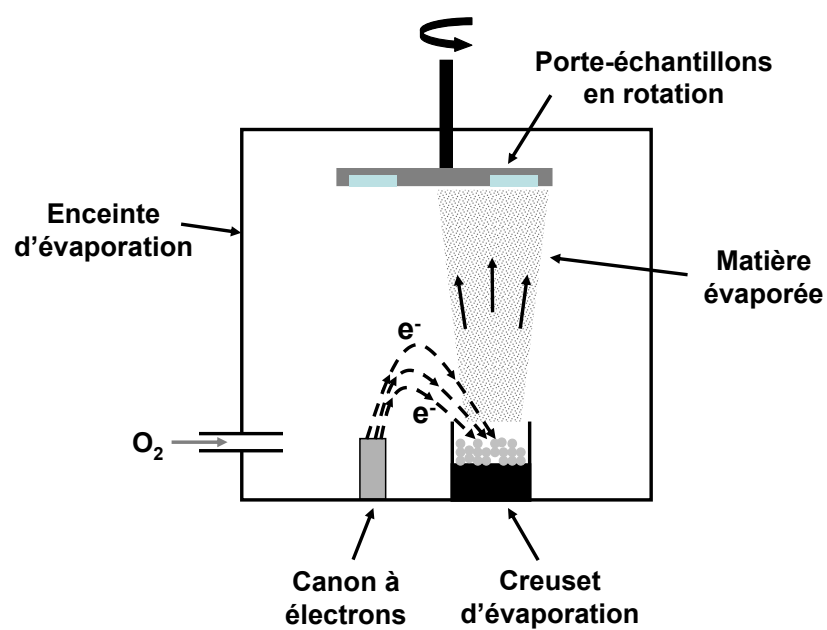


FIG. A.1 – Schéma de principe du dépôt de couches minces par technologie EBD.

Lors d'un dépôt de couche mince par technologie d'évaporation par canon à électron, dite EBD¹, le matériau à déposer est vaporisé à l'aide d'un faisceau d'électron (voir figure A.1). Pour une condensation efficace du matériau sur les substrats, ceux-ci sont chauffés à une température de l'ordre de 200 à 250 °C. La croissance des couches sous forme de colonne conduit à l'élaboration de couches poreuses, fragiles mécaniquement et sensibles à l'environnement extérieur (absorption d'eau, ...) pouvant entraîner des variations de leurs propriétés optiques.

A.2 Dépôt assisté par plasma (RLVIP)

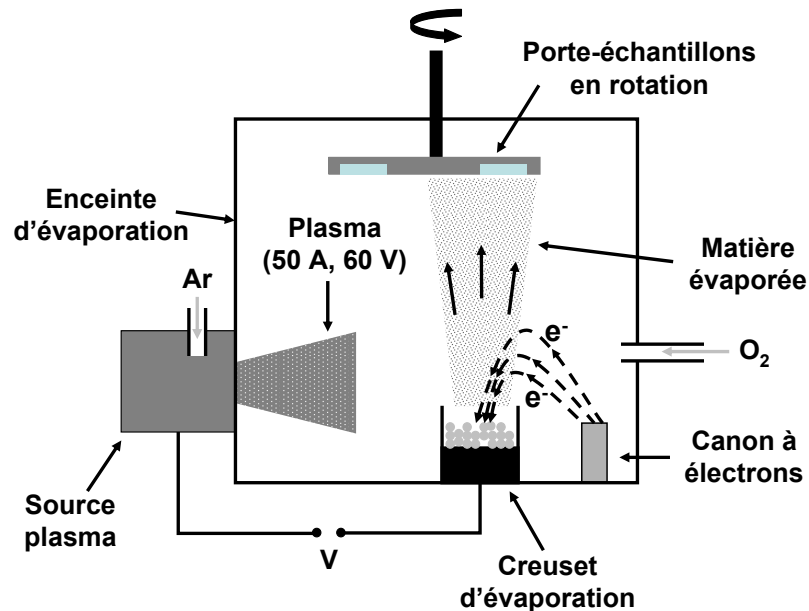


FIG. A.2 – Schéma de principe du dépôt de couches minces par technologie RLVIP.

Le dépôt par assistance plasma, ou RLVIP², permet de rendre les couches minces plus denses à l'aide d'un plasma réparti dans toute la chambre de dépôt. Le plasma interagit avec le matériau évaporé, augmentant ainsi l'énergie de dépôt. Les couches réalisées sont alors moins sensibles aux conditions environnementales.

¹Electron Beam Deposition.

²Reactive Low Voltage Ion Plating

A.3 Pulvérisation ionique assistée par faisceau ionique (DIBS)

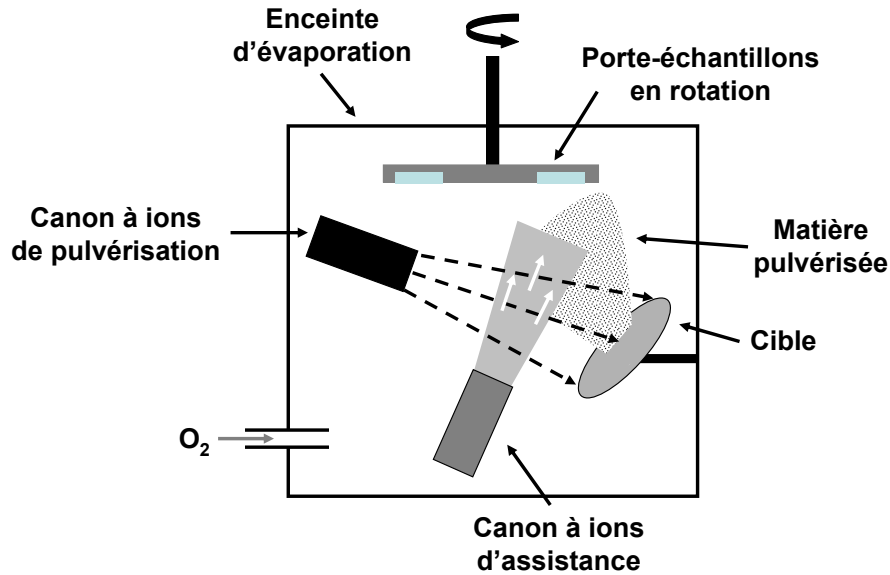


FIG. A.3 – Schéma de principe du dépôt de couches minces par technologie DIBS.

Dans le cas de la pulvérisation ionique, une source d'ions énergétiques est utilisée pour bombarder une cible. Le matériau ainsi pulvérisé se condense sur les substrats. Par cette méthode, on obtient des couches denses. Une variante de cette technologie de dépôt, appelée DIBS³, permet d'améliorer la compacité des couches minces. Elle utilise un second faisceau d'ions dirigé vers le substrat apportant ainsi une énergie supplémentaire durant le dépôt du matériau. Bien que les couches réalisées par DIBS présentent l'avantage d'être insensibles à l'environnement extérieur, sa forte compacité entraîne la formation de contraintes mécaniques pouvant être gênantes.

³Dual Ion Beam Sputtering.

Annexe B

Le Profilomètre optique

B.1 Principe de fonctionnement

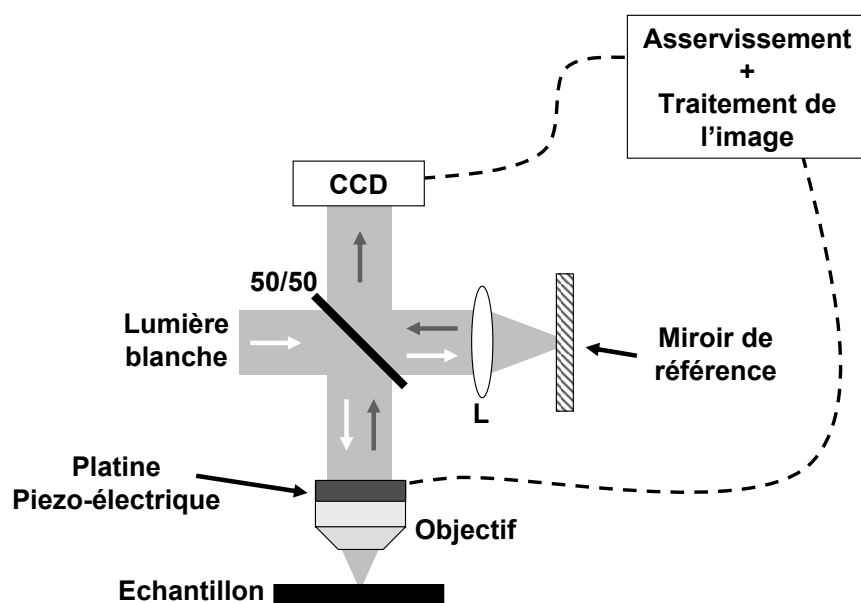


FIG. B.1 – Principe du profilomètre optique. *L* : lentille de focalisation; 50/50 : lame séparatrice.

Le profilomètre optique est un microscope interférentiel développé pour l'analyse topographique de surface. Cet instrument a l'avantage d'établir le profil d'une surface sans contact. Le principe est expliqué dans la figure B.1. Un faisceau lumineux ¹ est divisé en deux par une lame séparatrice. L'un des faisceaux est focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif de microscope monté sur une platine piezo-électrique, l'autre faisceau est focalisé sur un miroir de référence. L'interférogramme résultant de la recombinaison des deux images est recueilli par une caméra CCD. L'analyse des déplacements des franges d'interférence nous renseigne directement sur les différences de niveau de la surface observée.

B.2 Caractéristiques de l'appareil utilisé

Le profilomètre que nous avons utilisé est de type Talysurf CCI 3000A, Taylor Hobson. Ses principales caractéristiques sont reportées dans le tableau B.1.

Course verticale (Z)	100 μm
Résolution verticale (Z)	0,1 \AA
Résolution latérale (XY)	360 nm
Surface mesurée	0,36 mm ²
Nombre de points de mesure	1024 \times 1024

TAB. B.1 – *Principales caractéristiques du profilomètre Talysurf CCI 3000A.*

¹La source peut être soit un laser, soit une lumière blanche.

Bibliographie

- [1] N. Bloembergen, “Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surface of transparent dielectrics”, *Applied Optics* **12** 661–664 (1973).
- [2] J. Dijon, T. Poiroux, and C. Desrumaux, “Nano absorbing centers : a key point in the laser damage of thin films”, *Proc. SPIE* **2966** 315–325 (1997).
- [3] P. Volto, *Etude de l’endommagement laser dans les couches minces optiques*, Ph.D. thesis, Université Aix-Marseille III (1998).
- [4] A. Gatto, *Défauts locaux absorbants et diffusants : rôle et évolution dans l’irradiation, corrélation, étude multi-échelles*, Ph.D. thesis, Université Aix-Marseille III (1999).
- [5] A. During, *Microscopie photothermique et endommagement laser*, Ph.D. thesis, Université Aix-Marseille III (2002).
- [6] L. Gallais, *Endommagement laser dans les composants optiques : métrologie, analyse statistique et photo-induite des sites initiateurs*, Ph.D. thesis, Université Aix-Marseille III (2002).
- [7] B. Bertussi, *Etude des mécanismes initiateurs de l’endommagement laser dans les composants optiques : vers une amélioration de la tenue au flux*, Ph.D. thesis, Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III) (2005).
- [8] H. Krol, *Etude de l’endommagement laser dans les composants optiques pour le domaine de l’Infra-Rouge*, Ph.D. thesis, Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III) (2006).
- [9] <http://www.isgroupe.com/soudage-laser-co2.html>.
- [10] <http://www.rofin.fr/>.
- [11] E. Mendez, K. M. Nowak, H. J. Baker, F. J. Villarreal, and D. R. Hall, “Localized CO₂ laser damage repair of fused silica optics”, *Applied Optics* **45** 5358–5367 (2006).
- [12] M. C. Gower, “Industrial applications of laser micromachining”, *Optics Express* **7** 56–67 (2000).
- [13] http://www.rop.cnrs.fr/JNROP_2007/materiaux_optique_II/H_Bercegol.pdf.
- [14] R. Wood, “Laser damage in optical materials”, Adam Hilger Series on optics and optoelectronics (1986).

-
- [15] L. Gallais, J. Capoulade, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Analysis of material modifications induced during laser damage in SiO₂ thin films”, *Optics Communications* **272** 221–226 (2007).
- [16] S. Papernov, “Using Gold Nanoparticles as Artificial Defects in Thin Films : What Have We Learned about Laser-Induced Damage Driven by Localized Absorbers?”, *Proc. SPIE* **6403** 64030D (2007).
- [17] S. Papernov and A. W. Schmid, “Correlations between embedded single gold nanoparticles in SiO₂ thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser radiation”, *Journal of Applied Physics* **92** 5720–5728 (2002).
- [18] L. Skuja, H. Hosono, and M. Hirano, “Laser-induced color centers in silica”, *Applied Physics Letters* **52** 857–859 (1988).
- [19] B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm”, *Optics Communications* **242** 227–231 (2004).
- [20] G. Guéhenneux, P. Bouchut, M. Veillerot, A. Pereira, and I. Tovená, “Impact of outgassing organic contamination on laser-induced damage threshold of optics : effect of laser conditioning”, *Proc. SPIE* **5991** 59910F (2006).
- [21] S. Palmier, *Etude de la pollution particulaire d’une chaîne laser de puissance*, Ph.D. thesis, Bordeaux I (2007).
- [22] M. Poulingue, *Le rôle des nodules dans l’endommagement laser des miroirs à 1.06 μm*, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).
- [23] A. Salleo, F. Y. Genin, and J. M. Yoshiyama, “Laser-induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches”, *Proc. SPIE* **3244** 341–347 (1998).
- [24] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces - Part 1 : 1-on-1”, Norme ISO 11254-1 (2000).
- [25] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces - Part 2 : S-on-1”, Norme ISO 11254-2 (2000).
- [26] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, “Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses”, *Physical Review Letters* **74** 2248 (1995).
- [27] C. W. Carr, J. B. Trenholme, and M. L. Spaeth, “Effect of temporal pulse shape on optical damage”, *Applied Physics Letters* **90** 041110 (2007).
- [28] L. Gallais and J.-Y. Natoli, “Optimized Metrology for Laser-Damage Measurement : Application to Multiparameter Study”, *Applied Optics* **42** 960–971 (2003).
- [29] A. During, C. Fossati, and M. Commandré, “Multiwavelength Imaging of Defects in Ultraviolet Optical Materials”, *Applied Optics* **41** 3118–3126 (2002).
- [30] A. During, C. Fossati, and M. Commandré, “Photothermal deflection microscopy for imaging sub-micronic defects in optical materials”, *Optics Communications* **230** 279–286 (2004).

-
- [31] B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “High-resolution photothermal microscope : a sensitive tool for the detection of isolated absorbing defects in optical coatings”, *Applied Optics* **45** 1410–1415 (2006).
- [32] M. Commandré and P. Roche, “Characterization of optical coatings by photothermal deflection”, *Applied Optics* **35** 5021–5034 (1996).
- [33] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, “Photothermal deflection spectroscopy and detection”, *Applied Optics* **20** 1333–1344 (1981).
- [34] E. Welsch and D. Ristau, “Photothermal measurements on optical thin films”, *Applied Optics* **34** 7239–7253 (1995).
- [35] M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh, and D. F. King, “Theory of electron-avalanche breakdown in solids”, *Physical Review B* **24** 3519–3536 (1981).
- [36] A. M. Rubenchik and M. D. Feit, “Initiation, growth, and mitigation of UV-laser-induced damage in fused silica”, *Proc. SPIE* **4679** 79–95 (2002).
- [37] N. Sanner, B. Bussiere, O. Utéza, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Influence of the beam-focus size on femtosecond laser-induced damage threshold in fused silica”, *Proc. SPIE* **6881** 68810W (2008).
- [38] M. Bass and H. H. Barrett, “Laser-induced damage probability at 1.06 micrometer and 0.69 micrometer”, *Applied Optics* **12** 690–699 (1973).
- [39] J. O. Porteus and S. C. Seitel, “Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles”, *Applied Optics* **23** 3796–3805 (1984).
- [40] R. M. O’Connell, T. F. Deaton, and T. T. Saito, “Single- and multiple-shot laser-damaged properties of commercial grade PMMA”, *Applied Optics* **23** 682–687 (1984).
- [41] R. O’Connell, “Onset threshold analysis of defect-driven surface and bulk laser damage”, *Applied Optics* **31** 4143–4153 (1992).
- [42] R. H. Picard, D. Milam, and R. A. Bradbury, “Statistical analysis of defect-caused laser damage in thin films”, *Applied Optics* **16** 1563 (1977).
- [43] J.-Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, and C. Amra, “Laser-induced Damage of Materials in Bulk, Thin-film, and Liquid forms”, *Applied Optics* **41** 3156–3166 (2002).
- [44] L. Gallais, J.-Y. Natoli, and C. Amra, “Statistical study of single and multiple pulse laser-induced damage in glasses”, *Optics Express* **10** 1465–1474 (2002).
- [45] H. Krol, L. Gallais, C. Grèzes-Besset, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-damage testing”, *Optics Communications* **256** 184–189 (2005).
- [46] H. A. Macleod, “Thin Film Optical Filters, 3rd Edition”, Institute of Physics Publishing (2001).
- [47] L. Gallais, P. Voarino, and C. Amra, “Optical measurement of size and complex index of laser-damage precursors : the inverse problem”, *Journal of the Optical Society of America B* **21** 1073–1080 (2004).

-
- [48] M. D. Feit and A. M. Rubenchik, “Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning”, *Proc. SPIE* **5273** 74–82 (2004).
- [49] A. Dyan, M. Pommies, G. Duchateau, F. Enguehard, S. Lallich, B. Bertussi, D. Damiani, H. Piombini, and H. Mathis, “Revisited thermal approach to model laser-induced damage and conditioning process in KH_2PO_4 and $\text{D}_{2x}\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_4$ crystals”, *Proc. SPIE* **6403** (2007).
- [50] Z. L. Xia, Z. X. Fan, and J. D. Shao, “A New theory for evaluating the number density of inclusions in films”, *Applied Surface Science* **252** 8235–8238 (2006).
- [51] G. Duchateau and A. Dyan, “Coupling statistics and heat transfer to study laser-induced crystal damage by nanosecond pulses”, *Optics Express* **15** 4557–4576 (2007).
- [52] R. W. Hopper and D. P. Uhlmann, “Mechanism of inclusion damage in laser glass”, *Journal of Applied Physics* **41** 4023–4037 (1970).
- [53] L. Gallais, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Model for simulation of laser damage damage statistics - Application to optical coatings”, *Journal of Applied Physics* **104** (2008), in press.
- [54] J. Trenholme, M. Feit, and A. Rubenchik, “Size-selection initiation model extended to include shape and random factors”, *Proc. SPIE* **5991** 59910X (2006).
- [55] U. Kreibig and M. Vollmer, “Optical properties of metal clusters”, Springer (1995).
- [56] T. W. Walker, A. H. Guenther, and P. Nielsen, “Pulsed laser-induced damage to thin-film optical coatings-Part II : Theory”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **17** 2053–2065 (1981).
- [57] M. Fuka, J. M. Iver, and A. Guenther, “Effects of thermal conductivity and index of refraction variation on the inclusion dominated model of Laser-induced damage”, *Proc. SPIE* **1438** 576–583 (1989).
- [58] S. Papernov and A. W. Schmid, “Localized absorption effects during 351nm pulsed laser irradiation of dielectric thin films”, *Journal of Applied Physics* **82** 5422–5432 (1997).
- [59] C. W. Carr, H. B. Radousky, A. M. Rubenchik, M. D. Feit, and S. G. Demos, “Localized Dynamics during Laser-Induced Damage in Optical Materials”, *Physical Review Letters* **92** 087401 (2004).
- [60] H. C. Van De Hulst, “Light Scattering by Small Particles”, Wiley (New York) (1957).
- [61] P. Barber and S. Hill, “Light scattering by particles : computational methods”, World Scientific (1990).
- [62] S. Wu, G. Tian, Z. Xia, J. Shao, and Z. Fan, “Influence of negative ion element impurities on laser induced damage threshold of HfO_2 thin film”, *Applied Surface Science* **253** 1111–1115 (2006).
- [63] L. Rashkovich, “KDP-Family Single Crystals”, Hilger (Bristol) (1991).

- [64] M. L. André, “The French MegaJoule Laser Project (LMJ)”, *Fusion Engineering and Design* **44** 43–49 (1999).
- [65] N. P. Zaitseva, J. J. D. Yoreo, M. R. Dehaven, R. L. Vital, K. E. Montgomery, M. Richardson, and L. J. Atherton, “Rapid growth of large-scale (40-55 cm) KH_2PO_4 crystals”, *Journal of Crystal Growth* **180** 255–262 (1997).
- [66] G. M. Loiacono, J. J. Zola, and G. Kostecy, “Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and supersaturation”, *Journal of Crystal Growth* **62** 545–556 (1983).
- [67] N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, R. Torres, and M. Yan, “The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals”, *Journal of Crystal Growth* **204** 512–524 (1999).
- [68] N. Zaitseva and L. Carman, “Rapid growth of KDP-type crystals”, *Journal of Crystal Growth* **43** 1–118 (2001).
- [69] N. P. Zaitseva, L. N. Rashkovich, and S. V. Bogatyreva, “Stability of KH_2PO_4 and $\text{K(H,D)}_2\text{PO}_4$ solutions at fast crystal growth rates”, *Journal of Crystal Growth* **148** 276–282 (1995).
- [70] K. Fujioka, S. M. T. K. H. Fujita, and M. Nakatsuka, “Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning”, *Journal of Crystal Growth* **181** 265–271 (1997).
- [71] J. J. DeYoreo, Z. U. Rek, N. P. Zaitseva, and B. W. Woods, “Sources of optical distortion in rapidly grown crystals of KH_2PO_4 ”, *Journal of Crystal Growth* **166** 291–297 (1996).
- [72] M. Yan, R. Torres, M. Runkel, B. Woods, I. Hutcheon, N. Zaitseva, and J. DeYoreo, “Impurity and Laser-Induced Damage in the Growth Sectors of Rapidly Grown KDP Crystals”, *Proc. SPIE* **2966** 11–16 (1997).
- [73] R. A. Negres, N. P. Zaitseva, P. DeMange, and S. G. Demos, “Expedited laser damage profiling of $\text{KD}_x\text{H}_{(2-x)}\text{PO}_4$ with respect to crystal growth parameters”, *Optics Letters* **31** 3110–3112 (2006).
- [74] B. Woods, M. Runkel, M. Yan, M. Staggs, N. Zaitseva, M. Kozlowski, and J. DeYoreo, “Investigation of damage in KDP using light scattering techniques”, *Proc. SPIE* **2966** 20–30 (1997).
- [75] X. Sun, C.-S. Fang, Q.-T. Gu, S.-L. Wang, Y. N. Li, X. G. Xu, and Z.-S. Gao, “Formation of scatter particles in KDP (DKDP) crystals”, *Journal of Crystal Growth* **250** 152–156 (2003).
- [76] Y.-J. Fu, Z.-S. Gao, J.-M. Liu, Y.-P. Li, H. Zeng, and M.-H. Jiang, “The effects of anionic impurities on the growth habit and optical properties of KDP”, *Journal of Crystal Growth* **198** 682–686 (1999).
- [77] I. M. Pritula, V. I. Salo, and M. I. Kolybaeva, “Laser Damage Threshold and UV Absorption of Doped Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals”, *Inorganic Materials* **37** 184–185 (2001).

- [78] M. Rak, N. Eremin, T. Eremina, V. Kuznetsov, T. Okhrimenko, N. Furmanova, and E. Efremova, “On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals - I : defect centres formed by bivalent and trivalent impurity ions incorporated in KDP structure-theoretical study”, *Journal of Crystal Growth* **273** 577–585 (2005).
- [79] G. Endert and M. L. Martin, “The effect of chromium impurities on the laser damage threshold of KDP crystals”, *Crystal Research and Technology* **16** K65–K66 (1981).
- [80] M. Runkel, M. Yan, J. DeYoreo, and N. Zaitseva, “The effect of impurities and stress on the damage distributions of rapidly grown KDP crystals”, *Proc. SPIE* **3244** 211–222 (1998).
- [81] A. K. Burnham, M. Runkel, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, R. L. Floyd, T. A. Land, W. J. Siekhaus, and R. A. Hawley-Fedder, “Laser-induced damage in deuterated potassium dihydrogen phosphate”, *Applied Optics* **42** 5483–5495 (2003).
- [82] N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, and J. J. DeYoreo, “Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals”, *Journal of Crystal Growth* **225** 435–439 (2001).
- [83] R. C. DuVarney and R. P. Kohin, “Domain Switching in Irradiated Ferroelectric KH_2PO_4 Observed by Electron Spin Resonance”, *Physical Review Letters* **20** 259–262 (1968).
- [84] E. Dieguez, J. M. Cabrera, and F. Agullo-Lopez, “Optical absorption and luminescence induced by X rays in KDP, DKDP, and ADP”, *Journal of Chemical Physics* **81** 3369–3374 (1984).
- [85] S. D. Setzler, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, and J. J. D. Yoreo, “Hydrogen atoms in KH_2PO_4 crystals”, *Physical Review B* **57** 2643–2646 (1998).
- [86] K. Wang, C. Fang, J. Zhang, X. Sun, S. Wang, Q. Gu, X. Zhao, and B. Wang, “Laser-induced damage mechanisms and improvement of optical qualities of bulk potassium dihydrogen phosphate crystals”, *Journal of Crystal Growth* **287** 478–482 (2006).
- [87] J. E. Davis, R. S. Hughes, and H. W. H. Lee, “Investigation of optically generated transient electronic defects and protonic transport in hydrogen-bonded molecular solids. Isomorphs of potassium dihydrogen phosphate”, *Chemical Physics Letters* **207** 540–545 (1993).
- [88] C. D. Marshall, S. A. Payne, M. A. Henesian, J. A. Speth, and H. T. Powell, “Ultraviolet-induced transient absorption in potassium dihydrogen phosphate and its influence on frequency conversion”, *Journal of the Optical Society of America B* **11** 774–785 (1994).
- [89] S. G. Demos, M. Yan, M. Staggs, J. J. DeYoreo, and H. B. Radousky, “Raman scattering investigation of KH_2PO_4 subsequent to high fluence laser irradiation”, *Applied Physics Letters* **72** 2367–2369 (1998).
- [90] S. G. Demos, M. Staggs, M. Yan, H. B. Radousky, and J. J. DeYoreo, “Microscopic fluorescence imaging of bulk defect clusters in KH_2PO_4 crystals”, *Optics Letters* **24** 268–270 (1999).

-
- [91] S. G. Demos, M. Staggs, and H. B. Radousky, “Bulk defect formations in KH_2PO_4 crystals investigated using fluorescence microscopy”, *Physical Review B* **67** 224102 (2003).
- [92] S. G. Demos, M. Staggs, J. J. DeYoreo, and H. B. Radousky, “Imaging of laser-induced reactions of individual defect nanoclusters”, *Optics Letters* **26** 1975–1977 (2001).
- [93] J. Swain, S. Stokowski, D. Milam, and F. Rainer, “Improving the bulk laser damage resistance of potassium dihydrogen phosphate crystals by pulsed laser irradiation”, *Applied Physics Letters* **40** 350 (1982).
- [94] N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, S. G. Demos, H. B. Radousky, and N. P. Zaitseva, “Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals”, *Journal of Applied Physics* **89** 47–52 (2001).
- [95] M. Pommiès, D. Damiani, B. Bertussi, J. Capoulade, H. Piombini, J.-Y. Natoli, and H. Mathis, “Detection and characterization of absorption heterogeneities in KH_2PO_4 crystals”, *Optics Communications* **267** 154–161 (2006).
- [96] B. Bertussi, H. Piombini, D. Damiani, M. Pommies, X. L. Borgne, and D. Plessis, “SOCRATE : an optical bench dedicated to the understanding and improvement of a laser conditioning process”, *Applied Optics* **45** 8506–8516 (2006).
- [97] A. Surmin, F. Guillet, S. Lambert, D. Damiani, and M. Pommiès, “Structural study of large scale KDP crystals using high energy X-ray diffraction”, *Proc. SPIE* **5991** 59911W (2006).
- [98] M. Pommiès, D. Damiani, H. Piombin, B. Bertussi, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, and H. Mathis, “Detection and characterization of lower LIDT regions in KDP material”, *Proc. SPIE* **5991** 59911T (2006).
- [99] M. Feit, A. Rubenchik, and M. Runkel, “Analysis of bulk DKDP damage distribution, obscuration and pulse length dependence”, *Proc. SPIE* **4347** 383–387 (2001).
- [100] M. Runkel, A. Burnham, D. Milam, W. Sell, M. Feit, and A. Rubenchik, “The results of pulse-scaling experiments on rapid-growth DKDP triplers using the optical sciences laser at 351 nm”, *Proc. SPIE* **4347** 359–370 (2001).
- [101] L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta, and H. Bercegol, “An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials”, *Review of Scientific Instruments* **78** 103105 (2007).
- [102] J. Capoulade, J.-Y. Natoli, B. Bertussi, M. Pommies, A. Dyan, D. Damiani, and H. Piombini, “Influence of the laser beam size on laser-induced damage in KH_2PO_4 ”, *Proc. SPIE* **6403** 64031R (2007).
- [103] J.-Y. Natoli, J. Capoulade, H. Piombini, and B. Bertussi, “Influence of laser beam size and wavelength in the determination of LIDT and associated laser damage precursor densities in KH_2PO_4 ”, *Proc. SPIE* **6720** 672016 (2007).

-
- [104] P. DeMange, R. A. Negres, H. B. Radousky, and S. G. Demos, “Differentiation of defect populations responsible for bulk laser-induced damage in potassium dihydrogen phosphate crystals”, *Optical Engineering* **45** 104205 (2006).
- [105] M. Runkel, S. Maricle, R. Torres, J. Auerbach, R. Floyd, R. Hawley-Fedder, and A. Burnham, “Effect of Thermal Annealing and Second Harmonic Generation on Bulk Damage Performance of Rapid-Growth KDP Type I Doublers at 1064 nm”, *Proc. SPIE* **4347** 389–399 (2001).
- [106] P. DeMange, C. W. Carr, R. A. Negres, H. B. Radousky, and S. G. Demos, “Multiwavelength investigation of laser-damage performance in potassium dihydrogen phosphate after laser annealing”, *Optics Letters* **30** 221–223 (2005).
- [107] P. DeMange, R. A. Negres, C. W. Carr, H. B. Radousky, and S. G. Demos, “Laser-induced defect reactions governing damage initiation in DKDP crystals”, *Optics Express* **14** 5313–5328 (2006).
- [108] R. A. Negres, P. DeMange, , and S. G. Demos, “Investigation of laser annealing parameters for optimal laser-damage performance in deuterated potassium dihydrogen phosphate”, *Optics Letters* **30** 2766 (2005).
- [109] L. Gallais, H. Krol, J.-Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, L. Roussel, M. Lequime, and C. Amra, “Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering”, *Thin Solid Films* **515** 3830–3836 (2007).
- [110] S. Papernov and A. W. Schmid, “Damage behavior of SiO₂ thin films containing gold nanoparticles lodged at predetermined distances from the film surface”, *Proc. SPIE* **4932** 66–74 (2002).
- [111] F. Bonneau, P. Combis, J. Rullier, J. Vierne, M. Pellin, M. Savina, M. Broyer, E. Cottancin, J. Tuailon, M. Pellarin, L. Gallais, J.-Y. Natoli, M. Perra, H. Bercegol, L. Lamaignère, M. Loiseau, and J. Donohue, “Study of UV laser interaction with gold nanoparticles embedded in silica”, *Applied Physics B* **75** 803 – 815 (2002).
- [112] F. Bonneau, P. Combis, J. L. Rullier, M. Commandré, A. During, J.-Y. Natoli, M. J. Pellin, M. R. Savina, E. Cottancin, and M. Pellarin, “Observation by photothermal microscopy of increased silica absorption in laser damage induced by gold nanoparticles”, *Applied Physics Letters* **83** 3855–3857 (2003).
- [113] M. R. Kozlowski, “Damage-resistant laser coatings”, *Thin Films for Optical Systems*, F. Flory eds Marcel Dekker (1995).
- [114] C. J. Stolz and F. Y. Génin, “Laser resistant coatings”, *Optical Interference Coatings*, N. Kaiser and H. K. Pulker eds pp. 309–333 (2003).
- [115] R. Chow, S. Falabella, G. E. Loomis, F. Rainer, and C. J. Stolz, “Reactive evaporation of low defect density hafnia”, *Applied Optics* **32** 5567–5574 (1993).
- [116] C. J. Stolz, L. M. Sheehan, M. K. Gunten, R. P. Bevis, and D. Smith, “The advantages of evaporation of hafnium in a reactive environment to manufacture high damage

- threshold multilayer coatings by electron-beam deposition”, Proc. SPIE **3338** 218–324 (1999).
- [117] M. Alvisi, M. D. Giulio, S. G. Marrone, M. R. Perrone, M. L. Protopapa, A. Valentini, and L. Vasanelli, “HfO₂ films with high laser damage threshold”, Thin Solid Films **358** 250–258 (2000).
- [118] J. H. R. Thielsch, A. Gatto and N. Kaiser, “A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition”, Thin Solid Films **410** 86–93 (2002).
- [119] P. Andre, L. Poupinet, and G. Ravel, “Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂ coatings : some key points for high power applications”, Journal of Vacuum Science and Technology **18** 2372–2377 (2000).
- [120] L. J. Shaw-Klein, S. J. Burns, and S. D. Jacobs, “Model for laser damage dependence on thin-film morphology”, Applied Optics **32** 3925– (1993).
- [121] F. Y. Génin and C. J. Stolz, “Morphologies of laser-induced damage in hafnia-silica multilayer mirror and polarizer coatings”, 3rd Int. Workshop on Laser Beam and Optics Characterization (1996).
- [122] A. J. Waldorf, J. A. Dobrowolski, B. T. Sullivan, and L. M. Plante, “Optical coatings deposited by reactive ion plating”, Applied Optics **32** 5583–5593 (1993).
- [123] H. L. Pulker and M. Reinhold, “Reactive ion plating of optical films”, Int. J. Glass Sci. Technol. **62** 100–105 (1989).
- [124] D. Milam, W. H. Lowdermilk, F. Rainer, J. E. Swain, C. K. Carniglia, and T. T. Hart, “Influence of deposition parameters on laser-damage threshold of silica-tantala AR coatings”, Applied Optics **21** 3689–3694 (1982).
- [125] H. Krol, L. Gallais, M. Commandré, C. Grèzes-Besset, D. Torricini, and G. Lagier, “Influence of polishing and cleaning on the laser-induced damage threshold of substrates and coatings at 1064 nm”, Optical Engineering **46** 023402 (2007).
- [126] M. Cathelinaud, F. Lemarquis, J. Loesel, and B. Cousin, “Metal-dielectric light absorbers manufactured by ion plating”, Proc. SPIE **5250** 511–518 (2004).
- [127] E. Hacker, H. Lauth, J. Meyer, P. Weissbrodt, R. Wolf, G. Zscherpe, and H. Heyer, “Structural influences on the laser damage resistance of optical oxide coatings for use at 1064 nm”, Thin Solid Films **192** 27–39 (1990).
- [128] P. F. Gu and J. F. Tang, “Laser-induced damage resistance of thin-film polarizers prepared by ion-assisted deposition”, Optics Letters **19** 81– (1994).
- [129] M. Alvisi, G. D. Nunzio, M. D. Giulio, M. C. Ferrara, M. R. Perrone, L. Protopapa, , and L. Vasanelli, “Deposition of SiO₂ Films with High Laser Damage Thresholds by Ion-Assisted Electron-Beam Evaporation”, Applied Optics **38** 1237–1243 (1999).
- [130] L. Gallais, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, C. Koc, and M. Lequime, “Laser damage resistance of hafnia thin films deposited by electron

- beam deposition, reactive low voltage ion plating, and dual ion beam sputtering”, *Applied Optics* **47** C107–C113 (2008).
- [131] L. Gallais, H. Krol, J.-Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, L. Roussel, M. Lequime, and C. Amra, “Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering”, *Thin Solid Films* (2006).
- [132] J. Capoulade, L. Gallais, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings”, *Applied Optics* (2008), in press.
- [133] M. R. Kozlowski, C. R. Wolfe, M. C. Staggs, and J. H. Campbell, “Large-area laser conditioning of dielectric thin film mirrors”, *Proc. SPIE* **1438** 376–390 (1990).
- [134] M. E. Frink, J. W. Arenberg, D. W. Mordaunt, S. C. Seitel, M. T. Babb, and E. A. Teppo, “Temporary laser damage threshold enhancement by laser conditioning of antireflection-coated glass”, *Applied Physics Letters* **51** 415 (1987).
- [135] C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Campbell, M. Staggs, and F. Rainer, “Permanent laser conditioning of thin film optical materials”, U.S. Patent (1990).
- [136] C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Campbell, F. Rainer, A. Morgan, and R. Gonzales, “Laser Conditioning of Optical Thin Films”, *Proc. SPIE* **1438** 360–375 (1989).
- [137] B. Bertussi, M. Commandre, J.-Y. Natoli, F. E. Bonneau, P. Combis, J.-L. Rullier, and P. Bouchut, “Photothermal microscopy for in-situ study of laser interaction with 100-nm-diameter gold nanoparticles embedded in silica thin films”, *Proc. SPIE* **5273** 359–365 (2004).
- [138] B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, “3D photothermal microscope for the detection of nano-sized absorbing defects responsible for laser-induced damage initiation”, *Proc. SPIE* **5647** 394–402 (2005).
- [139] R. T. Swimm, “Photoacoustic determination of thin film thermal properties”, *Applied Physics Letters* **42** 955–957 (1983).
- [140] D. Ristau and J. Ebert, “Development of a thermographic laser calorimeter”, *Applied Optics* **25** 4571 (1986).
- [141] M. Rohde, “Photoacoustic characterization of thermal transport properties in thin films and microstructures”, *Thin solid Film* **238** 199–206 (1994).
- [142] A. Ocariz, A. Sanchez-Lavega, A. Salazar, D. Fournier, and A. C. Boccara, “Photothermal characterization of vertical and slanted thermal barriers. A quantitative comparison of mirage, thermorefectance and infrared radiometry”, *Journal of Applied Physics* **80** 2968–2982 (1996).
- [143] Z. L.W, M. Thomsen, P. K. Kuo, Y. Lu, C. Stolz, and M. Kozolowski, “Photothermal characterization of optical thin film coatings”, *Optical Engineering* **36** 251–262 (1997).

-
- [144] H. Bercegol, P. Bouchut, L. Lamaignere, B. L. Garrec, and G. Raze, “The impact of laser damage on the lifetime of optical components in fusion lasers”, *Proc. SPIE* **5273** 312–324 (2004).
- [145] M. J. Soileau, W. E. Williams, N. Mansour, and E. W. V. Stryland, “Laser induced damage and the role of self-focusing”, *Optical Engineering* **28** 1133–1143 (1989).
- [146] I. A. Fersman and L. D. Khazov, “The effect of surface cleanliness of optical elements on their radiation resistance”, *Soviet Journal of Optical Technology* **37** 627–629 (1970).
- [147] D. M. Kane and D. R. Halfpenny, “Reduced threshold ultraviolet laser ablation of glass substrates with surface particle coverage : A mechanism for systematic surface laser damage”, *Journal of Applied Physics* **87** 4548–4552 (2000).
- [148] F. Y. Génin, M. D. Feit, M. R. Kozlowski, A. M. Rubenchik, A. Salleo, and J. Yoshiyama, “Rear-Surface Laser Damage on 355-nm Silica Optics Owing to Fresnel Diffraction on Front-Surface Contamination Particles”, *Applied Optics* **39** 3654–3663 (2000).
- [149] F. Y. Génin, K. Mitchlitsch, J. Furr, M. R. Kozwolski, and P. Krulevitch, “Laser induced damage of fused silica at 355 and 1064 nm initiated at aluminum contamination particles on the surface”, *Proc. SPIE* **2966** 126–139 (1997).
- [150] F. Y. Génin, M. R. Kozlowski, and R. Brusasco, “Catastrophic failure of contaminated fused silica optics at 355 nm”, *Proc. SPIE* **3047** 978–986 (1997).
- [151] J. Honig, M. A. Norton, W. Hollingsworth, E. E. Donohue, and M. A. Johnson, “Experimental study of 351 nm and 527 nm laser initiated surface damage on fused silica surfaces due to typical contaminants”, *Proc. SPIE* **5647** 129–136 (2005).
- [152] M. A. Norton, C. J. Stolz, E. E. Donohue, W. G. Hollingsworth, K. Listiyo, J. A. Pryatel, and R. P. Hackel, “Impact of contaminants on the laser damage threshold of 1ω HR coatings”, *Proc. SPIE* **5991** 59910O1–9 (2006).
- [153] S. Palmier, I. Tovenà, R. Courchinoux, M. Josse, J. L. Rullier, B. Bertussi, J.-Y. Natoli, L. Servant, and D. Talaga, “Laser damage to optical components induced by surface chromium particles”, *Proc. SPIE* **5647** 156–165 (2005).
- [154] F. Y. Génin, A. Salleo, T. V. Pistor, and L. L. Chase, “Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces”, *Journal of the Optical Society of America A* **18** 2607–2616 (2001).
- [155] S. Palmier, I. Tovenà, L. Lamaignère, J.-L. Rullier, J. Capoulade, B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and L. Servant, “Study of laser interaction with aluminum contaminant on fused silica”, *Proc. SPIE* **5991** 5991OR1–9 (2006).
- [156] J. Capoulade, J.-Y. Natoli, S. Palmier, J. L. Rullier, and I. Tovenà, “Influence of artificial defects size on the surface cleaning process”, *Proc. SPIE* **6403** 64030G1–10 (2007).
- [157] S. Palmier, J.-L. Rullier, J. Capoulade, and J.-Y. Natoli, “Effect of laser irradiation on silica substrate contaminated by aluminum particles”, *Applied Optics* **47** 1164–1170 (2008).

- [158] A. Ciapponi, S. Palmier, F. Wagner, J.-Y. Natoli, H. Piombini, D. Damiani, and B. Bertussi, “Laser induced fluorescence as a tool for the study of laser damage precursors in transparent materials”, Proc. SPIE **6998** 69981E–1 (2008).
- [159] P. DeMange, R. A. Negres, A. M. Rubenchik, H. B. Radousky, M. D. Feit, and S. G. Demos, “Understanding and predicting the damage performance of $\text{KD}_x\text{H}_{2-x}\text{PO}_4$ crystals under simultaneous exposure to 532- and 355-nm pulses”, Applied Physics Letters **89** 181922 (2006).

Résumé

L'endommagement laser est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation physique des optiques, entraînant une détérioration de leur(s) fonction(s) optique(s). Dans les matériaux diélectriques et en régime nanoseconde, ce phénomène est en grande partie dû à la présence de centres précurseurs de taille nanométrique sur lesquels s'initie l'endommagement. L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est d'étudier les caractéristiques de ces centres initiateurs. Nous montrons en particulier qu'une étude multi-échelle spatiale de l'endommagement laser réalisée à plusieurs longueurs d'onde permet de discriminer différentes populations de défauts, et d'observer séparément leur évolution sous flux laser. Cette étude a été appliquée au cas de l'endommagement initié en volume de matériaux optiques à travers l'exemple du cristal de KH_2PO_4 (KDP), puis en surface sur des mono-couches minces de HfO_2 . Le développement d'un nouveau modèle statistique couplé à un modèle électromagnétique et thermique nous a permis d'aboutir à des estimations sur la nature et la taille des centres initiateurs présents dans les matériaux étudiés. D'un point de vue métrologie, nous montrons que la discrimination de ces populations influe sur la mesure des seuils d'endommagement laser. Enfin, le cas d'une initiation par des contaminants de surface a été étudiée grâce au dispositif de microscopie photothermique. Dans ce cas, un protocole de conditionnement a pu être établi.

Mots clés : Endommagement laser, étude multi-échelle, mécanismes d'initiation, sites précurseurs, cristaux, KDP, couches minces, HfO_2 , microscope photothermique.

Abstract

Laser-induced damage is the result of a laser-matter interaction that leads to a physical degradation of optical components and a spoiling of their optical function(s). In dielectric materials and in the nanosecond regime, this phenomena is mainly due to the presence of nanometric precursor centers that initiate the damage. The aim of this thesis is to study characteristics of these precursor centers. We show that a spatial multi-scale study of the laser-induced damage, performed at various wavelengths, allows to discriminate different class of defects, and to observe separately their evolution under multiple irradiations. This study has been applied to laser-induced damage initiated in bulk materials, through the exemple of KH_2PO_4 crystals (KDP), and at surface, on HfO_2 thin films. From a metrological point of view, we show that the discrimination of deferent class of defects affects the laser-induced damage threshold measurement. With the development of a new statistical model coupled with an electromagnetic and thermic model, estimations of the nature and the size of precursor centers existing in the studied materials have been obtained. At last, the case of a damage initiation by surface contaminants has been studied thanks to a photothermal microscope. In this case, a conditioning protocol has been established.

Keywords : Laser-induced damage, multi-scale study, initiation mechanisms, precursor centers, crystals, KDP, thin films, HfO_2 , photothermal microscope.