



Amélioration de la tenue au flux laser des composants optiques du laser Mégajoules par traitement chimique

Mathilde Pfiffer

► To cite this version:

Mathilde Pfiffer. Amélioration de la tenue au flux laser des composants optiques du laser Mégajoules par traitement chimique. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2017. Français. ⟨NNT: 2017BORD0689⟩. ⟨tel-01671915⟩

HAL Id: tel-01671915

<https://theses.hal.science/tel-01671915v1>

Submitted on 22 Dec 2017

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.



HAL Authorization

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par Mathilde PFIFFER

AMÉLIORATION DE LA TENUE AU FLUX LASER
DES COMPOSANTS OPTIQUES DU LASER
MEGAJOULE PAR TRAITEMENT CHIMIQUE

Sous la direction de :
Evelyne FARGIN, Professeure, ICMCB, Pessac
Bruno BOUSQUET, Maître de Conférences, CELIA, Talence
Philippe CORMONT, Ingénieur de recherche, CEA CESTA, Bordeaux
Sébastien LAMBERT, Ingénieur de recherche, CEA Le Ripault, Tours

Soutenue le 17 Octobre 2017

Membres du jury :

M. ALLIX, Mathieu	Chargé de recherches, CEMHTI, Orléans	Rapporteur
M. NATOLI, Jean-Yves	Professeur, Institut Fresnel, Marseille	Rapporteur
Mme BERTHEREAU, Anne	Ingénieure, Owens Corning, Chambéry	Examineur
M. RODRIGUEZ, Vincent	Professeur, ISM, Talence	Examineur
M. CANIONI, Lionel	Professeur, CELIA, Talence	Examineur
M. POLLET, Olivier	Ingénieur, CEA LETI, Grenoble	Invité
Président du jury : M. RODRIGUEZ Vincent		

« Ceux qui n'y croient pas sont priés de ne pas déranger ceux qui essaient »

*« A nos démons devenus nuages qui parasitent le ciel,
Aux promesses qui fondent comme neige au soleil,
Aux projets qui tombent avec les feuilles mortes en automne,
J'aimerai vous dire merci de faire de moi un Homme »*

Remerciements

Ce manuscrit synthétise mes travaux de thèse et je souhaite en premier lieu exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui m'ont permis de les conclure avec succès. Merci à messieurs Jean-Yves Natoli et Mathieu Allix d'avoir accepté la charge de rapporteur. Je remercie également madame Anne Berthereau, messieurs Vincent Rodriguez, Lionel Canioni et Olivier Pollet pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Merci à vous tous pour le temps que vous avez accordé à la lecture du manuscrit ainsi que pour vos remarques et conseils avisés et bienveillants.

Je tiens à remercier dans ces pages les personnes qui m'ont accompagnée, que ce soit pour quelques heures ou depuis toute une vie, et qui chacune à leur manière ont participé à la réussite de ce travail.

Après trois ans d'encadrement, mes premiers mots sont pour toi Philippe. Ton coaching impeccable m'a permis de gagner en autonomie et en maturité. Grace à la confiance que tu m'as signalée, j'ai pu faire mes choix et gérer mes travaux sans jamais avoir le sentiment que la route était imposée. Cette qualité relationnelle au sein de notre binôme encadrant/doctorant a indéniablement participé au plaisir que j'ai pris à mener cette thèse, alors je ne peux que te remercier chaleureusement pour cet engagement, pour le temps que tu m'as consacré et pour ta grande gentillesse. J'ai également été soutenue de près par Evelyne, Bruno et Marc. Votre implication dans mes travaux et l'intérêt que vous y avez porté ont été constants sur les trois ans. J'ai ainsi pu profiter de votre regard extérieur et de vos expertises. Merci pour toutes les techniques et instruments également mis à ma disposition. J'ai grâce à vous pu découvrir le monde des laboratoires universitaires et ce serait un plaisir de pouvoir continuer à travailler ensemble à l'avenir. La bonne marche de ces travaux a tenu sans aucun doute à toi Jérôme. Tu as toujours su prendre du recul sur mes recherches et me rappeler leur intérêt pour les missions du laboratoire. Ce fût très rassurant, motivant et pédagogique. Merci donc de m'avoir donné confiance pendant ces trois années et de me faire confiance maintenant pour la suite. Je pense ensuite à Stéphane. Chef de service mais pas pour autant moins attentif aux travaux des étudiants, je te remercie pour cela. Je suis reconnaissante de ton implication pour faire aboutir mon embauche. Merci de me permettre de rester dans le coup ! Je souhaite adresser également mes remerciements à la direction du département ainsi qu'à Denis pour avoir financé mes travaux et pour les réunions annuelles des doctorants et les ESTB. Celles-ci m'ont offert un œil global sur les travaux des uns et des autres, ce qui donne le sentiment essentiel pour la motivation de s'inscrire dans un projet d'ensemble.

Parmi les rencontres faites au cours de ces années, certaines ont une saveur toute particulière. J'aimerais par ces mots dire à Christel et Thierry que vous êtes de belles personnes. J'ai savouré nos discussions entrecoupées de tirs laser ; j'ai aimé philosopher avec vous sur la vie et j'ai plus

que tout adoré la manière que vous avez eu de me rassurer, de chercher à me comprendre et cet œil bienveillant qui vous caractérise et vous rend si attachants. Laurent, par ton expertise et ta pédagogie, tu m'as aidée à comprendre les méandres de la tenue au flux et on sait que la tâche n'est pas aisée. Ces discussions enrichissantes pour mes travaux mais également pour moi-même ont été appréciées à leur juste valeur et j'espère qu'elles se représenteront à l'avenir parce que c'est un plaisir de travailler à tes côtés. Je pense également à Daniel et je n'oublie pas le temps que tu as passé sur la machine de MRF à polir mes échantillons. Je peux également d'ores et déjà te remercier pour tout le travail mené sur le projet de recyclage et pour la patience dont tu fais preuve pour m'accompagner dans mes nouvelles missions. Merci pour ta bonne humeur de tous les jours et pour toutes ces soirées jeux passées dans la bonne ambiance avec vous tous.

Parmi les personnes clé de la réussite de ces travaux, je pense à Carole. Tu as passé tellement d'heures à la DMS, sous le microscope, au 250 ou au Ripault pour caractériser mes échantillons ... merci sincèrement pour tout ça. Merci aussi d'être telle que tu es, super collègue de bureau, tu l'égaillies par ta fraîcheur de vivre. Active, réactive, force d'initiative, tu sais analyser finement tes travaux et les relations humaines. Je suis certaine que tu réussiras brillamment dans ta carrière professionnelle, c'est tout ce que je te souhaite. Pour le reste, je ne doute pas un instant de ta capacité à profiter à fond de la vie ! Merci à toi aussi Martin d'être là. Si on reste dans le domaine professionnel, je te remercie pour tes explications sur l'optique et sur COMSOL mais c'est essentiellement sur le reste que tu m'aides. J'apprécie tes valeurs et ta façon de m'écouter sans juger. J'espère qu'on continuera encore longtemps à refaire le monde autour d'une bière et à s'entraider ainsi. Clémence, tu es loin maintenant, mais toujours près de mes pensées. Tes mots réconfortants et ta joie de vivre me manquent. Tu aimes profondément les gens et tu leur rends ce qu'ils te donnent au centuple alors merci pour tout ce que tu as déjà fait pour moi et vivement que tu reviennes dans le coin ! Nico, toi aussi tu as décidé de passer un peu de temps loin d'ici pour découvrir du pays. J'espère sincèrement que tu trouveras là bas ce que tu es parti chercher. Quand on se reverra, on pourra reprendre toutes nos discussions là où on les a laissées en les agrémentant de tout ce que l'on aura appris, muri et grandi. Comme promis, j'espère que l'on n'attendra pas 18 mois pour cela. En tout cas, merci d'être tel que tu es, merci pour tout ce que tu m'as apporté et j'espère que ça durera des années. Enfin, parmi ceux qui sont passés de collègues de boulot à collègues de soirées, je pense également à Mélanie, Marine et Romain. Ce sont de tellement bons moments : on ne change rien et on fait durer le plaisir !

En plus des personnes citées précédemment, je n'oublie pas celles et ceux qui ont beaucoup œuvré pour mes travaux. J'adresse ainsi des remerciements appuyés à Olivier R. et Karine pour les nombreux traitements chimiques au Ripault ; à Olivier P. pour les traitements chimiques au LETI, pour ton expertise de la chimie et ton aide sur les sujets à venir ; à Jean Louis pour les caractérisations microsonde et tes précieuses explications ; à Julien pour les caractérisations à l'AFM et tout ce que tu m'as appris sur cette technique ; à Christophe pour les mesures Epsilon et la formation sur le rugosimètre ; à Emeric pour les nombreuses caractérisations ; à Benoit pour ton aide sur les simulations COMSOL. Tu as pris ce sujet à bras le corps et tu m'a par la même soulagé d'une partie de mes travaux qui ne m'apparaissait pas évidente de prime abord. Je remercie également Cédric pour avoir persévéré avec moi pour trouver le procédé qui fait les

plus belles rayures ! Merci à Michel pour les polissages MRF (pour le restau en attendant que ça polisse) et pour ta gentillesse de tous les instants. C'est dommage que tu sois parti si tôt de LTO. Il me semble aussi tout naturel de remercier chaleureusement Bénédicte et Nadège, secrétaires de compet', qui m'ont aidé à appréhender les méandres administratifs. Merci pour votre gentillesse ! Enfin, le plaisir que j'ai pris à réaliser ces travaux et l'envie que j'ai eu de rester dans ce labo tient à la bonne ambiance qui y règne. Merci à vous tous d'y avoir participé chaque jour : Eric, Servane, Thomas, Mélanie M., Isabelle, Nathalie, Olivier, Bertrand, Pierre-Marie, Julien, Adrien B, Adrien M, et Tony.

Dans cette tranche de vie de trois ans, j'ai eu la chance d'avoir le soutien sans faille de toute ma famille. Mamie, tu en es le pilier. Notre force dans la famille c'est l'amour qui nous lie et je reste profondément convaincue que tu en es la gardienne. Alors en suivant tes pas, je continuerai à chérir tous les moments que l'on passe ensemble et je les garderai en mémoire comme des trésors car seuls les souvenirs restent. A vous mes adorables parents, je vous dois tellement. Un merci paraîtrait bien futile en regard de tout ce que vous faites pour moi depuis toutes ces années. Toujours présents pour encourager, accompagner, rassurer ; je ne me sens jamais seule grâce à vous. N'ayez pas peur d'être exceptionnels parce que tout ce que vous faites je le prends en exemple. On dit que la réussite c'est la fierté dans les yeux des gens que l'on aime, alors j'espère aujourd'hui la trouver dans les vôtres. Céline, merci d'être cette sœur formidable, cette femme aimante et cette maman dévouée. Ton bonheur c'est d'en offrir à ta famille et aucun sacrifice ne te paraît insurmontable pour y parvenir. Il y a quelque chose de noble à cela. Tu mérites que je prenne soin de toi avec autant de tendresse et d'attention que tu le fais pour moi. A toi Clément qui trace ta route avec tellement de maîtrise. Tu dégages une impression de sérénité qui me rendrait presque un peu jalouse, même si je sais que parfois il n'en est rien. On est persuadés que seule la complexité est belle et pourtant on tente souvent ensemble de tout comprendre. Tant qu'on continue de le faire ensemble !

La famille c'est indiscutable, en amitié c'est souvent plus compliqué. Il n'y a pas de règles claires qui nous rassurent sur notre statut par rapport à l'autre. Il n'y a pas d'alliances, pas de cérémonie et pourtant il y a des amis que l'on aime profondément. Ninoutch, ma belle, voilà bientôt 10 ans que l'on s'est croisées sur les bancs du lycée. On ne s'est plus quittées depuis, pour mon plus grand bonheur. Ton sourire, ta joie de vivre, ta manière tellement unique de rester forte et optimiste face à toutes les situations. Merci pour nos discussions interminables, ton oreille attentive me permet de mettre face à face mes regrets et mes espérances et tu m'aides à affronter mes vieux démons.

Ceux qui me connaissent savent à quel point l'équitation est un élément essentiel à mon bonheur. J'y apprend la patience, la remise en question et le dépassement de soi. Rien ne fait plus plaisir que de constater au fur et à mesure les progrès réalisés. J'y côtoie également une équipe formidable. Merci à la team *croc de pitch* d'être toujours au top dans les victoires comme dans les moments de doutes : Véro, Amélie, Laurine, Isabelle, Camille et Sabrina.

Je terminerai avec un mot pour Fred. Il y a trois ans je n'aurais pas imaginé écrire ces pages sans te remercier. Rien n'est plus pareil aujourd'hui et pourtant j'y tiens. Merci pour tous ces magnifiques moments que l'on a partagés et pour ces délicieux souvenirs qu'il m'en reste.

Table des matières

Introduction générale.....	13
Chapitre I	16
Le Laser Mégajoule : fabrication et endommagement des composants optiques.....	16
1 Présentation du Laser Mégajoule	18
1.1 Des premiers essais nucléaires au programme Simulation	18
1.2 Architecture générale du Laser Mégajoule	20
1.3 Description d'un faisceau laser type du Laser Mégajoule.....	22
1.4 Fabrication des composants optiques en silice.....	23
2 L'endommagement laser de la silice en régime nanoseconde.....	32
2.1 Phénoménologie et conséquences de l'endommagement.....	33
2.2 Mécanismes fondamentaux et précurseurs de l'endommagement	34
2.3 Représentation globale de la surface d'un composant optique en silice polie.....	46
2.4 Solutions face à l'endommagement.....	46
3 Le traitement chimique.....	50
3.1 Solutions et réactions chimiques	50
3.2 Effets sur la surface des composants.....	52
3.3 Impacts sur les performances des composants optiques	56
4 Conclusion du chapitre I.....	58
Chapitre II.....	60
Caractérisation de la pollution inorganique induite en surface par polissage	60
1 Etat de l'art sur la pollution induite par polissage	62
2 Démarche expérimentale.....	66
2.1 Préparation des échantillons	66
2.2 Caractérisation du fluide de polissage.....	66
2.3 Présentation des techniques d'analyse de surface	67
3 Résultats de caractérisation de la pollution inorganique à l'interface.....	79

3.1	Analyse en surface et profils de pénétration en profondeur	79
3.2	Cartographie et analyse de l'homogénéité de la pollution	82
4	Effet d'un traitement chimique érodant 2 µm de surface.....	88
5	Conclusion du chapitre II	89
Chapitre III		92
Mise en place d'une démarche expérimentale pour l'étude des traitements chimiques profonds		92
1	Outils et moyens mis en œuvre pour la caractérisation des échantillons	95
1.1	Préparation de surface : nettoyage en bains à ultrasons	95
1.2	Techniques de caractérisation de l'état de surface.....	97
1.3	Techniques de caractérisation des rayures	102
1.4	Bancs de tests de tenue au flux	105
2	Préparation des échantillons et caractérisation de leur état initial	114
2.1	Echantillons rayés	114
2.2	Echantillons vierges issus de la découpe d'un composant optique du LMJ.....	127
3	Conditions de mise en œuvre des traitements chimiques	130
3.1	Traitements chimiques actuels pour les composants du NIF et du LMJ.....	130
3.2	Choix des paramètres d'étude des traitements chimiques profonds.....	133
4	Synthèse des plans d'essais de traitement chimique profond.....	136
4.1	Etude des traitements chimiques profonds sur les rayures	137
4.2	Etude des traitements chimiques profonds sur la surface de silice	137
5	Conclusion du chapitre III.....	139
Chapitre IV		140
Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur la surface de silice		140
1	Impact des traitements chimiques sur l'état de surface	143
1.1	Evolution de la qualité de surface générale.....	143
1.2	Caractérisation des défauts locaux révélés par le traitement chimique.....	144
2	Impact des traitements chimiques sur les propriétés optiques.....	147
2.1	Evolution de la planéité.....	147
2.2	Evolution de la rugosité	153
3	Impact des traitements chimiques sur la tenue au flux de la surface de silice	156
3.1	Effet de la durée d'impulsion	157

3.2	Effet du nettoyage préalable aux tests de tenue au flux	158
3.3	Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages amorcés	160
3.4	Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages croissants.....	167
3.5	Conclusion sur la tenue au flux de la surface de silice après traitement chimique.....	168
4	Conclusion du chapitre IV	170
Chapitre V		174
Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur les rayures.....		174
1	Performances de tenue au flux des rayures après traitement profond.....	177
1.1	Impact des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux des rayures.....	177
1.2	Caractérisation de l'état de surface après traitement chimique	181
1.3	Modulations d'intensité engendrées par les trous micrométriques	183
1.4	Conclusions sur la tenue au flux des rayures après un traitement chimique.....	185
2	Evolution de la morphologie des rayures	186
2.1	Caractérisations expérimentales de la morphologie des rayures	186
2.2	Etude théorique de l'élargissement des rayures	193
3	Exaltation du champ électrique provoquée par les rayures	197
3.1	Description du modèle de simulation par éléments finis	197
3.2	Simulations sur un modèle parfait de rayure triangulaire.....	198
3.3	Simulations à partir de profils réels de rayure.....	202
3.4	Simulations en trois dimensions	206
3.5	Conclusion sur les simulations de l'exaltation du champ électrique par les rayures...	207
4	Conclusion du chapitre V	208
Conclusion générale et perspectives.....		211
Références du manuscrit		215

Introduction générale

Depuis les années 1960, la communauté scientifique développe de nombreuses installations laser à des fins de fusion nucléaire dont le nombre de faisceau et l'énergie délivrée n'ont cessé d'augmenter au fil des années. Ces travaux ont notamment abouti à deux projets de très grande envergure que sont le *National Ignition Facility* (NIF), aux Etats Unis et le Laser Mégajoule (LMJ), en France. Ces deux lasers de puissance, gérés respectivement par le *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) et le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), ont vocation à recréer les conditions de température et de pression indispensables à la réaction de fusion nucléaire. Celle-ci intervient au cœur d'une cible millimétrique, constituée d'atomes de deutérium et de tritium, placée au centre d'une sphère d'expériences de plusieurs mètres de diamètre. Les conditions extrêmes indispensables à cette réaction de fusion sont obtenues en délivrant une très grande quantité d'énergie en quelques nanosecondes. Sur le Laser Mégajoule, l'énergie totale de 1,8 MJ est répartie sur 176 faisceaux laser qui illuminent la cible simultanément. Ces derniers sont issus de l'émission laser d'un verre Néodyme-Phosphate à 1053 nm (Infra-Rouge) qui est amplifiée en énergie puis convertie dans l'Ultra-Violet (UV) à 351 nm. Ainsi, chacun de ces faisceaux UV a une énergie propre de 7,5 kJ à 351nm et une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. De telles caractéristiques ne sont pas courantes et classent ces impulsions dans la catégorie des faisceaux très énergétiques.

Pour lui conférer ses propriétés et le transporter jusqu'au cœur de la chambre d'expériences, chaque faisceau traverse de nombreux composants optiques. Or, sous illumination laser de forte fluence (densité d'énergie, exprimée en J/cm^2), ces composants peuvent subir un phénomène d'endommagement. Il s'agit d'une dégradation progressive et irréversible de leur surface qui conduit à la perte de leurs propriétés optiques et donc à leur remplacement. La capacité des composants optiques à résister au flux laser est donc le point essentiel qui conditionne leur durée de vie et par la même le choix des expériences physiques et une partie des coûts de maintenance du LMJ. C'est autour de la problématique de la résistance des composants optiques en silice au flux laser à 351 nm que s'articule l'ensemble de mes travaux de thèse.

Le phénomène d'endommagement intervient suite à une interaction laser/matière entre le faisceau et les composants optiques et peut être favorisé par la présence de défauts tels que des polluants ou des rayures en surface des composants. Pour limiter la quantité de ces défauts, appelés précurseurs d'endommagement, les équipes de recherche ont optimisé les procédés de surfacage des composants optiques. Récemment, une nouvelle étape appelée « traitement chimique » a été ajoutée au procédé de fabrication à l'issue du polissage. Elle consiste à éroder la surface des composants optiques à l'aide d'une solution chimique dans le but d'améliorer leur résistance au flux laser. Cette étape de traitement chimique est le cœur des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

L'un des rôles supposés du traitement chimique est de supprimer la pollution inorganique piégée en surface des composants à l'issue de l'étape de polissage car elle favorise l'endommagement laser. En érodant la surface, le traitement modifierait également la morphologie des rares rayures présentes sur celle-ci et leur conférerait ainsi une meilleure résistance au flux laser. Ces actions conjointes offriraient ainsi aux composants optiques une haute résistance à l'endommagement laser. Toutefois, il ne faudrait pas que la mise en œuvre d'un tel traitement dégrade la qualité de la surface et les propriétés optiques de la pièce obtenues à l'issue du polissage. L'ensemble de ces interrogations sera le fil conducteur de mes travaux. L'objectif sera de comprendre l'action et les effets du traitement sur la surface pour pouvoir les optimiser et améliorer la tenue au flux laser des composants optiques.

Nous débuterons ce manuscrit par la présentation du Laser Mégajoule et des composants optiques qui le composent en détaillant notamment l'ensemble du procédé de fabrication des pièces en silice. Les différents contributeurs de l'endommagement laser ainsi que les mécanismes associés seront également développés. Nous concluons par la présentation détaillée de l'étape de traitement chimique. Les solutions chimiques utilisées, leurs effets observés sur la surface de silice ainsi que leurs impacts sur les performances des composants optiques seront plus particulièrement détaillées. Ce premier chapitre permettra ainsi de comprendre les enjeux de cette étape de fabrication et son possible impact sur la durée de vie des composants.

Les premiers travaux expérimentaux porteront sur l'étude de la pollution inorganique induite par l'étape de polissage préalable au traitement chimique. Il est en effet apparu essentiel de la caractériser finement pour pouvoir évaluer la capacité du traitement chimique à la supprimer. Nous apprécierons sa profondeur de pénétration, sa concentration et sa localisation ; puis nous réitérerons les essais après un traitement chimique. L'ensemble des travaux réalisés sur cette thématique constituera le deuxième chapitre.

Par la suite, les études se concentreront sur l'impact des traitements chimiques sur la surface de silice d'une part et sur les rayures d'autre part. Pour cela deux lots d'échantillons seront préparés et de nombreux essais de traitement chimique réalisés. Dans le but de comprendre l'action et les effets du traitement chimique, nous modulerons trois paramètres de celui-ci : la solution chimique, le système de mise en œuvre et l'épaisseur érodée en surface. L'ensemble de la démarche expérimentale mise en place pour mener à bien ces deux études paramétriques sera présentée dans le troisième chapitre.

L'étude relative à la surface de silice sera menée sur des échantillons issus de la découpe d'un composant optique de grande taille du LMJ. Ces échantillons nous permettront d'évaluer l'impact des traitements chimiques et l'influence de chacun de leurs paramètres sur les propriétés optiques des composants. Nos efforts porteront notamment sur la caractérisation de la planéité et de la rugosité des échantillons. Nous testerons également la tenue au flux laser de la surface après les différents traitements chimiques pour comparer les performances de chacun. Les résultats de cette étude feront l'objet du quatrième chapitre.

L'étude relative aux rayures sera quant à elle retranscrite dans le cinquième chapitre. Celui-ci débutera par la présentation des résultats de tenue au flux laser des rayures à l'issue des traitements chimiques. De manière comparable à l'étude sur la surface de silice, nous nous

intéresserons à l'influence de chacun des paramètres sur l'amélioration apportée à la tenue au flux. Les caractérisations réalisées sur les rayures avant et après les traitements chimiques permettront d'analyser l'évolution de leur morphologie. Ces caractérisations seront complétées par des simulations électromagnétiques des perturbations engendrées par ces rayures sur la propagation du faisceau. L'analyse conjointe de ces deux éléments aura pour objectif d'expliquer les résultats de tenue au flux laser présentés en début de chapitre.

En définitive, les connaissances apportées par ces études sur la pollution induite par polissage et sur l'influence des paramètres du traitement sur les rayures et la surface de silice, doivent permettre de réaliser un traitement chimique optimal qui améliore la tenue au flux des composants sans dégrader leurs propriétés optiques.

Chapitre I

Le Laser Mégajoule : fabrication et endommagement des composants optiques

Dans ce premier chapitre nous présentons le Laser Mégajoule en commençant par ses missions et son principe général de fonctionnement. Nous détaillons l'architecture des faisceaux laser qui le composent puis la fabrication des composants optiques en silice essentiels à son fonctionnement. Nous évoquons ensuite les problématiques d'endommagement laser sur les composants optiques en silice en détaillant les mécanismes physiques fondamentaux et les précurseurs associés. Finalement, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étape de traitement chimique, objet de ce travail de thèse. Elle a vocation à limiter l'endommagement laser en érodant la surface des composants optiques et en supprimant les précurseurs. Nous nous intéresserons aux solutions et réactions chimiques mises en jeu lors de l'érosion ainsi qu'aux effets du traitement sur la surface des composants. Nous clôturons ce chapitre en détaillant les conséquences sur les performances optiques.

Chapitre I.....	16
Le Laser Mégajoule : fabrication et endommagement des composants optiques.....	16
1 Présentation du Laser Mégajoule.....	18
1.1 Des premiers essais nucléaires au programme Simulation.....	18
1.2 Architecture générale du Laser Mégajoule	20
1.3 Description d'un faisceau laser type du Laser Mégajoule.....	22
1.4 Fabrication des composants optiques en silice.....	23
1.4.1 Structure et synthèse de la silice	23
1.4.2 Ebauchage, doucissage et polissage des composants optiques en silice	26
1.4.3 Gravure de la fonction diffractive des réseaux	28
1.4.4 Traitement anti reflet des composants optiques.....	29
1.4.5 Contrôle des spécifications	29
2 L'endommagement laser de la silice en régime nanoseconde	32
2.1 Phénoménologie et conséquences de l'endommagement.....	33
2.2 Mécanismes fondamentaux et précurseurs de l'endommagement	34
2.2.1 Particules et molécules issues de la pollution liée à l'environnement.....	35
2.2.2 Polluants inorganiques induits par les procédés de surfacage.....	36
2.2.3 Défauts structuraux intrinsèques de la silice amorphe.....	37
2.2.4 Exaltation du champ électrique par les irrégularités de la surface.....	42
2.3 Représentation globale de la surface d'un composant optique en silice polie.....	46
2.4 Solutions face à l'endommagement.....	46
2.4.1 La réparation des dommages.....	47
2.4.2 L'amélioration des procédés de fabrication des composants optiques.....	47
3 Le traitement chimique.....	50
3.1 Solutions et réactions chimiques	50
3.2 Effets sur la surface des composants.....	52
3.2.1 Suppression de la surcouche de polissage.....	53
3.2.2 Suppression des défauts structuraux	54
3.2.3 Modification de la morphologie des rayures	55
3.3 Impacts sur les performances des composants optiques	56
3.3.1 Impact sur la tenue au flux des rayures.....	56
3.3.2 Impact sur la rugosité.....	57
3.3.3 Impact sur la planéité.....	58
4 Conclusion du chapitre I.....	58

1 Présentation du Laser Mégajoule

1.1 Des premiers essais nucléaires au programme Simulation

Le Commissariat à l’Energie Atomique (CEA) est créé en 1945 par le Général de Gaulle. Cet organisme est chargé par décret de mener les recherches scientifiques et techniques « en vue de l’utilisation de l’énergie atomique dans les divers domaines de la science, de l’industrie et de la défense nationale ». C’est ainsi qu’en 1960, la Direction des Applications Militaires (DAM), créée deux ans plus tôt, réalise le premier essai nucléaire en aérien dans le Sahara. Les essais qui suivront permettent à la DAM de certifier la fiabilité et la sûreté des armes nucléaires. Les évolutions des têtes nucléaires de la force de dissuasion française continuèrent d’être certifiées par les essais nucléaires jusqu’en 1996. A cette date, le Président de la République, Jacques Chirac, annonce l’arrêt définitif des essais nucléaires et signe le Traité d’Interdiction Complète des Essais (TICE). Cet engagement à renoncer aux essais nucléaires est matérialisé par le démantèlement du Centre d’Expérimentation du Pacifique. La Figure 1 en donne une vue aérienne. Le Président de la République décide également de fermer et démanteler les installations de production de matières fissibles destinées aux armes nucléaires et de fermer le plateau d’Albion en charge des têtes nucléaires tirées depuis le sol.



Figure 1 : Photographie aérienne du Centre d'Essais du Pacifique avant et après démantèlement [1].

Pour maintenir une dissuasion crédible et continuer le renouvellement des composantes aéroportées et océaniques conservées par la France, la DAM s’est vu confier par l’Etat le développement du programme Simulation. Ce programme s’organise autour de trois axes :

- ❖ La modélisation des phénomènes physiques intervenant dans le fonctionnement d’une arme nucléaire,
- ❖ La simulation numérique de ces modèles pour évaluer dans sa globalité le fonctionnement d’une arme,
- ❖ La validation expérimentale des modèles et des simulations.

La modélisation de la physique des armes, via les équations mathématiques décrivant les phénomènes physiques, est destinée à reproduire par le calcul les trois phases de fonctionnement d’une arme nucléaire : pyrotechnique, fission et fusion.

[1] Publication CEA-DAM, “Les 20 ans du programme Simulation: histoire d’un succès !” (2016)

La simulation numérique permet de résoudre le système d'équations issues de la modélisation et de le valider. Le calcul est assuré par un supercalculateur appelé TERA. La dernière version nommée TERA100 (Figure 2) est en service depuis 2010 sur le centre CEA-DAM d'Ile de France et est capable de réaliser plus d'un million de milliards d'opérations par seconde (1.3 pétaflops).



Figure 2 : Supercalculateur TERA100, en service depuis 2010 sur le centre CEA-DAM Ile de France [2].

La validation expérimentale quant à elle se répartit sur deux grandes installations :

- ❖ AIRIX : Accélérateur à Induction de Radiographie pour l'Imagerie X
- ❖ LMJ : Laser Mégajoule

AIRIX est une installation qui donne accès par radiographie X aux mouvements de la matière lors de la phase hydrodynamique du fonctionnement de l'arme. Cette machine de radiographie est en place depuis 2014 dans l'installation franco-britannique Epure sur le centre CEA-DAM de Valduc (Figure 3). A l'horizon 2022, l'installation Epure permettra d'obtenir, grâce à deux axes de radiographie supplémentaires, plusieurs clichés sous différents angles et à différents instants.



Figure 3 : Photographie aérienne de l'installation EPURE à Valduc et photographie du générateur de radiographie X (AIRIX) présent au sein de cette installation [1, 3].

Le Laser Mégajoule est un laser de puissance qui permet de reproduire à petite échelle les conditions physiques (température et pression) dans lesquelles se trouve la matière lors de la fusion, étape ultime du fonctionnement d'une arme nucléaire. L'installation LMJ a été mise en service en octobre 2014 suite à l'arrêt de son prototype, la LIL (Ligne d'Intégration Laser), opérationnelle de 2003 à 2014. La LIL a permis de valider un grand nombre de choix technologiques mis en place ensuite sur le LMJ.

-
- [1] Publication CEA-DAM, "Les 20 ans du programme Simulation: histoire d'un succès !" (2016)
[2] http://www-lmj.cea.fr/fr/programme_simulation/tera.htm
[3] http://www-lmj.cea.fr/fr/programme_simulation/popup/1_photo_airix.htm

Il existe actuellement dans le monde deux autres lasers de puissance équivalents au Laser Mégajoule : le *National Ignition Facility* (NIF) aux Etats Unis géré par l'équipe du *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) et le *SG Series Laser Facility* en Chine.

1.2 Architecture générale du Laser Mégajoule

La construction du Laser Mégajoule s'est achevée en 2014 après 11 ans de travaux sur le site du CEA-DAM de Gironde appelé le CESTA (Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine). La mission de cette installation est de réaliser des expériences physiques dans des gammes de température et de pression très élevées. Ces expériences ont vocation à garantir le fonctionnement des armes mais intéressent également l'astrophysique pour l'étude des phénomènes physiques mis en jeu dans les étoiles.

L'énergie nécessaire pour atteindre ces conditions de température et de pression est produite par un grand nombre de faisceaux laser qui se focalisent sur une cible millimétrique et y concentrent leurs énergies.

L'expérience la plus notable envisagée sur le LMJ est la combustion thermonucléaire d'un mélange de deutérium (^2_1H) et de tritium (^3_1H), c'est-à-dire la fusion nucléaire. Cette réaction libère un atome d'Hélium (^4_2He) et un neutron (^1_0n) et s'écrit :



Les noyaux de deutérium et de tritium sont placés dans la cible qui est, dans le cas de cette expérience, une cavité en or (Figure 4_a). Les faisceaux laser sont focalisés sur cette cavité et y pénètrent par deux trous opposés (Figure 4_b1). L'interaction laser-matière entre les faisceaux laser et la paroi interne de la cavité permet la génération de rayonnements X (Figure 4_b2). Ces derniers chauffent et compressent la capsule renfermant le mélange de deutérium et de tritium (Figure 4_b3) jusqu'à la faire imploser et provoquer la fusion des deux éléments (Figure 4_b4). On appelle cela la méthode d'attaque indirecte.

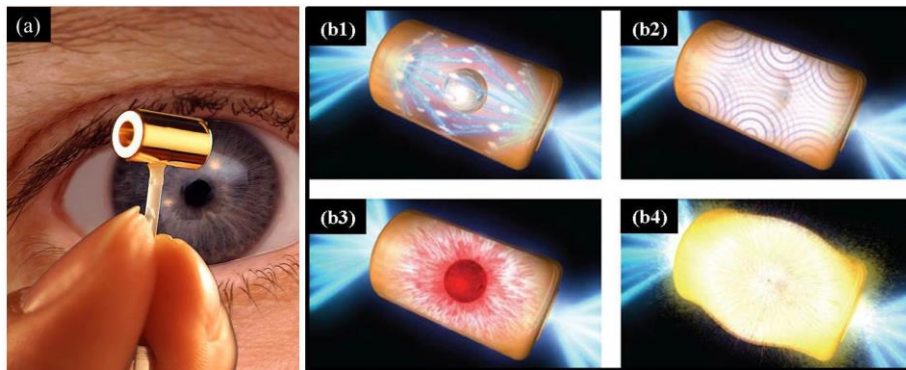


Figure 4 : (a) Cible millimétrique contenant la capsule de deutérium-tritium (b) Schéma de principe en quatre étapes de la fusion par confinement inertiel par la méthode d'attaque indirecte [4].

Pour abriter la cible et les faisceaux laser, le bâtiment du LMJ est grand de 300 m de long par 100 m de large. La cible est contenue dans la chambre d'expériences, elle-même logée dans le hall d'expériences et les faisceaux laser sont répartis dans quatre halls comme le montre la Figure 5 ci-après.

[4] <https://lasers.llnl.gov/2010>

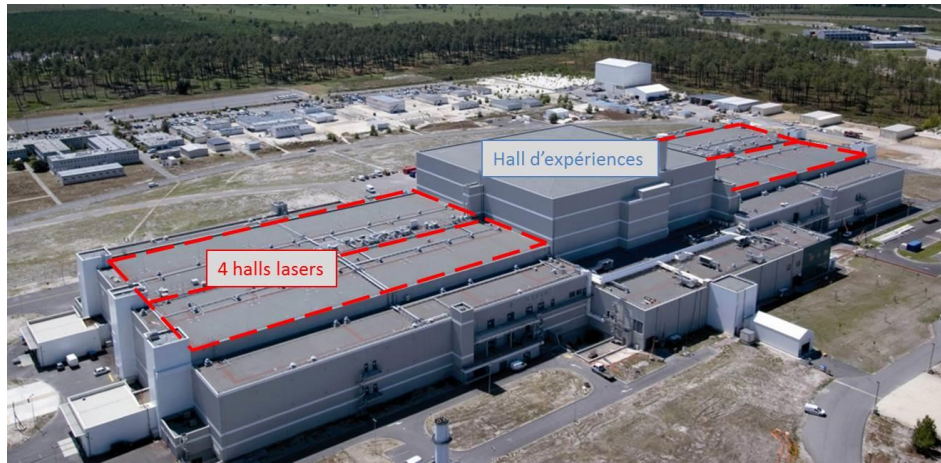


Figure 5 : Vue aérienne du bâtiment du Laser Mégajoule [5].

La chambre d'expériences est une enceinte sous vide de 10 m de diamètre placée au centre du hall d'expériences. Elle comporte de nombreuses ouvertures qui permettent l'entrée des faisceaux laser et l'insertion des systèmes de mesure. Cette chambre est recouverte de 40 cm de béton boré qui permet d'atténuer le flux de neutrons pouvant être émis lors de certaines expériences. La Figure 6 montre la chambre d'expériences en vue du dessous et le trajet des faisceaux venant des halls lasers.

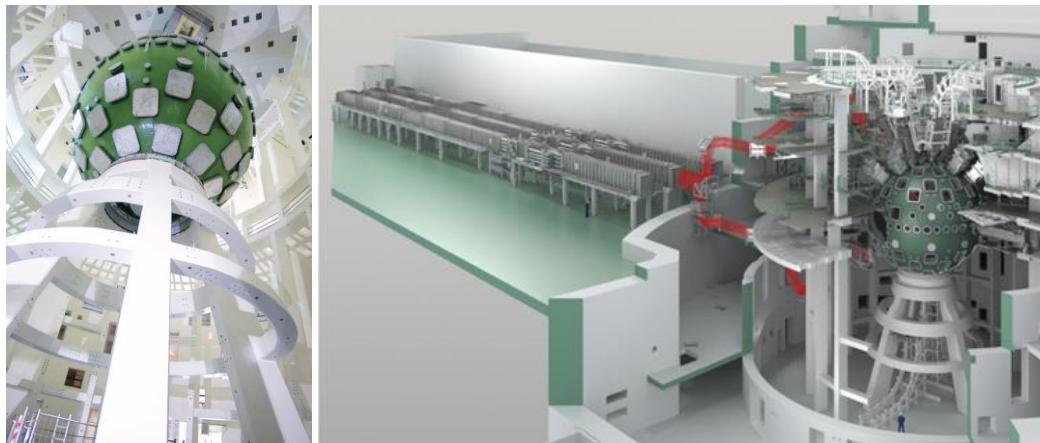


Figure 6 : Vue du dessous de la chambre d'expériences du Laser Mégajoule et vue des trajets des faisceaux des halls lasers vers le centre de la chambre d'expériences [5].

Les faisceaux laser sont au nombre de 176 et répartis en 22 chaînes laser. Chaque chaîne est composée de deux quadruplets (2×4 faisceaux). Le LMJ a été dimensionné pour produire une énergie totale dans l'ultraviolet de 1,3 MJ soit 7,5 kJ par faisceau. Cette énergie est produite dans l'ultraviolet pour optimiser l'interaction laser-matière sur la cible et délivrée en quelques nanosecondes. Un sous-système laser complexe est mis en place pour que les 176 faisceaux soient mis en forme spatialement et temporellement et répondent ainsi aux critères nécessaires aux expériences.

[5] Publication CEA-DAM, "Le Laser Mégajoule" (2015)

1.3 Description d'un faisceau laser type du Laser Mégajoule

L'impulsion laser initiale de quelques nano joules est générée par la source à 1053 nm. La source assure également la mise en forme temporelle et spectrale de l'impulsion. Le module de pré-amplification permet d'amplifier l'énergie de l'impulsion de quelques nJ à 1 J. Cette impulsion pré amplifiée est injectée dans la section amplificatrice. La Figure 7 présente l'architecture de principe d'un faisceau laser de type LMJ à partir de l'injection dans la section amplificatrice.

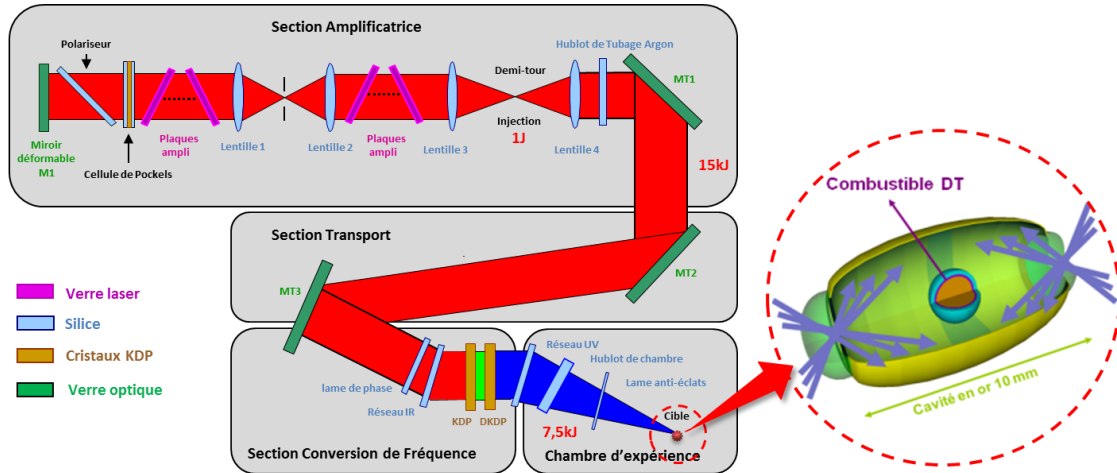


Figure 7 : Architecture de principe d'un faisceau laser du Laser Mégajoule.

La section amplificatrice est chargée de fournir de l'énergie aux faisceaux pour les amplifier de 1 J à 20 kJ. Cette section est constituée de plaques de verre de phosphate dopé au néodyme, représentées en violet sur la Figure 7. Ces plaques sont pompées par des lampes flash et quatre allers retours sont nécessaires au faisceau pour atteindre 20 kJ. La section amplificatrice comporte également deux systèmes de filtrage spatiaux qui permettent de supprimer les fréquences parasites dans le faisceau.

Après l'amplification, le faisceau à 1053 nm (noté par la suite 1w) est transporté par un ensemble de miroirs. Il est ensuite converti dans l'ultraviolet (UV) à 351 nm (noté par la suite 3w) et focalisé sur la cible grâce au système de conversion de fréquence et de focalisation (SCF). Ce système est constitué de deux réseaux de diffraction (réseau 1w et réseau 3w) et de deux cristaux convertisseurs de fréquence. Le doubleur en dihydrogéo-phosphate de potassium (KH_2PO_4 : KDP) permet d'obtenir un faisceau à 527 nm puis le tripleur en dihydrogéo-phosphate de potassium deutéré ($\text{D}_x\text{KH}_{2-x}\text{PO}_4$ avec x la proportion de deutérium : DKDP) fournit la longueur d'onde finale de 351 nm. Le réseau 3w, situé après le tripleur, permet de focaliser le faisceau UV au centre de la chambre. Le faisceau traverse ensuite le hublot de chambre qui fait l'interface entre l'air et le vide de la chambre. La lame anti éclat (LAE) située dans la chambre d'expériences protège le hublot des projections de débris venant de la cible.

Tout au long de son parcours, le faisceau traverse un grand nombre de composants optiques de natures différentes représentés sur la Figure 7 (verre laser, cristaux, silice, verre optique). Pour limiter la densité d'énergie les traversant à 15 J/cm² au maximum dans l'UV, les dimensions de ces composants ont été fixées à 40 cm x 40 cm. De plus, le nombre important de faisceaux laser implique au total un grand nombre de composants optiques. Enfin, les expériences requièrent une très grande précision dans l'alignement des faisceaux et dans leur synchronisation. Le Tableau 1 ci-dessous résume les principales caractéristiques de l'installation LMJ.

Caractéristique	Valeur
Dimensions du bâtiment	300 m x 150 m x 38 m
Diamètre de la chambre d'expériences	10 m
Taille de la cible	2 mm
Nombre de faisceaux laser	176
Energie dans l'ultraviolet sur la cible	> 1MJ
Densité d'énergie maximale dans l'UV	15 J/cm ²
Taille des faisceaux en section droite	40 cm x 40 cm
Durée d'impulsion accessible	De 200 ps à 9 ns
Précision de l'alignement sur la cible	50 µm
Précision de la synchronisation temporelle	30 ps
Nombre de composants en silice	2288
Nombre de composants en KDP ou DKDP	528
Nombre de composants en verre laser	2816
Nombre de miroirs	1424

Tableau 1: Caractéristiques du Laser Mégajoule.

La silice a été sélectionnée pour le LMJ car elle rassemble les caractéristiques essentielles à la fabrication des composants optiques des lasers de puissance. La silice est un verre transparent d'une grande homogénéité que l'on peut utiliser en transmission et fabriquer en grandes dimensions. C'est également le verre qui résiste le mieux à l'endommagement laser. Il s'agit d'une dégradation irréversible de la surface d'un composant au passage d'un faisceau laser ce qui entraîne la perte des propriétés optiques du composant. Nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans la partie 2 de ce chapitre. Cette thèse s'est concentrée sur l'endommagement laser des composants optiques en silice, c'est pourquoi nous détaillons maintenant le protocole de fabrication de ces composants optiques.

1.4 Fabrication des composants optiques en silice

Toutes les étapes de fabrication d'un composant optique sont importantes pour la qualité finale de celui-ci. La fabrication d'un composant comprend la synthèse de la silice, sa mise en forme, les différentes étapes de polissage, la gravure d'une fonction diffractive s'il s'agit de la fabrication d'un réseau et le traitement anti reflet.

1.4.1 Structure et synthèse de la silice

La silice, de formule SiO₂, peut se présenter sous une forme cristalline, on parle alors de quartz ; ou sous une forme amorphe, on parle alors de silice vitreuse. La silice est composée de tétraèdres SiO₄ joints par les sommets à quatre autres tétraèdres par des liaisons covalentes siloxanes notées ≡Si-O-Si≡. Cette entité structurale est représentée par la Figure 8 ci-après.

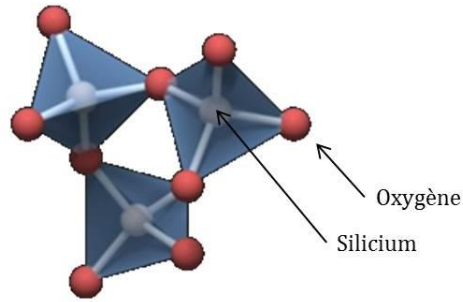


Figure 8 : Entité structurale du quartz [6].

La silice vitreuse, étudiée lors de cette thèse, ne possède un ordre qu'à courte distance. C'est-à-dire que les tétraèdres SiO_4 ne forment pas un réseau périodique mais présentent une structure désordonnée sur une grande distance. Ce réseau est schématisé et observé par balayage en microscopie électronique en transmission sur la Figure 9.

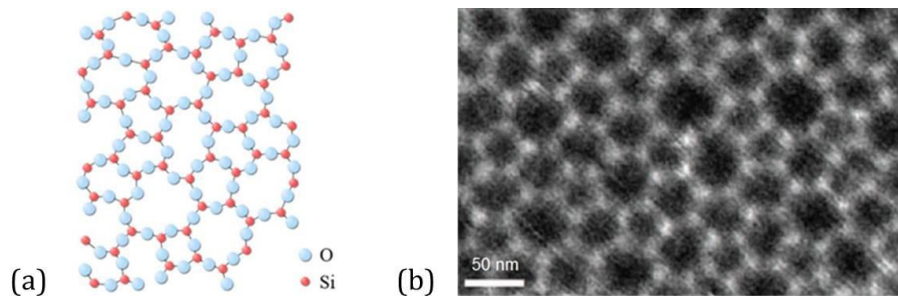
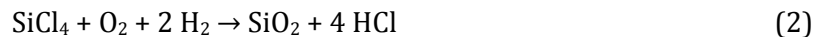


Figure 9 : (a) Représentation dans le plan du réseau de la silice vitreuse (b) Image obtenue par balayage en microscopie électronique en transmission de la silice [7].

La silice vitreuse utilisée pour les composants optiques du LMJ est synthétique. On distingue deux procédés de fabrication en fonction de la nature du composant. Les pièces nobles, comme le hublot de chambre, la lame de phase et le réseau 3w, sont constituées de silice S312 fabriquée par la société Heraeus à partir d'une réaction d'oxydation en phase vapeur du SiCl_4 . Les pièces à plus grand taux de maintenance, comme les LAE, sont constituées de silice Si7980 fabriquée par la société Corning par oxydation de l'octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS).

La fabrication par réaction d'oxydation en phase vapeur du SiCl_4 utilise un procédé de type OVD (Outside Vapor Deposition). La condensation d'une vapeur sur une paroi froide conduit à la formation d'une structure solide désordonnée. La réaction chimique mise en jeu lors de la création de la silice par OVD est la suivante :



Cette réaction a lieu à une température comprise entre 1300°C et 1600°C. Le rondin évidé de silice synthétique obtenu est ensuite consolidé et vitrifié en four à 2000°C. Il est mis en forme par induction de chaleur dans un moule en graphite pour former des blocs. La Figure 10 illustre ce principe de synthèse de la silice.

[6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV", *Université de Bordeaux*, Thèse soutenue en 2011.

[7] P. Huang *et al.*, "Direct imaging of two dimensional silica glass on graphene", *Nano Letters* **12**, 1081–1086 (2012)

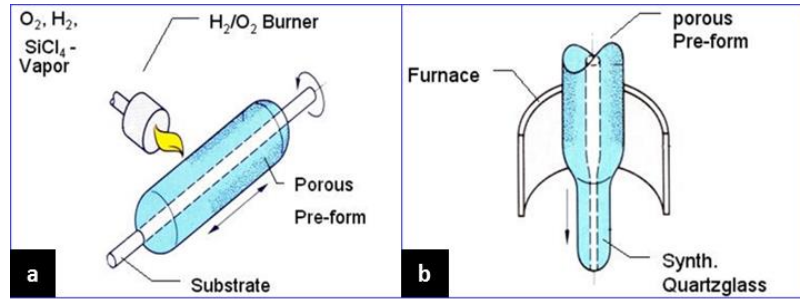


Figure 10 : (a) Fabrication de la silice par réaction d'oxydation en phase vapeur du SiCl₄ puis (b) vitrification dans un four à 2000°C.

Dans le cas d'une fabrication de silice vitreuse par oxydation de la molécule d'octamethylcyclotetrasiloxane, cette molécule est vaporisée puis oxydée. Il en résulte de la silice SiO₂ sous forme solide, de l'eau et du dioxyde de carbone comme l'illustre la Figure 11.

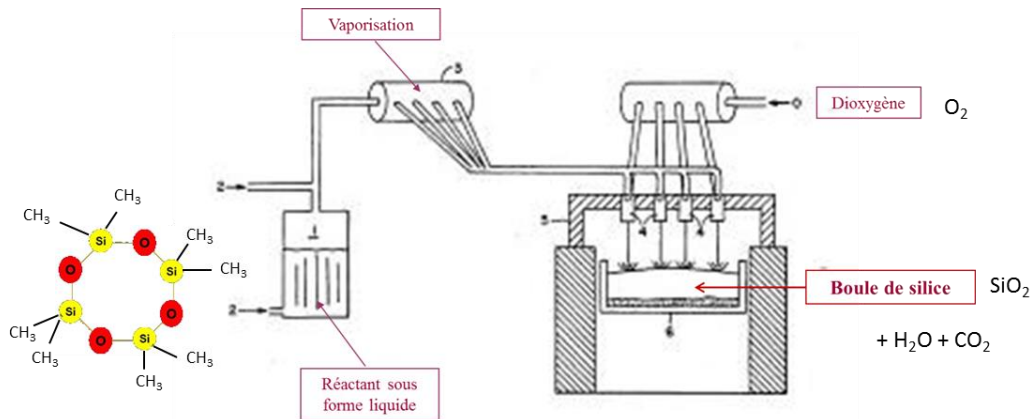


Figure 11 : Fabrication de la silice par oxydation de l'octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS).

Chaque bloc primaire de silice doit être parfaitement homogène en indice pour garantir la transmission de la surface d'onde du faisceau. Ni bulles ni défauts volumiques ne doivent être observés sur la pièce car ils pourraient diminuer les performances optiques et mécaniques du composant. Une fois synthétisée, la silice amorphe présente des propriétés physiques et chimiques dont quelques-unes sont reportées dans le Tableau 2 pour les deux silices S312 et Si7980. La présence d'impuretés de type OH ou métalliques telles que Al, Na ou Ca est inférieure au millier de ppm ce qui indique que ces deux silices sont très pures.

Propriété	Silice S312	Silice Si7980
Fabricant	Heraeus	Corning
Indice de réfraction à 1053 nm	1,44977	1,44977
Indice de réfraction à 351 nm	1,47672	1,47674
Masse volumique	2201 kg.m ⁻³	2201 kg.m ⁻³
Module d'Young	72,5 GPa	72,7 GPa
Coefficient de dilatation thermique α	5,1 10 ⁻⁷ K ⁻¹	5,2 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Concentration en impuretés OH	250 ppm	800-1000 ppm
Concentration en impuretés métalliques	< 10 ppb	< 100 ppb

Tableau 2 : Quelques propriétés physiques des silices synthétiques utilisées pour les optiques du LMJ.

Cette matière première est ensuite menée aux spécifications requises grâce à plusieurs étapes de mise en forme et de surfacage schématisées ci-dessous.



Figure 12 : Etapes principales du procédé de surfacage des composants optiques en silice du LMJ.

1.4.2 Ebauchage, doucissage et polissage des composants optiques en silice

L'**ébauchage** consiste, à partir d'un bloc matière de silice, à découper une pièce dont les dimensions latérales sont celles de la pièce finale et dont l'épaisseur est volontairement surévaluée pour permettre la réalisation des étapes suivantes de surfacage. Dans le cas de la synthèse de silice par oxydation de l'OMCTS, quatre zones sont sélectionnées sur chaque bloc de silice en fonction de leur homogénéité et quatre grandes optiques y sont découpées par scie à jets d'eau puis scie à bande (Figure 13). Dans le cas d'un bloc de silice obtenu par réaction d'oxydation en phase vapeur du SiCl_4 , le bloc matière initial est carré et les optiques sont découpées dans la hauteur du bloc. Après la découpe, les dimensions sont approchées par ébauchage à la meule diamantée avec des abrasifs grossiers ($100\ \mu\text{m}$ environ) en suspension dans de l'eau. Cette étape d'ébauchage permet de diminuer la rugosité et d'obtenir une planéité de l'ordre d'une dizaine de micromètres d'écart à la forme.

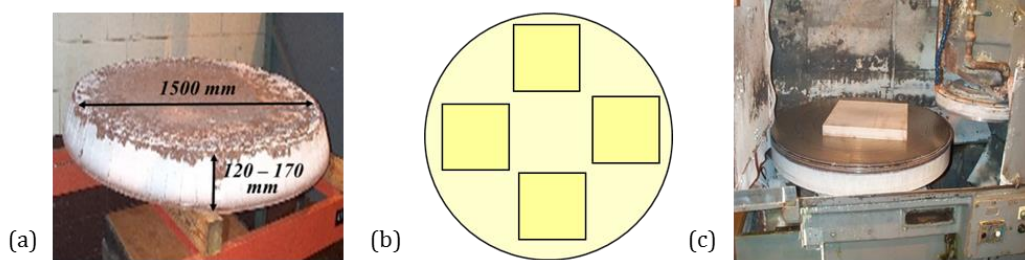


Figure 13 : Exemple de découpe et d'ébauchage d'un bloc de silice obtenu par oxydation de l'OMCTS. (a) Bloc primaire de silice. (b) Sélection des zones de découpe. (c) Ebauchage.

Le **doucissage** consiste à polir la surface du composant à l'aide de grains abrasifs dont le diamètre est dégressif au cours des enlèvements successifs de matière. Pour cette étape, les grains sont généralement des grains d'alumine Al_2O_3 dont le diamètre varie de $150\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$. Cela permet d'atteindre une planéité de l'ordre de quelques μm d'écart à la forme et d'améliorer la rugosité.

Le **polissage** permet d'améliorer encore la planéité et la rugosité des pièces. Pour cette étape, les abrasifs sont à base d'oxydes métalliques tels que le CeO_2 ou le ZrO_2 ou bien à base de silice colloïdale SiO_2 allant de quelques μm à quelques dizaines de nm de diamètre. La pièce est transparente à l'issue du polissage. La planéité est de quelques centaines de nanomètres d'écart à la forme et la rugosité est inférieure au nanomètre.

Le doucissage et le polissage sont réalisés sur des machines de polissage planétaire. Les composants optiques du LMJ sont utilisés en transmission, c'est pourquoi les deux faces doivent être polies. Il est possible de le faire simultanément sur des machines appelées double face. Dans ce cas, le composant est disposé entre deux plans rotatifs dont les surfaces sont recouvertes de pad en polyuréthane imprégné de fluide de polissage. La Figure 14 est une photographie de ce type de machine de polissage.

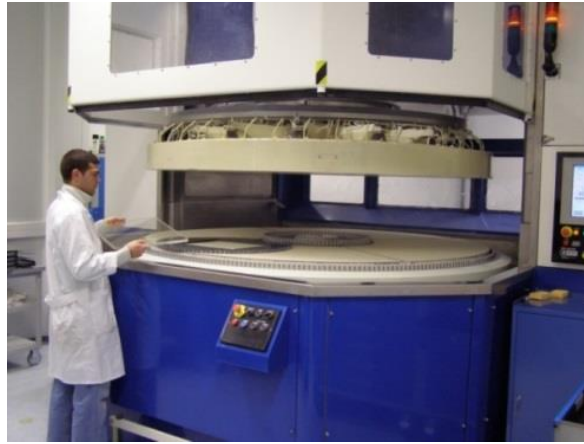


Figure 14 : Machine de polissage planétaire double face et installation d'un composant sur celle-ci.

Pour converger vers une planéité et une rugosité conformes aux spécifications du LMJ, il est parfois nécessaire de procéder à un polissage local de finition. De nombreux procédés peuvent être mis en place sur de la silice pour rectifier les éventuels défauts de planéité : le polissage local par robot, la gravure plasma [8, 9], la gravure ionique réactive [10, 11] ou encore le polissage magnéto-rhéologique [12].

Le polissage par robot est réalisé avec les mêmes fluides de polissage que le polissage conventionnel présenté à l'instant mais l'utilisation d'un outil de petite taille permet de polir localement la surface du composant. La gravure plasma, appelée aussi IBE (*Ion Beam Etching*), utilise un faisceau d'ion de gaz neutre, Ar^+ par exemple, pour bombarder la surface et arracher des atomes. La gravure ionique réactive, appelée RIE (*Reactive Ion Etching*), combine une action mécanique de bombardement ionique à une attaque chimique en utilisant un plasma qui contient à la fois des gaz neutres et des gaz réactifs avec l'espèce à éroder. Pour éroder de la silice, les gaz réactifs sont généralement à base de CHF_3 ou CF_4 . Le polissage magnéto-rhéologique, appelé polissage MRF (*Magneto Rheological Fluid Finishing*), utilise un fluide de polissage composé d'oxyde de cérium CeO_2 et de fer. Le CeO_2 joue le rôle de particules abrasives comme lors du polissage conventionnel et le fer assure le maintien du fluide le long d'une roue électro-aimantée. Le composant est maintenu par dépression sur une tête mobile et la zone à polir est localement immergée dans le ruban formé par le fluide de polissage. La Figure 15 illustre ce type de machine de polissage et schématise son fonctionnement. Le polissage MRF a l'avantage de diminuer nettement la quantité de fractures et rayures en surface des composants par rapport à un polissage conventionnel car aucune pression mécanique n'est exercée sur la pièce [13].

-
- [8] A. Schindler *et al.*, "Ion beam and plasma jet etching for optical component fabrication," *Lithographic and Micromachining Techniques for Optical Component Fabrication. Proc. of SPIE* **4440**, 217–227 (2001)
 - [9] N. Savvides, "Surface microroughness of ion-beam etched optical surfaces," *Journal of Applied Physics* **97**, 053517 (2005)
 - [10] D. Flamm, T. Hänsel, A. Schindler, A. Nickel, and H.-J. Thomas, "Reactive ion beam etching: a fabrication process for the figuring of precision aspheric optical surfaces in fused silica," *Optical Fabrication and Testing. Proc. of SPIE* **3739**, 167–175 (1999)
 - [11] L. Sun *et al.*, "Reaction ion etching process for improving laser damage resistance of fused silica optical surface," *Optics Express* **24**(1), 243185 (2016)
 - [12] D. Golini, W. Kordonski, P. Dumas, and S. Hogan, "Magnetorheological finishing (MRF) in commercial precision optics manufacturing," *Optical Manufacturing and Testing III. Proc. of SPIE* **3782**, 80–91 (1999)
 - [13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)

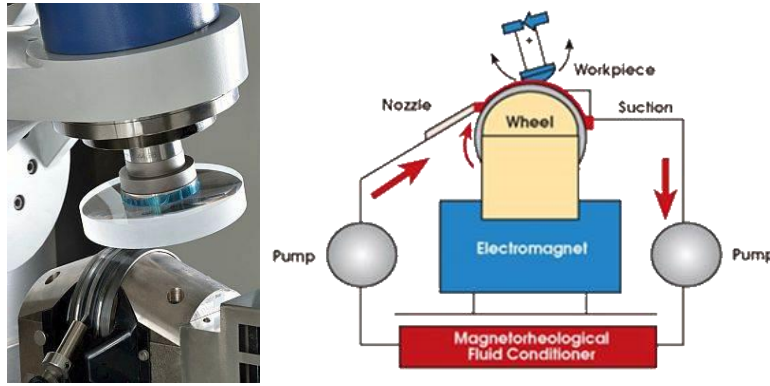


Figure 15 : Photo et schéma de principe d'une machine de polissage MRF.

1.4.3 Gravure de la fonction diffractive des réseaux

Les réseaux de diffraction 1ω et 3ω sont des composants diffractifs qui nécessitent une étape de fabrication spécifique à l'issue du polissage. Un réseau est un composant optique constitué d'une structure périodique de période proche de la longueur d'onde (Figure 16). Cette structure assure la fonction diffractive et permet ainsi de dévier le faisceau suivant différents ordres. Dans le cas du réseau 3ω , elle permet également de focaliser le faisceau au centre de la chambre.

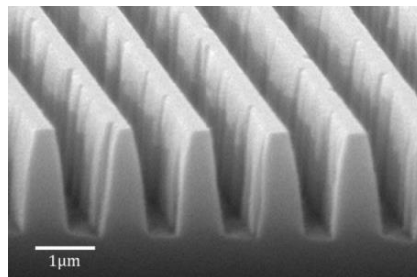


Figure 16: Observation au microscope électronique à balayage des traits d'un réseau diffractif du LMJ.

Dans le cas des réseaux pour le LMJ, le motif périodique est gravé directement dans le substrat poli de silice massive. Le procédé sélectionné par le CEA consiste à enregistrer un réseau par holographie dans une résine déposée sur un substrat de silice. La résine est ensuite développée puis le motif obtenu est transféré dans la silice par usinage ionique. La Figure 17 schématise ce procédé de fabrication.

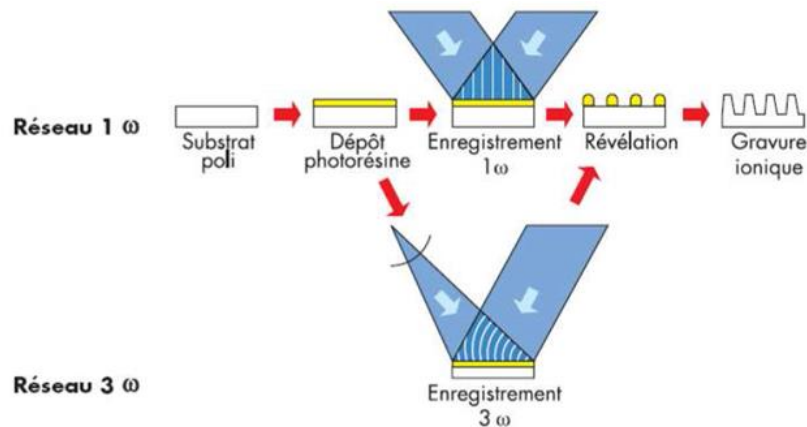


Figure 17: Procédé de fabrication des réseaux 1ω et 3ω . Le réseau 1ω est enregistré par interférence de deux ondes planes. Le réseau 3ω par interférence d'une onde plane et d'une onde sphérique.

1.4.4 Traitement anti reflet des composants optiques

L'utilisation des composants optiques en transmission provoque des pertes d'énergie par réflexion à chaque changement de milieu. Ces pertes sont de l'ordre de 7 % de l'énergie du faisceau par composant pour les composants en silice. Un traitement anti reflet en surface est donc indispensable pour assurer la transmission totale de l'énergie du faisceau le long de la chaîne laser et garantir ainsi un maximum d'énergie au centre de la chambre d'expériences. La totalité des optiques en silice et des cristaux KDP et DKDP du Laser Mégajoule sont traités anti reflet sur les deux faces. Les réseaux 1w et 3w sont traités uniquement sur leur face non gravée. Les miroirs, les polariseurs et les plaques amplificatrices ne sont pas traités anti reflet.

Le traitement utilisé sur les optiques LMJ est de type sol-gel déposé en phase liquide. La solution traitante est composée de particules de silice de quelques nanomètres de diamètre et d'éthanol. Cette solution a une très forte porosité et un bas indice de réfraction ($n=1,22$) ce qui assure plus de 99,95 % de transmission à une longueur d'onde spécifique appelée longueur d'onde de centrage. Celle-ci est régie par l'épaisseur déposée de traitement anti reflet. Les composants LMJ utilisés à 1053 nm et 351 nm ont respectivement des traitements anti reflet de 216 nm et 72 nm d'épaisseur sur leurs deux faces.

Il existe deux techniques de dépôt : le trempage-retrait et l'enduction laminaire. La Figure 18 illustre leurs principes de fonctionnement. Le trempage retrait consiste à immerger le composant dans la solution traitante puis à le retirer à vitesse contrôlée. L'enduction laminaire utilise un tube fendu et l'effet de capillarité pour déposer le traitement. Après le dépôt, la couche de traitement anti reflet est durcie chimiquement dans des vapeurs d'ammoniac (NH_3) pour augmenter sa résistance mécanique.

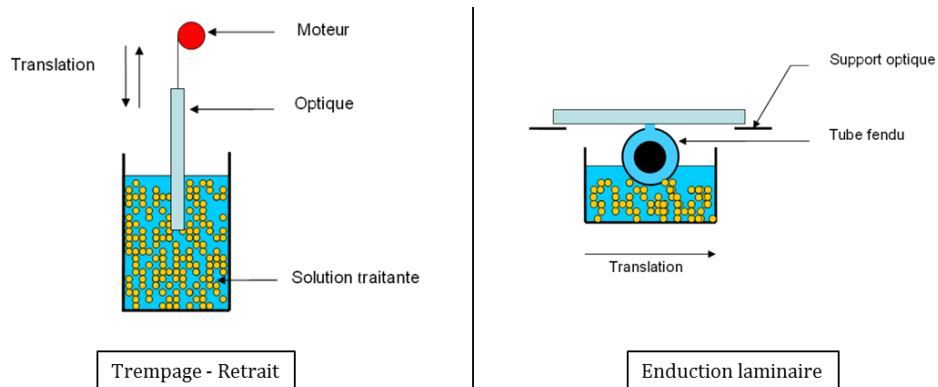


Figure 18 : Schéma du procédé de traitement anti reflet par trempage-retrait ou enduction laminaire.

Cette ultime étape avant le montage sur chaîne du composant doit répondre à des critères de qualité, notamment en terme d'homogénéité des couches déposées et l'absence de défauts (bulles, taches, etc).

1.4.5 Contrôle des spécifications

Pour garantir la réussite des expériences de physique au centre de la chambre, il est essentiel de maîtriser l'énergie déposée sur la cible ainsi que la position, la forme et la dimension de la tache laser. Ces propriétés spatiales du faisceau sont dépendantes de la qualité du front d'onde transmis ou réfléchi par chacun des composants optiques de la chaîne.

Les défauts présents à la surface des composants peuvent diffracter une partie du faisceau et impacter l'alignement de la chaîne, la précision du pointage sur cible, la taille de la tache focale ou encore provoquer des pertes d'énergie par diffusion. Suivant sa dimension p , un défaut diffractera sur une distance caractéristique appelée distance de Fresnel L et définit telle que $L = p^2 / \lambda$. Ainsi, les spécifications optiques des composants du LMJ sont établies par bandes de périodes spatiales, chaque bande étant associée à une longueur de Fresnel relative à un impact identifié sur la chaîne laser. La Figure 19 illustre les bandes de périodes spatiales établies pour les composants du Laser Megajoule ainsi que les métrologies et les spécifications standards. Nous allons détailler les spécifications et les paramètres associés à chacune des bandes spatiales.

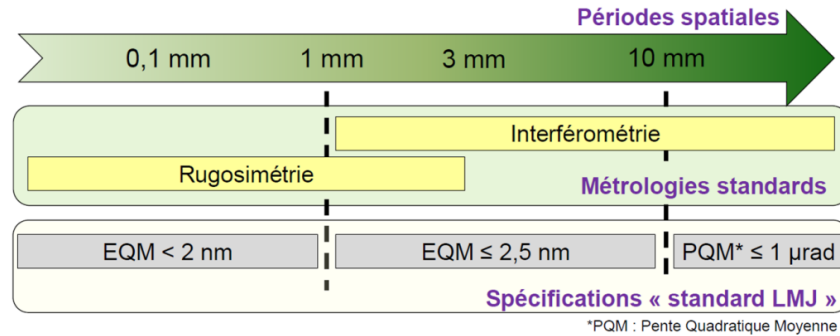


Figure 19: Bandes de périodes spatiales spécifiques aux composants optiques du LMJ. Moyens de métrologie et spécifications associés.

Les défauts de période supérieure à 10 mm sont spécifiés par la courbure et la pente quadratique moyenne (PQM). Ces deux paramètres sont mesurés par interférométrie pleine pupille, c'est-à-dire sur la totalité de la surface du composant. La courbure, exprimée en nanomètres, est l'écart par rapport au plan. Ce critère impacte la focalisation et l'alignement du faisceau. La PQM caractérise la répartition des pentes de la surface d'onde. Elle s'exprime en μrad et joue un rôle dans la qualité de la tache focale.

Les défauts de période inférieure à 10 mm sont spécifiés par l'écart quadratique moyen (EQM). Il s'agit d'une description statistique de la rugosité de la surface qui se calcule selon l'équation (3) ci-dessous avec N le nombre total de points de mesure, $h(x_i)$ la hauteur du point x_i et \bar{h} la hauteur moyenne du profil. Une rugosité importante provoque principalement une perte d'énergie.

$$\text{EQM} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h(x_i) - \bar{h})^2} \quad (3)$$

Pour les défauts de période comprise entre 1 et 10 mm, l'EQM est mesuré par interférométrie en sous pupille de 80 mm de diamètre et caractérise l'onde transmise. Pour les défauts de période inférieure à 1 mm, l'EQM est mesuré par rugosimétrie interférométrique et correspond alors à une caractérisation de la texture de surface du composant optique.

Chaque type de composant optique est défini par une liste de spécifications optiques déterminées sur les bandes de périodes spatiales que nous venons d'évoquer. Les spécifications dépendent de l'emplacement dans la chaîne laser et de la fonction optique du composant. Elles sont vérifiées sur composant poli.

La qualité optique des composants est essentielle mais pas suffisante. Il faut veiller également à limiter les surintensités dans la chaîne qui peuvent être provoquées par des défauts d'aspect. Les spécifications de défauts d'aspect sont établies suivant la norme ISO 10110-7 [14] qui prend uniquement en compte les surfaces unitaires et cumulées des défauts d'aspect. Ni leur nature, ni leur forme ne sont considérées. Ces défauts sont de natures très diverses et se répartissent en deux catégories : les défauts de polissage (rayures, piqûres, éclats ...) et les défauts de traitement anti reflet (nodules, bulles, absence de traitement, ...). Les contrôles d'aspect, réalisés après polissage et après traitement anti reflet, permettent d'établir une cartographie des défauts pour chaque composant. La Figure 20 illustre ce type de contrôle mené par inspection visuelle en lumière rasante.



Figure 20 : Contrôle d'aspect d'un composant optique en silice poli ©.

Après leur fabrication et la vérification de leur conformité aux spécifications optiques, les composants sont montés sur les chaînes laser du LMJ pour accomplir leur fonction optique. Ils sont alors traversés par le faisceau laser à chacun des tirs ce qui peut provoquer une dégradation irréversible de leur état de surface. Ce phénomène physique d'endommagement laser est l'une des limitations majeures d'installations lasers comme le LMJ car il diminue grandement la durée de vie des composants optiques. La capacité des composants optiques à résister à cette dégradation est appelée tenue au flux laser et peut être définie selon deux indicateurs :

- Le seuil d'endommagement, exprimé en J/cm^2 , correspond à la densité maximale d'énergie que supporte un composant optique sans qu'il y ait amorçage de dommages laser.
- La densité de dommages, exprimée en dommages/ cm^2 , correspond au nombre de dommages par unité de surface pour une longueur d'onde, une durée d'impulsion et une fluence donnée.

Pour garantir la durée de vie des composants optiques sur chaîne, il existe également une spécification sur la tenue au flux. Les composants situés dans la section à 1053 nm ont une spécification en seuil d'endommagement fixé à $25 \text{ J}/\text{cm}^2$ (1053 nm). Pour les composants situés dans la section à 351 nm, la densité de dommages amorcés à $14 \text{ J}/\text{cm}^2$ (351 nm) doit rester inférieure à 10^{-2} dommages/ cm^2 soit 16 dommages sur un composant de 40 cm x 40 cm.

[14] Norme ISO 10110-7. "Optique et photonique - Indications sur les dessins pour éléments et systèmes optiques. Partie 7 : Tolérances d'imperfection de surface" (2008)

© CEA, Mathias Sgandura

Cette thèse est consacrée aux composants optiques de fin de chaîne soumis à un rayonnement à 351 nm. Ces composants sont le réseau 3w, le hublot de chambre et la lame anti éclat. Le Tableau 3 ci-après rassemble les spécifications relatives à ces trois composants. Pour le réseau 3w, ces spécifications sont contrôlées sur le substrat de silice polie, avant la gravure des traits du réseau.

Objet d'analyse	Métrologie	Période spatiale	Paramètre spécifié	Substrat du réseau 3w	Hublot de chambre	Lame anti éclat
Onde transmise	Interférométrie pleine pupille	P>10 mm	Courbure	< 500 nm	< 200 nm	< 500nm
			PQM	< 0,7 μ rad	< 1 μ rad	< 1 μ rad
			Pente max	< 5 μ rad		
	Interférométrie sous pupille	1<P<10 mm	EQM	<2,5 nm		
Texture de surface	Rugosimètre interférométrique	0,1<P<1 mm	EQM	<2 nm		
		P<0,1 mm	EQM	<0,4 nm		
Défauts d'aspect	Inspection visuelle + Rugosimètre interférométrique			Défauts d'aspect : - 10 défauts maximum - Surface maximale 100 μ m ²		
				Rayures : - Largeur maximale 10 μ m - Longueur maximale 33 mm - Maximum 5 rayures - Les rayures <3 μ m ne sont pas prises en compte - La somme des largeurs doit être < 10 μ m		
				Ni éclat sourd, ni écaille		
Tenue au flux laser			Densité de dommages	10⁻² dommages/cm² à 14 J/cm² (351 nm et 3 ns)		

Tableau 3: Spécifications des trois composants optiques de fin de chaîne.

L'objet des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est d'améliorer les performances de tenue au flux laser des composants optiques en silice de fin chaîne soumis à un faisceau laser à 351 nm et 3 ns.

2 L'endommagement laser de la silice en régime nanoseconde

Il faut savoir que le phénomène d'endommagement laser est intimement lié au matériau et aux paramètres du faisceau laser, notamment sa longueur d'onde et sa durée d'impulsion. La variété des lasers de puissance actuellement en service dans le monde et les nombreuses activités de recherche liées assurent une importante bibliographie des phénomènes d'endommagement. Pour les besoins de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'endommagement laser de la silice polie en régime nanoseconde.

2.1 Phénoménologie et conséquences de l'endommagement

L'endommagement laser est une dégradation irréversible de la surface d'un composant optique due à l'interaction de la matière avec le faisceau laser. La Figure 21 présente les trois morphologies caractéristiques de dommages laser provoqués par un faisceau à 351 nm et 3 ns à la surface d'un composant en silice. On observe sur la vue en coupe du dommage de type « pansy » une grande quantité de fractures sous surfaciques qui se ramifient sous le dommage. Nous reviendrons par la suite sur les causes et les conséquences de cette fracturation sous surfacique.

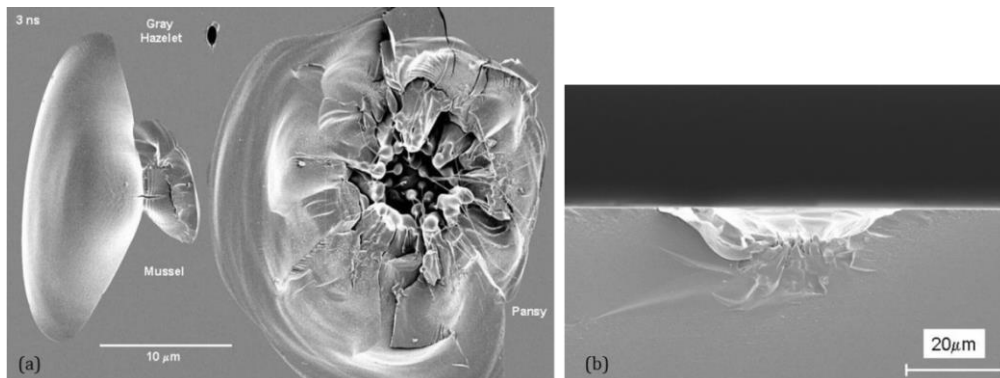


Figure 21 : (a) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) des trois morphologies caractéristiques de dommages laser provoqués sur un composant optique en silice par un faisceau à 351 nm et 3 ns. (b) Vue en coupe du dommage de type « pansy » [15].

L'initiation de dommages à la surface des composants lors d'un tir laser est la première phase de l'endommagement. Lorsque ces dommages sont illuminés par les tirs lasers successifs il y a croissance catastrophique de ces dommages. Leur taille augmente à chaque tir et à terme la totalité de la surface du composant peut être recouverte de dommages laser comme le montre la Figure 22. Sur cette photo d'un composant optique en silice de 40 cm x 40 cm on remarque très nettement que la zone utile, c'est-à-dire celle traversée par le faisceau, est fortement endommagée. Cette dégradation catastrophique de la surface fait perdre au composant toutes ses propriétés optiques et notamment la transmission. Il n'y a alors pas d'autre issue que le renouvellement du composant optique.

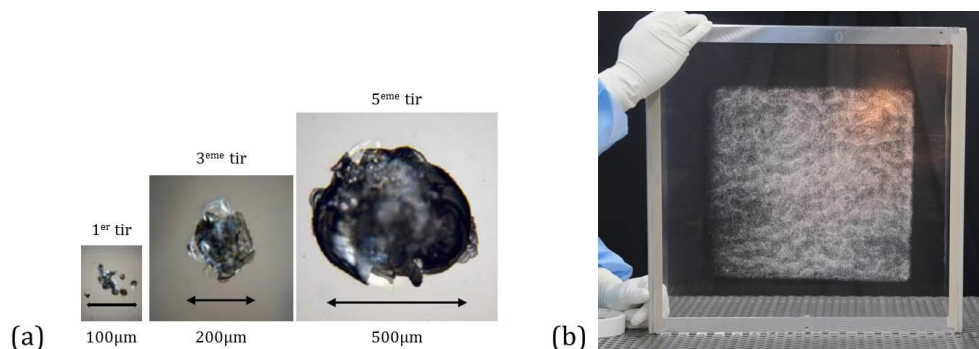


Figure 22 : (a) Illustration du phénomène de croissance des dommages en régime nanoseconde et (b) conséquence sur un composant optique en silice du LMJ.

[15] C. W. Carr, M. J. Matthews, J. D. Bude, and M. L. Spaeth, "The effect of laser pulse duration on laser-induced damage in KDP and SiO₂," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2006. Proc. of SPIE* **6403**, 64030K (2007)

Afin d'augmenter la tenue au flux des composants de fin de chaîne du LMJ et donc leur durée de vie, il est nécessaire de connaître les mécanismes et les précurseurs à l'origine de l'endommagement laser en régime nanoseconde.

2.2 Mécanismes fondamentaux et précurseurs de l'endommagement

Pour qu'un faisceau laser amorce un dommage sur un composant, il faut qu'il y ait une interaction entre les photons du laser et la silice amorphe. Cette interaction consiste en une absorption par la matière d'une partie de l'énergie du faisceau. Le scénario de l'endommagement laser, illustré Figure 23, peut-être alors décrit en trois phases [16] :

- L'absorption de l'énergie du faisceau par un défaut provoque une augmentation locale de la température à 3000 K ($\approx 2727^\circ\text{C}$). Les premières molécules de silice se vaporisent. Cette augmentation de température provoque un effondrement de la bande interdite et facilite ainsi l'absorption de l'énergie du faisceau. Le volume dans lequel la silice est chaude et vaporisée s'agrandit.
- La température continue d'augmenter ce qui va provoquer la création d'un plasma. Ce plasma va se détendre et générer un front d'absorption. C'est la phase d'incubation ou de chauffage.
- Si le plasma est proche de la surface, il va pouvoir s'extraire dans l'air en éjectant des particules de silice. Le refroidissement local et brutal engendre de fortes contraintes mécaniques sur la silice ce qui provoque l'apparition d'un réseau de micro fractures autour du cœur fondu comme cela a été évoqué Figure 21.

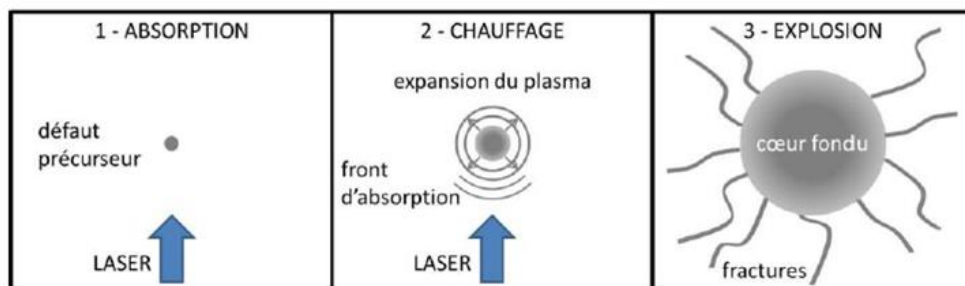


Figure 23 : Mécanismes chronologiques aboutissant à la création d'un dommage [16].

Le phénomène d'endommagement surfacique des composants optiques en silice a lieu préférentiellement sur la face arrière du composant, c'est-à-dire à la sortie du faisceau laser, lorsqu'il traverse le dioptre silice/air. Ce phénomène est lié à la propagation du front d'absorption et à l'expansion du plasma. Le schéma de la Figure 24 illustre l'explication qui suit. Si un dommage est amorcé en face d'entrée, la propagation du front d'absorption est interrompue à l'interface silice/air. De plus, le plasma vient écranter le faisceau et ainsi « protéger » la face d'entrée du composant. A l'inverse, si un dommage est amorcé en face de sortie, le front d'absorption qui remonte le faisceau peut se propager autant qu'il le souhaite dans la silice et le plasma éjecté dans l'air ne gêne pas la propagation du faisceau.

[16] R. Diaz, "Métrologie de l'endommagement laser des composants optiques en silice en régime nanoseconde," Université d'Aix-Marseille. Thèse soutenue en 2015.

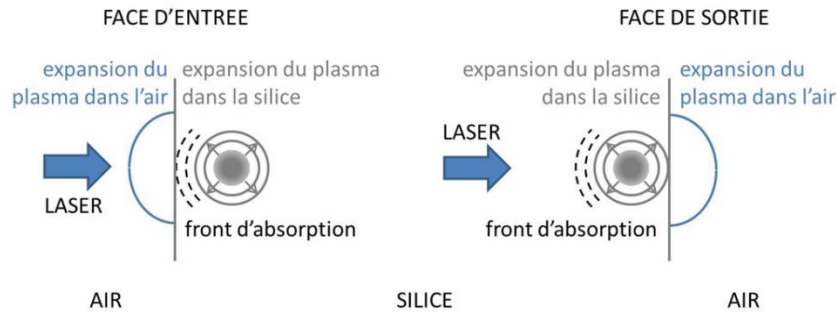


Figure 24 : Schéma illustrant les mécanismes d'amorçage de dommages en face d'entrée et en face de sortie d'un composant optique [16].

Le seuil d'endommagement de la silice massive est de plusieurs dizaines de J/cm^2 ce qui est largement supérieur au seuil d'endommagement mesuré expérimentalement sur les composants optiques en silice polie depuis le développement de la LIL et du LMJ. Aux premières années du projet, en 1998, la tenue au flux des pièces en silice polie était de $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ [17]. Depuis les années 2000, les recherches sur l'endommagement laser ont permis d'améliorer de plusieurs J/cm^2 la tenue au flux des composants et d'identifier les éléments précurseurs responsables ainsi que les mécanismes associés à chacun. La littérature identifie quatre types de précurseurs :

- L'absorption par les particules et molécules issues de la pollution liée à l'environnement,
- L'absorption par les polluants inorganiques issus des différentes étapes de surfacage,
- L'absorption par les défauts structuraux intrinsèques à la silice,
- L'exaltation du champ électrique par les irrégularités de la surface comme les fractures, piqures et rayures.

Les sections à venir détaillent la nature et les origines de chacun de ces précurseurs.

2.2.1 Particules et molécules issues de la pollution liée à l'environnement

L'environnement « salle propre » des chaînes laser signifie que la concentration en particules en suspension dans l'air est maîtrisée et la température, l'humidité et la pression sont contrôlées. La norme 14644-1 [18] définit les niveaux de propreté des salles propres à l'aide de classes allant d'ISO1 à ISO9. Ces classes sont définies en fonction de la concentration maximale de particules en suspension dans l'air de diamètre compris entre $0,1$ et $5 \mu\text{m}$. La classe ISO1 est la plus stricte et la classe ISO9 est celle qui autorise la plus grande concentration de particules. Les niveaux de propreté des salles propres du LMJ ne sont pas identiques ; ils sont liés au type de composants optiques qui s'y trouvent. Par exemple, les composants de fin de chaîne montés dans le SCF et le nez de chambre sont maintenus dans un environnement ISO7 ce qui signifie que la concentration maximale autorisée en particules de diamètre supérieur ou égal à $5 \mu\text{m}$ est de $2930 \text{ particules}/\text{m}^3$. Ces particules peuvent être de nature organique, minérale ou métallique. Cette faible quantité de particules présente dans l'atmosphère peut se déposer à la surface des composants optiques et être source d'endommagement laser. L'impact de cette pollution

[16] R. Diaz, "Métrologie de l'endommagement laser des composants optiques en silice en régime nanoseconde," Université d'Aix-Marseille. Thèse soutenue en 2015.

[17] J. Neauport, "Procédés de fabrication optiques pour composants lasers de puissance." Université de Bordeaux. Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2010.

[18] Norme ISO 14644-1. "Salles propres et environnements maîtrisés apparentés. Partie 1 : Classification de la propreté de l'air" (1999)

particulière sur la tenue au flux des composants en silice du LMJ a fait l'objet d'une thèse de 2004 à 2007 [19]. Les résultats ont montré que le passage d'un faisceau laser à 351 nm, 3 ns et 10 J/cm^2 permet d'éliminer la pollution particulaire (quelques μm de diamètre) déposée en surface des composants en silice, que leur surface soit traitée anti reflet ou non. Cependant 4% des particules éliminées laissent une empreinte visible en surface mais cette empreinte n'évolue pas lors de tirs laser successifs.

La pollution liée à l'environnement peut également être de nature moléculaire. Elle est alors issue du dégazage de certains joints, des peintures, de même que des produits de nettoyage des pièces mécaniques. On retrouve notamment des phtalates, des composés hydrogénés ou carbonés capables de s'adsorber à la surface des composants en silice traités anti reflet ou non. Des critères d'acceptation sur la quantité et la nature des molécules dégazées sont imposés lors du choix d'un matériau pour limiter au maximum les sources de pollution moléculaire. Depuis 2006, plusieurs études s'intéressent à l'impact de cette pollution moléculaire sur la tenue au flux des composants optiques en silice [20, 21]. Les résultats convergent vers un impact limité de la pollution sur la tenue au flux laser des composants en silice traités anti reflet. Les études les plus récentes semblent cependant montrer que l'impact devient important lorsque les composants sont utilisés sous vide, comme le hublot de chambre ou les lames anti éclat [22, 23].

2.2.2 Polluants inorganiques induits par les procédés de surfaçage

Le polissage, qu'il soit de type conventionnel ou MRF, est un procédé faisant intervenir simultanément une action mécanique d'abrasion et une réaction chimique entre la surface et le fluide de polissage. Cette réaction chimique entraîne une modification de la structure de la silice en extrême surface. En effet, les éléments chimiques présents dans les fluides de polissage peuvent pénétrer la surface par réaction d'hydrolyse, comme le cérium par exemple, ou par diffusion, comme le potassium [24-26]. La couche de surface chimiquement modifiée contenant ces polluants est appelée couche de polissage ou couche de Beilby [27] et sa profondeur est de l'ordre de la centaine de nanomètres [28]. Parmi les éléments couramment identifiés dans la couche de Beilby on peut citer le Cérium, l'Aluminium, le Magnésium, le Calcium, le Potassium et ajouter le Fer dans le cas d'un polissage MRF.

[19] S. Palmier, "Etude de la pollution particulaire d'une chaîne laser de puissance," *Université de Bordeaux*. Thèse soutenue en 2007.

[20] K. Bien-Aimé, "Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser Mégajoule," *Université de Bordeaux*. Thèse soutenue en 2009.

[21] C. Gingreau, "Effets du vide sur les performances des optiques traitées sol-gel," *CEA CESTA*. Post Doctorat de 2015 à 2017.

[22] X. Ling, Y. Zhao, D. Li, S. Li, M. Zhou, J. Shao, and Z. Fan, "Impact of organic contamination on the laser induced damage in vacuum," *Applied Surface Science* **225**, 9255–9258 (2009)

[23] L. Yang *et al.*, "Influence of outgassing organic contamination on the transmittance and laser-induced damage of SiO_2 sol-gel antireflection film," *Optical Engineering* **54**(12), 126101 (2015)

[24] D. Liao, X. Chen, C. Tang, R. Xie, and Z. Zhang, "Characteristics of hydrolyzed layer and contamination on fused silica induced during polishing," *Ceramics International* **40**, 4479–4483 (2014)

[25] T. Suratwala *et al.*, "Chemistry and formation of the Beilby layer during polishing of fused silica glass," *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2395–2402 (2015)

[26] Z. Wang, L. Wang, W. Peng, Y. Cao, J. Yang, L. Tang, and S. Li, "Origin and distribution of redeposition layer in polished fused silica," *Optical Engineering* **54**(8), 085102 (2015)

[27] S. G. Beilby, "Aggregation and flow of solids" (Macmillan, 1921)

[28] J. A. Trogolo and K. Rajan, "Near surface modification of silica structure induced by chemical/mechanical polishing," *Journal of Materials Science* **29**, 4554–4558 (1994)

Ces polluants sont autant d'éléments chimiques susceptibles d'absorber le flux laser et le lien entre l'endommagement des surfaces et la présence de ces particules a été montré à plusieurs reprises [29-31]. L'élément le plus critique vis-à-vis de l'endommagement est le cérium du fait de son utilisation très répandue dans le polissage et de son importante capacité à absorber le flux laser. De plus, une morphologie typique de dommage, appelée *gray haze*, a été corrélée à sa présence [32, 33]. Il s'agit d'une multitude de trous de taille micrométrique comme le montre la Figure 25.

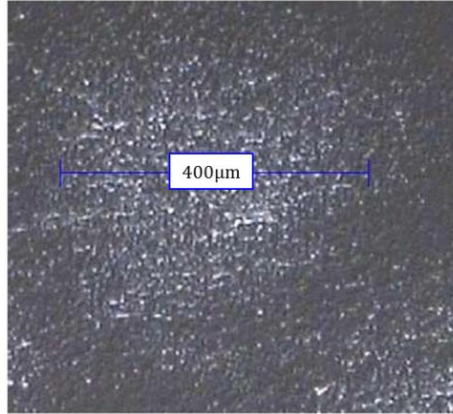


Figure 25 : Dommages laser de type *gray haze* associés à la présence de cérium en surface [33].

2.2.3 Défauts structuraux intrinsèques de la silice amorphe

Nous avons décrit précédemment la silice amorphe comme étant un état désordonné d'un cristal de quartz. En assimilant ce désordre à une agitation thermique, on peut établir une structure de bande électronique pour la silice pure. La silice possède donc une bande de valence et une bande de conduction et de ce fait une bande interdite pour les états électroniques. Pour la silice amorphe, l'énergie associée à cette bande interdite est de 9 eV [34]. De plus, la relation de Planck, retranscrite par l'équation (4), permet de calculer l'énergie E d'un photon associé à une onde électromagnétique de longueur d'onde λ .

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3.10^8$ m/s), h la constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34}$ J.s) et λ la longueur d'onde. Aux deux longueurs d'onde, 1053 nm et 351 nm,

-
- [29] F. Y. Genin, K. Michlitsch, J. Furr, M. R. Kozlowski, and P. A. Krulevitch, "Laser-induced damage of fused silica at 355 and 1064 nm initiated at aluminum contamination particles on the surface," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 1996. Proc. of SPIE* **2966**, 126–138 (1997)
- [30] J. Neauport, P. Cormont, L. Lamaignere, C. Ambard, F. Pilon, and H. Bercegol, "Concerning the impact of polishing induced contamination of fused silica optics on the laser-induced damage density at 351 nm," *Optics Communications* **281**, 3802–3805 (2008)
- [31] X. Gao, G. Feng, L. Zhai, and Z. Shouhuan, "Effect of subsurface impurities of fused silica on laser-induced damage probability," *Optical Engineering* **53**(2), 026101 (2014)
- [32] M. Kozlowski, J. Carr, I. Hutcheon, R. Torres, L. Sheehan, D. Camp and M. Yan, "Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces," *Laser-Induced damage in optical materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 365–375 (1998)
- [33] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, and J. C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm," *Optics Express* **13**(25), 10163–10171 (2005)
- [34] I. Fanderlik, "Silica Glass and its application", *Glass Science and Technology Series* vol. **11** (Elsevier, 1991)

utilisées sur le Laser Mégajoule, les énergies des photons sont donc respectivement de 1,17 eV et 3,54 eV et par conséquent très insuffisantes pour couvrir la bande interdite de 9 eV et placer les atomes de la silice dans un état excité. Seul un mécanisme d'absorption multi photonique pourrait intervenir mais ce n'est pas le cas dans un régime d'impulsion nanoseconde. La silice pure est donc considérée transparente aux longueurs d'onde et durées d'impulsions des faisceaux laser mis en jeu dans le cadre du LMJ. Néanmoins l'endommagement de la silice par laser est bien visible ce qui laisse supposer l'existence d'un phénomène d'absorption par des défauts présents dans la silice et pour lesquels les états électroniques seraient accessibles à des énergies plus faibles que l'énergie de gap de la silice pure. Les niveaux d'énergie de ces défauts peuvent être schématisés comme sur la Figure 26 ci-dessous. Ces défauts correspondent à des ruptures de liaisons atomiques dans le réseau vitreux SiO_2 et sont appelés défauts structuraux.

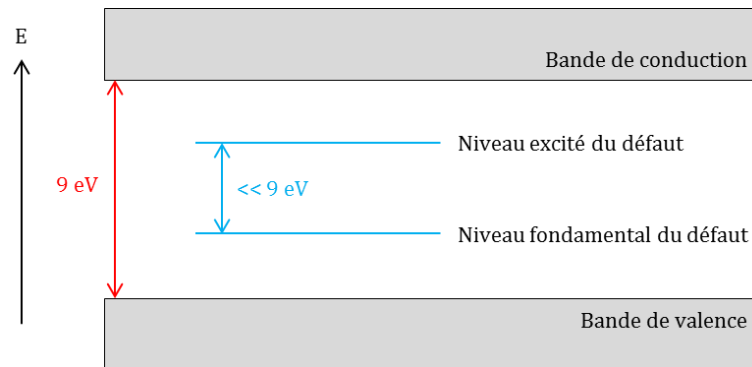


Figure 26 : Représentation schématique de la structure de bande de la silice amorphe et des niveaux électroniques de défauts pouvant être présents dans cette silice.

Voici une liste non exhaustive des défauts structuraux présents dans la silice amorphe [6] :

- Les centres E' ,
- Les défauts *Oxygen Deficient Center* (ODC),
- Les défauts *Non Bridging Oxygen Hole Center* (NBOHC).

Un défaut E' est un centre déficient en oxygène qui possède un électron non apparié (Figure 27). Dans la silice, il existe quatre variantes des centres E' , appelés E'_α , E'_β , E'_δ , E'_γ . Les centres E'_α ne sont stables qu'à très basse température et il n'y a pas de données prouvant que les centres E'_δ existent dans le verre. Les centres E'_β auraient une bande d'absorption à 5,4 eV (230 nm) et les centres E'_γ une bande à 5,8 eV (213 nm).

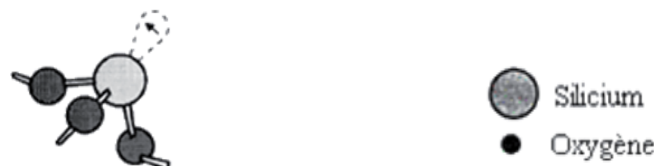


Figure 27 : Représentation schématique d'un défaut de type E' [6].

Les défauts ODC sont de deux types, les ODC(I) et ODC(II), présentés Figure 28. Les ODC(I) sont dus à des lacunes d'oxygène remplacées par une liaison covalente entre deux atomes de silicium chacun relié à trois atomes d'oxygène. Ces défauts ont une bande d'absorption à 7,6 eV

[6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV," Université de Bordeaux, Thèse soutenue en 2011

(163 nm). Les défauts ODC(II) sont des atomes de silicium possédant une paire d'électrons non liants. Ce type de défauts posséderait trois bandes d'absorption à 7 eV (163 nm), 5 eV (248 nm) et 3,15 eV (394 nm) grâce à ses multiples états excités.

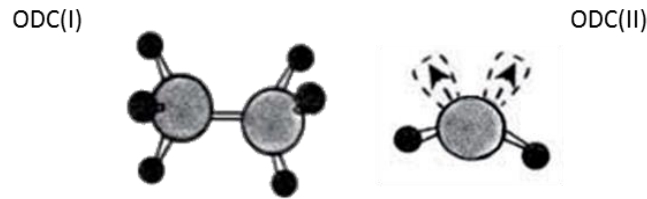


Figure 28 : Représentation schématique des défauts de type ODC(I) et ODC(II) [6].

Le défaut NBOHC est un trou piégé dans l'orbitale 2p d'un oxygène n'ayant qu'une seule liaison avec un atome de silicium. Ce défaut, illustré Figure 29, absorbe à 2 eV (620 nm).



Figure 29 : Représentation schématique du défaut de type NBOHC [6].

Si ces défauts sont excités avec une énergie suffisante, c'est-à-dire égale ou supérieure à leur énergie d'absorption, ils passent dans l'état excité. Lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental, ils émettent un photon de longueur d'onde caractéristique. Ce phénomène permet de les mettre en évidence par la technique de la luminescence. Les énergies et longueurs d'onde d'absorption et d'émission des défauts structuraux de la silice amorphe sont rassemblées dans le Tableau 4 et illustrées par la Figure 30.

Type de défaut	Absorption	Emission
E'	5,4 eV (230 nm) 5,8 eV (213 nm)	Pas de luminescence
ODC(I) et ODC(II)	7 - 7,6 eV (163 nm) 5 eV (248 nm) 3,15 eV (394 nm)	4,4 eV (282 nm) 2,7 eV (459 nm)
NBOHC	2 eV (620 nm)	1,9 eV (652 nm)

Tableau 4: Caractéristiques spectroscopiques d'absorption et d'émission des défauts structuraux présents dans la silice amorphe.

[6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV," Université de Bordeaux, Thèse soutenue en 2011

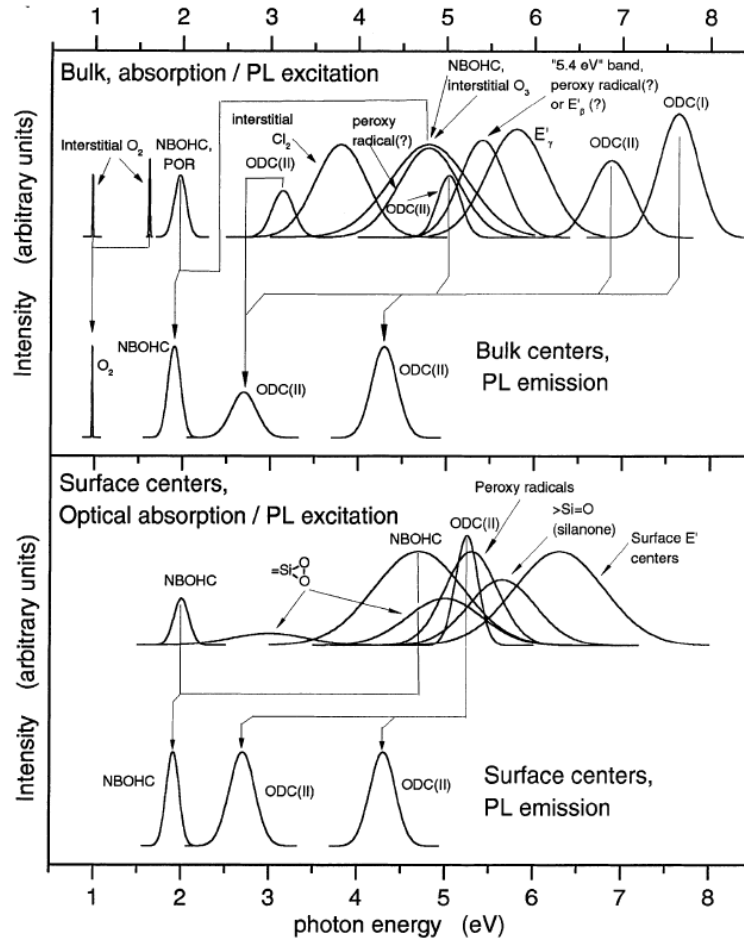


Figure 30: Bandes d'absorption et d'émission des principaux défauts de la silice [35].

La présence de ces défauts structuraux est accrue dans les zones fracturées de la silice. Il est en effet difficile de les détecter sur une surface polie. C'est la raison pour laquelle les publications qui mettent en évidence ces défauts utilisent comme objet d'étude des indentations ou des dommages laser, comme le montre la Figure 31.

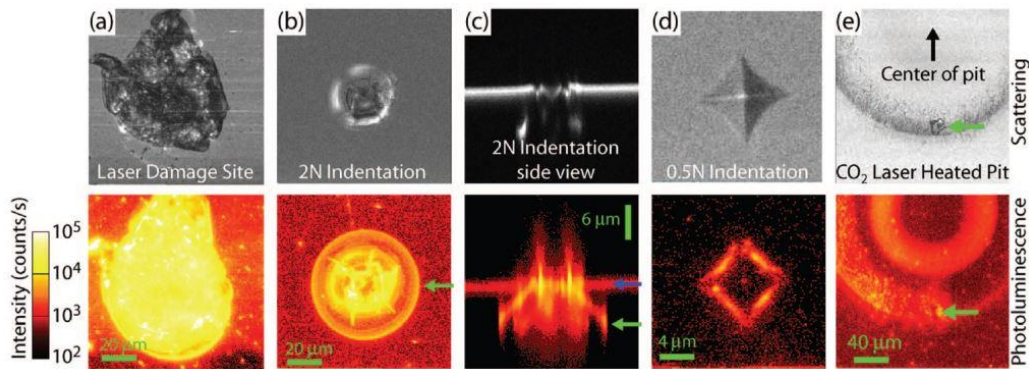


Figure 31: Luminescence de défauts structuraux sur différentes zones fracturées (excitation à 400 nm, émission à 550-610 nm et >665 nm) [36].

[35] L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide," *Journal of non-crystalline solids* **239**, 16–48 (1998)

[36] T. A. Laurence, J. D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P. E. Miller, W. Steele, and T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws," *Applied Physics Letters* **94**, 151114 (2009)

Trois bandes d'émission sont généralement observées sur la silice fracturée lorsque celle-ci est excitée à une longueur d'onde proche de 355 nm. S. Demos [37] et M. Kozlowski [38] se sont intéressés à la luminescence des dommages laser et J. Fournier [39] à celle des indentations. Leurs résultats sont comparables et révèlent trois bandes d'émission centrées à 2,1 eV (590 nm), 2,25 eV (551 nm) et 2,75 eV (450 nm). La première bande est associée aux défauts NBOHC, la dernière aux défauts de type ODC et la bande à 2,25 eV n'est pas expliquée par les auteurs.

La relation entre défauts structuraux et tenue au flux laser des composants optiques a été étudiée par plusieurs auteurs et le lecteur pourra se reporter par exemple aux publications [36, 40, 41]. Dans un premier temps, une coïncidence spatiale entre les zones fracturées, la présence de défauts et les zones endommagées a été révélée [41]. Ces résultats sont illustrés Figure 32.

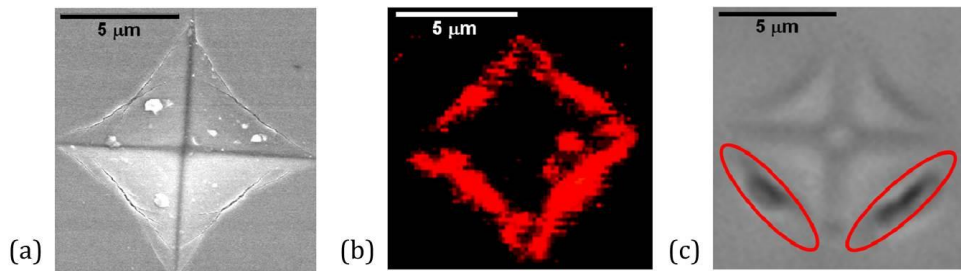


Figure 32 : (a) Observation au MEB d'une indentation (b) Signal de photoluminescence de cette indentation (excitation 400 nm, émission 550-610 nm et >665 nm) (c) Localisation de dommages laser sur l'indentation après un tir laser de 7 J/cm² à 355 nm et 3 ns [41].

Les résultats obtenus par Laurence *et al.* [36] lient la quantité de défauts et le seuil d'endommagement. La Figure 33, issue de cet article, montre une dégradation du seuil d'endommagement des indentations ou des dommages laser lorsque l'intensité de leur photoluminescence est élevée.

-
- [36] T. A. Laurence, J. D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P. E. Miller, W. Steele, and T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws," *Applied Physics Letters* **94**, 151114 (2009)
 - [37] S. G. Demos, L. Sheehan, and M. Kozlowski, "Spectroscopic investigation of SiO₂ surfaces of optical materials for high power lasers," *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V. Proc. of SPIE* **3933**, 316–320 (2000)
 - [38] M. Kozlowski, C. L. Battersby, and S. G. Demos, "Luminescence investigation of SiO₂ surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999, Proc. of SPIE* **3902**, 138–144 (2000)
 - [39] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, V. Jubera, D. Talaga, and S. Jouannigot, "Evidence of a green luminescence band related to surface flaws in high purity silica glass," *Optics express* **18**(21), 21557–21566 (2010)
 - [40] L. W. Hrubesh *et al.*, "Chemical etch effects on laser-induced surface damage growth in fused silica," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 2000, Proc. of SPIE* **4347**, 553–556 (2001)
 - [41] P. E. Miller *et al.*, "Identification of laser damage precursors in fused silica," *Laser-induced Damage In Optical Materials: 2009. Proc. of SPIE* **7504**, 7504X (2009)

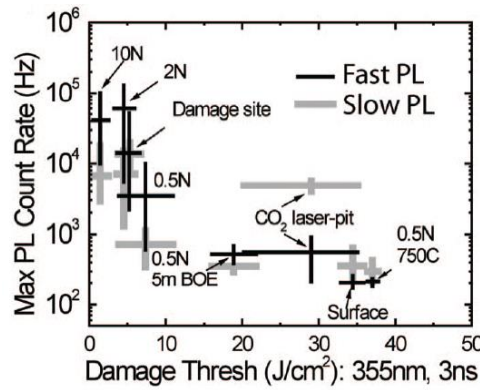


Figure 33: Maximum de photoluminescence observé sur plusieurs types de défauts (indentations, dommage laser, cratère CO₂) et sur la surface en fonction du seuil d'endommagement laser à 355 nm [36].

Bien que ces signaux luminescents révèlent la présence de défauts, leur nature physique reste généralement inconnue et fait l'objet de travaux de recherche. Il reste néanmoins clair que cette luminescence en bord de fracture est la signature d'une zone d'absorption qui déclenche le mécanisme d'endommagement laser.

2.2.4 Exaltation du champ électrique par les irrégularités de la surface

Les étapes successives de surfacage de la silice peuvent créer des irrégularités à la surface des composants telles que des piqûres, des éclats, des fractures ou des rayures. Les spécifications sur la qualité de surface après polissage, décrites en section 1.4.5 (page 29), limitent la nature et la taille de ces défauts d'aspect ; elles ne les excluent cependant pas en totalité.

L'action mécanique des étapes d'ébauchage et de doucissage menées avec des grains abrasifs de taille moyenne génère un réseau de micro-fractures sous la surface appelées SSD pour *Sub-Surface Damage*. Elles peuvent être assimilées à des discontinuités de liaisons entre les atomes de la silice et sont visibles en microscopie confocale en fluorescence comme l'illustre la Figure 34. Les étapes de polissage qui suivent le doucissage suppriment une partie de ces SSD cependant, il reste des défauts de ce type sur les composants optiques polis.

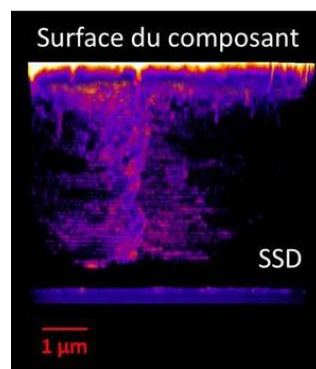


Figure 34 : Observation en microscopie confocale en fluorescence des fractures sous surfaciques créées lors de l'étape de doucissage (excitation 405 nm – observation dans la bande 435 nm – 661 nm) [42].

[36] T. A. Laurence, J. D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P. E. Miller, W. Steele, and T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws," *Applied Physics Letters* **94**, 151114 (2009)

[42] J. Neauport, P. Cormont, P. Legros, C. Ambar, and J. Destribats, "Imaging subsurface damage of grinded fused silica optics by confocal fluorescence microscopy," *Optics Express* **17**(5), 3543–3554 (2009)

Les rayures que l'on retrouve parfois à la surface des composants en silice polie sont issues de l'étape finale de polissage. Elles peuvent être visibles en surface ou masquées par la couche de polissage décrite au paragraphe 2.2.2. Dans ce deuxième cas, il peut être nécessaire d'éroder quelques μm en surface à l'aide d'une solution chimique pour les révéler. Nous reviendrons plus en détail sur cette érosion chimique dans la suite de ce chapitre. De par leurs morphologies caractéristiques, illustrées Figure 35, on distingue les rayures ductiles (*plastic scratches* en anglais) des rayures fragiles (*brittle scratches*). Les rayures ductiles sont peu profondes, continues et ont une apparence lisse. À l'inverse, les rayures fragiles sont souvent discontinues, plus larges et plus profondes que les rayures ductiles et leur fond est très accidenté [43].

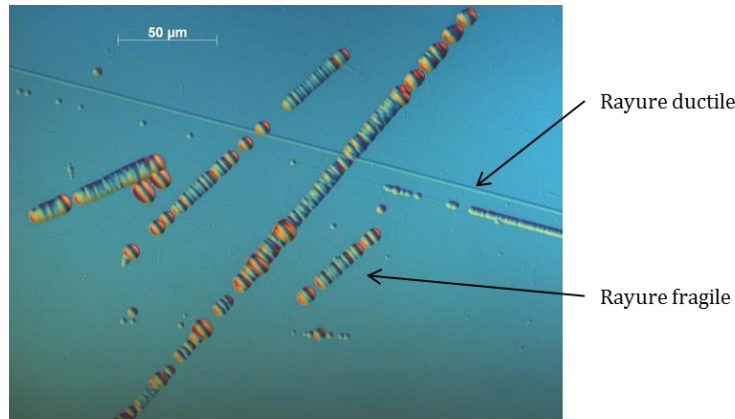


Figure 35 : Observations en microscopie optique de rayures ductiles et fragiles à la surface d'un composant optique en silice polie après érosion chimique visant à supprimer la couche de polissage.

La morphologie caractéristique des rayures fragiles est liée au processus responsable de leur création. En effet, ces rayures sont causées par de grosses particules isolées dans le fluide de polissage. La Figure 36 schématise le déplacement de la particule et la morphologie caractéristique de la rayure qui en résulte. C'est pour cette raison qu'elles peuvent également être appelées trailing indent crack, ce que l'on pourrait traduire par « rayure comme un sillon d'empreintes ».

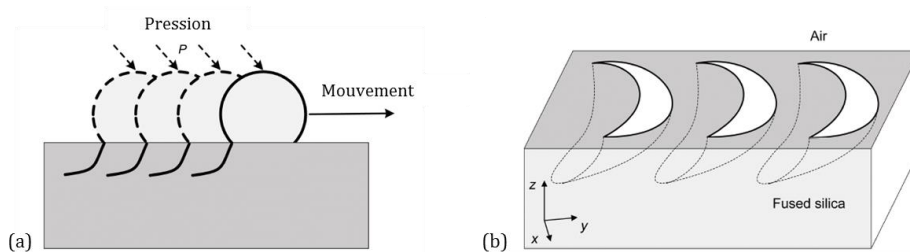


Figure 36 : (a) Principe de création d'une rayure de polissage par une particule isolée. (b) Morphologie caractéristique d'une rayure provoquée par une particule isolée [44].

[43] A. Salleo, F. Génin, J. Yoshiyama, C. Stolz, and M. R. Kozlowski, "Laser-induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 341–347 (1998)

[44] C. Zhang, M. Xu, and C. Wang, "Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface," *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**(3), 034201 (2015)

La présence en surface de ces défauts de type SSD et rayures perturbe la propagation du faisceau laser en provoquant des interférences. Le faisceau laser étant une onde électromagnétique plane, les interférences mènent à une surintensification locale du champ électrique c'est-à-dire à une augmentation très locale de l'énergie du faisceau. En 1973, N. Bloembergen [45] décrit analytiquement la modification du champ électrique dans un matériau diélectrique au voisinage de défauts de surface tels que des rayures ou des trous de petites dimensions. Il conclue que les irrégularités de surface provoquent une élévation locale de l'intensité du champ électrique qui peut mener à une diminution d'un facteur 2 à 5 du seuil d'endommagement laser. En 2001, Genin *et al.* [46] simulent par éléments finis la perturbation du champ électrique provoquée par un triangle modélisant une rayure. La Figure 37 représente les cartographies de l'intensité du champ électrique obtenues en fonction de la polarisation du champ. Ces simulations montrent que les surintensités sont localisées toutes proches des « rayures » qui les ont créées. En faisant varier les paramètres tels que la largeur de la base du triangle, l'angle entre celui-ci et la surface ou la polarisation du champ, il démontre que chaque paramètre influe sur la propagation du champ au voisinage de la « rayure » et peut localement multiplier entre 3 et 10 fois son intensité.

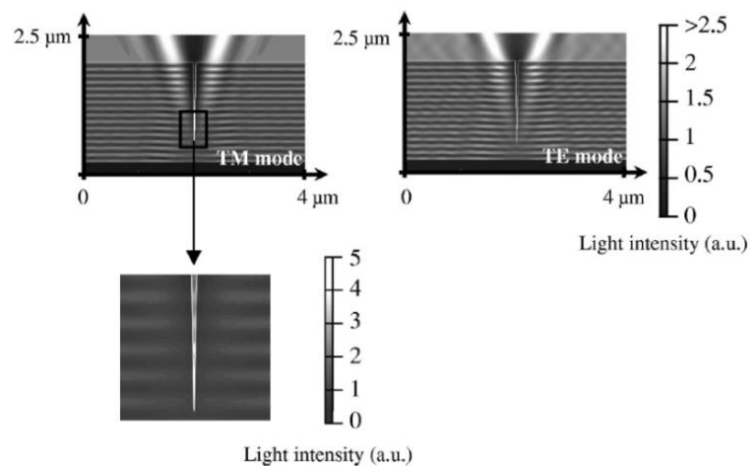


Figure 37: Cartographies de l'intensité du champ électrique au voisinage d'un triangle modélisant une rayure en fonction de la polarisation (TE ou TM). Le triangle est profond de $2\ \mu\text{m}$ et large de $50\ \text{nm}$. Le champ se propage perpendiculairement à la surface. Le grossissement de l'image en polarisation TM montre que le maximum d'intensités se situe à l'intérieur du triangle [46].

Dans les deux publications citées ci-dessus, les dimensions caractéristiques des objets modélisant la rayure étaient de l'ordre du micromètre de profondeur et de la centaine de nanomètres de large. Plus récemment, les simulations ont été menées sur des objets aux dimensions représentatives des rayures de polissage que l'on peut retrouver sur les composants optiques. Zhang *et al.* [44] illustrent les modifications du champ électrique causées par des rayures larges jusqu'à $7,5\ \mu\text{m}$ et profondes jusqu'à $3\ \mu\text{m}$. La morphologie utilisée dans son modèle est représentative des rayures causées par une particule, appelées *trailing indent cracks*

[44] C. Zhang, M. Xu, and C. Wang, "Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface," *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**(3), 034201 (2015)

[45] N. Bloembergen, "Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser-induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics," *Applied Optics* **12**(4), 661–664 (1973)

[46] F. Y. Genin, 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* **18**(10), 2607–2616 (2001)

et illustrées précédemment. La Figure 38 ci-dessous est la cartographie du champ électrique au voisinage d'une rayure modèle de ce type. Il apparaît également, pour ces morphologies d'objet, des maxima locaux d'intensités.

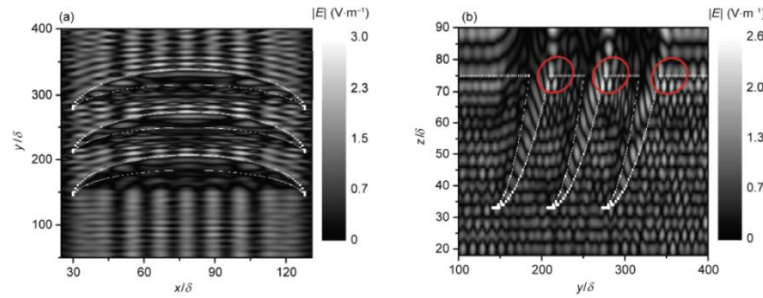


Figure 38: Cartographies de l'intensité du champ électrique au voisinage d'objets modélisant une rayure. Les pointillés blancs sont la frontière entre la silice et l'air. Les cercles rouges repèrent la zone du maximum d'intensité. La taille du domaine de simulation est $140\delta \times 460\delta \times 90\delta$ soit $4.2\mu\text{m} \times 13.8\mu\text{m} \times 2.7\mu\text{m}$ [44].

De nombreuses études confirment que les rayures sont des lieux privilégiés de l'endommagement laser sur les surfaces de silice polie [43, 45, 47, 48]. Certaines ont montré que la tenue au flux des rayures dépendait de leur largeur et de leur nature. La Figure 39, issue d'une étude de 1998, montre que la tenue au flux des rayures fragiles se dégrade lorsque la largeur de la rayure augmente, jusqu'à atteindre une valeur limite de 5 J/cm^2 . Ce résultat a été confirmé en 2012 par Cormont *et al.* [49]. De plus, les deux études montrent que les rayures fragiles s'endommagent à plus faible fluence que les rayures ductiles.

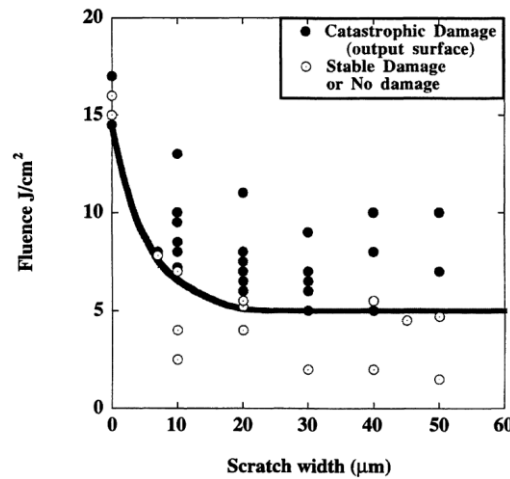


Figure 39 : Tenue au flux à 355 nm et 3 ns des rayures fragiles en fonction de leurs largeurs [43].

- [43] A. Salleo, F. Génin, J. Yoshiyama, C. Stolz, and M. R. Kozlowski, "Laser-induced damage of fused silica at 355nm initiated at scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 341–347 (1998)
- [44] C. Zhang, M. Xu, and C. Wang, "Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface," *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**(3), 034201 (2015)
- [45] N. Bloembergen, "Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser-induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics," *Applied Optics* **12**(4), 661–664 (1973)
- [47] P. E. Miller *et al.*, "Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces," *Optics Letters* **35**(16), 2702–2704 (2010)
- [48] M. A. Norton *et al.*, "Determination of laser damage initiation probability and growth on fused silica scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2010. Proc. of SPIE* **7842**, 784218 (2010)
- [49] P. Cormont, T. Corbineau, L. Gallais, C. Hecquet, L. Lemaître, and J. Rullier, "Characterization of scratches on fused silica optics and a way to remove them," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2012. Proc. of SPIE* **8530**, 853026 (2012)

2.3 Représentation globale de la surface d'un composant optique en silice polie

Nous venons de décrire en détail les différents précurseurs d'endommagement laser en régime nanoseconde et les mécanismes fondamentaux associés. Il apparaît que les précurseurs sont nombreux, de différentes natures et amenés par de multiples causes allant de la fabrication de la silice à l'utilisation sur chaîne du composant. En considérant ainsi l'ensemble des précurseurs, la surface d'un composant optique en silice polie peut être représentée par la Figure 40 ci-dessous.

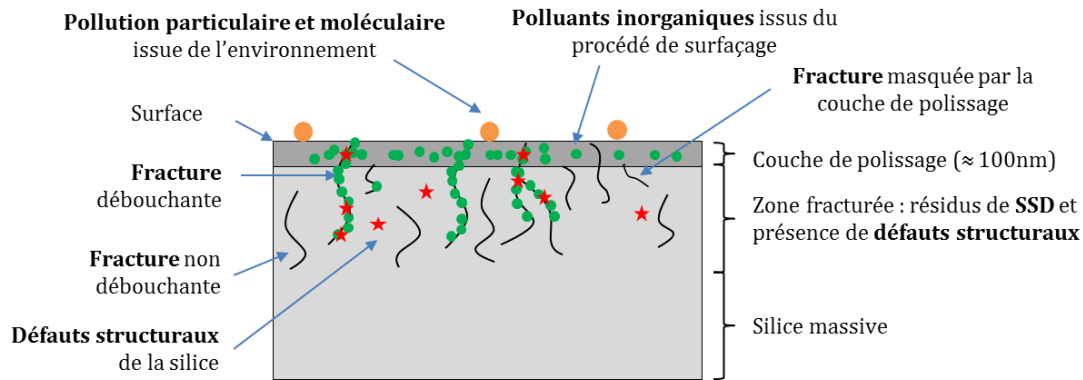


Figure 40: Schéma de la coupe en profondeur de la surface d'un composant optique poli.

Cette représentation est basée sur les résultats de la littérature relatifs à chacun des précurseurs mais fait également des hypothèses aux niveaux des rayures. Comme elles sont créées lors du polissage, elles peuvent potentiellement concentrer les polluants inorganiques issus des fluides de polissage. De plus, nous avons montré en partie 2.2.3 que les zones fracturées luminescent fortement dans le vert ($\approx 2,25 \text{ eV} \approx 550 \text{ nm}$) ce qui met en évidence la présence accrue de défauts structuraux sur ces zones [36, 50]. Du fait de l'action mécanique violente à l'origine de la création des rayures, on peut supposer également une forte présence de défauts structuraux dans les rayures. Finalement, les présences accrues de polluants et de défauts structuraux conjointes aux surintensités créées sont autant de raisons qui expliquent la forte probabilité d'endommagement des rayures. Elles sont rares sur des composants optiques de haute qualité tels que ceux du LMJ mais sont les points faibles de leur tenue au flux.

On peut par ailleurs remarquer que les dommages amorcés en surface par des tirs laser sont des zones fracturées chargées de défauts structuraux et qui provoquent des surintensités. C'est pour cette raison qu'un dommage est également une zone fragile vis-à-vis de l'endommagement laser et que l'on observe le phénomène de croissance de dommages.

2.4 Solutions face à l'endommagement

L'endommagement laser et la croissance des dommages obligent à un remplacement prématuré d'un grand nombre d'optiques ce qui augmente fortement le coût d'exploitation du LMJ. En détaillant les précurseurs et en établissant le schéma de la Figure 40, on prend conscience que

[36] T. A. Laurence, J. D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P. E. Miller, W. Steele, and T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws," *Applied Physics Letters* **94**, 151114 (2009)

[50] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, and V. Jubera, "Green luminescence in silica glass: A possible indicator of subsurface fracture," *Applied Physics Letters* **100**, 114103 (2012)

les précurseurs sont nombreux et liés notamment au procédé de polissage. L'amélioration de la durée de vie des composants peut être obtenue de deux façons :

- La solution palliative qui consiste à réparer les dommages pour endiguer leur croissance,
- La solution préventive qui tend à limiter l'amorçage des dommages sur les pièces polies en améliorant les procédés de fabrication.

2.4.1 La réparation des dommages

La réparation des dommages peut se faire à l'aide d'un laser CO₂ impulsif. Ce laser émet dans l'infra-rouge à 10,6 µm, longueur d'onde à laquelle la silice est fortement absorbante. Le micro usinage laser, réalisé avec une puissance moyenne de 100 W et des impulsions de l'ordre de la centaine de microsecondes, permet d'ablater la silice au niveau d'un dommage laser. Cette opération supprime la zone fracturée et stoppe ainsi la croissance du dommage sous flux laser ultraviolet en régime nanoseconde. Ce procédé de stabilisation des dommages a été développé à partir des années 2000 par le *Lawrence Livermore National Laboratory* [51] et est actuellement utilisé pour recycler les composants optiques du NIF [52]. Le procédé est en cours de développement au CEA pour être appliqué aux composants optiques du LMJ [53, 54].

2.4.2 L'amélioration des procédés de fabrication des composants optiques

La méthode préventive pour augmenter la durée de vie des composants optiques consiste à améliorer leur tenue au flux laser intrinsèque dès leur fabrication. Pour cela de nombreuses études ont été menées au fil des années pour optimiser les procédés de polissage. Dans un premier temps, l'objectif a été de limiter la quantité de polluants en surface en optimisant les fluides et les paramètres du polissage. Ces premières études ont montré une amélioration de la tenue au flux laser des composants optiques de plusieurs J/cm² en fonction du fluide de polissage utilisé [55, 56]. Les recherches ont également porté sur la diminution de la quantité de fractures et rayures générées lors du polissage. Dans le cadre de ces études, il a été montré que le polissage MRF (décrit dans la partie 1.4.2, page 26) limite la quantité de fractures à la surface des composants ce qui limite l'endommagement [13, 57]. Ce polissage de finition diminue la

[13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)

[51] R. M. Brusasco, B. Penetrante, J. A. Butler, and L. W. Hrubesh, "Localized CO₂ laser treatment for mitigation of 351 nm damage growth on fused silica," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2001. Proc. of SPIE* **4679**, 40–47 (2002)

[52] I. L. Bass, G. Guss, M. J. Nostrand, and P. J. Wegner, "An improved method of mitigating laser-induced surface damage growth in fused silica using a rastered pulsed CO₂ laser," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2010. Proc. of SPIE* **7842**, 784220 (2010)

[53] P. Bouchut, L. Delrive, D. Decruppe, and P. Garrec, "Local re-fusion of silica, by a continuous CO₂ laser, for the mitigation of laser damage growth," *Optical Fabrication, Testing, and Metrology: 2004. Proc. of SPIE* **5252**, 122–130 (2004)

[54] T. Doualle, "Stabilisation de dommages laser et de défauts sur composants optiques de silice par procédés laser CO₂," *Ecole Centrale de Marseille*, Thèse soutenue en 2016.

[55] D. W. Camp, M. R. Kozlowski, L. M. Sheehan, M. Nichols, M. Dovik, R. Raether, and I. Thomas, "Subsurface damage and polishing compound affect the 355-nm laser damage threshold of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 356–364 (1998)

[56] B. Bertussi, J. Y. Natoli, and M. Commandre, "Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm," *Optics Communications* **242**, 227–231 (2004)

[57] J. Menapace *et al.*, "Combined advanced finishing and UV-laser conditioning for producing UV-damage-resistant fused silica optics," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2001. Proc. of SPIE* **4679**, 56–68 (2002)

quantité de fractures en surface mais laisse, comme le polissage conventionnel, une fine couche polluée en surface par des éléments inorganiques issus des fluides de polissage.

Pour améliorer davantage les performances de tenue au flux des composants, les équipes ont cherché à supprimer les polluants contenus dans la couche de polissage. Une étape finale a été ajoutée au procédé de fabrication des composants optiques en silice. Il s'agit d'un traitement chimique post polissage dont l'objectif est de supprimer la couche polluée en érodant de façon contrôlée la surface du composant. Les premières recherches sur l'efficacité de ce traitement chimique sur la tenue au flux des composants optiques en silice remontent aux années 2000 [40, 58]. La publication de Battersby *et al.* [58] montre une disparition des dommages de type *gray haze* caractéristiques de la présence de cérium en surface. Ces résultats ont été obtenus avec des épaisseurs érodées par traitement chimique inférieures à quelques micromètres. Ce procédé d'érosion par traitement chimique a été mis en place pour les composants optiques du LMJ sous la dénomination *Acidage Léger Post Polissage* (ALPP). Les équipes du LLNL nomment quant à elles leur procédé *Advance Mitigation Process* (AMP).

Ces décennies de recherches pour optimiser chaque étape de surfacage et ainsi améliorer la tenue au flux des composants optiques en silice polie ont permis d'atteindre des densités de dommages extrêmement faibles pour des tirs lasers à 351 nm, 3 ns et 14 J/cm². Les améliorations de la tenue au flux des composants optiques du LMJ et du NIF au fil des années sont représentées respectivement par les Figure 41 et Figure 42.

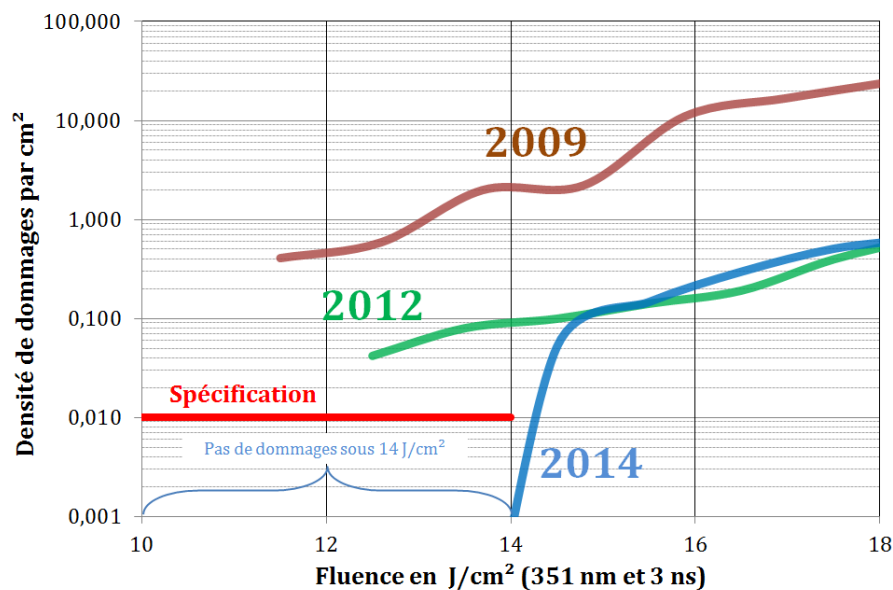


Figure 41: Amélioration de la tenue au flux à 351 nm et 3 ns des composants optiques en silice polie du LMJ de 2009 à 2014. La courbe de 2012 a été obtenue grâce à l'amélioration des procédés de polissage conventionnels. La courbe de 2014 a été obtenue grâce au polissage MRF combiné à un ALPP. La spécification LMJ pour les composants optiques de fin de chaîne étant inférieure à 10⁻² dommages/cm² à 14 J/cm² à 351 nm et 3 ns.

[40] L. W. Hrubesh *et al.*, "Chemical etch effects on laser-induced surface damage growth in fused silica," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 2000, Proc. of SPIE* **4347**, 553-556 (2001)

[58] C. L. Battersby, L. M. Sheehan, and M. R. Kozlowski, "Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998. Proc. of SPIE* **3578**, 446-455 (1998)

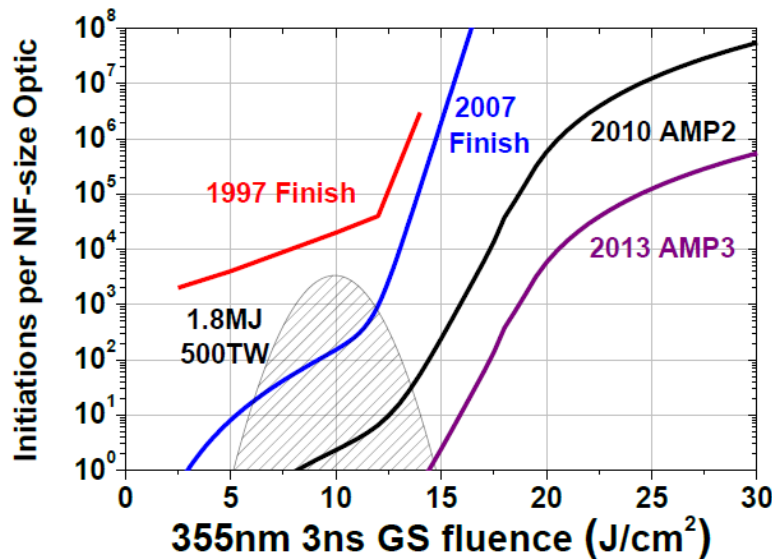


Figure 42 : Amélioration de tenue au flux des composants optiques du NIF de 1997 à 2013. Densité de dommages amorcés par optique (1100 cm^2) en fonction de la fluence à 355 nm et 3 ns. Les courbes *Finish* correspondent aux améliorations des procédés de polissage. La courbe *AMP2* est obtenue grâce au traitement chimique. La courbe *AMP3* est obtenue par l'optimisation du nettoyage post traitement chimique. En gris est représenté l'histogramme des fluences typiques d'un tir de fusion sur le NIF [59].

Les performances actuelles des composants optiques du LMJ sont au-delà de la spécification sur l'endommagement fixée à 10^{-2} dommages/ cm^2 à 14 J/cm^2 (351 nm – 3ns). Le traitement chimique léger post polissage ALPP permet en partie d'obtenir ces performances de tenue au flux en agissant sur la surface et probablement en supprimant la couche de polissage. Cependant, les rares rayures restent à l'heure actuelle les points fragiles sur les composants optiques et s'endommagent à des fluences inférieures à 14 J/cm^2 à 351 nm et 3 ns. Des publications récentes [60-62] ont montré que leur tenue au flux pouvait être améliorée par un traitement chimique dit « profond » supérieur à une dizaine de micromètres. Le traitement chimique post polissage profond pourrait ainsi passer les rayures en augmentant leur tenue au flux au niveau de celle de la surface. Pour autant, l'érosion d'une épaisseur de plusieurs micromètres en surface ne doit pas dégrader les propriétés optiques des composants qui doivent rester conformes aux spécifications établies que nous avons présentées en partie 1.4.5.

L'objectif de la thèse présentée dans ce manuscrit est de développer le traitement chimique profond, en se basant sur les travaux menés sur le traitement chimique léger (ALPP), dans le but d'améliorer les performances de tenue au flux laser des composants optiques en silice du LMJ.

[59] J. D. Bude *et al.*, "Silica laser damage mechanisms, precursors and their mitigation," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2014. Proc. of SPIE* **9237**, 92370S (2014)

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[61] F. Shi, Y. Tian, X. Peng, and Y. Dai, "Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics," *Applied Optics* **53**(4), 598–604 (2014)

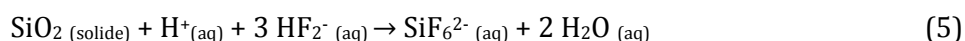
[62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)

3 Le traitement chimique

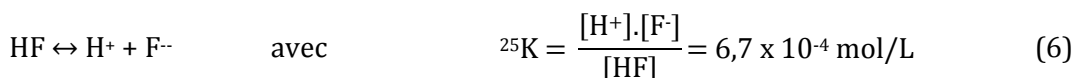
Cette troisième partie est consacrée dans un premier temps aux solutions utilisées et aux réactions chimiques mises en jeu pour éroder la silice. Nous détaillerons ensuite les effets de ce traitement chimique sur la surface de silice et leurs impacts sur les performances des composants optiques.

3.1 Solutions et réactions chimiques

Historiquement les solutions utilisées pour le traitement chimique de la silice sont des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique HF. La réaction complète de dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique est la suivante :



Il s'agit de la réaction globale mais cette réaction fait intervenir plusieurs étapes et espèces intermédiaires. Dans un premier temps, l'acide fluorhydrique se dissout dans l'eau selon l'équation (6) [63].



La constante d'équilibre K, donnée ici à 25°C, étant faible, il n'y a dans la solution qu'une faible quantité d'acide fluorhydrique dissocié. Il y a donc un équilibre entre l'acide fluorhydrique non dissous, les ions H⁺ et les ions fluorure F⁻. On dit alors que l'acide fluorhydrique agit comme un acide faible [64].

En présence d'acide non dissous, les ions fluorures réagissent pour former des ions HF₂⁻ [63]. La constante d'équilibre nous informe que les ions fluorures réagissent très bien et forment facilement des ions bifluorures HF₂⁻. Ce sont ces ions qui réagissent avec la silice.



La vitesse d'érosion dépend du pH. Or le pH s'exprime $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ donc la vitesse d'érosion dépend de la concentration en ions H₃O⁺. La cinétique de la réaction entre l'acide fluorhydrique et la silice est ainsi gouvernée par la concentration en HF, HF₂⁻ et H₃O⁺. Elle peut donc être modifiée en ajoutant des acides forts ou des composés fluorés à la solution [63].

Pour les besoins du LMJ, le CEA utilise historiquement une solution composée d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique HNO₃. Le LLNL utilise pour les besoins du NIF une solution composée d'acide fluorhydrique HF et de fluorure d'ammonium NH₄F. Cette solution tampon est appelée BOE pour *Buffered Oxide Etch*. Pour le projet SG Series Laser Facility, en Chine, la solution retenue est également de type HF/NH₄F. La présence de NH₄F favorise la réaction entre les ions F⁻ et l'acide non dissous HF. Davantage d'ions bifluorures HF₂⁻ sont alors formés ce qui

[63] G. A. C. M. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions," *Journal of Materials Science* **28**, 6261–6273 (1993)

[64] D. Knotter, "Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions," *Journal of the American Chemical Society* **122**, 4345–4351 (1999)

accélère la vitesse d'érosion. De plus la présence de fluorure d'ammonium augmente le pH. Une étude récente constate cette augmentation de la vitesse d'érosion par rapport à une solution d'acide fluorhydrique seul [65]. Les résultats de cette étude sont présentés Figure 43.

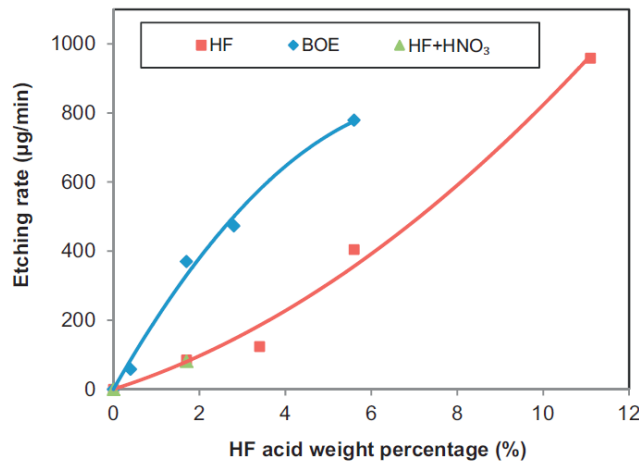
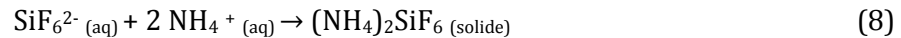


Figure 43: Vitesses d'érosion en fonction de la concentration en acide fluorhydrique pour des solutions à base de HF, de HF et NH₄F (BOE) et de HF et HNO₃ [65].

La présence de NH₄F augmente la vitesse d'érosion, cependant de fortes concentrations de ce composé provoquent la création de précipités (NH₄)₂SiF₆ suivant la réaction (8). Ces précipités se fixent à la surface du verre du fait de leur faible solubilité et sont des précurseurs d'endommagement, au même titre que les contaminants issus des produits de polissage [60].



Les solutions à base d'acide fluorhydrique sont actuellement utilisées pour traiter les composants optiques en silice des principales installations lasers de puissance, elles ne sont cependant pas les seules capables d'éroder la silice. La micro-fabrication et la micro-lithographie sont des domaines d'activités qui utilisent également la silice vitreuse et qui sont amenés à l'éroder de façon contrôlée. On relève par exemple une publication de Kiyama *et al.* de 2009 [66] qui étudie différentes solutions chimiques pour éroder des micro-canaux dans de la silice vitreuse après irradiation par laser femtoseconde. Parmi les solutions utilisées, on retrouve l'acide fluorhydrique et les auteurs testent également une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). La littérature sur cette solution basique [67], reportée Figure 44, révèle un pouvoir d'érosion relativement faible à température ambiante. Le pouvoir d'érosion de la solution s'élève aux alentours de 1 µm/h lorsqu'elle est chauffée à plus de 100 °C ce qui pourrait permettre d'envisager une application de traitement chimique profond sur des composants optiques en

-
- [60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)
 [65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)
 [66] S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira, "Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates," *Journal of Physical Chemistry* **113**, 11560–11566 (2009)
 [67] D. L. Kendall and R. A. Shoultz, *Micromachining and Microfabrication*, Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication vol. 2 (P. Rai-Choudhury, 1997)

silice Avec une solution basique de ce type, la réaction chimique guidant l'érosion de la silice est :

En milieu basique

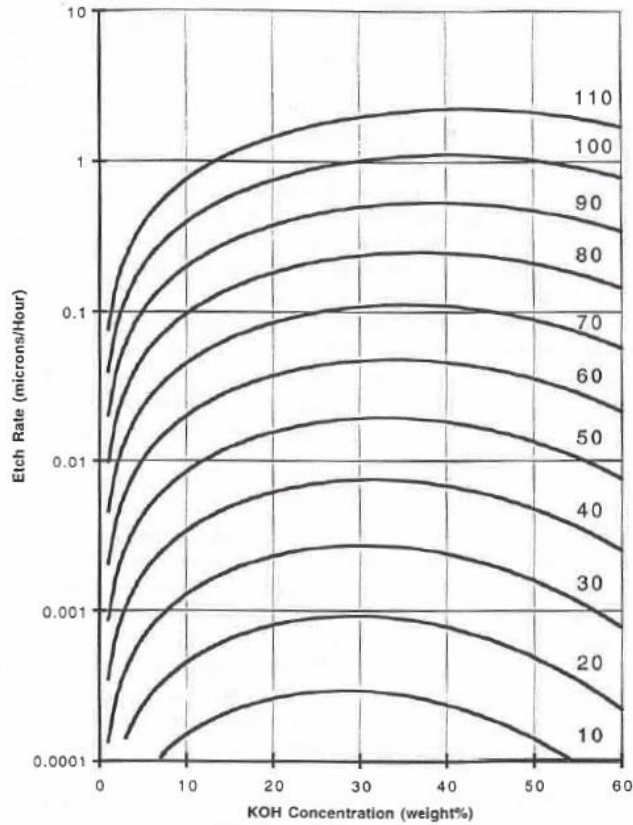
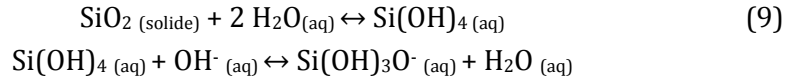


Figure 44: Vitesse d'érosion empirique d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) sur de la silice vitreuse. Abaques en fonction de la température en °C [67].

3.2 Effets sur la surface des composants

En se basant sur la représentation schématique de la surface des composants optiques après polissage (Figure 40, page 46) on peut supposer que l'érosion de la surface par une solution chimique provoquera les effets suivants, illustrés par la Figure 45, et que nous détaillons dans la suite de ce chapitre :

- Suppression de la surcouche de polissage et des contaminants qu'elle contient,
- Suppression des défauts structuraux de la silice en surface et sur les zones fracturées,
- Révélation des rayures non débouchantes et modification de leur morphologie.

[67] D. L. Kendall and R. A. Shultz, *Micromachining and Microfabrication*, Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication vol. 2 (P. Rai-Choudhury, 1997)

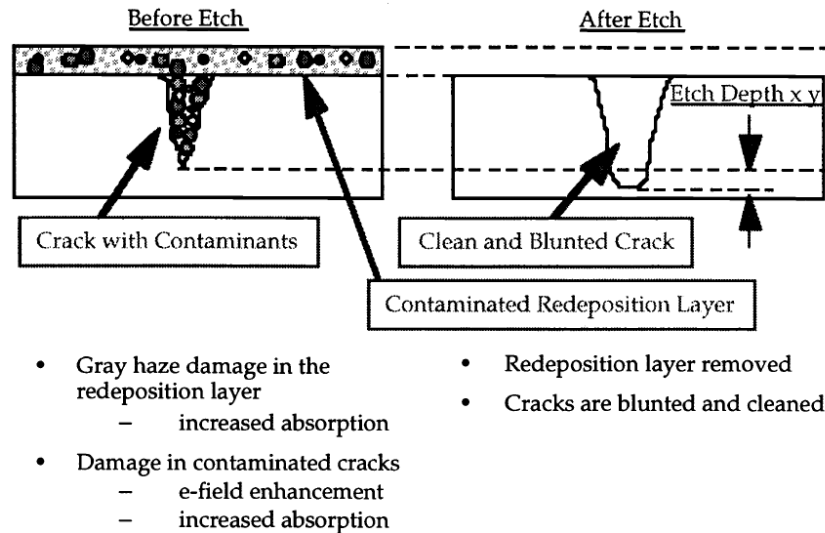


Figure 45: Schéma décrivant les effets du traitement chimique [58].

3.2.1 Suppression de la surcouche de polissage

Comme expliqué précédemment, la couche de polissage correspond à la couche en surface contenant des polluants inorganiques apportés par les étapes de polissage. L'objectif du traitement chimique est de la supprimer pour réduire l'endommagement laser qu'elle provoque.

La technique généralement utilisée pour mesurer la présence d'espèces chimiques en surface est la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Plusieurs publications comparent des mesures de profondeur de pénétration des polluants avant et après traitement. Les études réalisant cette comparaison ont montré qu'un traitement chimique sur une faible profondeur ($<10\ \mu\text{m}$) était efficace pour réduire fortement la couche de polluants [62, 68-70].

Deux études, dont les résultats sont présentés Figure 46, révèlent une quantité de polluants plus importante lorsque le traitement chimique est profond ($>10\ \mu\text{m}$) [41, 69]. Les auteurs l'expliquent par une éventuelle recombinaison du cérium avec le fluor pour former des molécules CeF_3 ou CeF_4 .

-
- [41] P. E. Miller *et al.*, "Identification of laser damage precursors in fused silica," *Laser-induced Damage In Optical Materials: 2009. Proc. of SPIE* **7504**, 7504X (2009)
- [58] C. L. Battersby, L. M. Sheehan, and M. R. Kozlowski, "Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998. Proc. of SPIE* **3578**, 446–455 (1998)
- [62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)
- [68] H. Liu *et al.*, "Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process," *Optical Materials* **36**(5), 855–860 (2014)
- [69] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, Q. Xu, and W. Yang, "Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique," *Pacific Rim Laser Damage 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 953221 (2015)
- [70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)

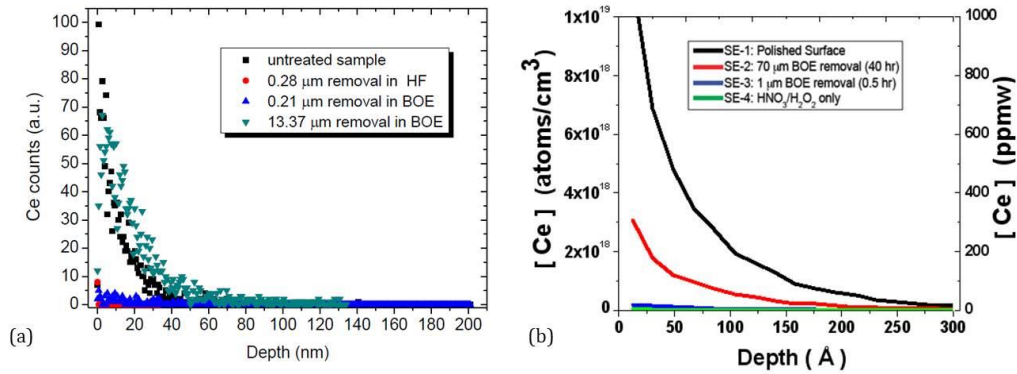


Figure 46 : Evolution de la concentration en cérium en surface en fonction de la profondeur du traitement chimique (a) Publication [69] (b) Publication [41].

3.2.2 Suppression des défauts structuraux

Quelques publications traitent de la suppression des défauts structuraux par le traitement chimique. En 2000, Hrubesh *et al.* [40] étudient l'intensité de la luminescence (excitation à 351 nm, émission à 470 nm et 650 nm) issue de dommages laser traités chimiquement entre 0,5 μm et 10 μm. Ils ne constatent pas de baisse notable de la fluorescence suite aux traitements chimiques.

Quelques années plus tard, en 2010 et 2012, deux publications montrent cette fois la diminution de la photoluminescence dans des indentations traitées chimiquement sur 200 nm et 6 μm [47, 50]. La diminution du signal est cette fois significative comme le montre la Figure 47.

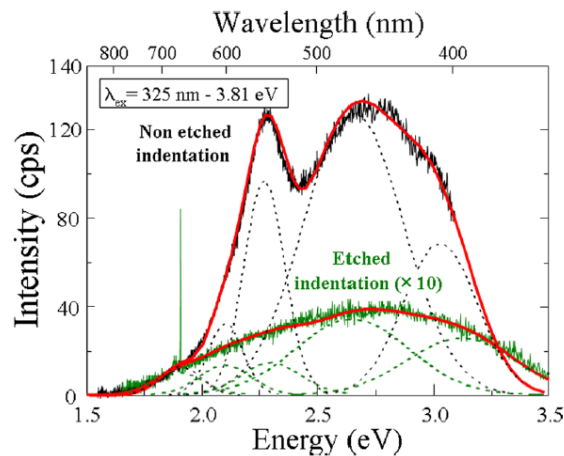


Figure 47: Spectres de luminescence obtenus sur une indentation non traitée et sur une indentation traitée chimiquement sur 6 μm. Le spectre de l'indentation traitée est multiplié par un facteur 10 pour pouvoir observer la décomposition en gaussiennes [50].

- [40] L. W. Hrubesh *et al.*, "Chemical etch effects on laser-induced surface damage growth in fused silica," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 2000, Proc. of SPIE* **4347**, 553-556 (2001)
- [41] P. E. Miller *et al.*, "Identification of laser damage precursors in fused silica," *Laser-induced Damage In Optical Materials: 2009, Proc. of SPIE* **7504**, 7504X (2009)
- [47] P. E. Miller *et al.*, "Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces," *Optics Letters* **35**(16), 2702-2704 (2010)
- [50] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, and V. Jubera, "Green luminescence in silica glass: A possible indicator of subsurface fracture," *Applied Physics Letters* **100**, 114103 (2012)
- [69] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, Q. Xu, and W. Yang, "Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique," *Pacific Rim Laser Damage 2015, Proc. of SPIE* **9532**, 953221 (2015)

3.2.3 Modification de la morphologie des rayures

L'érosion de la surface par une solution chimique modifie de fait la topographie de celle-ci. Les défauts de types rayures ou indentations qui s'y trouvent voient également leur morphologie évoluer. Les observations au microscope et les mesures de profils montrent que les rayures s'élargissent sous l'action du traitement chimique comme l'illustre la Figure 48.

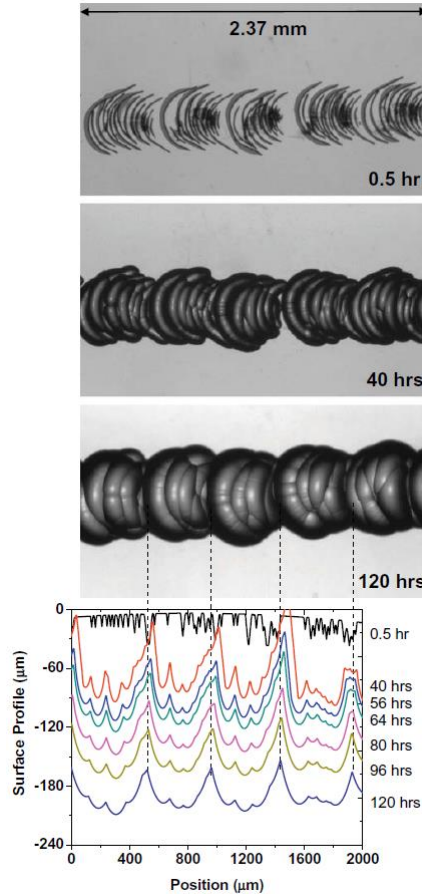


Figure 48 : Observations microscopiques et profils de rayures en coupe longitudinale réalisés après traitement chimique pour plusieurs durées de traitement [71].

A partir de ces observations, un modèle d'élargissement isotrope des rayures a été proposé [60, 71]. Cela signifie que la vitesse d'érosion est identique dans toutes les directions, ainsi l'élargissement d'une rayure serait égal à deux fois l'épaisseur érodée et la profondeur resterait inchangée, comme le montre la Figure 49. Ces mêmes études montrent que dans le cas de rayures proches, le traitement chimique les élargirait jusqu'à ce qu'elles se recouvrent.

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

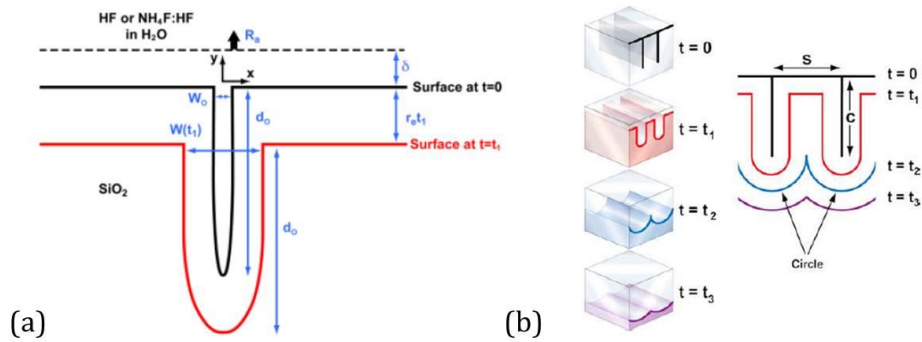


Figure 49 : (a) Schéma de principe de l'élargissement isotrope d'une rayure après traitement chimique [60] (b) Schéma décrivant l'évolution de la surface au cours de traitements chimiques successifs dans le cas de rayures proches [71].

3.3 Impacts sur les performances des composants optiques

Pour être ajoutée au procédé de fabrication des composants optiques, l'étape de traitement chimique post polissage doit améliorer les performances de tenue au flux en veillant à conserver les autres propriétés des composants. Ce paragraphe fait l'état des lieux des résultats de la littérature sur l'impact du traitement sur la tenue au flux des rayures, sur la rugosité et sur la planéité des optiques.

3.3.1 Impact sur la tenue au flux des rayures

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les rayures sont des zones faibles vis-à-vis de la tenue au flux car elles concentrent les polluants, les défauts structuraux et leur présence peut provoquer des surintensités dans le faisceau laser. Les effets du traitement chimique sur les polluants et sur la morphologie des rayures ont pour conséquence d'améliorer leur tenue au flux. L'étude la plus complète sur ce sujet est une étude du LLNL qui présente le seuil d'endommagement des rayures en fonction de leurs largeurs pour plusieurs traitements chimiques allant jusqu'à des épaisseurs érodées supérieures à $20\text{ }\mu\text{m}$ (Figure 50).

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/ NH_4F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

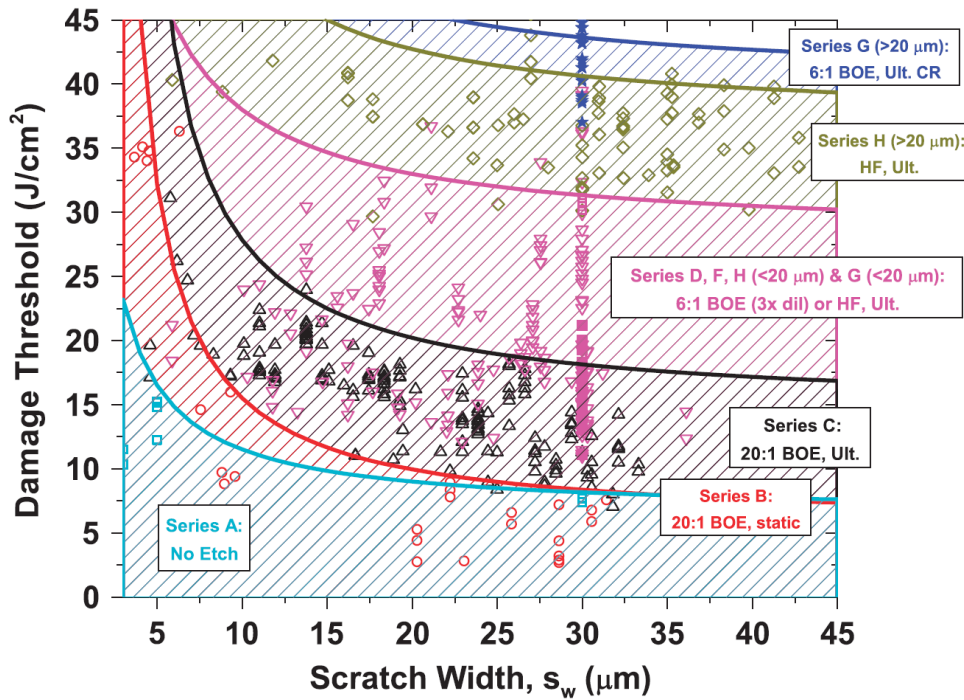


Figure 50: Evolution de la tenue au flux des rayures en fonction de leur largeur et du traitement chimique appliqué. Rayures en face de sortie, fluences à 355 nm et 3 ns [60].

Cette étude confirme la relation inversement proportionnelle entre tenue au flux et largeur des rayures mise en évidence en 1998 par Salleo *et al.* [43] et présentée dans ce manuscrit en Figure 39. La Figure 50 révèle également une amélioration de la tenue au flux grâce au traitement chimique d'autant plus importante que l'épaisseur érodée est grande. La comparaison des séries B et C montre que l'utilisation des ultrasons lors d'un traitement au BOE permet d'obtenir de meilleures performances. Ces ultrasons limitent la re-déposition en surface des précipités $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ qui s'avèrent être des précurseurs d'endommagement.

L'amélioration continue de la tenue au flux des rayures grâce au traitement chimique profond est expliquée par la modification de leur morphologie et par l'impact de celle-ci sur la propagation du champ électrique.

3.3.2 Impact sur la rugosité

L'amélioration de la tenue au flux des composants optiques et des rares rayures qui peuvent s'y trouver en surface est indispensable pour inclure ce traitement chimique dans le procédé de fabrication des composants, cependant il ne faut pas que le traitement dégrade les propriétés optiques et notamment la rugosité. En effet, une rugosité élevée provoque la diffusion du faisceau et donc une perte d'énergie par diffusion ce qui nuit au bon déroulement des expériences physiques au centre de la chambre.

L'évolution de la rugosité avec un traitement chimique est intimement liée à la rugosité initiale de la surface. Si celle-ci est élevée, comme sur une surface doucie, l'évolution de la rugosité va

[43] A. Salleo, F. Génin, J. Yoshiyama, C. Stolz, and M. R. Kozlowski, "Laser-induced damage of fused silica at 355nm initiated at scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 341–347 (1998)

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

suivre un schéma en trois temps avec une augmentation, un palier puis une diminution de la rugosité avec l'augmentation de l'épaisseur érodée par traitement chimique. Les mesures expérimentales de Xiao *et al.* [72] illustrent parfaitement ces trois phases d'évolution de la rugosité. Si la surface initiale est peu rugueuse, à l'image d'une surface polie, il est possible de conserver une faible rugosité après le traitement chimique [65, 73]. On peut schématiser l'action du traitement chimique sur une surface plane par la Figure 51. Il faut cependant s'assurer que le traitement est homogène. En effet, l'apparition de défauts tels que des trous peut dégrader fortement la rugosité [74].



Figure 51 : Schéma d'évolution de la rugosité d'une surface plane après un traitement chimique. Les cercles pointillés représentent l'effet d'un traitement chimique isotrope sur la surface polie représentée en bleu.

3.3.3 Impact sur la planéité

En plus de la rugosité, il est important de conserver la planéité des composants optiques pour conserver l'alignement du faisceau et la qualité de la tache focale. Pour que cet impact soit minimisé il faut que le traitement chimique soit le plus homogène possible, c'est-à-dire que l'enlèvement matière soit uniforme. Peu de publications traitent de l'impact du traitement chimique sur la surface d'onde des optiques.

4 Conclusion du chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté le Laser Mégajoule et le programme Simulation dans lequel il s'inscrit. Les énergies nécessaires à la réalisation des expériences de physique au centre de la chambre sont obtenues grâce à 176 faisceaux lasers dont nous avons détaillé l'architecture et les composants optiques qui les composent. Ces derniers doivent être d'excellente qualité et répondre à des spécifications strictes pour garantir la qualité du faisceau tout au long de son trajet jusqu'au centre de la chambre d'expériences. Toutes les étapes de fabrication impactent la qualité finale d'un composant, c'est pourquoi nous avons détaillé dans ce chapitre le procédé complet de fabrication des composants optiques en silice qui sont l'objet d'étude de cette thèse.

Malgré une qualité de fabrication optimale, les composants optiques des lasers de puissance sont soumis à l'endommagement laser. Ce phénomène conduit à la dégradation irréversible de la surface des composants optiques, diminue grandement leur durée de vie et augmente de fait le

-
- [65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)
 - [72] H. Xiao, H. Wang, G. Fu, and Z. Chen, "Surface roughness and morphology evolution of optical glass with micro-cracks during chemical etching," *Applied Optics* **56**(3), 702–711 (2017)
 - [73] X. Ye *et al.*, "Advanced mitigation process (AMP) for improving laser damage threshold of fused silica optics," *Scientific reports*, DOI:10:1038 (2016)
 - [74] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, "The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics," *Optical Manufacturing and Testing: 2015. Proc. of SPIE* **9575**, 95750P (2015)

coût d'exploitation du LMJ. Les mécanismes d'endommagement laser ont été développés dans le cas d'un faisceau laser en régime d'impulsion nanoseconde. On a montré que ce phénomène est généré par des précurseurs présents à la surface des composants optiques à l'issue de leur fabrication tels que la pollution liée à l'environnement, la pollution induite par le procédé de fabrication, les défauts structuraux intrinsèques à la silice et enfin les rayures surfaciques et sous surfaciques. Depuis de nombreuses années, les procédés de fabrication des composants optiques ont été optimisés dans le but de limiter la présence des précurseurs d'endommagement, notamment les polluants issus du polissage et les rayures.

C'est dans le cadre de ces travaux d'amélioration de la tenue au flux des composants optiques qu'a été développée la méthode de traitement chimique post polissage. Elle consiste à éroder de façon contrôlée la surface des composants optiques avec une solution chimique. Les travaux menés sur ce traitement chimique ont révélé que l'érosion sur des épaisseurs de quelques micromètres a pour effet d'améliorer nettement la tenue au flux des composants optiques, notamment en supprimant la pollution induite par polissage. Le traitement chimique mis en œuvre actuellement sur les composants optiques en silice du LMJ est appelé ALPP pour *Acidage Léger Post Poli*. Le qualificatif « léger » est associé à des traitements chimiques qui érodent la surface sur des épaisseurs inférieures à 2 μm . Grâce à cette étape de traitement chimique léger, les composants optiques en silice du LMJ résistent à des fluences de 14 J/cm² pour des impulsions dans l'UV à 351 nm et 3 ns. Cependant, les rares rayures restent des zones fragiles vis-à-vis de l'endommagement laser.

Des études récentes ont montré que lorsque l'épaisseur érodée est supérieure à une dizaine de micromètres, la tenue au flux des rayures est elle aussi améliorée. Un traitement chimique de ce type, dit « profond », pourrait avoir des effets simultanés sur chacun des précurseurs d'endommagement. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour objectif l'amélioration de la tenue au flux des composants optiques du LMJ par la mise en œuvre d'un traitement chimique profond, c'est-à-dire supérieur à 2 μm . Ces traitements chimiques sont étudiés plus particulièrement dans le but d'améliorer la tenue au flux des rayures, cependant les propriétés optiques et la tenue au flux laser de la surface ne doivent pas être dégradées. Cette étude des traitements chimiques profonds a donc été divisée en deux parties : l'une consacrée à l'impact de ces traitements sur la surface de silice polie en analysant l'évolution des propriétés optiques et de la tenue au flux de la surface ; l'autre consacrée à l'impact des traitements sur les rayures. Les résultats de ces deux parties seront présentés respectivement aux chapitres IV et V de ce manuscrit. L'ensemble de la démarche expérimentale mise en place pour ces études, la préparation des échantillons et le choix des paramètres des traitements chimiques seront développés dans le chapitre III.

En amont de ces études consacrées au traitement chimique profond, nous souhaitons nous assurer que le traitement chimique léger ALPP (érosion < 2 μm) supprime la pollution induite par polissage. En effet, les résultats de la littérature indiquent des profondeurs de pénétration des polluants variant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Une caractérisation approfondie de la pollution induite par polissage en surface des composants optiques en silice a donc été menée et la capacité d'un traitement chimique léger à la supprimer a été vérifiée. L'ensemble du chapitre II qui suit est consacré à cette étude de la pollution induite en surface par polissage.

Chapitre II

Caractérisation de la pollution inorganique induite en surface par polissage

L'étude menée et présentée dans ce chapitre a pour objet de caractériser finement la pollution induite par polissage avec plusieurs techniques de spectroscopie. Cette caractérisation vise à mieux connaître la nature, la profondeur de pénétration, la concentration et la dispersion de la contamination afin d'optimiser le traitement chimique post polissage qui a vocation à la supprimer. Ce chapitre se compose de quatre parties. Dans un premier temps nous établirons l'état de l'art sur la caractérisation de cette contamination, puis nous exposerons la démarche expérimentale mise en place pour la mesurer et confronter les techniques. La troisième partie sera consacrée aux résultats que nous avons obtenus. Finalement nous présenterons les effets d'un traitement chimique léger de type ALPP (2 μm) sur cette pollution, notamment au niveau d'une rayure. Les conclusions de ce chapitre apporteront des éléments de compréhension et d'analyse qui nous serviront à étayer les résultats obtenus avec un traitement chimique profond que nous présenterons dans les chapitres IV et V de ce manuscrit.

Chapitre II	60
Caractérisation de la pollution inorganique induite en surface par polissage	60
1 Etat de l'art sur la pollution induite par polissage	62
2 Démarche expérimentale.....	66
2.1 Préparation des échantillons	66
2.2 Caractérisation du fluide de polissage	66
2.3 Présentation des techniques d'analyse de surface	67
2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	67
2.3.2 Microsonde de Castaing (EPMA)	70
2.3.3 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	73
2.3.4 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	75
2.3.5 Couplage plasma induit par haute fréquence – Spectroscopie optique (ICP-OES)	77
3 Résultats de caractérisation de la pollution inorganique à l'interface	79
3.1 Analyse en surface et profils de pénétration en profondeur	79
3.2 Cartographie et analyse de l'homogénéité de la pollution	82
4 Effet d'un traitement chimique érodant 2 µm de surface	88
5 Conclusion du chapitre II	89

Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la contamination inorganique induite par le polissage des composants optiques en silice est identifiée depuis de nombreuses années comme précurseur d'endommagement laser en régime nanoseconde [30, 31]. La limitation ou la suppression de cette pollution est donc essentielle à l'amélioration de la tenue au flux des composants optiques. Plusieurs années de recherche ont permis d'optimiser les procédés de surfaçage et ainsi de limiter cette contamination de surface. Par la suite, ces recherches ont abouti à l'ajout de l'étape de traitement chimique post polissage qui érode la surface des composants et supprime donc la pollution qu'elle contient. Pour les composants optiques du Laser Mégajoule, le traitement chimique mis en œuvre actuellement est appelé ALPP (*Acidage Léger Post Polissage*) et consiste à éroder la surface de silice sur 2 μm par l'action d'une solution chimique à base d' HF et d' HNO_3 .

Pour s'assurer que ce traitement léger ALPP supprime la totalité de la pollution inorganique induite par polissage, il est nécessaire de connaître sa profondeur de pénétration. Des caractérisations de la pollution induite par polissage ont été retranscrites dans plusieurs publications ; cependant, les résultats diffèrent d'une étude à l'autre. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre a donc été de réaliser une caractérisation fine et complète de la pollution induite par polissage en surface pour la confronter aux résultats de la littérature.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons également évoqué le fait que le polissage peut être à l'origine de la création de rayures en surface des composants et que celles-ci sont les zones faibles des composants optiques vis-à-vis de l'endommagement laser. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour but d'améliorer la tenue au flux des composants optiques et portent donc une attention particulière aux rayures. L'étude présentée dans ce chapitre II a donc été élargie à l'analyse de la pollution au niveau des rayures pour apporter des éléments qui pourraient expliquer leur faible tenue au flux laser et envisager des solutions pour l'améliorer.

Ce chapitre II débute par une présentation des résultats de la littérature sur la pollution induite par polissage. Il se poursuit par la présentation de la démarche expérimentale mise en place pour analyser cette pollution sur nos échantillons ainsi que par la présentation des techniques de caractérisation utilisées. Les résultats présentés en troisième partie apportent des informations sur la profondeur de pénétration, la concentration et la dispersion de la pollution, à la fois en surface et au niveau des rayures de polissage. Finalement, nous terminons en caractérisant à nouveau cette pollution à l'issue d'un traitement chimique léger ALLP pour confirmer ou infirmer son efficacité à supprimer les contaminants.

1 Etat de l'art sur la pollution induite par polissage

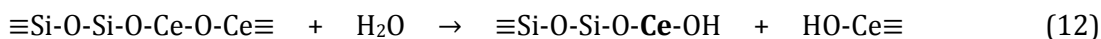
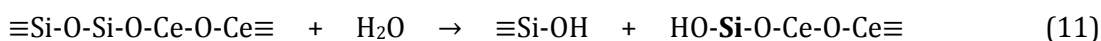
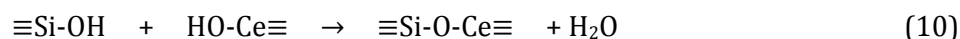
Le polissage est un procédé mécano-chimique qui mêle une érosion mécanique et une interaction chimique entre la surface et le fluide de polissage. Il est connu depuis de nombreuses années que cette interaction chimique entraîne une pollution de la surface de silice par des

[30] J. Neauport, P. Cormont, L. Lamaignere, C. Ambard, F. Pilon, and H. Bercegol, "Concerning the impact of polishing induced contamination of fused silica optics on the laser-induced damage density at 351 nm," *Optics Communications* **281**, 3802–3805 (2008)

[31] X. Gao, G. Feng, L. Zhai, and Z. Shouhuan, "Effect of subsurface impurities of fused silica on laser-induced damage probability," *Optical Engineering* **53**(2), 026101 (2014)

polluants contenus initialement dans les fluides de polissage [75]. Or, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, ces polluants peuvent absorber l'énergie d'un faisceau laser à 351 nm et être source d'endommagement. Ainsi, ils sont des éléments critiques pour la fabrication de composants optiques pour les lasers de puissance.

Les polluants couramment identifiés sont de type alcalin (sodium, magnésium, potassium, calcium) ou métallique (bore, aluminium, cérium, fer). Certains de ces éléments pénètrent en sub-surface par diffusion, à l'image du potassium ; d'autres comme le cérium pénètrent à la suite d'une réaction d'hydrolyse. En effet, au cours d'un polissage à base de cérium, couramment utilisé pour les composants optiques en silice, la présence de molécules Si-OH et Ce-OH entraîne une réaction de condensation et la création d'une molécule d'eau (équation (10)). L'érosion de la silice intervient dans un deuxième temps grâce à l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si qui permet l'évacuation d'un atome de silicium, identifié en gras dans l'équation (11). Cependant, la réaction d'hydrolyse peut également se produire au niveau de la liaison Ce-O-Ce et ainsi lier à la surface un atome de cérium, identifié en gras dans l'équation (12). Cette analyse menée par Suratwala *et al.* [25] des réactions chimiques mises en jeu lors du polissage explique à la fois l'érosion de la silice et la pénétration du cérium en surface.



La littérature sur le polissage des composants optiques en silice s'est concentrée sur la pénétration du cérium et du fer. Ces éléments sont majoritaires dans les fluides de polissage, notamment lorsque le polissage est de type MRF pour le fer, et leur grande capacité d'absorption les rend critiques vis-à-vis de l'endommagement laser [32]. Le Tableau 5 rassemble un ensemble des résultats extraits de la littérature. Le type de polissage, la méthode de mesure, la profondeur de pénétration et la concentration en polluants sont relevés pour chaque référence et celles-ci sont classées par ordre chronologique. Les concentrations sont exprimées en ppm, c'est-à-dire en µg/g. Des détails sur les principes de fonctionnement des techniques d'analyse seront apportés dans la partie 2.3 de ce chapitre.

[25] T. Suratwala *et al.*, "Chemistry and formation of the Beilby layer during polishing of fused silica glass," *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2395–2402 (2015)

[32] M. Kozlowski, J. Carr, I. Hutcheon, R. Torres, L. Sheehan, D. Camp and M. Yan, "Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces," *Laser-Induced damage in optical materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 365–375 (1998)

[75] H. Bach, "Analysis of surface layers," *Optical Surface Technology. Proc. of SPIE* **381**, 113–128 (1983)

Auteurs	Année	Procédé de polissage	Méthode de mesure	Eléments	Profondeur de pénétration	Concentration en surface (ppm)	Réf.
Kozlowski <i>et al.</i>	1998	Conventionnel au CeO ₂	SIMS	Ce, Fe	100 nm	20 à 50	[32]
Neauport <i>et al.</i>	2005	Conventionnel au CeO ₂	ICP-OES	Ce	6 µm	200	[33]
				Fe	5 µm	700	
Miller <i>et al.</i>	2009	Conventionnel au CeO ₂	SIMS	Ce	30 nm	1000	[41]
Liu <i>et al.</i>	2013	Conventionnel au CeO ₂	ToF-SIMS	Ce	35 nm	-	[68]
				Fe	10 nm	-	
Jiang <i>et al.</i>	2013	Conventionnel au CeO ₂	SIMS	Ce	25 nm	0.3	[70]
				Fe	100 nm	200	
Gao <i>et al.</i>	2014	Conventionnel au CeO ₂	ICP-OES	Ce	Quantification sur le 1 ^{er} µm	300 à 1500	[31]
				Fe	Quantification sur le 1 ^{er} µm	≈ 30	
Catrin <i>et al.</i>	2014	MRF avec CeO ₂	ICP-OES	Fe	7µm	10 000	[13]
				Ce	8 µm	6000	
Wang <i>et al.</i>	2014	Conventionnel au CeO ₂	Méthode Biologique	Ce	100 nm	80	[76]
		MRF avec CeO ₂			50 nm	40	
Suratwala <i>et al.</i>	2015	Conventionnel au CeO ₂	ToF-SIMS	Ce	50 nm	≈ 1000	[25]
Wang <i>et al.</i>	2015	Conventionnel au CeO ₂	SIMS	Ce, Fe	120-170 nm	-	[26]
		MRF avec CeO ₂		Ce, Fe	50 nm	-	
Wang <i>et al.</i>	2015	Conventionnel au CeO ₂	-	Ce	70 nm	-	[62]
				Fe	30 nm	-	
Ye <i>et al.</i>	2015	Conventionnel au CeO ₂	SIMS	Ce	40 nm	-	[69]

Tableau 5: Revue des résultats issus de publications traitant de la profondeur de pénétration et de la concentration des polluants (fer et cérium) issus du polissage à base de CeO₂ sur des surfaces en silice.

Cet état de l'art nous indique que la technique la plus couramment utilisée pour détecter la présence de polluants est la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Dès 1998, Kozlowski *et al.* [32] analysent avec cette technique la pollution induite par polissage et évaluent la profondeur de la couche polluée à une centaine de nanomètres. On note que la profondeur de pénétration des polluants peut également être mesurée avec d'autres méthodes. En 2014, Wang

et al. [76] utilisent une méthode biologique basée sur la capacité du cérium à inhiber l'activité d'enzymes. Les résultats obtenus avec cette méthode biologique montrent une pénétration des polluants sur une centaine de nanomètres sous la surface. La méthode ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*) a également été utilisée à plusieurs reprises [13, 31, 33] et a évalué l'épaisseur de la couche polluée à quelques micromètres. L'analyse de ce tableau révèle que l'ensemble des études menées jusqu'à aujourd'hui a apporté une multitude de résultats estimant l'épaisseur de la couche polluée entre quelques dizaines de nanomètres par les techniques SIMS et biologique et quelques micromètres par la technique ICP-OES.

Il a été montré que la profondeur de pénétration du cérium dépend des paramètres du procédé de polissage et notamment de la vitesse d'érosion. La pénétration du cérium est guidée par la vitesse relative de la réaction d'hydrolyse de la liaison Ce-O-Ce (équation (12)) par rapport à la vitesse de la réaction d'hydrolyse de la liaison Si-O-Si (équation (11)). L'augmentation de la vitesse d'érosion augmente la température de l'interface ce qui favorise l'hydrolyse de la liaison Ce-O-Ce et donc la pénétration du cérium en surface [25]. La différence des paramètres des procédés de polissage ne semble cependant pas suffisante pour expliquer en totalité la disparité des résultats observée dans le Tableau 5. Le deuxième facteur qui pourrait expliquer cela est la méthode de mesure. La sensibilité et la taille de la zone d'analyse de chaque technique pourraient faire varier le résultat, notamment si la pollution n'est pas homogène sur toute la surface.

La variété des profondeurs de pénétration relevées ne nous permet pas d'affirmer qu'un traitement chimique léger de type ALPP, c'est-à-dire l'abrasion d'une couche de 2 μm de surface

-
- [13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)
 - [25] T. Suratwala et al., "Chemistry and formation of the Beilby layer during polishing of fused silica glass," *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2395–2402 (2015)
 - [26] Z. Wang, L. Wang, W. Peng, Y. Cao, J. Yang, L. Tang, and S. Li, "Origin and distribution of redeposition layer in polished fused silica," *Optical Engineering* **54**(8), 085102 (2015)
 - [31] X. Gao, G. Feng, L. Zhai, and Z. Shouhuan, "Effect of subsurface impurities of fused silica on laser-induced damage probability," *Optical Engineering* **53**(2), 026101 (2014)
 - [32] M. Kozłowski, J. Carr, I. Hutcheon, R. Torres, L. Sheehan, D. Camp and M. Yan, "Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces," *Laser-Induced damage in optical materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 365–375 (1998)
 - [33] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, and J. C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm," *Optics Express* **13**(25), 10163–10171 (2005)
 - [41] P. E. Miller et al., "Identification of laser damage precursors in fused silica," *Laser-induced Damage In Optical Materials: 2009. Proc. of SPIE* **7504**, 7504X (2009)
 - [62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)
 - [68] H. Liu et al., "Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process," *Optical Materials* **36**(5), 855–860 (2014)
 - [69] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, Q. Xu, and W. Yang, "Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique," *Pacific Rim Laser Damage 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 953221 (2015)
 - [70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)
 - [76] Z. Wang, L. Wang, J. Yang, W. Peng, and H. Hu, "Detection of subsurface trace impurity in polished fused silica with biological method," *Optics Express* **22**, 21292–21301 (2014)

telle qu'elle est réalisée actuellement sur les composants optiques du LMJ, est suffisant pour supprimer la pollution induite par polissage. Nous avons donc mené l'étude qui fait l'objet de ce chapitre et dont l'objectif a été de caractériser finement et avec certitude l'état initial de l'extrême surface de silice après polissage. L'utilisation de multiples techniques de caractérisation a été essentielle pour évaluer la profondeur, la concentration et la distribution de la pollution puis discuter de la pertinence des résultats.

2 Démarche expérimentale

2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de silice (Corning Si 7980) utilisés pour cette étude sur la pollution induite par polissage étaient circulaires de diamètre 50 mm et d'épaisseur 5 mm. Ils ont tous été préparés selon le même protocole pour évaluer l'influence de la technique de mesure. Ils ont été polis par polissage MRF avec un fluide à base d'oxyde de cérium pour introduire une pollution en cérium et en fer. L'épaisseur retirée par polissage a été de 1 μm . La technique de polissage MRF a été présentée et illustrée dans la partie 1.4.2 du chapitre I (page 26).

Après polissage, les échantillons ont été nettoyés pendant 6 min dans un bain d'eau désionisée contenant un détergent (RBS50), chauffé à 50 °C et agité par ultrasons. Le rinçage a été effectué dans un bain d'eau désionisée pendant 6 min également puis les échantillons ont été placés à la verticale pour sécher.

2.2 Caractérisation du fluide de polissage

Préalablement à l'analyse élémentaire de la couche polluée en surface, nous avons caractérisé le fluide de polissage MRF utilisé sur nos échantillons. Il était question de connaître la nature et la taille des polluants susceptibles de pénétrer en surface au cours du polissage.

Le produit de polissage MRF se présente sous la forme d'une poudre à mélanger à de l'eau désionisée. La composition de cette poudre a été analysée par la technique ICP-OES qui a révélé que le fer et l'oxyde de cérium représentent plus de 90% de la composition du fluide.

Cette poudre a ensuite été caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET) avant et après sa mise en solution dans l'eau. Ces caractérisations ont été menées sur la plateforme PLACAMAT (CNRS – Université de Bordeaux – UMS 3626) située à Pessac en Gironde. Les images obtenues sur la poudre sont présentées sur la Figure 52. On observe deux types de particules. Les premières sont de taille presque micrométrique, circulaires et denses. Les autres sont de plus petite taille, de forme non définie et se regroupent en petits amas d'une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres. Nous ne les présentons pas ici, mais l'analyse des diagrammes de diffraction obtenus sur ces deux types de particules révèle que les particules rondes et noires sont constituées de fer et les autres d'oxyde de cérium.

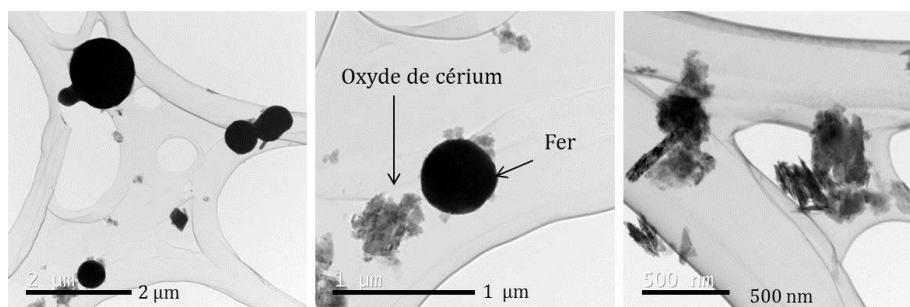


Figure 52: Observation en MET de la poudre de polissage MRF.

Après la mise en solution dans de l'eau désionisée, les particules de cérium s'agglomèrent autour des particules de fer comme l'illustre la Figure 53 ci-dessous.

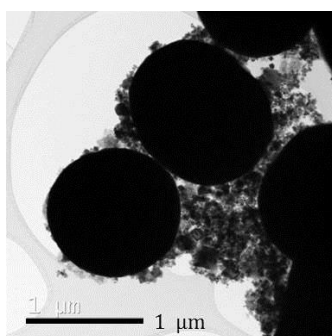


Figure 53: Observation en MET du fluide de polissage MRF, c'est-à-dire la poudre mise en suspension dans de l'eau désionisée.

2.3 Présentation des techniques d'analyse de surface

Plusieurs techniques de microscopie et spectroscopie ont été utilisées au cours de cette étude. La spectroscopie est l'étude des rayonnements émis, absorbés ou diffusés par une substance. En fonction du type d'excitation et du domaine de longueur d'onde du rayonnement émis, les résolutions latérales et en profondeur ainsi que la sensibilité de chaque technique de spectroscopie varient. L'utilisation de plusieurs techniques apporte des informations complémentaires qui permettent d'étayer et de confronter les résultats.

Pour chacune des techniques mises en place pour caractériser la pollution induite par polissage, nous détaillons son principe général de fonctionnement, ses caractéristiques de sensibilité et de résolution puis nous terminerons par décrire les conditions d'expérimentation spécifiques à notre étude.

2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, appelée MEB, est une technique capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Elle consiste à balayer la surface à l'aide d'un faisceau d'électrons et à analyser les électrons réémis par la surface. Il s'agit donc d'une technique d'imagerie qui s'appuie sur l'interaction électrons-matière. Lorsqu'une surface est bombardée par un faisceau d'électrons elle émet en retour des particules ou rayonnements tels que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X. La Figure 54 illustre les mécanismes d'émissions de chacune de ces particules ou rayonnement. L'analyse de ces éléments apporte différentes informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Pour l'imagerie MEB, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés sont analysés. Les analyses des photons X et des électrons Auger sont réalisées par d'autres techniques.

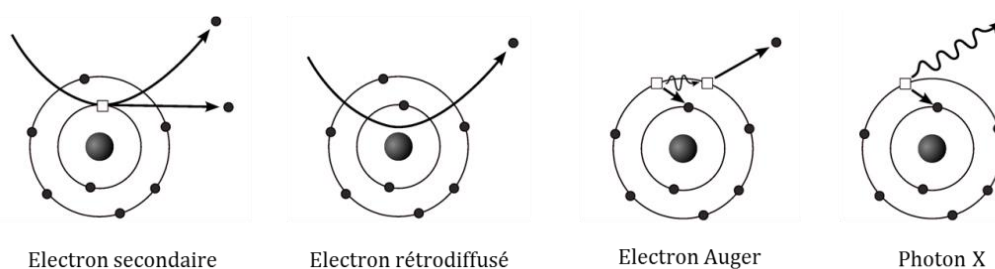


Figure 54: Mécanismes d'émission de particules ou rayonnement lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et la matière [77].

Un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron des couches externes des atomes de la surface provoquant ainsi l'éjection de cet électron, appelé alors électron secondaire. Les électrons secondaires sont de faible énergie (< 50 eV) et seuls les électrons émis par les atomes en surface réussissent à s'extraire de l'échantillon. Seuls les dix premiers nanomètres de la surface sont sondés et les électrons secondaires peuvent ne pas atteindre le détecteur s'ils sont confrontés à des variations de topographie. La microscopie MEB en mode SE (*Secondary Electron*) apporte donc des informations sur la topographie de la surface.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire d'excitation ayant subi des chocs quasi-élastiques avec les noyaux des atomes de la surface. Ces chocs diminuent légèrement leur énergie et les dévient. Leur énergie relativement élevée (jusqu'à 30 keV) leur permet de s'extraire de la surface depuis une plus grande profondeur que les électrons secondaires (10-100 nm). La déviation du trajet des électrons rétrodiffusés est fonction de la nature de l'atome rencontré (n° atomique Z). Les atomes lourds, au numéro atomique élevé, dévieront davantage la trajectoire des électrons pour les renvoyer vers le détecteur, ainsi les zones de la surface composées d'atomes lourds apparaîtront plus brillantes. L'analyse en mode BSE (*Back Scattered Electrons*) apporte donc des informations sur la composition chimique de la surface.

Les électrons Auger sont les moins énergétiques (quelques eV) et apportent des informations sur la nature chimique de l'extrême surface (quelques nm). Leur analyse nécessite un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie, on parle alors d'analyse AES (*Auger Electron Spectroscopy*). Nous ne détaillerons pas ici ce type d'analyse car nous ne l'avons pas utilisé pour l'étude de la pollution induite par polissage.

L'analyse du rayonnement X émis par une surface bombardée par un faisceau d'électrons primaires est traitée en détail dans la partie 2.3.2 de ce chapitre.

L'analyse conjointe des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir avec une même technique des informations sur la topographie et/ou la variation de composition chimique d'une surface. La résolution latérale d'une analyse MEB est de l'ordre du nanomètre. La résolution en profondeur dépend de la tension d'accélération des électrons primaires et de la nature des particules d'émission que l'on observe du fait de leur capacité à s'extraire de

[77] https://fr.wikipedia.org/wiki/fichier:interaction_elec_mat.png

l'échantillon. Les profondeurs d'analyse caractéristiques en microscopie électronique à balayage sont données par la Figure 55 pour chaque type de particule ou rayonnement émis.

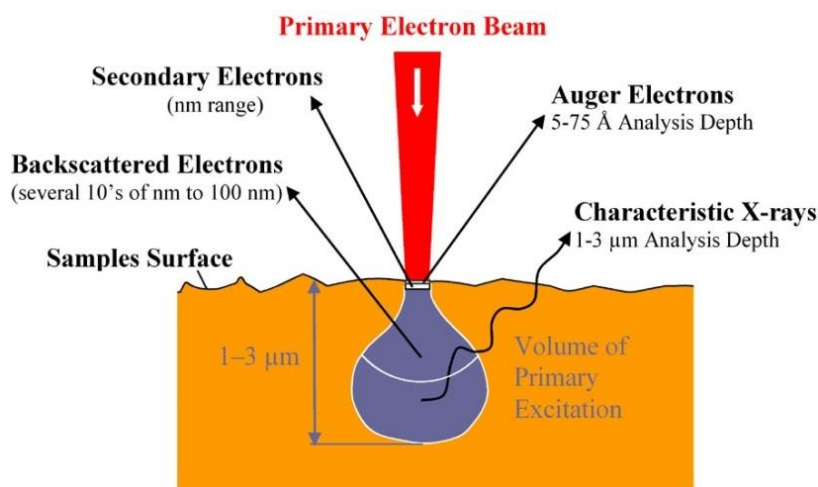


Figure 55: Profondeurs d'analyse caractéristiques des particules ou rayonnements émis par une surface sous l'action d'un faisceau primaire d'électrons [78].

Pour garantir la libre circulation des électrons, la microscopie électronique s'effectue sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ mbar). Les surfaces à caractériser doivent être conductrices pour évacuer les charges superficielles dues au faisceau d'électrons primaires. Un dépôt d'une couche métallique de quelques nanomètres d'épaisseur est ainsi essentiel sur les surfaces isolantes pour les rendre conductrices. La Figure 56 (a) schématise le principe de fonctionnement d'un MEB. On remarque que le balayage de la surface par le faisceau d'électrons primaires est assuré par un système de déflection synchronisé avec l'enregistrement et l'affichage du signal. La Figure 56 (b) illustre ce type d'appareil dont la taille moyenne lui permet d'être disposé sur une table.

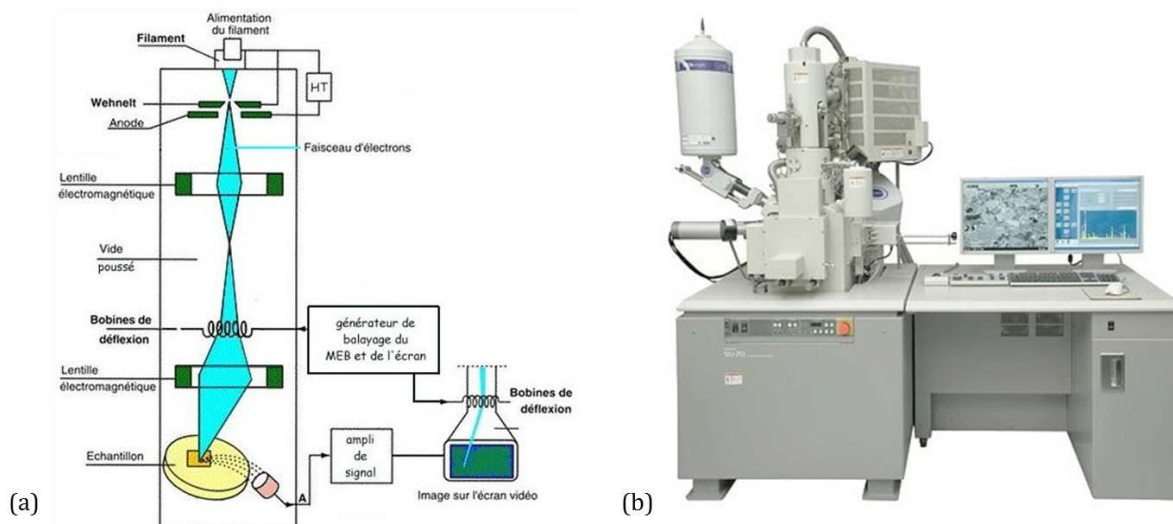


Figure 56 : Schéma de principe (a) et photographie (b) d'un microscope électronique à balayage [79, 80].

[78] <http://www.capcoat.be/auger-electron-spectroscopy-aes>

[79] http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage

[80] <https://sciencesanneehuit.wikispaces.com/microscope+a+balayage>

Paramètres d'expérience

Les images de microscopie MEB obtenues sur les échantillons polis MRF ont été réalisées sur la plateforme PLACAMAT (CNRS – Université de Bordeaux – UMS 3626) située à Pessac. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JSM 6700 du fabricant JEOL (Tokyo, Japon). L'échantillon a été métallisé avec une couche de 5 nm d'or et les images ont été obtenues en mode BSE, c'est-à-dire par l'analyse des électrons rétrodiffusés par la surface, avec une tension d'accélération des électrons primaires de 8 kV.

2.3.2 Microsonde de Castaing (EPMA)

La Figure 54 a montré que l'interaction laser/matière provoquait l'émission d'électrons mais également de photons X. La Microsonde de Castaing que nous présentons dans cette partie est une technique de microanalyse X c'est-à-dire qu'elle est fondée sur l'étude des rayonnements X émis par la surface lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons primaires. La microsonde de Castaing peut également être appelée par l'acronyme EPMA qui signifie *Electron Probe Micro-Analysis*.

L'impact d'un électron primaire de haute énergie peut ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation d'un électron des couches externes pour assurer le remplissage énergétique de la structure électronique se produit avec émission de rayons X (Figure 54). L'énergie des rayons X émis est caractéristique de la nature de l'atome et de la transition électronique à l'origine du rayonnement. La Figure 57 illustre la dénomination des raies caractéristiques d'émission en fonction des couches électroniques mises en jeu. L'analyse des rayons X émis par une surface apporte des informations quantitatives sur la composition chimique de cette surface.

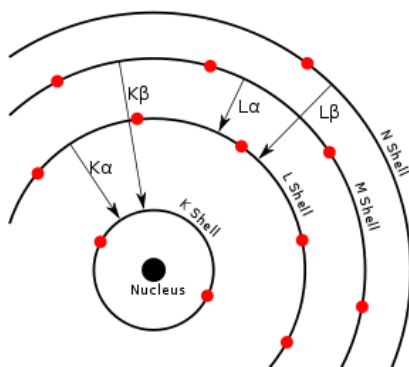


Figure 57: Illustration schématique des dénominations des premières raies caractéristiques d'émission X [81].

La détection et l'analyse des rayons X émis par la surface peuvent être menées de deux façons :

- Par dispersion en énergie, appelée analyse EDS (*Energie Dispersive Spectroscopy*),
- Par dispersion en longueur d'onde, appelée analyse WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*)

Les détecteurs EDS sont généralement installés sur les MEB en complément analytique. Le détecteur EDS est un semi-conducteur solide qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon X. Ce type d'analyse ne permet pas de détecter des éléments de numéro atomique inférieur à 6 car ils émettent des rayons X de trop basse énergie généralement

[81] https://fr.wikipedia.org/wiki/spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_x

absorbés par les autres atomes ou par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur. De plus, les détecteurs EDS ont une limite de détection de l'ordre de 1% atomique, ils sont donc mal adaptés à la recherche de traces. Cette faible sensibilité ne nous a pas permis de mener une analyse EDS pour l'étude de la pollution induite par polissage.

L'analyse WDS utilise un spectromètre dispersif en longueur d'onde constitué d'un monocristal qui permet de séparer les photons X par diffraction. Les appareils utilisant ce type de détecteurs sont appelés *Microsonde électronique* ou *Microsonde de Castaing* et peuvent être désignés par l'acronyme anglais *EPMA*. C'est ce type d'analyse que nous avons mené pour caractériser la pollution induite par polissage.

Le système complet du détecteur WDS, illustré Figure 58, comporte la source de rayons X (l'échantillon), le cristal diffractant et le détecteur de rayons X. Le rôle du cristal monochromateur est de filtrer le faisceau incident polychromatique de rayons X issus de l'échantillon pour en extraire un rayonnement caractéristique relatif à un élément donné de la cible. Ce filtrage est obtenu en diffractant les rayons X par une famille de plans cristallographiques d'un monocristal dont une face est taillée parallèlement à ces plans. Pour une distance inter réticulaire d et un angle d'incidence θ , seuls les rayonnements de longueur d'onde λ vérifiant la relation de Bragg, rappelée par l'équation (13), sont diffractés en direction du détecteur.

$$2.d.\sin\theta=n.\lambda \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} \lambda \text{ la longueur d'onde des rayons X} \\ n \text{ l'ordre de diffraction} \\ d \text{ la distance inter réticulaire du plan cristallin diffractant} \\ \theta \text{ l'angle de déviation des rayons} \end{array} \quad (13)$$

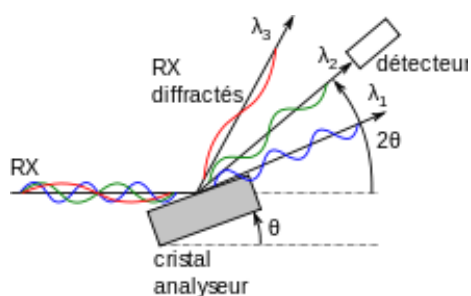


Figure 58: Principe de fonctionnement d'un détecteur WDS basé sur la diffraction de Bragg [82].

Chaque cristal ayant une distance inter réticulaire adaptée à une gamme de longueur d'onde caractéristique d'un nombre limité d'éléments, il est nécessaire de recourir à plusieurs cristaux. Les microsondes sont donc généralement équipées de trois ou quatre détecteurs WDS contenant chacun des cristaux différents pour pouvoir analyser simultanément une large gamme d'éléments. Les détecteurs qui collectent les rayons X sont généralement des compteurs proportionnels à flux gazeux. L'intensité mesurée est exprimée en coups ou en coups par seconde. C'est une unité arbitraire proportionnelle au nombre de photons qui traversent le détecteur.

[82] [https://fr.wikipedia.org/wiki/analyse dispersive en longueur d'onde](https://fr.wikipedia.org/wiki/analyse_dispersive_en_longueur_d%27onde)

La Figure 59(a) est le schéma de principe de la microsonde et la Figure 59(b) une photographie de l'appareil. Les détecteurs WDS de rayons X sont systématiquement couplés à des détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés pour obtenir un système d'imagerie et se déplacer aisément sur l'échantillon. Il existe également un système de balayage qui permet de cartographier la composition chimique d'une zone. A l'image du MEB, l'échantillon est placé sous ultravide au cours de l'analyse et doit être métallisé s'il est isolant. Tous les éléments à l'exception des trois premiers de la classification périodique (H, He, Li) sont détectables en microsonde de Castaing. La limite de détection est de quelques dizaines de ppm en masse pour les éléments légers ($Z < 14$) à quelques ppm pour les éléments lourds ($Z > 14$). Le nombre de photons X émis est proportionnel à la concentration en l'élément recherché ainsi l'analyse quantitative requiert un étalonnage préalable de l'intensité mesurée par le détecteur pour des concentrations connues de chaque élément. Comme illustré Figure 55, les rayons X émis par la surface proviennent d'un volume de l'ordre du μm^3 autour du point d'impact du faisceau incident d'électrons. L'analyse élémentaire et quantitative réalisée en microsonde est moyennée sur ce volume. Il est possible d'ajuster légèrement la profondeur de pénétration des électrons primaires en modifiant leur tension d'accélération. Il faut cependant veiller à conserver une énergie suffisante pour provoquer les transitions électroniques souhaitées et ainsi obtenir les raies que l'on cherche à analyser.

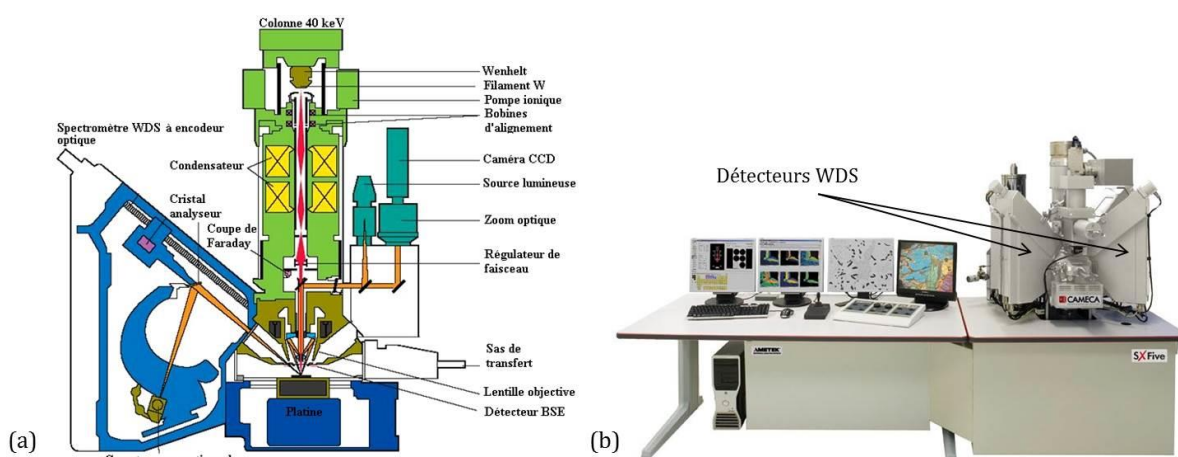


Figure 59 : Schéma de principe (a) et photographie (b) de la microsonde de Castaing [83, 84].

Paramètres d'expérience

L'analyse en microsonde de Castaing a été menée au Laboratoire Microstructure et Comportement (LMC) du centre CEA du Ripault à Tours avec un appareil de type CAMECA SX50 du fabricant Cameca (Gennevilliers, France). Cet appareil est équipé de quatre spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS). Deux types d'analyse ont été réalisés avec cet appareil : une analyse quantitative à la surface et des cartographies du fer et du cérium au niveau de la jonction entre la surface et le chanfrein de l'échantillon. Pour ces deux types d'analyse, la raie L_{α}

[83] https://www.fsg.ulaval.ca/recherche-et-innovation/equipement/?tx_tacticportailrecherche_inventaire%5bequipement%5d=52&tx_tacticportailrecherche_inventaire%5baction%5d=show&tx_tacticportailrecherche_inventaire%5bcontroller%5d=equipement&chash=88b877811ea599aa660d7aa7ebbf2d4

[84] <http://www.directindustry.fr/prod/cameca/product-29082-395050.html>

du cérium (4,84 keV) et K_{α} du fer (6,40 keV) ont été mesurées simultanément avec un cristal pentaerythriol pour le cérium et un cristal de fluorure de lithium (LiF) pour le fer.

Pour réaliser les cartographies, le faisceau d'électrons a été accéléré à 15 kV et défocalisé pour obtenir un diamètre de 5 μm en surface. Le temps de comptage était de 100 ms par point.

La profondeur caractéristique d'émission des rayons X étant d'un micromètre, l'analyse par microsonde d'échantillons structurés en couches minces est délicate. Les concentrations mesurées pour les éléments présents uniquement en extrême surface sont alors fortement sous évaluées car moyennées dans le volume total d'analyse. Pour ce cas de figure, il existe un mode d'analyse spécifique appelé *Thin Film Analysis* (TFA) [85]. La pollution induite par polissage étant une pollution de surface, c'est ce mode d'analyse que nous avons privilégié pour la quantification de la contamination. Avec ce mode d'analyse, l'échantillon n'est plus considéré comme homogène mais comme un substrat surmonté d'une couche mince de nature différente. Dans notre cas, nous avons considéré une fine couche de silice dopée au cérium déposée sur un substrat de silice pure. L'épaisseur de la couche et sa concentration sont deux paramètres variables, de fait deux mesures doivent être menées à deux tensions d'accélération différentes pour déterminer les valeurs réelles de ces paramètres. Les tensions d'accélération doivent être choisies de manière à avoir le meilleur compromis entre la sensibilité à la raie d'analyse et la profondeur de la couche étudiée. Dans notre cas, en estimant une couche de cérium de 60 nm de profondeur comme nous l'indique la bibliographie et sachant que nous mesurons la raie L_{α} du cérium (4,84 eV), nous avons sélectionné des tensions d'accélération de 8 kV et 15 kV. Une ligne de 1200 μm en surface a été analysée avec un faisceau défocalisé de 5 μm de diamètre en déplaçant la platine de 10 μm à chaque pas, soit 120 points de mesure. Le temps de comptage était de 10 min par point pour maximiser la sensibilité. Un étalon de verre très faiblement doté en cérium (étalon n°4965 d'Agar Scientific®, Stansted, Royaume Uni) a été mesuré dans les mêmes conditions. Pour chaque point de mesure, le ratio entre l'intensité du cérium mesurée sur l'échantillon (I_x) et celle mesurée sur l'étalon (I_{sdt}) dans les mêmes conditions de tension est appelé k-ratio. Pour chacune des deux tensions d'accélération sélectionnées, la moyenne des 120 valeurs de k-ratio a été calculée. A partir de ces deux valeurs moyennes obtenues expérimentalement, le logiciel d'analyse en couches minces détermine le couple théorique (épaisseur, concentration) qui correspond.

2.3.3 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La technique de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, plus généralement appelée par l'acronyme XPS pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, est basée sur l'effet photo-électrique c'est-à-dire l'éjection d'électrons suite à une absorption de photons de lumière comme illustré Figure 60. Dans le cas d'une analyse XPS, les photons sont apportés par un faisceau de rayons X focalisé sur la surface à analyser. Celle-ci émet alors des électrons dont l'énergie cinétique est mesurée par un spectromètre. Cette énergie cinétique correspond à l'énergie incidente des photons X diminuée de l'énergie de liaison nécessaire à l'arrachement de l'électron émis. Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome qui l'a émis, de son degré d'oxydation et de son environnement chimique. L'XPS est donc une technique capable de

[85] J. Pouchou, "X-ray microanalysis of thin surface films and coatings," *Mikrochimica Acta* **138**, 133–152 (2002)

caractériser les éléments présents en surface mais également leur environnement local (géométrie formée autour de l'atome central ou liaisons chimiques).

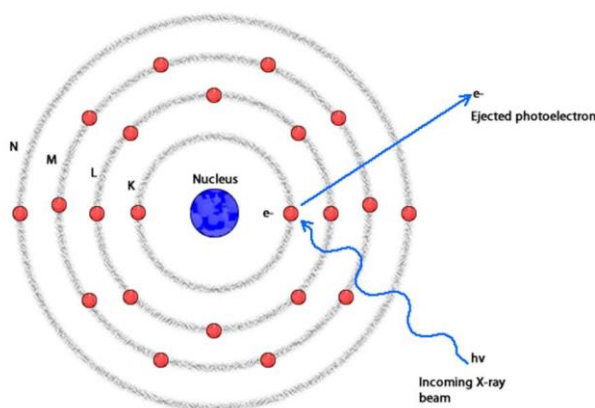


Figure 60: Emission d'un photoélectron suite à l'absorption de l'énergie d'un photon X [86].

L'analyseur hémisphérique représenté sur la Figure 61 est l'élément qui permet de mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Il est constitué de deux électrodes dont la différence de potentiel définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans l'intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur.

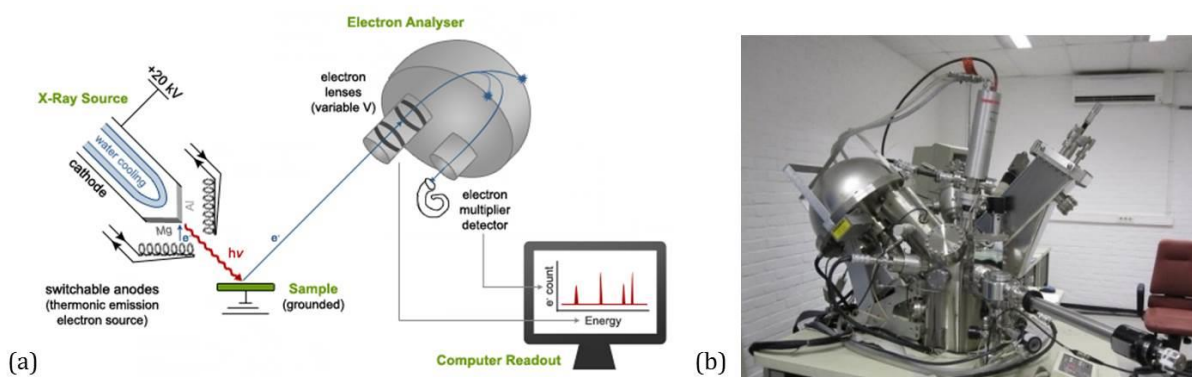


Figure 61 : Schéma de principe (a) et photographie (b) d'un XPS [87, 88]

L'analyse XPS se déroule sous ultravide pour assurer le déplacement des photoélectrons donc les échantillons doivent être sous forme solide. Les matériaux isolants se chargent positivement au cours d'une analyse XPS du fait de la perte d'électrons par photoémission. Il faut donc utiliser un canon à électrons pour compenser l'effet de charge et neutraliser la surface. Si on le souhaite, l'utilisation d'un canon d'abrasion (ions Ar⁺) permet de mesurer des profils de distribution en profondeur. Il y a dans ce cas alternance entre les cycles d'analyse et d'érosion et la technique devient destructrice.

Les zones d'analyse sont généralement grandes de plusieurs centaines de micromètres de côté pour récolter davantage de signal. L'atténuation de l'énergie des électrons par les couches superficielles les empêche de sortir du solide ainsi le signal XPS provient à 95% d'une épaisseur

[86] <https://wiki.utep.edu/pages/viewpage.action?pageid=51217144>

[87] <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/research.html>

[88] <http://chani.ulb.ac.be/equipments.php>

inférieure à 10 nm. Tous les éléments sont détectables par XPS à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium et la limite de détection est de 0,3 % atomique.

L'analyse des photoélectrons émis par la surface se fait en deux temps. Le balayage de la gamme énergétique complète permet l'analyse élémentaire globale de la surface analysée puis la réduction de la plage d'énergie permet d'affiner l'acquisition et d'obtenir des spectres haute résolution de l'élément sélectionné. La décomposition des pics des spectres haute résolution permet de mettre en évidence des formes chimiques différentes pour un même élément.

Pour mener une analyse quantitative, l'aire des pics ne peut pas être comparée car elle est fonction d'un facteur de sensibilité spécifique à chaque élément. Une analyse quantitative requiert donc un étalonnage à l'aide d'étalons externes pour corrélérer l'aire des pics de chaque élément à sa concentration.

Paramètres d'expérience

Les mesures XPS ont été menées sur la plateforme PLACAMAT (CNRS – Université de Bordeaux – UMS 3626) située à Pessac, sur un appareil K-ALPHA du fabricant Thermofisher Scientific (Waltham, MA, Etat Unis). La source de rayons X monochromatique Al $K\alpha_{1,2}$ (1486.6 eV) a été utilisée avec un spot de 400 μm de diamètre. Le temps de comptage par point été fixé à 300 ms et la compensation de charge électronique a été activée. La pression résiduelle dans la chambre était inférieure à 4.10^{-7} mbar. L'abrasion pour obtenir un profil en profondeur a été faite avec un faisceau d'ions Ar^+ de 500 eV et de 1 mm de diamètre.

2.3.4 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Ce type de spectroscopie est communément désigné par l'acronyme ToF-SIMS qui signifie *Time of Flight - Secondary Ions Mass Spectroscopy*. Cette technique consiste à bombarder une surface avec un faisceau d'ions. L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par la pulvérisation de la cible sous forme d'ions secondaires. La technique du SIMS est donc une méthode d'analyse destructrice. Son schéma de principe et la photographie d'un appareil sont présentés Figure 62. Les ions primaires sont accélérés à des tensions comprises entre une centaine de volts et quelques kV puis sont ralentis par collisions avec l'échantillon et s'implantent à la surface. Le volume d'interaction des ions primaires concerne uniquement les premières couches atomiques et les ions secondaires pulvérisés ne proviennent que des deux premières couches atomiques.

La détection et l'analyse des ions secondaires éjectés de la surface sont réalisées par spectrométrie de masse. Les spectromètres généralement utilisés sont des spectromètres à secteur magnétique ou des spectromètres à mesure de temps de vol. C'est ce type de détection, appelée ToF-SIMS pour Time of Flight-SIMS, que nous avons utilisé lors de l'étude de la pollution induite par polissage. Le principe est de mesurer le temps de vol des ions secondaires entre l'échantillon et le détecteur. Le faisceau d'ions primaires est pulsé ce qui permet une émission groupée des ions secondaires. Le temps de parcours de ces ions secondaires étant proportionnel à la racine carrée de leurs masses, la succession des arrivées sur le détecteur permet de les identifier. Pour assurer la propagation des faisceaux d'ions primaires et secondaires, l'ensemble de l'appareil est placé sous vide (10^{-5} Pa).

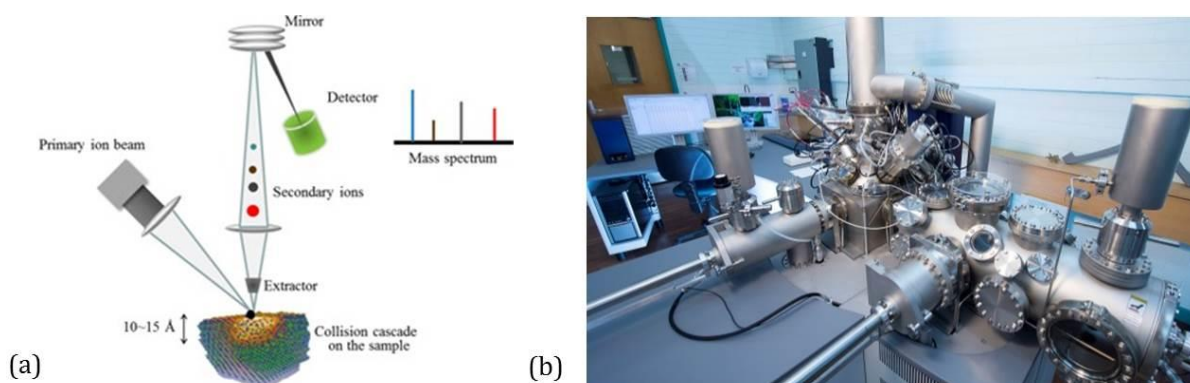


Figure 62 : Schéma de principe (a) et photographie (b) du ToF-SIMS [89, 90].

Le faisceau d'ions primaires balaye la surface pour obtenir une érosion homogène. Ce balayage définit l'aire irradiée. La collecte des ions secondaires est assurée sur une aire inférieure en dimensions pour éviter des effets de bord. Ces zones d'analyse sont généralement de tailles comprises entre $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Le balayage permet de réaliser des cartographies de répartition des espèces ioniques et l'utilisation d'un canon d'abrasion (Césium ou Oxygène) permet de mesurer des profils en profondeur.

Tous les éléments sont détectables en SIMS et la limite de détection est de quelques ppb seulement. Cette technique est également en capacité de déterminer la nature chimique des liaisons car l'énergie des ions libérés diffère en fonction de la liaison chimique initiale. Par exemple, deux sucres de même formule chimique mais de formule développée différente, comme le lactose et le saccharose, peuvent être différenciés.

La quantification en ToF-SIMS est délicate car elle réclame un étalonnage rigoureux. En effet, l'intensité de l'émission des ions secondaires est dépendante d'un grand nombre de facteurs comme par exemple l'intensité du courant d'ions primaires et le taux de pulvérisation de l'élément considéré. C'est également une technique qui est sensible aux effets de matrice car le rendement d'ionisation d'un élément varie selon l'environnement dans lequel il se trouve. Il n'est donc pas envisageable de comparer directement l'intensité des éléments entre eux pour établir une quantification relative ni même de comparer l'intensité d'un élément spécifique mesurée sur deux échantillons de matrices différentes.

Paramètres d'expérience

Les caractérisations ToF-SIMS de la pollution induite par polissage ont été menées par la société Biophy Research basée à Fuveau dans le département des Bouches-du-Rhône, sur un appareil TOFSIMS5 du fabricant IONTOF (Münster, Allemagne) avec un faisceau d'ions primaires Bi^+ à 25 keV. La taille de la zone d'analyse a été fixée à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les mesures n'ont pas été étalonnées, elles n'ont donc pas servi à la quantification de la pollution mais l'utilisation d'un faisceau d'abrasion à l'oxygène a permis d'obtenir les profils de pénétration en unités arbitraires.

[89] https://www.researchgate.net/figure/262813639_fig1_figure-1-scheme1-schematic-diagram-of-a-tof-sims-instrument

[90] <http://www.latrobe.edu.au/surface/capabilities/time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry>

2.3.5 Couplage plasma induit par haute fréquence – Spectroscopie optique (ICP-OES)

La technique ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy* en anglais, est la méthode utilisée historiquement au CEA pour mesurer la pollution induite par polissage. Cette technique est basée sur l'analyse par spectroscopie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. La Figure 63 présente un schéma de principe de cette technique et la photographie d'un appareil.

L'analyse est menée sur échantillon liquide pulvérisé dans un plasma. Le plasma d'argon est couramment utilisé en ICP et se forme par ionisation des atomes d'argon sous l'effet des collisions avec des électrons accélérés par un champ électrique haute fréquence. Ce plasma est généré dans une torche en quartz dans laquelle est introduit l'échantillon sous forme d'un aérosol liquide. La température élevée du plasma (6000 à 8000 K) va permettre de dissocier, atomiser, puis exciter les atomes de l'échantillon. L'association des différentes désexcitations d'un atome produit un ensemble de raies d'émission, c'est-à-dire un spectre, spécifique de l'élément chimique. L'ensemble des raies d'émission du plasma caractérise les espèces présentes dans l'échantillon.

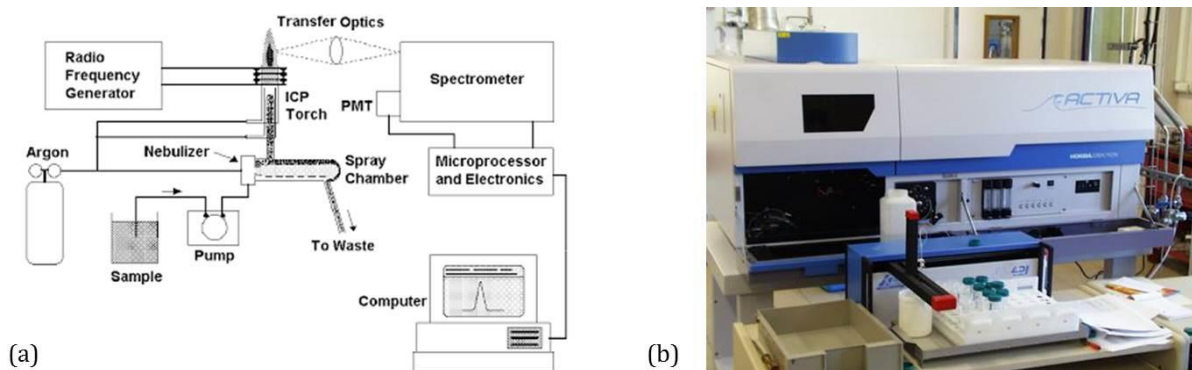


Figure 63: Principe de fonctionnement (a) et photographie (b) d'un ICP-OES [91].

Dans le cas d'un ICP-OES, les raies d'émission du plasma sont analysées par un spectromètre optique composé d'un réseau de diffraction et d'un détecteur (Figure 64). Après séparation par le réseau, les photons parviennent au détecteur où ils sont convertis en courant électrique. Le détecteur est généralement un tube photomultiplicateur. Dans le cas d'un plasma du type ICP, le domaine de longueur d'onde couvert par les spectromètres et les détecteurs s'étend de 160 nm à 770 nm. L'intensité du courant créé dans le détecteur est proportionnelle au nombre de photons collectés. L'étalonnage consiste donc à mesurer pour chaque élément l'intensité produite par des solutions étalons de concentrations connues.

[91] <http://analyticalprofessional.blogspot.fr/2013/06/inductive-coupled-plasma-optical.html>

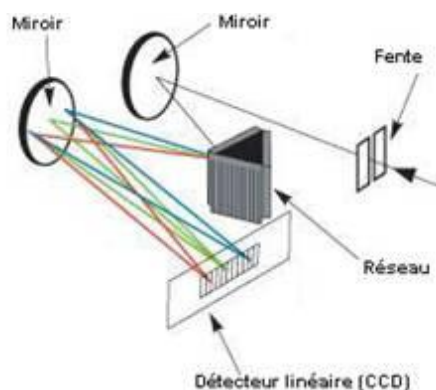


Figure 64 : Schéma de principe d'un spectromètre optique [92].

Tous les éléments peuvent être détectés par ICP-OES à l'exception du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène. Les limites de détection dépendent de l'élément et sont comprises entre 0,01 et 20 $\mu\text{g/L}$ mais généralement de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Cette technique ne souffre pas d'effet de matrice grâce à l'atomisation complète de l'échantillon dans le plasma cependant un grand nombre d'espèces différentes dans l'échantillon et de fortes concentrations peuvent conduire à une complexification du spectre à cause du nombre très important de raies et des interférences peuvent alors survenir.

Paramètres d'expérience

Pour l'étude de la pollution induite par polissage, la surface de l'échantillon en silice est dissoute dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF). L'échantillon est posé sur des plots en téflon puis la solution est injectée par-dessous ainsi l'acide dissout la surface de silice et la pollution qu'elle contient. La solution acide est alors prélevée puis injectée dans l'ICP-OES pour en analyser la composition et quantifier les espèces présentes. Les longueurs d'onde utilisées pour le fer et le cérium sont listées dans le Tableau 6 ci-dessous.

Cérium	395,254 nm	413,380 nm	413,765 nm
Fer	259,940 nm	238,204 nm	

Tableau 6: Longueurs d'onde des raies d'émission du cérium et du fer en ICP-OES.

Si l'opération de dissolution de la surface dans une solution acide est répétée, il est possible d'établir un profil en profondeur de la contamination de surface. La résolution en profondeur du profil dépend de l'épaisseur de la couche de silice dissoute. Celle-ci est mesurée par différence de masse avant et après l'érosion chimique. La publication de Neauport *et al.* [33] illustre cette technique d'analyse et la préparation des échantillons liquides. Les préparations des solutions et l'analyse par ICP-OES se sont déroulées au Laboratoire d'Expertises Chimiques et Physico-Chimiques (LECP) du CEA le Ripault à Tours.

Deux autres techniques de caractérisation ont été testées pour analyser la pollution inorganique induite par polissage mais n'ont malheureusement pas fourni de résultats concluants et ne seront donc pas détaillées dans ce manuscrit. La plateforme PAMAL, au sein de l'Institut

[92] <http://spectrometreafibre.com/>

[33] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, and J.C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm," *Optics Express* **13**(25), 10163–10171 (2005)

pluridisciplinaire de recherche sur l'environnement et les matériaux (IPREM - UMR CNRS 5254) situé à Pau, nous a permis de réaliser des essais avec la technique LA-ICP-MS (*Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*). La plateforme PLACAMAT située à Pessac nous a permis de tester la technique GDOES (*Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy*) qui semblait adaptée à la caractérisation de profil en profondeur [93]; malheureusement l'incertitude sur la profondeur érodée sur nos échantillons est restée grande ce qui ne nous a pas permis de conclure avec cette technique GDOES sur la profondeur de pénétration des polluants.

3 Résultats de caractérisation de la pollution inorganique à l'interface

La diversité des techniques que nous venons de présenter a permis d'obtenir un ensemble cohérent de résultats et une caractérisation détaillée de la pollution inorganique induite en surface par polissage. A chaque manipulation, nous avons cherché à identifier et quantifier le fer et le cérium. Les résultats que nous présentons dans cette partie se focalisent dans un premier temps sur l'analyse de la pollution en surface par la réalisation de profils en profondeur puis ces résultats nous mèneront vers l'étude de l'homogénéité de la pollution au niveau des rayures et des chanfreins.

3.1 Analyse en surface et profils de pénétration en profondeur

Les profils de pénétration des polluants en surface ont été mesurés par quatre techniques différentes : le SIMS, l'XPS, la microsonde de Castaing et l'ICP-OES couplée à une érosion chimique. Les profils de pénétration du cérium et du fer obtenus par SIMS sur trois points de la surface sont présentés Figure 65.

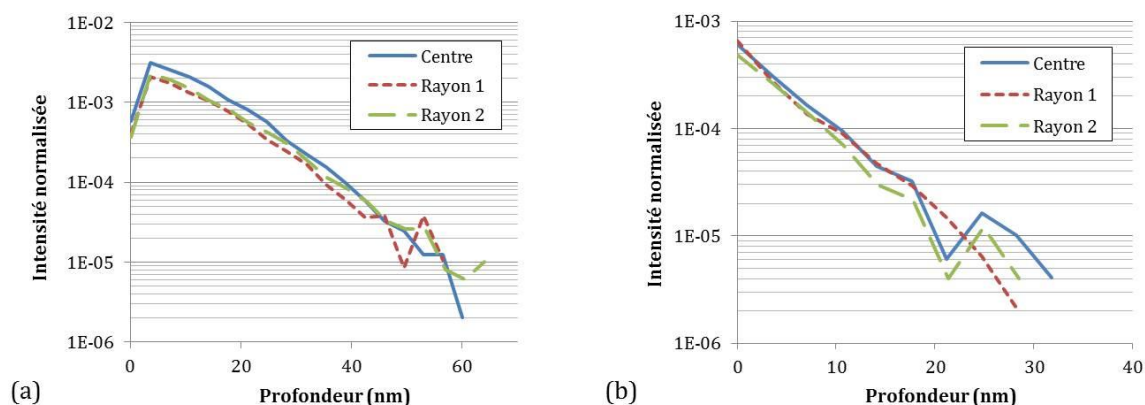


Figure 65: Profils de pénétration du cérium (a) et du fer (b) obtenus par SIMS en différents points à la surface d'un échantillon de silice poli par polissage MRF avec un fluide à base d'oxyde de cérium.

Le SIMS nous indique que le cérium pénètre jusqu'à 60 nm sous la surface alors que le fer disparaît après 30 nm. En partie 2.2 de ce chapitre, la caractérisation du fluide de polissage a révélé que les particules de fer sont cinq fois plus grosses que celles de cérium. De plus, l'interaction chimique entre la surface de silice et le fluide de polissage met en jeu

[93] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. Thompson, "Radiofrequency GDOES: a powerful technique for depth profiling analysis of thin films," *Surface and Interface Analysis* **35**, 564–574 (2003)

essentiellement les atomes de cérium. Ces deux indications pourraient expliquer la différence de profondeur de pénétration entre les deux éléments. Il semble également sur la Figure 65 que les trois profils de chaque élément se superposent ce qui suppose que la pollution est homogène sur la surface. Cette dispersion de la pollution sera analysée en détail dans la suite de ce chapitre.

La technique XPS n'a pas permis de détecter le fer car sa faible concentration l'a placé en deçà des limites de détection de la technique. Nous nous sommes donc concentrés sur le profil de pénétration du cérium. La Figure 66 (a) est le spectre haute résolution du cérium obtenu en surface après polissage MRF. L'utilisation d'un canon d'abrasion a permis d'obtenir le profil en profondeur du cérium présenté sur la Figure 66 (b).

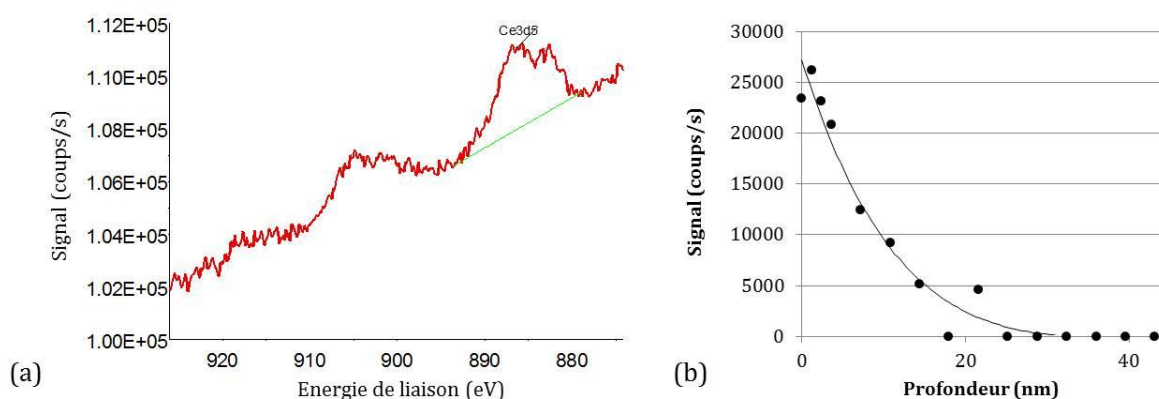


Figure 66 : Mesures XPS obtenues sur un échantillon de silice polie par MRF : (a) Spectre XPS haute résolution du cérium Ce3d, (b) Profil en profondeur du signal du cérium Ce3d.

L'intensité du signal obtenu sur le spectre haute résolution du cérium est très faible ce qui révèle une faible concentration en cérium. Cette faible intensité du signal ne nous a pas permis d'estimer la concentration du cérium en % atomique c'est pourquoi le profil de pénétration est représenté en coups/s et que cette analyse XPS n'est pas quantitative. La faible intensité du signal du cérium ne nous a pas permis non plus d'analyser son degré d'oxydation. A partir de 20 nm de profondeur le signal n'est plus significatif car il oscille entre 0 et 5000 coups/s. La profondeur de pénétration du cérium obtenue par XPS est donc 3 fois inférieure à la profondeur mesurée par SIMS. Cela peut être expliqué par la faible sensibilité de l'XPS aux faibles concentrations. En analyse XPS, le niveau du bruit a été atteint en divisant le maximum d'intensité par 5 alors que le niveau du bruit en SIMS est atteint en divisant le maximum d'intensité par 200. Cependant, la décroissance du signal est exponentielle et le maximum d'intensité est divisé par 5 à 20 nm de profondeur avec les deux techniques d'analyse.

La troisième technique utilisée est la microsonde de Castaing. L'analyse quantitative a été menée dans un premier temps sur la totalité du volume excité par le faisceau d'électron. Nous avons évalué la concentration en fer et en cérium pour différentes tensions d'accélération. Les résultats sont résumés dans le Tableau 7 ci-après. La profondeur de pénétration des électrons est d'autant plus grande que leur tension d'accélération est élevée. A 15 kV, la profondeur de pénétration représente environ 1 μm et augmente à 5 μm lorsque la tension d'accélération est de 25 kV. La profondeur de pénétration du faisceau d'électrons n'a pas été évaluée précisément à 20 kV mais est comprise entre 1 et 5 μm .

Tension d'accélération	15 kV	20 kV	25 kV
Profondeur analysée	1 μm	1 < P < 5 μm	5 μm
Quantification du cérium	59 ppm	36 ppm	18 ppm
Quantification du fer	14 ppm	10 ppm	2 ppm

Tableau 7 : Concentrations en fer et cérium mesurées par microsonde de Castaing sur une surface de silice polie par MRF pour différentes tensions d'accélération. La profondeur d'analyse augmente avec la tension d'accélération et la quantification est moyennée sur l'ensemble du volume analysé.

La décroissance de concentration avec l'augmentation de la tension d'accélération du faisceau d'électrons est caractéristique d'une pollution en surface car une même quantité de polluants est moyennée sur un volume croissant. C'est pour cette raison que nous avons choisi le mode d'analyse en couche mince (TFA). Les conditions expérimentales liées à cette analyse quantitative ont été détaillées en partie 2.3.2 de ce chapitre (page 70). Cette analyse quantitative s'est concentrée sur le cérium car le signal du fer était trop faible. Les valeurs moyennes expérimentales du k-ratio du cérium (I_x/I_{std}) obtenues à 8 kV et 15 kV à partir des 120 points de mesure sont représentées en rouge sur la Figure 67. Sur cette même figure, la courbe noire est la courbe théorique du k-ratio en fonction de la tension d'accélération pour une couche aux caractéristiques données (épaisseur et concentration). Le logiciel d'analyse en couche mince a déterminé les paramètres optimaux d'épaisseur et de concentration qui coïncident avec les valeurs expérimentales mesurées sur notre échantillon. La correspondance est obtenue pour une couche polluée en cérium de 50 nm de profondeur et contenant 1200 ppm de cérium.

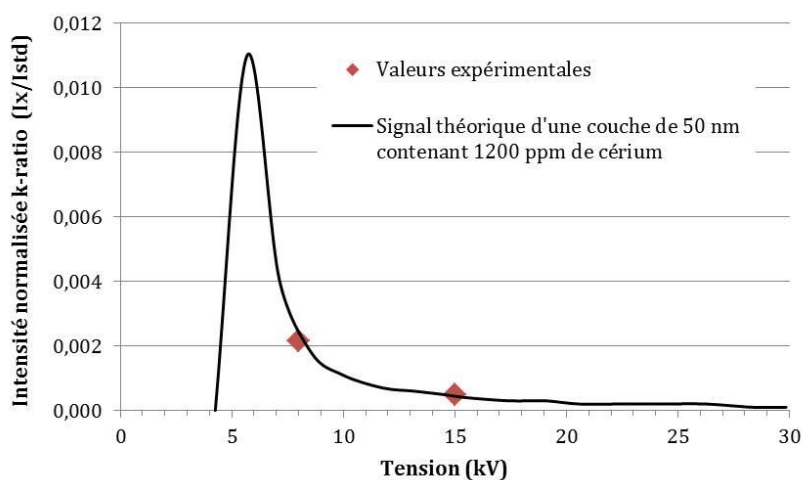


Figure 67: Analyse quantitative du cérium par microsonde de Castaing avec le mode d'analyse en couches minces (TFA). La courbe noire correspond à la courbe théorique du couple [épaisseur, concentration] qui correspond au mieux aux valeurs expérimentales obtenues à 8 kV et 15 kV sur un échantillon de silice polie par MRF.

Les trois méthodes SIMS, XPS et microsonde de Castaing semblent confirmer que la pollution est contenue dans une couche en surface de l'ordre de 50 nm de profondeur, cependant ces mesures ont été menées sur des zones de quelques centaines de μm^2 seulement. Pour prendre en compte la totalité de la surface de l'échantillon, nous avons mené l'analyse de la pollution induite par polissage MRF avec la technique ICP-OES, présentée en détail en partie 2.3.5 (page 77). Les résultats des mesures de concentration en cérium obtenues pour chaque tranche dissoute ont été exprimés sous forme de courbe sur la Figure 68.

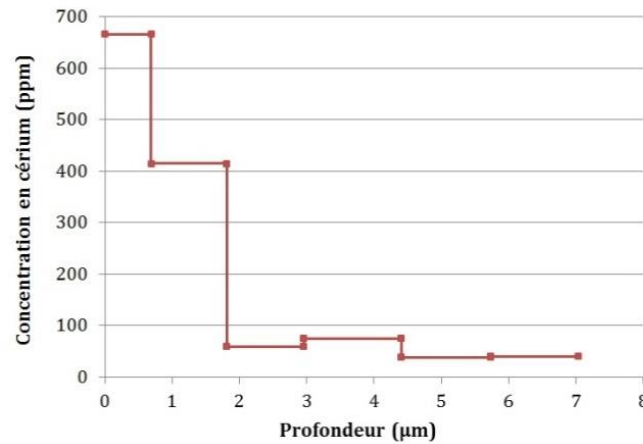


Figure 68: Profil de pénétration du cérium mesuré par la technique ICP-OES couplée à une érosion chimique sur un échantillon de silice polie par MRF.

Comme précédemment observé par Catrin *et al.* [13] et Néauport *et al.* [33], la profondeur de pénétration du cérium mesurée avec cette technique est de quelques micromètres. Il est connu que différents procédés de polissage peuvent induire une pollution différente [25], cependant les échantillons mesurés pour cette étude ont tous été polis avec les mêmes paramètres de polissage MRF, donc les résultats des différentes techniques de mesures devraient concorder.

Nous faisons l'hypothèse que ce large écart entre les résultats obtenus par ICP-OES et ceux obtenus avec les autres techniques de caractérisation est dû à l'hétérogénéité de la pollution. Nous pouvons supposer que celle-ci se répartit sous forme d'amas à la surface comme le propose Liao *et al.* [24] ou bien se concentre dans les rayures ou sur les chanfreins. Pour étudier ces différentes hypothèses, nous avons établi des cartographies de la pollution ainsi que des profils en profondeur sur chacune des zones citées.

3.2 Cartographie et analyse de l'homogénéité de la pollution

En 2014, Liao *et al.* [24] mettent en évidence la présence d'amas de cérium en surface en utilisant la microscopie MEB en mode BSE. Nous avons appliqué la même technique pour appréhender l'homogénéité de la pollution sur la surface polie par MRF. La Figure 69 compare l'image MEB que nous avons obtenue à celle issue de la publication. Nos observations n'ont pas révélé la présence d'amas de cérium en surface de nos échantillons polis. La composition chimique de la surface semble uniforme. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Suratawala *et al.* [25] qui n'avaient pas non plus observé d'amas de pollution en surface.

[13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)

[24] D. Liao, X. Chen, C. Tang, R. Xie, and Z. Zhang, "Characteristics of hydrolyzed layer and contamination on fused silica induced during polishing," *Ceramics International* **40**, 4479–4483 (2014)

[25] T. Suratwala *et al.*, "Chemistry and formation of the Beilby layer during polishing of fused silica glass," *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2395–2402 (2015)

[33] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, and J.C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm," *Optics Express* **13**(25), 10163–10171 (2005)

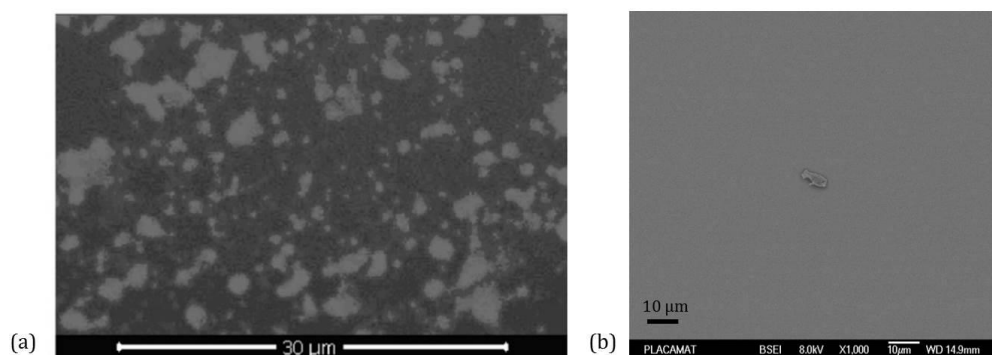


Figure 69: Cartographies chimiques de surfaces polies obtenues par imagerie MEB en mode BSE (a) Cartographie chimique obtenue par Liao *et al.* [24] qui révèle des amas de cérium (b) Cartographie obtenue dans le cadre de cette thèse sur échantillon poli MRF. La surface est uniforme, la particule au centre de l'image est une poussière.

Nous avons ensuite évalué l'homogénéité de la pollution autour des rayures. En effet, comme nous l'avons évoqué lors du premier chapitre, les rayures générées en surface lors du polissage pourraient concentrer la pollution issue des fluides de polissage. Cette hypothèse a souvent été avancée dans les publications mais n'a pas été démontrée. Pour cela nous avons réalisé une cartographie en SIMS du cérium et du fer sur une rayure polie par MRF. Cette rayure large de 40 µm après le polissage MRF était présente sur la surface de l'échantillon avant le polissage. La Figure 70 rassemble l'observation au microscope de la rayure et les cartographies du fer et du cérium correspondantes à cette zone.

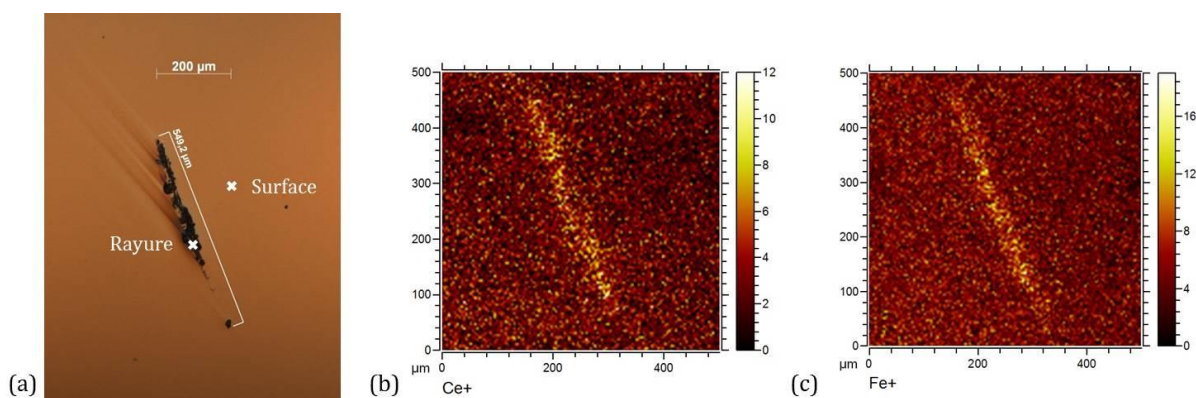


Figure 70: (a) Observation au microscope optique de la rayure après polissage MRF. Cartographies obtenues par SIMS de la pollution en cérium (b) et fer (c) au niveau de cette rayure.

Les cartographies des polluants illustrent nettement une surconcentration au niveau de la rayure. Pour compléter cette observation, nous avons réalisé les profils de pénétration du fer et du cérium dans la rayure et à proximité. La position des deux zones ablatées, appelées « rayure » et « surface », sont repérées sur la Figure 70 (a) et les profils correspondants en fer et cérium sont illustrés Figure 71.

[24] D. Liao, X. Chen, C. Tang, R. Xie, and Z. Zhang, "Characteristics of hydrolyzed layer and contamination on fused silica induced during polishing," *Ceramics International* **40**, 4479–4483 (2014)

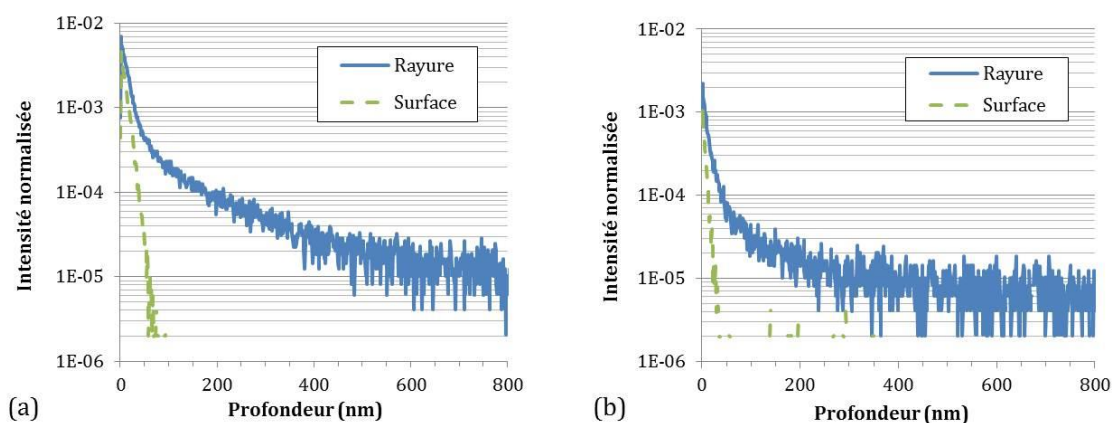


Figure 71: Profils de pénétration en profondeur du cérium (a) et du fer (b) après polissage MRF mesurés dans une rayure et sur la surface à proximité.

Les profils de pénétration de la pollution en surface à proximité de la rayure révèlent des profondeurs de contamination similaires à celles mesurées en surface dans la partie 3.1, c'est-à-dire environ 60 nm pour le cérium et 30 nm pour le fer. La Figure 71 montre également que la pollution en fer et en cérium pénètre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres de profondeur dans la rayure. On peut conclure que les polluants issus des produits de polissage se concentrent au niveau des rayures et y pénètrent plus profondément que sur la surface sans défaut.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le polissage MRF ne crée que peu de rayures en surface [13]. Le polissage conventionnel réalisé sur des machines planétaires en amont du polissage MRF génère parfois des rayures cependant, ces défauts restent rares et ne peuvent donc pas à eux seuls expliquer les résultats ICP-OES qui montrent une pollution présente sur plusieurs micromètres de profondeur (Figure 68). Lors de l'érosion chimique préalable à l'analyse ICP-OES, les échantillons sont posés sur des socles en téflon et la solution chimique injectée sous la pièce. Lors de cette étape, la solution recouvre légèrement les chanfreins de l'échantillon et en dissout une partie. Nous avons donc suspecté une pollution concentrée dans les chanfreins qui pourrait être responsable des résultats obtenus avec la technique de l'ICP-OES couplée à l'érosion chimique.

Pour étudier la répartition de la pollution au niveau des chanfreins, nous avons cartographié la zone de jonction entre la surface et le début du chanfrein. Les cartographies du fer et du cérium présentées Figure 72 ont été réalisées par microsonde de Castaing en suivant les paramètres détaillés en partie 2.3.2.

[13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)

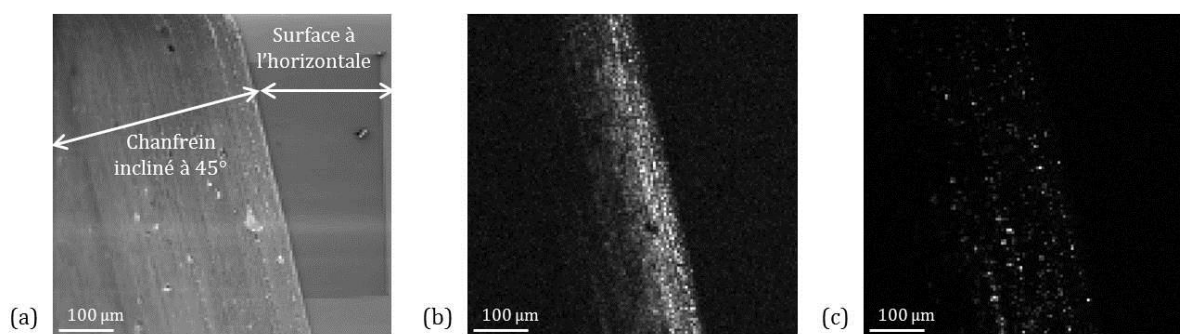


Figure 72: Cartographies des polluants obtenues par microsonde de Castaing à la jonction entre la surface et le chanfrein : (a) Observation au MEB de la zone analysée (b) signal du cérium (c) signal du fer.

Ces cartographies révèlent une surconcentration en fer et en cérium au niveau des chanfreins. Le fer apparaît sous forme de particules alors que le cérium semble réparti de manière plus homogène. Le signal du cérium diminue sur la gauche de la zone d'analyse probablement à cause de l'inclinaison de 45° entre le chanfrein et le faisceau d'électrons, ce qui ne correspond pas à des conditions optimales de mesure.

Une analyse SIMS de ces polluants au niveau des chanfreins a permis d'évaluer leur profondeur de pénétration et d'étudier leur homogénéité sur la surface du chanfrein. Trois points identifiés sur la Figure 73 ont été sélectionnés pour cette analyse SIMS sur les chanfreins : près de la surface, au milieu du chanfrein et près de la tranche de l'échantillon.

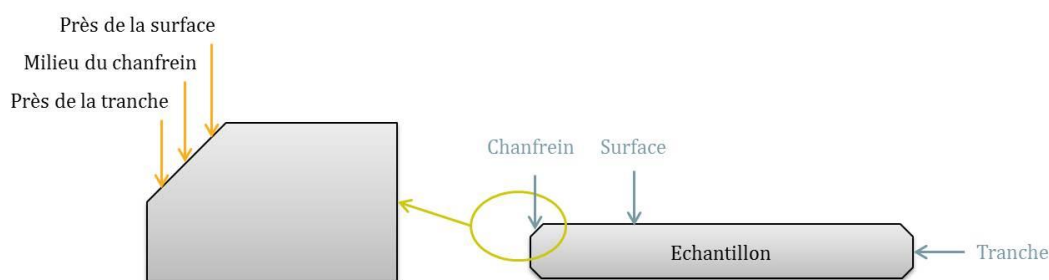


Figure 73 : Représentation schématique d'un échantillon et agrandissement au niveau du chanfrein pour visualiser les trois zones analysées par SIMS.

Les profils de pénétration du fer et du cérium obtenus par SIMS à la surface du chanfrein, au niveau des trois points d'analyse, ainsi que les cartographies correspondantes au point près de la surface sont présentés Figure 74.

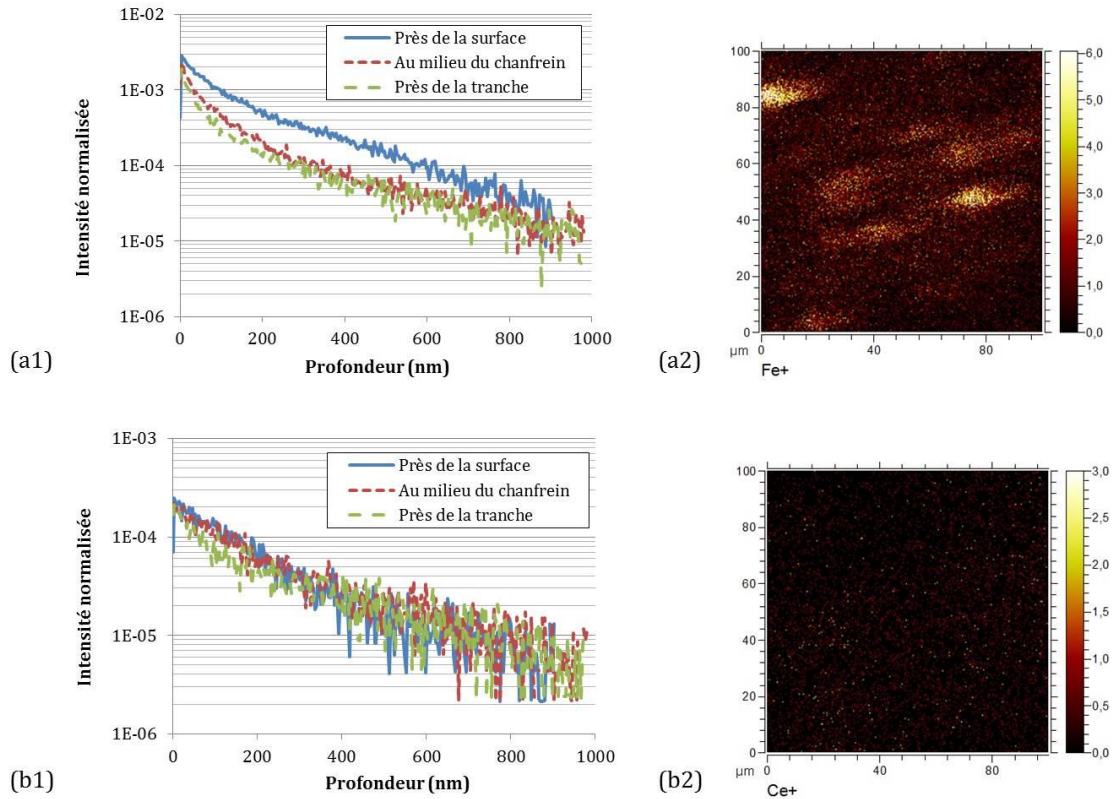


Figure 74: Caractérisation par SIMS de la pollution induite par polissage MRF au niveau du chanfrein. (1) Profils de pénétration en profondeur, (2) Cartographies en surface du chanfrein. (a) Caractérisation du fer (b) Caractérisation du cérium.

Les profils de pénétration du fer et du cérium dans le chanfrein montrent que les signaux des deux espèces sont toujours significatifs après 800 nm de profondeur. Or les profils réalisés sur la surface (Figure 65) montraient une pénétration d'environ 60 nm pour le cérium et 30 nm pour le fer. Il apparaît donc que la pollution pénètre plus profondément dans les chanfreins qu'en surface. Les trois profils réalisés pour le cérium sont semblables et la cartographie est uniforme ce qui confirme que la pollution en cérium est homogène sur tout le chanfrein. A l'inverse, les trois profils du fer ne se superposent pas et la cartographie révèle des amas de fer de 5 à 10 μm de diamètre.

Les analyses par microsonde de Castaing et par SIMS ont montré une contamination plus importante et plus profonde au niveau des chanfreins que sur la surface polie. Ceci peut s'expliquer par le déroulement des étapes de fabrication des composants optiques. Les faces, les tranches et les chanfreins sont doucis à la meule diamantée, puis les faces sont doucies et polies sur des machines planétaires avec des fluides à base d'alumine puis des fluides à base d'oxyde de cérium. Les chanfreins ne sont pas polis et ont une rugosité plus élevée que les faces. Enfin, lors du polissage final MRF, qui apporte une contamination supplémentaire en fer et en cérium, le chanfrein est plongé dans le ruban formé par le fluide MRF. La pollution se dépose alors sur le chanfrein et comme la rugosité y est élevée la pollution y pénètre plus profondément et peut être également de manière non homogène pour les grosses particules de fer. De plus, la taille des amas observés par SIMS est semblable à la taille des particules de fer observées par TEM dans le fluide de polissage (Figure 52, page 67). Finalement cette répartition du fer sous forme de particules isolées ou de petits amas est cohérente avec la nature dépolie du chanfrein, avec la

taille des particules observées dans le fluide MRF et s'explique par le fait que les particules de fer ont une fonction exclusivement mécanique lors du polissage MRF alors que les particules d'oxyde de cérium agissent de façon chimique comme expliqué en introduction de ce chapitre.

Pour confirmer l'hypothèse que la surconcentration en pollution dans les chanfreins biaise les mesures par ICP-OES, nous avons coupé un échantillon poli MRF de manière à supprimer les chanfreins puis nous avons mesuré la contamination en cérium par ICP-OES. L'épaisseur des couches érodées par traitement chimique a été minimisée pour observer une décroissance rapide de la pollution. Le profil du cérium obtenu par ICP-OES sur l'échantillon sans les chanfreins est présenté Figure 75.

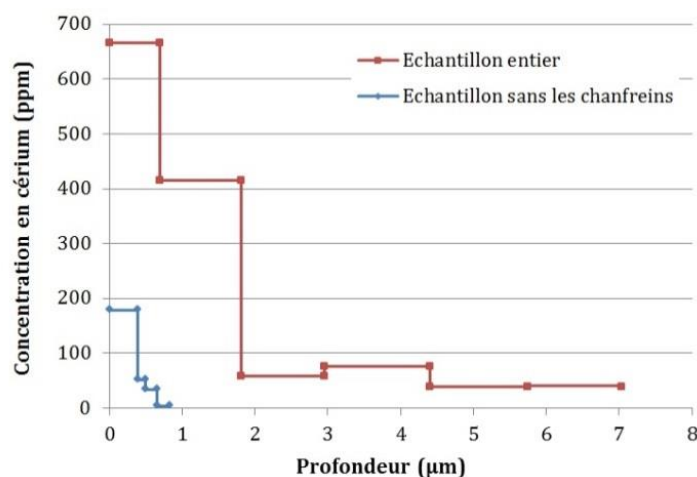


Figure 75: Profils de pénétration du cérium obtenus par ICP-OES sur un échantillon poli MRF (rouge – idem Figure 68) et sur un échantillon poli MRF dont les chanfreins ont été supprimés par découpe (bleu)

L'analyse ICP-OES de l'échantillon sans les chanfreins a été délicate car l'érosion par traitement chimique n'est pas adaptée à la réalisation de marches fines de l'ordre de la centaine de nanomètres. De plus, la découpe de l'échantillon pour supprimer les chanfreins n'a pas conservé les bords parallèles, ainsi l'estimation de l'aire essentielle au calcul de l'épaisseur érodée par perte de masse est approximative. Quoi qu'il en soit, nous pouvons affirmer grâce à ces mesures ICP-OES sur l'échantillon sans chanfreins que la pollution en surface est comprise dans une couche inférieure au micromètre et que les analyses ICP-OES sur échantillon entier sont faussées par la surconcentration de la pollution dans les chanfreins.

Cette étude sur les chanfreins a été menée dans le but de connaître la répartition de la pollution dans son ensemble et a permis de comprendre les variations observées en fonction des techniques de mesure. Les chanfreins n'appartiennent pas à la zone utile des composants optiques, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas traversés par le faisceau laser, ainsi la problématique de l'endommagement laser et la recherche de précurseurs sur ces zones n'est pas essentielle. A l'inverse, la mise en évidence d'une surconcentration dans les rayures par rapport à la surface explique en partie leur faible tenue au flux. Nous avons vu dans le chapitre I que la tenue au flux des rayures peut être améliorée grâce au traitement chimique qui agit simultanément sur les différents précurseurs d'endommagement. La littérature a montré que le traitement chimique supprime la pollution par polissage en surface, mais aucune publication ne traite de la

suppression de la pollution au niveau des rayures spécifiquement. Actuellement les composants optiques du LMJ sont traités après polissage selon un protocole appelé ALPP, ou traitement chimique léger, qui consiste à éroder la surface des composants en silice sur environ 2 μm en utilisant une solution chimique à base d' HF et d' HNO_3 . C'est la capacité d'un traitement chimique de ce type à supprimer la pollution inorganique piégée dans les rayures que nous allons évaluer dans la partie 4 ci-dessous.

4 Effet d'un traitement chimique érodant 2 μm de surface

Pour évaluer la capacité d'un traitement chimique léger à supprimer la pollution inorganique piégée dans les rayures, nous avons mené l'expérience suivante. Une rayure présente sur un échantillon a été polie par polissage MRF puis la surface a été érodée par traitement chimique léger sur environ 1,7 μm . Après traitement et nettoyage, nous avons cartographié la contamination en fer par SIMS pour reproduire la cartographie faite sur une rayure après polissage MRF. Malheureusement, la cartographie du cérium n'a pas été réalisée suite à un malentendu avec l'opérateur en charge de la mesure et la nature destructive de la mesure n'a pas permis de la réitérer. La Figure 76 rassemble l'observation au microscope optique de la rayure polie MRF puis érodée avec un traitement chimique léger et la cartographie SIMS de la pollution en fer au niveau de cette rayure après le traitement chimique.

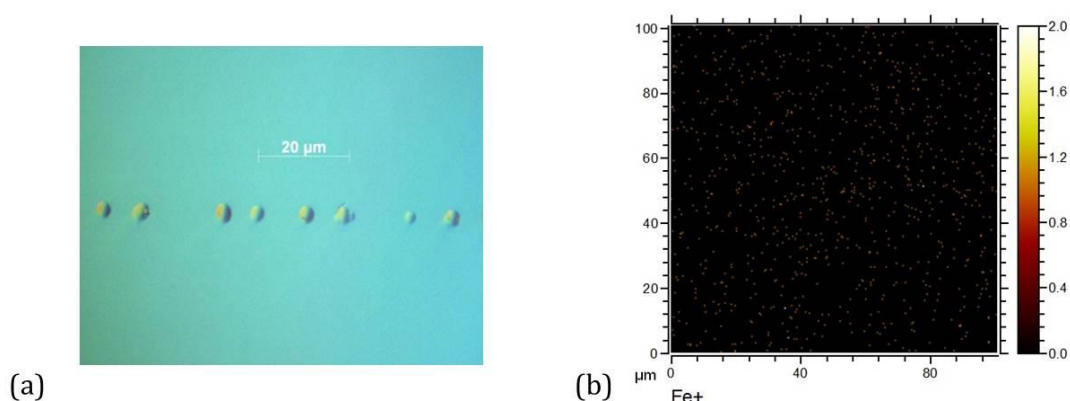


Figure 76: (a) Observation au microscope optique de la rayure après polissage MRF et traitement chimique léger de 1,7 μm (b) Cartographie obtenue par SIMS de la pollution en fer au niveau de cette rayure.

La cartographie après traitement montre la suppression de la contamination en fer suite au traitement chimique. Pour confirmer l'absence de fer, nous avons établi le profil de pénétration du fer dans la rayure et en surface à proximité de la rayure. Les résultats sont présentés Figure 77. Le signal du fer est significatif sur quelques nanomètres seulement, à la fois en surface et dans la rayure, alors qu'après polissage MRF la surface était polluée en fer sur 30 nm et la contamination s'étendait sur plusieurs centaines de nanomètres dans la rayure.

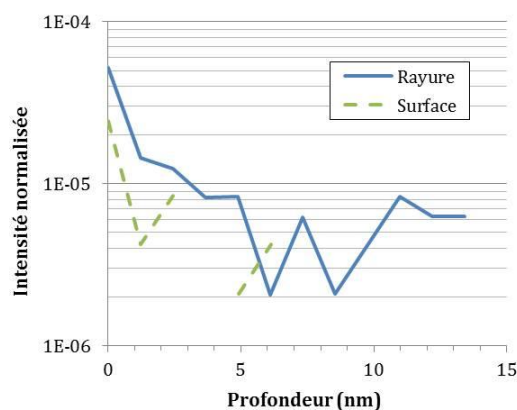


Figure 77 : Profils de pénétration en profondeur du fer dans la rayure et en surface après polissage MRF et traitement chimique léger <2 μ m.

Cette cartographie et ces profils en profondeur confirment qu'un traitement chimique léger avec un enlèvement de quelques micromètres (ici 2 μ m) est suffisant pour supprimer la pollution induite par polissage, à la fois en surface et dans les rayures où la pollution se concentre.

5 Conclusion du chapitre II

Au cours de ce chapitre nous avons caractérisé la pollution en fer et en cérium induite par polissage MRF en surface d'un composant en silice. L'objectif de cette étude était de déterminer la profondeur de pénétration, la concentration et la répartition de cette pollution puis de comparer les résultats aux publications de la littérature. L'état de l'art réalisé sur une dizaine d'articles parus sur le sujet a révélé une diversité dans les mesures de concentration et de profondeur de pénétration des polluants qui semblait être liée à la technique d'analyse mise en œuvre. Pour notre étude, nous avons donc croisé différentes techniques d'analyse quantitative et d'imagerie pour comparer et confronter nos résultats.

Ce travail a montré que le polissage MRF sur des composants optiques en silice induit une pollution en éléments métalliques issus du produit de polissage. Le SIMS a révélé une pénétration du fer et du cérium sur respectivement 30 nm et 60 nm sous la surface ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature obtenus avec cette technique d'analyse. La microsonde de Castaing a confirmé la profondeur de pénétration du cérium sur une cinquantaine de nanomètres et a quantifié cette pollution à hauteur de 1200 ppm. La pollution est répartie de manière homogène en surface en l'absence de défauts cependant, les cartographies menées par SIMS ont montré que les rayures sont des lieux privilégiés qui piègent la contamination. Les concentrations en fer et en cérium y sont plus importantes et les polluants sont présents jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres de profondeur. Cette surconcentration en polluants a également été mise en évidence au niveau des chanfreins. Ces nouvelles connaissances sur la répartition de la pollution au niveau des chanfreins nous ont permis de comprendre la disparité des résultats obtenus entre la technique ICP-OES, qui prend en compte la totalité de la surface et une partie des chanfreins, et les techniques SIMS, XPS et Microsonde qui ont des zones d'analyse de taille limitée. Le Tableau 8 ci-dessous synthétise les résultats obtenus sur les trois zones d'analyse, en termes de profondeur de pénétration, de concentration et de dispersion, pour le fer et le cérium.

		Surface	Rayures	Chanfreins
Cérium	<i>Profondeur</i>	50 nm	800 nm	1 µm
	<i>Concentration</i>	1200 ppm	>> 1200 ppm	>>1200 ppm
	<i>Dispersion</i>	Homogène	-	Homogène
Fer	<i>Profondeur</i>	30 nm	400 nm	1 µm
	<i>Concentration</i>	Pas de quantification	>> 1200 ppm	>> 1200 ppm
	<i>Dispersion</i>	Homogène	-	Sous forme d'amas

Tableau 8 : Synthèse des résultats de caractérisation de la pollution induite par polissage MRF en fer et en cérium en surface, dans les rayures et sur les chanfreins.

L'utilisation de plusieurs techniques a révélé qu'aucune d'entre elles n'est capable d'apporter à elle seule une description complète de la pollution induite par polissage. Le SIMS a été la technique la plus sensible à la présence du fer et la plus adaptée à la mesure de profils en profondeur. La difficulté de l'étalonnage en SIMS n'a cependant pas permis de quantifier la contamination avec cette technique. La microsonde de Castaing et plus précisément son utilisation en mode d'analyse en couche mince (TFA) a été la seule technique qui nous a permis de quantifier la pollution en cérium. La faible sensibilité de l'XPS aux espèces peu concentrées ne nous a pas assuré des résultats fiables, cependant c'est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation de l'extrême surface (< 10 nm). La réalisation de cartographies en SIMS et microsonde a apporté des éléments de réponse sur la répartition de la pollution et son homogénéité. L'analyse commune des résultats issus des différentes techniques nous permet de conclure qu'en dehors des défauts, la pollution est homogène. Cette homogénéité garantit que la taille réduite de la zone d'analyse en SIMS n'apportera pas de biais à la mesure ; ainsi le SIMS apparaît comme la technique la plus adaptée à la caractérisation de la pollution induite par polissage grâce à sa sensibilité élevée, à sa capacité à mesurer des profils en profondeur, à réaliser des cartographies et à quantifier la pollution sous réserve d'un étalonnage préalable.

La dernière partie de ce chapitre était consacrée à la caractérisation de la pollution après traitement chimique léger (< 2 µm) au niveau de la surface mais également sur une rayure. La cartographie et les profils de pénétration du fer ont montré que le traitement chimique supprime la surconcentration de pollution dans la rayure et réduit la profondeur de pénétration du fer à quelques nanomètres. Cette suppression de la pollution après traitement chimique léger est effective à la fois sur la surface mais également dans la rayure.

L'ensemble des conclusions issues de cette étude sera essentiel à la compréhension des résultats qui seront présentés dans les chapitres IV et V à venir. En effet, les travaux présentés dans ces chapitres portent sur l'étude de l'impact des traitements chimiques profonds sur l'amélioration de la tenue au flux des composants optiques. Les traitements chimiques profonds, réalisés en complément du traitement léger, ont pour objectif d'améliorer encore davantage la tenue au flux des composants optiques et notamment celle des rayures. Comme nous venons de montrer que le traitement chimique léger de 2 µm est suffisant pour supprimer la pollution inorganique apportée par le polissage, à la fois en surface et dans les rayures, les résultats de tenue au flux obtenus après traitement chimique profond ne pourront pas être attribués à ce précurseur d'endommagement.

Chapitre III

Mise en place d'une démarche expérimentale pour l'étude des traitements chimiques profonds

A l'issue du traitement chimique léger ALPP ($< 2 \mu\text{m}$) actuellement réalisé sur les composants optiques en silice du Laser Mégajoule, la surface de ces derniers résiste à des fluences de 14 J/cm^2 dans l'UV. Cependant, ces performances de tenue au flux laser sont atteintes uniquement si la surface est exempte de rayures. En effet, malgré le traitement chimique léger, les rayures restent les zones fragiles des composants. Pour augmenter leur tenue au flux spécifique, des essais de traitements chimiques profonds pouvant éroder plusieurs dizaines de micromètres, ont été menés au cours de cette thèse. Toutefois, ces traitements ne doivent pas dégrader la qualité de la surface, ses propriétés optiques et sa tenue au flux en dehors des rayures. L'impact des traitements chimiques profonds a donc été évalué d'une part sur la surface de silice et d'autre part sur les rayures. Ce troisième chapitre détaille la démarche expérimentale mise en place pour mener à bien ces deux axes de l'étude des traitements chimiques profonds. Nous commençons par présenter les outils et moyens de caractérisation utilisés puis poursuivons avec la préparation des deux lots d'échantillons et la caractérisation de leurs états initiaux. Le choix des paramètres variables des traitements chimiques, détaillé en troisième partie de ce chapitre, s'est fait en s'appuyant sur les systèmes existants et la littérature. Finalement, cette démarche aboutit à deux plans d'essais expérimentaux pour l'étude des traitements chimiques profonds : l'un dédié à la surface de silice et l'autre aux rayures. Les résultats de ces études seront présentés respectivement dans les chapitres IV et V.

Chapitre III.....	92
Mise en place d'une démarche expérimentale pour l'étude des traitements chimiques profonds	
1 Outils et moyens mis en œuvre pour la caractérisation des échantillons.....	95
1.1 Préparation de surface : nettoyage en bains à ultrasons	95
1.2 Techniques de caractérisation de l'état de surface.....	97
1.2.1 DMS : Defects Mapping System	97
1.2.2 Interférométrie	98
1.2.3 Rugosimétrie.....	100
1.3 Techniques de caractérisation des rayures	102
1.3.1 Microscopie à contraste interférentiel de type Nomarski (NIC)	102
1.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)	103
1.4 Bancs de tests de tenue au flux	105
1.4.1 Conversion de la fluence en fonction de la durée d'impulsion.....	106
1.4.2 LUTIN : Laser Utilisé pour des Tests d'Impulsions Nanosecondes	106
1.4.3 ELAN : Endommagement Laser A échelle uN.....	109
1.4.4 MELBA : Moyen d'Endommagement Laser et Banc d'Analyse.....	113
2 Préparation des échantillons et caractérisation de leur état initial.....	114
2.1 Echantillons rayés	114
2.1.1 Cahier des charges pour la création de rayures représentatives.....	115
2.1.2 Mise en place d'un protocole de création de rayures.....	116
2.1.3 Caractérisation de la morphologie initiale des rayures	122
2.1.4 Mesures de luminescence et présence de défauts structuraux	125
2.2 Echantillons vierges issus de la découpe d'un composant optique du LMJ.....	127
2.2.1 Découpe des échantillons	127
2.2.2 Caractérisation de l'état de surface initial	128
3 Conditions de mise en œuvre des traitements chimiques.....	130
3.1 Traitements chimiques actuels pour les composants du NIF et du LMJ	130
3.1.1 Système breveté de traitement chimique du LLNL pour le NIF	130
3.1.2 Système breveté de traitement chimique du CEA pour le LMJ	132
3.2 Choix des paramètres d'étude des traitements chimiques profonds.....	133
3.2.1 Solution chimique	133
3.2.2 Système de mise en contact de la solution chimique	134
3.2.3 Profondeur érodée	135
4 Synthèse des plans d'essais de traitement chimique profond	136
4.1 Etude des traitements chimiques profonds sur les rayures	137
4.2 Etude des traitements chimiques profonds sur la surface de silice	137
5 Conclusion du chapitre III.....	139

Comme discuté dans le premier chapitre de ce manuscrit, la tenue au flux des composants optiques est dégradée par la présence en surface de plusieurs précurseurs d'endommagement. En régime d'impulsion laser nanoseconde, on peut citer notamment les pollutions particulaire et moléculaire liées à l'environnement, la pollution inorganique apportée par l'étape de polissage et les défauts structuraux de la silice. Lors du polissage, des rayures peuvent être accidentellement créées. Elles sont également considérées comme des précurseurs d'endommagement car elles concentrent les polluants inorganiques issus du polissage et leurs profils perturbent la propagation du faisceau laser. Ces rayures induisent ainsi des surintensités locales qui favorisent l'amorçage de dommages. L'amélioration de la tenue au flux des composants optiques est obtenue par la suppression ou la modification de chacun de ces précurseurs. C'est dans ce but que l'étape de traitement chimique a été ajoutée au procédé de fabrication des composants optiques après l'étape de polissage. Le procédé de traitement chimique actuellement mis en œuvre sur les composants optiques du Laser Mégajoule consiste à éroder environ 2 μm en surface à l'aide d'une solution chimique à base d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique HNO_3 . Ce traitement est appelé ALPP pour *Acidage Léger Post Poli*.

La pollution induite par polissage a fait l'objet d'une étude approfondie, présentée dans le chapitre II, qui a démontré que le traitement chimique léger de type ALPP ($< 2 \mu\text{m}$) était suffisant pour supprimer cette pollution, à la fois en surface et dans les rayures où elle se concentre. Cependant, malgré la suppression de ce précurseur d'endommagement, les rayures restent des zones plus fragiles que la surface et qui s'endommagent à des fluences inférieures à la spécification de 14 J/cm^2 à 351 nm et 3 ns. Pour augmenter la tenue au flux des rayures, des essais de traitements chimiques dits « profonds » ont été menés. Ces traitements consistent à éroder la surface sur des épaisseurs supérieures à 2 μm et pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres [60, 62]. La mise en place de cette étape de traitement chimique profond post polissage ne doit pas pour autant dégrader la qualité de surface des composants. En effet, les composants optiques fabriqués pour le LMJ ont des spécifications sur leur planéité et leur rugosité qui sont difficiles à atteindre pour les polisseurs. Cela laisse peu de marge pour une dégradation apportée par le traitement chimique profond. L'étude des traitements chimiques profonds, objet de ces travaux de thèse, s'est ainsi divisée selon deux axes majeurs ; l'un consacré aux rayures et le second à la surface sans défauts.

Ces deux axes d'étude ont nécessité la création de deux lots d'échantillons distincts. L'un constitué d'échantillons rayés de diamètre 50 mm et l'autre d'échantillons exempts de défauts de 100 x 100 mm², issus de la découpe d'un composant optique de grande taille. Ces échantillons ont été caractérisés avant et après traitement chimique pour évaluer les effets de ce dernier. Sur les échantillons rayés, les caractérisations se sont concentrées sur la morphologie des rayures et les surintensités qu'elles génèrent à proximité d'elles-mêmes ; sur les échantillons de 100 x 100 mm², les caractérisations ont porté sur la planéité et la rugosité. Enfin, l'ensemble des échantillons a été testé au flux pour évaluer leur résistance à l'endommagement laser après

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)

traitement chimique profond, l'objectif étant d'augmenter la tenue au flux des rayures sans dégrader celle de la surface vierge.

Plusieurs traitements chimiques profonds ont été testés en faisant varier trois paramètres. Ceux-ci ont été choisis à partir de la littérature et des deux systèmes de traitement chimique post polissage actuellement en service pour la production de composants optiques pour le NIF et pour le LMJ. Nous avons choisi de moduler la profondeur érodée, la solution chimique utilisée et le système de mise en contact de la solution avec le composant.

Ce chapitre III débute par une présentation des différentes techniques utilisées pour caractériser l'état de surface, la morphologie des rayures et la tenue au flux des composants. Nous détaillons ensuite la préparation des deux lots d'échantillons et les caractérisations de leurs états initiaux avant traitement chimique. La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux conditions de mise en œuvre des traitements chimiques. Les systèmes en place actuellement pour les composants optiques du NIF et du LMJ sont présentés puis nous expliquons le choix des paramètres variables sélectionnés pour l'étude des traitements chimiques profonds. Cela nous permet de conclure avec la présentation des deux plans d'essais réalisés sur chacun des lots d'échantillons.

1 Outils et moyens mis en œuvre pour la caractérisation des échantillons

Cette partie présente dans un premier temps la machine de nettoyage des échantillons, essentielle au déroulement nominal des traitements chimiques et des caractérisations. Nous détaillerons ensuite les techniques de caractérisation de l'état de surface et celles spécifiques à la caractérisation de la morphologie des rayures. Nous terminerons par exposer les trois bancs de tenue au flux utilisés pour évaluer la résistance à l'endommagement laser.

1.1 Préparation de surface : nettoyage en bains à ultrasons

L'enchaînement des étapes de préparation, de caractérisation et de traitement chimique des échantillons peut dégrader leur propreté ; il est donc indispensable de les nettoyer. Le schéma synoptique présenté Figure 78 permet de visualiser les étapes critiques qui nécessitent un nettoyage préalable. Le premier nettoyage se situe après l'étape de préparation des échantillons, c'est-à-dire la création des rayures ou la découpe d'un composant de grande taille suivant le lot d'échantillons considéré. Nous détaillerons dans la partie 2 de ce chapitre ces étapes de préparation des échantillons. Après ce premier nettoyage, on mène les caractérisations non destructrices préalables au traitement chimique. Ce dernier est réalisé sur des échantillons propres afin que l'attaque chimique soit uniforme sur la surface. Après traitement chimique, l'échantillon est simplement rincé à l'eau pour enlever la solution chimique mais ce rinçage laisse des traces sur la surface d'où la nécessité de nettoyer à nouveau l'échantillon avant de réitérer les caractérisations. La tenue au flux laser est le dernier test car il est destructif. La présence de poussières peut dégrader la résistance au flux laser d'un composant optique, il convient donc de nettoyer à nouveau les échantillons avant cette dernière caractérisation.

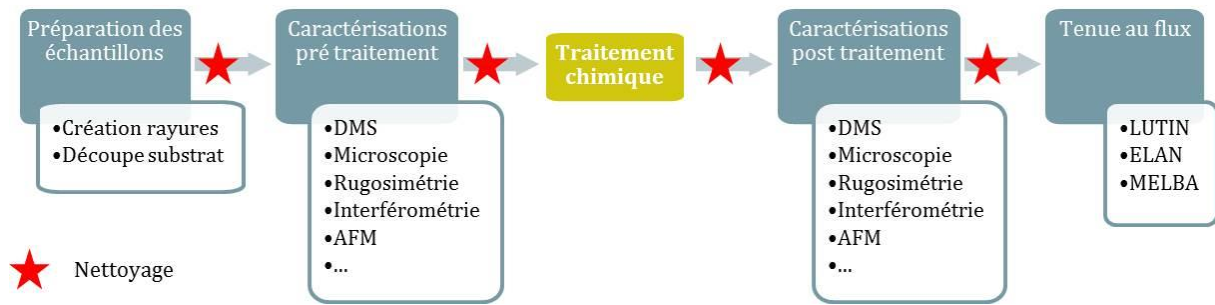


Figure 78 : Schéma synoptique de préparation et de caractérisation des échantillons avec visualisation des étapes de nettoyage.

Les multiples nettoyages ont été menés au Laboratoire des Techniques Optiques (LTO) du CEA de Bordeaux sur la machine appelée MALIBU (Machine Automatique de Lavage à Immersion en Bains à Ultrasons). Il s'agit d'une machine à laver industrielle conçue par la société DBM Technologie (Figure 79). L'installation comporte plusieurs cuves alimentées en eau désionisée et en capacité d'être agitées par ultrasons et montées en température. La propreté de l'environnement à l'intérieur de la machine est assurée par un plafond soufflant et peut être assimilée à un niveau de propreté ISO5.



Figure 79 : Photographie de la machine de nettoyage MALIBU.

La gamme standard de nettoyage des composants optiques en silice que nous avons utilisée débute par un nettoyage dans une cuve d'eau désionisée chauffée à 50°C, agitée par ultrasons (25 kHz) et à laquelle nous ajoutons 2% en volume du détergent RBS50. Les échantillons sont plongés 6 min dans ce bain. Le rinçage se fait ensuite en deux temps ; un premier trempage dans une cuve d'eau désionisée à température ambiante, agitée par ultrasons pendant 6 min suivi d'un rinçage anti gravitaire toujours effectué à l'eau désionisée. Ce deuxième rinçage consiste en une cuve à débordement dont le remplissage s'effectue par le fond de la cuve. Le débordement est assuré pendant 3 min ce qui correspond au temps nécessaire au renouvellement complet de l'eau de la cuve. Finalement, le séchage des échantillons est assuré par lift out. La dernière cuve de rinçage est vidangée à vitesse lente et contrôlée pour obtenir un étirement du film d'eau optimal sur l'échantillon et prévenir la création de gouttes en surface. Les échantillons nettoyés et séchés sont placés dans leurs boîtes de rangement à l'intérieur de la machine pour assurer

une propreté optimale de leur surface. Les différentes étapes de la gamme de nettoyage sont synthétisées par la Figure 80 ci-dessous.

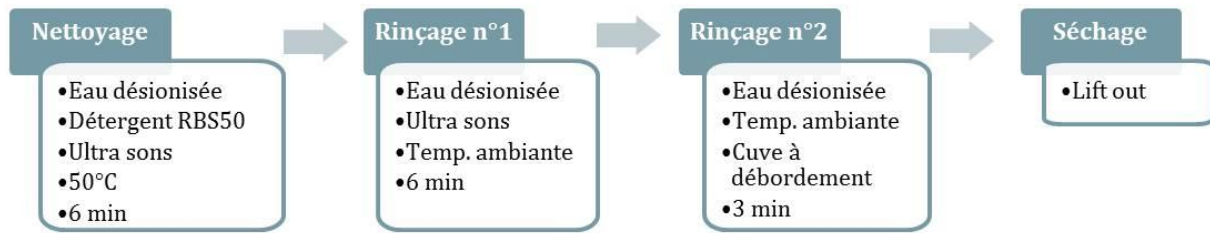


Figure 80 : Etapes et paramètres de la gamme de nettoyage.

1.2 Techniques de caractérisation de l'état de surface

Les spécifications sur l'état de surface des composants optiques du LMJ concernent les défauts d'aspect, la planéité et la rugosité. Trois techniques différentes sont donc utilisées pour caractériser cet état de surface de façon quantitative : le système de *Defects Mapping System* (DMS) qui évalue la quantité de défauts d'aspect, l'interférométrie qui mesure la planéité et la rugosimétrie qui évalue la rugosité.

1.2.1 DMS : Defects Mapping System

Cette technique développée par le Laboratoire de Métrologie Optique (LMO) du CEA de Bordeaux permet l'observation rapide et complète de la surface d'un composant et l'établissement d'une cartographie de ces défauts d'aspect. Ces derniers peuvent être de différentes natures comme des traces, des poussières, des éclats, des piqûres ou encore des rayures.

Comme illustré Figure 81, le système d'observation est composé d'un appareil photo numérique haute résolution (39 Mpx) et d'un porte échantillon équipé de LED assurant l'éclairage de l'échantillon par les tranches. Les défauts de surface diffusent la lumière venant des LED, par conséquent ils apparaissent plus lumineux sur la photographie du composant. Le porte échantillon peut s'adapter à l'observation d'échantillons de différentes dimensions et formes (rectangulaire ou circulaire).



Figure 81 : Photographie du banc d'observation DMS des défauts d'aspect monté en configuration pour échantillons de diamètre 50 mm.

Le banc d'observation DMS est installé face à un mur soufflant dans une salle à propreté contrôlée (ISO 8) pour garantir la propreté de l'échantillon au cours de l'observation et notamment éviter le dépôt de poussières en surface. Une soufflette d'air propre comprimé est disponible pour éjecter celles qui parviendraient à se fixer en surface.

L'observation DMS a été utilisée sur la totalité des deux lots échantillons, qu'ils soient rayés (diamètre 50 mm) ou issus de la découpe d'un grand composant poli (carrés de 100 x 100 mm²). Cette observation systématique avait plusieurs rôles :

- Etablir la cartographie des défauts présents sur un échantillon,
- Servir de repère spatial pour identifier des zones sur un échantillon,
- Evaluer la qualité des nettoyages réalisés à plusieurs étapes du processus de caractérisation,
- Cartographier les dommages créés lors des tests de tenue au flux.

La Figure 82 est un exemple de photographie DMS d'un échantillon de diamètre 50 mm. On visualise une poussière, une trace de nettoyage et deux séries d'indentations. Sur ce type d'observation DMS, seuls les éléments qui diffusent la lumière sont mis en évidence. Pour pouvoir comparer les observations DMS des échantillons entre eux et comparer visuellement leurs quantités de défauts, les photographies ont été prises avec une intensité des LED constante et un temps d'exposition fixé à 27 s. La résolution de l'appareil photo et la taille du champ d'observation font que le pixel élémentaire des photographies DMS fait 8 µm de côté.

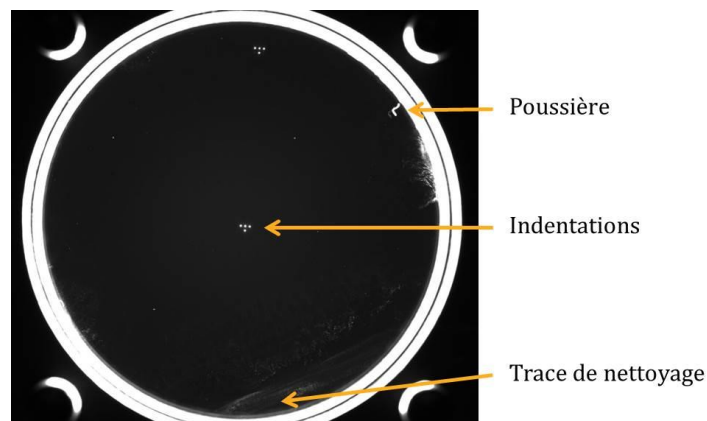


Figure 82 : Observation DMS d'un échantillon en silice polie de diamètre 50 mm. Seuls les défauts de topographie, les traces ou les poussières qui diffusent la lumière sont visibles sur ce type d'observation.

1.2.2 Interférométrie

L'interférométrie est la méthode de mesure utilisée pour évaluer la planéité des composants optiques du Laser Mégajoule et mettre en évidence la présence de défauts de topographie sur la totalité de la surface du composant.

Cette technique est basée sur la génération d'interférences intervenant lorsque plusieurs ondes cohérentes entre elles se recouvrent. Pour cela, les appareils de mesure appelés interféromètres sont composés de lames de verres qui réfléchissent la lumière et les interférences interviennent entre les ondes réfléchies par ces lames. Suivant la disposition des lames, les appareils peuvent être de plusieurs types (Michelson, Fabry Perot, Fizeau, Mach-Zehnder, ...). L'interféromètre utilisé pour caractériser la planéité des composants du LMJ est un interféromètre de type Fizeau où les différentes lames sont alignées.

Avec un même appareil, il est possible de réaliser des mesures en réflexion et des mesures en transmission. Les schémas de principe présentés sur la Figure 83 correspondent à une mesure en réflexion. Le front d'onde généré par le collimateur est partiellement réfléchi (4%) par le plan de référence puis le reste de l'onde qui le traverse sera à son tour partiellement réfléchi par la surface du composant à mesurer. Les deux réflexions vont interférer sur le chemin commun du

retour représenté en violet. La caméra permet d'afficher en chaque point du front d'onde, l'intensité lumineuse résultante de l'interférence entre l'onde de référence et celle renvoyée par la surface analysée.

Dans le cas d'une surface à caractériser parfaitement plane et parallèle au plan de référence, cas schématisé par la Figure 83 (a), la différence de chemin optique parcourue par l'onde réfléchie par le composant sera équivalente en tout point de l'espace. Le déphasage induit sera alors constant sur toute la surface d'onde considérée et donc l'intensité lumineuse de l'onde résultante des interférences sera homogène. La figure d'interférence que l'on observe sur la caméra est alors appelée « teinte plate ». Si la surface à analyser présente un défaut de planéité, comme illustré par la Figure 83 (b), le déphasage induit par la différence de chemin optique ne sera pas équivalent en tout point du front d'onde. L'intensité lumineuse de l'onde résultante des interférences, que l'on observe sur la caméra, ne sera alors plus homogène. Des figures d'interférences caractéristiques des défauts présents en surface apparaîtront localement dans le champ de la caméra. En analysant l'intensité locale de l'onde résultante des interférences au niveau du défaut avec les intensités voisines, il est possible de déterminer la différence de déphasage entre ces deux points et de connaître ainsi la hauteur physique du défaut local.

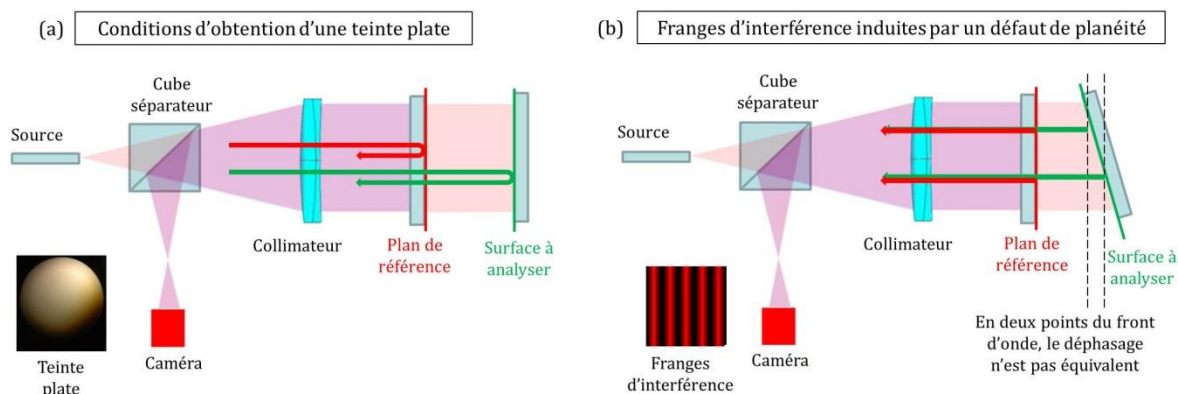


Figure 83 : Schémas de principe d'une mesure en réflexion réalisée avec un interféromètre de Fizeau. (a) Lorsque la surface à analyser est plane et parallèle au plan de référence, on observe une teinte plate, (b) Si la surface à analyser présente un défaut de planéité, des figures d'interférence apparaissent. Leurs formes et leurs intensités caractérisent le défaut présent en surface [94].

Les spécifications de planéité des composants optiques du LMJ, détaillées dans le premier chapitre de ce manuscrit (Tableau 3, page 32), sont exprimées en valeurs relatives à l'onde transmise. Lors d'une mesure en onde transmise, le composant est placé entre deux lames de références parfaitement planes. Les interférences interviennent entre les deux ondes réfléchies par ces lames, dont l'une est déphasée car elle traverse le composant optique. Par rapport à une mesure en réflexion, une mesure en transmission permet de prendre en compte les défauts présents sur les deux faces du composant et d'évaluer également l'homogénéité de la matière. Il est cependant possible de relier les deux types de mesures en posant certaines hypothèses simplificatrices que nous ne détaillerons pas ici.

Le type de mesure interférométrique réalisé lors de ces travaux de thèse diffère légèrement d'une mesure standard de planéité des composants optiques telle que nous venons de la

[94] <http://airylab.fr/linterferometre-de-fizeau>

présenter. Dans le cadre de notre étude de l'impact des traitements chimiques sur la planéité des composants optiques, nous n'avons pas souhaité mesurer la surface d'onde transmise ou réfléchie des composants mais nous avons préféré évaluer l'homogénéité de l'érosion lors des traitements chimiques. Pour cela, nous avons réalisé une mesure interférométrique d'égale épaisseur. Il s'agit d'une mesure basée sur le principe de l'interféromètre de Fizeau. Cependant, les deux plans qui permettent d'obtenir des interférences sont les deux faces de l'échantillon. Cette mesure permet d'obtenir une cartographie de l'épaisseur optique de notre échantillon. En soustrayant les mesures d'égale épaisseur réalisées avant et après le traitement chimique et en divisant par l'indice optique de la silice, il est possible d'obtenir la cartographie de l'érosion cumulée des deux faces et d'évaluer ainsi l'homogénéité du traitement. L'utilisation de mesures d'égale épaisseur permet de mettre en évidence les éventuelles variations de prisme induites par les traitements qu'il est impossible d'identifier avec la soustraction de mesures interférométriques en transmission.

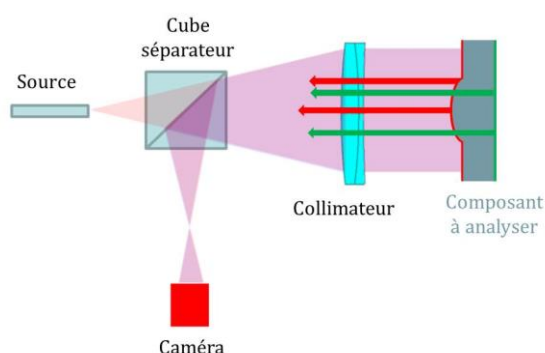


Figure 84 : Schéma de principe d'une mesure interférométrique d'égale épaisseur réalisée sur les échantillons avant et après traitement chimique. La soustraction des deux mesures permet d'obtenir la cartographie de l'érosion induite par le traitement chimique.

Ces mesures d'égale épaisseur ont été réalisées au Laboratoire de Métrologie Optique sur les échantillons découpés de $100 \times 100 \text{ mm}^2$, avant et après le traitement chimique. L'appareil utilisé est un interféromètre de Fizeau équipé d'un expanseur de diamètre 150 mm. La source est une diode laser fibrée pilotable en longueur d'onde, centrée à 632,8 nm. La résolution spatiale de ces mesures d'égale épaisseur est de 140 μm .

1.2.3 Rugosimétrie

Le rugosimètre est un appareil d'analyse locale de la topographie de surface. Il permet la mesure de rugosité et la caractérisation de morphologie de défauts. Le rugosimètre utilisé au cours de cette thèse est un rugosimètre par balayage interférométrique en lumière blanche (New view 7200) disponible, tout comme la DMS et l'interféromètre, au Laboratoire de Métrologie Optique. L'utilisation d'un rugosimètre optique et non d'un profilomètre mécanique garantit l'intégrité de la surface caractérisée car il n'y a pas de contact entre l'appareil et la surface.

Cet appareil fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Fizeau présenté en Figure 83. Les mesures sont réalisées en réflexion entre une lame plane de référence placée dans chaque objectif et la surface à caractériser. L'appareil, présenté Figure 85, est équipé de trois objectifs interférométriques qui permettent de réaliser des observations sur des champs de mesure de différentes dimensions. Les dimensions du champ de mesure et la résolution latérale d'un objectif, définissent la taille des défauts périodiques que l'on peut observer avec celui-ci. Ainsi, à

chaque objectif est associé une bande de périodes spatiales de défaut. Le Tableau 9 ci-dessous rassemble les caractéristiques des objectifs, les bandes de périodes spatiales accessibles avec chaque objectif et rappelle les spécifications relatives aux composants optiques de fin de chaîne du LMJ sur chacune de ces bandes de périodes spatiales de défaut. Ces spécifications ont été présentées plus en détail en partie 1.4.5 du chapitre I (page 29).

Objectif	X1	X10	X100
Distance de travail (mm)	8,3	7,4	0,55
Champ de mesure (mm)	10,8 x 10,8	1,1 x 1,1	0,1 x 0,1
Résolution latérale (μm)	11,6	1,16	0,43
Bande de périodes spatiales des défauts (mm)	$1 > P > 0,1$	$0,1 > P > 0,01$	$0,01 > P > 0,001$
Spécification LMJ sur la rugosité EQM (nm)	< 2	$< 0,4$	$< 0,4$

Tableau 9 : Caractéristiques des trois objectifs disponibles sur le rugosimètre New View 7200.

La résolution verticale est de 0,1 nm pour les trois objectifs. La mesure est réalisée sur une table à coussin d'air, dans une pièce à propreté contrôlée et face à un mur soufflant. Les échantillons sont nettoyés avant la mesure grâce à une soufflette d'azote comprimé désionisé (top gun) pour limiter la présence de poussières en surface.

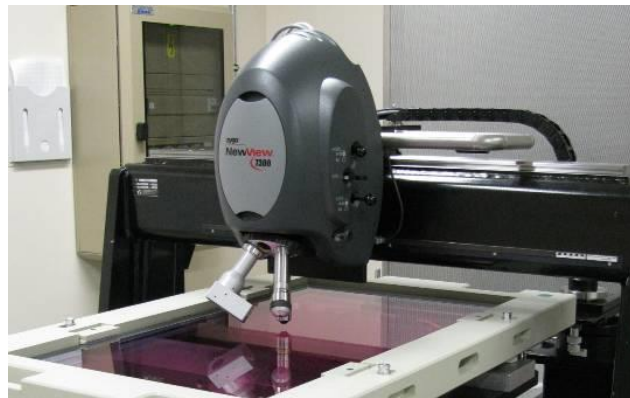


Figure 85 : Photographie du rugosimètre New View 7200.

Les mesures de rugosité ont été réalisées en cinq points sur chaque face des échantillons de dimensions $100 \times 100 \text{ mm}^2$ (Figure 86). Les mesures avec les objectifs x10 et x100 ont été faites sur la totalité des points de mesure. Les mesures avec l'objectif x1 ont été faites uniquement sur le centre des échantillons sur les deux faces.

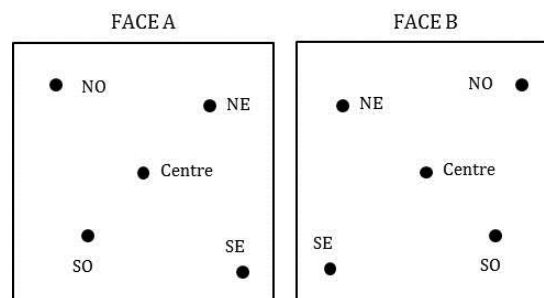


Figure 86 : Identification des points de mesures de rugosité réalisés sur les échantillons $100 \times 100 \text{ mm}^2$.

L'acquisition des données se fait via le logiciel Métropro de la société Zygo®. Leur traitement est mené avec le logiciel Anaphase, conçu par le CEA pour les besoins spécifiques du Laser

Mégajoule. Ce logiciel affiche la cartographie de la topographie de la surface sur la totalité du champ de mesure. A partir de cette cartographie, il calcule les valeurs de rugosité sur les bandes de périodes spatiales spécifiques à l'installation LMJ. Ces bandes et les spécifications associées en termes de rugosité EQM ont été rappelées dans le Tableau 9 ci-dessus.

1.3 Techniques de caractérisation des rayures

L'analyse détaillée de la morphologie des rayures accompagne la compréhension des phénomènes physiques liés au traitement chimique et de l'endommagement laser des rayures. La morphologie des rayures a été étudiée par microscopie à contraste interférentiel de type Nomarski (NIC – *Nomarski Interference Contrast*) et par microscopie à force atomique (AFM – *Atomic Force Microscope*).

1.3.1 Microscopie à contraste interférentiel de type Nomarski (NIC)

Le microscope utilisé pour l'observation de la surface des échantillons est le modèle Axio Imager 2 commercialisé par la société Zeiss (Jena, Allemagne). La Figure 87 est une photographie de cet appareil tel qu'il est installé au Laboratoire des Techniques Optiques (LTO). Ce microscope permet trois modes d'observation : la réflexion en fond clair, la réflexion en fond sombre et le mode Nomarski appelé également Contraste Interférentiel Différentiel (DIC). L'observation avec le mode Nomarski est celle principalement utilisée pour la caractérisation des rayures car elle permet de visualiser les défauts en surface en assurant un effet de pseudo-relief. Les cinq objectifs installés sur le microscope (x5, x10, x20, x50, x100) permettent l'observation d'images de différentes dimensions allant de $2,80 \times 2,10 \text{ mm}^2$ (x5) à $0,14 \times 0,10 \text{ mm}^2$ (x100). La taille caractéristique des rayures est de l'ordre du micromètre à la dizaine de micromètres, ainsi les objectifs x50 et x100 sont les plus fréquemment utilisés. Le système est équipé d'une caméra contrôlée par ordinateur via le logiciel AxioVision Imager pour assurer l'enregistrement des clichés. Enfin, l'appareil est équipé de platines motorisées assurant un déplacement rapide et précis de l'échantillon ainsi que la possibilité d'enregistrer des positions et d'assurer des déplacements relatifs par rapport à celle-ci.



Figure 87 : Photographie du microscope optique Axio Imager 2 en cours d'utilisation ©.

Cet appareil offre ainsi un moyen d'observation de la morphologie générale en deux dimensions et de la largeur des rayures. Cependant, cette technique ne permet pas d'accéder à la profondeur des rayures c'est pourquoi le microscope à force atomique (AFM) a également été utilisé.

1.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique d'analyse de la topographie d'une surface. Elle a été utilisée au cours de cette thèse pour imager le profil exact des rayures et mesurer leurs profondeurs. Cette technique de caractérisation est basée sur l'interaction entre les atomes d'une pointe fine et ceux de la surface de l'échantillon.

La Figure 88 illustre le principe général de fonctionnement d'un microscope à force atomique. L'ensemble constitué de la pointe et du micro levier flexible sur lequel elle est fixée oscille à sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation du levier est détectée par réflexion d'un signal laser sur une photodiode. A chaque point de mesure, la pointe approche la surface et est attirée par celle-ci sous l'action des forces atomiques. L'amplitude d'oscillation du micro levier est alors perturbée. Une boucle de rétroaction ajuste la position verticale de la pointe pour retrouver l'amplitude d'oscillation de résonance. Le balayage de toute la surface est assuré par la répétition des points de mesure espacés par un pas défini et répété sur plusieurs lignes. Les variations de la position verticale de la pointe en chaque point permettent de reconstituer la cartographie de topographie de la surface analysée. Les mesures sur les rayures ont été réalisées avec le mode *Peak Force Tapping*, développé par la société Bruker®. Ce mode permet d'obtenir la topographie de la surface mais également les cartographies des propriétés mécaniques telles que l'adhésion, le module d'Young ou la déformation. Ces propriétés n'ont pas été exploitées dans le cas de nos caractérisations, mais l'utilisation de ce mode a permis d'accéder aux réglages de plusieurs paramètres généralement laissés en mode automatique. En effet, la silice étant un matériau dur et les rayures présentant des profils très accidentés, il était essentiel de réduire la vitesse de déplacement de la pointe et la force appliquée par celle-ci sur la surface à chaque point de mesure. La gestion de ces paramètres a permis de contenir la dégradation de la pointe au cours de la mesure et ainsi garantir la qualité de l'image.

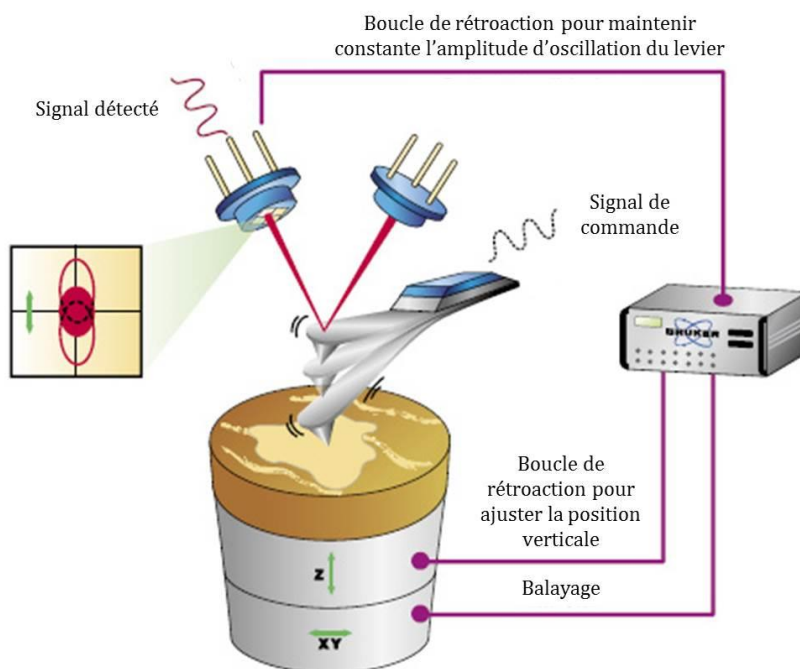


Figure 88 : Principe général de fonctionnement d'un microscope à force atomique [95].

[95] <http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/tapping-mode-afm/>

L'appareil utilisé est situé à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à l'université de Bordeaux. Il s'agit du modèle Dimension Icon du fabricant Bruker (Billerica, MA, Etats-Unis). L'appareil est posé sur une table anti-vibrations et confiné dans un ensemble fermé lors des mesures pour isoler l'appareil des perturbations liées à l'environnement extérieur, notamment les vibrations parasites. L'installation utilisée à l'ISM est semblable à celle illustrée par la Figure 89.

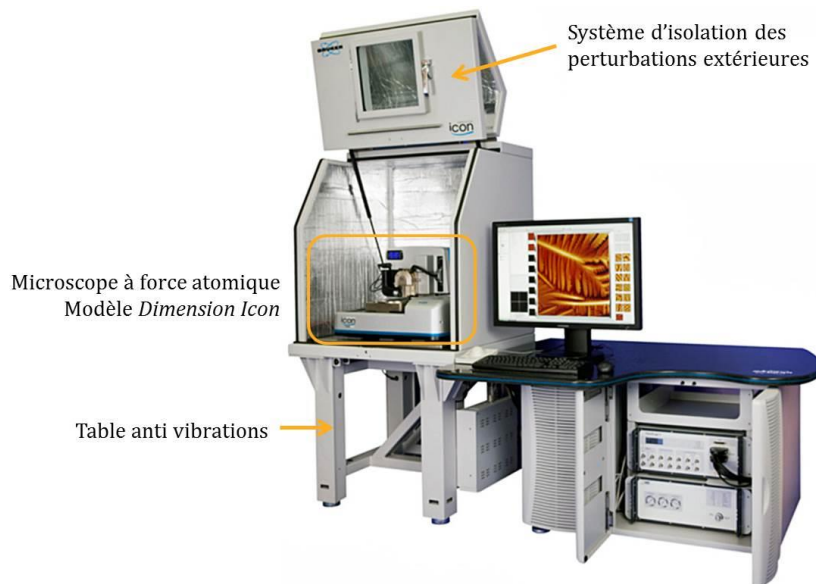
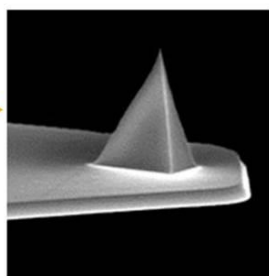
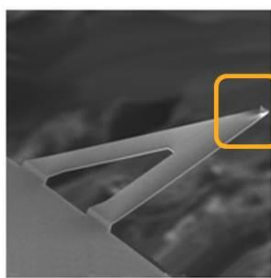


Figure 89 : Microscope à force atomique (modèle Dimension Icon) et système d'isolation des perturbations liées à l'environnement utilisé pour les mesures des profils de rayures [96].

Les pointes utilisées sont les pointes *Scan Asyst Air* du fabricant Bruker. Elles sont de forme triangulaire et positionnées à l'extrémité d'un bras de levier triangulaire également. Leurs caractéristiques complètes sont présentées Figure 90.



Hauteur de la pointe	2,5 – 8 μm
Angle de front	$15 \pm 2,5^\circ$
Angle de côté	$25 \pm 2,5^\circ$
Angle arrière	$17,5 \pm 2,5^\circ$
Rayon de courbure	2 nm

Figure 90 : Illustration et caractéristiques des pointes *Scan Asyst Air* utilisées pour les mesures AFM des profils de rayures [97].

La résolution latérale des images obtenues par AFM dépend de la taille de la zone mesurée, du nombre de lignes de mesure et du nombre de points de mesure par ligne. Nous avons systématiquement réalisé 512 lignes de mesure par image avec 512 points de mesure par ligne. Cependant, la taille des images a varié de 5 μm à 15 μm de côté ainsi la résolution latérale fut comprise entre 10 nm pour les images de 5 μm de côté et 30 nm pour les images de 15 μm de côté. La vitesse de balayage a été réduite à 0,2 Hz ou 0,1 Hz, soit 5 ou 10 secondes pour réaliser les 512 points de mesure d'une ligne. Nous avons également réduit la force d'application de la

[96] <http://ncmn.unl.edu/smc/>

[97] <http://www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx>

pointe sur la surface à 250 pN pour limiter la dégradation de la pointe. Avec ces paramètres, le temps d'acquisition d'une image était de 1 h et 25 min à 0,1 Hz et de 45 min à 0,2 Hz.

1.4 Bancs de tests de tenue au flux

La résistance à l'endommagement laser des composants optiques ne peut être mesurée qu'à partir d'un test de tenue au flux laser. Celui-ci consiste à illuminer le composant optique ou l'échantillon représentatif avec un faisceau laser puis à déterminer le nombre de dommages générés. Ce test est destructif ce qui complexifie les études sur cette thématique en termes de répétabilité et de reproductibilité des mesures.

Pour nos études de l'impact du traitement chimique sur la tenue au flux des composants optiques en silice, nous avons utilisé trois bancs de tests présents au Laboratoire de Métrologie Optique (LMO) et trois procédures différentes. Le Tableau 10 ci-dessous rassemble les caractéristiques temporelles, spatiales et énergétiques des impulsions laser délivrées sur les différents bancs ainsi que le nom du protocole de test mené et le système de détection des dommages. Le banc d'endommagement appelé LUTIN a permis d'évaluer la tenue au flux des rayures. Le banc ELAN associé au protocole Raster Scan est la procédure historiquement utilisée pour valider les protocoles de fabrication des composants optiques du LMJ. C'est pourquoi nous avons souhaité utiliser ce banc pour mesurer la tenue au flux laser de la surface de silice après traitement chimique profond. Cependant, le banc ELAN fournit des impulsions de 7 ns alors que le Laser Mégajoule fonctionne avec des impulsions de 3 ns. A l'aide du banc MELBA, capable de délivrer des impulsions de différentes durées, nous avons analysé l'influence de celle-ci sur la tenue au flux laser de la surface de silice.

	LUTIN	ELAN	MELBA
Objet d'étude	Tenue au flux des rayures	Tenue au flux de la surface	Influence de la durée d'impulsion
Echantillons	Φ50 mm	100 x 100 mm ²	100 x 100 mm ²
Longueur d'onde	355 nm	355 nm	351 nm
Durée d'impulsion	2,5 ns	7 ns	3 ns et 7 ns
Profil spatial	Gaussien	Gaussien	Top-hat
Diamètre	600 μm à 1/e	850 μm à 1/e	4,5 mm
Fluence maximale (3 ns)	25 J/cm ²	50 J/cm ²	30 J/cm ²
Système de détection	Macroscopie + Caméra CCD	Diffusion	Macroscopie + Caméra CCD
Protocole de test	10 :1	Raster scan	1 :1
Expression des résultats	Probabilité d'endommagement	Densité de dommages	Densité de dommages

Tableau 10 : Caractéristiques des bancs d'endommagement laser LUTIN, ELAN et MELBA.

Pour évaluer les performances de tenue au flux en regard des besoins et spécifications du Laser Mégajoule et pour comparer les résultats obtenus sur plusieurs bancs de mesure, les fluences exprimées doivent être comparables. Pour cela, les fluences mesurées sont toutes converties en fluences équivalentes à une impulsion de 3 ns.

1.4.1 Conversion de la fluence en fonction de la durée d'impulsion

La conversion de la fluence mesurée à une durée d'impulsion donnée en fluence équivalente à une impulsion de 3 ns s'effectue selon la loi d'échelle temporelle détaillée par l'équation (14). F_1 correspond à la fluence calculée à la durée d'impulsion τ_1 et F_2 la fluence mesurée à la durée d'impulsion τ_2 . Cette loi est extraite d'une étude empirique réalisée sur de la silice avec des faisceaux à 1053 nm [98] mais a été vérifiée à plusieurs reprises au sein du Laboratoire de Métrologie Optique avec des faisceaux à 355 nm.

$$F_1 = F_2 \cdot \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{0,5} \quad (14) [98]$$

Dans les descriptions à venir de chacun des trois bancs puis pour l'ensemble des résultats de tenue au flux qui seront présentés dans les chapitres IV et V, les fluences seront exprimées en fluences équivalentes à une impulsion de 3 ns.

1.4.2 LUTIN : Laser Utilisé pour des Tests d'Impulsions Nanosecondes

Le banc de test d'endommagement LUTIN est dédié aux composants optiques de petites dimensions et notamment aux échantillons. Il a permis d'évaluer la tenue au flux des rayures sur les échantillons de diamètre 50 mm.

La source laser, commercialisée par la société Cohérent, est de type Nd :YAG. Elle délivre un faisceau laser de longueur d'onde 355 nm et de durée 2,5 ns en polarisation rectiligne. La Figure 91 est une représentation schématique du banc LUTIN. On distingue la source et les détecteurs nécessaires pour caractériser l'impulsion. A chaque tir laser, l'énergie du tir et son profil spatial sont mesurés afin de déterminer la fluence exacte F du tir. Elle s'exprime en J/cm² selon l'équation (15) où E_{tot} désigne l'énergie totale de l'impulsion et S_{eq} sa surface équivalente.

$$F = \frac{E_{tot}}{S_{eq}} \quad (15)$$

La mesure de l'énergie totale E_{tot} est assurée par un détecteur pyroélectrique placé sur une fuite du faisceau laser et préalablement calibré par rapport à un calorimètre placé entre le dernier miroir de transport et l'échantillon. La surface équivalente S_{eq} est déterminée dans le cas d'un faisceau spatialement gaussien à 1/e du maximum du faisceau. La mesure de la surface équivalente est réalisée au moyen d'une caméra CCD placée dans un plan équivalent à celui de l'échantillon. Pour le banc LUTIN, le diamètre du faisceau mesuré à 1/e est de l'ordre de 600 µm. L'énergie déposée sur l'échantillon est contrôlée grâce à un système d'atténuation constitué d'une lame demi-onde et d'un polariseur. En prenant en compte les différents contributeurs d'erreurs sur la mesure de la fluence, la justesse de celle-ci est estimée à 10 % [99]. La fluence maximale atteignable sur ce banc est de 25 J/cm² à 355 nm.

[98] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond to femtosecond laser induced breakdown in dielectrics," *Physical Review B* **53**(4), 1749–1761 (1996)

[99] L. Lamaignère, "Métrologie de la tenue au flux laser : de la qualification des optiques à la physique de l'endommagement laser," Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2014

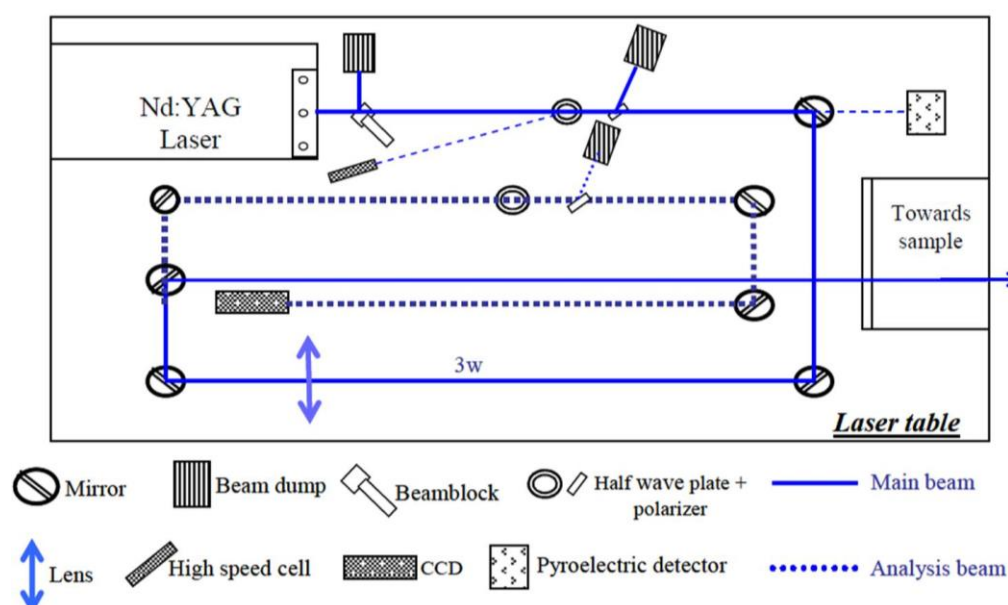


Figure 91 : Schéma du faisceau laser du banc d'endommagement LUTIN utilisé pour les tests de tenue au flux des rayures [99].

Le faisceau laser tel que nous venons de le décrire est ensuite transporté vers l'échantillon. L'ensemble constitué du porte échantillon et du système de détection est placé sur une table séparée de la table laser. Cet ensemble est illustré par la Figure 92. Le faisceau laser rencontre l'échantillon en incidence presque normale. Un angle de quelques degrés ($< 10^\circ$) est obligatoire pour éviter un retour d'énergie laser vers la source. L'échantillon est placé sur une platine motorisée qui se déplace dans le plan perpendiculaire au faisceau de manière à pouvoir tester au flux toute la surface du composant. Le laser Helium-Néon (He-Ne) ou la lumière blanche éclairent la zone de test pour pouvoir l'observer à travers une lunette binoculaire (macroscope) reliée à un capteur CCD. L'opérateur juge l'apparition d'un dommage grâce à cette observation.

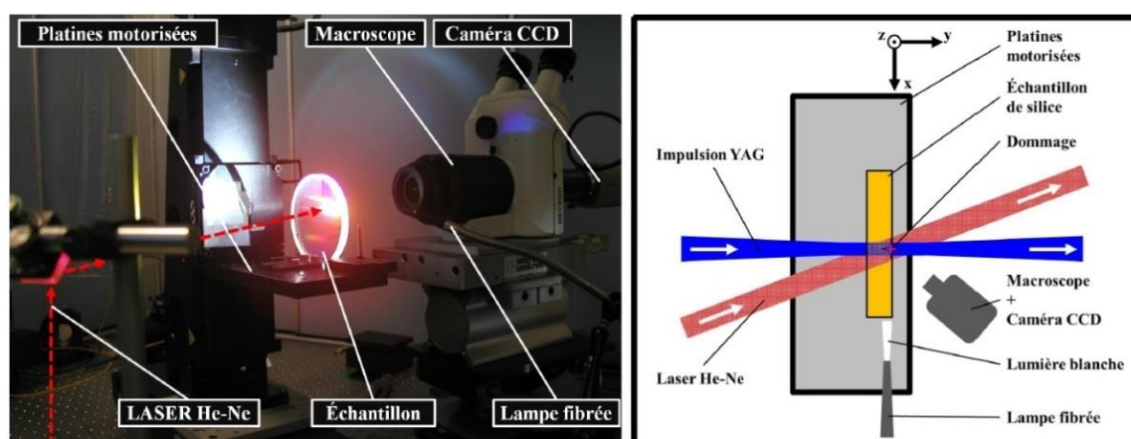


Figure 92 : Photographie et schéma du porte échantillon et du système de détection de dommages du banc d'endommagement LUTIN [100].

[99] L. Lamaignère, "Métrologie de la tenue au flux laser : de la qualification des optiques à la physique de l'endommagement laser," Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2014.

[100] M. Chambonneau, "Études multi-longueurs d'onde de l'endommagement laser à la surface de composants optiques en silice en régime nanoseconde," Université d'Aix-Marseille. Thèse soutenue en 2014

Le protocole de test utilisé sur LUTIN pour évaluer la tenue au flux des rayures est le protocole S:1 (se prononce S on 1) défini par la norme 21254-2 [101]. La Figure 93 schématise ce principe de test qui consiste à illuminer S fois un site à une fluence consigne et d'attribuer, à l'issue de ces S tirs, la présence ou non d'un dommage sur le site. La série de S tirs est répétée à la même fluence consigne sur un nombre prédéfini N de sites vierges. On calcule alors la probabilité d'endommagement P de notre échantillon à la fluence donnée selon la formule $P = n/N$; où n est le nombre de site endommagés et N le nombre de sites testés à la fluence donnée. Un nouvel ensemble de sites vierges est testé selon le même protocole en modifiant la fluence consigne pour obtenir une nouvelle probabilité.

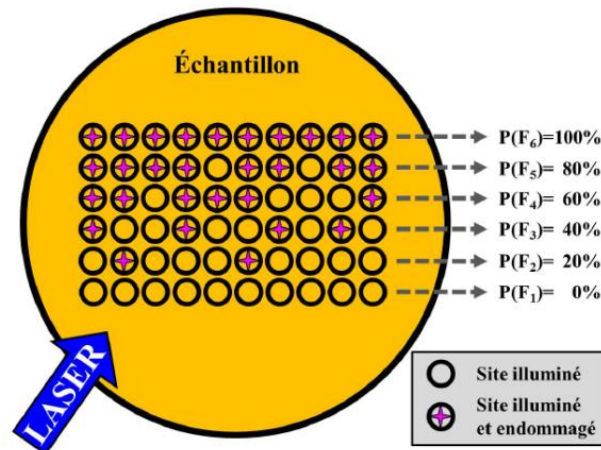


Figure 93 : Procédure de test S:1 utilisée sur le banc LUTIN pour évaluer la tenue au flux des rayures [100].

Dans le cadre des tests de tenue au flux des rayures, le faisceau laser est positionné de façon à illuminer une rayure et nous fixons le nombre de tirs par site à 10. Le protocole peut ainsi être nommé 10 :1. Si la création d'un dommage survient dès les premiers tirs de la série de 10, celle-ci n'est pas menée à terme pour ne pas faire croître démesurément le dommage. La fluence exacte de tous les tirs est mesurée puis les fluences vues par un même site (maximum 10) sont moyennées pour pouvoir attribuer une seule valeur de fluence par site.

Avec cette procédure, le nombre de sites illuminés est limité par la taille de l'échantillon ou par la nature du défaut spécifiquement étudié. Dans notre cas, entre 50 et 100 rayures sont testées par échantillon. Pour augmenter de façon fictive le nombre de sites testés, et ainsi réduire les erreurs statistiques sur la probabilité d'endommagement mesurée, le traitement des données se fait suivant une méthode décrite par Jensen *et al.* [102] et basée sur deux hypothèses :

- Un site non endommagé à la fluence de test aurait également résisté à une irradiation à une fluence inférieure,
- Un site endommagé à la fluence de test aurait également été endommagé à une irradiation à une fluence supérieure.

[100] M. Chambonneau, "Études multi-longueurs d'onde de l'endommagement laser à la surface de composants optiques en silice en régime nanoseconde," Université d'Aix-Marseille. Thèse soutenue en 2014

[101] Norme ISO 21254-2, "Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser. Partie 2 : Détermination du seuil" (2011)

[102] L. Jensen, M. Mrohs, M. Gyamfi, H. Madebach and D. Ristau, "High certainty of the laser induced damage threshold test with a redistributing data treatment," *Review of Scientific Instruments* **86**, 103106 (2015)

Tous les résultats de probabilité d'endommagement des rayures, présentés dans le chapitre V de ce manuscrit, sont issus d'un traitement de données prenant en compte ces hypothèses.

L'écart type σ sur la probabilité d'endommagement P est défini par l'équation (16) [103] où N correspond au nombre total de sites pris en compte pour calculer la probabilité P .

$$\sigma = P \sqrt{\frac{1 - P}{N \cdot P}} \quad (16)$$

A l'issue d'une procédure de tests $S:1$, on obtient une représentation de la tenue au flux en probabilité d'endommagement en fonction de la fluence telle que présentée Figure 94.

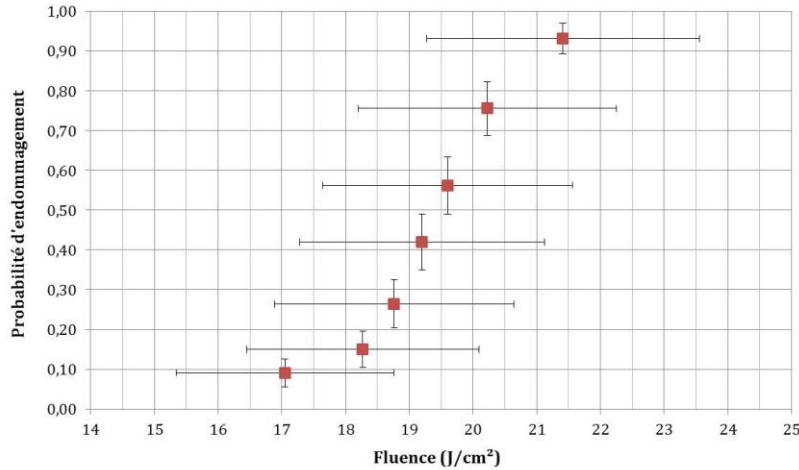


Figure 94 : Exemple de représentation de la tenue au flux laser en probabilité d'endommagement.

1.4.3 ELAN : Endommagement Laser A échelle uN

Le banc d'endommagement ELAN est adapté aux composants optiques de grandes dimensions tels que les composants pour le Laser Mégajoule (environ 40 cm x 40 cm). Nous avons utilisé ce banc de test d'endommagement pour évaluer la tenue au flux de la surface de silice sur les échantillons de 100 x 100 mm² découpés dans un grand composant optique.

Le banc ELAN, dont le schéma est retranscrit sur la Figure 95, est équipé d'une source de type Nd:YAG, commercialisée par Spectra Physic, conçue pour délivrer des impulsions laser à 1064 nm (longueur d'onde fondamentale de la cavité laser) et 355 nm (obtenue par triplement de fréquence avec des cristaux KDP). La durée d'impulsion est de 7 ns. La cellule pyroélectrique et la caméra CCD nécessaires aux mesures de l'énergie et de la surface équivalente de chaque impulsion sont également présents sur ce banc, tout comme le système d'atténuation (lame demi-onde et polariseur) capable de maîtriser l'énergie du faisceau. La fluence maximale atteignable sur ELAN est de 80 J/cm² pour une impulsion de 7 ns à 355 nm, soit une fluence équivalente de 50 J/cm² pour une impulsion de 3 ns calculée selon la loi d'échelle temporelle (équation (14), page 106).

[103] 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**(16), 3156-3166 (2002)

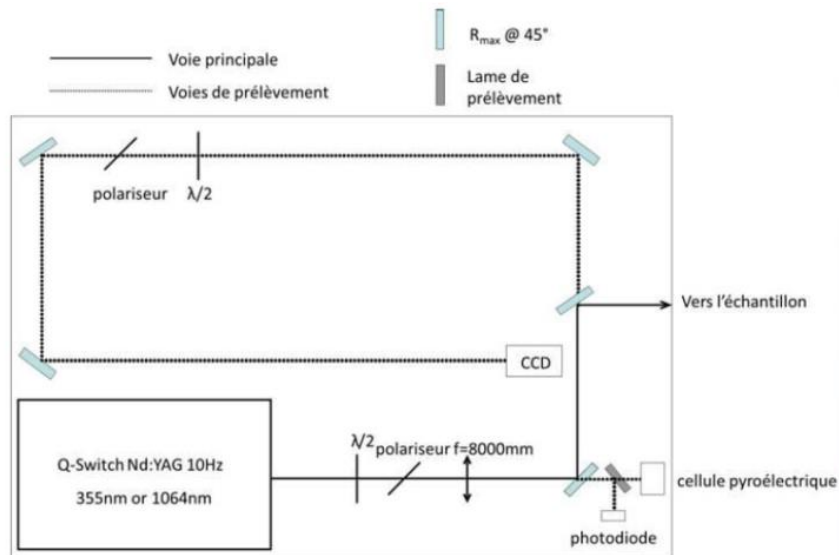


Figure 95 : Schéma du faisceau laser du banc d'endommagement ELAN utilisé pour évaluer la tenue au flux de la surface de silice [16].

La détection des dommages sur ELAN est assurée par un système de détection en temps réel basé sur la diffusion lumineuse. Le principe de fonctionnement de ce système est schématisé Figure 96. Un faisceau sonde (laser Argon) éclaire le même site que le faisceau laser Nd :YAG. Un système de lentilles et de photodiode collecte le faisceau sonde. Une bille, placée sur le trajet de ce faisceau permet d'obstruer la réflexion spéculaire pour ne laisser passer que l'énergie diffusée. En l'absence de dommage, le signal sur la photodiode est donc nul. S'il y a création de dommage, le faisceau sonde est diffusé et une partie du signal est alors détectée par la photodiode. Avec ce système, les dommages micrométriques sont détectables ; il faut toutefois une bonne synchronisation entre le laser impulsif Nd :YAG et la photodiode car le signal de diffusion est acquis pendant quelques millisecondes avant le déclenchement de tir et après celui-ci. Un différentiel du signal mesuré par la photodiode avant et après le tir permet de statuer sur la présence ou non d'un dommage.

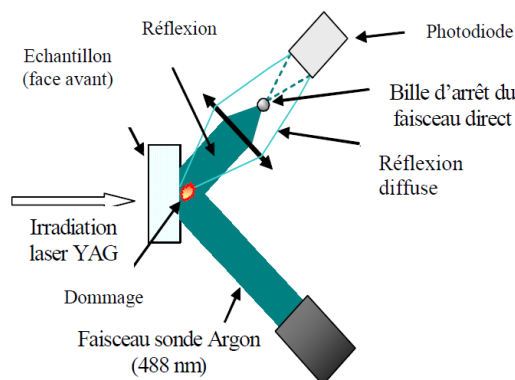


Figure 96 : Schéma de principe du système de détection des dommages basé sur la diffusion [99]. Le système en place sur le banc ELAN est semblable à celui-ci, simplement le faisceau sonde est utilisé en transmission à travers l'échantillon.

[16] R. Diaz, "Métrologie de l'endommagement laser des composants optiques en silice en régime nanoseconde," Université d'Aix-Marseille. Thèse soutenue en 2015.

[99] L. Lamaignère, "Métrologie de la tenue au flux laser : de la qualification des optiques à la physique de l'endommagement laser," Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2014.

Ce banc d'endommagement laser a été utilisé pour caractériser la tenue au flux de la surface de silice sur les échantillons découpés de $100 \times 100 \text{ mm}^2$. La procédure de test pour ces échantillons n'est pas identique à celle utilisée sur les rayures et présentée précédemment. En effet, en l'absence de défauts spécifiques tels que les rayures, la surface de silice présente une haute tenue au flux laser. Sur un composant optique tel que celui découpé en échantillons, seuls quelques dommages sont révélés par cm^2 après une illumination à 14 J/cm^2 dans l'UV. Ainsi, lorsque l'on réalise des tests d'endommagement dans cette gamme de fluence, la surface illuminée doit être maximisée pour révéler un nombre significatif de dommages. Une procédure de type S:1, comme utilisée sur les rayures, sélectionne un nombre limité de sites sur toute la surface du composant ainsi la probabilité de créer un dommage à 14 J/cm^2 est réduite. Une nouvelle procédure de test permettant d'illuminer complètement le composant grâce à un balayage laser a été développée en 2007 par l'équipe du Laboratoire de Métrologie Optique [104]. Cette procédure a été nommée Raster-scan et son principe est illustré par la Figure 97. Lors d'une séquence Raster-scan, le laser fonctionne en cadence à une fluence fixée par l'opérateur pendant que le composant se déplace continuellement à l'aide d'une platine motorisée. La fréquence du laser et la vitesse de déplacement de la platine imposent le recouvrement des illuminations ce qui permet de maximiser la surface testée. Au cours de ce balayage, la détection des dommages est assurée en temps réel par le montage présenté précédemment (Figure 96).

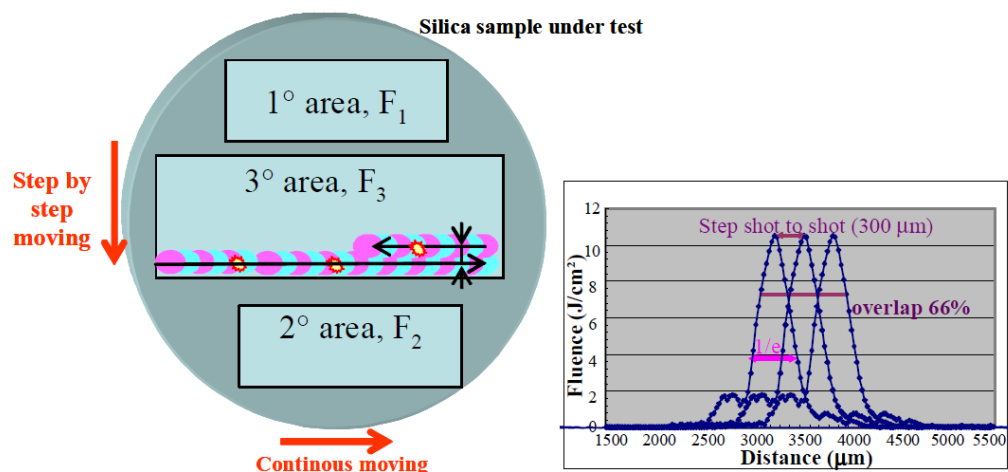


Figure 97 : Principe de la procédure de test Raster-scan utilisée sur le banc d'endommagement ELAN pour évaluer la résistance au flux laser de la surface de silice [104].

Le nombre de dommages détectés ramené à la surface illuminée lors de la séquence permet de calculer une densité de dommages, exprimée en dommages/ cm^2 , pour une fluence donnée. Le balayage peut être répété sur une nouvelle zone à une fluence consigne différente. L'ensemble des séquences conduit à une représentation de la tenue au flux laser des composants optiques en densités de dommages en fonction de la fluence telle que présentée Figure 98. L'erreur sur la mesure de la densité de dommages est calculée par une approche statistique et se traduit comme l'écart entre la densité obtenue sur l'échantillon testé et la densité « vraie » qui aurait été mesurée sur une surface plus grande. La démarche complète mise en œuvre pour déterminer

[104] L. Lamaignere, 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)

cette erreur est détaillée dans l'annexe D de la référence [99]. Elle conclue sur deux formules qui permettent de calculer les erreurs maximale et minimale d'une mesure de densité de dommages. Ainsi, pour une densité de dommages $d=k/s$, avec k le nombre de dommages détectés et s la surface testée, les barres d'erreur sont définies par les équations (17) et (18) telles que :

$$(17) \quad \text{Erreur}_{\max} = \frac{4,1.k^{0,33}}{s} \quad \text{ou} \quad \frac{2,8}{s} \quad \text{si aucun dommage n'est détecté (k=0)}$$

$$(18) \quad \text{Erreur}_{\min} = \frac{4,1.k^{0,33}}{s(1+4,1.k^{-0,67})} \quad \text{et n'est pas défini si aucun dommage n'est détecté (k=0)}$$

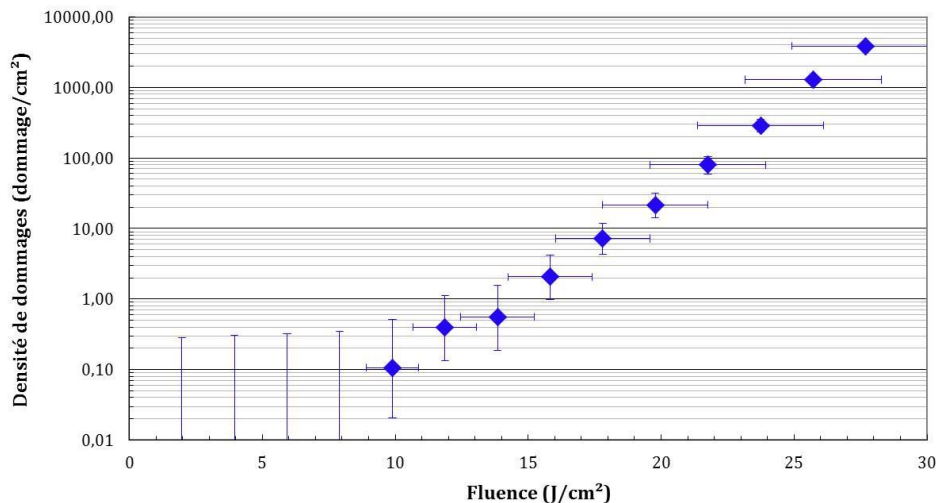


Figure 98 : Exemple de représentation de la tenue au flux laser en densité de dommages.

Lors des essais sur les échantillons découpés de 100 x 100 mm², trois zones de test ont été définies : 40 cm² ont été illuminés à une fluence consigne de 14 J/cm² (355 nm, 3 ns), 10 cm² à 16 J/cm² et 10 cm² à 18 J/cm². Ces tests en Raster Scan nous ont permis de mesurer la densité de dommages amorcés en fonction de la fluence sur la surface de silice après traitement chimique profond.

Les tests de tenue au flux réalisés sur le banc ELAN se sont poursuivis par des tests de croissance de dommages. Lors de la procédure Raster Scan, le faisceau balaye une première fois la surface et révèle plusieurs dommages. Or tous les dommages amorcés en surface des composants optiques en silice ne sont pas croissants, c'est à dire que leur diamètre ne va pas nécessairement augmenter lors d'illuminations multiples. Pour évaluer la densité de dommages croissants sur un composant, celui-ci est à nouveau illuminé par le faisceau du banc ELAN. Lors des tests de croissance, seuls les dommages amorcés lors du Raster Scan sont illuminés à nouveau. La fluence fixée pour les tests de croissance est de 8 J/cm² et la détection de la croissance est assurée par le système de détection présenté en Figure 96. La densité de dommages croissants est obtenue à partir des résultats précédents de densité de dommages amorcés en y soustrayant les dommages qui n'ont pas cru sous cette nouvelle illumination laser. La densité de dommages croissants sur un composant optique est une information complémentaire à la densité de dommages amorcés qui permet de mieux évaluer les

[99] L. Lamaignère, "Métrologie de la tenue au flux laser : de la qualification des optiques à la physique de l'endommagement laser," Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2014

performances de tenue au flux laser d'un composant optique sur une installation telle que le LMJ où le composant est soumis à plusieurs tirs laser au cours de son utilisation sur chaîne.

1.4.4 MELBA : Moyen d'Endommagement Laser et Banc d'Analyse

Le banc d'endommagement MELBA est le troisième banc d'endommagement laser utilisé au cours de cette thèse. Il a été développé dans le but d'être représentatif d'un faisceau laser de type LMJ ainsi le faisceau MELBA est de grand diamètre (de 4 à 7 mm) et le profil temporel est accordable de 1 à 12 ns.

L'installation complète du banc MELBA est dissociée en deux parties. La première a pour but de mettre en forme temporellement et spatialement une impulsion à 1053 nm et de l'amplifier jusqu'à quelques joules. Un module de mise en forme permet de compenser les inhomogénéités spatiales de l'amplification sur toute la surface du faisceau. La deuxième partie du banc, située dans une deuxième salle et schématisée par la Figure 99, assure la conversion de fréquence pour obtenir un faisceau à 351 nm puis la focalisation sur l'échantillon.

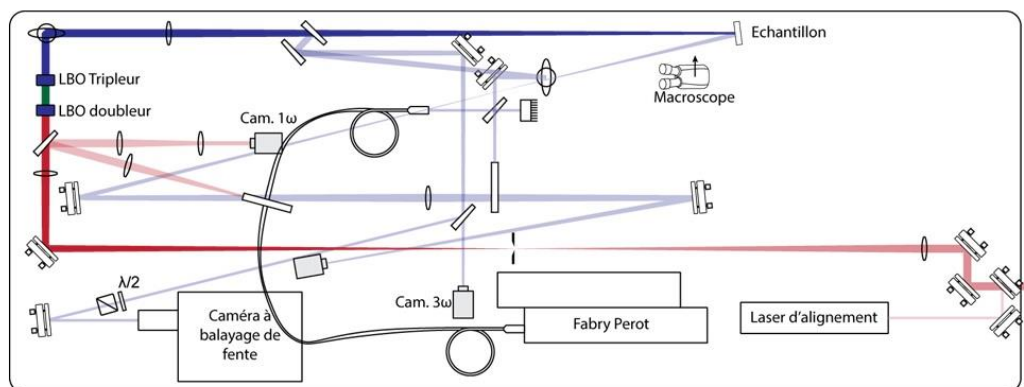


Figure 99 : Schéma de la deuxième partie du banc MELBA assurant la conversion de fréquence du faisceau puis la focalisation sur l'échantillon [105].

L'énergie du faisceau est mesurée par un calorimètre et une caméra CCD assure la mesure de la répartition spatiale d'énergie du faisceau dans un plan équivalent à celui de l'échantillon. La Figure 100 est un exemple caractéristique du profil spatial d'un faisceau laser sur le banc MELBA. La gamme de fluence atteignable avec ce banc varie de 0 à 30 J/cm² pour une durée d'impulsion comprise entre 1 et 10 ns et un profil spatial de 4 à 7 mm de diamètre.

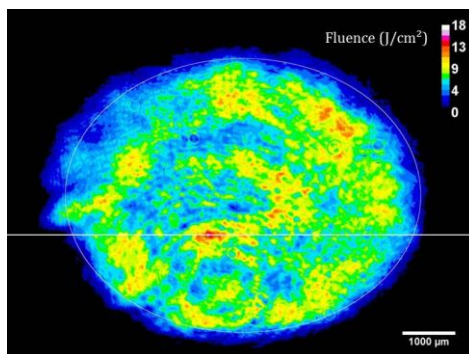


Figure 100 : Acquisition d'un profil spatial caractéristique du faisceau MELBA Cette cartographie correspond donc à la fluence (J/cm²) déposée sur la surface de l'échantillon testé [105].

[105] M. Veinhard, "Croissance des dommages sur le banc MELBA", Note interne CEA (2016)

La détection des dommages est assurée par un microscope relié à une caméra CCD. Avant et après chacun des tirs, le microscope vient se placer automatiquement devant l'échantillon de façon à imager la zone visée. Une analyse différentielle des deux images ainsi obtenues est réalisée systématiquement pour statuer sur l'apparition d'un ou plusieurs dommages. Les tailles caractéristiques des dommages laser sont de l'ordre de la dizaine ou centaine de micromètres soit des tailles bien inférieures à la taille du faisceau MELBA de plusieurs millimètres de diamètre. La cartographie de fluence est alors superposée à l'observation réalisée au microscope pour associer la fluence exacte responsable de l'endommagement.

Le banc d'endommagement MELBA a été utilisé dans le but de déterminer l'influence de la durée d'impulsion sur la tenue au flux laser de la surface de silice. Les échantillons utilisés pour ces tests sont des échantillons de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ découpés dans le même composant de grande taille que ceux testés sur le banc ELAN. Les durées d'impulsions ont été fixées à 3 ns et 7 ns et le protocole de test 1 :1 a été choisi [101]. Il consiste en un tir par site à une fluence consigne donnée. Pour chacune des deux durées d'impulsion, une cinquantaine de sites a été testée. Le nombre de dommages amorcés et la fluence exacte associée à chaque dommage ont été systématiquement relevés. A partir de ces éléments, la résistance à l'endommagement laser a été exprimée en densité de dommages, comme présenté sur la Figure 98, pour les deux séries de tirs à 3 ns et 7 ns. Les erreurs maximale et minimale sur la densité de dommages ont été calculées à partir des équations (17) et (18) présentées précédemment.

2 Préparation des échantillons et caractérisation de leur état initial

Les multiples essais de traitements chimiques profonds menés au cours de cette thèse ont nécessité la préparation d'échantillons de différentes natures. On distingue notamment les échantillons rayés de diamètre 50 mm utilisés pour l'étude spécifique aux rayures et les échantillons carrés de $100 \times 100 \text{ mm}^2$, issus de la découpe d'un composant de grande taille du LMJ, utilisés pour tester la surface de silice. Nous détaillons dans cette partie 2 la démarche mise en place pour préparer ces échantillons et les résultats des caractérisations décrivant leur état initial.

2.1 Echantillons rayés

L'amélioration de la tenue au flux des composants optiques par traitement chimique profond est notamment liée à l'amélioration de la tenue au flux des rayures. Une partie des essais de traitement chimique profond réalisés au cours de cette thèse se concentre donc sur l'impact de celui-ci sur les rayures.

Pour mettre en place une étude représentative de l'impact d'un traitement chimique profond sur des composants de type LMJ, il était essentiel de se munir d'échantillons possédant les mêmes caractéristiques de tenue au flux que les composants de grande taille installés sur le Laser Mégajoule. Nous avons utilisé les échantillons de silice Si7980 appelés « SESO 3WC », fabriqués par l'industriel Thales-SESO et exempts de fractures sous surfaciques. Ces échantillons présentent une excellente tenue au flux intrinsèque avec un seuil d'endommagement à 19 J/cm^2

[101] Norme ISO 21254-2, "Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser. Partie 2 : Détermination du seuil" (2011)

à 355 nm. Cependant, cette haute qualité d'échantillons ne permettait pas d'avoir une quantité suffisante de rayures en surface pour assurer une large population d'étude. L'objectif a donc été de générer des rayures à la surface des échantillons SESO 3WC pour permettre une étude statistique de l'impact des traitements chimiques profonds sur celles-ci.

2.1.1 Cahier des charges pour la création de rayures représentatives

La création de rayures sur des échantillons en silice polie aurait pu être assurée grâce à un indenteur-rayeur. Cet appareil a l'avantage de pouvoir créer les rayures de manière ordonnée pour faciliter leur caractérisation. Cependant, de précédentes études ont montré que des rayures réalisées à l'indenteur ne sont pas représentatives des rayures de polissage que l'on peut rencontrer sur les composants optiques du LMJ à l'issue de leur fabrication. Les rayures réalisées à l'indenteur comportent en effet une multitude de fractures sous surfaciques qui se propagent sur une grande profondeur sous la surface ce qui diminue drastiquement leur tenue au flux par rapport à des rayures de polissage qui comportent une quantité réduite de fractures sous surfaciques [106].

Pour créer des rayures représentatives de celles parfois présentes sur les composants de grande taille après polissage (Figure 101), il était nécessaire de mettre au point un protocole de création de rayures par polissage. La spécification sur les défauts d'aspect, présentée dans le Tableau 3 (Chapitre I, page 32), indique que la largeur maximale des rayures acceptables après polissage est de 10 μm . C'est pourquoi les rayures que l'on génère ne doivent pas dépasser cette dimension. La longueur des rayures doit quant à elle être maximisée pour permettre un maximum de tirs de tenue au flux sur une même rayure. Un nombre minimum de rayures par échantillon doit être fixé pour assurer une statistique suffisante. Enfin, le protocole de création de rayures ne doit pas détériorer la surface de l'échantillon pour ne pas biaiser les caractérisations et diminuer la tenue au flux des échantillons en dehors des rayures. Le cahier des charges du protocole de création de rayures par polissage comporte donc les éléments suivants :

- Une dizaine de rayures par échantillon,
- Largeur < 10 μm ,
- Longueur > 3 mm,
- Pas de détérioration de l'état de surface de l'échantillon,
- Répétabilité du protocole.



Figure 101 : Rayure de polissage observée sur la surface d'un composant de grande taille du LMJ

[106] M. Josse, J. Rullier, R. Courchinoux, T. Donval, L. Lamaignere, and H. Bercegol, "Effects of scratch speed on laser-induced damage," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2005. Proc. of SPIE* **5991**, 599106 (2005)

2.1.2 Mise en place d'un protocole de création de rayures

Les tests pour la mise en place de ce protocole ont été réalisés sur une machine de polissage simple face illustrée Figure 102 et disponible au LTO (Modèle PM5 du fabricant Logitech®). Sur cette machine de polissage simple face, l'une des faces de l'échantillon doit être collée sur une contre pièce de plus grand diamètre adaptée à l'appareil. Le polissage s'effectue uniquement sur la face non collée. L'ensemble contre pièce/échantillon est placé sur le Jig. Cet élément, illustré sur la Figure 102, assure le maintien de la contre pièce par dépression et permet d'appliquer une charge sur l'échantillon au cours du polissage. Le jig est posé sur le plateau rotatif et maintenu par une fourche. Le fluide est contenu dans un réservoir en mouvement et apporté sur le plateau de polissage via un système de goutte à goutte.

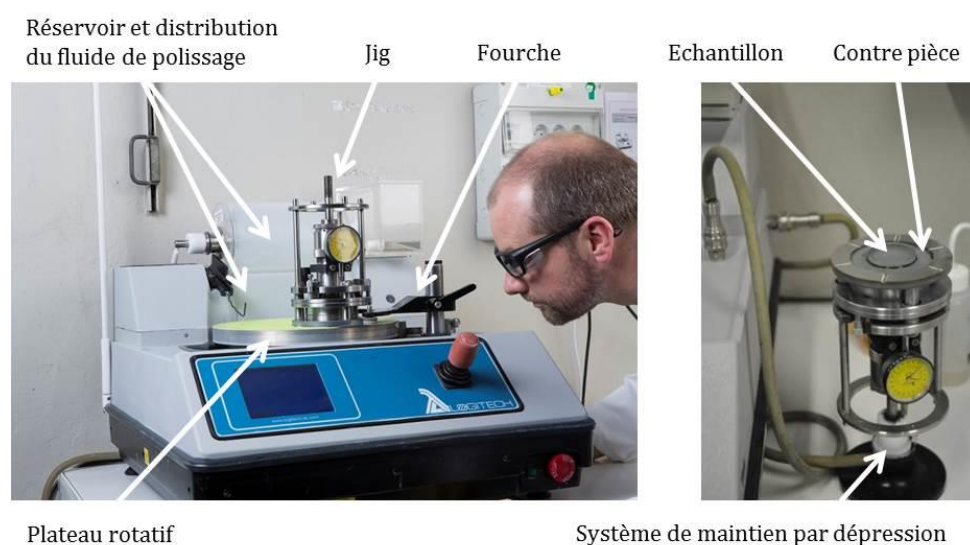


Figure 102 : Photographie de la machine de polissage et du Jig utilisés pour rayer les échantillons ©.

Les paramètres de fonctionnement de la machine de polissage tels que la charge appliquée sur l'échantillon et la vitesse de rotation du plateau ont été fixés respectivement à 2,8 kg et 70 rpm pour tous les essais. Nos essais se sont focalisés sur différents fluides de polissage. Ces derniers ont été sélectionnés parmi les fluides traditionnellement utilisés pour le polissage de finition des composants optiques et ont parfois été complétés par des particules abrasives de plus grand diamètre pour faciliter la création de rayures. Les fluides testés sont les suivants :

- Un fluide à base d'oxyde de cérium,
- Un fluide à base d'oxyde de cérium auquel on ajoute des particules d'oxyde de zirconium,
- Un fluide à base de silice colloïdale auquel on ajoute des particules d'oxyde de cérium.

A l'issue du polissage, le décollage de l'échantillon rayé et de la contre pièce peut entraîner la création non volontaire de rayures sur la face collée des échantillons. Un nettoyage de l'échantillon après polissage est nécessaire pour éliminer les résidus de colle et de fluide de polissage. Après ce nettoyage, les échantillons sont caractérisés par DMS et microscopie optique. La couche de polissage, présentée en détail dans la partie 2.2.2 du Chapitre I et illustrée par la Figure 40 (page 46), masque une partie des rayures créées lors du polissage. Pour les révéler et ainsi évaluer l'efficacité des protocoles testés, nous avons réalisé un traitement chimique léger

de 2 μm (ALPP) sur les échantillons. Les observations en DMS et microscopie ont été renouvelées après cette étape d'érosion.

Les protocoles n'ont pas tous été testés avec des échantillons SESO 3WC de haute qualité car nous possédons un nombre limité de ces échantillons. Pour autant, cela n'a pas été un élément bloquant pour évaluer l'efficacité des protocoles à créer des rayures correspondantes au cahier des charges. En revanche, l'ensemble des échantillons rayés utilisés par la suite pour les essais de traitement chimique profond sont des échantillons SESO 3WC de haute qualité. Présentons maintenant les résultats obtenus avec chacun des fluides testés.

2.1.2.1 Protocole A : Fluide à base d'oxyde de cérium

Le premier fluide a été testé sur un lot de trois échantillons SESO 3WC (diamètre 50 mm, épaisseur 5 mm). Le fluide à base d'oxyde de cérium était concentré à 50 g/L et le temps de polissage a été fixé à 45 min ou 35 min. Les épaisseurs supprimées par polissage et par traitement chimique sont rassemblées dans le Tableau 11 ci-dessous.

	Polissage		Traitement chimique
Echantillon A_1	45 min	18,0 μm	2,4 μm
Echantillon A_2	45 min	18,6 μm	2,3 μm
Echantillon A_3	35 min	12,3 μm	2,4 μm

Tableau 11 : Paramètres de polissage et de traitement chimique des échantillons rayés avec le protocole A.

Les observations DMS avant et après traitement chimique sur ces échantillons sont présentées sur la Figure 103.

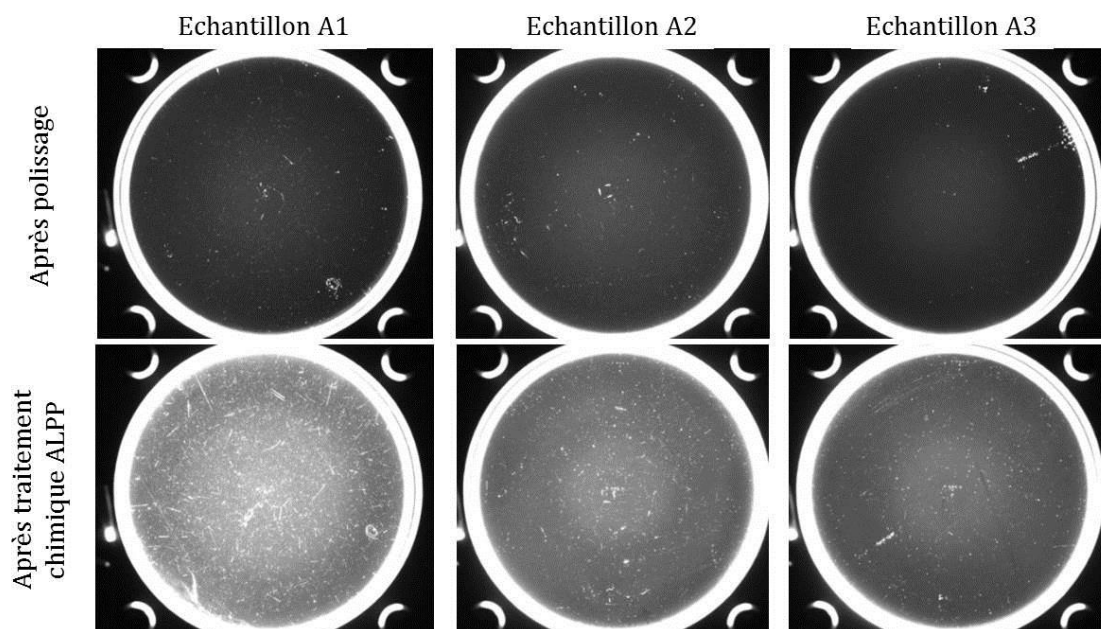


Figure 103 : Observations DMS après polissage et après traitement chimique ALPP des échantillons rayés avec le protocole A (diamètre 50 mm).

Les observations DMS de la Figure 103 révèlent un état de surface équivalent pour les trois échantillons après polissage cependant, après traitement chimique la quantité de défauts révélés est inégale. On note également que les rayures obtenues sont courtes. De plus, l'observation en

microscopie optique présentée Figure 104 montre une texturation de surface après le traitement chimique léger.

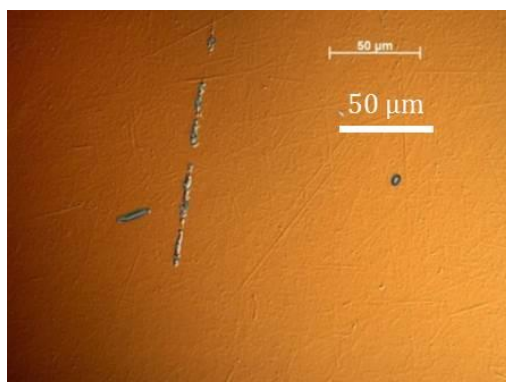


Figure 104 : Observation en microscopie optique de la surface des échantillons rayés avec le protocole A après traitement chimique ALPP.

L'apparition d'une texture de surface est réhibitoire pour valider le protocole A de création de rayures selon le cahier des charges.

2.1.2.2 Protocole B : Fluide à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium

Le deuxième mélange testé pour créer des rayures par polissage est à base d'oxyde de cérium auquel on ajoute 1% en masse de poudre d'oxyde de zirconium. Les échantillons utilisés pour tester ce protocole proviennent du fournisseur OPTOPRIM® (diamètre 50 mm, épaisseur 8 mm). Trois échantillons sont polis et un quatrième est seulement traité chimiquement pour évaluer la qualité des échantillons de ce fournisseur et servir de référence.

Le Tableau 12 synthétise les temps de polissage et les épaisseurs érodées par polissage puis par traitement chimique pour chacun des quatre échantillons de ce protocole.

	Polissage		Traitement chimique
Echantillon B_1	10 min	1 µm	2,9 µm
Echantillon B_2	30 min	8 µm	2,4 µm
Echantillon B_3	60 min	15 µm	2,7 µm
Echantillon B_4	-	-	2,8 µm

Tableau 12 : Paramètres de polissage et de traitement chimique des échantillons rayés avec le protocole B.

La Figure 105 rassemble les observations DMS menées sur les échantillons rayés du protocole B.

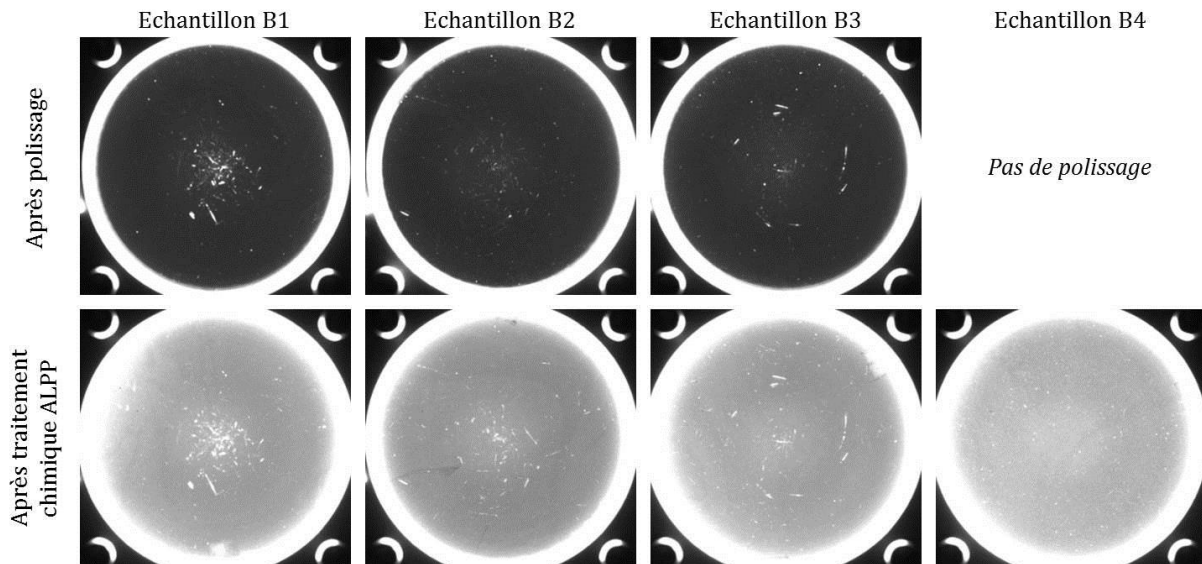


Figure 105 : Observations DMS après polissage et après traitement chimique ALPP des échantillons rayés avec le protocole B (diamètre 50mm).

L'état de surface obtenu après traitement chimique sur l'échantillon B_4 neuf et traité sur 2 μm montre que les échantillons de ce fournisseur comportent un grand nombre de défauts sous surfaciques masqués par la couche superficielle de polissage. Cette révélation de défauts par traitement chimique dénote une qualité intrinsèque médiocre de ces échantillons.

Les observations DMS après traitement chimique révèlent une multitude de rayures mais celles-ci sont trop courtes et fines. L'observation au microscope optique le confirme et une texture de surface est également visible (Figure 106).

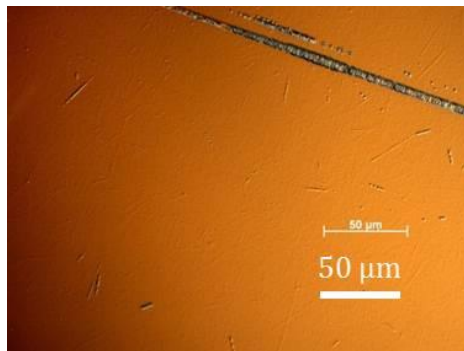


Figure 106 : Observation au microscope optique de la surface des échantillons rayés avec le protocole B après traitement chimique ALPP.

La texture de surface et l'absence de rayures longues ne permet pas de valider le protocole B à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

Les deux premiers protocoles testés avec un fluide à base d'oxyde de cérium provoquent une dégradation de la qualité de surface. Pour conserver un bon état de surface, nous nous orientons vers un fluide de polissage de finition à base de silice colloïdale pour le troisième protocole testé et nous y ajoutons des particules d'oxyde de cérium ou d'aluminium pour rayer les échantillons.

2.1.2.3 Protocole C : Fluide à base de silice colloïdale et d'oxyde de cérium ou d'aluminium

Le troisième lot d'échantillons est composé de trois échantillons. Le premier est poli avec le fluide à base de silice colloïdale seulement, le deuxième est poli avec ce fluide auquel on ajoute 5 g/L de particules d'oxyde de cérium et le dernier est poli avec le fluide de silice colloïdale auquel on ajoute des particules d'alumine de 9 μm de diamètre à hauteur de 1 g/L. Les caractéristiques de polissage et de traitement chimique relatives à chacun des trois échantillons du protocole C sont détaillées dans le Tableau 13.

	Polissage				Traitement
Ech. C_1	Silice colloïdale	90 min	1,4 μm		2,9 μm
Ech. C_2	Silice colloïdale + oxyde de cérium	30 min	2,9 μm		2,4 μm
Ech. C_3	Silice colloïdale + alumine	10 min	Non mesuré		2,7 μm

Tableau 13 : Paramètres de polissage et de traitement chimique des échantillons rayés avec le protocole C.

Les observations en DMS et microscopie optique sur ces échantillons sont rassemblées sur la Figure 107.

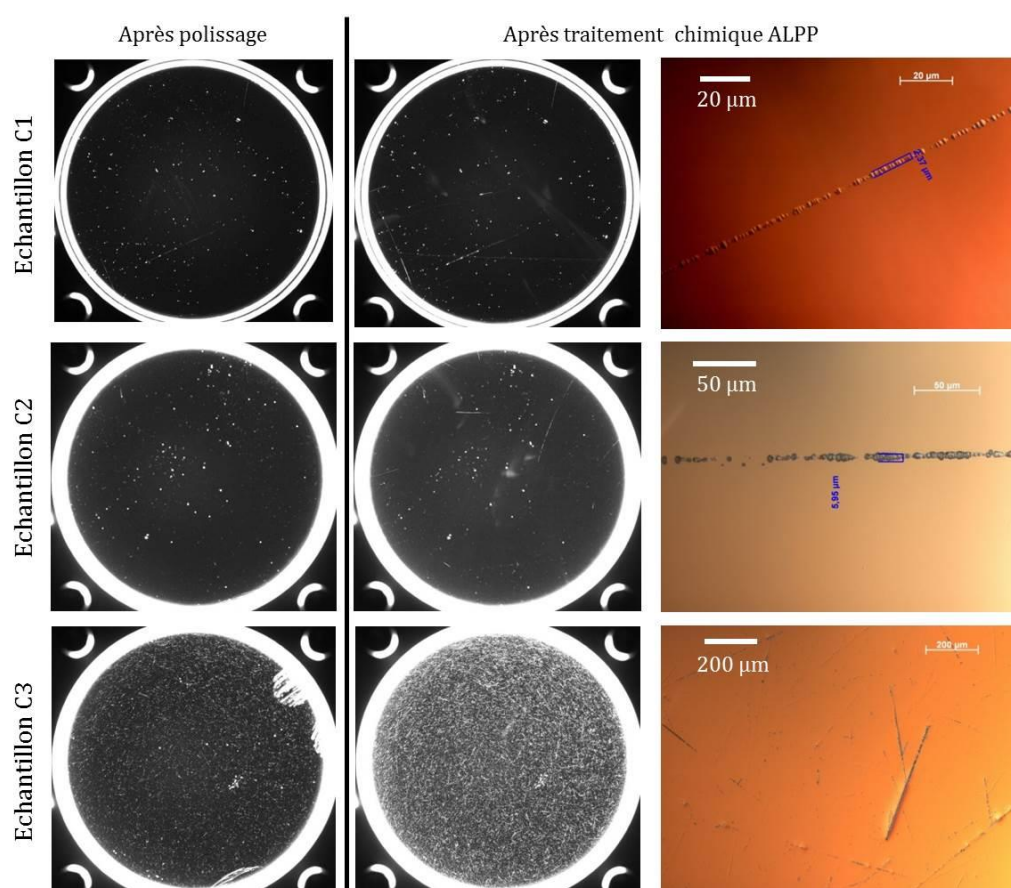


Figure 107 : Observations DMS et en microscopie optique des échantillons rayés avec le protocole C après polissage et après traitement chimique ALPP (diamètre 50 mm).

Le mélange de silice colloïdale et d'alumine est écarté (échantillon C_3) car il provoque une quantité de rayures trop importante et celles-ci sont très courtes. Sur les échantillons C_1 et C_2, les observations de l'état de surface au microscope optique valident la conservation d'une surface lisse grâce à l'utilisation d'un fluide à base de silice colloïdale. Lorsque ce produit est utilisé seul comme pour l'échantillon C_1, la quantité de rayures générées n'est pas suffisante et ces rayures sont trop fines (3 rayures larges de 3 μm pour C_1). Lorsque l'on ajoute l'oxyde de

cérium, ces particules rayent l'échantillon ainsi on observe une dizaine de rayures, plutôt longues et large d'environ 6 μm sur l'échantillon C_2, tout en conservant une surface lisse en dehors des rayures.

Sur ces observations, le protocole de génération de rayure avec un fluide à base de silice colloïdale auquel on ajoute des particules d'oxyde de cérium dosées à 5 g/L a été jugé le plus adapté à la création de rayures en accord avec le cahier des charges fixé. Pour conclure, la répétabilité de ce protocole a été évaluée sur deux nouveaux échantillons.

2.1.2.4 Test de répétabilité du protocole sélectionné

Pour juger de la répétabilité du protocole sélectionné, deux nouveaux échantillons SESO 3WC de haute qualité intrinsèque fabriqués par THALES-SESO ont été rayés avec le fluide à base de silice colloïdale et d'oxyde de cérium à 5 g/L. Les enlèvements de matière obtenus par polissage et par traitement chimique sont rassemblés dans le Tableau 14 ci-dessous.

	Polissage		Traitement chimique
Echantillon C_2_bis	30 min	3,6 μm	5,3 μm
Echantillon C_2_ter	30 min	2,0 μm	5,8 μm

Tableau 14 : Paramètres de polissage et de traitement chimique des échantillons réalisés pour tester la répétabilité du protocole sélectionné.

Les observations DMS et par microscopie optique effectuées sur ces échantillons sont présentées sur la Figure 108.

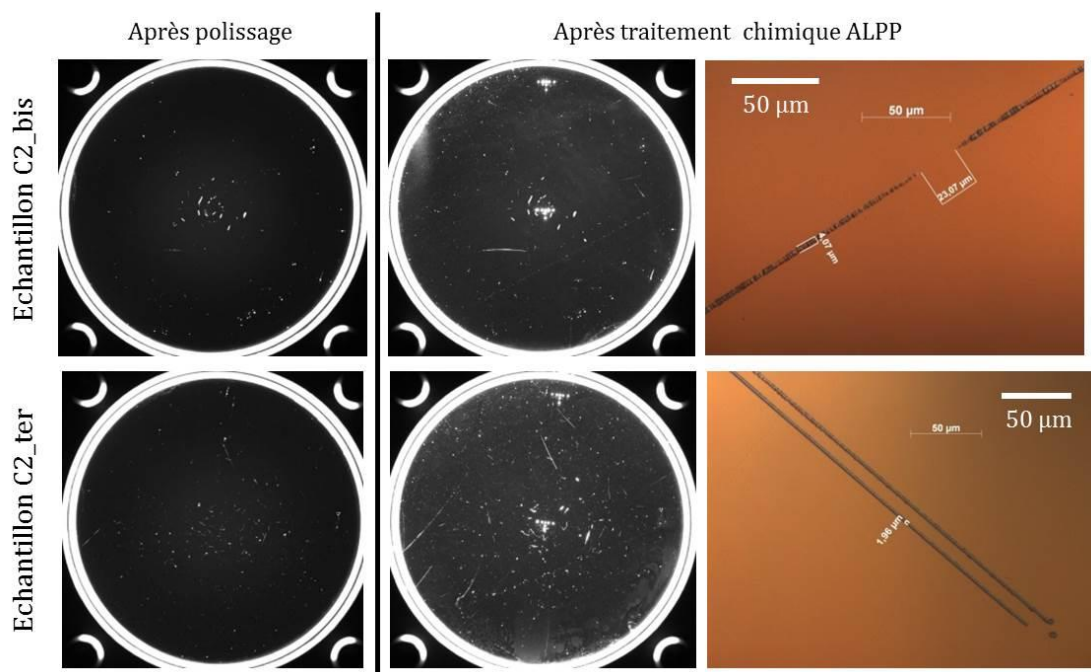


Figure 108 : Observations DMS et par microscopie optique après polissage et après traitement chimique ALPP des échantillons réalisés pour tester la répétabilité du protocole C sélectionné.

Le nombre de rayures révélées et leurs largeurs sont semblables à celles obtenues sur l'échantillon C_2 rayé avec le même protocole. L'état de surface reste de bonne qualité sur ces deux échantillons également ; on n'observe pas de texture de surface après le traitement chimique.

Le protocole de création de rayures avec un fluide à base de silice colloïdale complété par des particules d'oxyde de cérium est jugé répétable. Les échantillons nécessaires à l'étude des traitements chimiques profonds sur les rayures sont donc tous rayés avec ce protocole. Le Tableau 15 rassemble l'ensemble des paramètres de ce protocole.

Machine	Paramètres machine	Fluide de polissage	Temps de polissage	Traitement chimique
Polisseuse simple face Modèle PM5 Fabricant Logitech	70 rpm Charge 2,8 kg	Silice colloïdale + 5 g/L d'oxyde de cérium	30 min ($\approx 2,7 \mu\text{m}$)	1h30 ($\approx 2 \mu\text{m}$)

Tableau 15 : Paramètres du protocole définitif de création de rayures.

2.1.3 Caractérisation de la morphologie initiale des rayures

Le polissage mis en place pour rayer ne laisse pas totalement apparaître les rayures car celles-ci sont cachées par la couche de polissage. Nous avons donc ajouté une étape de traitement chimique léger ($\approx 2 \mu\text{m}$) pour les révéler. Ce traitement léger fait partie intégrante de la création des échantillons. Les caractérisations de l'état initial des rayures sont donc menées à l'issue de ce traitement chimique léger.

Les échantillons préparés pour l'étude sur les rayures sont des échantillons SESO 3WC de haute qualité, rayés avec le protocole élaboré et validé pour générer des rayures de polissage représentatives de celles parfois présentes sur les composants optiques du LMJ et donc conformes à la spécification sur les défauts d'aspect. Ces échantillons sont de diamètre 50 mm, d'épaisseur 5 mm et leur numéro de série est gravé sur la tranche (Figure 109). Le numéro de série est composé de deux chiffres, un tiret puis quatre chiffres ; les deux premiers chiffres correspondent à l'année de fabrication. Pour faciliter la caractérisation des rayures, un repère a été réalisé sur les échantillons à l'aide d'indentations placées au centre et en périphérie de l'échantillon. Le repère en périphérie est systématiquement positionné au niveau du premier chiffre du numéro de série, généralement un 1. La face au-dessus du numéro de série est appelée face A et correspond à la face rayée.

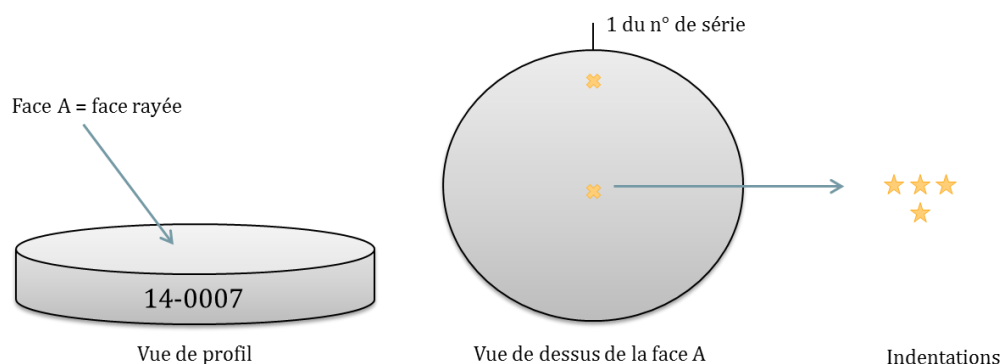


Figure 109 : Représentation schématique des échantillons de diamètre 50 mm et éléments de repère.

Après le traitement chimique léger, la totalité des échantillons rayés (13 échantillons) a été nettoyée en machine à laver, selon le protocole détaillé en partie 1.1. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par photographie DMS (partie 1.2.1), par microscopie Nomarski (partie 1.3.1) et par microscopie à force atomique (partie 1.3.2). Ces caractérisations ont permis d'établir l'état initial des échantillons rayés, avant les traitements chimiques profonds.

2.1.3.1 Observations DMS

La création des rayures étant assurée par polissage, leur nombre et leur orientation sont aléatoires. Ainsi, l'observation DMS qui offre la cartographie des défauts est spécifique à chaque échantillon rayé. La Figure 110 ci-dessous est un exemple d'observations DMS obtenues sur un échantillon neuf et sur trois échantillons rayés à l'issue du traitement chimique léger qui a permis de révéler les rayures. Les indentations réalisées volontairement au centre et en périphérie sont aisément identifiables grâce à cette observation DMS. Sur l'ensemble des échantillons rayés, le traitement chimique léger a fait apparaître un léger voile diffusant parfois parsemé de taches. Des mesures de rugosité nous ont permis de lier ces taches à une micro-rugosité légèrement plus élevée ce qui justifie qu'elles diffusent davantage la lumière et apparaissent en observation DMS. Néanmoins cette rugosité n'est pas assez élevée pour apparaître comme une texture de surface lors des observations au microscope. Le traitement chimique léger sur ces échantillons a été réalisé avec un système par capillarité dans lequel l'érosion de la surface est statique. Nous expliquerons en détail ce système dans la partie 3.1.2 de ce chapitre (page 132). L'érosion statique sur des échantillons dont l'état de surface a été modifié par polissage pourrait expliquer cette inhomogénéité du traitement et l'apparition de ces traces, visibles uniquement en DMS. Toutefois, ces traces n'ont pas été pénalisantes pour l'étude de la morphologie des rayures avant et après traitement chimique profond.

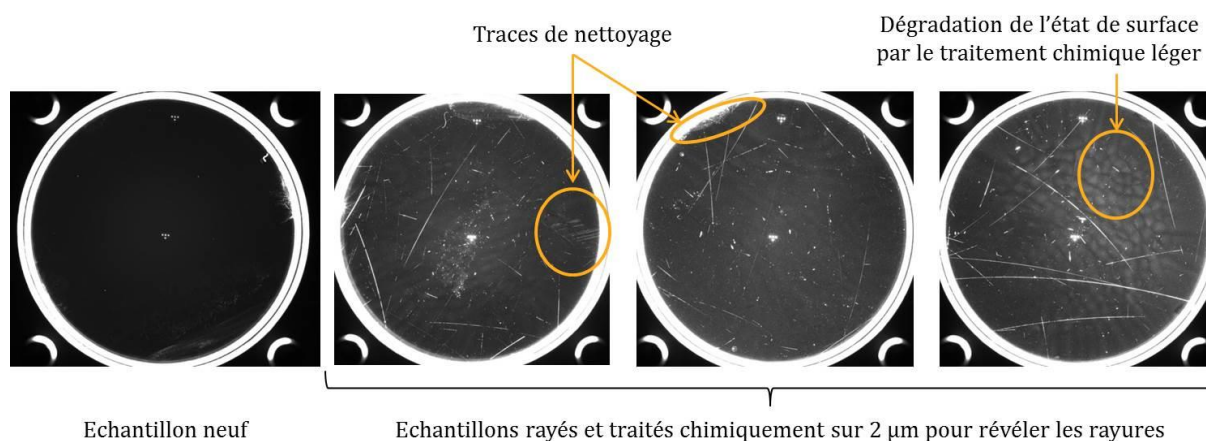


Figure 110 : Caractérisations DMS d'un échantillon neuf et de trois échantillons rayés (diamètre 50 mm).

2.1.3.2 Observations au microscope optique

L'observation au microscope optique d'un grand nombre de rayures sur tous les échantillons a permis de connaître leurs morphologies et de mesurer leurs largeurs. La Figure 111 est composée de trois observations microscopiques de rayures après leur création (polissage + traitement chimique léger).

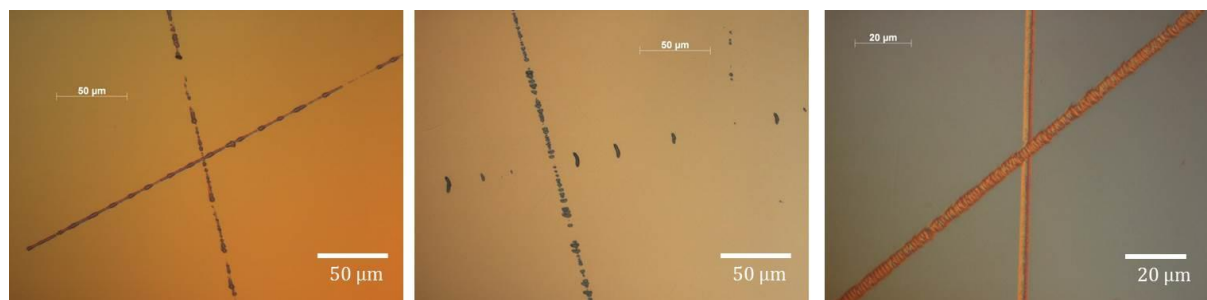


Figure 111 : Observations au microscope optique des rayures après traitement chimique léger ALPP.

Les rayures créées avec notre protocole sont fragiles et ont une morphologie de type « trailing indents cracks » comme présenté dans le chapitre I (partie 2.2.4, page 42). Quelques rayures ductiles ont été générées à la surface des échantillons. Comme illustré, les rayures peuvent parfois être discontinues ou se croiser et leur fond semble être irrégulier. Sur tous les échantillons, la largeur des rayures est comprise entre 2 μm et 10 μm , avec une largeur moyenne de 4 μm .

2.1.3.3 Profils au microscope à force atomique (AFM)

Les observations au microscope optique ne permettant pas d'évaluer la profondeur des rayures, celles-ci ont donc également été caractérisées par microscope à force atomique. Compte tenu de la durée d'acquisition, seulement deux rayures ont été étudiées sur 7 échantillons parmi les 13 du lot. Ces 7 échantillons subiront chacun un traitement chimique profond différent. Le champ d'observation a été réduit de manière à encadrer la rayure au plus juste, ainsi les images AFM faites avant les traitements chimiques profonds sont généralement de 5 x 5 μm^2 . Comme l'illustre la Figure 112, les zones ont été sélectionnées en se plaçant à une distance donnée d'un croisement entre deux rayures pour faciliter le repositionnement lors de la mesure que l'on souhaitera faire ultérieurement après le traitement chimique profond. Les profils des rayures ont pu être obtenus en post traitement à partir des images AFM.

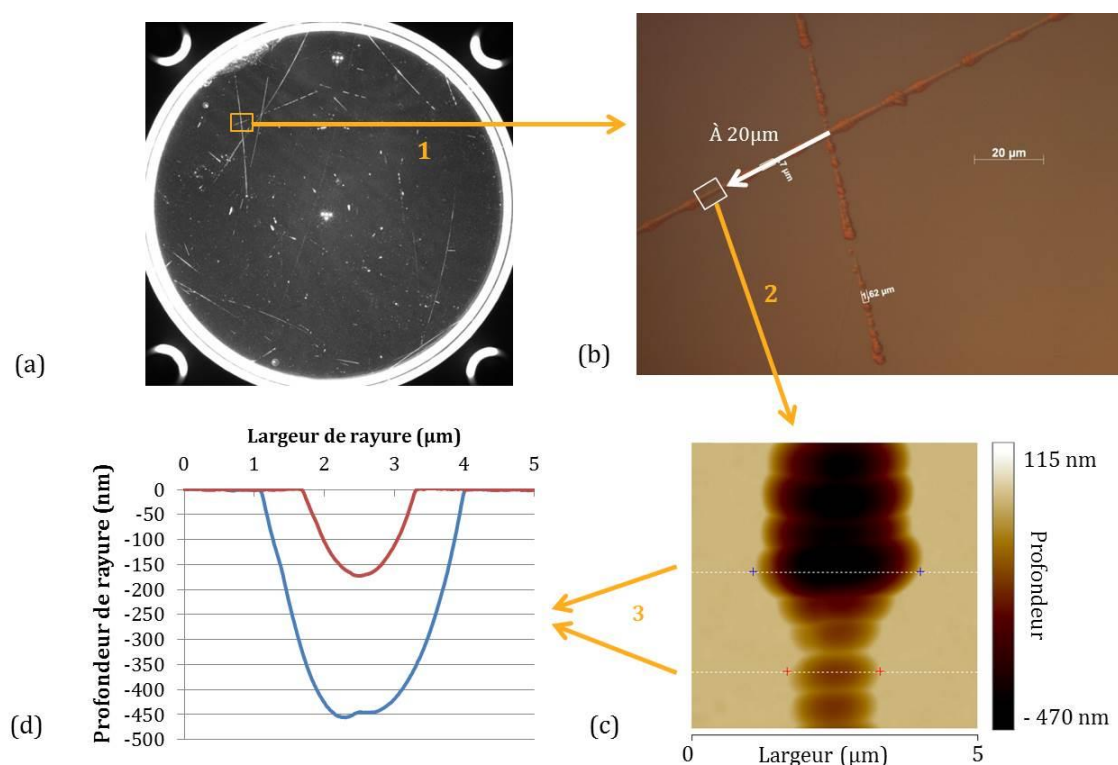


Figure 112: Protocole de caractérisation des rayures par AFM : (a) sélection de la rayure sur la DMS, (b) observation de cette rayure au microscope et sélection de la zone à observer par AFM, (c) image AFM de la zone choisie et sélection des lignes de coupe pour obtenir les profils (d) profils de la rayure.

Les observations des rayures faites à l'AFM ont révélées des morphologies fines très détaillées. Elles ont également confirmé l'irrégularité du fond, c'est-à-dire selon une coupe longitudinale de la rayure. La profondeur initiale moyenne des rayures avant traitement chimique profond est de 470 nm. Le rapport initial de leurs dimensions largeur/profondeur, qui s'exprime sans unités, est en moyenne de 8, variant de 1,6 à 15.

2.1.4 Mesures de luminescence et présence de défauts structuraux

Dans le chapitre II, nous avons montré que le traitement chimique léger ALPP est suffisant pour supprimer la pollution inorganique apportée par le polissage. Dans cette partie, nous cherchons à mettre en évidence les défauts structuraux de la silice piégée dans les rayures et à évaluer leur évolution après un traitement chimique léger (ALPP). Ces défauts sont visibles par des mesures de photoluminescence, que nous avons donc réalisées sur une rayure traitée chimiquement et sur une rayure non traitée.

Lorsqu'un matériau est illuminé par un rayonnement, il peut donner lieu à une absorption résonnante et se placer alors dans un état excité. Lors de sa désexcitation, le matériau émet des rayonnements lumineux de longueurs d'onde caractéristiques, c'est ce qu'on appelle la luminescence. Si l'excitation est apportée par un rayonnement lumineux, on parle plus spécifiquement de photoluminescence. L'énergie apportée par le rayonnement lumineux doit être suffisante pour exciter le matériau et la bande d'observation doit inclure les longueurs d'onde d'émission caractéristiques des éléments que l'on cherche à mettre en évidence. Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission de chacun des défauts structuraux de la silice ont été détaillées dans la partie 2.2.3 du chapitre I (page 37). Les mesures de photoluminescence que nous avons réalisées sur de la silice pour en révéler les défauts structuraux ont été menées à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée, Pessac, France). L'excitation a été générée par un laser He-Cd à 325 nm (3,81 eV) et l'émission a été observée sur un domaine allant de 330 nm (3,76 eV) à 750 nm (1,65 eV). La longueur d'onde d'excitation de 325 nm a été choisie proche de la longueur d'onde de 351 nm utilisée sur le LMJ. La détection des rayonnements d'émission a été assurée par un spectromètre équipé d'un réseau de Bragg et d'une caméra CCD. Le schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures de photoluminescence est présenté sur la Figure 113. La profondeur d'analyse et la résolution latérale étaient de l'ordre du micromètre.

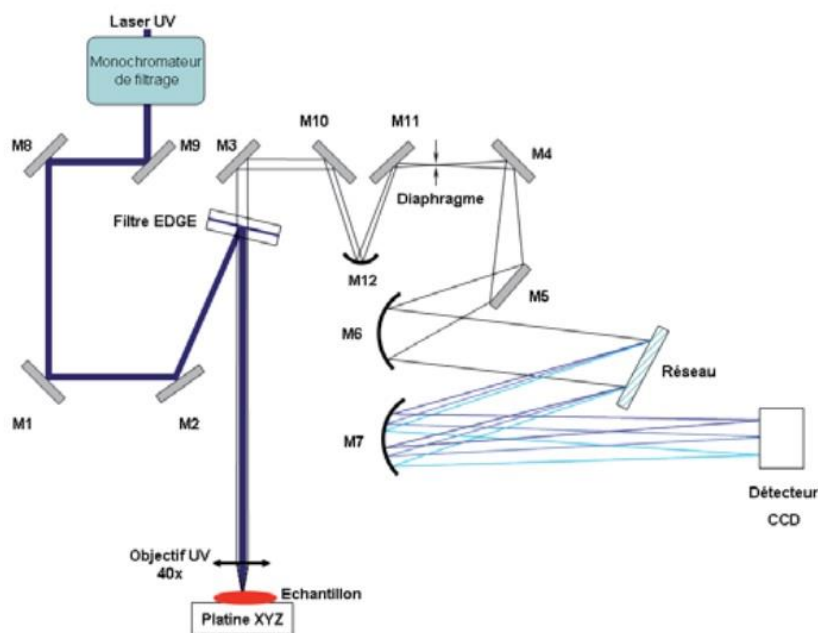


Figure 113 : Schéma de principe de l'appareillage utilisé pour les mesures de photoluminescence [6].

[6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV", Université de Bordeaux, Thèse soutenue en 2011.

Les mesures de photoluminescence ont été menées successivement sur une rayure faite en surface d'un échantillon de silice à l'aide d'une pointe en diamant, sur une rayure de polissage traitée chimiquement par ALPP, dans la silice massive et enfin dans l'air. Pour que les spectres soient comparables en intensité, les temps d'exposition ont tous été fixés à 2 secondes. Les quatre spectres de photoluminescence correspondant à ces quatre zones sont rassemblés sur la Figure 114. Les signaux étant relativement faibles, nous n'avons pas effectué de correction sur ces spectres, l'analyse des différentes bandes d'émission restera donc globale.

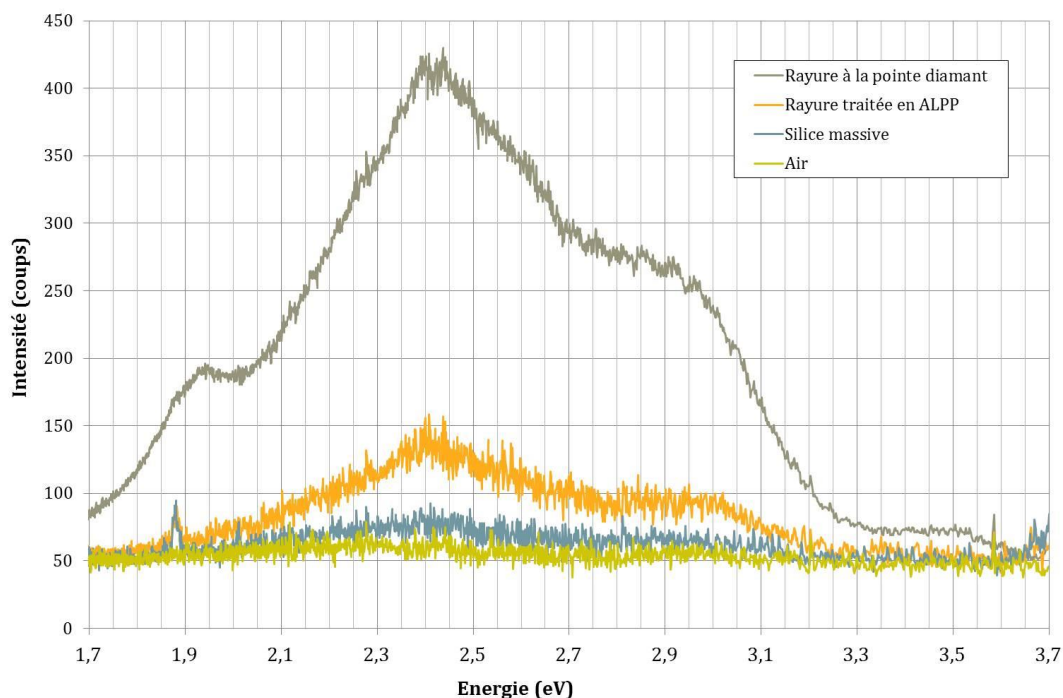


Figure 114 : Spectres de photoluminescence sous excitation à 325 nm d'une rayure faite à la pointe diamant, d'une rayure de polissage traitée en ALPP (érosion de 2 μm), de la silice massive et de l'air. Le temps d'exposition a été fixé à 2s pour chacun des spectres. Les données sont brutes, aucune correction n'a été apportée.

Il apparaît nettement sur la Figure 114 que le signal de photoluminescence est plus intense sur la rayure réalisée à la pointe diamant. Sur la rayure traitée chimiquement par ALPP, l'intensité du signal est divisée d'un facteur 3 par rapport à la rayure à la pointe diamant mais reste néanmoins deux fois supérieure à l'intensité du signal dans la silice massive. Enfin, le signal de photoluminescence mesuré dans l'air est de très faible intensité et ne comporte aucun pic d'émission. La décomposition des spectres en composantes gaussiennes est délicate car ces derniers n'ont pas été corrigés. Il est donc vraisemblable que les maxima d'intensité soient décalés de quelques dixièmes d'électronvolt. Cependant, l'analyse globale des bandes d'émission montre que celles-ci sont semblables à celles observées par Jessica Fournier au cours de ces travaux de doctorat [6]. On retrouve l'émission centrée à 1,90 eV qui peut être attribuée aux défauts NBOHC ainsi que le maximum d'intensité produit par la combinaison des trois bandes d'émission observées à 2,10 eV, 2,25 eV et 2,63 eV par J. Fournier. La bande à 2,63 eV est attribuée aux défauts ODC(II) ; les bandes à 2,10 eV et 2,25 eV n'ont pas été attribuées à un type

[6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV", *Université de Bordeaux*, Thèse soutenue en 2011.

de défaut spécifique mais ont été mise en évidence et discutées par plusieurs publications [38, 39]. Ces différentes bandes d'émission sont toutes visibles sur la rayure réalisée à la pointe diamant. Sur le spectre de la rayure traitée chimiquement sur 2 μm par ALPP, la bande relative aux défauts NBOHC n'apparaît plus.

Ces mesures de luminescence après un traitement chimique léger ALPP complètent les résultats de la littérature [47, 50] présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit, en partie 3.2.2 (page 54). Ils confortent le fait que le traitement chimique léger ALPP, qui érode 2 μm en surface, réduit très nettement la quantité de défauts structuraux présents dans les rayures. La quantité de défauts dans les rayures reste cependant supérieure à la quantité de défauts présents dans la silice massive. Ces rares défauts peuvent expliquer que les rayures restent des zones faibles vis-à-vis de l'endommagement laser malgré le traitement ALPP.

2.2 Echantillons vierges issus de la découpe d'un composant optique du LMJ

Le deuxième lot d'échantillons a été préparé dans le but d'évaluer l'impact des traitements chimiques profonds sur la qualité et la tenue au flux de la surface de silice. Dans un souci de représentativité, nous avons choisi de découper un composant en silice de grande taille du Laser Mégajoule.

2.2.1 Découpe des échantillons

La thèse portant sur l'amélioration de la tenue au flux des composants optiques soumis à un faisceau laser à 351 nm, le composant sélectionné pour créer des échantillons représentatifs est un substrat de réseau 3w. Il s'agit du composant en silice avant la gravure des traits du réseau. Cette pièce échelle 1, composée de silice S312 (Société Heraeus), a été polie sur les deux faces par l'industriel Thales-SESO puis a subi un traitement chimique léger sur chacune des faces (3 μm érodés sur la face A ; 2,6 μm érodés sur la face B). Ce procédé de fabrication est actuellement celui qui permet d'atteindre les meilleures performances de tenue au flux laser à 351 nm.

Le substrat est une pièce de 470 x 420 mm² de côté et d'épaisseur 15 mm. Ce composant a été découpé en plusieurs échantillons de dimensions 100 x 100 mm² à l'aide d'une pointe diamant pour tracer les axes de découpe puis d'une pince pour cliver le substrat selon ces axes. Le substrat de grande taille portait le numéro de série 09-0685 et nous avons attribué aux échantillons découpés dans cette pièce des numéros de série allant de 16-0526 à 16-0541 comme indiqué par le schéma de découpe de la Figure 115. Une lettre a également été attribuée à chacun des échantillons et gravée sur une des tranches accompagnée d'une flèche pointant vers la face A. La tranche gravée de chaque échantillon est identifiée par le point et la lettre correspondante sur la Figure 115. Les parties grisées ne sont pas utilisées.

[38] M. Kozlowski, C. L. Battersby, and S. G. Demos, "Luminescence investigation of SiO₂ surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999, Proc. of SPIE* **3902**, 138–144 (2000)

[39] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, V. Jubera, D. Talaga, and S. Jouannigot, "Evidence of a green luminescence band related to surface flaws in high purity silica glass," *Optics express* **18**(21), 21557–21566 (2010)

[47] P. E. Miller *et al.*, "Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces," *Optics Letters* **35**(16), 2702–2704 (2010)

[50] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, and V. Jubera, "Green luminescence in silica glass: A possible indicator of subsurface fracture," *Applied Physics Letters* **100**, 114103 (2012)

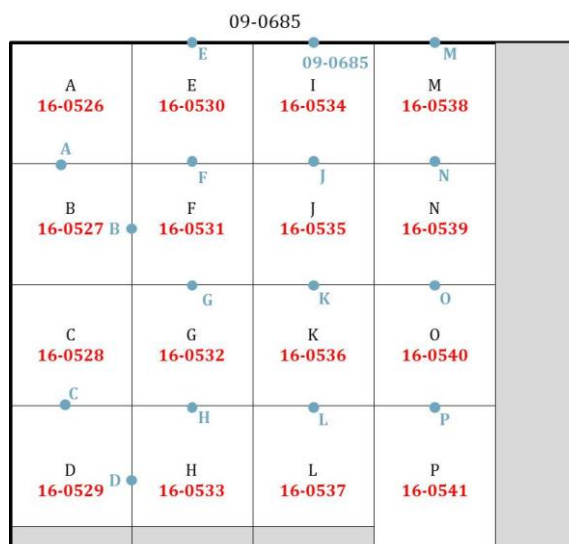


Figure 115 : Schéma de découpe des échantillons de substrat de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ dans un composant optique du LMJ de $470 \times 420 \text{ mm}^2$.

Dans la suite de ce manuscrit, ces échantillons de 100 x 100 mm² sont appelés « échantillons de substrat ». Leur état initial correspond donc à une surface de silice polie et traitée chimiquement sur quelques micromètres. Les caractérisations de cet état initial sont présentées ci-après.

2.2.2 Caractérisation de l'état de surface initial

Après la découpe, les échantillons 100 x 100 mm² ont été nettoyés avec la machine à laver MALIBU puis caractérisés en DMS et en rugosité avant les traitements chimiques profonds.

2.2.2.1 Observations DMS

Les observations DMS, dont deux exemples sont présentés Figure 116, ont révélé un état de surface exempt de défauts à l'exception des traces provoquées par la pince de découpe. Ces traces sont systématiquement en bord d'échantillon. Elles ont été observées en microscopie optique et sont une dégradation irréversible de l'état de surface du composant. Les quelques points diffusants visibles sur les DMS ci-dessous sont caractéristiques d'un nettoyage réalisé avec de l'eau désionisée dont la qualité n'était pas optimale. Ces points n'impactent cependant pas les mesures de rugosité et ne masquent pas d'éventuels défauts de surface visibles en DMS. Un nettoyage optimal est réalisé avant le traitement chimique pour supprimer ces poussières et permettre de réaliser le traitement chimique de manière nominale.

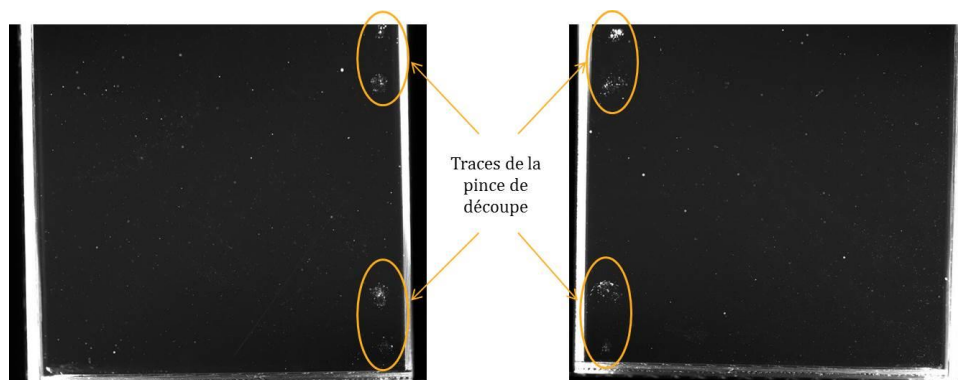


Figure 116: Observations DMS de l'état de surface initial de deux échantillons de substrat dont la surface est polie et traitée chimiquement sur 3 μm par traitement ALPP.

2.2.2.2 Mesures de rugosité

Les mesures de rugosité avant traitement chimique profond ont été menées sur cinq points de mesure par échantillon et par face à l'aide des trois objectifs (x1, x10 et x100) disponibles sur l'appareil. Ce dernier et les caractéristiques des mesures de rugosité ont été présentés en partie 1.2.3 de ce chapitre (page 100). Les mesures réalisées à l'issue de la découpe et du nettoyage attestent de la rugosité initiale des échantillons de substrat. Ces mesures révèlent peu de variations entre les échantillons ce qui témoigne d'une grande homogénéité du composant optique que nous avons découpé. La Figure 117 illustre les topographies caractéristiques des faces A et B obtenues avec l'objectif x1 sur un champ de mesure de 10 mm de côté. Les mesures faites sur les faces A des différents échantillons ont révélé une structure quadrillée comme celle de la Figure 117 ou bien une structure périodique en ligne. A l'inverse, les mesures des faces B ont révélé une surface plus homogène sur le champ de mesure comme illustré ci-dessous.

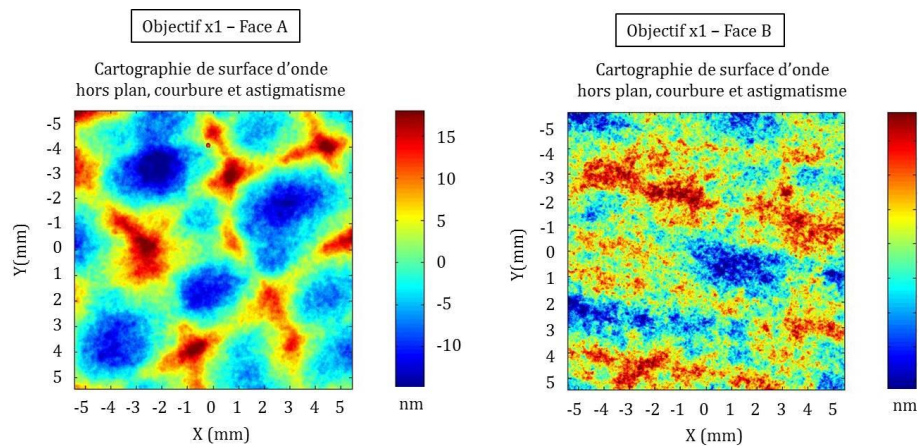


Figure 117 : Cartographies de la topographie de surface obtenues par mesures de rugosité avec l'objectif x1 (champ de mesure de 10 mm de côté) sur les faces A et B des échantillons de substrat. Etat initial avant traitement chimique profond.

Avec les deux autres objectifs à plus fort grossissement, la topographie de surface sur des champs de mesure de 1 mm de côté (objectif x10) et de 100 μm de côté (objectif x100) est homogène sur tous les échantillons quelle que soit la face considérée. Ainsi la Figure 118 correspond aux topographies caractéristiques obtenues avec ces deux objectifs.

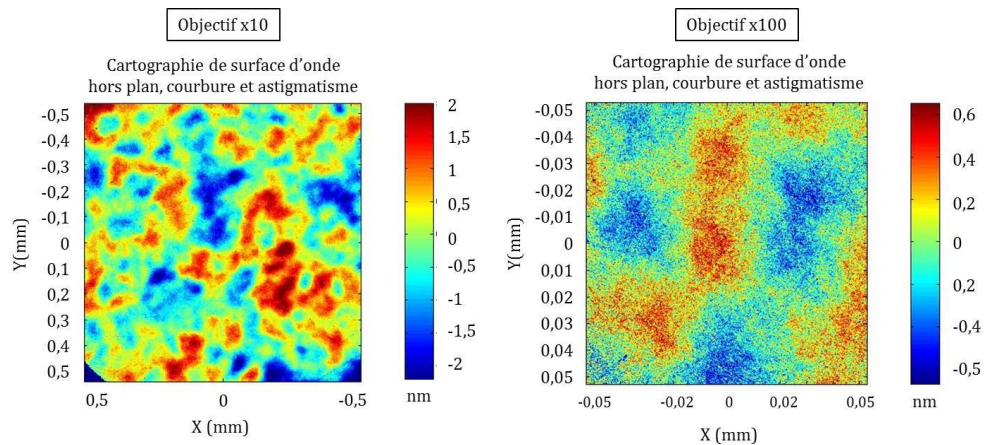


Figure 118: Cartographies de la topographie de surface obtenues par mesures de rugosité avec les objectifs x10 et x100 (champs de mesure de 1 mm et 100 μm de côté respectivement) sur les échantillons de substrat. Etat initial avant traitement chimique profond.

Chacune des 22 mesures réalisées par échantillon a apporté une valeur de rugosité EQM calculée grâce au logiciel Anaphase. L'homogénéité des valeurs entre les échantillons nous permet de présenter le Tableau 16 qui synthétise les moyennes des mesures par objectif et par face. Ces moyennes correspondent donc à la rugosité initiale des échantillons de substrat. La taille du champ de mesure de chaque objectif donne accès à l'observation de défauts périodiques de différentes tailles, ce qui nous permet de définir une bande de périodes spatiales de défaut observable pour un objectif donné. Sur une chaîne laser telle que le LMJ, la taille d'un défaut périodique définit sa dangerosité, c'est pourquoi les spécifications de rugosité sont données pour chaque bande de périodes spatiales de défauts et donc pour chaque objectif. Les bandes de périodes spatiales correspondantes à chaque objectif et les spécifications associées à celles-ci sont également rappelées dans le tableau ci-dessous.

Objectif	X1	X10	X100
Périodes spatiales accessibles	$1 > P > 0,1 \text{ mm}$	$0,1 > P > 0,01 \text{ mm}$	$0,01 > P > 0,001 \text{ mm}$
Spécification	$< 2 \text{ nm}$	$< 0,4 \text{ nm}$	$< 0,4 \text{ nm}$
Rugosité EQM moyenne face A	1,0 nm	0,2 nm	0,2 nm
Rugosité EQM moyenne face B	0,8 nm	0,3 nm	0,2 nm

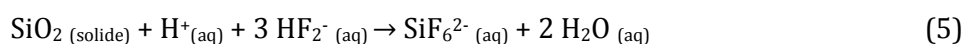
Tableau 16 : Rugosité initiale moyenne des échantillons de substrat, mesurée pour chacune des trois bandes de périodes spatiales spécifiques au LMJ. L'incertitude sur les mesures est de $\pm 0,1 \text{ nm}$.

3 Conditions de mise en œuvre des traitements chimiques

La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux traitements chimiques profonds réalisés sur les deux lots d'échantillons. L'étude de l'impact des paramètres du traitement chimique, sur la surface de silice d'une part et sur les rayures d'autre part, a nécessité la mise en place d'un plan d'essais. Les paramètres variables de ce dernier ont été choisis en s'appuyant sur la littérature et sur les systèmes de traitement chimique utilisés actuellement pour les composants optiques du NIF et du LMJ.

3.1 Traitements chimiques actuels pour les composants du NIF et du LMJ

Dans la partie 3.1 du chapitre I (page 50), nous avons succinctement présenté les solutions chimiques utilisées actuellement par le *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) pour les composants optiques du NIF et par le CEA pour les composants optiques du LMJ. Les deux solutions chimiques sont à base d'acide fluorhydrique (HF) et érodent la surface selon la réaction chimique (5) rappelée ci-dessous.



La réaction chimique mise en jeu entre l'acide fluorhydrique et la silice pour éroder la surface est identique cependant, les formulations exactes et les systèmes mis en œuvre par le LLNL et le CEA pour réaliser le traitement chimique diffèrent.

3.1.1 Système breveté de traitement chimique du LLNL pour le NIF

Le traitement chimique du LLNL est basé sur l'utilisation d'une solution à base d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure d'ammonium (NH_4F) appelée BOE (*Buffered Oxide Etch*). La composition de la solution est ajustée de manière à réduire la concentration en NH_4F ce qui augmente la solubilité des produits SiF_6^{2-} , comme le montre la Figure 119. Cela permet de limiter

la création des précipités $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ précurseurs d'endommagement. La solution finale retenue par le LLNL est un mélange $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ de ratio 6 : 1 en volume dilué ensuite au tiers avec de l'eau désionisée. Les solutions commerciales d'HF et de NH_4F utilisées par le NIF sont respectivement concentrées à 49% et 40% en masse de produits purs [107]. La vitesse d'érosion obtenue avec cette solution est de l'ordre de 30 à 60 nm/min [60].

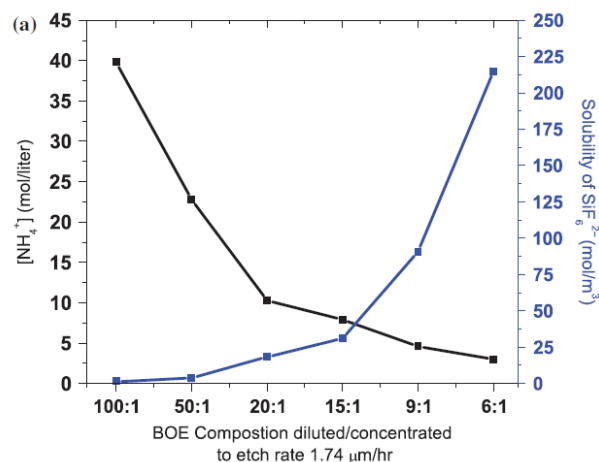


Figure 119 : Evolution de la solubilité du SiF_6^{2-} en fonction de la concentration en NH_4^+ [60].

Cette solution chimique est utilisée en mode trempage. Le composant est maintenu à la verticale par une ceinture en polymère de tétrafluoroéthylène (PTFE), communément appelé Téflon®, inerte vis-à-vis de l'acide fluorhydrique. Le traitement est ainsi réalisé simultanément sur les deux faces du composant. La Figure 120 illustre ce système. Le bain est agité par ultrasons pour limiter la fixation des précipités $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à la surface des composants. Le système d'ultrasons est également mis en place lors du rinçage des composants à l'eau désionisée après le traitement chimique. Ce système de traitement par trempage des composants optiques avec une solution acide a été breveté [108].



Figure 120 : Système de maintien des composants optiques utilisé par le LLNL lors du traitement chimique [109]

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[107] S. Ly, T. A. Laurence, N. Shen, B. Hollingsworth, M. A. Norton, and J. D. Bude, "Gigashot optical degradation in silica optics at 351 nm," *Optics Express* **23**(4), 4074–4091 (2015)

[108] P. Miller *et al.*, "Methods for globally treating silica optics to reduce optical damage," US Patent 8,313,662 B2 (Nov. 2012)

[109] <https://str.llnl.gov/sep11/bude.html>

3.1.2 Système breveté de traitement chimique du CEA pour le LMJ

Le système de mise en œuvre du traitement chimique par le CEA se base sur le principe de capillarité. Le composant est positionné dans un cadre de maintien en PTFE puis posé à l'horizontale sur un bac de rétention en PTFE également. La solution acide est injectée sur le bord du composant optique et se propage par capillarité sous ce dernier. Le temps de contact entre le composant et la solution dépend de l'épaisseur que l'on souhaite éroder. La Figure 121 ci-dessous illustre ce système de traitement par capillarité pour les composants optiques du LMJ.



Figure 121 : Système de traitement chimique utilisé par le CEA pour les optiques du LMJ

Avec ce système par capillarité, le volume d'acide nécessaire par traitement est faible et la solution est renouvelée à chaque traitement ce qui limite les effets de pollution. De plus, ce système permet d'éroder une seule face du composant ou d'appliquer un traitement différent sur chaque face si on le souhaite. Ce système ne possède pas de système d'agitation, ainsi la diffusion de la solution sous la surface de l'optique n'est pas optimisée ce qui peut provoquer des problèmes d'homogénéité du traitement.

La solution chimique utilisée par le CEA est obtenue par mélange d'une solution commerciale d'acide fluorhydrique (HF) avec une solution d'acide nitrique (HNO_3). Le mélange est établi selon un ratio 20%HF/80% HNO_3 en volume puis dilué au 1/3. Les solutions commerciales utilisées par le CEA sont respectivement concentrées à hauteur de 49% en masse en HF et 70% en masse en HNO_3 . De fait, la solution finale utilisée par le CEA est dosée à 2,7% en masse d'acide fluorhydrique pur et 22,8% en masse d'acide nitrique pur dans une solution aqueuse d'eau ultra pure.

Le mélange du HF et du HNO_3 dans l'eau est exothermique or la vitesse d'érosion de la silice par l'acide est sensible à la température du mélange. Un temps de thermalisation est donc nécessaire pour que la solution soit injectée à température ambiante sous le composant. La vitesse d'érosion obtenue avec cette solution et ce système est de l'ordre de 1,5 $\mu\text{m/h}$ soit 25 nm/min. Finalement, le rinçage de la pièce s'effectue à l'eau désionisée puis à l'éthanol et le séchage se fait à la verticale. Ce système de traitement des composants optiques par capillarité a fait l'objet d'un dépôt de brevet par le CEA [110] et est appelé *Acidage Léger Post Poli (ALPP)* pour la fabrication des composants optiques du Laser Mégajoule.

[110] F. Pilon, P. Belleville, S. Lambert, O. Rondeau, and S. Thomas, "Procédé de traitement d'une surface et dispositif de mise en œuvre," Brevet International WO 2014/195472 (2014)

3.2 Choix des paramètres d'étude des traitements chimiques profonds

Pour mener une étude approfondie du traitement chimique et comprendre l'influence des paramètres de cette étape de fabrication sur les composants optiques, nous avons choisi de réaliser de nombreux traitements chimiques en variant leurs paramètres. Le choix des paramètres variables s'est fait en s'appuyant sur les systèmes existants et la littérature.

3.2.1 Solution chimique

Le premier paramètre sélectionné est la solution chimique. Compte tenu du brevet déposé [108] pour l'utilisation d'une solution de BOE (HF/NH₄F) et la création de précipités (NH₄)₂SiF₆, nous avons rejeté l'utilisation de ce type de solution. Notre étude s'est concentrée sur la solution à base d'HF et d'HNO₃ utilisée historiquement par le CEA. Pour étudier l'impact de la vitesse d'érosion sur les performances du traitement chimique, ce mélange a été utilisé à deux concentrations différentes. En effet, la vitesse d'érosion est liée à la concentration en acide fluorhydrique, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre (partie 3.1, page 50) et illustré par la Figure 43. La première formulation choisie est celle actuellement utilisée pour le système ALPP, c'est-à-dire le mélange 20% HF/80% HNO₃ dilué au 1/3. Cela correspond à 2,7% en masse d'HF pur et 22,8% en masse d'HNO₃ pur dans une solution aqueuse d'eau ultra pure. Nous nommerons cette solution « HF/HNO₃ diluée ». La deuxième formulation correspond au mélange 20% HF/80% HNO₃ non dilué, soit 6,7% en masse d'HF pur et 56,6% en masse d'HNO₃ pur. Nous nommerons par la suite cette solution « HF/HNO₃ concentrée ».

Nous avons également noté dans le chapitre I (partie 3.1) que les solutions basiques érodent la silice. Nous souhaitons obtenir avec une solution basique une vitesse d'érosion équivalente à celle de la solution historique d'HF/HNO₃ diluée. A partir de l'abaque de la vitesse d'érosion de la silice par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH), présentée Figure 44 (page 52), la solution sélectionnée est une solution aqueuse concentrée à 30% en masse en KOH et chauffée à 100 °C. La vitesse d'érosion d'une telle solution est de l'ordre du µm/h [67].

Finalement, les trois solutions sélectionnées pour l'étude paramétrique du traitement chimique post polissage sont synthétisées dans le Tableau 17 ci-dessous.

Nom	Composition	Température d'utilisation	Vitesse d'érosion
HF/HNO ₃ diluée	Eau désionisée HF : 2,7 % en masse HNO ₃ : 22,8% en masse	Ambiante	≈ 1,5 µm/h
HF/HNO ₃ concentrée	Eau désionisée HF : 6,7% en masse HNO ₃ : 56,6% en masse	Ambiante	≈ 6 µm/h
KOH	Eau désionisée KOH : 30% en masse	100 °C	≈ 1 µm/h

Tableau 17 : Synthèse des solutions chimiques utilisées pour l'étude du traitement chimique profond.

[67] D. L. Kendall and R. A. Shultz, *Micromachining and Microfabrication*, Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication vol. 2 (P. Rai-Choudhury, 1997)

[108] P. Miller *et al.*, "Methods for globally treating silica optics to reduce optical damage," US Patent 8,313,662 B2 (Nov. 2012)

3.2.2 Système de mise en contact de la solution chimique

Historiquement, la solution à base d'HF et d' HNO_3 diluée est utilisée par le CEA avec un système par capillarité. La configuration d'un tel système pour les composants optiques de grande taille du LMJ a été présentée sur la Figure 121. La Figure 122 ci-dessous illustre ce système par capillarité mis en œuvre sur un échantillon de diamètre 50 mm. L'échantillon est posé sur trois plots en téflon de 1 mm d'épaisseur et l'injection de la solution est réalisée en un point. Ce système de mise en œuvre du traitement chimique a été utilisé pour réaliser un essai de traitement chimique profond avec la solution d'HF/ HNO_3 concentrée. Ce traitement a été réalisé au département matériaux (DMAT) du CEA Le Ripault à Tours. Aucun essai de traitement chimique profond avec la solution d'HF/ HNO_3 diluée n'a été réalisé avec ce système par capillarité. Du fait du volume réduit de solution, celle-ci aurait saturé et aurait dû être changée plusieurs fois pour parvenir à éroder des épaisseurs de plusieurs dizaines de micromètres. Nous n'avons pas jugé intéressant d'étudier les traitements chimiques profonds avec ce système par capillarité car le grand nombre de manipulations d'un composant optique de grande taille en présence d'acide fluorhydrique serait rédhibitoire pour un transfert industriel du procédé.

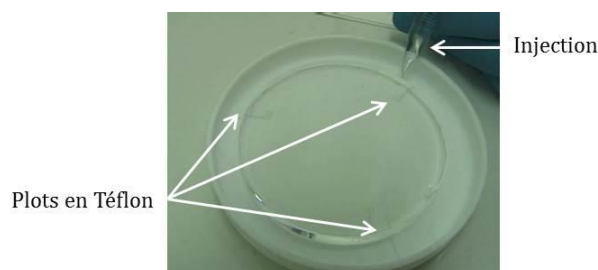


Figure 122 : Système de traitement chimique par capillarité utilisé avec la solution d'HF/ HNO_3 concentrée, ici mis en œuvre sur un échantillon de diamètre 50 mm.

La condition sur la température de la solution à base de KOH (100°C) ne permet pas l'utilisation du système par capillarité avec cette solution basique. Les traitements chimiques réalisés avec celle-ci ont donc été menés par trempage dans un b cher de solution positionné sur une plaque chauffante et agité grâce à un agitateur magnétique pour maintenir une température homogène dans tout le volume (Figure 123). Les traitements chimiques par trempage à base de KOH ont également été réalisés au CEA Le Ripault.

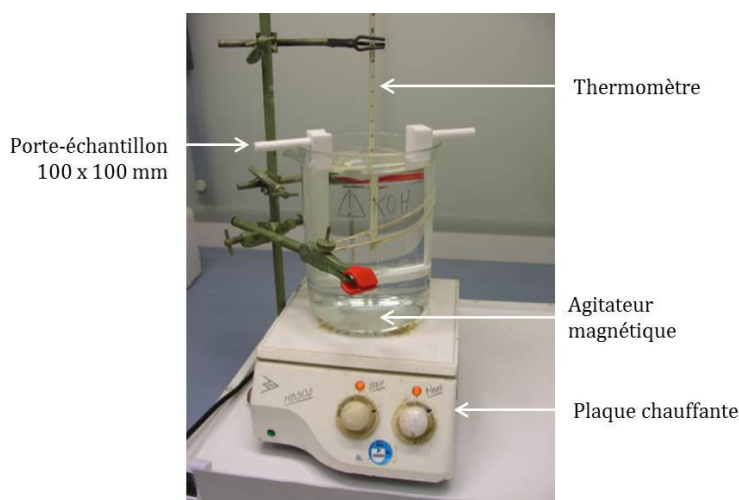


Figure 123 : Système de traitement chimique par trempage utilisé pour la solution de KOH, ici mis en œuvre sur un échantillon de $100 \times 100 \text{ mm}^2$.

En conservant uniquement le système par capillarité avec les solutions acides et le système par trempage avec la solution basique, il était impossible d'étudier le paramètre « conditions de mise en œuvre » indépendamment de la nature de la solution. Pour ce faire, des traitements chimiques en mode trempage dans des bains de solution acide à base d'HF et d'HNO₃ ont été menés au LETI à Grenoble. Les cuves utilisées contenaient 10 L de solution et ne possédaient malheureusement pas de système d'agitation, ainsi les traitements chimiques par trempage réalisés au LETI furent statiques. Le rinçage s'est déroulé en mode *Quick Dimped Rinse* (QDR). Le bac était rempli par des buses d'aspersion placées sur la partie supérieure du bain. Lorsque celui-ci était plein, la vidange se faisait en quelques secondes par une vanne de gros diamètre placée dans la partie inférieure de la cuve. Ce rinçage était répété 10 fois puis le séchage était obtenu par soufflette d'azote. La Figure 124 est la photographie des deux types de porte-échantillons utilisés pour traiter chimiquement les échantillons rayés diamètre 50 mm et les échantillons de substrat de 100 x 100 mm². Tous les traitements ont été réalisés en salle blanche dont le niveau de propreté est classé ISO 5.

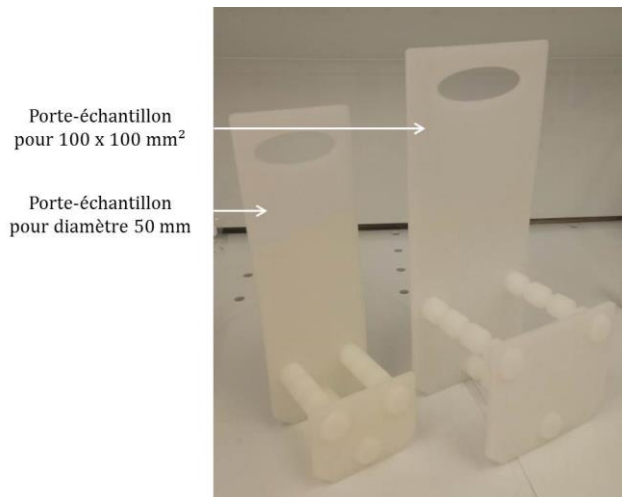


Figure 124 : Porte-échantillons utilisés pour les traitements chimiques réalisés au LETI.

3.2.3 Profondeur érodée

En 1998, l'étude de Battersby *et al.* [58] s'est intéressée à l'impact de la profondeur érodée par traitement chimique. Les épaisseurs érodées étaient faibles car comprises entre 0,3 µm et 1,5 µm mais les résultats ont montré une légère amélioration de la tenue au flux de la surface de silice. Les auteurs attribuent cette amélioration de tenue au flux à la suppression de la couche de polissage. Lorsque la profondeur érodée par traitement chimique augmente, certaines études révèlent une baisse des performances à partir d'une certaine profondeur de traitement [65, 68, 70, 111, 112]. Cette profondeur, généralement supérieure à 10 µm, est variable d'une étude à l'autre, la Figure 125 ci-dessous montrant une baisse des performances au-delà de 20 µm de traitement n'est qu'un exemple. Les causes de cette détérioration de la tenue au flux de la surface de silice après traitement chimique profond sont encore mal connues. Par contre, la littérature montre une amélioration nette de la tenue au flux des rayures avec l'augmentation de l'épaisseur érodée, celle-ci pouvant être supérieure à 20 µm [60].

[58] C. L. Battersby, L. M. Sheehan, and M. R. Kozlowski, "Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998. Proc. of SPIE* **3578**, 446-455 (1998)

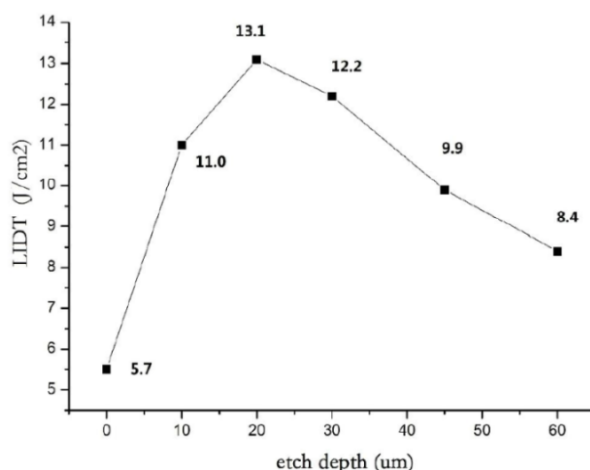


Figure 125 : Seuil d'endommagement laser (LIDT) (355 nm et 3 ns) de la surface de silice en fonction de l'épaisseur érodée par traitement chimique avec une solution à base d'HF [70].

Cette analyse bibliographique sur l'influence de l'épaisseur érodée par traitement chimique sur les performances de tenue au flux de la surface de silice et des rayures, nous a permis de sélectionner trois épaisseurs caractéristiques à tester. Ainsi, nos essais de traitement chimique profond ont été réalisés en érodant 2 μm, 12 μm ou 30 μm en surface des échantillons. Les épaisseurs sélectionnées de 2 μm et 30 μm encadrent la plage d'épaisseur généralement étudiée dans la littérature. L'épaisseur intermédiaire se situe aux alentours de 10 μm. La valeur précise de 12 μm a été choisie car cela correspond à 2h de traitement chimique avec la solution HF/HNO₃ concentrée.

Les épaisseurs consignées citées ci-dessus s'entendent par face d'échantillon. Pour les traitements chimiques réalisés par trempage, ces épaisseurs sont retirées sur chacune des deux faces. La profondeur exacte érodée par face sur chaque échantillon a été évaluée par différence de masse avant et après le traitement chimique.

4 Synthèse des plans d'essais de traitement chimique profond

Cette dernière partie fait la synthèse des essais de traitement chimique profond réalisés au cours de cette thèse. Les trois paramètres du traitement chimique cités précédemment (solution chimique, système de mise en contact et profondeur érodée) ont été modulés pour étudier l'influence de chacun d'eux sur les performances des composants optiques. L'objectif des traitements chimiques profonds étant d'améliorer la tenue au flux des composants optiques en

-
- [60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)
- [65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)
- [68] H. Liu *et al.*, "Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process," *Optical Materials* **36**(5), 855–860 (2014)
- [70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)
- [111] Z. Zheng *et al.*, "Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of fused silica," *Optics and Laser Technology* **44**, 1039–1042 (2012)
- [112] H. Ye, Y. Li, Q. Zhang, W. Wang, Z. Yuan, J. Wang, and Q. Xu, "Post processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers," *Applied Optics* **55**(11), 3017–3025 (2016)

améliorant notamment celle des rayures, sans dégrader les propriétés optiques ni la tenue au flux de la surface de silice. L'étude sur les traitements chimiques profonds, objet de ces travaux de thèse, s'est ainsi divisée en deux axes, l'un consacré à la surface de silice et l'autre aux rayures.

4.1 Etude des traitements chimiques profonds sur les rayures

Les essais de traitement chimique profond ont été réalisés sur un lot d'échantillons de diamètre 50 mm, rayés volontairement avec le protocole détaillé par le Tableau 15 (page 122). Les caractérisations réalisées sur ces échantillons et synthétisées par la Figure 126, ont pour objectif d'évaluer l'impact des paramètres du traitement chimique profond sur l'évolution de la morphologie des rayures et sur leur tenue au flux laser à 355 nm. Les caractérisations relatives à l'état initial des rayures ont été présentées dans la partie 2.1.3 de ce chapitre (page 122).

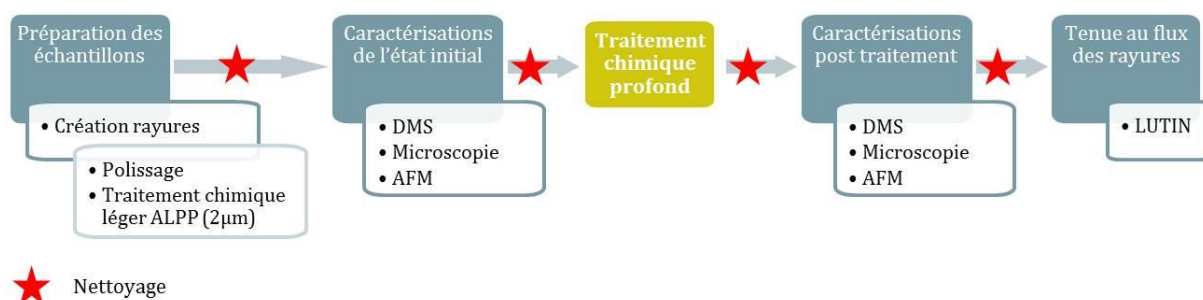


Figure 126 : Schéma synoptique des étapes réalisées sur les échantillons rayés.

Les numéros de série des 13 échantillons rayés sont rassemblés dans le Tableau 18 ci-dessous. A chaque échantillon est associé un jeu de paramètres de traitement chimique profond. Certaines combinaisons de paramètres ont été réalisées sur deux échantillons distincts pour évaluer la répétabilité des résultats. La référence correspond au traitement chimique léger ALPP réalisé à la fin du protocole de création de rayures. L'échantillon référence n°14-0414 n'a donc pas fait l'objet d'un traitement chimiquement profond. Les traitements profonds de 2 µm, 12 µm et 30 µm ont été réalisés en complément du traitement ALPP de référence.

Référence	ALPP		14-0414		
			2 µm	12 µm	30 µm
HF/HNO ₃ diluée	Trempage	LETI	14-0406	14-0410 14-0415	14-0411 14-0416
HF/HNO ₃ concentrée	Trempage	LETI	14-0446	14-0448	14-0449 13-0358
	Capillarité	DMAT	-	14-0447	-
KOH	Trempage	DMAT	-	14-0409 14-0450	-

Tableau 18 : Synthèse des traitements chimiques réalisés sur les échantillons rayés. Le traitement ALPP est la référence. Les traitements de 2 µm, 12 µm et 30 µm ont été réalisés en complément de celui-ci.

4.2 Etude des traitements chimiques profonds sur la surface de silice

Les traitements chimiques ont également été menés sur un lot d'échantillons de 100 x 100 mm² issus de la découpe d'un composant optique de grande taille fabriqué initialement pour le Laser

Mégajoule. L'étude sur ce lot d'échantillons a pour objectif d'évaluer l'impact des paramètres du traitement chimique profond sur la qualité, les propriétés optiques et la tenue au flux de la surface de silice. Pour cela, les caractérisations relatives à ces échantillons diffèrent de celles réalisées sur les échantillons rayés. La Figure 127 liste les caractérisations spécifiques à ces échantillons.

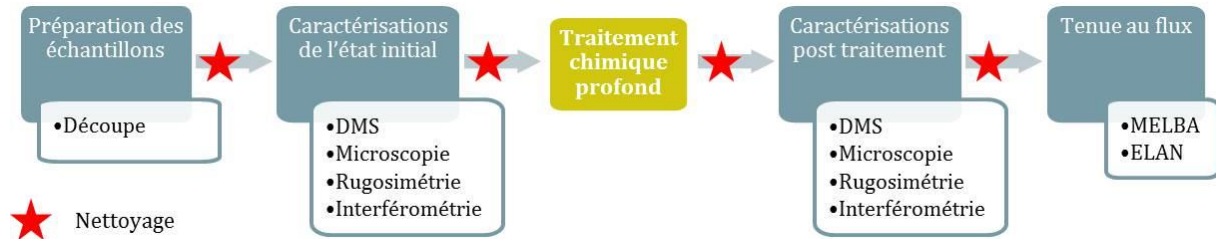


Figure 127: Schéma synoptique des étapes réalisées sur les échantillons de substrat.

Les échantillons de substrat sont au nombre de 13 et rassemblés dans le Tableau 19. L'emploi de deux bancs de tests de tenue au flux laser a requis l'utilisation de deux échantillons référence n°16-0529 et 16-0541. Les échantillons n°16-0526 et 16-0527 ont été nettoyés préalablement au traitement chimique selon le protocole standard du LETI et non avec la machine de nettoyage MALIBU. Ce protocole de nettoyage comprend les étapes suivantes :

- Traitement chimique avec un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'eau oxygénée (H_2O_2) de rapport 5 :1, à 90°C pendant 20 min,
- Rinçage,
- Nettoyage avec un mélange d'eau désionisée, d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'ammoniaque (NH_4OH) en rapport 20 :2 :1 à 65°C pendant 20 min,
- Rinçage et séchage,
- Nettoyage avec un mélange d'eau désionisée, d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'acide chlorhydrique (HCl) en rapport 5 :1 :1 à 50°C pendant 20 min,
- Rinçage et séchage.

Ces deux échantillons permettront ainsi d'évaluer l'impact du nettoyage précédant le traitement chimique. Le nombre limité d'échantillons issus de la découpe d'un substrat de réseau ne nous a pas permis de doubler certains traitements pour évaluer la répétabilité.

Références				16-0529 et 16-0541		
	Nettoyage		Traitement	2 μm	12 μm	30 μm
HF/HNO₃ diluée	MALIBU	+	Trempe LETI	16-0534	16-0535	16-0536
	LETI	+	Trempe LETI	-	16-0526	-
HF/HNO₃ concentrée	MALIBU	+	Trempe LETI	16-0530	16-0531	16-0532
	LETI	+	Trempe LETI	-	16-0527	-
KOH	MALIBU	+	Trempe DMAT	16-0539	16-0528	16-0538

Tableau 19 : Synthèse des traitements chimiques profonds réalisés sur les échantillons de substrat. Le traitement ALPP est la référence. Les traitements de 2 μm , 12 μm et 30 μm ont été réalisés en complément de celui-ci.

5 Conclusion du chapitre III

L'étape de traitement chimique, ajoutée au procédé de fabrication des composants optiques après le polissage, a pour objectif d'améliorer la tenue au flux laser de ces derniers en supprimant la pollution induite par polissage et les défauts structuraux de la silice. Les rayures présentes parfois en surface des composants optiques sont également source d'endommagement laser car elles concentrent les polluants inorganiques et provoquent des surintensités locales en surface du composant. Le traitement chimique actuellement réalisé sur les composants optiques du Laser Mégajoule consiste à éroder la surface sur environ 2 μm à l'aide d'une solution à base d' HF et d' HNO_3 et un système de mise en œuvre par capillarité. Ce traitement est appelé *Acidage Léger Post Poli* (ALPP). Les performances de tenue au flux des composants optiques traités par ALPP ont été nettement améliorées, cependant les rayures restent des zones fragiles qui s'endommagent à plus faible fluence que la surface de silice. Pour améliorer encore davantage la tenue au flux des composants optiques, des essais de traitements chimiques profonds ont été menés au cours de ces travaux de thèse. Leur objectif était notamment d'améliorer la tenue au flux des rayures sans dégrader l'état de surface ni la tenue au flux de la surface de silice. Ce chapitre III a présenté l'ensemble de la démarche expérimentale mise en œuvre pour réaliser ces essais de traitements chimiques profonds.

Ce chapitre a débuté par la présentation des différents moyens de caractérisation utilisés pour évaluer l'impact de ces traitements profonds. La suite du chapitre a présenté les deux lots d'échantillons préparés pour ces essais. En effet, l'étude sur les traitements chimiques profonds a été divisée en deux axes, l'un consacré à la surface de silice et l'autre aux rayures. Pour l'étude sur les rayures, les échantillons ont été rayés volontairement selon un protocole de création de rayures par polissage conçu et validé au cours de ces travaux de thèse. Les rayures créées sont représentatives de celles parfois visibles sur les composants du Laser Mégajoule. Ce chapitre rassemble également l'ensemble des caractérisations de l'état initial de ces rayures. On notera simplement en conclusion qu'elles sont de type « trailing indent crack », larges en moyenne de 4 μm et profondes de 470 nm. Les échantillons consacrés à l'étude de la surface de silice ont été découpés dans un composant optique de grande taille du Laser Mégajoule. Ces échantillons présentent un état de surface initial exempt de défauts. De plus, leur rugosité initiale est conforme aux spécifications requises pour les composants optiques en silice de fin de chaîne du Laser Mégajoule.

La troisième partie de ce chapitre a détaillé les différents traitements chimiques profonds réalisés sur ces deux lots d'échantillons. Pour réaliser une étude de l'influence des paramètres du traitement chimique, nous avons choisi de faire varier la solution chimique, l'épaisseur érodée et le système de mise en œuvre du traitement. Ainsi, trois solutions chimiques ont été étudiées : une solution acide concentrée à base d' HF/HNO_3 , cette même solution diluée et une solution basique à base de KOH . Les traitements chimiques ont été réalisés par trempage dans un bain de solution ou avec un système basé sur la capillarité. Enfin, les épaisseurs érodées étaient de 2 μm , 12 μm ou 30 μm .

Finalement, la dernière partie a synthétisé les deux séries d'essais réalisées sur les échantillons pour évaluer l'impact des traitements chimiques profonds, d'une part sur la surface de silice et d'autre part sur les rayures. Les résultats de ces études seront respectivement présentés dans les chapitres IV et V à venir.

Chapitre IV

Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur la surface de silice

Le traitement chimique profond vise à améliorer la tenue au flux laser des composants optiques en améliorant notamment celle des rayures qui sont des zones fragiles. Pour autant, ce traitement chimique doit conserver la qualité de surface et les propriétés optiques obtenues grâce aux étapes préalables du procédé de fabrication. L'étude des traitements chimiques profonds, objet de ces travaux de thèse, a été scindée en deux parties. La première est consacrée à l'étude de l'impact des traitements chimiques sur la surface de silice et les propriétés optiques, la seconde se focalise sur l'impact des traitements chimiques sur les rayures. Ce chapitre IV rassemble les résultats relatifs à la surface. Les résultats relatifs aux rayures seront présentés dans le chapitre V.

Pour évaluer l'impact des traitements chimiques profonds sur la surface de silice, nous avons réalisé une étude paramétrique sur des échantillons issus de la découpe d'un composant de grande taille prévu initialement pour le LMJ. Les caractérisations initiales de l'état de surface ainsi que les différents traitements chimiques réalisés sur ces échantillons ont été présentés dans le chapitre précédent. Ce chapitre IV rassemble les résultats des caractérisations menées à l'issue des traitements chimiques. Ces résultats nous permettent d'évaluer l'impact des différents paramètres des traitements chimiques sur l'état de surface, la rugosité, la planéité et la tenue au flux de la surface de silice.

Chapitre IV	140
Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur la surface de silice	140
1 Impact des traitements chimiques sur l'état de surface.....	143
1.1 Evolution de la qualité de surface générale.....	143
1.2 Caractérisation des défauts locaux révélés par le traitement chimique.....	144
2 Impact des traitements chimiques sur les propriétés optiques	147
2.1 Evolution de la planéité.....	147
2.2 Evolution de la rugosité	153
3 Impact des traitements chimiques sur la tenue au flux de la surface de silice.....	156
3.1 Effet de la durée d'impulsion	157
3.2 Effet du nettoyage préalable aux tests de tenue au flux	158
3.3 Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages amorcés	160
3.3.1 Influence de la solution chimique	160
3.3.2 Influence de la profondeur érodée	164
3.4 Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages croissants.....	167
3.5 Conclusion sur la tenue au flux de la surface de silice après traitement chimique.....	168
4 Conclusion du chapitre IV	170

Les composants optiques en silice de fin de chaîne du Laser Mégajoule sont actuellement fabriqués selon un procédé comportant plusieurs étapes de surfacage (douceissage, polissage, polissage de finition) suivies par une étape de traitement chimique léger appelée ALPP pour *Acidage Léger Post Poli*. Cette étape, détaillée en partie 3.1.2 du chapitre III, consiste à éroder la surface à l'aide d'une solution chimique acide sur une épaisseur de l'ordre de 2 μm , ce qui permet d'améliorer la tenue au flux des composants optiques. Cependant, malgré ce traitement chimique léger ALPP, les rayures s'endommagent toujours à des fluences plus faibles que la surface de silice. Pour améliorer leur tenue au flux spécifique, des essais de traitements chimiques plus profonds ont été menés au cours de cette thèse. Néanmoins, la qualité de l'état de surface et les propriétés optiques obtenues après le traitement chimique léger ALPP doivent être conservées à l'issue du traitement chimique profond.

L'impact des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux des composants et également sur leur qualité de surface et leurs propriétés optiques a été évalué. La démarche expérimentale mise en place pour cela consiste à réaliser une étude paramétrique du traitement chimique sur des échantillons issus de la découpe d'un composant optique de grande taille du LMJ, appelés « échantillons de substrat ». Le grand composant découpé en échantillons fut initialement poli par l'industriel puis traité chimiquement sur ses deux faces, selon le protocole ALPP, avec une solution acide à base d' HF et d' HNO_3 (3 μm érodés en face A ; 2,6 μm en face B). Les différents traitements chimiques profonds réalisés sur ces échantillons pour l'étude paramétrique s'ajoutent donc à ce traitement chimique ALPP initial présent sur chacun d'entre eux.

Les caractérisations de l'état initial de ces échantillons ont été présentées dans la partie 2.2.2 du chapitre III (page 127). Le Tableau 19 réunit les deux échantillons référence et les différents traitements chimiques profonds réalisés sur les échantillons de substrat. Ce tableau a été présenté précédemment (page 137) et est retranscrit ci-dessous pour davantage de clarté. Deux échantillons ont été nettoyés préalablement au traitement chimique, selon le procédé standard du LETI et non par nettoyage en machine à laver MALIBU. Ils permettront d'évaluer l'influence du nettoyage précédant le traitement chimique.

Références	ALPP			16-0529 et 16-0541		
	Nettoyage		Traitement	2 μm	12 μm	30 μm
HF/HNO₃ diluée	MALIBU	+	Trempage LETI	16-0534	16-0535	16-0536
	LETI	+	Trempage LETI	-	16-0526	-
HF/HNO₃ concentrée	MALIBU	+	Trempage LETI	16-0530	16-0531	16-0532
	LETI	+	Trempage LETI	-	16-0527	-
KOH	MALIBU	+	Trempage DMAT	16-0539	16-0528	16-0538

Tableau 19 : Synthèse des traitements chimiques profonds réalisés sur les échantillons de substrat. Le traitement ALPP est la référence. Les traitements de 2 μm , 12 μm et 30 μm ont été réalisés en complément de celui-ci.

Cette étude des traitements chimiques profonds sur la surface de silice nous a permis d'évaluer les impacts des différents paramètres sur l'état de surface général des composants, sur l'évolution de leur rugosité et de leur planéité ainsi que sur leur tenue au flux laser à 355 nm.

1 Impact des traitements chimiques sur l'état de surface

1.1 Evolution de la qualité de surface générale

L'ensemble des échantillons de substrat a été lavé suite au traitement chimique puis observé dans un premier temps avec le système DMS présenté en partie 1.2.1 du chapitre III. Cette observation de la totalité de la surface des échantillons permet d'évaluer la qualité de surface générale et met en évidence d'éventuels défauts. Les photographies DMS des 11 échantillons traités chimiquement sont rassemblées sur la Figure 128.

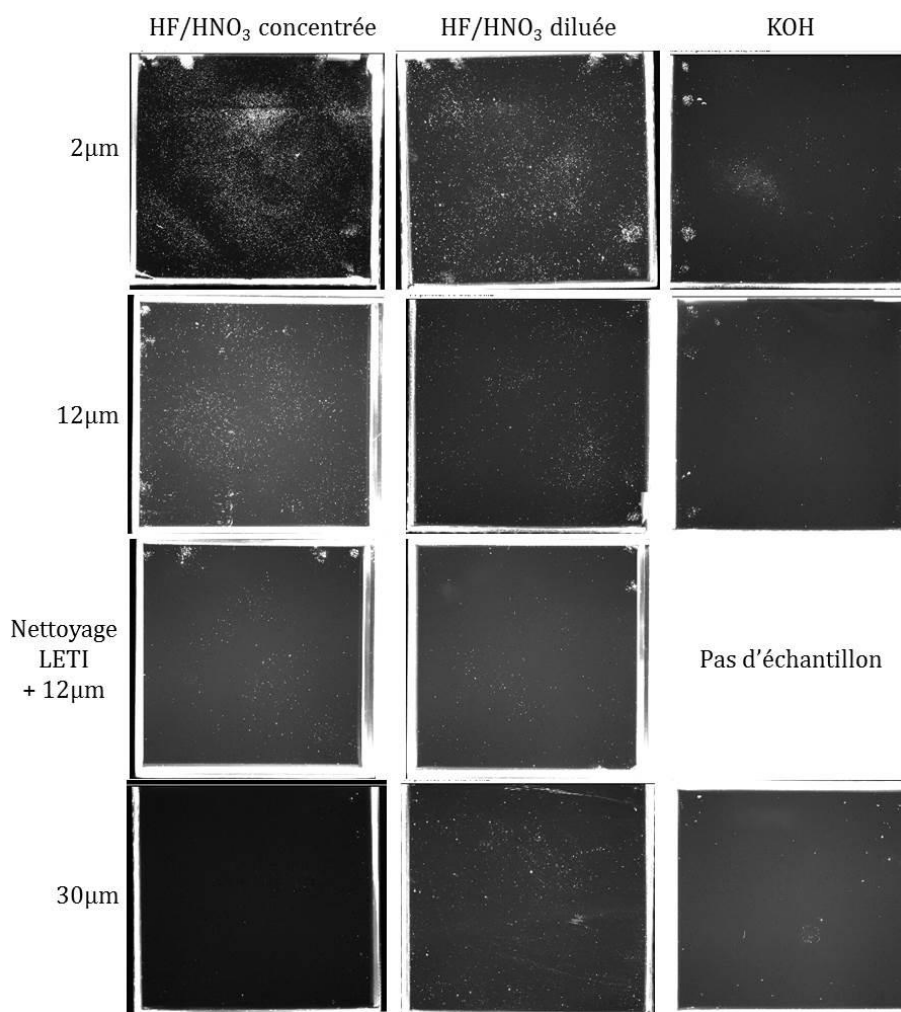


Figure 128 : Observations DMS des échantillons de substrat traités chimiquement.

Ces observations DMS réalisées après traitement chimique mettent toujours en évidence les traces de la pince de découpe déjà visibles avant le traitement et illustrées dans le chapitre III par la Figure 116 (page 128). Ces traces sont aisément identifiables car présentes par paire et situées sur les bords des échantillons. La Figure 128 ci-dessus révèle également une multitude de points diffusants sur les échantillons traités avec les solutions acides à base d'HF/HNO₃. Ces points sont plus nombreux sur les échantillons érodés 2 µm et leur quantité diminue lorsque l'épaisseur érodée augmente. Quelle que soit l'épaisseur érodée, on note une répartition globalement homogène de ces points. Sur les échantillons préalablement nettoyés avec le protocole du LETI, la quantité de points diffusants révélés par le traitement chimique est limitée par rapport aux deux échantillons nettoyés avec la machine à laver MALIBU et traités

chimiquement selon les mêmes paramètres. Enfin, les traitements chimiques à base de KOH conservent une qualité de surface semblable à la qualité initiale des échantillons et seulement quelques points diffusants isolés sont apparus.

Cette multitude de points ne peut être attribuée entièrement au nettoyage post traitement chimique car les échantillons présentant ces points n'ont pas été nettoyés dans le même bain. En effet, la machine à laver MALIBU n'admet simultanément que deux échantillons de ces dimensions. Pour identifier la nature de ces points diffusants, des observations en microscopie optique de la surface des échantillons ont été menées.

1.2 Caractérisation des défauts locaux révélés par le traitement chimique

Les traitements chimiques à base d' HF/HNO_3 réalisés sur les échantillons de substrat ont révélé une multitude de points diffusants sur les observations DMS. Les observations au microscope optique réalisées dans le but d'identifier la nature de ces points diffusants sont présentées Figure 129. Plusieurs images ont été faites par échantillon, en plusieurs points et sur les deux faces. Les images rassemblées ci-dessous en Figure 129 sont caractéristiques de la densité de points observés sur chaque échantillon.

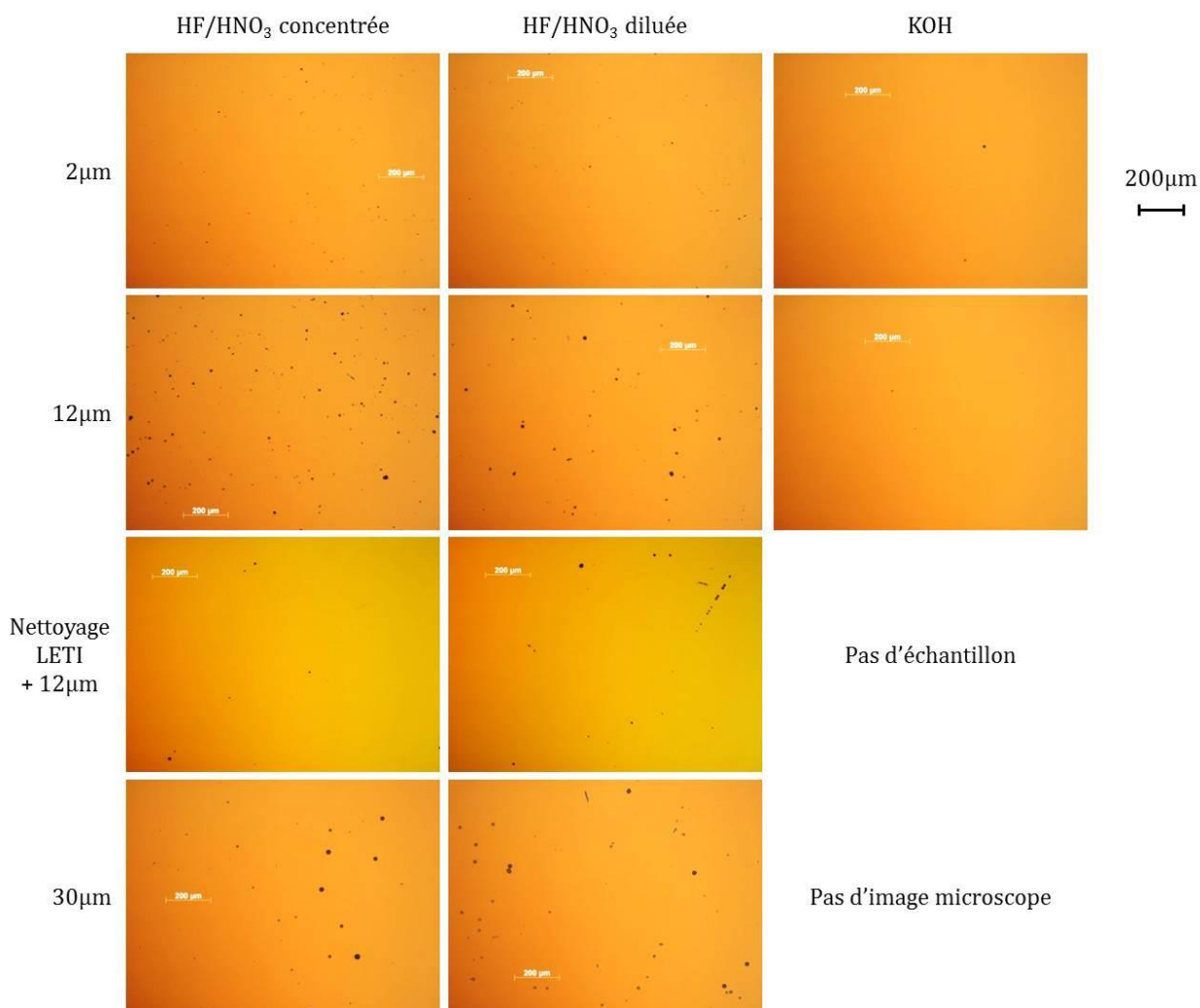


Figure 129 : Observations au microscope optique de la surface des échantillons de substrat après traitement chimique.

Ces observations au microscope montrent que les points diffusants en DMS sont des trous de taille micrométrique en surface des échantillons. Ces trous sont visibles sur les deux faces et répartis de façon homogène sur la surface. Les observations réalisées sur les échantillons traités sur 2 μm mettent en évidence des trous de petite dimension. Lorsque l'épaisseur érodée est plus importante, 12 μm ou 30 μm , on observe des trous de plus grand diamètre. Sur les deux échantillons nettoyés par le LETI préalablement au traitement chimique, la quantité de trous révélés est limitée ce qui est cohérent avec les observations DMS présentées précédemment. Finalement, sur les échantillons traités avec la solution basique de KOH, la surface conserve une excellente qualité et seuls quelques trous de petit diamètre ont été mis en évidence sur la totalité des deux faces des échantillons.

La Figure 130 est une observation des trous au microscope optique à fort grossissement. Cette image montre que les trous sont parfaitement circulaires et qu'à l'exception de ces défauts, la surface ne présente aucune texture.

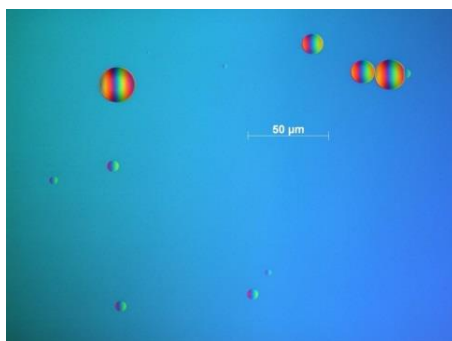


Figure 130 : Observation en microscopie optique des trous créés en surface par les traitements à base d' HF/HNO_3 .

Une analyse du diamètre des trous a été menée à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (Image J) sur les observations microscopiques présentées en Figure 129. Ces images réalisées avec l'objectif x10 offrent un champ d'observation comportant un grand nombre de trous. L'analyse débute par un seuillage de la luminosité pour sélectionner les trous puis la fonction « analyse de particules » permet d'évaluer leur nombre et les dimensions caractéristiques de chacun d'entre eux. Le diamètre minimal pour compter un trou a été fixé à 3 μm ce qui correspond à une particule de 5 pixels de diamètre et permet de ne pas prendre en compte les pixels isolés. Cette analyse du nombre et du diamètre des trous a été menée sur trois images par échantillon et par face. Les résultats étant homogènes sur un même échantillon, nous présentons une répartition moyenne de la quantité de trous (exprimée en %) en fonction de leur diamètre, pour chacun des six traitements chimiques différents réalisés à base d' HF/HNO_3 . Ces résultats sont synthétisés sur la Figure 131.

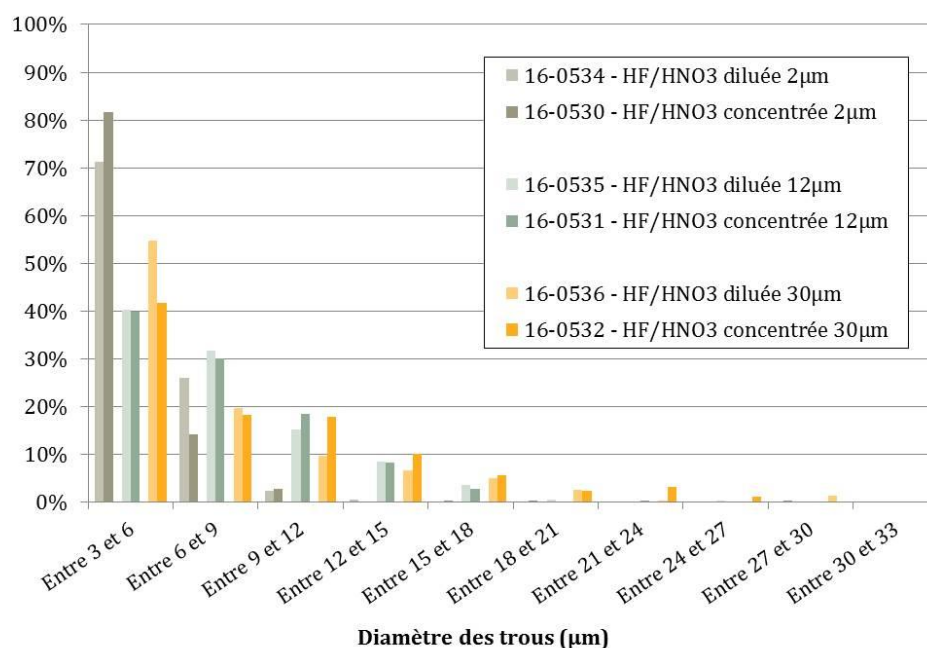


Figure 131 : Répartition des trous créés par les traitements à l'HF/HNO₃ en fonction de leur diamètre.

Il apparaît sur la Figure 131 que les trous présents sur les échantillons traités sur 2 µm sont à plus de 70% de diamètre inférieur à 6 µm. Après les traitements chimiques de 12 µm et 30 µm moins de 50% des trous ont un diamètre inférieur à 6 µm et certains d'entre eux se sont élargis jusqu'à 30 µm. Cette analyse révèle qu'un traitement chimique par trempage à base d'HF et d'HNO₃ crée des trous micrométriques en surface des composants en silice dès 2 µm érodés et que ces trous s'élargissent lorsque l'épaisseur érodée augmente.

Comme illustré Figure 129, les observations en microscopie optique de la surface des échantillons ont révélé une grande quantité de trous sur les échantillons érodés sur 30 µm alors que les photographies DMS montrent un nombre réduit de points diffusants. La diffusion d'un défaut sur une observation DMS dépend de sa morphologie et notamment de son rapport de forme. Un défaut qui présente une rupture de pente nette diffusera davantage la lumière venue des LED et brillera d'autant plus sur la photographie. L'analyse de la répartition des trous en fonction de leur diamètre (Figure 131) indique que les trous sont de plus grand diamètre après une érosion de 30 µm. De plus, si l'on reprend le schéma issu de la publication [71] d'un élargissement isotrope d'un défaut sous l'action d'un traitement chimique, présenté sur la Figure 49 (page 55 du chapitre I), la profondeur du défaut reste constante au cours de l'érosion. Ainsi, lorsque l'épaisseur érodée augmente, le rapport largeur/profondeur des trous augmente et de fait leurs pentes sont moins importantes. Cette évolution de morphologie peut justifier le fait que les trous présents sur les échantillons érodés sur 30 µm diffusent peu lors d'une observation de type DMS. Ce type d'observation par éclairage de la tranche est un outil utile car il permet de révéler et cartographier rapidement les défauts présents sur les composants ; cependant, les défauts larges et peu profonds peuvent ne pas apparaître sur les photographies DMS.

[71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

Dans la littérature, la présence de trous en surface de composants en silice après un traitement chimique acide a été observée dans une étude publiée en 2015 [74]. Les auteurs expliquent l'apparition de ces trous après le traitement chimique par la présence de défauts et rayures micrométriques issus de l'étape de doucissage. Dans notre cas, la qualité intrinsèque des échantillons ne peut être mise en cause car aucun défaut de surface n'apparaît lorsque l'érosion est obtenue avec un traitement chimique basique. La nature des solutions (acide ou basique) et la réaction chimique correspondante avec la silice pourrait être incriminée. On pourrait en effet supposer une réaction favorisée de la solution acide sur les polluants composés de groupements OH présents dans la surface de silice. La vitesse d'érosion serait alors localement supérieure ce qui provoquerait l'apparition de trous. Pourtant, le traitement chimique léger ALPP réalisé initialement sur chacune des faces du composant découpé en échantillons n'a pas révélé de trous. La solution chimique utilisée par capillarité pour ce traitement chimique léger était pourtant de même composition que les solutions utilisées par trempage et responsables de l'apparition des trous. Ainsi, on ne peut attribuer l'apparition des trous à la nature de la solution chimique HF/HNO₃. Les trous n'apparaissent que lorsque cette solution acide est utilisée par trempage. La nature statique de ce trempage a pu provoquer une hétérogénéité de l'érosion et l'apparition de trous micrométriques en surface, cependant aucun trempage avec agitation dans des solutions à base d'HF/HNO₃ n'a pu être réalisé sur des échantillons de même nature pour valider cette hypothèse.

A l'heure actuelle, aucune explication n'a permis d'identifier avec certitude la cause de l'apparition de ces trous sur les composants en silice après un traitement chimique par trempage statique avec une solution à base d'HF et d'HNO₃.

2 Impact des traitements chimiques sur les propriétés optiques

Comme nous venons de le présenter, l'étape de traitement chimique des composants doit conserver la qualité de surface obtenue après le polissage et ne pas être à l'origine de l'apparition de défauts de surface supplémentaires. Cette étape finale du procédé de fabrication doit également conserver les propriétés optiques de planéité et de rugosité conformes aux spécifications des composants en silice de fin de chaîne. Ces spécifications ont été présentées en partie 1.4.5 du chapitre I (page 29). Pour connaître l'impact des traitements chimiques sur ces propriétés optiques, nous avons évalué l'homogénéité de l'érosion causée par les traitements chimiques et la dégradation de rugosité liée à cette érosion.

2.1 Evolution de la planéité

L'impact des traitements chimiques sur la planéité des composants n'a pas été évalué directement par des mesures interférométriques de l'onde transmise comme il est courant de le faire sur les composants de grande taille fabriqués pour le LMJ. Il a été préféré des mesures interférométriques d'égale épaisseur dont le principe est détaillé en partie 1.2.2 du chapitre III (page 98). Ce type de mesure permet d'évaluer l'écart de la surface par rapport au plan. En réalisant les mesures avant et après traitement chimique, puis en les soustrayant, il est possible

[74] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, "The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics," *Optical Manufacturing and Testing: 2015. Proc. of SPIE* **9575**, 95750P (2015)

d'évaluer l'homogénéité de l'érosion et ainsi déterminer la déformation de planéité induite par le traitement chimique.

Les traitements chimiques étant réalisés par trempage, les deux faces sont érodées. La cartographie résultant de la soustraction des mesures d'égale épaisseur avant et après traitement chimique illustre l'érosion cumulée sur les deux faces sans les discriminer. Prenons l'exemple de la Figure 132 : (a) un composant parfaitement plan est (b) érodé de façon non homogène conduisant à la formation d'un prisme tel que ceux illustrés par les cas 1 et 2. Pour ces deux cas, la cartographie résultante de la soustraction des mesures d'égale épaisseur avant et après le traitement chimique (c) sera équivalente car il est impossible de discriminer l'érosion réalisée sur chaque face.

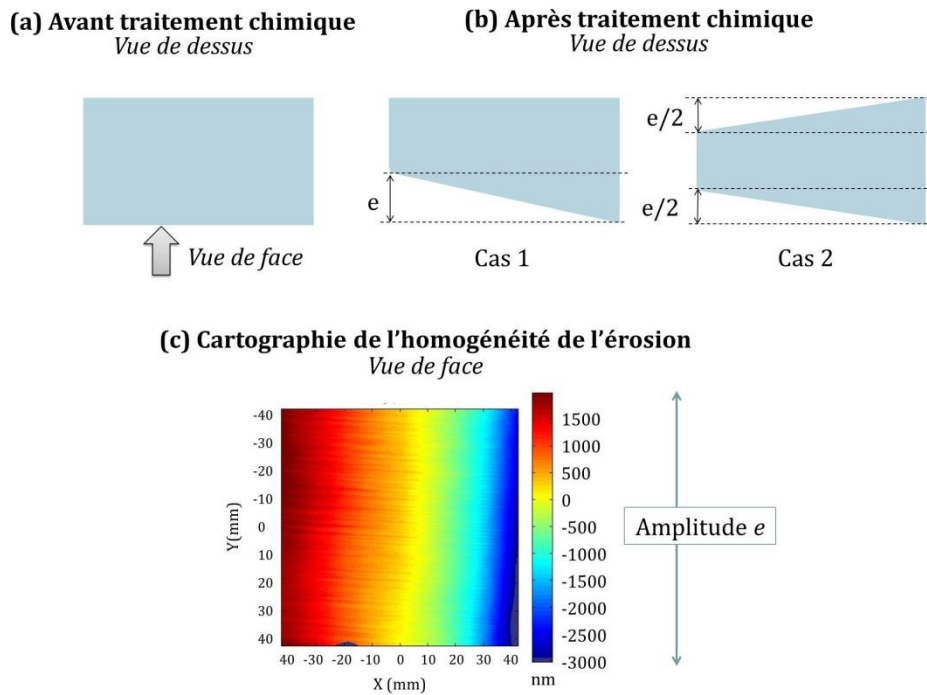


Figure 132 : L'érosion non homogène d'un composant parfaitement plan (a) peut créer un prisme (b) (cas 1 ou 2). La cartographie de l'homogénéité de l'érosion obtenue par soustraction des mesures d'égale épaisseur après et avant le traitement (c) sera identique dans les deux cas.

Les résultats de ces caractérisations sont rassemblés sur la Figure 133. La mesure d'égale épaisseur après traitement chimique de l'échantillon traité sur $30\text{ }\mu\text{m}$ avec la solution de KOH n'a pu être réalisée, c'est pourquoi la cartographie de l'érosion n'apparaît pas pour cet échantillon. Les cartographies de cette figure sont orientées de telle sorte que la tranche positionnée en haut soit celle qui comporte le numéro de série gravé. L'orientation des échantillons au cours des traitements chimiques fut aléatoire et ne fut pas relevée.

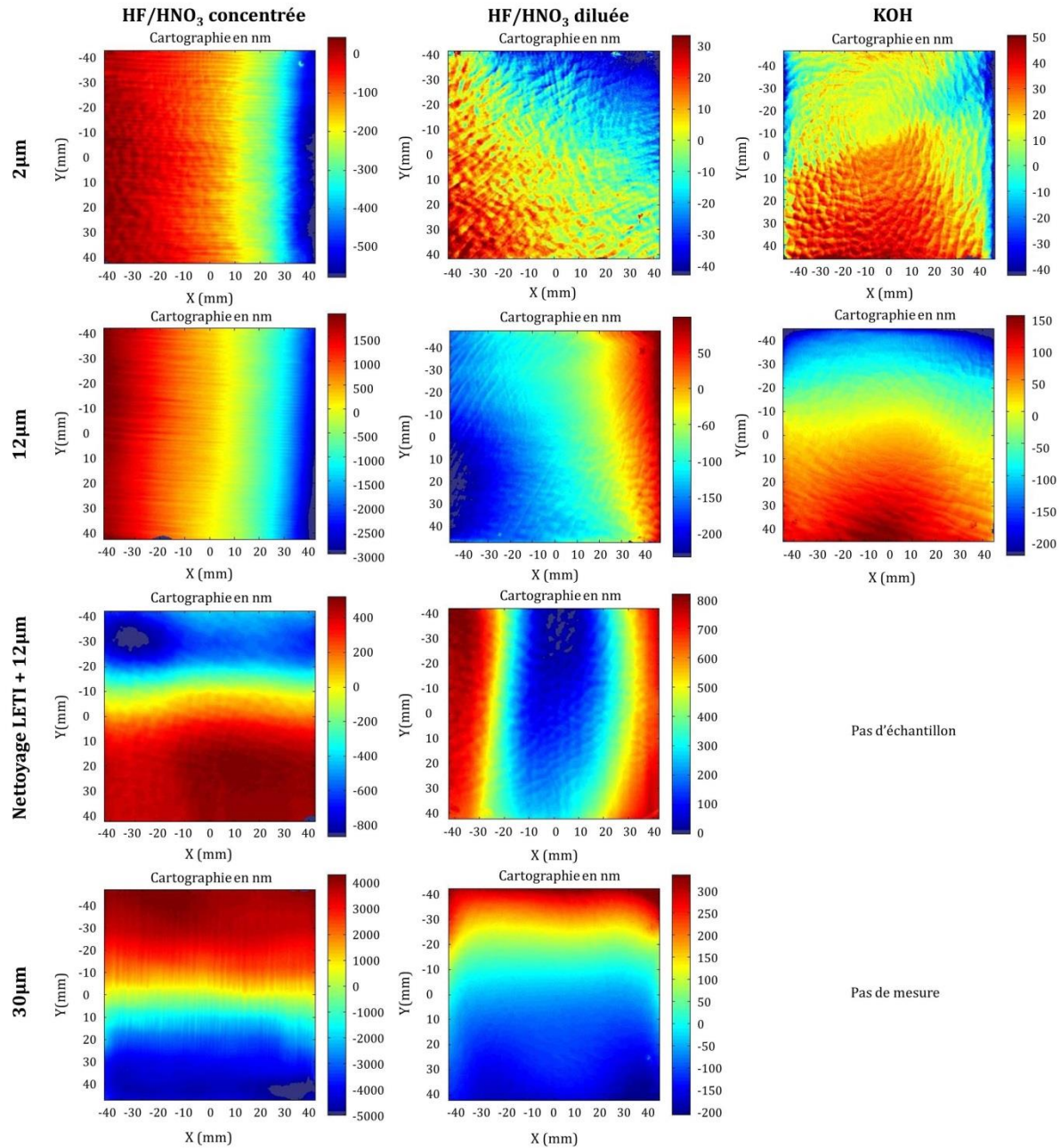


Figure 133 : Cartographies issues des mesures interférométriques d'égale épaisseur qui illustrent l'homogénéité de l'érosion en fonction des paramètres du traitement chimique.

Il apparaît sur les cartographies de la Figure 133 que le traitement chimique induit principalement un prisme. Celui-ci est particulièrement marqué sur les échantillons traités avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée et son amplitude augmente avec l'épaisseur érodée. Lorsque la vitesse d'érosion est réduite, comme c'est le cas avec une solution d'HF/HNO₃ diluée ou de KOH, l'amplitude de la déformation de planéité est réduite mais augmente cependant toujours avec l'épaisseur érodée. Les deux traitements chimiques réalisés après le nettoyage spécifique du LETI n'ont pas déformé la planéité de manière identique aux traitements chimiques réalisés selon les mêmes paramètres après un nettoyage en machine à laver. Avec la solution concentrée, l'amplitude du prisme créé est moindre lorsque l'échantillon a été préalablement nettoyé par le LETI. A l'inverse, avec la solution diluée, l'amplitude est supérieure après le nettoyage du LETI

cependant le défaut créé n'est plus un prisme. Sur cet échantillon, le traitement chimique n'a pas parfaitement érodé les bords.

Une publication de Xu *et al.* de 2015 retranscrit une étude similaire de l'homogénéité de l'érosion au cours des traitements chimiques [74]. Les auteurs ont mesuré l'enlèvement matière provoqué par un traitement chimique au BOE (mélange d'HF et d' NH_4F) de 28 μm de profondeur réalisé sur des échantillons de 100 mm de diamètre. Dans le bain statique utilisé, les échantillons étaient placés à la verticale ou à l'horizontale. Les cartographies de l'érosion obtenues pour les deux types d'orientation sont présentées sur la Figure 134. Il apparaît que les zones les moins érodées sont situées au centre de l'échantillon placé horizontalement ainsi qu'en bas de l'échantillon placé verticalement. Les auteurs expliquent cette hétérogénéité de traitement en l'associant à l'hétérogénéité de concentration des produits de la réaction. Sous l'effet de la gravité, ces derniers se déposent au fond du bain ; or leur forte concentration diminue la vitesse d'érosion. Ainsi, l'échantillon placé verticalement au fond du bain est moins érodé sur sa partie basse. L'échantillon placé horizontalement à 1 cm du fond du bain est moins érodé au centre car les produits de la réaction ont été retenus par la surface et ont limité l'érosion de celle-ci.

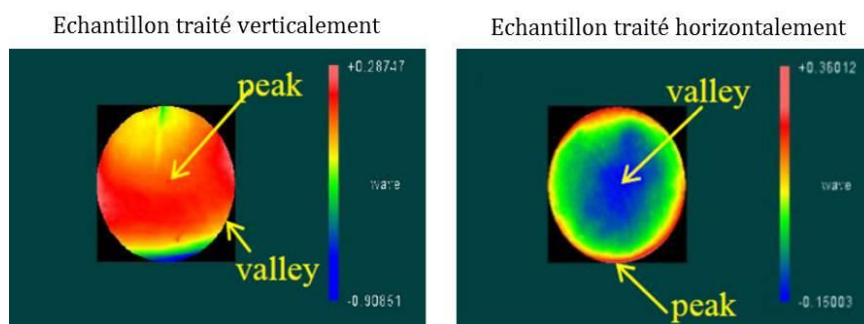


Figure 134 : Cartographies de l'érosion provoquée par des traitements chimiques sur des échantillons placés verticalement ou horizontalement dans un bain statique. Résultats extraits de la publication [74].

Comme les traitements à base d'HF/ HNO_3 sur les échantillons de substrat ont également été réalisés dans des bains statiques, l'hypothèse avancée par Xu *et al.* peut expliquer la création d'un prisme que nous avons constatée. Malheureusement, l'orientation aléatoire des échantillons lors du traitement ne nous permet pas d'affirmer que la partie la moins érodée se situe dans la partie basse du bain de trempage. L'explication avancée par Xu *et al.* est confortée par la forte amplitude du prisme créé avec la solution concentrée. Avec cette solution chimique davantage concentrée en HF, la vitesse d'érosion est accentuée par rapport à la solution diluée, ce qui exacerbe l'hétérogénéité des concentrations au fil du traitement. En effet, dans le cas d'une solution concentrée, la vitesse de création des produits de la réaction est supérieure à leur vitesse de diffusion. Le gradient de concentration entre le haut et le bas du bain statique est alors amplifié et le prisme créé est de plus grande amplitude. Enfin, la quantité de produits de réaction présents au fond du bain est maximisée lorsque l'épaisseur érodée est grande. C'est pour cela que le prisme d'amplitude maximale est obtenu lors d'une érosion de 30 μm avec la solution d'HF/ HNO_3 concentrée.

[74] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, "The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics," *Optical Manufacturing and Testing: 2015. Proc. of SPIE* **9575**, 95750P (2015)

Les traitements chimiques avec la solution de KOH ont été menés dans un bain chauffé et agité. Le léger prisme induit par ces traitements ne peut donc pas être expliqué par une hétérogénéité des produits de la réaction telle que nous l'avons évoquée pour les traitements statiques. Lors des traitements chimiques avec la solution de KOH, il est possible qu'un faible gradient de température ait été créé entre le bas de bécher, tout proche de la plaque chauffante, et le haut du bécher, en contact avec l'air ambiant. Or la vitesse d'érosion de la silice avec une solution de KOH est extrêmement sensible à la température comme nous l'avons montré sur la Figure 44 (page 52). Cette sensibilité de la vitesse d'érosion à la température pourrait expliquer le prisme de faible amplitude induit par les traitements chimiques avec la solution de KOH.

Pour la lame anti éclat et le hublot de chambre du LMJ, la spécification sur le parallélisme des faces est respectivement de 1", soit 5 μ radians, et 5", soit 24 μ radians. Nous venons de montrer que les traitements chimiques profonds avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée induisent un prisme qui peut atteindre une amplitude de 10 μ m sur un composant de 80 mm de côté, ce qui correspond à un angle de 125 μ radians. Sur les échantillons traités avec les solutions de KOH ou d'HF/HNO₃ diluée, l'amplitude du prisme est réduite à quelques centaines de nanomètres, ce qui correspond à des angles de l'ordre de 5 μ radians. Du fait des tailles très différentes entre les échantillons et les composants échelle 1, il est délicat d'extrapoler le prisme induit par les traitements chimiques sur les échantillons aux composants de grande taille. Toutefois, en comparant les ordres de grandeur, il apparaît par ces calculs que les traitements chimiques avec la solution concentrée d'HF/HNO₃ induisent des prismes qui rendront certainement les composants optiques de grande taille non conformes sur le parallélisme de leurs faces. Les solutions d'HF/HNO₃ diluée et de KOH limitant l'amplitude des prismes créés, ces dernières apparaissent moins dégradantes pour le parallélisme des faces.

L'amplitude de ce prisme dilate l'échelle de couleur sur les cartographies de la Figure 133 ce qui peut masquer d'éventuels autres défauts de plus faible amplitude. Pour mettre en évidence ces éventuels défauts, les contributions du plan, de la courbure et de l'astigmatisme ont été soustraites aux cartographies de l'érosion. Les cartographies résultantes de ce traitement d'image sont présentées sur la Figure 135 ci-dessous.

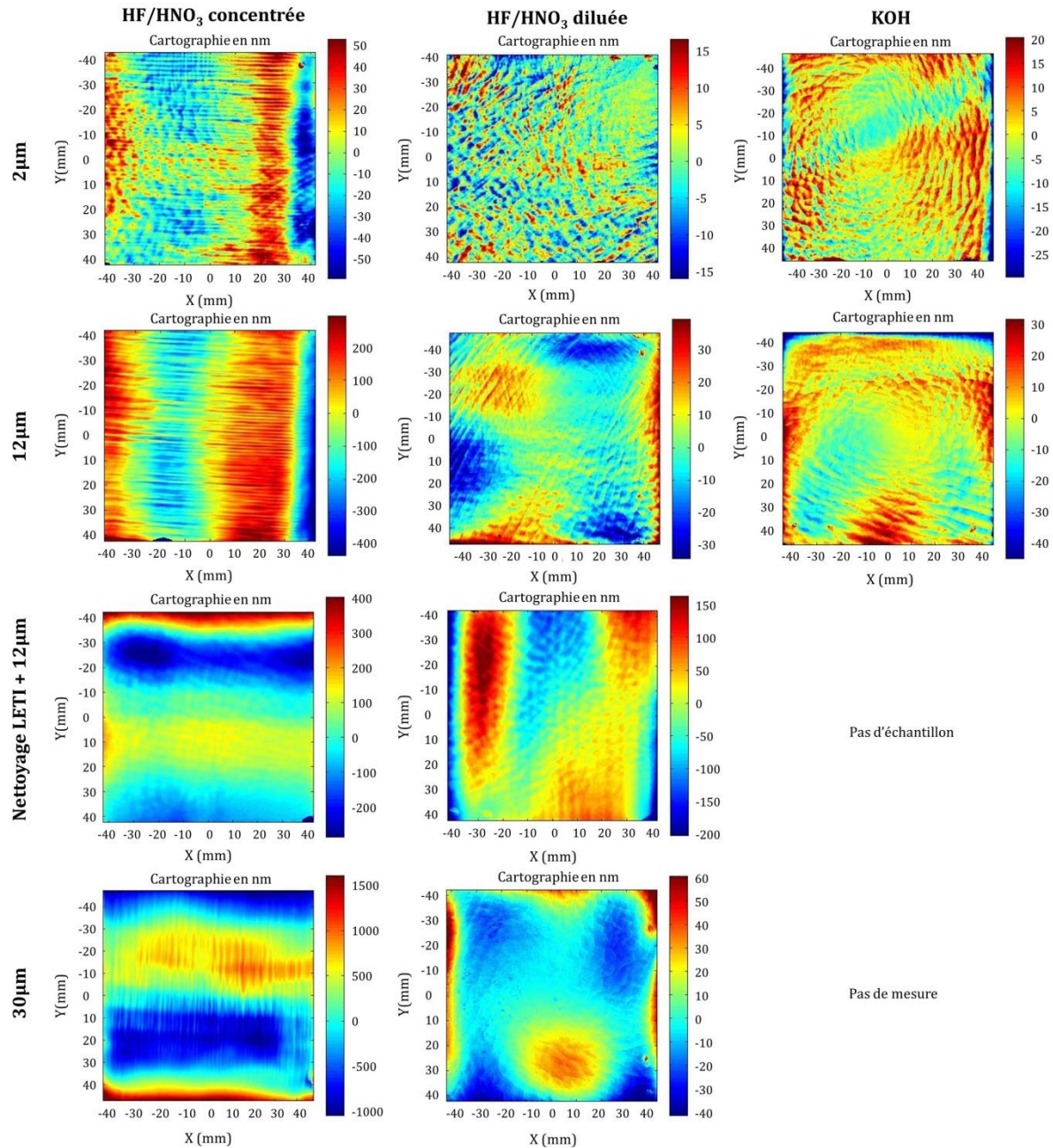


Figure 135 : Cartographies issues des mesures interférométriques d'égale épaisseur qui illustrent l'homogénéité de l'érosion en fonction des paramètres du traitement chimique. Cartographies obtenues après soustraction du plan, de la courbure et de l'astigmatisme pour mettre en évidence des défauts de plus faible amplitude.

Il apparaît sur cette Figure 135 que les traitements chimiques réalisés avec la solution d' HF/HNO_3 concentrée génèrent des stries parfaitement parallèles en surface des échantillons. Ces stries sont dans le sens du prisme présent sur ces échantillons et précédemment observé sur la Figure 133. Il semble cependant que le nettoyage préalable au traitement chimique réalisé par le LETI ait permis de prévenir la création de ces défauts périodiques en surface. Sur les échantillons traités avec les solutions d' HF/HNO_3 diluée et de KOH, les défauts induits par ces traitements chimiques sont plus dispersés. Ces cartographies étant réalisées sur des échantillons de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ de côté puis réduites à $80 \times 80 \text{ mm}^2$ pour limiter les effets de bord, l'EQM de la surface d'onde dans la bande $[10;1] \text{ mm}$ est accessible. Cette valeur retranscrit la quantité de

défauts périodiques dont la période est comprise entre 10 et 1 mm. A cause de la création de stries en surface, les traitements chimiques réalisés avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée dégradent très nettement la rugosité sur cette bande de périodes spatiales de défaut. En effet, dès 2 µm érodes, l'EQM induit par le traitement chimique est de 11 nm et atteint près de 80 nm après 30 µm érodés alors que la spécification pour les composants du LMJ est fixée à 2,5 nm sur cette bande de périodes spatiales (Tableau 3, page 32). Les défauts induits par les traitements chimiques avec les solutions d'HF/HNO₃ diluée et de KOH dégradent la qualité de surface d'onde sur cette bande [10 ;1] mm de façon plus limitée. Celle-ci s'élève en effet aux alentours de 4 nm, ce qui reste toutefois supérieur à la spécification. Ces analyses de la qualité de surface d'onde sur la bande de périodes spatiales [10 ;1] mm montrent ainsi que tous les traitements chimiques réalisés sur nos échantillons rendraient non conformes les composants optiques vis-à-vis de cette spécification.

Ces analyses menées sur des échantillons de 100 x 100 mm² permettent d'évaluer macroscopiquement les dégradations induites par les traitements chimiques sur la planéité des composants et sur la qualité de la surface d'onde dans la bande de périodes spatiales [10 ;1] mm. Ces analyses nous permettent dans un premier temps, d'écarter la solution concentrée d'HF/HNO₃ car les dégradations engendrées par celle-ci sont trop importantes et rendraient systématiquement le composant traité non conforme. Les dégradations de planéité induites par les solutions de KOH et d'HF/HNO₃ diluée sont plus limitées cependant, ces solutions génèrent des défauts périodiques dans la bande de périodes spatiales [10 ;1] mm, ce qui rendraient très certainement les composants traités non conformes vis-à-vis de cette spécification. Il serait donc nécessaire d'apporter des améliorations au procédé pour limiter les dégradations induites par ces solutions et de mener une étude similaire sur de plus grands composants pour les évaluer plus finement.

2.2 Evolution de la rugosité

L'évolution de la rugosité a été mesurée à l'aide du rugosimètre optique présenté en partie 1.2.3 du chapitre III. Cet appareil est équipé de trois objectifs permettant chacun d'observer des défauts de dimensions caractéristiques. Ces dimensions sont comprises dans une gamme définie en fonction de la taille du champ de mesure et de la résolution latérale de l'objectif considéré. Or, la taille d'un défaut périodique détermine son impact sur la chaîne laser ; c'est pourquoi les spécifications de rugosité des composants optiques du LMJ, détaillées en partie 1.4.5 du chapitre I (page 29), sont décrites pour plusieurs bandes de périodes spatiales de défaut. Ces bandes de périodes spatiales sont [1 ; 0,1] mm, [0,1 ; 0,01] mm et [0,01 ; 0,001] mm et sont respectivement observables avec les objectifs x1, x10 et x100 du rugosimètre.

Les mesures ont été menées, avant et après traitement chimique, sur les deux faces des échantillons et sur plusieurs points de mesure détaillés au chapitre III. La soustraction de la mesure après traitement moins la mesure avant traitement a permis d'obtenir l'évolution de la rugosité en chaque point. Les dégradations de rugosité mesurées sur un même échantillon étaient homogènes entre les points de mesure et entre les deux faces. De fait, la dégradation de rugosité constatée sur chaque échantillon a été moyennée pour chaque objectif. La Figure 136 représente ainsi l'évolution moyenne de la rugosité pour chacun des onze échantillons traités chimiquement sur les trois bandes de périodes spatiales spécifiques au Laser Mégajoule. Les traits rouges correspondent à la dégradation de rugosité acceptable par traitement chimique

pour que la rugosité à l'issue de celui-ci reste conforme aux spécifications. Les valeurs de dégradation acceptables sont donc obtenues en soustrayant la rugosité initiale (présentée dans le chapitre III, partie 2.2.2.2, page 129) à la valeur de spécification pour chaque bande de périodes spatiales.

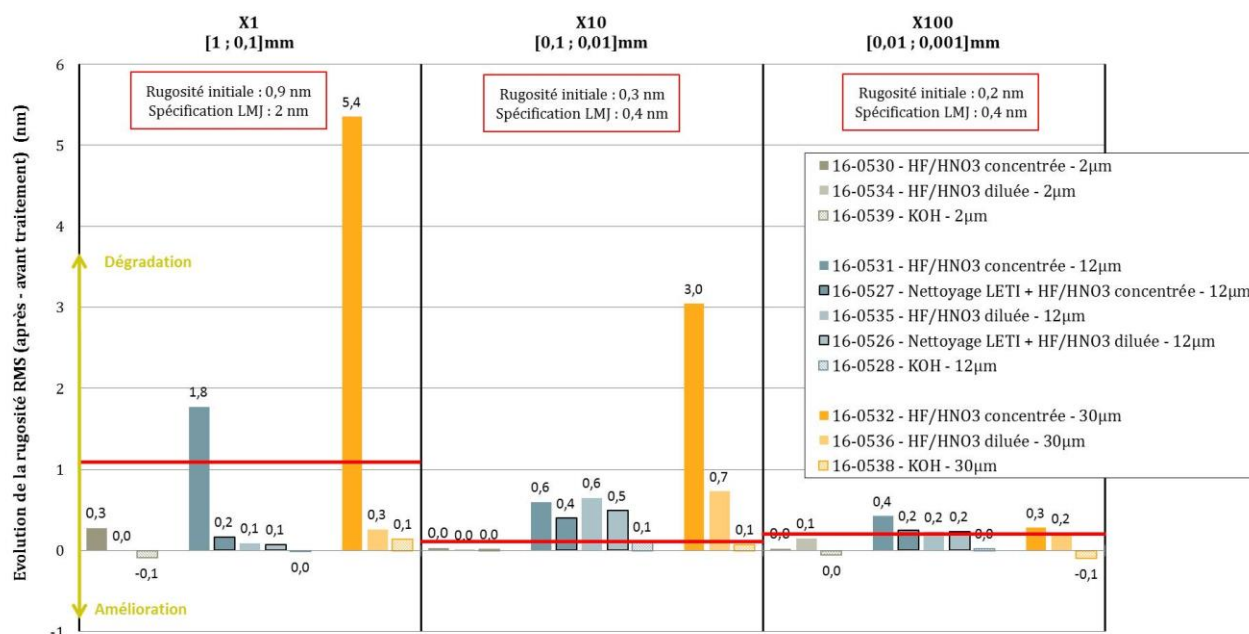


Figure 136 : Evolution de la rugosité des échantillons de substrat polis après les traitements chimiques. Les lignes rouges correspondent à la dégradation acceptable de la rugosité initiale pour rester conforme aux spécifications du LMJ.

La Figure 136 met en évidence un lien entre la dégradation de la rugosité et l'épaisseur érodée. Le traitement chimique sur seulement 2 µm ne modifie pas la rugosité de la surface, quelle que soit la bande de périodes spatiales considérée et la solution chimique utilisée. Pour la plupart, les traitements chimiques sur 12 µm dégradent la rugosité, préférentiellement sur la bande de périodes spatiales observée avec l'objectif x10, c'est-à-dire des défauts dont la période est comprise entre 0,1 et 0,01mm. Seul le traitement réalisé avec la solution de KOH conserve la rugosité initiale pour cette épaisseur érodée. Après 30 µm érodés en surface, la rugosité est dégradée nettement par les solutions à base d'HF/HNO₃, notamment sur les bandes de périodes spatiales observées aux objectifs x1 et x10. Seule la solution de KOH permet de conserver une rugosité conforme aux spécifications sur chacune des bandes de périodes spatiales considérées, même après un traitement chimique de 30 µm.

La dégradation de rugosité constatée avec les solutions d'HF/HNO₃ concentrée et diluée à partir de 12 µm érodés est causée par la présence des stries et des trous observés sur ces échantillons. Ces défauts révélés par les traitements chimiques sont de taille micrométrique et de fait visibles lors des mesures réalisées aux objectifs x1 et x10, comme l'illustre la Figure 137. Lors de mesures avec l'objectif x100, qui permet d'observer des défauts dont la période est comprise entre 10 et 1 µm, ces défauts ne sont pas toujours pris en compte et donc la rugosité mesurée avec cet objectif est peu dégradée par le traitement chimique.

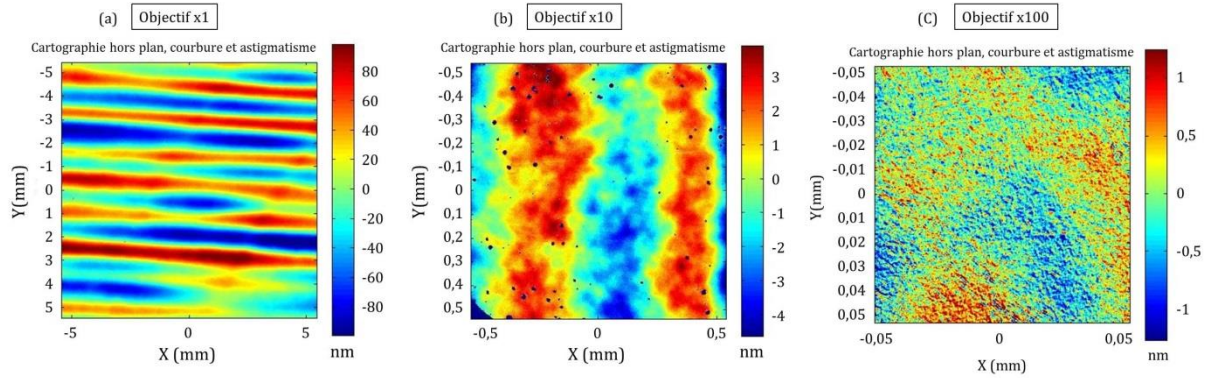


Figure 137 : Mesures de rugosité après traitement chimique avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée. (a) Mesure réalisée à l'objectif x1 sur l'échantillon érodé 12 μm , mise en évidence des stries. (b) Mesure à l'objectif x10 sur l'échantillon érodé sur 30 μm , mise en évidence des trous. (c) Mesure à l'objectif x100 sur l'échantillon érodé sur 30 μm , pas de défaut caractéristique.

La publication de Xu *et al.* [74] qui met également en évidence la présence de trous en surface après des traitements chimiques statiques à base d'HF relève une légère dégradation de la rugosité à partir de 3 μm érodés. La dégradation de rugosité s'accroît lorsque l'épaisseur érodée augmente jusqu'à atteindre 1 nm après 20 μm érodés sachant que la rugosité initiale est de 0,6 nm. Les auteurs ne précisent pas la surface prise en compte pour mesurer ces valeurs de rugosité, il est donc délicat de comparer les valeurs numériques à celles mesurées sur les échantillons de substrat. Quoiqu'il en soit, cette publication mentionne une dégradation de la rugosité liée à l'épaisseur érodée et à la présence de trous en surface après traitement chimique. D'autres études discutent de l'évolution de la rugosité après les traitements chimiques. En 2013, Juškevičius *et al.* [113] montrent une dégradation systématique de la rugosité après traitement chimique, passant en moyenne de 0,4 nm à 1 nm, mais sans mentionner l'épaisseur érodée. Wang *et al.* [62] mesurent des rugosités comprises entre 3 et 5 nm après un traitement chimique de 20 μm alors que la rugosité initiale est de 0,8 nm. On peut également citer Ye *et al.* [112] qui observent une dégradation de la rugosité à partir de 4 μm érodés. La rugosité initiale de 1 nm augmente jusqu'à environ 2 nm après des traitements chimiques de 10 μm et se dégrade jusqu'à 3 nm lorsque la profondeur érodée augmente. La comparaison des valeurs de rugosité obtenues dans la littérature avec les nôtres est délicate car l'évolution de la rugosité suite à un traitement chimique est très dépendante de la rugosité initiale du composant. Toutefois, il est important de relever que toutes les publications mentionnées ci-dessus observent une dégradation de la rugosité après les traitements chimiques, tous réalisés avec des solutions à base d'acide fluorhydrique (HF).

[62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)

[74] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, "The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics," *Optical Manufacturing and Testing: 2015. Proc. of SPIE* **9575**, 95750P (2015)

[112] H. Ye, Y. Li, Q. Zhang, W. Wang, Z. Yuan, J. Wang, and Q. Xu, "Post processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers," *Applied Optics* **55**(11), 3017–3025 (2016)

[113] K. Juskevičius *et al.*, "Investigation of subsurface damage impact on resistance of laser radiation of fused silica substrates," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2013. Proc. of SPIE* **8885**, 888529 (2013)

Finalement, l'utilisation d'une solution de KOH, en mode trempage et avec agitation, apparaît comme le seul procédé de traitement chimique profond capable de conserver la rugosité initiale du composant. La conservation de cette propriété étant essentielle pour que les composants optiques ne dégradent pas la qualité du faisceau laser, seul ce type de traitement chimique peut être retenu pour une mise en place industrielle sur les composants optiques du LMJ.

3 Impact des traitements chimiques sur la tenue au flux de la surface de silice

L'ensemble des onze échantillons de substrat traités chimiquement ainsi que les deux références ont été caractérisés par des tests de tenue au flux laser. L'objectif de ces essais est d'évaluer la résistance au flux laser de la surface de silice après un traitement chimique.

Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer l'influence de la durée d'impulsion sur la tenue au flux de la surface de silice traitée chimiquement. Pour cela, deux échantillons traités et un échantillon de référence ont été testés sur le banc MELBA, capable de délivrer des impulsions de 3 ns ou 7 ns. Ce banc d'endommagement et le protocole de test utilisé ont été présentés dans la partie 1.4.4 du chapitre III (page 113).

Par la suite, les autres échantillons de substrat traités chimiquement et un nouvel échantillon référence ont été testés sur le banc d'endommagement ELAN. Les caractéristiques de ce banc et le protocole de test utilisé ont été présentés en détail en partie 1.4.3 du chapitre III (page 109). L'utilisation de ce banc ELAN a permis d'évaluer les densités de dommages amorcés et les densités de dommages croissants sur les échantillons de substrat.

Au cours des tests d'endommagement menés sur le banc ELAN, nous avons mis en évidence un effet du nettoyage préalable à ces tests. Comme cet effet est néfaste pour les performances de tenue au flux, nous détaillerons les résultats qui nous ont permis de le mettre en évidence et les actions menées suite à cela.

Cette partie 3 sur l'impact des traitements chimiques sur la tenue au flux de la surface de silice débutera par l'analyse des résultats sur l'influence de la durée d'impulsion puis nous poursuivrons par la mise en évidence de l'effet du nettoyage préalable aux tests de tenue au flux. Les conclusions issues de ces deux premières parties permettront d'évaluer les performances de tenue au flux en fonction des paramètres du traitement chimique, dans un premier temps sur les dommages amorcés puis sur les dommages croissants. Nous comparerons notamment les résultats en fonction de la solution chimique et de l'épaisseur érodée.

Pour faciliter l'analyse, une charte graphique dont les règles sont listées ci-après, est utilisée sur les représentations des résultats de tenue au flux :

- L'échantillon de référence sur le banc MELBA (16-0526) est représenté en **bleu roi**, celui du banc ELAN (16-0541) est représenté en **magenta**.
- Les échantillons traités avec une solution d' HF/HNO_3 concentrée sont représentés en **orange**, ceux traités avec une solution d' HF/HNO_3 diluée sont représentés en **jaune** et ceux traités avec une solution de KOH sont représentés en **bleu**.
- Les résultats obtenus à 3 ns sont représentés par des croix (x) tandis que ceux obtenus à 7 ns sont représentés par des marqueurs pleins.

- La forme de ces marqueurs pleins identifie l'épaisseur érodée. Ainsi, les références sont représentées avec un losange (\diamond), les échantillons érodés sur 2 μm avec des triangles (Δ), ceux érodés sur 12 μm avec des carrés (\square) et ceux érodés sur 30 μm avec des ronds (\circ).
- Les dommages amorcés sont représentés avec des marqueurs unis (\blacksquare), les dommages croissants sont représentés avec des marqueurs rayés (\boxminus).

3.1 Effet de la durée d'impulsion

L'influence de la durée d'impulsion sur la tenue au flux laser de la surface de silice a été évaluée sur trois échantillons testés sur le banc MELBA délivrant des impulsions laser de 3 ns et 7 ns. Les fluences mesurées lors des tests à 7 ns ont été converties en fluences équivalentes à 3 ns selon la loi d'échelle temporelle présentée par l'équation (14) (page 106). Les résultats exprimés en densité de dommages amorcés en fonction de la fluence pour chacun des trois échantillons et des deux durées d'impulsions sont présentés sur la Figure 138.

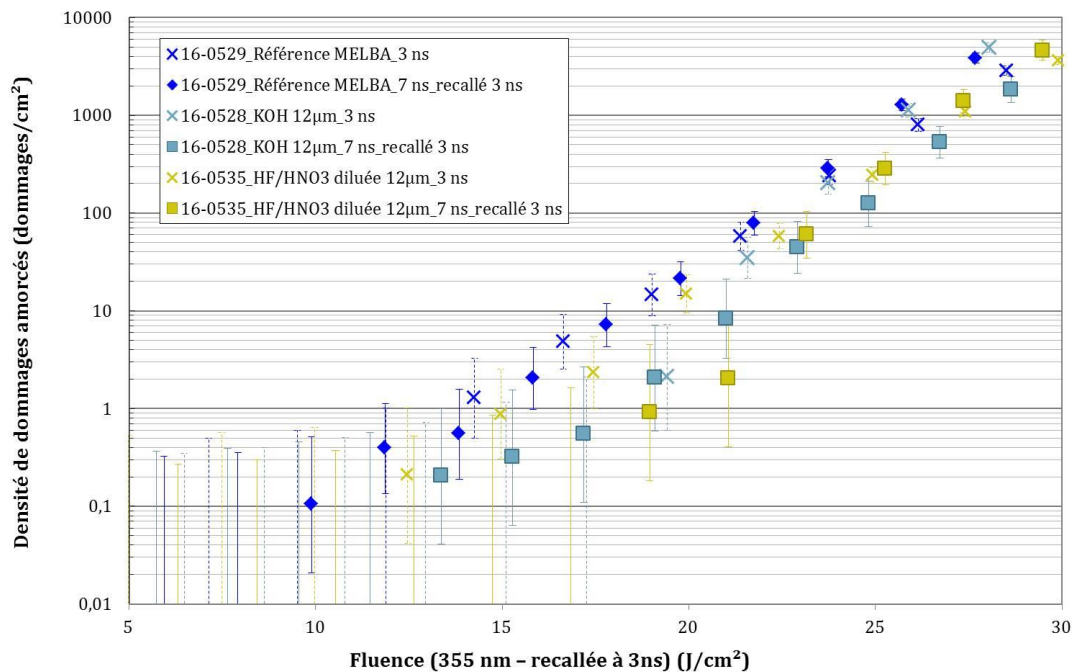


Figure 138 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence pour les trois échantillons de substrat testés à 3 ns et 7 ns sur le banc MELBA. Les fluences mesurées à 7 ns ont été converties en fluences équivalentes à 3 ns.

La Figure 138 montre la concordance des résultats de tenue au flux obtenus à 3 ns et 7 ns sur l'échantillon de référence. Pour l'échantillon traité avec la solution de KOH, la concordance est valable jusqu'à des fluences de 23 J/cm², au-delà on observe un léger décalage entre les mesures à 3 ns et 7 ns. Pour le troisième échantillon traité avec la solution d'HF/HNO₃ diluée les résultats de tenue au flux à 3 ns et 7 ns diffèrent légèrement dans la gamme de fluence comprise entre 18 et 22 J/cm² puis correspondent exactement pour des fluences supérieures. Cependant, les écarts observés sur les échantillons traités entre les mesures à 3 ns et 7 ns sur des gammes de fluences réduites restent compris dans les intervalles d'incertitudes et ne sont donc pas nettement significatifs. Ces résultats confortent l'utilisation de la loi d'échelle temporelle en $\tau^{0,5}$ présentée par l'équation (14) pour convertir les fluences mesurées à 7 ns en fluences équivalentes à 3 ns.

Finalement, ces tests d'endommagement laser réalisés sur le banc MELBA montrent que la durée d'impulsion n'a pas d'influence sur la densité de dommages amorcés. Cette conclusion nous permet de valider notre choix d'utiliser le banc ELAN délivrant des impulsions de 7 ns pour qualifier un procédé de fabrication dont les performances doivent être optimisées à 3 ns.

Pour s'assurer de la concordance des résultats obtenus sur les bancs ELAN et MELBA nous avons souhaité comparer les densités de dommages mesurées sur les deux échantillons référence avec chacun des bancs. Les résultats sont représentés sur la Figure 139. Les systèmes de mesure de la fluence mis en place sur chacun des bancs de tests ont une incertitude sur la mesure de 10%. Lorsque des résultats issus de plusieurs bancs sont comparés, comme c'est le cas sur la Figure 139, il est nécessaire d'afficher cette incertitude sur la mesure de la fluence.

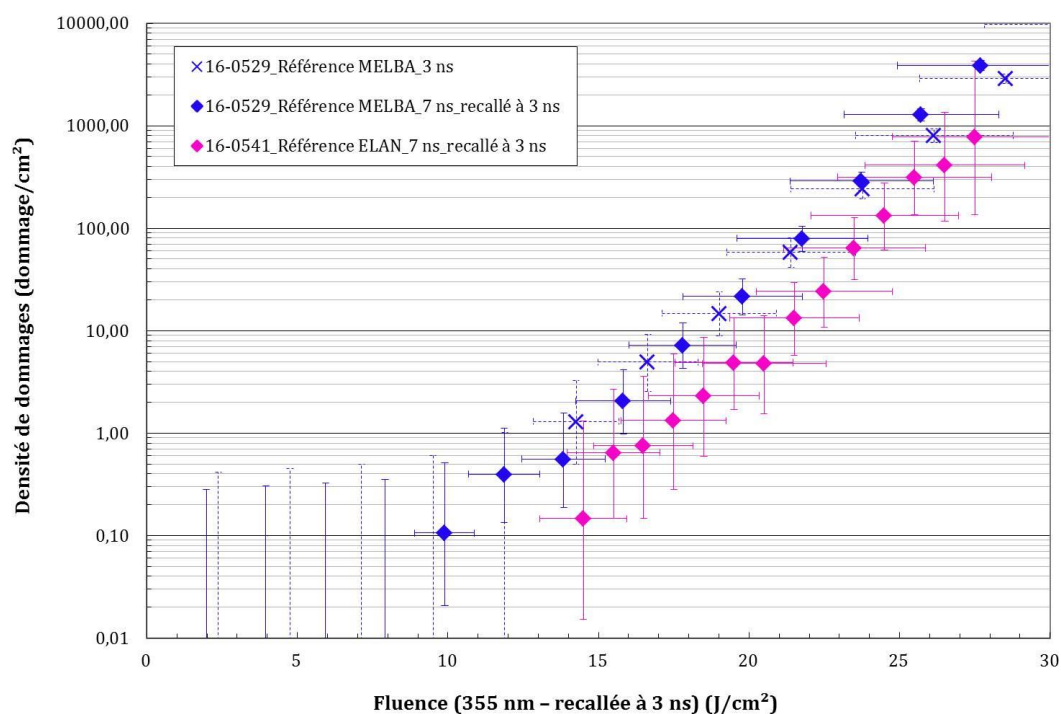


Figure 139 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence mesurées sur les bancs ELAN et MELBA pour les deux échantillons de référence.

L'analyse des densités de dommages amorcés sur les deux échantillons référence semble montrer que la référence testée sur le banc ELAN résiste davantage au flux que celle testée sur le banc MELBA. Cependant, en prenant en compte les incertitudes sur la mesure de la fluence et celles sur la densité de dommages, il vient que la différence entre les deux échantillons référence n'est pas significative. On peut donc conclure que les densités de dommages amorcés sur les deux échantillons référence sont équivalentes quel que soit le banc de test ayant permis la mesure.

Les bancs ELAN et MELBA étant concordants, les résultats obtenus sur le banc MELBA pour les échantillons traités 12 μm (16-0535 et 16-0528) pourront être présentés avec les résultats obtenus sur le banc ELAN détaillés dans la suite de ce chapitre.

3.2 Effet du nettoyage préalable aux tests de tenue au flux

Au cours des tests de tenue au flux menés sur le banc ELAN, un effet du nettoyage a été mis en évidence. L'échantillon 16-0539, traité sur 2 μm avec la solution de KOH, a été testé au flux alors

que le nettoyage en machine à laver préalable à ce test d'endommagement était antérieur de six mois. Les densités de dommages amorcés et croissants ont été mesurées. Ces tests de tenue au flux sur le banc ELAN ont été renouvelés sur une zone de l'échantillon encore vierge dans les quatre jours suivant un nouveau nettoyage en machine à laver. L'ensemble des résultats de tenue au flux obtenus sur cet échantillon sont présentés sur la Figure 140.

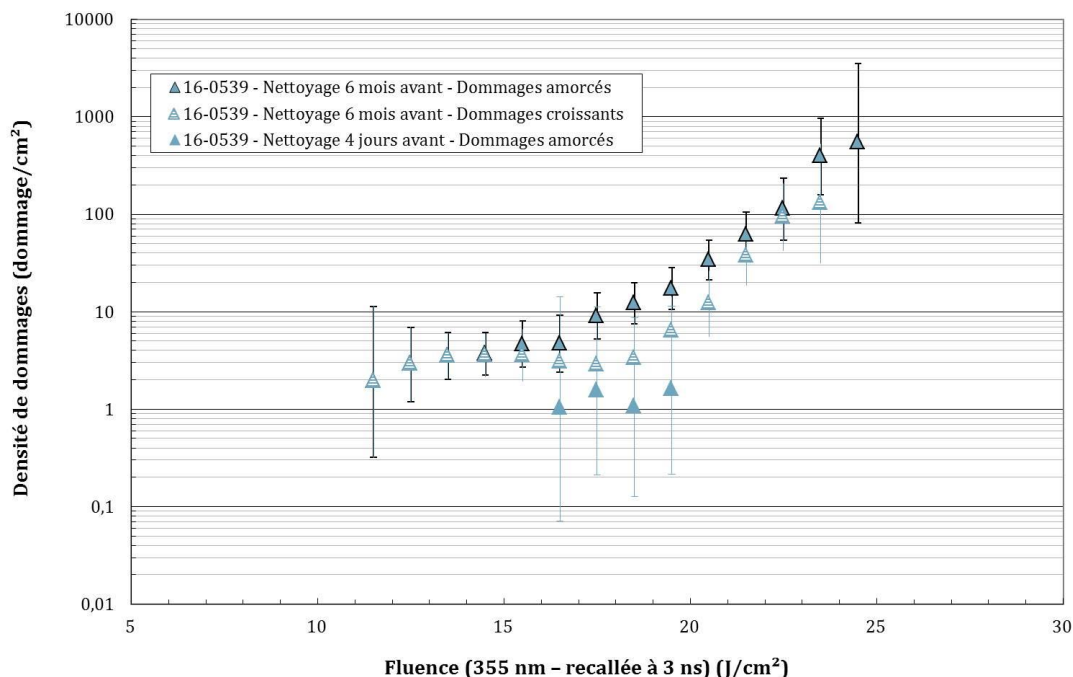


Figure 140 : Influence du délai entre le nettoyage en machine à laver et les tests de tenue au flux laser. Densités de dommages amorcés et croissants mesurées sur le banc ELAN.

Il apparaît sur la Figure 140 que la densité de dommages amorcés est divisée d'un facteur 10 lorsque le nettoyage préalable aux tests d'endommagement est récent. De plus, aucun de ces dommages amorcés n'est croissant, c'est pourquoi aucune série de données identifiée « nettoyage 4 jours avant – dommages croissants » apparaît sur la Figure 140.

Le nettoyage des échantillons avant les tests de tenue au flux est réalisé dans la machine à laver MALIBU présentée en partie 1.1 du chapitre III (page 95). La gamme de nettoyage utilisée comporte un trempage dans un bain agité par ultrasons contenant des produits lessiviels puis un rinçage à l'eau désionisée et enfin un séchage par lift out. Une étude de Bude et al. [114] identifie les rares contaminants présents dans l'eau désionisée comme précurseurs d'endommagement à haute fluence ($> 15 \text{ J/cm}^2$). Selon cette étude, les cations tels que K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^+ présents dans l'eau désionisée se combinent avec les anions Cl^- ou F^- pour former des cristaux qui se déposent en surface des composants lors du rinçage et du séchage. La résistivité maximale de l'eau désionisée, imposée par la dissociation de l'eau, est de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Selon les auteurs, une diminution de la résistivité de l'eau désionisée en deçà de $17,7 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ serait suffisante pour augmenter nettement la densité de dommages. Les auteurs montrent notamment une amélioration notable de la tenue au flux laser des composants optiques traités chimiquement

[114] J. D. Bude *et al.*, "High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica," *Optics Express* **22**, 5839–5851 (2014)

lorsque ces derniers sont nettoyés en pré et post traitement chimique avec une gamme de nettoyage optimisée qui utilise une eau désionisée à plus de 17,7 M Ω .cm. Une seconde étude datée de 2016 [112] a également constaté que la tenue au flux d'échantillons traités chimiquement selon les mêmes paramètres pouvait être améliorée grâce à une optimisation du nettoyage post traitement chimique. Les éléments apportés par ces études peuvent expliquer en partie les résultats de tenue au flux observés sur l'échantillon 16-0539 en fonction du nettoyage. En effet, le nettoyage réalisé plusieurs mois avant le test de tenue au flux a pu être réalisé avec une qualité d'eau désionisée légèrement diminuée de quelques dixièmes de M Ω .cm, la valeur de résistivité n'étant pas relevée à chaque nettoyage.

Une étude de 2009 a également montré que le dégazage de contaminants organiques au cours du stockage des composants optiques dégrade leur tenue au flux laser [115]. Les boîtes dans lesquelles les échantillons ont été stockés sont composées de plastique PETG, choisi pour la faible quantité de contaminants qu'il dégage. Cependant, après plusieurs mois de stockage, il est possible qu'une infime quantité de composés organiques se soit déposée sur la surface des échantillons de substrat et ait dégradé leur tenue au flux laser comme illustré sur la Figure 140.

Cet impact important du délai entre le nettoyage et les tests de tenue au flux nous a contraints à nettoyer à nouveau en machine à laver les échantillons de substrat. Toutefois, deux d'entre eux, les échantillons 16-0530 et 16-0532, avaient déjà été testés au flux. Pour ne pas surcharger les figures avec des données biaisées par le nettoyage, les densités de dommages relatives à ces deux échantillons ne seront pas présentées dans les parties à venir sur l'effet des paramètres du traitement chimique sur les densités de dommages amorcés et croissants.

3.3 Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages amorcés

Les densités de dommages amorcés et de dommages croissants ont été mesurées sur le banc ELAN, sur les échantillons de substrat traités chimiquement et sur un échantillon de référence. Nous commençons par présenter les résultats obtenus sur les densités de dommages amorcés puis nous poursuivrons avec les densités de dommages croissants. Les fluences réelles mesurées sur le banc ELAN pour une impulsion de 7 ns ont été converties en fluences équivalentes 3 ns sur l'ensemble des figures présentées dans ce chapitre. Les échantillons 16-0530 et 16-0532, nettoyés plusieurs mois avant les tests de tenue au flux, n'apparaîtront pas dans cette étude paramétrique. En revanche, la concordance des bancs ELAN et MELBA vérifiée précédemment, permet d'inclure les résultats obtenus sur les échantillons 16-0535 et 16-0528 testés sur le banc MELBA.

3.3.1 Influence de la solution chimique

L'étude des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux de la surface de silice s'est dans un premier temps portée sur l'effet de la solution chimique. Pour l'observer, les densités de dommages amorcés sur les échantillons de substrat érodés sur des épaisseurs semblables sont

[112] H. Ye, Y. Li, Q. Zhang, W. Wang, Z. Yuan, J. Wang, and Q. Xu, "Post processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers," *Applied Optics* **55**(11), 3017–3025 (2016)

[115] K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Neauport, and I. Tovenca-Pecault, "Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silice optics at 351nm," *Optics Express* **17**(21), 18703–18713 (2009)

représentées sur un même graphique. Ainsi, la Figure 141, la Figure 142 et la Figure 143 correspondent respectivement aux densités de dommages amorcés après des traitements chimiques de 2 μm , 12 μm et 30 μm .

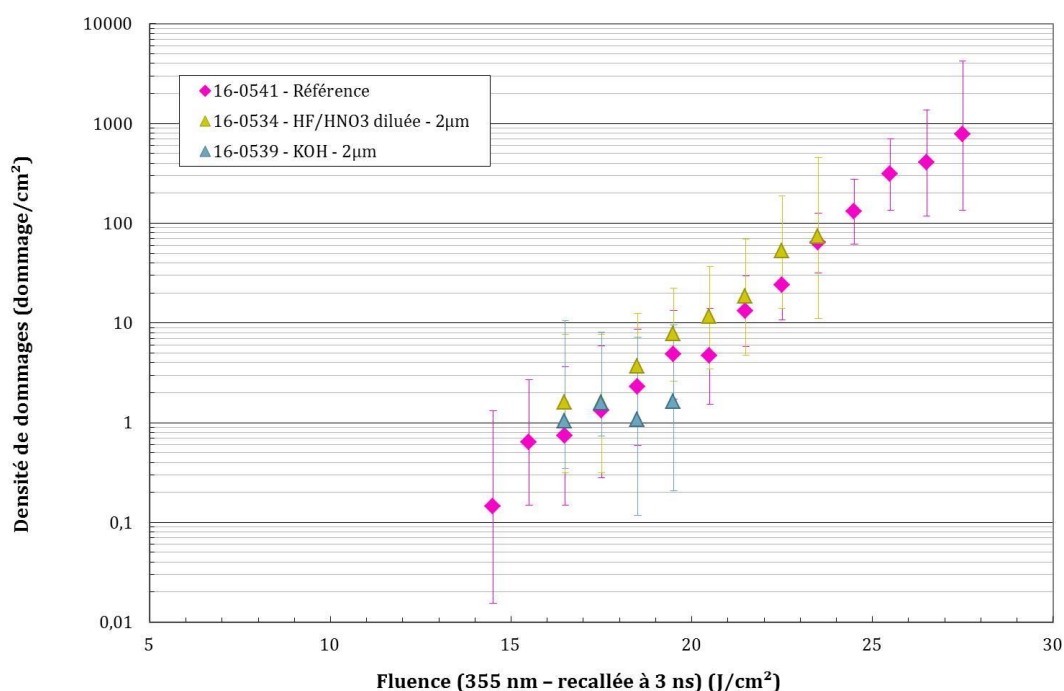


Figure 141 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN, sur les échantillons de substrat érodés sur 2 μm .

L'échantillon 16-0530, traité chimiquement sur 2 μm avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée, n'est pas représenté sur la Figure 141 car ces résultats ont été faussés par le nettoyage. A partir des deux échantillons présents sur la Figure 141, on montre qu'un traitement chimique de 2 μm , réalisé en complément du traitement chimique léger de référence, ne modifie pas la tenue au flux de la surface de silice, et ce quelle que soit la solution chimique utilisée.

La Figure 142 ci-dessous représente les densités de dommages amorcés sur les échantillons de substrat érodés sur 12 μm . Cette figure comporte les deux échantillons 16-0528 et 16-0535 testés sur le banc MELBA. Les échantillons 16-0526 et 16-0527 correspondent aux échantillons nettoyés par le LETI avant le traitement chimique.

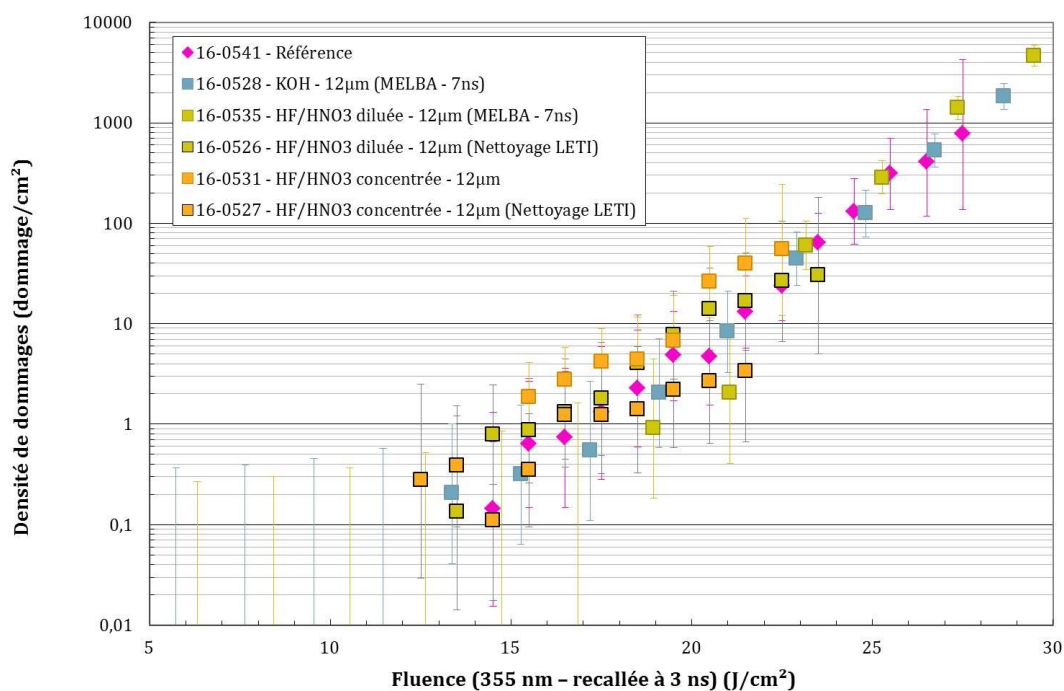


Figure 142 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN ou sur le banc MELBA, sur les échantillons de substrat érodés sur 12 µm.

Les densités de dommages mesurées sur les échantillons traités sur 12 µm sont toutes semblables à l'échantillon référence. Ainsi un traitement chimique de 12 µm ne modifie pas la tenue au flux de la surface de silice et il ne se dégage aucun effet de la solution chimique. L'analyse des performances de tenue au flux en fonction du nettoyage préalable au traitement chimique ne met pas en évidence d'impact de celui-ci. Pour la solution d'HF/HNO₃ concentrée, l'échantillon 16-0527 nettoyé par le LETI présente des densités de dommages légèrement plus faibles que l'échantillon 16-0531 nettoyé en machine à laver et traité selon les mêmes paramètres. A l'inverse, pour les échantillons 16-0526 et 16-0535, l'échantillon nettoyé en machine à laver présente des performances de tenue au flux légèrement supérieures à celui nettoyé par le LETI. Cependant, ces écarts de tenue au flux sont systématiquement compris dans les intervalles de confiance, donc l'impact du nettoyage préalable au traitement chimique sur la tenue au flux de la silice est négligeable.

La Figure 143 rassemble les densités de dommages amorcés mesurées sur les échantillons traités chimiquement sur 30 µm. Les résultats obtenus sur l'échantillon 16-0532 ne sont pas présentés sur la Figure 143 car très certainement biaisés par le nettoyage. En ajoutant les courbes de tendance pour chacun des trois échantillons, il apparaît sur la Figure 143 que les traitements chimiques profonds de 30 µm induisent une légère dégradation de la tenue au flux et ce quelle que soit la solution chimique utilisée.

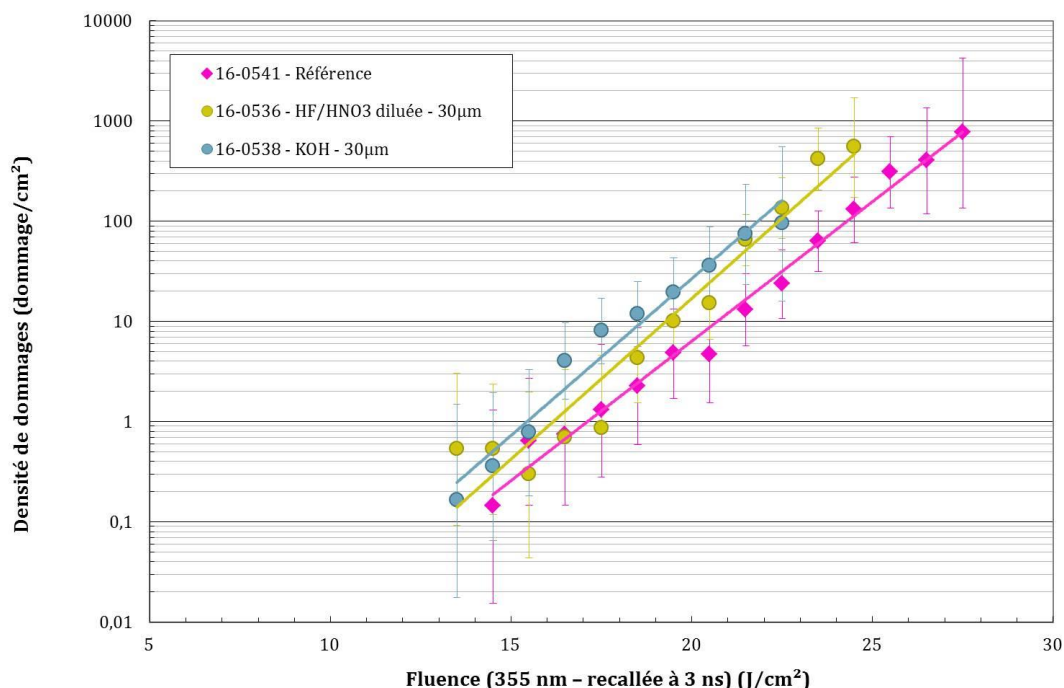


Figure 143 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN, sur les échantillons de substrat érodés sur 30 µm.

Ces premiers résultats présentés sur les Figure 141, Figure 142 et Figure 143 montrent que, pour des épaisseurs érodées équivalentes, la solution chimique utilisée pour le traitement n'a pas d'influence sur la tenue au flux des composants. Les résultats ont également montré que les traitements chimiques de 2 µm et 12 µm ne modifient pas la tenue au flux de la surface de silice. Par contre, une légère dégradation apparaît sur les échantillons érodés sur 30µm. L'impact de l'épaisseur érodée est analysé en détail dans la partie 3.3.2 à venir.

Peu de publications traitent de l'influence de la solution chimique sur la tenue au flux de la surface de silice traitée chimiquement. Une étude de 2015 [65] compare les résultats de tenue au flux obtenus après traitement chimique avec des solutions à base d'HF, de BOE (HF + NH₄F) ou d'un mélange d'HF et d'HNO₃. A partir de la Figure 144, issue de cette publication, les auteurs concluent que, pour une même épaisseur érodée, les performances de résistance au flux laser sont optimisées lorsque le traitement chimique est réalisé avec une solution fortement concentrée en HF. Ils affirment également que l'addition d'HNO₃ ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec une solution composée d'HF uniquement.

[65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)

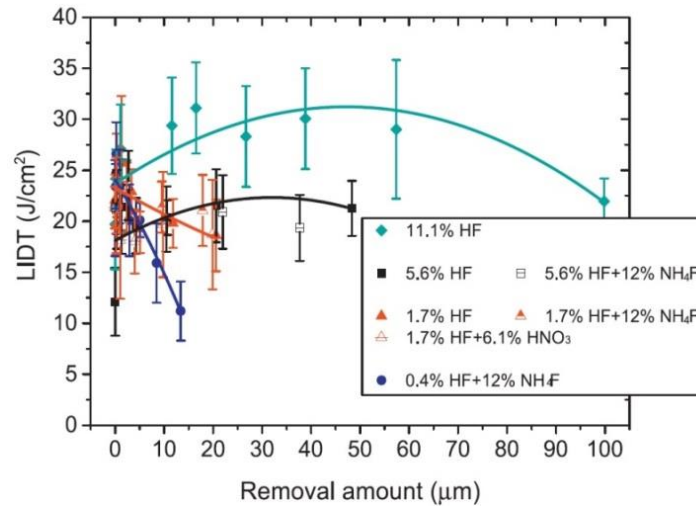


Figure 144 : Seuil d'endommagement laser (LIDT) en fonction de l'épaisseur érodée par traitement chimique pour plusieurs compositions de solution chimique [65]

Les solutions d'HF/HNO₃ concentrée et diluée, utilisées au cours de cette thèse pour traiter les échantillons de substrat, sont respectivement concentrées à 6,7% et 2,7% en masse d'HF pur. Elles peuvent être ainsi comparées aux solutions représentées en noir et en rouge sur la Figure 144 issue de la publication [65]. Sur les gammes d'épaisseur érodée, à savoir de 2 μm à 30 μm, les variations induites sur les performances de tenue au flux par la différence de concentration en HF sont comprises dans les intervalles d'incertitudes. Finalement, le fait que nous n'ayons pas observé d'influence de la solution chimique sur les performances de tenue au flux des échantillons de substrat est cohérent avec la publication de Ye *et al.* [65].

3.3.2 Influence de la profondeur érodée

Les échantillons de substrat testés au flux sur le banc ELAN permettent également d'étudier l'influence de la profondeur érodée par traitement chimique sur les performances de tenue au flux de la surface de silice. Les densités de dommages mesurées sur les échantillons traités avec une même solution chimique sur différentes épaisseurs sont rassemblées sur une même figure. La Figure 145 rassemble les résultats obtenus sur les échantillons traités avec la solution d'HF/HNO₃ diluée et la Figure 146 est consacrée aux échantillons traités avec la solution de KOH. Aucune figure n'est consacrée aux résultats obtenus avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée car les densités de dommages mesurées pour des traitements chimiques de 2 μm et 30 μm (échantillons 16-0530 et 16-0532) ont été biaisées par le nettoyage. Ainsi, seuls les résultats obtenus sur les deux échantillons traités sur 12 μm peuvent être comparés ce qui ne permet pas d'analyser l'influence de l'épaisseur érodée avec ce type de solution.

[65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)

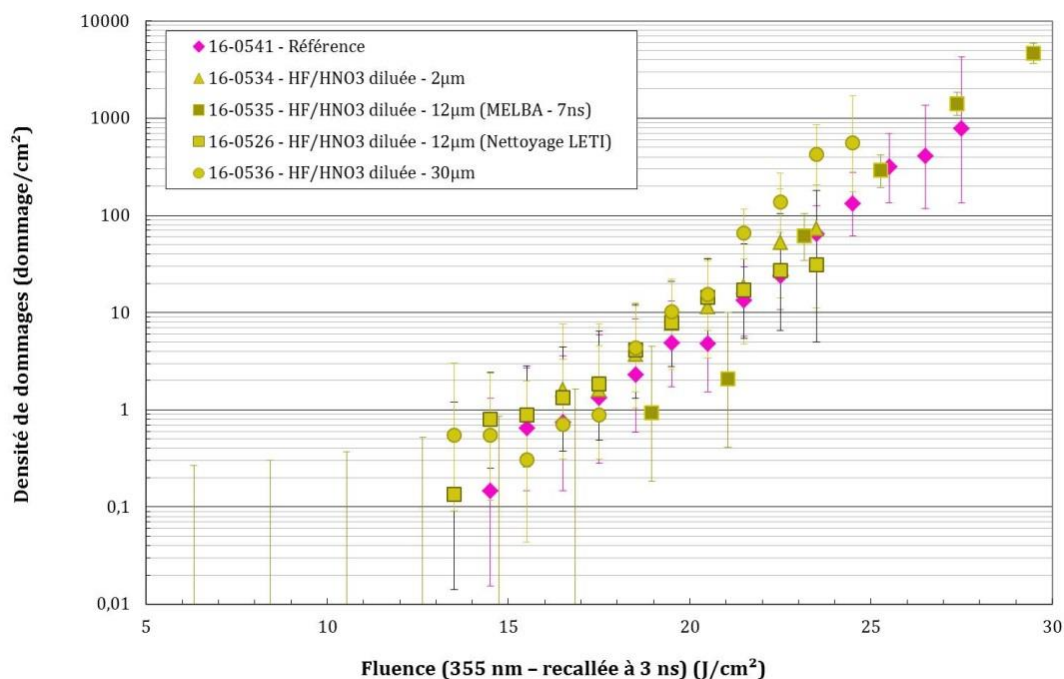


Figure 145 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN et sur le banc MELBA, sur les échantillons de substrat traités avec la solution d'HF/HNO₃ diluée.

La Figure 145 révèle que la tenue au flux de la surface de silice n'est pas modifiée par les traitements chimiques réalisés avec une solution d'HF/HNO₃ diluée jusqu'à 30 µm érodés. Pour cet enlèvement, la densité de dommages amorcés augmente très légèrement par rapport à la référence pour des fluences élevées. Ce comportement est cependant très peu marqué.

La Figure 146 rassemble les densités de dommages mesurées sur les échantillons traités avec la solution de KOH sur 2 µm, 12 µm et 30 µm. Il apparaît nettement sur cette représentation que les traitements de 2 µm et 12 µm provoquent des densités de dommages amorcés strictement équivalentes à ce que l'on observe sur l'échantillon de référence. L'échantillon érodé sur 30 µm met en évidence une légère dégradation de la tenue au flux de la surface de silice.

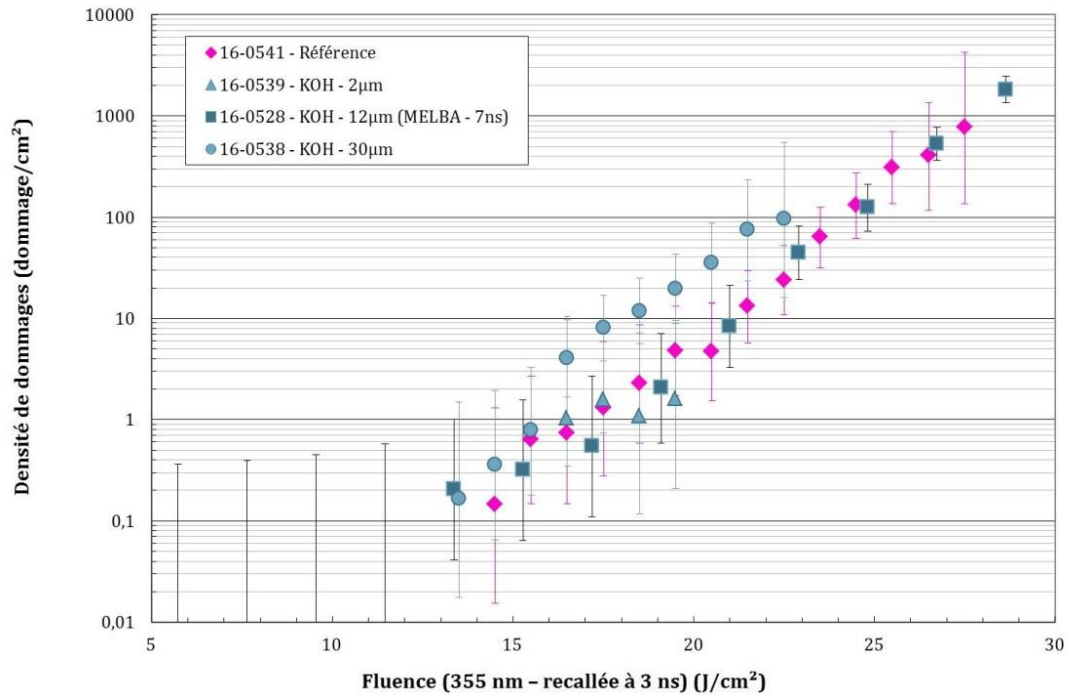


Figure 146 : Densités de dommages amorcés en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN et sur le banc MELBA, sur les échantillons de substrat traités avec la solution de KOH.

Depuis de nombreuses années, la littérature étudie l'amélioration de la tenue au flux de la surface de silice après un traitement chimique et notamment l'influence de la profondeur érodée. Dès 1998, Battersby *et al.* [58] mettent en évidence une amélioration de la tenue au flux d'une surface de silice polie grâce à un traitement chimique érodant un micromètre de surface. Ils attribuent cette amélioration de tenue au flux à la suppression de la couche de polissage. Plus récemment, plusieurs études ont étudié l'impact d'un traitement chimique plus profond sur la tenue au flux de la surface. En 2013, Jiang *et al.* [70] montrent une augmentation du seuil d'endommagement initialement à 6 J/cm² jusqu'à 13 J/cm² après un traitement chimique de 20 µm. Cependant, les auteurs constatent également une baisse du seuil d'endommagement à 8 J/cm² lorsque l'épaisseur érodée atteint 60 µm. Ce comportement en fonction de l'épaisseur érodée a également été constaté par Liu *et al.* l'année suivante [68]. Plus récemment, en 2015 et 2016, Ye *et al.* [65, 112] révèlent une faible amélioration du seuil d'endommagement, de 15 à 18 J/cm², pour des traitements chimiques inférieurs à 10 µm, puis une dégradation lente et progressive jusqu'à revenir au seuil d'endommagement initial de 15 J/cm² après 20 µm érodés.

[58] C. L. Battersby, L. M. Sheehan, and M. R. Kozlowski, "Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998. Proc. of SPIE* **3578**, 446–455 (1998)

[65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)

[68] H. Liu *et al.*, "Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process," *Optical Materials* **36**(5), 855–860 (2014)

[70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)

[112] H. Ye, Y. Li, Q. Zhang, W. Wang, Z. Yuan, J. Wang, and Q. Xu, "Post processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers," *Applied Optics* **55**(11), 3017–3025 (2016)

La comparaison des résultats issus de plusieurs publications est complexe car les résultats peuvent être exprimés en densité de dommages, en probabilité d'endommagement ou encore en seuil d'endommagement. De plus, les protocoles de tests de tenue au flux utilisés sont différents et ne sont pas comparables. Par exemple, le protocole R:1, qui consiste à augmenter progressivement la fluence de tir sur un site jusqu'à obtention d'un dommage, conditionne la surface. De fait, les fluences seuil d'endommagement mesurées avec ce protocole sont systématiquement supérieures aux fluences seuil mesurées avec le protocole 1:1 qui consiste à illuminer une seule fois chacun des sites testés. Les différences observées entre les publications peuvent également être liées à la qualité initiale des échantillons testés qui est peu connue et commentée. Elle est mise en évidence à travers la tenue au flux de l'échantillon de référence utilisé pour chacune des études. On constate que celle-ci varie fortement d'une publication à l'autre. Sur les études citées ci-dessus, la tenue au flux de référence varie de 6 J/cm² pour Jiang *et al.* [70] jusqu'à plus de 15 J/cm² pour la référence de Ye *et al.* [65] testée selon le protocole 1:1 et 22 J/cm² pour la même référence testée en protocole R:1. Malgré les difficultés à comparer les études entre elles, les résultats tendent à montrer que le traitement chimique améliore la tenue au flux des surfaces de silice. Cependant, un traitement chimique réalisé sur une surface présentant initialement une haute résistance au flux laser aura moins d'impact et n'améliorera pas sensiblement ses performances. Réalisé sur des épaisseurs importantes de plusieurs dizaines de micromètres, le traitement chimique peut également dégrader la tenue au flux initiale de la surface de silice.

3.4 Effet des traitements chimiques sur la densité de dommages croissants

Les comparaisons réalisées précédemment ont porté sur les densités de dommages amorcés sur les surfaces de silice traitées chimiquement. Nous avons présenté et illustré au cours du premier chapitre de ce manuscrit le phénomène de croissance des dommages lorsque ceux-ci sont illuminés plusieurs fois par un faisceau laser (partie 2.1, page 33). Ce phénomène est catastrophique pour la durée de vie des composants optiques car il accroît la taille des dommages de façon exponentielle jusqu'à rendre le composant optique inutilisable. Pourtant tous les dommages amorcés par le faisceau laser initial ne vont pas croître sous les illuminations successives. Pour évaluer la densité de dommages croissants, les dommages amorcés ont été illuminés une seconde fois à la fluence de 8 J/cm² sur le banc ELAN. Les densités de dommages croissants mesurées sur les échantillons de substrat sont regroupées sur la Figure 147 et des courbes de tendances ont été ajoutées. Les densités de dommages croissants n'ont pas été testées sur le banc MELBA pour les échantillons 16-0535 et 16-0528. Celles mesurées sur les échantillons 16-0530 et 16-0532 ne sont pas intégrées à la Figure 147 car faussées par le nettoyage. Enfin, aucun des dommages amorcés sur l'échantillon 16-0539 n'a cru ; cet échantillon traité sur 2 µm avec la solution de KOH n'apparaît donc pas sur la Figure 147.

[65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)

[70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)

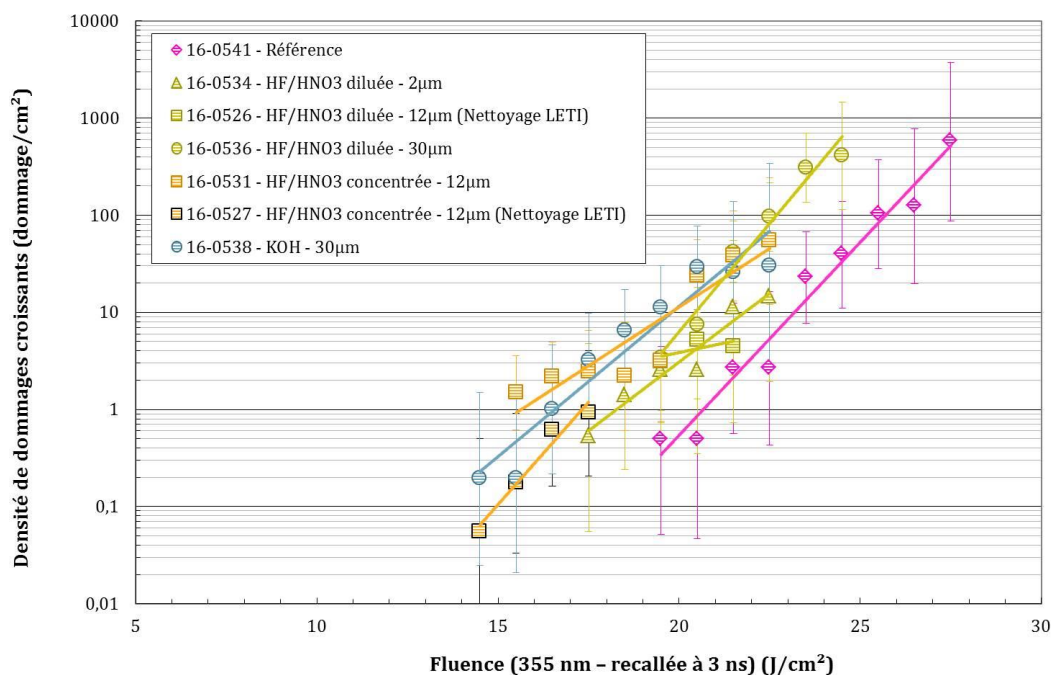


Figure 147 : Densités de dommages croissants en fonction de la fluence, mesurées sur le banc ELAN, sur les échantillons de substrat.

Les densités de dommages croissants sur les échantillons traités chimiquement, présentées sur la Figure 147, sont équivalentes pour les trois solutions chimiques et les trois épaisseurs érodées. Par conséquent, aucune influence de la solution ou de l'épaisseur érodée n'est mise en évidence. Cependant, les densités de dommages croissants mesurées sur les échantillons traités chimiquement sont toutes supérieures à celle mesurée sur l'échantillon de référence.

3.5 Conclusion sur la tenue au flux de la surface de silice après traitement chimique

L'ensemble des échantillons de substrat traités chimiquement avec différentes solutions et sur différentes épaisseurs a été testé au flux. Ces tests ont permis d'évaluer la résistance au flux laser à 355 nm de la surface de silice après traitement chimique.

Les tests réalisés sur le banc d'endommagement MELBA, capable de délivrer des impulsions de 3 ns et 7 ns, ont permis d'étudier l'impact de la durée d'impulsion sur la tenue au flux (partie 3.1). Les fluences mesurées à 7 ns ont été converties en fluences équivalentes à 3 ns selon la loi d'échelle temporelle présentée par l'équation (14) (page 106). Ces tests ont montré que la résistance au flux laser de la surface de silice est indépendante de la durée d'impulsion et valident l'utilisation de l'exposant 0,5 (de la racine carrée) pour convertir les fluences en fonction de la durée d'impulsion sur des échantillons de silice.

Les tests d'endommagement réalisés sur le banc ELAN ont mis en évidence un fort impact du nettoyage préalable aux tests de tenue au flux. Un échantillon lavé plusieurs mois avant les tests de tenue au flux présente une densité de dommages amorcés dix fois supérieure à la densité de dommages mesurée sur le même échantillon lavé seulement quelques jours avant l'illumination laser. Ces résultats, présentés en partie 3.2, ne permettent cependant pas d'identifier la cause principale de cette dégradation de tenue au flux lorsque le nettoyage est antérieur de plusieurs mois aux tests d'endommagement.

L'ensemble des échantillons de substrat a été nettoyé à nouveau quelques jours avant d'être testé au flux sur le banc ELAN pour s'affranchir de l'impact nuisible d'un nettoyage antérieur de plusieurs mois. Ces différents échantillons ont permis d'analyser les impacts des paramètres du traitement chimique sur les densités de dommages amorcés et croissants sur la surface de silice. Aucun impact de l'épaisseur érodée ni de la solution chimique utilisée n'a été mis en évidence. Quel que soit le traitement chimique profond réalisé en complément du traitement chimique léger de 2 μm déjà présent sur la référence (traitement ALPP décrit dans la partie 3.1.2 du chapitre III), aucune modification n'a été observée sur la densité de dommages amorcés sur la surface de silice. Par contre, les densités de dommages croissants mesurées sur les échantillons traités chimiquement se sont toutes révélées supérieures à la densité de dommages croissants mesurée sur la référence.

Pour conclure, la Figure 148 illustre les performances de tenue au flux des composants optiques du LMJ au fil des années suite aux différentes améliorations du protocole de fabrication. Les courbes de 2009, 2012 et 2014 avaient déjà été présentées sur la Figure 41, en partie 2.4.2 du chapitre I. La courbe de 2014 correspond à la mise en place du traitement chimique léger appelé ALPP. Ce traitement chimique érode la surface des composants optiques sur 2 μm avec une solution chimique à base d' HF et d' HNO_3 et un système par capillarité. Les résultats issus de notre étude sur les traitements chimiques profonds sont retranscrits en deux courbes : la première, rouge sur la Figure 148, correspond à la densité de dommages croissants mesurée sur notre échantillon de référence traité par ALPP ; la seconde, violette sur la Figure 148, correspond à la densité moyenne de dommages croissants mesurée après les traitements chimiques profonds.

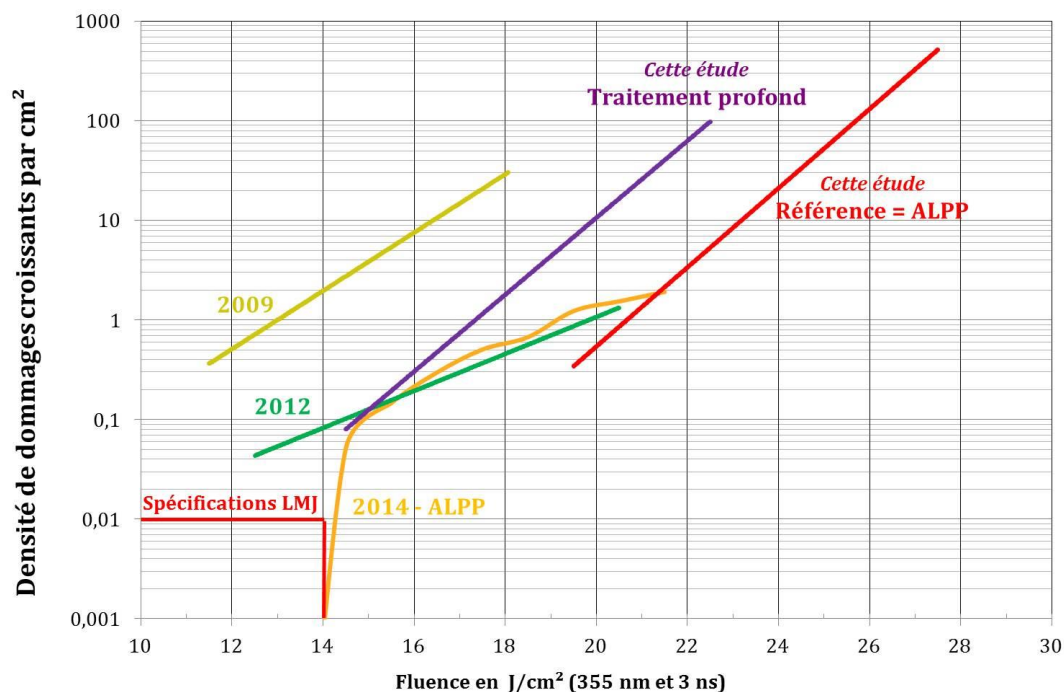


Figure 148 : Densités de dommages croissants en fonction de la fluence mettant en évidence les améliorations apportées au procédé de fabrication des composants optiques du LMJ. Les densités de dommages croissants mesurées en 2009, 2012 et 2014 sont issues de la Figure 41. En rouge apparaît la référence de notre étude et en violet la densité moyenne de dommages croissants mesurée après les traitements chimiques profonds.

Sur cette Figure 148, il apparaît dans un premier temps que la densité de dommages croissants mesurée sur notre échantillon de référence (en rouge) est dans la continuité des mesures réalisées en 2014 sur un composant de grande taille traité chimiquement selon ce même protocole ALPP. Les mesures réalisées au cours de ces travaux de thèse sont donc cohérentes avec celles de 2014 et apportent des données de tenue au flux complémentaires dans des gammes de fluences supérieures pour des composants optiques traités par ALPP.

Les tests de tenue au flux menés après traitements chimiques profonds (en violet) ont mis en évidence des densités de dommages croissants supérieures à la référence. Cependant, il est important de noter que ce comportement est observé seulement à des fluences élevées. En effet, à 14 J/cm^2 , la densité de dommages croissants mesurée après traitement chimique profond est identique à celle obtenue en 2014 à la suite d'un traitement chimique léger ALPP. Ainsi, pour des fluences inférieures à 14 J/cm^2 , ces résultats laissent supposer que les traitements chimiques profonds ne dégradent pas la tenue au flux de la surface de silice. Pour le confirmer, il serait intéressant de mener des tests d'endommagement à faibles fluences ($< 14 \text{ J/cm}^2$) sur de grandes surfaces après traitements chimiques profonds.

4 Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'impact des paramètres du traitement chimique post polissage sur la surface de silice. Les effets de ce traitement sur la qualité de surface, les propriétés optiques et la tenue au flux ont été évalués en fonction des paramètres du traitement. L'utilisation de trois solutions chimiques sur trois épaisseurs érodées différentes ainsi que la mise en place d'un nettoyage spécifique avant le traitement sur deux échantillons ont permis d'analyser l'influence de ces paramètres. Cette étude a été menée sur des échantillons issus de la découpe d'un composant de grande taille du LMJ. Ces échantillons étaient donc représentatifs du protocole de fabrication actuel des composants optiques. Ce protocole est constitué de plusieurs étapes de surfacage et se poursuit par un traitement chimique léger de $2 \mu\text{m}$ de type ALPP, présenté partie 3.1.2 du chapitre III. Les traitements chimiques profonds étudiés au cours de ces travaux de thèse ont donc été réalisés en supplément du traitement chimique léger de référence.

La qualité de surface des échantillons a été très nettement dégradée par les traitements chimiques profonds réalisés avec les deux solutions à base d' HF/HNO_3 . Ces solutions acides utilisées en trempage statique ont causé l'apparition de trous de taille micrométrique en surface des composants. Ces trous étaient présents sur les deux faces et répartis de manière homogène. Leur diamètre, compris entre 3 et $6 \mu\text{m}$ après un traitement chimique de $2 \mu\text{m}$, augmente pour certains jusqu'à $30 \mu\text{m}$ après un traitement chimique de $30 \mu\text{m}$. La cause de l'apparition de ces trous n'a pas pu être identifiée. Les traitements chimiques réalisés avec la solution de KOH par trempage avec une agitation magnétique n'ont quant à eux pas dégradé l'état de surface.

Les propriétés optiques de planéité et de rugosité ont également été analysées après les traitements chimiques. Des cartographies de l'homogénéité de l'érosion ont été réalisées par mesures interférométriques d'égale épaisseur. Ces cartographies ont montré que les traitements chimiques réalisés avec la solution d' HF/HNO_3 concentrée induisent un prisme et des stries en surface des composants. L'amplitude du prisme créé est renforcée lorsque l'épaisseur érodée devient grande. Un prisme est également induit par l'utilisation de la solution d' HF/HNO_3 diluée

mais son amplitude est nettement réduite par rapport à la solution concentrée. Ce prisme est induit par la nature statique des bains de trempage utilisés pour ces deux solutions. Sans agitation, les produits de la réaction se déposent au fond du bain et créent un gradient de concentration or la vitesse d'érosion est réduite lorsque la concentration en produits de la réaction d'érosion est grande. Ce phénomène est exacerbé lorsque la vitesse d'érosion et l'épaisseur érodée sont grandes. Un prisme de faible amplitude est également généré par les traitements chimiques réalisés en trempage avec agitation dans la solution de KOH. Le prisme est causé dans ce cas par un gradient de température entre le haut et le bas du bain. L'analyse des cartographies de l'érosion a également mis en évidence une dégradation non négligeable de la surface d'onde sur la bande de périodes spatiales [10 ;1] mm pour tous les traitements chimiques profonds testés. Cela signifie que les traitements chimiques profonds ont tous généré des défauts périodiques dont les dimensions caractéristiques sont comprises entre 10 et 1 mm. Cette dégradation importante de la surface d'onde dans la bande [10 ;1] mm rendrait non conformes aux spécifications les composants optiques traités.

La rugosité a été mesurée avec trois objectifs différents pour caractériser des défauts périodiques dont les périodes sont réparties sur trois gammes de valeurs spécifiques au Laser Mégajoule, respectivement [1 ; 0,1] mm, [0,1 ; 0,01] mm et [0,01 ; 0,001] mm pour les objectifs x1, x10 et x100. Ces mesures ont révélé que les traitements chimiques réalisés avec les solutions d'HF/HNO₃ dégradent la rugosité car ils génèrent des stries et des trous en surface des composants. De par leur taille millimétrique, ces défauts dégradent les mesures de rugosité réalisées avec les objectifs x1 et x10 du rugosimètre. La dégradation de rugosité est d'autant plus marquée que l'épaisseur érodée est grande. Seuls les traitements réalisés avec la solution de KOH et sous agitation conservent la rugosité initiale sur les trois bandes de périodes spatiales, y compris après un traitement chimique de 30 µm.

Finalement, les échantillons de substrat ont été testés au flux pour évaluer leur résistance à l'endommagement laser. Une étude de l'effet de la durée d'impulsion a été réalisée sur trois d'entre eux et n'a pas montré d'influence de celle-ci sur la densité de dommages amorcés. L'utilisation de la loi d'échelle temporelle en $\tau^{0.5}$ (en racine carrée) pour convertir les fluences mesurées à 7 ns en fluences équivalentes à 3 ns, a également été validée par ces tests. Ces tests de tenue au flux ont également mis en évidence une dégradation de tenue au flux des échantillons causée par un stockage pendant plusieurs mois entre le dernier nettoyage en machine à laver et les tests de tenue au flux. Cette dégradation pourrait également être attribuée à une mauvaise qualité du nettoyage datant de plusieurs mois. L'analyse des densités de dommages amorcés en fonction des paramètres du traitement chimique n'a pas montré d'effet de la solution chimique ou de l'épaisseur érodée sur la tenue au flux des composants optiques. Les traitements chimiques profonds réalisés en complément du traitement léger initial n'ont pas modifié la densité de dommages amorcés sur la surface de silice. Toutefois, les densités de dommages croissants mesurées après les traitements chimiques profonds se sont révélées systématiquement supérieures à la référence.

L'analyse de l'influence du nettoyage préalable au traitement chimique a été menée en comparant des échantillons nettoyés en machine à laver à d'autres nettoyés par le protocole du LETI puis traités chimiquement selon les mêmes paramètres. Les résultats des caractérisations de surface, de rugosité, de planéité et de tenue au flux sur ces échantillons montrent que le

nettoyage du LETI, préalable au traitement chimique, permet de limiter la dégradation de l'état de surface par ce dernier. Sur ces échantillons, la quantité de trous observés en surface est moindre et la dégradation de rugosité est systématiquement inférieure à celle engendrée par un traitement chimique équivalent sur des échantillons nettoyés préalablement en machine à laver. La rugosité et la présence des trous en surface n'impacte pas la résistance au flux laser de ces échantillons qui est équivalente pour tous.

Finalement, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre encouragent l'utilisation d'une solution basique de KOH préféablement à des solutions à base d'HF/HNO₃ pour les traitements chimiques post polissage car, malgré des performances de tenue au flux équivalentes, ces solutions acides dégradent la qualité de surface et les propriétés optiques. Pour imputer définitivement l'apparition des défauts de surface (stries et trous) à l'utilisation de solutions à base d'HF/HNO₃, des tests de traitements chimiques profonds avec ses solutions pourraient être menés par trempage avec agitation. Ces essais permettraient de connaître l'influence de la solution acide seule car la concentration du bain serait maintenue homogène par convection.

Dans la perspective d'une utilisation industrielle du traitement chimique profond post polissage, il serait intéressant d'étudier les performances de tenue au flux laser de surfaces traitées sur des gammes de fluences plus représentatives du fonctionnement du Laser Mégajoule. En effet, les résultats de l'étude paramétrique présentés dans ce chapitre évaluent la résistance à l'endommagement de la surface de silice sur une gamme de fluences allant de 15 à 28 J/cm², alors que les fluences de fonctionnement du LMJ sont inférieures à 14 J/cm². Ce type d'étude nécessiterait l'utilisation de composants optiques de grandes dimensions pour pouvoir mesurer des densités de dommages croissants extrêmement faibles, de l'ordre de 10⁻² à 10⁻³ dommage/cm².

Chapitre V

Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur les rayures

Le polissage des composants optiques est parfois à l'origine de la création de rayures. Celles-ci sont rares mais diminuent nettement la tenue au flux des composants optiques car elles concentrent les polluants induits par le polissage et les défauts structuraux. De plus, leur morphologie provoque des surintensités locales dans le faisceau laser. Le traitement chimique léger de 2 μm (ALPP), mis en place actuellement sur les composants du LMJ après le polissage, supprime la pollution inorganique et les défauts structuraux dans les rayures. Ces suppressions améliorent la tenue au flux des rayures, mais pas suffisamment au regard des spécifications requises. Des essais de traitement chimique profond ont été menés au cours de cette thèse dans le but d'améliorer encore davantage la tenue au flux des rayures pour leur permettre de résister à des fluences de 14 J/cm² à 351 nm en régime nanoseconde.

Pour cette étude spécifique aux rayures, un lot d'échantillons a été rayé volontairement selon le protocole présenté dans le chapitre III. Les caractérisations de l'état initial des rayures y sont également détaillées. Dans ce chapitre V, nous analysons les caractérisations menées après les traitements chimiques profonds. Dans un premier temps, nous présentons les performances de tenue au flux des rayures à l'issue de ces traitements. Par la suite, une étude de la morphologie des rayures est menée ainsi que des simulations par éléments finis. Celles-ci ont pour objectif de lier la morphologie des rayures aux surintensités qu'elles provoquent dans le faisceau et d'apporter ainsi des éléments de justifications aux résultats de tenue au flux.

Chapitre V.....	174
Etude de l'impact des traitements chimiques profonds sur les rayures.....	174
1 Performances de tenue au flux des rayures après traitement profond.....	177
1.1 Impact des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux des rayures.....	177
1.2 Caractérisation de l'état de surface après traitement chimique	181
1.3 Modulations d'intensité engendrées par les trous micrométriques	183
1.4 Conclusions sur la tenue au flux des rayures après un traitement chimique.....	185
2 Evolution de la morphologie des rayures	186
2.1 Caractérisations expérimentales de la morphologie des rayures	186
2.1.1 Largeurs de rayures mesurées au microscope optique	187
2.1.2 Profils de rayures réalisés au microscope à force atomique	189
2.2 Etude théorique de l'élargissement des rayures	193
3 Exaltation du champ électrique provoquée par les rayures	197
3.1 Description du modèle de simulation par éléments finis	197
3.2 Simulations sur un modèle parfait de rayure triangulaire.....	198
3.2.1 Choix de la forme théorique de la rayure.....	198
3.2.2 Influence des dimensions de la rayure.....	199
3.2.3 Influence de l'orientation de la rayure par rapport à la polarisation du faisceau	201
3.2.4 Analyse critique du modèle théorique	201
3.3 Simulations à partir de profils réels de rayure.....	202
3.3.1 Sensibilité des rayures réelles à la polarisation du faisceau.....	202
3.3.2 Impact des traitements chimiques profonds.....	204
3.4 Simulations en trois dimensions	206
3.5 Conclusion sur les simulations de l'exaltation du champ électrique par les rayures...	207
4 Conclusion du chapitre V.....	208

Les étapes finales de polissage des composants optiques en silice ont été optimisées pour parvenir à une qualité de surface répondant aux spécifications strictes de rugosité et de planéité nécessaires au fonctionnement du Laser Mégajoule (voir chapitre I). Toutefois, ces surfaces de silice polie peuvent parfois comporter de rares défauts d'aspect ou rayures. Nous avons montré dans le chapitre II de ce manuscrit que les rayures sont des zones qui concentrent les polluants inorganiques issus des fluides de polissage qui y pénètrent alors jusqu'à près d'un micromètre de profondeur. Créées au cours du polissage par l'action d'une particule isolée, les rayures sont des zones fracturées qui contiennent de nombreux défauts structuraux. Enfin, leurs profils accidentés perturbent la propagation du faisceau laser ce qui provoque de fortes surintensités locales à proximité des rayures. La présence de polluants et de défauts structuraux conjointe aux surintensités qu'elles créent sont autant de sources d'endommagement qui limitent la résistance au flux laser des rayures.

Pour améliorer la tenue au flux laser des composants optiques en silice, une étape de traitement chimique a été ajoutée au procédé de fabrication à l'issue de l'étape de polissage. Ce traitement chimique consiste à éroder la surface des composants sur quelques micromètres. Actuellement, le traitement chimique post polissage réalisé sur les composants optiques du Laser Mégajoule érode 2 μm en surface par l'action d'une solution à base d' HF et d' HNO_3 utilisée avec un système par capillarité. Le traitement chimique réalisé dans ces conditions est appelé Acidage Léger Post Poli (ALPP) et fut détaillé en partie 3.1.2 du chapitre III (page 132). Les tests de tenue au flux réalisés sur des composants optiques traités selon le protocole ALPP ont révélé une amélioration notable de la tenue au flux de la surface de silice exempte de défauts. Pourtant, malgré le traitement chimique léger ALPP, les rayures restent sensibles à l'endommagement laser en deçà des spécifications requises ; elles sont donc les zones faibles des composants optiques vis-à-vis de l'endommagement laser. C'est pour cela que les rayures sont soumises à des contrôles et des spécifications relatives à leur nombre et à leur taille. Ces spécifications ont été présentées en détail dans le premier chapitre de ce manuscrit, en partie 1.4.5 (page 29). On rappelle qu'un composant optique après polissage et traitement chimique ALPP, doit notamment présenter une surface comportant au maximum 5 rayures, de largeur maximale 10 μm et de longueur maximale 3,3 cm.

L'objet des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est d'améliorer la tenue au flux des composants optiques par rapport à celle de référence obtenue aujourd'hui grâce au traitement chimique léger ALPP. Pour ce faire, il a été choisi d'augmenter la profondeur érodée par traitement chimique ; on parle alors de traitement chimique profond par opposition au traitement léger ALPP actuellement mis en œuvre dans le procédé de fabrication des composants. Le traitement chimique profond a vocation à améliorer la tenue au flux des composants, notamment au niveau des rayures, mais doit également conserver la qualité de surface et les propriétés optiques obtenues à l'issue du traitement chimique léger ALPP. L'étude du traitement chimique profond a été menée selon deux axes ; le premier consacré à la surface de silice hors des défauts d'aspect (rayures) et le second spécifique aux rayures. Les résultats de tenue au flux et de conservation des propriétés optiques relatifs à la surface de silice ont été présentés dans le chapitre précédent. L'étude spécifique menée sur les rayures est l'objet de ce chapitre.

Un lot d'échantillons a été créé spécifiquement pour cette étude. Ces échantillons ont été rayés volontairement par polissage selon un protocole élaboré pour créer des rayures représentatives de celles parfois présentes sur les composants optiques du LMJ. Le protocole de création de rayures se termine par un traitement chimique léger ALPP et les rayures sont larges de quelques micromètres. Ce protocole de création de rayures et les caractérisations de la morphologie initiale des rayures ont été présentés dans la partie 2.1 du chapitre III (page 114). L'impact des traitements chimiques profonds sur ces rayures a été évalué grâce à une étude paramétrique menée sur ce lot d'échantillon et dont les paramètres ont été détaillés dans le chapitre III (partie 4.1, page 137). Pour davantage de clarté, le Tableau 18 est repris ci-après. Il liste les treize échantillons rayés du lot ainsi que les traitements chimiques profonds associés à chacun d'entre eux. Les traitements profonds de 2 μm , 12 μm et 30 μm ont été réalisés en complément du traitement léger de référence ALPP.

Référence ALPP			14-0414		
			2 μm	12 μm	30 μm
HF/HNO₃ diluée	Trempage	LETI	14-0406	14-0410	14-0411
				14-0415	14-0416
HF/HNO₃ concentrée	Trempage	LETI	14-0446	14-0448	14-0449
	Capillarité	DMAT	-	14-0447	13-0358
KOH	Trempage	DMAT	-	14-0409	-
				14-0450	-

Tableau 18 : Synthèse des traitements chimiques réalisés sur les échantillons rayés. Le traitement ALPP est la référence. Les traitements de 2 μm , 12 μm et 30 μm ont été réalisés en complément de celui-ci.

Nous entamons ce chapitre par la présentation des résultats de tenue au flux des rayures après les différents traitements chimiques profonds. Nous avons montré, respectivement dans les parties 4 du chapitre II et 2.1.4 du chapitre III, qu'un traitement chimique léger de type ALPP permet de supprimer la pollution inorganique ainsi que la quasi-totalité des défauts structuraux piégés dans les rayures. Nous portons donc nos efforts sur l'étude de l'évolution de la morphologie des rayures au cours des traitements profonds. Cette analyse est complétée par des simulations de la propagation du champ électrique à travers les rayures. L'objectif est de lier la morphologie des rayures aux fortes surintensités qu'elles créent pour expliquer les résultats de tenue au flux après les traitements chimiques profonds. .

1 Performances de tenue au flux des rayures après traitement profond

Les performances de tenue au flux des rayures ont été analysées à l'issue des traitements chimiques profonds en fonction des paramètres appliqués, sur le lot d'échantillons rayés volontairement.

1.1 Impact des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux des rayures

Les tests de tenue au flux des rayures ont été menés sur le banc d'endommagement LUTIN au Laboratoire de Métrologie Optique. Les caractéristiques techniques de ce banc ont été détaillées en partie 1.4.2 du chapitre III (page 106). Les échantillons ont été orientés de telle façon que les

rayures soient sur la face de sortie du faisceau lorsque celui-ci traverse l'échantillon. Le protocole de test utilisé est le protocole 10 :1 [101], ce qui signifie que chaque zone testée a été illuminée au maximum 10 fois à une fluence donnée. Si l'un des tirs provoquait l'endommagement, un seul tir supplémentaire était réalisé pour confirmer la croissance du dommage ; mais la série de 10 tirs n'était pas menée à terme pour ne pas faire croître démesurément le dommage initial.

A chaque zone de test, le faisceau était centré sur la rayure, large de quelques micromètres, et le dépointé du tir pouvait atteindre 100 μm . Or, les tests ont été menés à des fluences proches de la fluence seuil d'endommagement de la surface de silice, donc la probabilité de créer un dommage à côté de la rayure dès le premier tir était relativement élevée, comme l'illustre la Figure 149 (b). Ces dommages créés à proximité de la rayure ont été comptabilisés, tout comme ceux amorcés exactement sur la rayure à l'image de la Figure 149 (a). Seuls les sites qui ont pu être illuminés dix fois sans présenter de dommages ont été comptés comme non endommagés. Ainsi, la probabilité d'endommagement mesurée lors de ces tests sur LUTIN représente la probabilité d'endommagement de la zone centrée sur la rayure, de diamètre équivalent au dépointé du faisceau, soit une zone de 200 μm de diamètre environ.

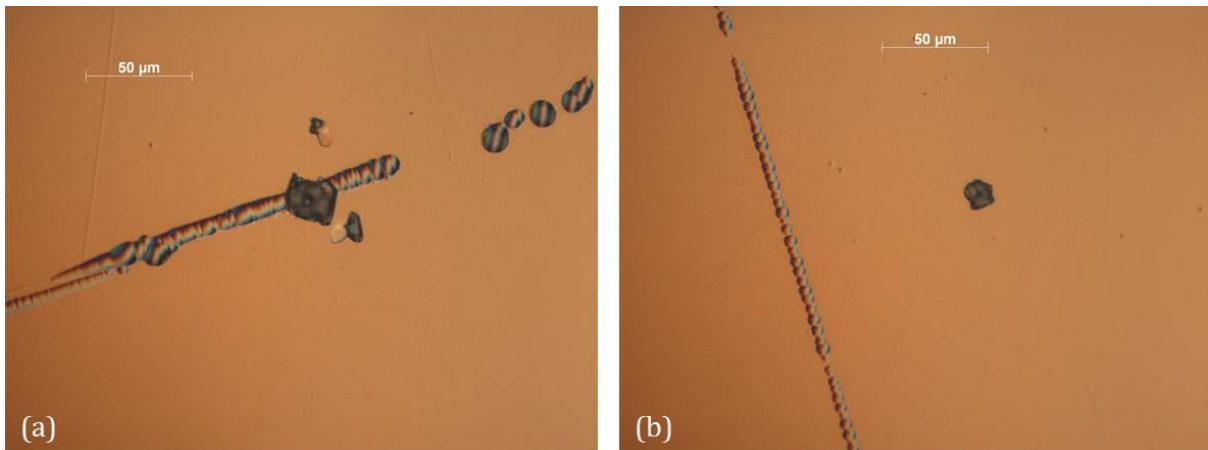


Figure 149 : Observations au microscope optique réalisées après les tests de tenue au flux des rayures. (a) dommage sur la rayure, (b) dommage sur la silice à proximité de la rayure, compris dans le dépointé du faisceau. Dans ces deux cas, le dommage a été comptabilisé lors des calculs de probabilité d'endommagement de la rayure.

Les probabilités d'endommagement des rayures mesurées sur les douze échantillons traités chimiquement selon différents paramètres sont rassemblées sur la Figure 150 ci-après. Les résultats obtenus sur l'échantillon référence et sur un échantillon poli neuf (non traité) sont également représentés sur cette figure. L'échantillon référence correspond à un traitement chimique léger de type ALPP réalisé lors de la création des rayures. Les traitements chimiques indiqués sur chacun des douze échantillons ont été réalisés en supplément du traitement ALPP de référence. Pour faciliter la lecture de la Figure 150, les intervalles d'incertitudes n'ont pas été ajoutés et plusieurs règles graphiques ont été respectées :

[101] Norme ISO 21254-2, "Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser. Partie 2 : Détermination du seuil" (2011)

- L'échantillon de **référence** et l'échantillon poli neuf apparaissent en **magenta**.
- Les couleurs des lignes de marquage qui relient les points de données permettent d'identifier l'épaisseur érodée. Les traitements chimiques de **2 μm** , **12 μm** et **30 μm** sont respectivement représentés par des lignes **bleues**, **noires** et **orange**.
- La forme des points de données est fonction de la solution chimique utilisée. Les losanges (\diamond) sont utilisés pour les traitements avec la solution d' HF/HNO_3 diluée, les ronds (\circ) pour la solution d' HF/HNO_3 concentrée, les triangles (Δ) pour cette même solution utilisée par capillarité et les carrés (\square) pour les traitements à base de KOH.
- Les échantillons réalisés en doublons sont représentés par des points de données rayés.

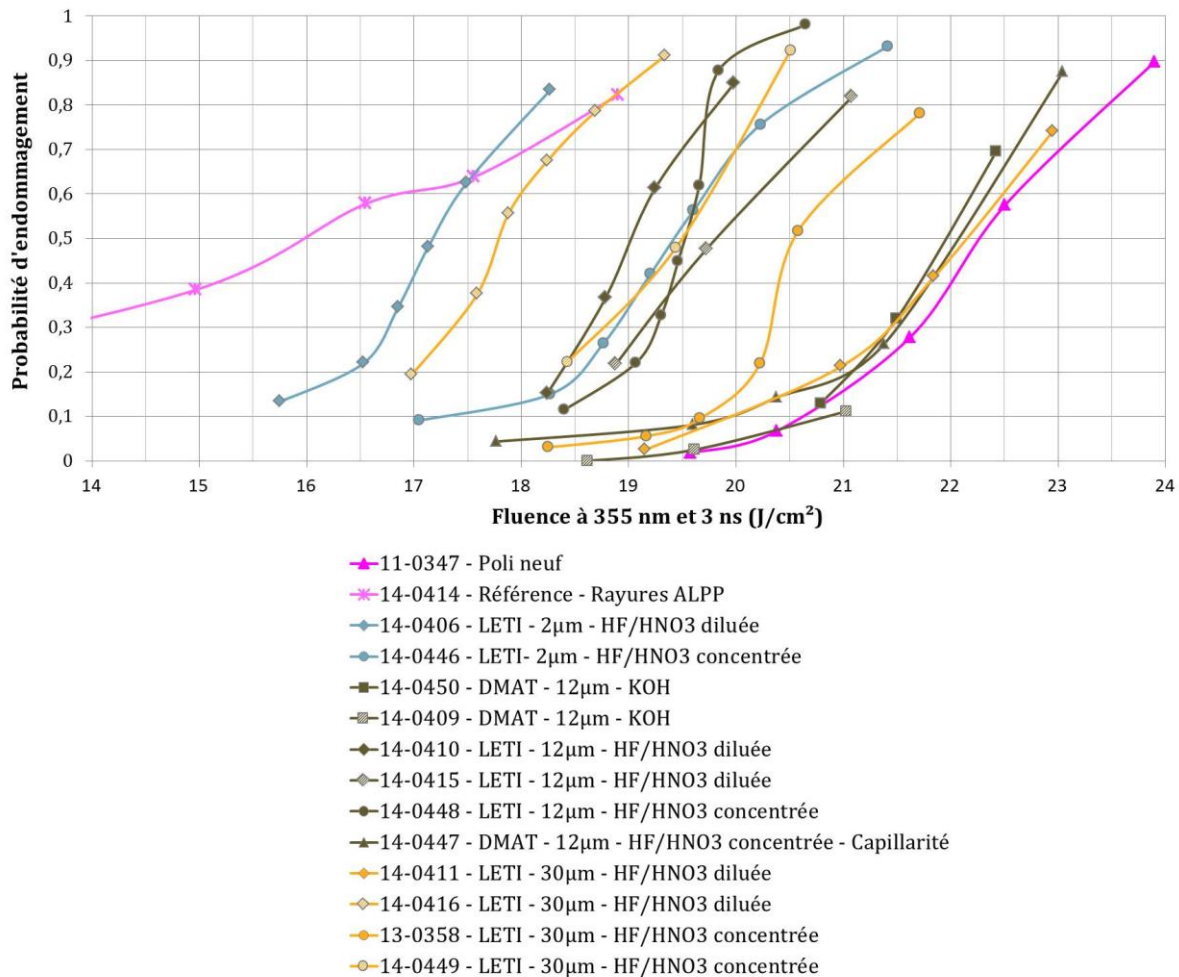


Figure 150 : Probabilité d'endommagement des rayures en fonction de la fluence après différents traitements chimiques profonds réalisés en complément d'un traitement léger de type ALPP.

A première vue, la Figure 150 présente un nombre important de courbes dont les couleurs et les formes se mélangent ce qui indique que les conclusions ne sont pas évidentes. Nous allons donc analyser cette figure en plusieurs temps.

✓ Analyse de l'échantillon de référence

Sur l'échantillon de référence traité selon le protocole ALPP (n° 14-0414), représenté en magenta avec des croix, l'endommagement laser s'est systématiquement produit sur les rayures, comme illustré par la Figure 149 (a), et aucun dommage n'a été amorcé à proximité de la rayure, sur la surface de silice (Figure 149 (b)). De plus, l'endommagement a été observé dès 11 J/cm^2

ce qui confirme que le traitement chimique léger ALPP de 2 μm améliore peu la tenue au flux des rayures et que celles-ci restent les zones faibles des composants vis-à-vis de l'endommagement laser.

✓ *Amélioration globale de la tenue au flux des rayures*

On remarque que l'ensemble des courbes relatives aux rayures ayant subi un traitement chimique profond (les bleues, les noires et les oranges) se situe à droite de la référence traitée par ALPP. Cela indique une amélioration de la tenue au flux des rayures par les traitements chimiques profonds, réalisés en complément du traitement chimique léger ALPP de référence. Cela est valable dès 2 μm supplémentaires érodés et quelle que soit la solution chimique utilisée. Néanmoins, cette amélioration ne semble pas liée uniquement à l'épaisseur érodée contrairement à ce que rapportent plusieurs publications [60, 62].

✓ *Passivation des rayures pour quatre types de traitement chimique profond*

Sur les échantillons ayant subi un traitement chimique profond, la proportion de dommages amorcés à côté des rayures était non négligeable. Sur quatre d'entre eux, les dommages constatés à la fois sur la surface de silice (à côté des rayures) et sur les rayures, ont été amorcés à des fluences équivalentes à celles d'un échantillon poli neuf. Les quatre courbes relatives à ces échantillons se situent sur la droite de la Figure 149, à proximité de la courbe de l'échantillon poli, représentée en magenta avec des triangles. Il s'agit des échantillons :

- 14-0409 et 14-0450 : traités au DMAT sur 12 μm au KOH par trempage avec agitation,
- 14-0447 : traité au DMAT sur 12 μm à l'HF/HNO₃ concentrée par capillarité,
- 14-0411 : traité au LETI sur 30 μm à l'HF/HNO₃ diluée par trempage en statique.

Ces résultats montrent que ces quatre jeux de paramètres de traitement chimique profond améliorent la tenue au flux des rayures jusqu'à la rendre équivalente à celle du substrat initial. Il est donc possible de conclure que ces traitements chimiques profonds passivent les rayures vis-à-vis de l'endommagement laser.

Un comportement similaire a été observé par Ye *et al.* [73] lors de tests d'endommagement réalisés après des traitements chimiques de 10 μm et 20 μm sur des échantillons présentant quelques rayures en surface. Les auteurs montrent que l'endommagement est amorcé systématiquement sur la surface de silice et non sur les rayures. Selon eux, les précurseurs d'endommagement à basse fluence tels que les rayures, ont été passivés par le traitement chimique profond et l'endommagement a été provoqué uniquement par des précurseurs sensibles aux hautes fluences qui ne peuvent être supprimés par le traitement chimique. Ils mentionnent notamment les défauts structuraux NBOHC et ODC présents dans le volume de silice. Nous pourrions compléter les hypothèses avancées par Ye *et al.* en citant l'étude de Bude

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)

[73] X. Ye *et al.*, "Advanced mitigation process (AMP) for improving laser damage threshold of fused silica optics," *Scientific reports*, DOI:10:1038 (2016)

[114] J. D. Bude *et al.*, "High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica," *Optics Express* **22**, 5839–5851 (2014)

et al. [114] sur l'impact du nettoyage post traitement chimique. Cette étude, déjà citée dans le chapitre précédent en page 158, met en évidence une limitation de tenue au flux du substrat par la présence de contaminants issus de l'eau désionisée. Les résultats obtenus sur quatre des échantillons rayés de notre étude mis en parallèle de ces deux publications, semblent montrer que les traitements chimiques profonds de 12 μm passivent les rayures et que l'endommagement laser de la surface de silice est alors contrôlé par la présence d'autres précurseurs d'endommagement.

✓ *Résultats de tenue au flux singuliers après les traitements chimiques réalisés au LETI*

Lorsque l'on observe l'ensemble des échantillons traités par le LETI, il est délicat d'associer les performances de tenue au flux à l'effet d'un paramètre particulier du traitement.

Pour la solution diluée (représentée par des triangles), la probabilité d'endommagement des rayures diminue lorsque l'épaisseur érodée augmente, si l'on ne prend pas en compte l'échantillon 14-0416, traité sur 30 μm avec cette solution, qui présente une probabilité d'endommagement anormalement élevée (située à gauche). Avec la solution concentrée (représentée par des losanges), la probabilité d'endommagement des échantillons traités sur 2 μm , 12 μm et 30 μm est identique, à l'exception de l'échantillon 13-0358 dont la tenue au flux est légèrement améliorée par le traitement chimique de 30 μm . Il est également important de relever que les probabilités d'endommagement mesurées sur les échantillons doublons (représentés avec des points hachurés) sont très différentes. Par exemple, sur les deux échantillons traités sur 30 μm avec la solution diluée, la probabilité d'endommagement de 50 % diffère de 4 J/cm².

Ces comportements singuliers et aléatoires en fonction de l'épaisseur érodée et de la solution ne permettent pas de conclure sur l'influence des paramètres du traitement chimique sur la tenue au flux des rayures. De plus, sur l'ensemble des échantillons traités au LETI, des dommages ont été amorcés sur la surface de silice à des fluences inférieures à la fluence seuil d'endommagement du substrat poli, ce qui illustre une détérioration de la tenue au flux du substrat par ces traitements chimiques réalisés au LETI.

✓ *Conclusion sur l'analyse de la Figure 150*

Les résultats de tenue au flux des rayures obtenus après traitement chimique profond ne révèlent pas un comportement clair en fonction de l'épaisseur érodée, de la solution chimique ou du système de mise en contact. Ces résultats soulèvent donc l'hypothèse de l'influence d'un autre paramètre. Pour tenter de comprendre ces résultats de tenue au flux, nous avons analysé l'état de surface des échantillons.

1.2 Caractérisation de l'état de surface après traitement chimique

Des photographies DMS de l'état de surface général ainsi que des observations au microscope optique centrées sur les rayures ont été menées sur les échantillons traités chimiquement.

Quatre photographies DMS représentatives ont été sélectionnées et rassemblées sur la Figure 151. Il s'agit de deux échantillons traités par trempage au LETI avec les solutions à base d'HF/HNO₃, de l'échantillon traité par capillarité au DMAT avec cette même solution et d'un échantillon traité par trempage avec une solution de KOH. Ces caractérisations mettent en évidence un état de surface très différent d'un échantillon à l'autre. Les trempages réalisés au

LETI avec les solutions acides ont révélés une multitude de points diffusants sur les deux faces des échantillons ; l'utilisation d'un système par capillarité a créé un voile diffusant en surface ; alors que la solution de KOH utilisée par trempage n'a pas révélé de défauts caractéristiques. Les points diffusants visibles sur la totalité des échantillons traités au LETI sont semblables à ceux mis en évidence dans le chapitre précédent sur les échantillons de substrat traités avec le même protocole (Figure 128, page 143). Les points diffusants révélés sur les échantillons de substrat étaient répartis de manière homogène sur la surface des échantillons, alors que ceux révélés sur les échantillons rayés ne le sont pas systématiquement, à l'image de ceux mis en évidence sur l'échantillon 14-0411 (Figure 151), davantage concentrés au centre de l'échantillon.

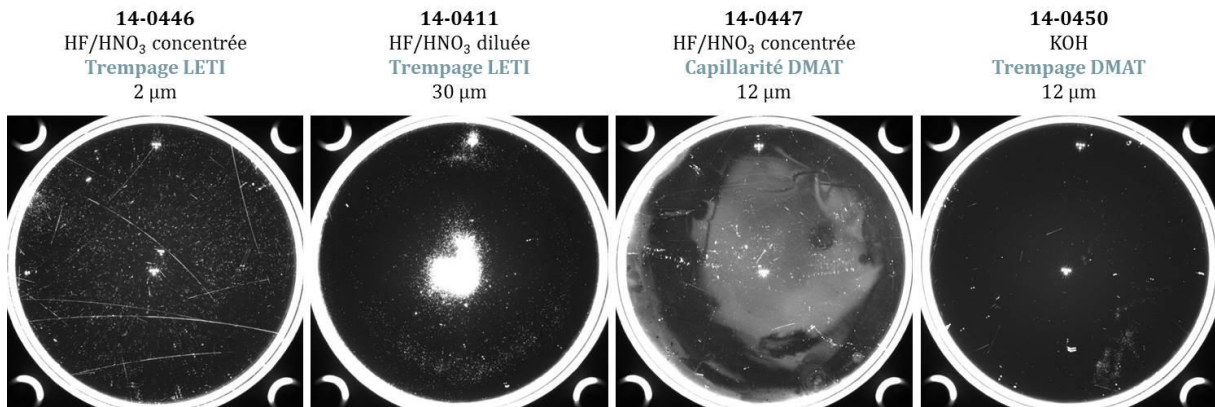


Figure 151 : Observations DMS de quatre échantillons rayés après différents traitements chimiques profonds (diamètre 50 mm).

Les surfaces des échantillons traités par le LETI ont été caractérisées en microscopie optique. Rassemblées sur la Figure 152, ces observations ont confirmé que les points diffusants sont des trous de taille micrométrique tels que ceux observés sur les échantillons de substrat (chapitre IV). Suivant la zone observée, la quantité de trous et leurs tailles sont variables.

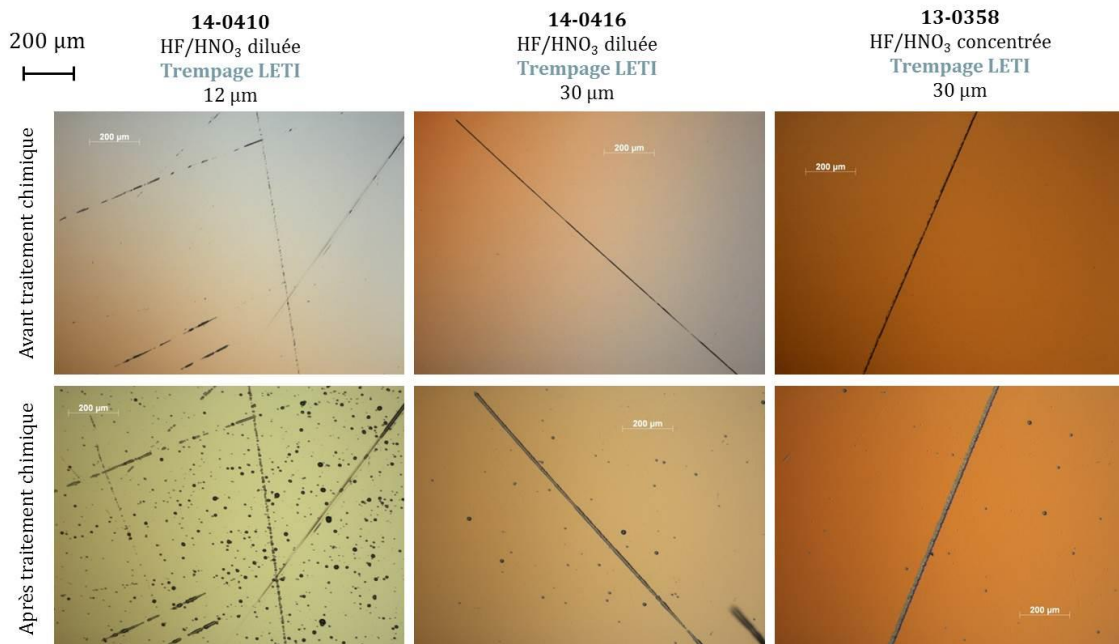


Figure 152 : Observations au microscope optique de l'état de surface des échantillons rayés, avant et après les traitements chimiques profonds réalisés au LETI.

Des observations semblables ont été réalisées sur les échantillons traités par trempage avec la solution de KOH (14-0450) et par capillarité avec la solution d'HF/HNO₃ concentrée (14-0447). Les images de microscopie optique réalisées sur ces échantillons sont présentées sur la Figure 153. Sur ces échantillons, aucun trou n'a été révélé par les traitements chimiques. Le voile diffusant visible en DMS sur l'échantillon traité par capillarité (14-0447) n'est pas visible en microscopie optique.

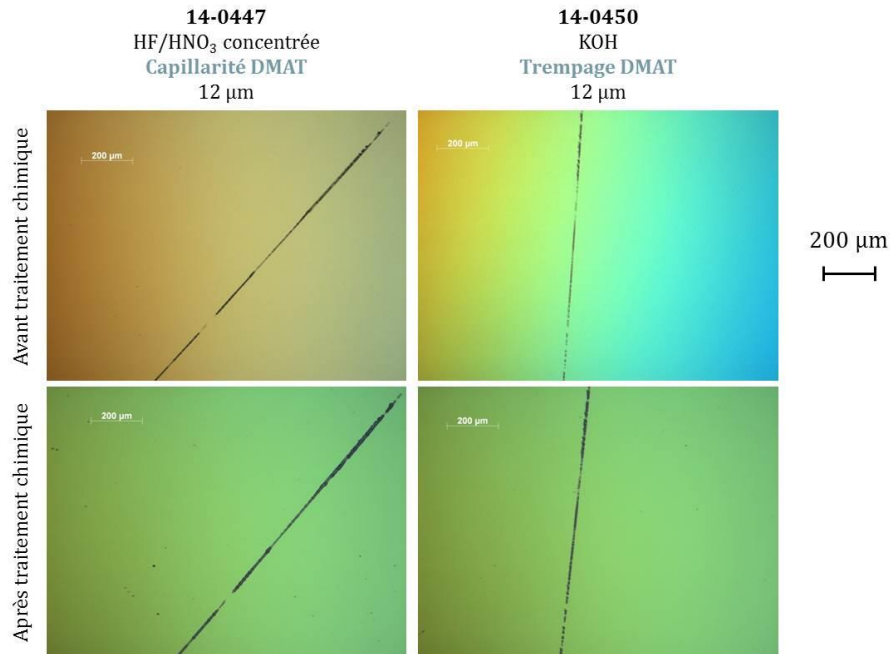


Figure 153 : Observations au microscope optique, avant et après traitement chimique, de l'état de surface des échantillons rayés et traités au DMAT selon deux protocoles.

Ces observations en DMS et en microscopie optique réalisées sur les échantillons rayés et traités chimiquement montrent que les traitements chimiques réalisés au LETI, par trempage statique et avec les solutions d'HF/HNO₃, ont systématiquement révélé une multitude de trous de taille micrométrique sur les deux faces des échantillons.

1.3 Modulations d'intensité engendrées par les trous micrométriques

Les défauts de topographie présents sur une surface optique diffractent les faisceaux qui les traversent et induisent des modulations d'intensité. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact des trous révélés par les traitements chimiques sur la propagation du faisceau laser.

Pour visualiser les perturbations induites par ces trous, nous avons utilisé un banc de caractérisation appelé EPSILON, illustré et schématisé sur la Figure 154. Ce banc permet d'obtenir la cartographie de l'intensité du champ diffracté par les défauts de surface d'un composant. Ce composant est éclairé par un faisceau divergent dont la source est placée à environ 2 m. Un objectif placé sur la caméra permet d'imager l'intensité du faisceau au niveau du composant puis à différentes distances en aval de celui-ci grâce à un rail qui permet de déplacer la caméra. L'objectif placé sur la caméra dépend de la taille du défaut que l'on souhaite observer.

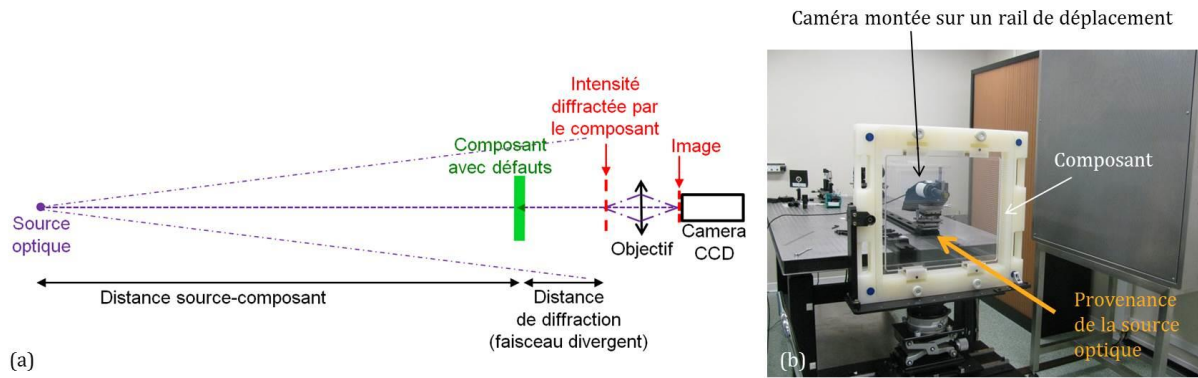


Figure 154 : (a) Schéma de principe et (b) photographie du banc EPSILON employé pour la caractérisation de l'intensité diffractée par les défauts d'aspect en surface des composants optiques.

Les observations au microscope optique menées sur les échantillons traités par le LETI ont révélé des trous sur les deux faces des échantillons, l'une rayée et l'autre non. De plus, les tests de tenue au flux des rayures ont été menés en plaçant la face rayée de telle façon qu'elle corresponde à la face de sortie du faisceau. Nous cherchons donc à mettre en évidence les modulations d'intensités induites par les trous présents en face d'entrée (non rayée) de nos échantillons, sur la face de sortie (rayée) dont nous avons évalué la tenue au flux laser. Ainsi, les mesures de l'intensité du champ diffracté réalisées sur le banc EPSILON, ont été menées dans le plan de la face rayée des échantillons en plaçant celle-ci en face de sortie. Deux exemples de ces mesures sont présentés sur la Figure 155. La figure de diffraction causée par un cercle obturant, ici un trou, est composée d'anneaux concentriques. Les anneaux de diffraction causés par les trous de la face d'entrée sont visibles sur les mesures de la Figure 155. Ces cartographies ont été normalisées par l'intensité mesurée par la caméra lorsque le faisceau ne traverse aucun échantillon, l'échelle de couleurs représente donc les surintensités provoquées par les trous de la face d'entrée.

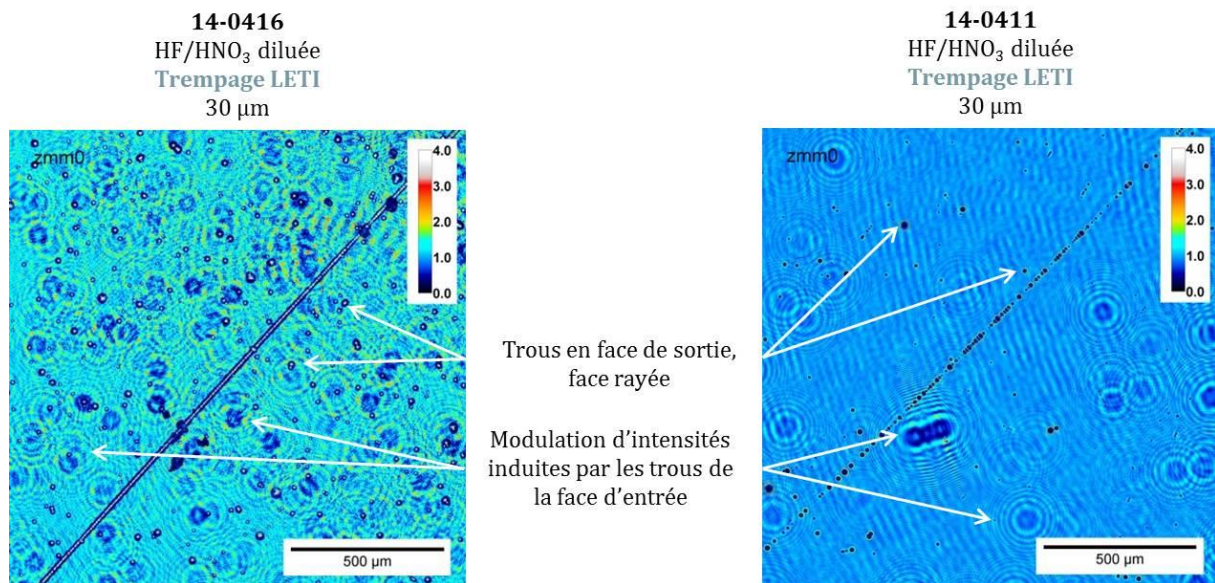


Figure 155 : Cartographies normalisées de l'intensité du champ diffracté, mesurées dans le plan de la face de sortie, c'est à dire la face rayée, pour deux échantillons traités par le LETI qui comportent des trous en face d'entrée. Les trous de la face d'entrée diffractent le faisceau et modulent son intensité dans le plan de la face de sortie.

Les observations menées sur le banc EPSILON (Figure 155) montrent de fortes modulations locales de l'intensité du faisceau provoquées par les trous présents sur la face d'entrée de l'échantillon. Ces modulations induisent des surintensités proches d'un facteur 2 sur la face de sortie qui correspond à la face rayée, dont nous avons évalué la tenue au flux. Ainsi, lors des tests d'endommagement menés sur le banc LUTIN, la fluence des tirs a pu localement être multipliée par un facteur 2, ce qui augmente nettement la probabilité d'amorcer un dommage sur la zone illuminée. La présence de ces trous peut être la cause de la dégradation de tenue au flux du substrat après les traitements chimiques profonds réalisés au LETI.

Les caractérisations de l'état de surface des échantillons ont montré que les trous ne sont pas répartis de manière homogène sur toute la surface ; ainsi les multiples rayures testées sur un même échantillon n'ont pas toutes été impactées de façon identique par les modulations d'intensités. De plus, l'angle d'incidence du faisceau laser lors des tests de tenue au flux était fixé à 8° pour s'affranchir des réflexions qui pourraient endommager les composants optiques du banc. Les mesures des surintensités provoquées par les trous de la face d'entrée sont quant à elles réalisées en incidence normale. Cette différence ne nous permet pas de relier avec exactitude la présence d'un dommage en face de sortie avec la présence d'un trou en face d'entrée. Traiter les données des tests d'endommagement en supprimant les dommages liés à la présence d'un trou en face d'entrée n'est donc pas envisageable. L'unique conclusion que l'on peut extraire de ces résultats est que les trous révélés par les traitements chimiques réalisés au LETI faussent l'ensemble des résultats de tenue au flux des rayures obtenus sur ces échantillons.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que ces trous étaient également présents sur les deux faces des échantillons de substrat traités au LETI dans les mêmes conditions. Toutefois les performances de tenue au flux mesurées sur ces échantillons étaient équivalentes à celles obtenues sur les échantillons traités au KOH qui ne présentaient pas de trous en surface. La présence de trous en face d'entrée des échantillons de substrat n'a donc pas impacté la tenue au flux de leur face de sortie, alors que ces mêmes trous ont dégradé la tenue au flux de la face de sortie des échantillons rayés. Ces deux lots d'échantillons diffèrent par leurs épaisseurs ; les échantillons de substrats sont épais de 15 mm tandis que les échantillons rayés sont épais de 5 mm. Les trous présents en face d'entrée des échantillons de substrat diffractent alors sur une distance trois fois supérieure à celle sur les échantillons rayés, ce qui permet aux surintensités de s'atténuer. Après 15 mm de propagation, sur la face de sortie des échantillons de substrat, les surintensités locales sont inférieures à 20 %. On peut conclure que les trous en face d'entrée des échantillons de substrats, épais de 15 mm, ne provoquent pas de fortes surintensités locales en face de sortie et n'ont donc pas biaisé les résultats de tenue au flux de la surface de silice présentés au chapitre IV.

1.4 Conclusions sur la tenue au flux des rayures après un traitement chimique

Les surintensités locales induites dans le faisceau par les trous de la face d'entrée biaisent l'ensemble des probabilités d'endommagement mesurées sur les échantillons traités chimiquement par le LETI. L'étude paramétrique souhaitée à partir de ces échantillons est donc devenue inexploitable. Seuls les deux échantillons traités par trempage avec une solution de KOH et l'échantillon traité par capillarité avec la solution d' HF/HNO_3 concentrée peuvent être comparés. Ces trois échantillons ont montré qu'un traitement chimique de $12\ \mu\text{m}$ permet d'améliorer la tenue au flux des rayures à hauteur de celle de la surface de silice polie. On peut

également conclure que cette amélioration de la tenue au flux des rayures grâce au traitement chimique profond est indépendante de la nature de la solution chimique.

La littérature montre une amélioration de la tenue au flux des rayures par l'augmentation de l'épaisseur érodée [60, 61]. Suratwala *et al.* [60] assurent que le gain en tenue au flux des rayures est très net sur la première dizaine de micromètres érodés puis se réduit lorsque l'épaisseur érodée augmente. La réduction du nombre d'échantillons viables dans notre étude rend délicate une comparaison avec ces résultats extraits de la littérature. En effet, les trois échantillons restant ont tous été traités chimiquement sur 12 μm , ce qui ne nous permet pas d'analyser l'amélioration de la tenue au flux des rayures en fonction de l'épaisseur érodée. Néanmoins, l'amélioration nette de la tenue au flux des rayures constatée sur nos échantillons après des traitements chimiques de 12 μm est cohérente avec l'observation faite par Suratwala *et al.* citée ci-dessus.

Nous venons de montrer qu'un traitement chimique profond de 12 μm est un outil capable de passiver les rayures de polissage vis-à-vis de l'endommagement laser en régime nanoseconde. La suite de ce chapitre est consacrée à la compréhension des phénomènes qui permettent d'aboutir à un tel résultat. Nous avons expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit que les rayures sont des lieux privilégiés de l'endommagement laser car elles concentrent à la fois les polluants issus du polissage, les défauts structuraux et car leur morphologie provoque des surintensités locales dans le faisceau laser. Nous avons également montré, respectivement dans les chapitre II et III, qu'un traitement chimique léger de 2 μm de type ALPP permet de supprimer la pollution inorganique apportée par le polissage et réduit très nettement la quantité de défauts structuraux dans les rayures. Pour expliquer le gain de tenue au flux constaté après le traitement chimique profond de 12 μm (réalisé en complément d'un traitement ALPP), nos efforts se sont donc concentrés sur l'analyse de la morphologie des rayures.

2 Evolution de la morphologie des rayures

De nombreuses rayures ont été caractérisées avant et après les traitements chimiques profonds. Leurs largeurs et leurs profondeurs ont ainsi pu être analysées en fonction de l'épaisseur érodée. Ces mesures expérimentales ont conduit à la description d'un modèle théorique qui évalue l'élargissement d'une rayure au cours du traitement chimique en fonction de ces dimensions initiales. Les caractérisations expérimentales de la morphologie des rayures et le modèle théorique associé sont présentés et discutés dans cette partie.

2.1 Caractérisations expérimentales de la morphologie des rayures

Les rayures ont été caractérisées par microscopie optique et microscopie à force atomique. La microscopie optique a permis de mesurer les largeurs d'une dizaine de rayures par échantillon. La microscopie à force atomique a permis d'obtenir les profils des rayures et leurs profondeurs.

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[61] F. Shi, Y. Tian, X. Peng, and Y. Dai, "Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics," *Applied Optics* **53**(4), 598–604 (2014)

2.1.1 Largeurs de rayures mesurées au microscope optique

Les observations en microscopie optique des rayures générées sur les échantillons ont été menées avant et après les traitements chimiques profonds. L'utilisation des repères réalisés avec les indentations a permis de faire coïncider précisément les zones d'observation avant et après traitement chimique. La Figure 156 illustre trois exemples caractéristiques de la modification de morphologie de rayures traitées chimiquement sur 2 μm , 12 μm et 30 μm .

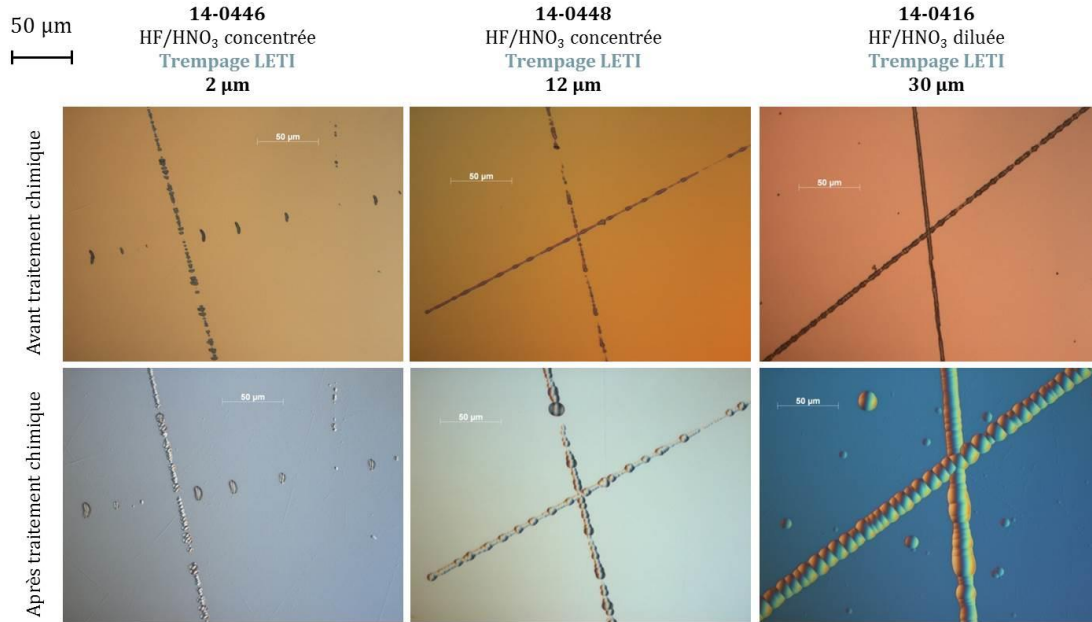


Figure 156 : Observations au microscope optique de rayures avant et après traitement chimique profond en fonction de l'épaisseur érodée.

Ce type d'observation a également été mené sur les indentations. La Figure 157 rassemble les observations caractéristiques obtenues sur ces dernières avant et après traitement chimique pour les trois épaisseurs érodées.

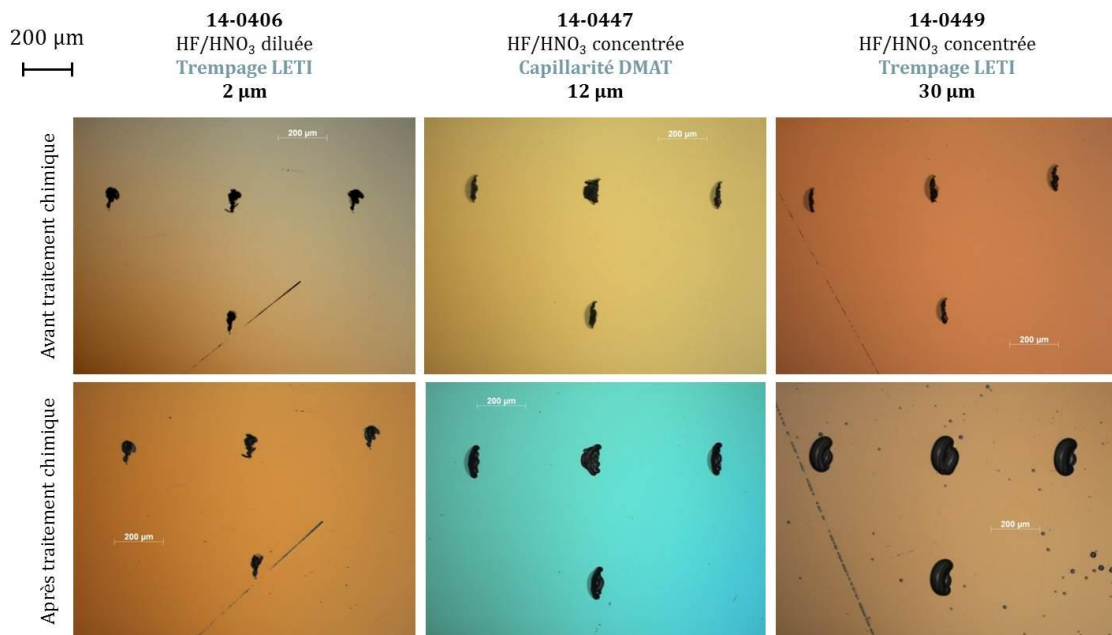


Figure 157 : Observations au microscope optique d'indentations avant et après traitement chimique profond en fonction de l'épaisseur érodée.

A partir de ces observations, les largeurs des rayures et des indentations ont pu être mesurées et les élargissements (largeur finale – largeur initiale) calculés. La largeur moyenne des rayures avant traitement chimique est de 4 μm , avec un écart type de 2,5 μm . Le Tableau 20 rassemble les valeurs moyennes d'élargissement des rayures et des indentations pour chacun des 12 échantillons traités chimiquement. L'analyse en fonction de la solution chimique et du système de mise en œuvre ne montre pas de lien entre ces paramètres et l'élargissement moyen. Ce dernier est uniquement lié à l'épaisseur érodée.

		Rayures			Indentations		
Epaisseur érodée (μm)		2	12	30	2	12	30
14-0406	HF/HNO ₃ diluée	1,7	-	-	5,0	-	-
14-0446	HF/HNO ₃ concentrée	1,5	-	-	6,5	-	-
14-0410	HF/HNO ₃ diluée	-	6,0	-	-	18,1	-
14-0415	HF/HNO ₃ diluée	-	4,2	-	-	38,1	-
14-0448	HF/HNO ₃ concentrée	-	3,0	-	-	25,4	-
14-0447	HF/HNO ₃ concentrée DMAT	-	4,2	-	-	28,4	-
14-0450	KOH	-	3,3	-	-	19,5	-
14-0409	KOH	-	4,1	-	-	-	-
14-0411	HF/HNO ₃ diluée	-	-	8,9	-	-	67,1
14-0416	HF/HNO ₃ diluée	-	-	10,6	-	-	58,0
14-0449	HF/HNO ₃ concentrée	-	-	7,8	-	-	44,7
13-0358	HF/HNO ₃ concentrée	-	-	8,9	-	-	47,0
Elargissement moyen (μm)		1,6	4,1	9,0	5,7	25,9	54,2

Tableau 20 : Elargissement moyen des rayures et des indentations, exprimé en μm , en fonction de l'épaisseur érodée et des paramètres du traitement chimique.

Ces mêmes données ont été exprimées sous forme graphique ; la Figure 158 représente ainsi l'élargissement des rayures et des indentations en fonction de l'épaisseur érodée par traitement chimique. Ce graphique révèle que l'élargissement des défauts au cours du traitement chimique est proportionnel à l'épaisseur érodée, cependant le facteur de proportionnalité diffère entre les rayures et les indentations. Ces dernières s'élargissent plus rapidement que les rayures. Il est important de relever que les mesures d'élargissement réalisées sur les indentations sont davantage dispersées que celles obtenues sur les rayures. Nous expliquerons ces comportements grâce à un modèle théorique d'élargissement des défauts détaillé dans la suite de ce chapitre.

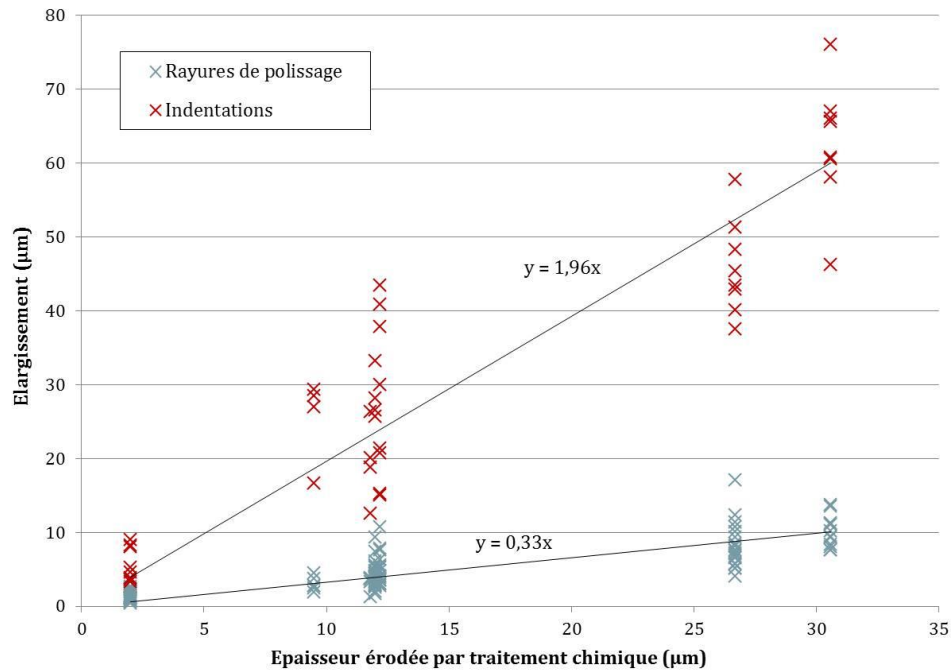


Figure 158: Élargissement des rayures et des indentations en fonction de l'épaisseur érodée par traitement chimique.

Ce comportement différent en fonction du type de défaut (rayure ou indentation) a également été observé par Lu *et al.* [116]. A partir des données de cette publication, nous avons calculé l'élargissement en fonction de l'épaisseur érodée et retrouvons une dépendance linéaire avec un coefficient de 2 pour les indentations et de 0,75 pour les rayures dont la morphologie est différente des nôtres.

2.1.2 Profils de rayures réalisés au microscope à force atomique

Les mesures au microscope optique ne permettent pas de connaître la profondeur des rayures c'est pourquoi ces dernières ont également été caractérisées en microscopie à force atomique (AFM). Le principe de cette technique, le type de pointe et les paramètres de mesure utilisés ont été détaillés dans la partie 1.3.2 du chapitre III (page 103). Ces caractérisations ont été menées sur 7 échantillons rayés, avant et après les traitements chimiques profonds, chacun de ces échantillons ayant été traité selon des paramètres différents.

La Figure 159 illustre trois exemples représentatifs des caractérisations obtenues par AFM avant et après traitement chimique pour chacune des trois épaisseurs érodées.

[116] M. Lu, B. Ma, G. Zhan, H. Jiao, and X. Cheng, "Effect of etching on the laser-induced damage properties of artificial defects under 1064 nm laser irradiation," *Optical Engineering* **53**(12), 122505 (2014)

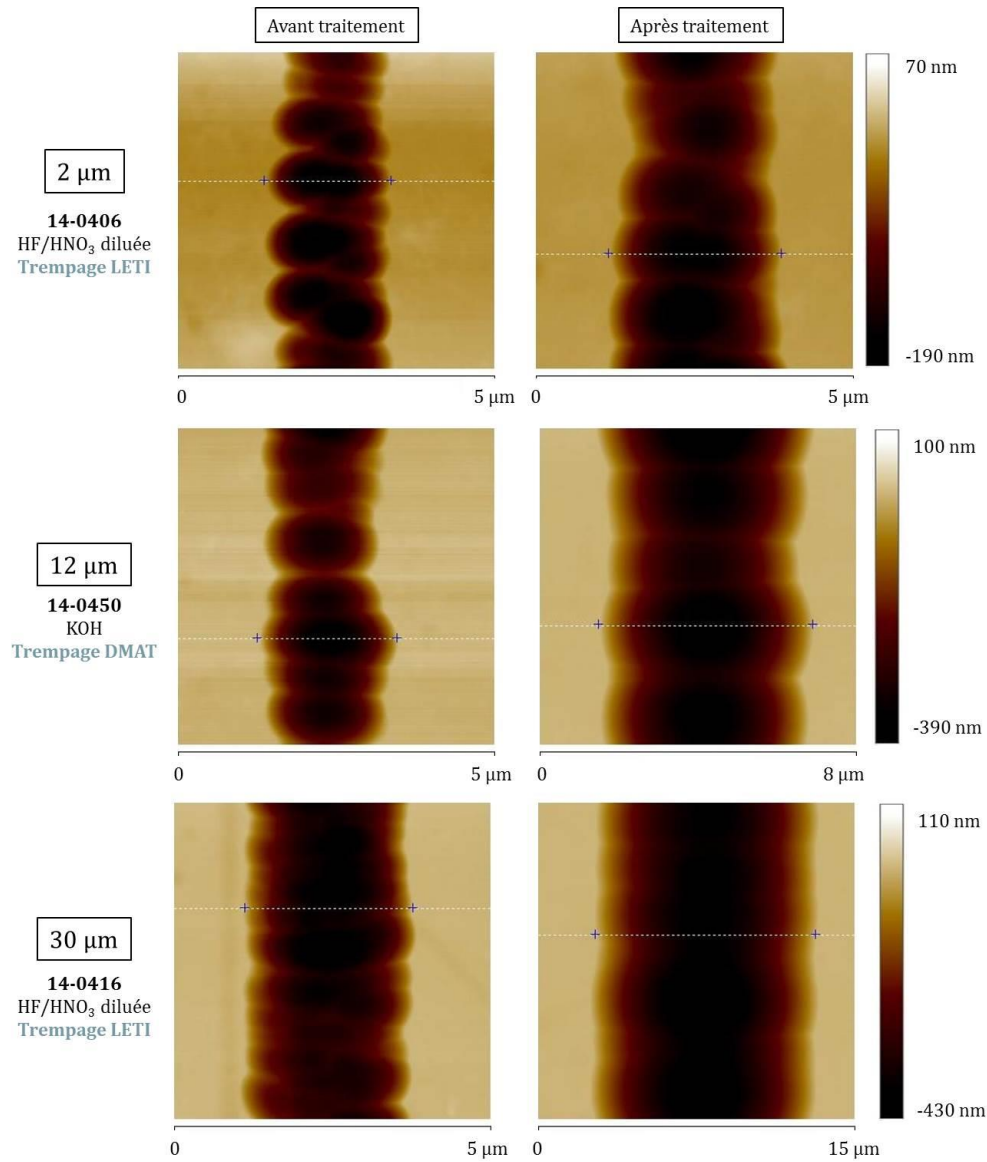


Figure 159 : Caractérisations AFM de rayures réalisées avant et après traitement chimique de 2 µm, 12 µm et 30 µm. Les lignes pointillées correspondent aux zones sélectionnées pour tracer les profils de rayures présentés sur la Figure 160.

Les caractérisations AFM présentées sur la Figure 159 confirment l'élargissement des rayures au cours du traitement chimique et celui-ci apparaît d'autant plus grand que l'épaisseur érodée est importante.

Sur chacune de ces images AFM apparaissent de lignes pointillées. Les profils en profondeur des rayures correspondant à ces lignes sont rassemblés sur la Figure 160. Ces profils permettent de visualiser l'élargissement et l'évolution de la profondeur des rayures. Les profils obtenus avant traitement chimique sont représentés par des lignes continues et les profils obtenus après traitement chimique par des lignes en pointillés.

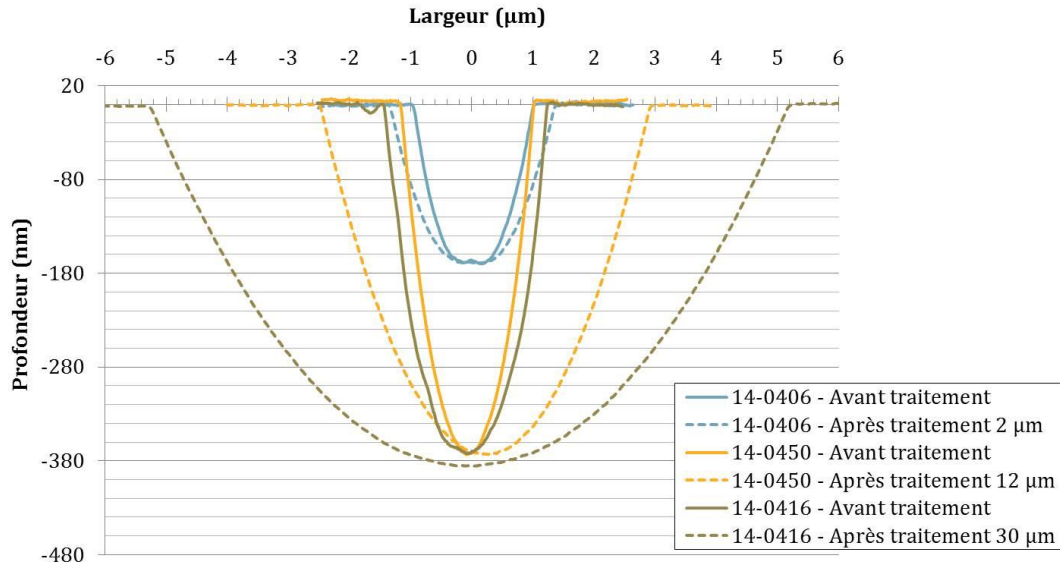


Figure 160 : Profils des rayures issus de la Figure 159, avant et après traitement chimique profond pour trois rayures érodées sur 2 µm, 12 µm et 30 µm.

Les profils des rayures présentés sur la Figure 160 révèlent que la profondeur des rayures est quasiment inchangée au cours des traitements chimiques et ce quels que soient les paramètres du traitement.

Sept des mesures de largeurs et profondeurs obtenues par AFM (une par échantillon) sont rassemblées dans le Tableau 21 ci-dessous. A partir de ces dimensions, il est possible de déterminer leur rapport largeur/profondeur (L/P). Nous verrons par la suite que cette valeur régit l'élargissement des rayures.

		Avant traitement			Après traitement			Elargissement (µm)
		L (µm)	P (nm)	L/P (SU)	L (µm)	P (nm)	L/P (SU)	
14-0406	2 µm	2	170	11,8	2,8	170	16,5	0,8
14-0446	2 µm	4,2	760	5,5	6,3	830	7,6	2,1
14-0415	12 µm	3,2	700	4,6	9,4	700	13,4	6,2
14-0448	12 µm	2,9	440	6,6	6,7	440	15,2	3,8
14-0450	12 µm	2,2	370	5,9	5,4	370	14,5	3,2
14-0416	30 µm	2,6	370	7,0	10,6	385	27,5	8,0
14-0449	30 µm	2,8	430	6,5	11,0	466	23,6	8,2
Moyenne		2,8	463	6,8				

Tableau 21 : Largeurs L et profondeurs P des rayures avant et après traitement chimique mesurées par AFM et calculs des rapports L/P et de l'élargissement correspondant.

Les valeurs présentées dans le Tableau 21 confirment que la profondeur est inchangée au cours des traitements chimiques. On note également que les valeurs d'élargissement mesurées à partir des images AFM sont semblables à celles obtenues par mesures en microscopie optique (Tableau 20, page 188). Enfin, aucune influence de la solution chimique ou du système utilisé pour le traitement chimique n'a été mise en évidence. Seule l'épaisseur érodée impacte l'évolution de morphologie des rayures.

Sur les caractérisations AFM de la Figure 159, il semble que les rayures se lissent au cours du traitement chimique. Avant les traitements, les rayures semblent constituées de sous-ensembles de forme ovale alors que leurs morphologies après les traitements apparaissent plus continues. Pour illustrer cela, la Figure 161 reprend les images de la Figure 159 et analyse les profils des rayures selon une coupe longitudinale qui illustre la topographie du fond des rayures. Les profils avant traitement chimique sont représentés par des lignes continues alors que les profils après traitement sont affichés en lignes pointillées.

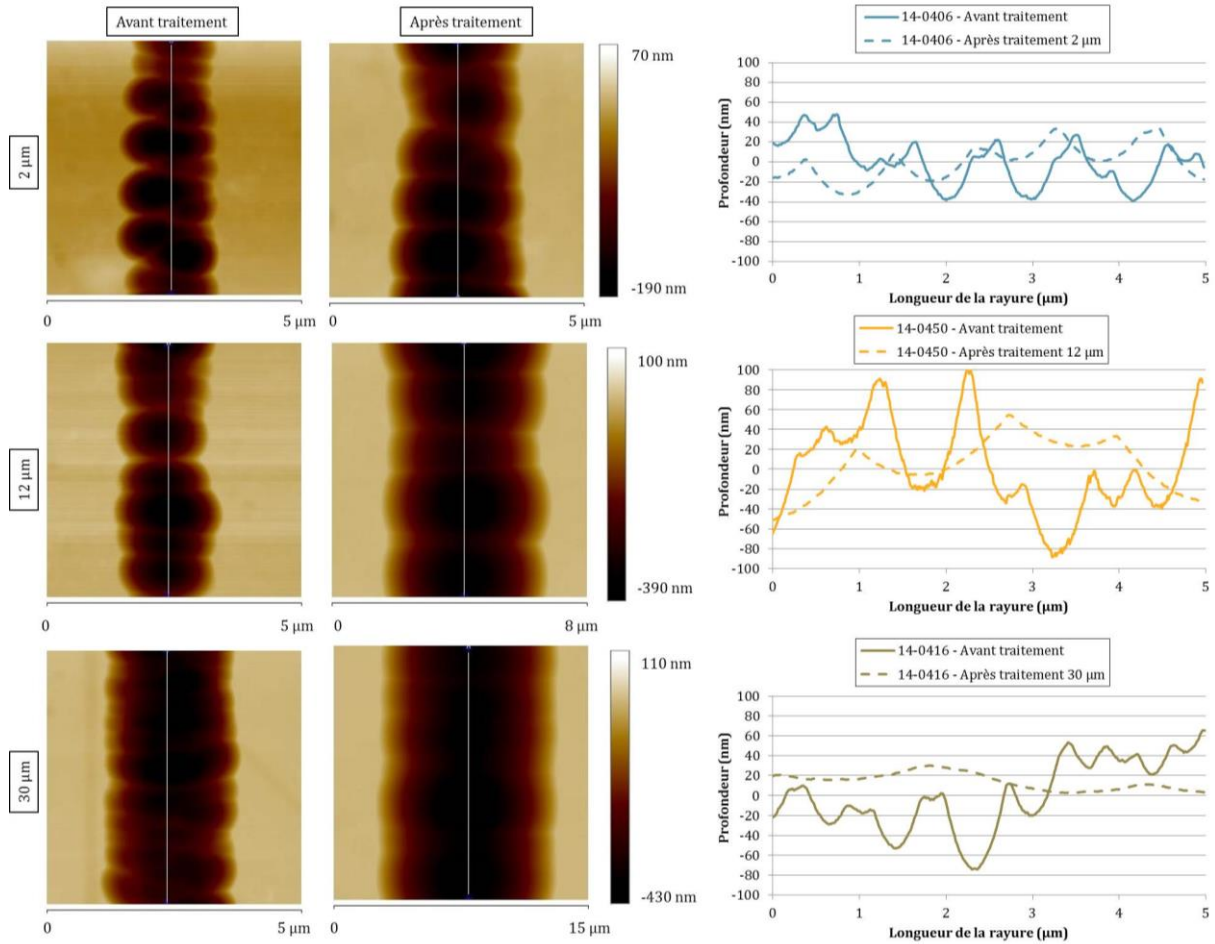


Figure 161 : Caractérisations AFM de rayures avant et après traitement chimique de 2 µm, 12 µm et 30 µm (identiques à la Figure 159) et profils en coupe longitudinale du fond des rayures.

Les profils du fond des rayures illustrés sur la Figure 161 mettent en évidence une morphologie très accidentée avant traitement chimique. Chaque effet de pointe correspond à la jonction entre deux sous éléments de forme ovale. Ces irrégularités sont nettement réduites par l'action du traitement chimique. Ceci peut s'expliquer par le recouvrement des sous éléments de forme ovale lorsqu'ils s'élargissent sous l'action du traitement chimique. Ce phénomène est accentué par la profondeur du traitement et illustré plus nettement par des observations en trois dimensions comme celles présentées sur la Figure 162.

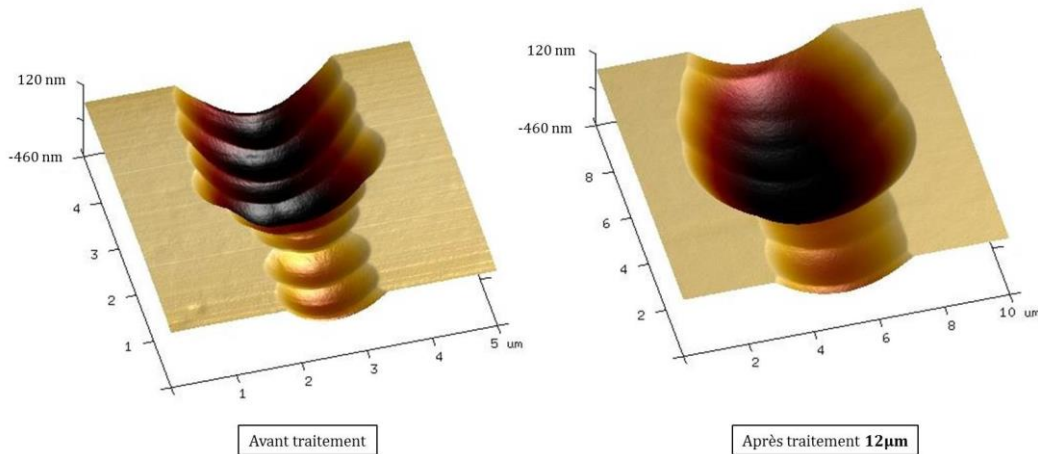


Figure 162 : Observations en 3D des profils d'une rayure avant et après traitement chimique de 12 μm issus des caractérisations AFM.

2.2 Etude théorique de l'élargissement des rayures

Comme évoqué dans le chapitre I (partie 3.2.3), l'érosion de la silice par une solution chimique est présentée par plusieurs études comme étant isotrope [60, 71], ce qui signifie que la vitesse d'érosion est identique dans toutes les directions. A partir de cette hypothèse, et en supposant la vitesse d'érosion constante en fonction du temps, il est possible d'analyser l'élargissement des rayures selon un modèle théorique illustré Figure 163 [117]. Sur cette représentation du traitement chimique, la rayure est érodée sur une épaisseur $e = c \cdot \Delta t$ avec c la vitesse d'érosion et Δt la durée du traitement.

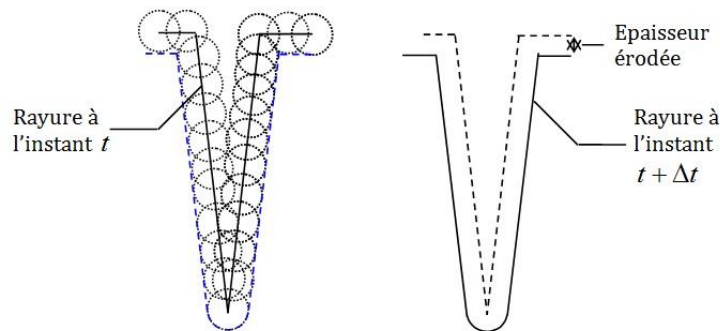


Figure 163: Evolution théorique du profil d'une rayure soumise à un traitement chimique isotrope.

Une analyse trigonométrique de ce modèle permet d'exprimer l'élargissement de la rayure en fonction de ses dimensions et de l'épaisseur érodée. Dans la suite de la démonstration, on appelle la profondeur initiale de la rayure P_i et sa largeur initiale l_i . En s'appuyant sur la Figure 164, les relations trigonométriques donnent une expression du sinus et du cosinus de l'angle α en fonction des dimensions initiales P_i et l_i de la rayure.

[60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)

[71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

[117] C. Luitot, "Etude de l'acidification de pièces ébauchées," Note interne CEA (2007)

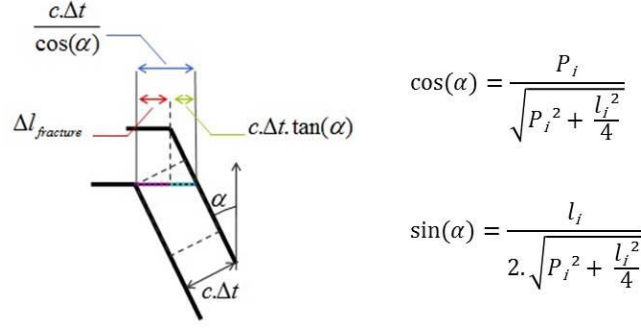


Figure 164 : Analyse trigonométrique de l'élargissement d'une rayure à partir d'un modèle théorique [117].

L'élargissement E de la rayure s'exprime alors comme étant le double de l'incrément de largeur Δl représenté en rouge sur la Figure 164. Il vient alors l'équation (19) suivante :

$$E = 2 \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{\cos(\alpha)} \cdot (1 - \sin(\alpha)) \quad (19)$$

Finalement, en remplaçant les expressions de $\sin(\alpha)$ et $\cos(\alpha)$, l'élargissement s'exprime selon l'équation (20).

$$E = 2 \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{\sqrt{P_i^2 + \frac{l_i^2}{4}}}{P_i} \cdot \left(1 - \frac{l_i}{2 \cdot \sqrt{P_i^2 + \frac{l_i^2}{4}}} \right) \quad (20)$$

L'élargissement des rayures E est ainsi proportionnel à l'épaisseur érodée $c \cdot \Delta t$ et à un coefficient qui dépend des dimensions initiales de la rayure. Appelons ce coefficient C_e . L'élargissement s'exprime alors selon l'équation (21).

$$E = c \cdot \Delta t \cdot C_e \quad (21)$$

Avec le coefficient C_e tel que décrit par l'équation (22).

$$C_e = 2 \cdot \frac{\sqrt{P_i^2 + \frac{l_i^2}{4}}}{P_i} \cdot \left(1 - \frac{l_i}{2 \cdot \sqrt{P_i^2 + \frac{l_i^2}{4}}} \right) \quad (22)$$

Posons R_i le rapport initial largeur/profondeur, soit $R_i = \frac{l_i}{P_i}$. Il vient alors une expression simplifiée du coefficient d'élargissement C_e en fonction du rapport R décrite par l'équation (23).

$$C_e = 2 \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 + 1} - R \quad (23)$$

La Figure 165 est la représentation graphique de l'évolution du coefficient d'élargissement C_e en fonction du rapport initial de largeur et de profondeur R d'une rayure. Cette figure montre

qu'une rayure profonde et peu large s'élargira plus rapidement qu'une rayure dont le rapport largeur/profondeur initial est plus grand.

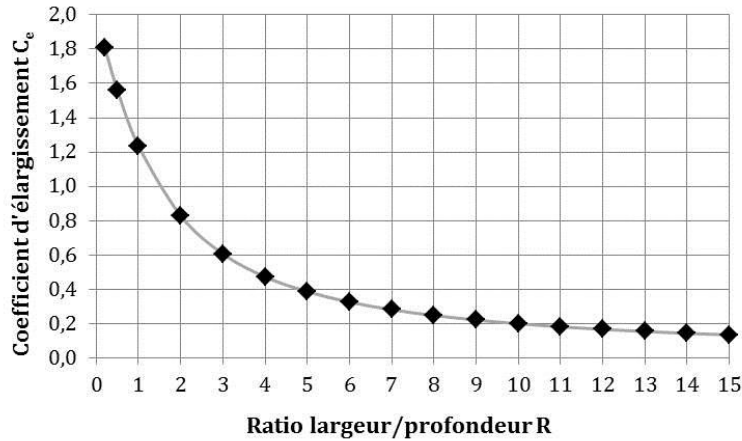


Figure 165 : Coefficient d'élargissement théorique d'une rayure en fonction de son rapport initial largeur/profondeur.

On notera également qu'il est théoriquement impossible d'élargir une rayure de plus deux fois l'épaisseur érodée. Ce cas extrême correspond à une rayure dont les bords sont à angle droit avec la surface ($\alpha = 0$). La représentation schématisée de l'érosion par traitement chimique correspondante à ce cas particulier est celle extraite des publications [60, 71] et illustrée sur la Figure 49 de ce manuscrit (chapitre I, page 56), retranscrite ci-dessous.

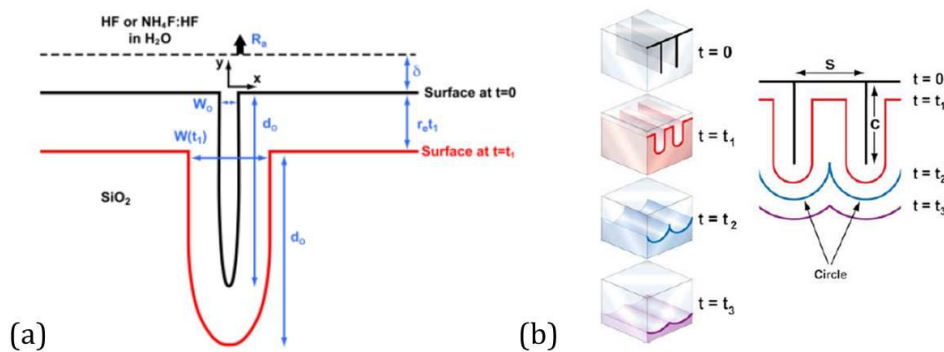


Figure 49 : (a) Schéma de principe de l'élargissement isotrope d'une rayure après traitement chimique [60] (b) Schéma décrivant l'évolution de la surface au cours de traitements chimiques successifs dans le cas de rayures proches [71].

Ce modèle théorique permet d'évaluer l'impact d'un traitement chimique d'épaisseur connue sur une rayure dès lors que ses dimensions initiales (largeur et profondeur) sont connues. Nous avons ainsi tracé en Figure 166 des abaques de l'élargissement théorique des rayures en fonction de leur rapport largeur/profondeur initial et de l'épaisseur érodée par traitement chimique. Ces abaques illustrent le fait que l'élargissement sera d'autant plus important que le traitement chimique est profond et que la rayure présente un rapport largeur/profondeur faible.

- [60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)
 [71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

L'analyse de ce modèle théorique montre également que l'efficacité du traitement chimique sur l'élargissement des rayures est supposée diminuer au cours de l'érosion. La profondeur de la rayure restant inchangée au cours du traitement, ce dernier élargit seulement la rayure, ce qui a pour effet d'augmenter son rapport largeur/profondeur. Les traitements chimiques successifs sur cette même rayure devraient provoquer alors un élargissement moindre, jusqu'à atteindre une largeur maximale où l'élargissement sera nul. Ce comportement asymptotique de l'élargissement des rayures laisse supposer qu'il existe une épaisseur limite à éroder au-delà de laquelle le traitement chimique ne modifiera plus la morphologie des rayures.

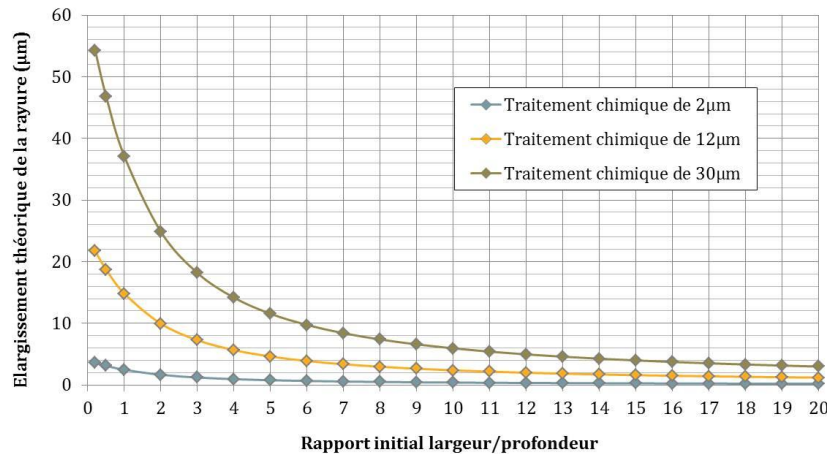


Figure 166 : Elargissement théorique d'une rayure en fonction de ses dimensions initiales et de l'épaisseur érodée par traitement chimique. Abaques réalisées à partir du modèle théorique détaillé ci-dessus.

Confrontons maintenant ce modèle théorique à nos mesures expérimentales. La Figure 167 représente les largeurs théoriques après traitement chimique, calculées avec le modèle analytique à partir des rapports largeur/profondeur initiaux mesurés avant le traitement, en fonction des valeurs réelles de largeurs mesurées après le traitement. Cette figure montre une très bonne adéquation entre les largeurs théoriques calculées et les largeurs réelles mesurées. Cet accord entre valeurs réelles et théoriques valide le modèle utilisé pour calculer l'élargissement des rayures.

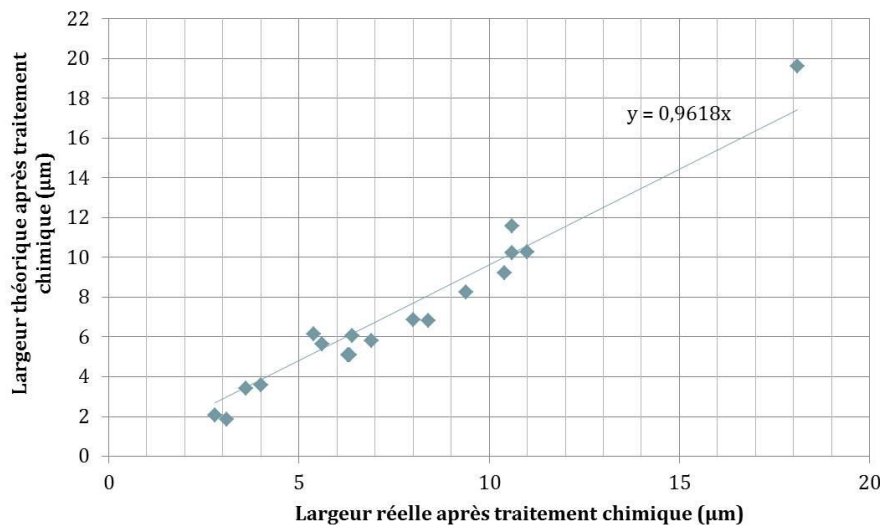


Figure 167 : Comparaison entre les largeurs théoriques après traitement chimique, calculées avec le modèle analytique, et les largeurs réelles mesurées après les traitements sur les mêmes rayures.

3 Exaltation du champ électrique provoquée par les rayures

Comme nous l'avons vu avec les trous à la surface des échantillons traités par le LETI, les défauts de topographie présents en surface des composants optiques diffractent le faisceau, perturbent sa propagation et sont in fine à l'origine de surintensités locales. En fonction de leurs intensités et de leurs emplacements, ces augmentations locales de la fluence du faisceau peuvent favoriser l'endommagement du composant. Dans le cas de défauts tels que des rayures, plusieurs publications mettent en évidence un lien entre leurs dimensions (largeur et profondeur) et les surintensités qu'elles créent [44, 46, 61]. La partie 3 que nous développons maintenant a donc pour objectif de corrélér la morphologie des rayures aux surintensités qu'elles créent au passage du faisceau laser.

Pour cela, nous avons simulé le passage d'un faisceau laser au travers d'une interface silice/air qui comporte une rayure. Ces simulations ont permis de cartographier l'intensité du champ électrique au voisinage de la rayure et ainsi d'illustrer les surintensités locales provoquées par celle-ci. Nous commencerons par décrire le modèle de simulation par éléments finis utilisé, puis nous présenterons les résultats obtenus à partir d'un modèle théorique de rayure triangulaire. A partir de ce modèle, l'influence des dimensions des rayures et de leur orientation par rapport à la polarisation du champ électrique sera évaluée. Nous poursuivrons en présentant les résultats des simulations obtenus à partir des profils réels de rayure issus des caractérisations par AFM. Sur ces profils réels, nous analyserons également l'influence de la polarisation ainsi que l'impact des traitements chimiques. Nous concluons par des simulations en trois dimensions.

3.1 Description du modèle de simulation par éléments finis

Les simulations ont été menées avec le logiciel de simulation par éléments finis COMSOL® dans sa version 5.2. La simulation par éléments finis se décompose en plusieurs étapes : l'objet est dans un premier temps modélisé puis il est ensuite maillé, c'est-à-dire divisé en sous éléments de dimensions fixées par l'utilisateur. Les équations spécifiques à la physique simulée sont alors résolues pour chacun des sous éléments de l'objet. La simulation par éléments finis peut être réalisée en 2D ou en 3D.

Le modèle géométrique en deux dimensions utilisé pour simuler le passage d'un faisceau laser au travers d'une interface silice/air est présenté sur la Figure 168. Sur cette interface, la rayure est représentée par un triangle en coupe longitudinale ; elle est donc infinie selon l'axe z. Nous avons choisi de simuler les perturbations induites dans le faisceau laser par une rayure présente sur la face de sortie d'un composant optique en silice. L'onde plane de longueur d'onde 351 nm qui représente le faisceau laser se propage donc de la silice vers l'air (selon l'axe y). Pour s'affranchir des réflexions parasites sur les bords du modèle, nous avons placé des bandes absorbantes appelées PML (*Perfect Matched Layer*). L'indice de la silice a été fixé à 1,45 et celui de l'air à 1. L'ensemble des zones a été maillé avec des sous éléments de forme rectangulaire à

[44] C. Zhang, M. Xu, and C. Wang, "Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface," *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**(3), 034201 (2015)

[46] F. Y. Genin, 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* **18**(10), 2607–2616 (2001)

[61] F. Shi, Y. Tian, X. Peng, and Y. Dai, "Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics," *Applied Optics* **53**(4), 598–604 (2014)

l'exception de la zone d'air au-dessus de la rayure qui a été maillée avec des éléments de forme triangulaire. Quelles que soit leur forme, la taille maximale des éléments a été fixée à $\lambda/7$ soit environ 50 nm. Cette taille a été choisie grâce à une étude préalable de convergence des résultats en fonction de la taille du maillage. L'intensité du champ électrique incident a été fixée à 1 V/m et les simulations ont été menées en champ total.

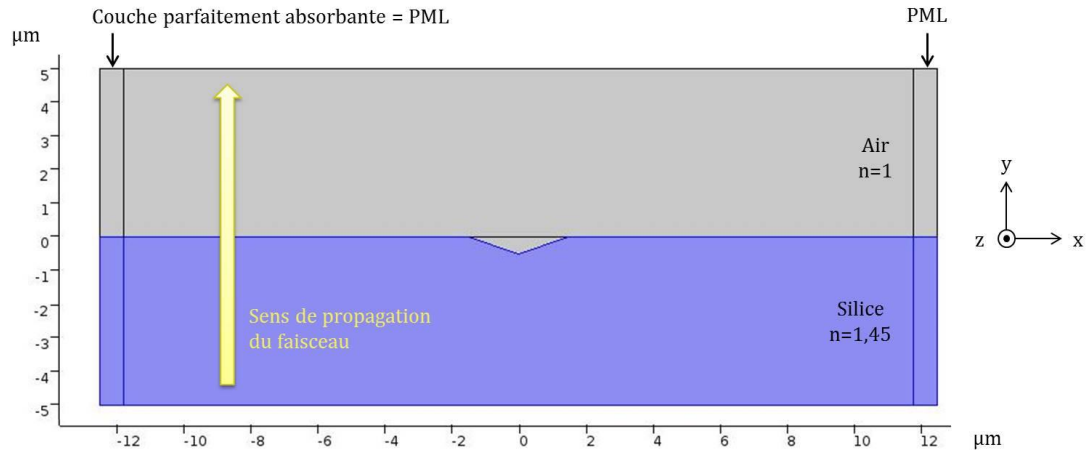


Figure 168 : Modèle en deux dimensions utilisé pour simuler la propagation du faisceau laser au travers de la face de sortie d'un composant optique en silice présentant une rayure.

L'influence de l'orientation de la rayure par rapport à la polarisation du champ électrique a pu être étudiée en choisissant l'axe selon lequel le champ oscille. Dans le cas d'une polarisation TE (transverse électrique), le champ électrique oscille parallèlement à la rayure, c'est-à-dire selon l'axe z sur notre modèle de la Figure 168. Dans le cas d'une polarisation TM (transverse magnétique), le champ électrique oscille perpendiculairement à la rayure, c'est-à-dire selon l'axe x.

A partir de ce modèle, nous pouvons cartographier l'intensité du faisceau laser à l'interface entre la silice et l'air. Celle-ci correspond à la norme du champ électrique élevée au carré. La rayure présente à l'interface diffracte une partie du faisceau qui interfère alors avec le faisceau incident et provoque localement des surintensités lorsque les interférences sont constructives. Les valeurs des surintensités sont directement accessibles sur la cartographie de l'intensité du champ électrique total car l'intensité du champ incident a été fixée à 1 V/m.

3.2 Simulations sur un modèle parfait de rayure triangulaire

Dans un premier temps, les simulations de l'exaltation du champ électrique ont été menées en deux dimensions sur un modèle parfait de rayure.

3.2.1 Choix de la forme théorique de la rayure

Dans une vision d'ensemble, un modèle en forme d'ellipse ressemble davantage aux formes réelles des rayures comme observé par AFM, notamment au niveau du fond des rayures. Cependant, avec ce type de représentation, l'angle formé entre la surface et le bord de la rayure reste droit lorsque la largeur de la rayure augmente (Figure 169). Avec l'utilisation d'une forme triangulaire, l'angle entre la surface et la rayure augmente au cours de l'élargissement, ce qui est représentatif de l'érosion créée par un traitement chimique. C'est pour cela que l'étude théorique de l'élargissement des rayures, présentée en partie 2.2 de ce chapitre (page 193), a été menée à

partir d'un modèle de rayure triangulaire. C'est également pour cela que ce modèle a été sélectionné pour les simulations.

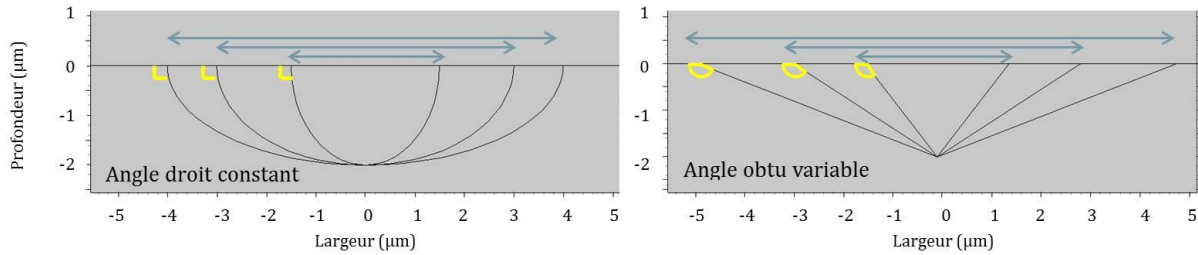


Figure 169 : Comparaison des modèles de rayure parfaite de forme triangulaire ou elliptique et illustration du comportement des bords de la rayure lors de son élargissement.

3.2.2 Influence des dimensions de la rayure

L'utilisation du modèle parfait de rayure triangulaire a permis de réaliser une étude paramétrique de l'influence des dimensions des rayures sur les modulations induites dans le faisceau laser. Cette étude a été encouragée par une publication de Shi *et al.* [61] qui montre que les surintensités créées par une rayure sont réduites lorsque le rapport largeur/profondeur de la rayure est grand.

Les largeurs et profondeurs des rayures ont été modulées dans des gammes de valeurs représentatives de celles mesurées en microscopie optique et par AFM sur les rayures réelles traitées par ALPP. Les largeurs testées sont comprises entre 1,5 et 6 μm , modulées par pas de 0,5 μm , et les profondeurs entre 200 nm et 1000 nm, modulées par pas de 100 nm. Toutes les combinaisons possibles de largeur et profondeur ont été simulées. Les rapports largeur/profondeur ont donc évolué de 1,5 à 30 avec une moyenne centrée sur 8. Pour chaque morphologie de rayure, la cartographie des surintensités générées dans le champ électrique par cette rayure a été simulée.

Cette étude paramétrique sur les dimensions des rayures a été réalisée selon les deux polarisations TE et TM du champ électrique. Nous analyserons dans la partie 3.2.3 à venir l'influence de la polarisation sur les surintensités créées par les rayures.

Pour illustrer l'influence des dimensions des rayures, la Figure 170 rassemble les cartographies obtenues en polarisation TE pour les différentes largeurs de rayure testées, la profondeur étant fixée à 500 nm. L'échelle de couleur est identique pour toutes les cartographies et les valeurs de surintensités supérieures à deux ont été affichées en blanc pour davantage de visibilité. Cette valeur maximale du facteur de surintensités a été fixée à 2 car il s'agit de la limite tolérée sur le Laser Mégajoule. Les composants en silice de fin de chaîne du Laser Mégajoule doivent résister au passage d'un faisceau laser localement jusqu'à deux fois plus intense que sa valeur moyenne.

[61] F. Shi, Y. Tian, X. Peng, and Y. Dai, "Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics," *Applied Optics* **53**(4), 598–604 (2014)

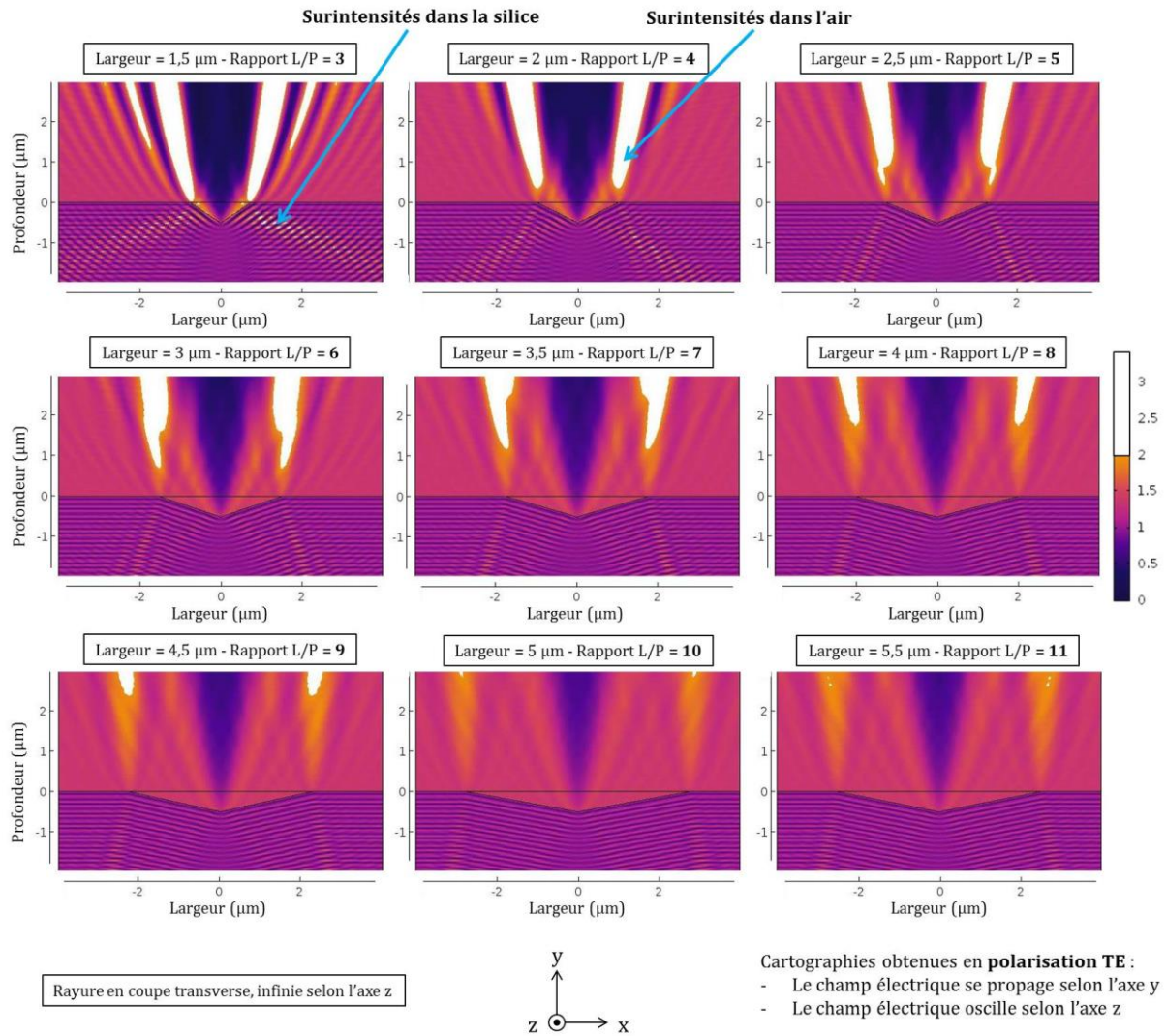


Figure 170 : Cartographies des surintensités induites dans le faisceau laser par une rayure placée en face de sortie du composant en silice en fonction de sa largeur. La profondeur de la rayure est fixée à 500 nm.

Il apparaît sur la Figure 170 que les surintensités sont essentiellement situées dans l'air, immédiatement après le passage du dioptré silice/air dans le prolongement de la rayure. Des surintensités apparaissent également dans la silice à proximité immédiate de la rayure. L'endommagement laser intervenant dans la silice, l'analyse de ces simulations se concentre sur les surintensités générées dans la silice. On observe sur la Figure 170 que leur quantité et leur intensité diminuent lorsque la largeur de la rayure augmente.

Pour évaluer l'impact des dimensions de la rayure sur les surintensités engendrées dans la silice, nous avons choisi de suivre l'évolution du maximum de surintensités dans la silice en fonction du rapport largeur/profondeur de la rayure. Comme mentionné précédemment, cette étude paramétrique sur les dimensions des rayures a été menée selon les deux polarisations TE et TM. Ainsi, la Figure 171 représente l'évolution du maximum de surintensités dans la silice en fonction du rapport des dimensions des rayures, pour les deux polarisations. Les points représentés sur cette figure correspondent à l'ensemble des combinaisons de largeur et profondeur simulées. La spécification limitant les surintensités à un facteur 2 est également indiquée.

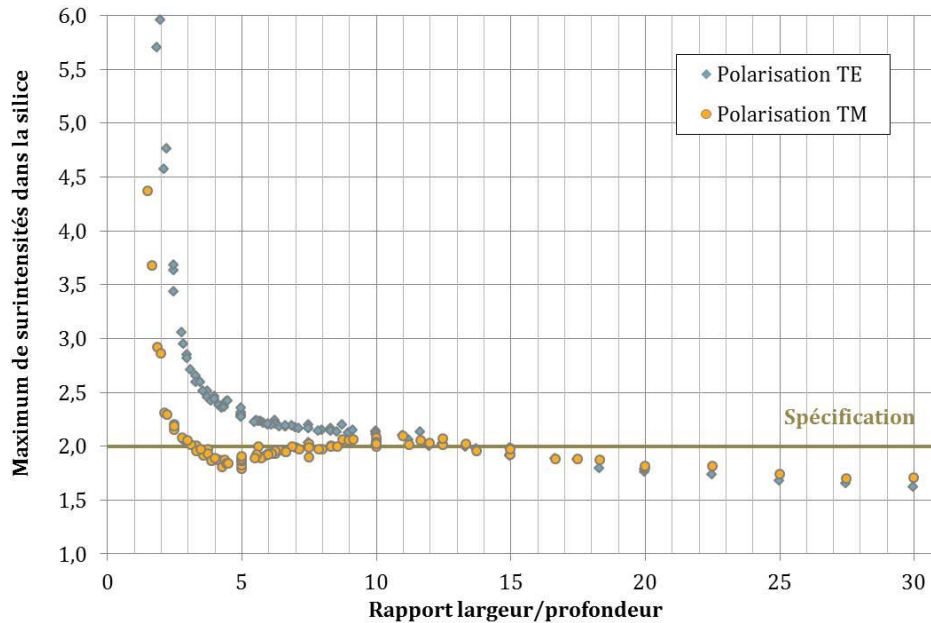


Figure 171 : Maxima de surintensités générées dans la silice par des rayures triangulaires de différentes dimensions. Pour chaque rayure, les simulations ont été menées selon une coupe transverse de la rayure (illustrée Figure 170) et pour les deux polarisations TE et TM. La polarisation TE correspond à un champ oscillant parallèlement à la rayure et la polarisation TM à une oscillation perpendiculaire à la rayure.

L'analyse de la Figure 171 est menée en deux étapes. Dans cette partie, nous analysons l'influence des dimensions des rayures puis dans la partie suivante nous traiterons de l'influence de la polarisation.

Il apparaît sur la Figure 171 que les surintensités produites dans la silice par une rayure sont réduites lorsque le rapport de ses dimensions augmente. Cette réduction est très nette lorsque le rapport largeur/profondeur varie de 1 à 5. Au-delà de cette valeur, la décroissance du maximum de surintensités est lente et progressive jusqu'à atteindre une valeur proche de 1,5 dans le cas d'un rapport largeur/profondeur de 30. Ce modèle tend vers une valeur de surintensités de 1 pour des rapports de dimensions très supérieurs à 30. Ce comportement asymptotique est cohérent car les dimensions de la rayure se rapprochent alors d'une interface silice/air plane. Enfin, on peut noter que sur ce modèle parfait, le maximum de surintensités dans la silice devient inférieur à 2 lorsque le rapport largeur/profondeur de la rayure devient supérieur à 15.

3.2.3 Influence de l'orientation de la rayure par rapport à la polarisation du faisceau

L'analyse de la Figure 171 en fonction de la polarisation du faisceau révèle que, pour des rayures dont le rapport largeur/profondeur est inférieur à 10, la polarisation TM limite la création de surintensités par rapport à la polarisation TE. Pour des rayures de plus grand rapport de forme, l'influence de la polarisation devient négligeable. Le modèle théorique utilisé pour cette étude paramétrique montre donc qu'une rayure sera moins sensible au passage du faisceau laser si celui-ci oscille perpendiculairement à l'axe de la rayure. Cette première analyse sur un modèle parfait sera complétée par une analyse similaire menée sur des profils réels de rayures.

3.2.4 Analyse critique du modèle théorique

Confrontons les résultats de ce modèle aux rayures réelles mesurées par microscopie optique et par AFM. Les caractérisations menées sur ces rayures (partie 2.1, page 186) nous ont permis de

connaître leur rapport moyen largeur/profondeur à l'issue de chacun des traitements chimiques profonds. En s'appuyant sur la Figure 171, nous avons déterminé le maximum de surintensités générées dans la silice par des rayures triangulaires théoriques présentant les mêmes rapports de dimensions. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 22 pour les deux polarisations.

	Rapport réel moyen L/P	Max. théorique de surintensités dans la silice	
		Polarisation TE	Polarisation TM
Après ALPP	8	2,2	2
Après ALPP + 2 μm	10,5	2,1	2
Après ALPP + 12 μm	16,7	1,9	1,9
Après ALPP + 30 μm	23,3	1,7	1,7

Tableau 22 : Evolution du maximum de surintensités provoquées dans la silice par des rayures triangulaires modèles de même rapport largeur/profondeur (L/P) que les rayures réelles mesurées après traitements chimiques profonds.

Les valeurs rassemblées dans le Tableau 22 mettent en évidence une légère baisse du maximum théorique de surintensités dans la silice, sous l'action des traitements chimiques profonds. Cette baisse théorique n'est cependant pas significative ni suffisante pour expliquer à elle seule la nette amélioration de la tenue au flux des rayures constatée à l'issue des traitements chimiques profonds de 12 μm .

Ce modèle théorique utilisant une rayure parfaite de forme triangulaire a montré que les surintensités induites dans la silice par les rayures diminuent lorsque celles-ci s'élargissent. Ce comportement est cohérent avec l'amélioration de tenue au flux constatée après traitement chimique. Cependant, les facteurs de surintensités calculés sur des rayures semblables aux rayures réelles diminuent trop peu pour expliquer l'amélioration de tenue au flux observée après traitement chimique profond. Pour affiner nos connaissances sur les phénomènes de diffraction mis en jeu par les rayures, nous avons simulé l'exaltation du champ électrique par des profils réels de rayure.

3.3 Simulations à partir de profils réels de rayure

Les caractérisations expérimentales par AFM ont permis d'obtenir des profils réels de rayures selon des coupes transverses mais également selon des coupes longitudinales. Ces deux types de profils réels de rayures ont été intégrés au modèle de simulation par éléments finis en deux dimensions. A partir de ces simulations, nous avons étudié la sensibilité des rayures réelles à la polarisation du faisceau ainsi que l'impact des traitements chimiques profonds.

3.3.1 Sensibilité des rayures réelles à la polarisation du faisceau

Cette étude sur l'influence de la polarisation sur des rayures réelles est menée sur des profils de rayures obtenus après traitement chimique léger ALPP. Aucun traitement chimique profond n'a été mené sur les rayures présentées dans cette partie. Les cartographies des surintensités obtenues après traitement chimique profond seront présentées dans la partie 3.3.2.

La Figure 172 ci-après présente les modulations induites dans la propagation du champ électrique par une rayure réelle, selon une coupe transverse, en fonction de la polarisation du faisceau. Le maximum des surintensités générées dans la silice est indiqué en blanc.

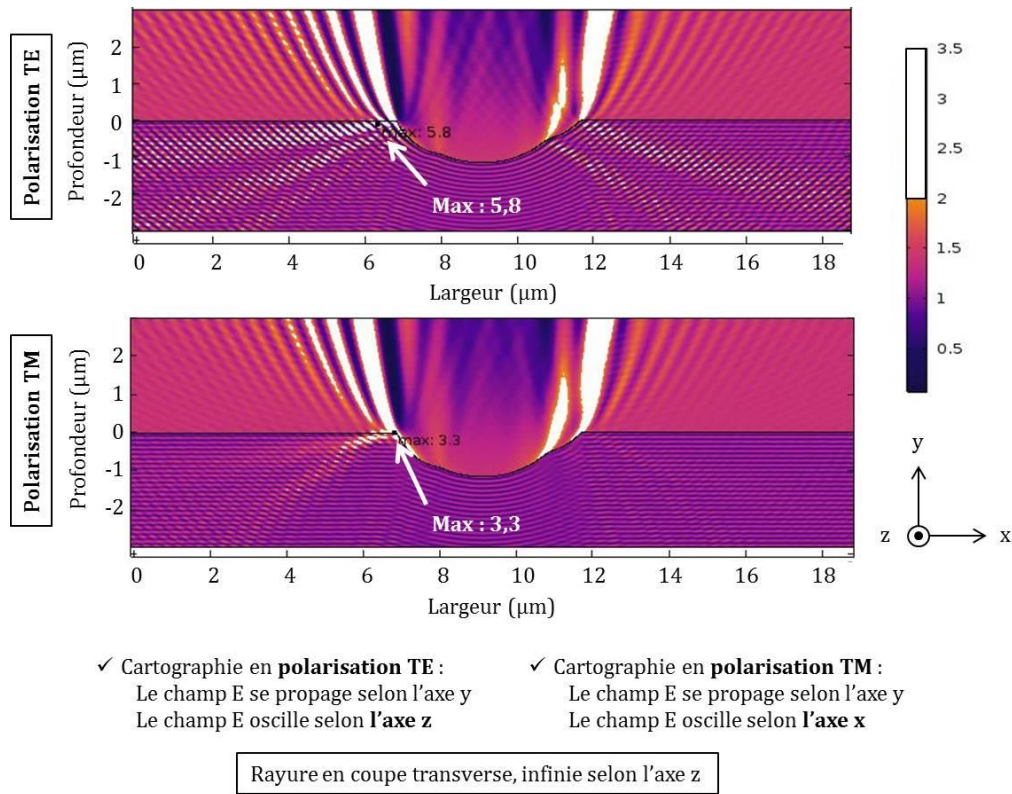


Figure 172 : Cartographies des surintensités provoquées par une rayure réelle avant traitement chimique profond. Cartographies réalisées selon une coupe transverse de la rayure et dans les deux polarisations.

Les cartographies de la Figure 172 montrent que le maximum de surintensités générées dans la silice, par une rayure en coupe transverse, est supérieur dans le cas d'une polarisation TE par rapport à une polarisation TM. On notera également que le bord de la rayure, pas à tout à fait régulier, perturbe la propagation du champ électrique ce qui induit une cartographie de surintensités caractéristique à chaque rayure.

La Figure 173 présente les modulations induites dans la propagation du champ électrique par le fond d'une rayure réelle. Ces profils sont obtenus par une coupe longitudinale de la rayure, telle que présentée sur la Figure 161 (page 192). L'analyse est menée selon les deux polarisations. Dans le cas d'une coupe longitudinale (comme présenté sur Figure 173), la polarisation TE correspond alors à une oscillation du champ électrique selon l'axe x de notre modèle en deux dimensions et la polarisation TM correspond à une oscillation selon l'axe z. Le maximum des surintensités générées dans la silice est indiqué en blanc.

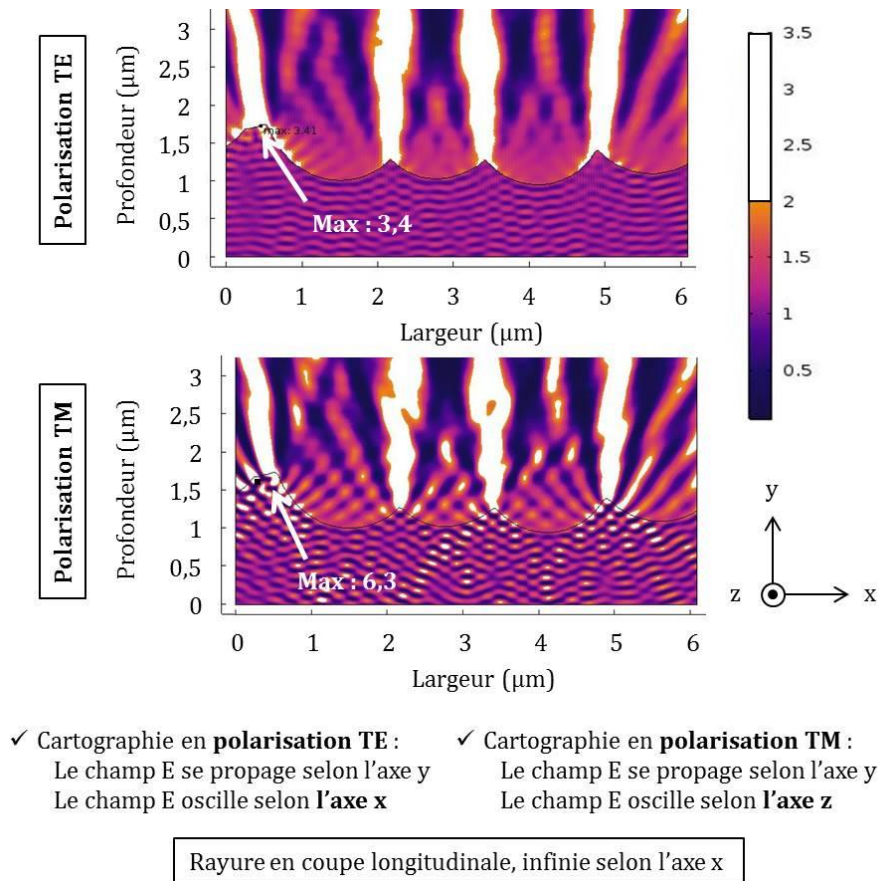


Figure 173: Cartographies des surintensités provoquées par le fond d'une rayure réelle avant traitement chimique profond. Cartographies réalisées selon une coupe longitudinale de la rayure et dans les deux polarisations.

Les cartographies de la Figure 173 obtenues selon une coupe longitudinale de la rayure, révèlent que les irrégularités du fond des rayures sont également source de fortes perturbations dans la propagation du faisceau et génèrent des surintensités importantes dans la silice. Selon cette coupe, les surintensités sont supérieures dans le cas d'une polarisation TM.

Ainsi, lorsque le faisceau est parallèle à la rayure (polarisation TE) les surintensités sont provoquées préférentiellement par les bords de la rayure, qui forment un angle plus ou moins fermé avec la surface et qui ne sont pas tout à fait réguliers. En polarisation TM, lorsque le faisceau oscille perpendiculairement à la rayure, les surintensités sont induites par les effets de pointe liés au fond accidenté des rayures. Finalement, en considérant toutes les dimensions d'une rayure réelle et la complexité de sa morphologie, il apparaît qu'aucune orientation spécifique de la rayure par rapport à la polarisation du champ ne permet de limiter les surintensités induites dans la silice.

3.3.2 Impact des traitements chimiques profonds

Les caractérisations AFM ont été menées avant et après traitement chimique profond sur une même zone. En intégrant ces profils au modèle de simulation en deux dimensions, il est possible de mettre en évidence l'effet des traitements chimiques profonds.

La Figure 174 correspond aux cartographies du champ électrique au passage des profils réels d'une même rayure, avant et après traitement chimique de 30 μm . Ces profils ont été obtenus

selon une coupe transverse de la rayure. Les simulations ont donc été menées en polarisation TE pour se placer dans le cas le plus défavorable.

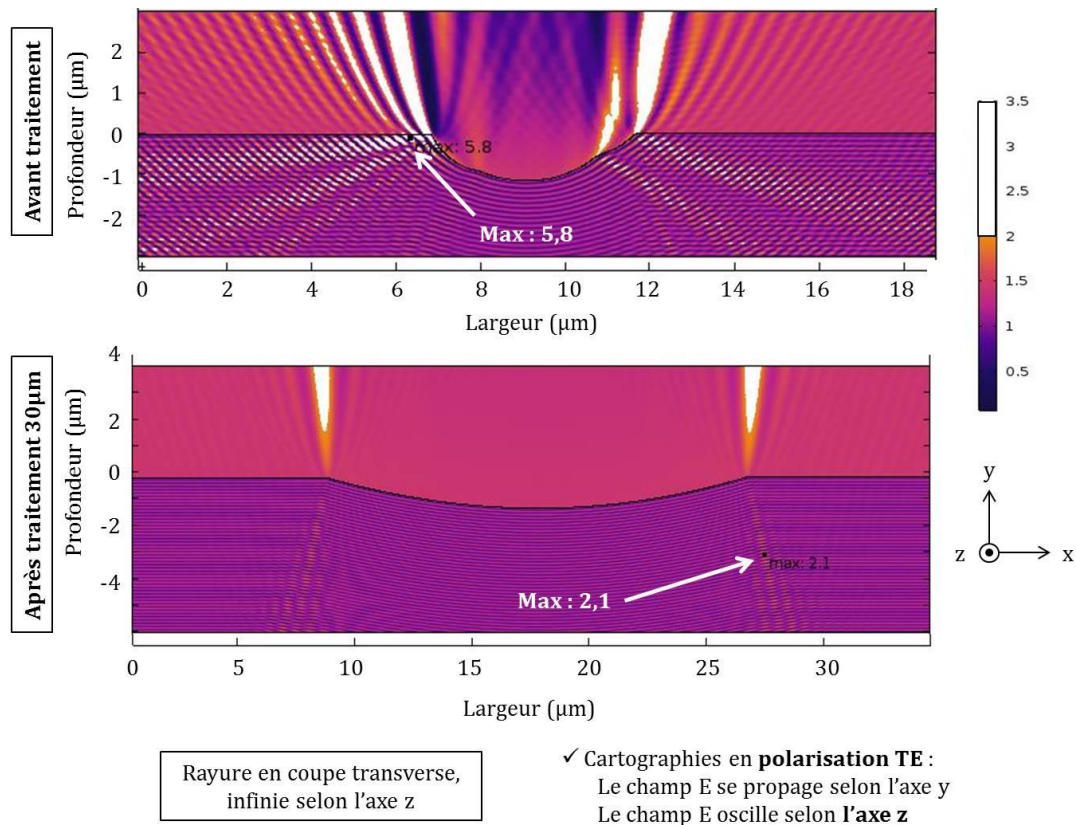


Figure 174 : Cartographies des surintensités provoquées par les profils réels d'une rayure, avant et après traitement chimique de 30 µm. Cartographies obtenues en polarisation TE.

Les cartographies de la Figure 174 confirment que le maximum de surintensités créées dans la silice par une rayure est réduit lorsque la largeur de la rayure augmente. Le traitement chimique de 30 µm pris en exemple, a élargi la rayure de 13 µm, augmentant son rapport largeur/profondeur de 4 à 15. Le maximum de surintensités est alors diminué de 5,8 à 2,1 par ce traitement chimique.

Ces valeurs de maximum de surintensités simulées sur des profils réels peuvent être comparées aux valeurs théoriques obtenues avec des rayures triangulaires de même rapport largeur/profondeur. Ainsi, selon la Figure 171, les maxima théoriques pour cette rayure sont respectivement de 2,5 et 2, avant et après traitement chimique profond de 30 µm. La valeur réelle avant traitement chimique est amplifiée par les quelques irrégularités des bords et les effets de pointe induits par celles-ci. Cependant, après traitement chimique de 30 µm, le profil de la rayure apparaît plus régulier et plus lisse. Il correspond ainsi davantage au profil triangulaire théorique et la valeur de maximum sur le profil réel est alors cohérente avec la valeur théorique.

Comme l'illustre la Figure 161 (page 192), le profil du fond de la rayure (coupe longitudinale) à l'issue du traitement chimique de 30 µm est presque plat. Ainsi, à l'image des cartographies de la Figure 174, les modulations induites par le fond des rayures après traitement chimique profond de 30 µm sont très significativement réduites.

Finalement, l'augmentation du rapport largeur/profondeur et la suppression des irrégularités au fond des rayures, conséquences du traitement chimique, participent conjointement à la

réduction des surintensités induites dans la silice par les rayures. Ainsi, les rayures traitées chimiquement perturbent moins le passage du faisceau laser et provoquent peu de surintensités dans la silice. Cette diminution des surintensités explique probablement l'amélioration de tenue au flux des rayures observée expérimentalement après traitement chimique profond.

3.4 Simulations en trois dimensions

La présence d'irrégularités selon les deux coupes transverse et longitudinale d'une rayure nous a conduits à élaborer un modèle de simulation en trois dimensions. Les profils de rayure réalisés à l'AFM n'ont pas pu être directement utilisés comme objet pour ce modèle en 3D car la morphologie extrêmement complexe alourdissait fortement le calcul. Nous avons donc créé un modèle de rayure en trois dimensions à partir de sphères parfaites. L'objet final de la simulation en 3D est présenté sur la Figure 175. La partie représentée en violet correspond à la silice. La couche d'air en sortie du composant est fine pour limiter le temps de calcul et les bords ainsi que le dessus de l'objet sont recouverts de couches parfaitement absorbantes (PML) pour éviter des réflexions parasites. Le champ électrique se propage selon l'axe z et oscille selon l'axe y, parallèlement à la rayure (polarisation TE). Il est important de souligner que la dénomination des axes sur le modèle en 3D ne correspond pas à celle utilisée sur le modèle 2D. Les dimensions caractéristiques de la rayure modèle en 3D ont été réduites pour limiter le temps de calcul. Le rapport largeur/profondeur de cette rayure est de 2,6.

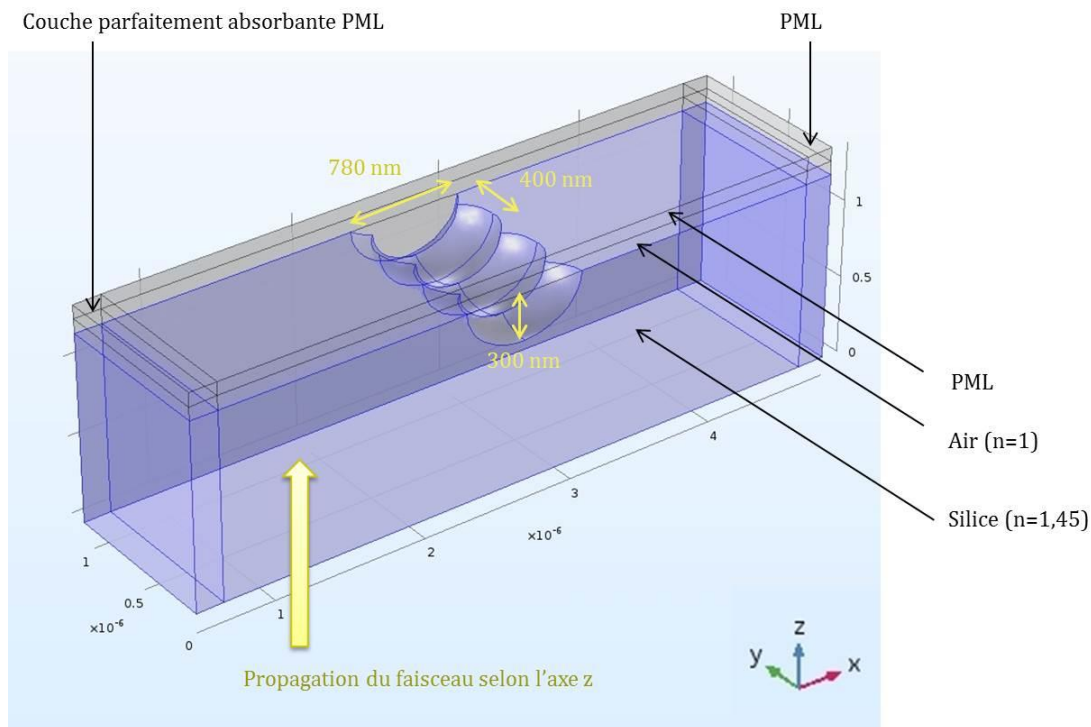


Figure 175 : Modèle géométrique utilisé pour simuler en trois dimensions les perturbations induites par une rayure sur la propagation du faisceau laser. Ce dernier se propage selon l'axe z et oscille parallèlement à la rayure selon l'axe y.

A partir de ce modèle de rayure, nous avons simulé en trois dimensions les perturbations induites dans le faisceau par une rayure. La Figure 176 présente quatre cartographies en coupe des surintensités du champ électrique à proximité de la rayure.

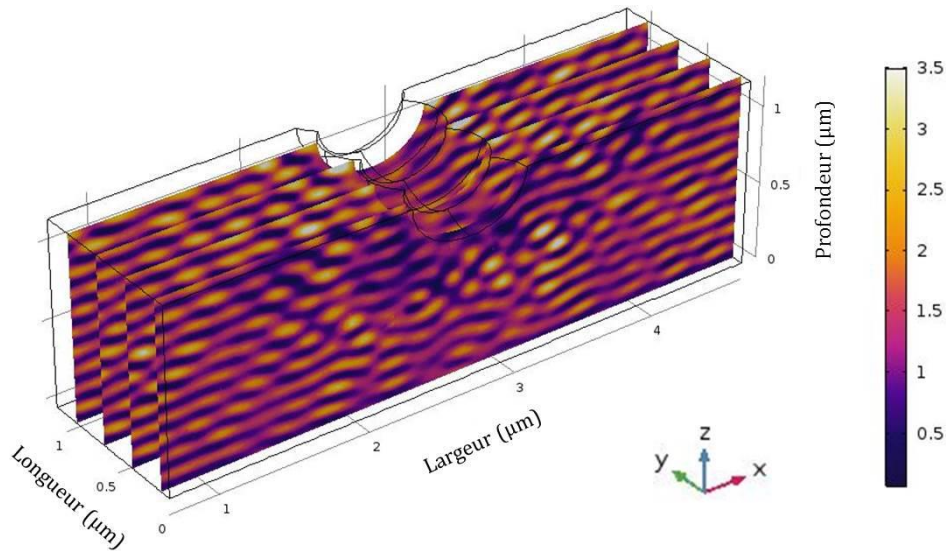


Figure 176 : Surintensités dans le champ électrique induites au niveau de la silice par une rayure modèle en 3D. Le champ se propage selon l'axe z et oscille parallèlement à la rayure selon l'axe y.

Le résultat de cette simulation en trois dimensions (Figure 176) révèle de nombreuses interactions entre les différentes ondes diffractées par la rayure. Les petites dimensions attribuées à la rayure modèle provoquent de fortes surintensités, très souvent supérieures à un facteur 2.

Cette simulation en trois dimensions illustre l'impact réel et complet d'une rayure de morphologie complexe sur la propagation du champ électrique cependant, le manque de ressources de calcul ne nous a pas permis de multiplier ce type de simulation. Ainsi, les analyses de l'influence des dimensions des rayures et de leur sensibilité à la polarisation n'ont pas pu être menées en trois dimensions.

3.5 Conclusion sur les simulations de l'exaltation du champ électrique par les rayures

Les rayures présentes sur la face de sortie des composants optiques perturbent la propagation du faisceau laser et induisent des surintensités locales dans la silice qui favorisent l'endommagement laser. Au cours de cette partie 3, nous avons simulé par éléments finis les perturbations induites par les rayures sur la propagation du faisceau laser. L'objectif était de lier la morphologie des rayures aux surintensités qu'elles génèrent et d'apporter des éléments permettant d'expliquer l'amélioration de leur tenue au flux par les traitements chimiques profonds.

Dans un premier temps, les simulations ont été menées en deux dimensions, selon une coupe transverse d'une rayure modèle de forme triangulaire. Plusieurs combinaisons de largeur et profondeur ont été testées ce qui a permis d'évaluer l'évolution du maximum de surintensités induites dans la silice par une rayure en fonction de son rapport de forme largeur/profondeur. Cette étude paramétrique sur les dimensions des rayures a été menée selon les deux polarisations TE et TM. En polarisation TE, la rayure est orientée parallèlement au faisceau alors qu'en polarisation TM, la rayure est orientée perpendiculairement à celui-ci. Ces analyses sur le modèle théorique ont montré que le maximum de surintensités générées dans la silice par une rayure diminue lorsque son rapport largeur/profondeur augmente. Cette étude théorique a

également révélé que la polarisation TE induit systématiquement de plus fortes surintensités que la polarisation TM.

Des simulations ont ensuite été menées sur des profils réels de rayures, selon des coupes transverses mais également selon des coupes longitudinales qui illustrent le profil du fond des rayures. Ces profils ont tous été extraits des caractérisations menées par AFM, avant et après traitement chimique profond. Ces simulations, menées également selon les deux polarisations TE et TM, ont montré que les effets de pointe provoqués par les bords irréguliers des rayures sont davantage marqués lorsque le champ est en polarisation TE alors que les irrégularités du fond des rayures sont plus sensibles à une polarisation TM. Ainsi, sur des profils réels de rayures, aucune orientation particulière de la rayure par rapport à la polarisation ne permet de limiter les surintensités. La comparaison des cartographies obtenues à partir des profils réels d'une même rayure, avant et après traitement chimique profond de 30 μm , a confirmé que l'élargissement des rayures par traitement chimique limite les surintensités induites dans la silice. En lissant également les irrégularités du fond des rayures, le traitement chimique profond diminue nettement les surintensités induites dans la silice par celles-ci. Ces deux effets conjoints sont probablement les raisons de l'amélioration de la tenue au flux des rayures après traitement chimique profond.

Des simulations en trois dimensions sur un modèle théorique de rayure ont également été effectuées. Ces simulations ont permis d'illustrer les perturbations tridimensionnelles induites dans le faisceau par une rayure, mais n'ont pas apporté d'éléments supplémentaires par rapport aux calculs en deux dimensions pour expliquer l'amélioration de la tenue au flux des rayures par le traitement chimique.

4 Conclusion du chapitre V

Actuellement, les composants optiques du Laser Mégajoule sont polis puis traités chimiquement selon le protocole appelé ALPP qui consiste à éroder la surface des composants en silice sur 2 μm . Nous avons montré, respectivement dans le chapitre II et le chapitre III, que ce traitement chimique permet de supprimer la pollution inorganique apportée par le polissage ainsi que les défauts structuraux piégés dans les rayures. Ces deux suppressions conjointes améliorent la tenue au flux des composants et celle des rayures cependant, ces dernières restent sensibles à l'endommagement laser en deçà des spécifications requises de 14 J/cm² dans l'UV.

Pour améliorer davantage la tenue au flux des composants optiques, et plus particulièrement celle des rayures, des essais de traitement chimique ont été menés en augmentant l'épaisseur érodée. On parle alors de traitement chimique profond, en opposition au traitement chimique léger de référence (ALPP). Ce traitement chimique profond ne doit pas dégrader la qualité de surface, les propriétés optiques ni la tenue au flux de la surface de silice tout en augmentant la tenue au flux des rayures. L'étude des traitements chimiques profonds et de leurs impacts sur les rayures est détaillée dans ce chapitre V.

Les résultats des tests de tenue au flux menés sur des rayures ont montré une nette amélioration de leur résistance au flux laser à l'issue d'un traitement chimique profond de 12 μm . Ce dernier a permis de passiver les rayures en augmentant leur tenue au flux à hauteur de celle du substrat de silice. Malheureusement, la présence de trous en surface des échantillons traités

chimiquement au LETI a biaisé les résultats de tenue au flux des rayures sur ces échantillons. Ainsi, il n'a pas été possible d'évaluer totalement l'influence de l'épaisseur érodée ni de la solution chimique sur la tenue au flux des rayures.

Pour expliquer l'amélioration de tenue au flux des rayures après un traitement profond, nous avons, dans un premier temps, analysé l'évolution de la morphologie des rayures au cours de ce traitement. Des simulations par éléments finis de l'exaltation du champ électrique par les rayures ont ensuite été menées. L'objectif était de lier la morphologie des rayures aux surintensités qu'elles créent dans la silice.

Les caractérisations de la morphologie des rayures à l'AFM ont révélé que la profondeur des rayures reste constante au cours des traitements chimiques. Elles ont également mis en évidence de nombreuses irrégularités dans le fond des rayures, mais celles-ci sont lissées grâce aux traitements chimiques profonds. Les observations au microscope optique ont montré que l'élargissement des rayures sous l'action du traitement chimique est proportionnel à l'épaisseur érodée. Un modèle théorique a été développé pour prédire l'élargissement d'une rayure. Ce modèle a démontré que celui-ci est proportionnel à l'épaisseur érodée et qu'il est également lié au rapport initial largeur/profondeur de la rayure. Finalement, les largeurs théoriques des rayures après traitement chimique, calculées avec ce modèle, se sont révélées cohérentes avec les largeurs réelles mesurées expérimentalement, ce qui appuie la validité du modèle développé.

La suite de ce chapitre a été consacrée à des simulations par éléments finis de la propagation du faisceau laser à travers des rayures. Par des simulations sur un modèle parfait de rayure triangulaire, nous avons montré que les modulations induites dans la silice par une rayure diminuent lorsque son rapport largeur/profondeur augmente. Des simulations réalisées sur des profils réels de rayures ont mis en évidence un renforcement des surintensités dans la silice causé par les irrégularités des bords et du fond des rayures. L'analyse de l'influence de l'orientation de la rayure par rapport à la polarisation du faisceau, n'a pas révélé d'orientation particulière de la rayure qui permette de limiter les surintensités. Finalement, une simulation menée à partir du profil d'une rayure traitée chimiquement sur 30 μm confirme qu'une rayure traitée chimiquement n'induit plus de fortes surintensités (> 2) dans la silice.

Pour conclure, l'augmentation du rapport largeur/profondeur et la suppression des irrégularités au fond des rayures, conséquences du traitement chimique, participent conjointement à la réduction des surintensités provoquées dans la silice par les rayures. Ainsi, les rayures traitées chimiquement perturbent moins le passage du faisceau laser et provoquent peu de surintensités. Cette diminution des surintensités explique probablement l'amélioration de tenue au flux des rayures observée expérimentalement après traitement chimique profond de 12 μm .

Conclusion générale et perspectives

Sur une installation de laser de puissance telle que le LMJ, la capacité des composants optiques à résister à l'endommagement laser est le point essentiel qui conditionne leur durée de vie. Or l'augmentation de l'énergie des tirs impose de résister à des fluences toujours plus élevées. L'un des enjeux des années à venir est donc de produire des composants optiques de plus en plus performants. C'est dans ce contexte que se sont inscrits les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

Les recherches des dernières décennies sur les procédés de surfacage de la silice ont permis de limiter la présence de dommages en surface des composants. Elles ont abouti à l'ajout d'une étape après le polissage : le traitement chimique. Il consiste à éroder la surface de silice par l'action d'une solution chimique et son but est de supprimer les précurseurs d'endommagement pour améliorer la tenue au flux laser des composants. Le traitement chimique mis en œuvre depuis peu sur les composants de fin de chaîne du LMJ consiste à éroder la surface sur environ $2\text{ }\mu\text{m}$ à l'aide d'une solution chimique à base d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide nitrique (HNO_3). Ce traitement est appelé *Acidage Léger Post Poli* (ALPP). Mes travaux de thèse ont débuté sur la base de ce traitement chimique léger et avaient pour objectif d'améliorer encore davantage la résistance au flux laser des composants en poursuivant les études sur cette étape de fabrication.

(a) Caractérisation de la pollution inorganique induite en surface par polissage

La première partie de mes actions fut consacrée à la caractérisation de la pollution induite par polissage. En effet, il était indispensable de connaître avec certitude la profondeur de pénétration, la concentration et la localisation des polluants pour s'assurer de la capacité du traitement chimique léger à les supprimer. La complémentarité des résultats issus de plusieurs techniques de caractérisation a permis d'affirmer que la pollution inorganique en fer et en oxyde cérium est homogène sur la surface polie et que ces éléments pénètrent respectivement sur 30 et 50 nm. La concentration du cérium a été estimée à 1200 ppm ; celle du fer est restée systématiquement en deçà des limites de détection des techniques utilisées. Cette étude s'est révélée particulièrement riche d'enseignement sur la répartition de la pollution au niveau des rayures et des chanfreins. En effet, nous avons mis en évidence une surconcentration en fer et en cérium piégée dans les rayures et au niveau des chanfreins dépolis des composants. Les polluants y pénètrent également sur des profondeurs pouvant atteindre $1\text{ }\mu\text{m}$. Ces conclusions expliquent la faible tenue au flux laser des rayures et démontrent que la technique d'analyse par ICP-OES, utilisée historiquement par le CEA pour mesurer cette pollution, n'est pas adaptée. En effet, cette technique prend en compte une partie des chanfreins ce qui augmente

systématiquement la profondeur de pénétration et les concentrations mesurées. Le SIMS s'est avéré être la technique la plus adaptée pour ce type d'analyse. Finalement, cette étude s'est conclue par la recherche de pollution après un traitement chimique léger. Ces mesures ont montré que celui-ci est effectivement suffisant pour supprimer la pollution induite par polissage en surface, mais également celle piégée dans les rayures.

(b) Mise en place d'une démarche expérimentale pour l'étude des traitements chimiques profonds

Les essais menés sur de grands composants traités par ALPP avaient montré une augmentation significative de la tenue au flux de la surface cependant, les rares rayures restaient des zones fragiles qui s'endommageaient à plus faible densité d'énergie. Sur la base des résultats exposés dans la littérature, des essais de traitement chimique profond ont été menés. Le principe est le même que pour le traitement chimique léger mais les épaisseurs érodées peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres. L'augmentation de l'épaisseur érodée agit notamment sur la morphologie des rayures et a pour objectif d'améliorer leur tenue au flux. Toutefois, l'érosion importante de la surface de silice ne doit pas dégrader la planéité, la rugosité ou la tenue au flux du composant. Les études sur les traitements chimiques profonds menées au cours de cette thèse, ce sont alors divisées selon deux axes : l'un consacré aux rayures et le second à la surface de silice. Pour évaluer l'influence des paramètres du traitement chimique sur les performances des composants optiques, nous avons réalisé les traitements en faisant varier :

- la solution chimique : avec l'utilisation de deux mélanges à base d'HF et d'HNO₃, l'un dilué et l'autre concentré, et d'une solution basique de KOH,
- le système de mise en contact de la solution : avec l'utilisation d'un système par trempage et d'un autre par capillarité,
- l'épaisseur érodée : en réalisant des traitements chimiques de 2 µm, 12 µm ou 30 µm.

(c) Impacts des traitements chimiques profonds sur la surface de silice

Pour l'étude de l'impact des traitements chimiques profonds sur la surface de silice, les multiples traitements chimiques ont été réalisés sur des échantillons de 100 x 100 mm² découpés dans un grand composant optique du LMJ. Les caractérisations menées avant et après les traitements chimiques sur ces échantillons ont montré que l'utilisation d'une solution chimique concentrée en acide fluorhydrique dégrade fortement l'état de surface, la planéité et la rugosité du composant. Avec une solution diluée, la vitesse d'érosion étant réduite, les dégradations induites par les traitements ont pu être limitées. Néanmoins, quelle que soit la concentration du mélange, l'utilisation d'une solution à base d'HF et d'HNO₃ a laissé apparaître une multitude de trous de taille micrométrique en surface des composants. L'apparition de ces défauts est rédhibitoire pour envisager une mise en œuvre industrielle d'un tel traitement. A l'inverse, les traitements chimiques profonds réalisés avec la solution basique de KOH ont assuré la conservation de la qualité de surface et de la quasi totalité des propriétés de rugosité et de planéité. Seuls des défauts de dimensions caractéristiques compris dans la bande de périodes spatiales [10 ;1] mm ont été induits par ces traitements basiques. Les tests de tenue au flux laser réalisés sur ces échantillons ont abouti à de nombreuses conclusions. Dans un premier temps, les essais réalisés sur le banc MELBA ont montré que la tenue au flux laser de la surface de silice après traitement

chimique est indépendante de la durée d'impulsion. Ce premier résultat a permis de valider l'utilisation du banc ELAN, dont l'impulsion est fixée à 7 ns, pour évaluer les performances de tenue au flux des composants du LMJ, dont la durée d'impulsion est de 3 ns. Les résultats de tenue au flux obtenus sur le banc ELAN ont permis de comparer les performances des différents traitements chimiques. De ces tests, nous avons conclu que le traitement chimique profond ne dégrade pas la tenue au flux de la surface de silice si la profondeur érodée est limitée à une dizaine de micromètres et ce quels que soient la solution chimique ou le système utilisés. Par contre, les traitements chimiques de 30 μm ont révélé une légère dégradation de la tenue au flux de la surface de silice. Finalement, en considérant l'ensemble des résultats de cette étude, l'utilisation d'un système par trempage avec agitation dans une solution de KOH, apparaît comme la méthode la plus adaptée à la réalisation de traitements chimiques profonds. En effet, combinée à une érosion limitée à une dizaine de micromètres, c'est le seul protocole qui permette de conserver la qualité de surface et la tenue au flux de la surface de silice. Les propriétés optiques sont quant à elles dégradées uniquement dans la bande de périodes spatiales de défaut [10 ;1] mm.

(d) Impacts des traitements chimiques profonds sur les rayures

Le deuxième axe de notre étude sur l'impact des traitements chimiques profonds s'est focalisé sur les rayures. Pour réaliser cette étude, des échantillons ont été rayés volontairement. Pour cela, un protocole de création de rayures représentatives de celles parfois présentes sur les composants du LMJ a été mis au point. Les échantillons ont ensuite été traités chimiquement selon plusieurs jeux de paramètres pour évaluer la capacité de chacun à améliorer la tenue au flux des rayures. Or les résultats de tenue au flux des rayures se sont avérés très disparates car les échantillons traités avec les mélanges d' HF/HNO_3 présentaient des trous millimétriques en surface. Ces défauts, semblables à ceux observés sur les échantillons de surface vierge traités avec les mêmes solutions, ont perturbé la propagation du faisceau lors des tests de tenue au flux et ont donc biaisé les résultats. C'est ainsi que les résultats de l'étude paramétrique complète de la tenue au flux des rayures n'ont pu être que partiellement exploités. Malgré cela, les échantillons restant, tous traités sur 12 μm , nous ont permis de conclure que les traitements chimiques profonds de 12 μm augmentent la tenue au flux des rayures à hauteur de celle de la surface. Cette amélioration de la tenue au flux des rayures par traitement chimique profond a été corrélée à une modification de leur morphologie grâce à des caractérisations menées avant et après traitement et à des simulations par éléments finis. Dans un premier temps, nous avons montré que les traitements élargissent les rayures mais ne modifient pas leur profondeur ; ils augmentent ainsi leur rapport largeur/profondeur. Ces observations expérimentales ont été complétées par une étude théorique de l'élargissement des rayures qui conclut que celui-ci dépend de l'épaisseur érodée mais également du rapport initial de ses dimensions largeur/profondeur. Pour une même épaisseur érodée, une rayure s'élargira d'autant plus vite que son rapport de forme sera faible. Cette notion de rapport de forme s'est avérée essentielle à la compréhension des phénomènes d'endommagement des rayures. En effet, dans un deuxième temps, nous avons simulé les surintensités locales engendrées dans la silice par une rayure, en fonction de son rapport de forme. Ces simulations ont montré que les surintensités sont minimisées lorsque le rapport de forme d'une rayure augmente. En définitive, l'élargissement

des rayures par traitement chimique réduit nettement les surintensités générées dans la silice ce qui explique l'amélioration de la tenue au flux des rayures après traitement chimique profond.

(e) Mise en perspective d'une industrialisation du traitement chimique profond

Les résultats obtenus avec la solution basique de KOH, à la fois sur les rayures et la surface de silice, sont encourageants. En effet, l'utilisation d'une solution de KOH en mode trempage pour éroder une dizaine de micromètres, permet de passiver les rayures sans dégrader la tenue au flux de la surface de silice, tout en conservant la quasi-totalité des propriétés optiques. Par la mise en place d'un tel traitement, la résistance au flux laser des composants optiques de fin de chaîne du LMJ pourrait donc être améliorée. De plus, il est important de mentionner que l'utilisation d'une solution basique de KOH est moins dangereuse qu'une solution à base d'acide fluorhydrique. Fort de l'ensemble de ces résultats et dans la perspective d'une industrialisation du procédé de traitement chimique profond à base de KOH, un brevet a été déposé [118].

Pour valider entièrement ce protocole, la conception d'un prototype de traitement chimique à l'échelle 1 est en cours. Il permettra de réaliser des essais sur des composants optiques de grande taille destinés au Laser Mégajoule. Les épaisseurs érodées seront comprises entre 2 μm et 12 μm pour affiner la recherche d'une épaisseur optimale à éroder. En effet, nous avons montré dans ce manuscrit qu'éroder 12 μm en surface était suffisant pour passiver les rayures (cf. chapitre V) mais il serait intéressant de limiter au maximum cette épaisseur érodée pour prévenir les dégradations de l'état de surface et des propriétés optiques (cf. chapitre IV). Les essais sur de grands composants permettront également d'analyser quantitativement la dégradation de planéité et de mesurer de très faibles densités de dommages lors des tests de tenue au flux à des fluences inférieures à 14 J/cm².

Au cours de ces nouveaux essais, il serait également intéressant d'analyser l'impact d'une rayure traitée chimiquement sur les composants optiques situés en aval sur la chaîne laser. En effet, les surintensités générées par la rayure dans la silice ont été réduites par le traitement chimique profond, mais il est possible que la rayure perturbe la propagation du faisceau sur des longues distances et provoque ainsi des surintensités et donc de l'endommagement sur les composants optiques suivants.

[118] P. Belleville, S. Lambert, M. Pfiffer, and P. Cormont, "Procédé pour améliorer la tenue au flux laser d'un composant optique," Brevet français n°1658944 (2016)

Références du manuscrit

- [1] Publication CEA-DAM, "Les 20 ans du programme Simulation : histoire d'un succès !" (2016)
- [2] http://www-lmj.cea.fr/fr/programme_simulation/tera.htm
- [3] http://www-lmj.cea.fr/fr/programme_simulation/popup/1_photo_airix.htm
- [4] <https://lasers.llnl.gov/2010>
- [5] Publication CEA-DAM, "Le Laser Mégajoule" (2015)
- [6] J. Fournier, "Etude spectroscopique de micro-fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV", *Université de Bordeaux*, Thèse soutenue en 2011.
- [7] P. Huang *et al.*, "Direct imaging of two dimensional silica glass on graphene", *Nano Letters* **12**, 1081–1086 (2012)
- [8] A. Schindler *et al.*, "Ion beam and plasma jet etching for optical component fabrication," *Lithographic and Micromachining Techniques for Optical Component Fabrication. Proc. of SPIE* **4440**, 217–227 (2001)
- [9] N. Savvides, "Surface microroughness of ion-beam etched optical surfaces," *Journal of Applied Physics* **97**, 053517 (2005)
- [10] D. Flamm, T. Hänsel, A. Schindler, A. Nickel, and H.-J. Thomas, "Reactive ion beam etching: a fabrication process for the figuring of precision aspheric optical surfaces in fused silica," *Optical Fabrication and Testing. Proc. of SPIE* **3739**, 167–175 (1999)
- [11] L. Sun *et al.*, "Reaction ion etching process for improving laser damage resistance of fused silica optical surface," *Optics Express* **24**(1), 243185 (2016)
- [12] D. Golini, W. Kordonski, P. Dumas, and S. Hogan, "Magnetorheological finishing (MRF) in commercial precision optics manufacturing," *Optical Manufacturing and Testing III. Proc. of SPIE* **3782**, 80–91 (1999)
- [13] R. Catrin, J. Neauport, D. Taroux, P. Cormont, C. Maunier and S. Lambert, "Magnetorheological finishing for removing surface and subsurface defects of fused silica optics," *Optical Engineering* **53**(9), 092010 (2014)
- [14] Norme ISO 10110-7. "Optique et photonique - Indications sur les dessins pour éléments et systèmes optiques. Partie 7 : Tolérances d'imperfection de surface" (2008)
- [15] C. W. Carr, M. J. Matthews, J. D. Bude, and M. L. Spaeth, "The effect of laser pulse duration on laser-induced damage in KDP and SiO₂," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2006. Proc. of SPIE* **6403**, 64030K (2007)
- [16] R. Diaz, "Métrologie de l'endommagement laser des composants optiques en silice en régime nanoseconde," *Université d'Aix-Marseille*. Thèse soutenue en 2015.
- [17] J. Neauport, "Procédés de fabrication optiques pour composants lasers de puissance." *Université de Bordeaux*. Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2010.
- [18] Norme ISO 14644-1. "Salles propres et environnements maîtrisés apparentés. Partie 1 : Classification de la propreté de l'air" (1999)
- [19] S. Palmier, "Etude de la pollution particulière d'une chaîne laser de puissance," *Université de Bordeaux*. Thèse soutenue en 2007.
- [20] K. Bien-Aimé, "Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser Mégajoule," *Université de Bordeaux*. Thèse soutenue en 2009.
- [21] C. Gingreau, "Effets du vide sur les performances des optiques traitées sol-gel," *CEA CESTA*. Post Doctorat de 2015 à 2017.
- [22] X. Ling, Y. Zhao, D. Li, S. Li, M. Zhou, J. Shao, and Z. Fan, "Impact of organic contamination on the laser induced damage in vacuum," *Applied Surface Science* **225**, 9255–9258 (2009)
- [23] L. Yang *et al.*, "Influence of outgassing organic contamination on the transmittance and laser-induced damage of SiO₂ sol-gel antireflection film," *Optical Engineering* **54**(12), 126101 (2015)

- [24] D. Liao, X. Chen, C. Tang, R. Xie, and Z. Zhang, "Characteristics of hydrolyzed layer and contamination on fused silica induced during polishing," *Ceramics International* **40**, 4479–4483 (2014)
- [25] T. Suratwala *et al.*, "Chemistry and formation of the Beilby layer during polishing of fused silica glass," *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2395–2402 (2015)
- [26] Z. Wang, L. Wang, W. Peng, Y. Cao, J. Yang, L. Tang, and S. Li, "Origin and distribution of redeposition layer in polished fused silica," *Optical Engineering* **54**(8), 085102 (2015)
- [27] S. G. Beilby, "Aggregation and flow of solids" (Macmillan, 1921)
- [28] J. A. Trogolo and K. Rajan, "Near surface modification of silica structure induced by chemical/mechanical polishing," *Journal of Materials Science* **29**, 4554–4558 (1994)
- [29] F. Y. Genin, K. Michlitsch, J. Furr, M. R. Kozlowski, and P. A. Krulevitch, "Laser-induced damage of fused silica at 355 and 1064 nm initiated at aluminum contamination particles on the surface," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 1996. Proc. of SPIE* **2966**, 126–138 (1997)
- [30] J. Neauport, P. Cormont, L. Lamaignere, C. Ambard, F. Pilon, and H. Bercegol, "Concerning the impact of polishing induced contamination of fused silica optics on the laser-induced damage density at 351 nm," *Optics Communications* **281**, 3802–3805 (2008)
- [31] X. Gao, G. Feng, L. Zhai, and Z. Shouhuan, "Effect of subsurface impurities of fused silica on laser-induced damage probability," *Optical Engineering* **53**(2), 026101 (2014)
- [32] M. Kozlowski, J. Carr, I. Hutcheon, R. Torres, L. Sheehan, D. Camp and M. Yan, "Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces," *Laser-Induced damage in optical materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 365–375 (1998)
- [33] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, and J. C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm," *Optics Express* **13**(25), 10163–10171 (2005)
- [34] I. Fanderlik, "Silica Glass and its application", *Glass Science and Technology Series* vol. **11** (Elsevier, 1991)
- [35] L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide," *Journal of non-crystalline solids* **239**, 16–48 (1998)
- [36] T. A. Laurence, J. D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P. E. Miller, W. Steele, and T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws," *Applied Physics Letters* **94**, 151114 (2009)
- [37] S. G. Demos, L. Sheehan, and M. Kozlowski, "Spectroscopic investigation of SiO₂ surfaces of optical materials for high power lasers," *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V. Proc. of SPIE* **3933**, 316–320 (2000)
- [38] M. Kozlowski, C. L. Battersby, and S. G. Demos, "Luminescence investigation of SiO₂ surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999, Proc. of SPIE* **3902**, 138–144 (2000)
- [39] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, V. Jubera, D. Talaga, and S. Jouannigot, "Evidence of a green luminescence band related to surface flaws in high purity silica glass," *Optics express* **18**(21), 21557–21566 (2010)
- [40] L. W. Hrubesh *et al.*, "Chemical etch effects on laser-induced surface damage growth in fused silica," *Laser-induced Damage in Optical Materials: 2000, Proc. of SPIE* **4347**, 553–556 (2001)
- [41] P. E. Miller *et al.*, "Identification of laser damage precursors in fused silica," *Laser-induced Damage In Optical Materials: 2009. Proc. of SPIE* **7504**, 7504X (2009)
- [42] J. Neauport, P. Cormont, P. Legros, C. Ambard, and J. Destribats, "Imaging subsurface damage of grinded fused silica optics by confocal fluorescence microscopy," *Optics Express* **17**(5), 3543–3554 (2009)
- [43] A. Salleo, F. Génin, J. Yoshiyama, C. Stolz, and M. R. Kozlowski, "Laser-induced damage of fused silica at 355nm initiated at scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 341–347 (1998)
- [44] C. Zhang, M. Xu, and C. Wang, "Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface," *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**(3), 034201 (2015)
- [45] N. Bloembergen, "Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser-induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics," *Applied Optics* **12**(4), 661–664 (1973)
- [46] F. Y. Genin, 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* **18**(10), 2607–2616 (2001)
- [47] P. E. Miller *et al.*, "Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces," *Optics Letters* **35**(16), 2702–2704 (2010)
- [48] M. A. Norton *et al.*, "Determination of laser damage initiation probability and growth on fused silica scratches," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2010. Proc. of SPIE* **7842**, 784218 (2010)

- [49] P. Cormont, T. Corbineau, L. Gallais, C. Hecquet, L. Lamaignère, and J. Rullier, "Characterization of scratches on fused silica optics and a way to remove them," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2012. Proc. of SPIE* **8530**, 853026 (2012)
- [50] J. Fournier, J. Neauport, P. Grua, E. Fargin, and V. Jubera, "Green luminescence in silica glass: A possible indicator of subsurface fracture," *Applied Physics Letters* **100**, 114103 (2012)
- [51] R. M. Brusasco, B. Penetrante, J. A. Butler, and L. W. Hrubesh, "Localized CO₂ laser treatment for mitigation of 351 nm damage growth on fused silica," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2001. Proc. of SPIE* **4679**, 40–47 (2002)
- [52] I. L. Bass, G. Guss, M. J. Nostrand, and P. J. Wegner, "An improved method of mitigating laser-induced surface damage growth in fused silica using a rastered pulsed CO₂ laser," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2010. Proc. of SPIE* **7842**, 784220 (2010)
- [53] P. Bouchut, L. Delrive, D. Decruppe, and P. Garrec, "Local re-fusion of silica, by a continuous CO₂ laser, for the mitigation of laser damage growth," *Optical Fabrication, Testing, and Metrology: 2004. Proc. of SPIE* **5252**, 122–130 (2004)
- [54] T. Doualle, "Stabilisation de dommages laser et de défauts sur composants optiques de silice par procédés laser CO₂," *Ecole Centrale de Marseille*, Thèse soutenue en 2016.
- [55] D. W. Camp, M. R. Kozlowski, L. M. Sheehan, M. Nichols, M. Dovik, R. Raether, and I. Thomas, "Subsurface damage and polishing compound affect the 355-nm laser damage threshold of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997. Proc. of SPIE* **3244**, 356–364 (1998)
- [56] B. Bertussi, J. Y. Natoli, and M. Commandre, "Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm," *Optics Communications* **242**, 227–231 (2004)
- [57] J. Menapace *et al.*, "Combined advanced finishing and UV-laser conditioning for producing UV-damage-resistant fused silica optics," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2001. Proc. of SPIE* **4679**, 56–68 (2002)
- [58] C. L. Battersby, L. M. Sheehan, and M. R. Kozlowski, "Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998. Proc. of SPIE* **3578**, 446–455 (1998)
- [59] J. D. Bude *et al.*, "Silica laser damage mechanisms, precursors and their mitigation," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2014. Proc. of SPIE* **9237**, 92370S (2014)
- [60] T. I. Suratwala *et al.*, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces," *Journal of the American Ceramic Society* **94**(2), 416–428 (2010)
- [61] F. Shi, Y. Tian, X. Peng, and Y. Dai, "Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics," *Applied Optics* **53**(4), 598–604 (2014)
- [62] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, and Q. Xu, "Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers," *Pacific Rim Laser Damage: 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 95320H (2015)
- [63] G. A. C. M. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions," *Journal of Materials Science* **28**, 6261–6273 (1993)
- [64] D. Knotter, "Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions," *Journal of the American Chemical Society* **122**, 4345–4351 (1999)
- [65] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, W. Yang, and Q. Xu, "Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes," *Applied Surface Science* **357**, 498–505 (2015)
- [66] S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira, "Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates," *Journal of Physical Chemistry* **113**, 11560–11566 (2009)
- [67] D. L. Kendall and R. A. Shultz, *Micromachining and Microfabrication*, Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication vol. 2 (P. Rai-Choudhury, 1997)
- [68] H. Liu *et al.*, "Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process," *Optical Materials* **36**(5), 855–860 (2014)
- [69] H. Ye, Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, Q. Xu, and W. Yang, "Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique," *Pacific Rim Laser Damage 2015. Proc. of SPIE* **9532**, 953221 (2015)
- [70] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, and S. Fu, "Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process," *Pacific Rim Laser Damage 2013. Proc. of SPIE*, **8786**, 87860Q (2013)
- [71] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, P. E. Miller, and R. Steele, "The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(13), 797–810 (2009)

- [72] H. Xiao, H. Wang, G. Fu, and Z. Chen, "Surface roughness and morphology evolution of optical glass with micro-cracks during chemical etching," *Applied Optics* **56**(3), 702–711 (2017)
- [73] X. Ye *et al.*, "Advanced mitigation process (AMP) for improving laser damage threshold of fused silica optics," *Scientific reports*, DOI:10.1038 (2016)
- [74] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, "The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics," *Optical Manufacturing and Testing: 2015. Proc. of SPIE* **9575**, 95750P (2015)
- [75] H. Bach, "Analysis of surface layers," *Optical Surface Technology. Proc. of SPIE* **381**, 113–128 (1983)
- [76] Z. Wang, L. Wang, J. Yang, W. Peng, and H. Hu, "Detection of subsurface trace impurity in polished fused silica with biological method," *Optics Express* **22**, 21292–21301 (2014)
- [77] https://fr.wikipedia.org/wiki/fichier:interaction_elec_mat.png
- [78] <http://www.capcoat.be/auger-electron-spectroscopy-aes>
- [79] http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage
- [80] <https://sciencesanneehuit.wikispaces.com/microscope+a+balayage>
- [81] https://fr.wikipedia.org/wiki/spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_x
- [82] https://fr.wikipedia.org/wiki/analyse_dispersive_en_longueur_d%27onde
- [83] https://www.fsg.ulaval.ca/recherche-et-innovation/equipement/?tx_tacticportailrecherche_inventaire%5bequipement%5d=52&tx_tacticportailrecherche_inventaire%5baction%5d=show&tx_tacticportailrecherche_inventaire%5bcontroller%5d=equipement&chash=88b877811ea599aa660d7aa7ebba2d4
- [84] <http://www.directindustry.fr/prod/comeca/product-29082-395050.html>
- [85] J. Pouchou, "X-ray microanalysis of thin surface films and coatings," *Mikrochimica Acta* **138**, 133–152 (2002)
- [86] <https://wiki.utep.edu/pages/viewpage.action?pageid=51217144>
- [87] <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/research.html>
- [88] <http://chani.ulb.ac.be/equipments.php>
- [89] https://www.researchgate.net/figure/262813639_fig1_figure-1-scheme1-schematic-diagram-of-a-tof-sims-instrument
- [90] <http://www.latrobe.edu.au/surface/capabilities/time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry>
- [91] <http://analyticalprofessional.blogspot.fr/2013/06/inductive-coupled-plasma-optical.html>
- [92] <http://spectrometreafibre.com/>
- [93] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. Thompson, "Radiofrequency GDOES: a powerful technique for depth profiling analysis of thin films," *Surface and Interface Analysis* **35**, 564–574 (2003)
- [94] <http://airylab.fr/linterferometre-de-fizeau>
- [95] <http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/tapping-mode-afm/>
- [96] <http://ncmn.unl.edu/smcf/>
- [97] <http://www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx>
- [98] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond to femtosecond laser induced breakdown in dielectrics," *Physical Review B* **53**(4), 1749–1761 (1996)
- [99] L. Lamaignère, "Métrologie de la tenue au flux laser : de la qualification des optiques à la physique de l'endommagement laser," Habilitation à diriger des recherches soutenue en 2014.
- [100] M. Chambonneau, "Études multi-longueurs d'onde de l'endommagement laser à la surface de composants optiques en silice en régime nanoseconde," *Université d'Aix-Marseille*. Thèse soutenue en 2014
- [101] Norme ISO 21254-2, "Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser. Partie 2 : Détermination du seuil" (2011)
- [102] L. Jensen, M. Mrohs, M. Gyamfi, H. Madebach and D. Ristau, "High certainty of the laser induced damage threshold test with a redistributing data treatment," *Review of Scientific Instruments* **86**, 103106 (2015)
- [103] 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**(16), 3156–3166 (2002)
- [104] 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)
- [105] M. Veinhard, "Croissance des dommages sur le banc MELBA", Note interne CEA (2016)
- [106] M. Josse, J. Rullier, R. Courchinoux, T. Donval, L. Lamaignère, and H. Bercegol, "Effects of scratch speed on laser-induced damage," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2005. Proc. of SPIE* **5991**, 599106 (2005)
- [107] S. Ly, T. A. Laurence, N. Shen, B. Hollingsworth, M. A. Norton, and J. D. Bude, "Gigashot optical degradation in silica optics at 351 nm," *Optics Express* **23**(4), 4074–4091 (2015)

- [108] P. Miller *et al.*, "Methods for globally treating silica optics to reduce optical damage," US Patent 8,313,662 B2 (Nov. 2012)
- [109] <https://str.llnl.gov/sep11/bude.html>
- [110] F. Pilon, P. Belleville, S. Lambert, O. Rondeau, and S. Thomas, "Procédé de traitement d'une surface et dispositif de mise en œuvre," Brevet International WO 2014/195472 (2014)
- [111] Z. Zheng *et al.*, "Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of fused silica," *Optics and Laser Technology* **44**, 1039–1042 (2012)
- [112] H. Ye, Y. Li, Q. Zhang, W. Wang, Z. Yuan, J. Wang, and Q. Xu, "Post processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers," *Applied Optics* **55**(11), 3017–3025 (2016)
- [113] K. Juskevicius *et al.*, "Investigation of subsurface damage impact on resistance of laser radiation of fused silica substrates," *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2013. Proc. of SPIE* **8885**, 888529 (2013)
- [114] J. D. Bude *et al.*, "High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica," *Optics Express* **22**, 5839–5851 (2014)
- [115] K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Neauport, and I. Tovenca-Pecault, "Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silice optics at 351nm," *Optics Express* **17**(21), 18703–18713 (2009)
- [116] M. Lu, B. Ma, G. Zhan, H. Jiao, and X. Cheng, "Effect of etching on the laser-induced damage properties of artificial defects under 1064 nm laser irradiation," *Optical Engineering* **53**(12), 122505 (2014)
- [117] C. Luitot, "Etude de l'acidification de pièces ébauchées," Note interne, CEA (2007)
- [118] P. Belleville, S. Lambert, M. Pfiffer, and P. Cormont, "Procédé pour améliorer la tenue au flux laser d'un composant optique," Brevet français n°1658944 (2016)

Titre : Amélioration de la tenue au flux laser des composants optiques du Laser Mégajoule par traitement chimique

Résumé : Cette thèse porte sur l'amélioration de la résistance au flux laser de la surface des composants optiques en silice en régime nanoseconde. Ce matériau est utilisé sur les installations de laser de puissance telles que le Laser Mégajoule. Pour augmenter la durée de vie des composants optiques et garantir le fonctionnement nominal de cette installation, l'endommagement laser doit être maîtrisé. Il s'agit d'une dégradation irréversible de la surface des composants causée par l'interaction entre le faisceau laser et des défauts précurseurs. Ces derniers sont une conséquence de la synthèse de la silice puis du polissage des composants et leur présence peut être limitée par une action de traitement chimique réalisée à l'issue du polissage qui consiste à éroder la surface de silice à l'aide d'une solution chimique. Cette érosion ne doit cependant pas dégrader la qualité de la surface polie et ses propriétés optiques. Cette thèse se concentre sur la réalisation de cette étape de traitement chimique et se décompose en trois études. La première porte sur la caractérisation de la pollution induite en surface par le polissage et sa suppression par le traitement chimique. La seconde et la troisième analysent l'impact des traitements chimiques respectivement sur les propriétés optiques de la surface et sur les rayures de polissage. Ces études nous permettent d'évaluer l'influence des différents paramètres du traitement chimique, tels que la solution, le système de mise en œuvre et l'épaisseur érodée, sur les performances apportées aux composants optiques. Finalement, l'ensemble de ces connaissances nous conduit à proposer un traitement chimique optimisé qui améliore la tenue au flux des composants optiques sans dégrader leurs propriétés optiques.

Mots clés : silice, endommagement laser, traitement chimique, nanoseconde, polissage, acide fluorhydrique, hydroxyde de potassium.

Title : Laser-induced damage resistance improvement of fused silica optics by wet etching process.

Abstract : In this thesis, laser-induced damage resistance improvement of fused silica optics is investigated in the nanosecond regime. This material is used on high power laser facilities such as the Laser Mégajoule. In order to improve the optics life time and to ensure the nominal operation of this facility, laser induced damage has to be controlled. This phenomenon is an irreversible modification of the components surface because of the interaction between the laser beam and precursors defects. These defects are a consequence of the synthesis of silica and the polishing of the optics and their presence can be reduced by a wet etching. This process consists in an erosion of the surface using a chemical solution however optical properties must remain unchanged. In this thesis, we focus on the wet etching process and we conduct three studies. The first one is about the characterization of the polishing induced contamination and the capability of a wet etching to remove it from the surface. The second and the third analyzes are about the impact of the wet etching respectively on the surface and on the scratches. These studies allow us to evaluate the influence of the wet etching parameters as the chemical solution, the system used and the deep etched. Finally, the highlights obtained thanks to these studies enable to optimize the wet etching process and improve the laser induced damage resistance of components without compromising their optical properties.

Keywords : fused silica, laser induced damage, wet etching, nanosecond, polishing, fluorhydric acid, potassium hydroxide.

Unité de recherche

[CEA CESTA, 15 avenue des Sablières, 33116 Le Barp Cedex]