



UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ECOLE DOCTORALE ED 352

UFR SCIENCES

INSTITUT FRESNEL / UMR 7249

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Sciences de la Matière

Spécialité : Optique, Photonique et Traitement d'Images

Alexandre BEAUDIER

Etude de l'interaction laser-matière dans les composants optiques en irradiation multiple, en régime nanoseconde et dans l'UV

Soutenue le 09/11/2017 devant le jury :

Nadège OLLIER - Ecole Polytechnique Palaiseau - Rapporteur

Jérôme NEAUPORT - CEA-CESTA Bordeaux - Rapporteur

Marie FORET - Université de Montpellier - Examineur

Philippe DELAPORTE - LP3 Luminy - Examineur

Frank WAGNER - Université Aix-Marseille - Directeur de thèse

Jean-Yves NATOLI - Université Aix-Marseille - Directeur de thèse

# Résumé

La fatigue du seuil d'endommagement laser dans la silice fondue a été largement étudiée au cours des dernières années, car ce phénomène est directement lié à la durée de vie des matériaux optiques utilisés dans des applications laser, le plus souvent à forte puissance. En effet, dans l'UV, on observe une décroissance du seuil d'endommagement laser quand le nombre de tirs laser augmente. Ce phénomène a été attribué pour ce couple longueur d'onde-matériau à des modifications laser-induites dans le matériau. Sous irradiation laser multiple à 266 nm, en utilisant des impulsions nanosecondes de densité d'énergie constante, nous avons observé que le signal de photoluminescence est modifié jusqu'à l'endommagement. A partir de cela, nous proposons une nouvelle représentation des données expérimentales qui permet de prédire l'apparition d'un endommagement dans le matériau. Cette prédiction réalisée à partir du signal de fluorescence et non de la statistique d'endommagement utilisée jusque-là, permet une économie significative de surface de composant et du temps d'expérience. Afin d'étendre l'intérêt de l'étude à un plus grand nombre d'applications, une extension des résultats à la longueur d'onde de 355 nm est proposée. Nous proposons un modèle où l'endommagement dans la silice fondue sous irradiation multiple à 266 nm est causé par une accumulation de modifications laser-induites induisant de l'autofocalisation non-linéaire. Afin d'essayer de généraliser la méthode de diagnostic de la fatigue par fluorescence, nous avons aussi réalisé des tests préliminaires sur des cristaux optiques non-linéaires bien connus comme le LBO ou le KDP.

Mots clés : interaction laser-matière, régime nanoseconde, irradiations multiples, effets de fatigue, endommagement laser, autofocalisation non-linéaire, spectroscopie de fluorescence, silice fondue, cristaux non-linéaires.

# Abstract

Fatigue effects in fused silica have been largely studied in the past years, as this phenomenon is directly linked to the lifetime of high power photonic materials. Indeed, in the UV regime, we observe a decrease of the LIDT (Laser-Induced Damage Threshold) when the number of laser shots increases and this has been attributed for this couple wavelength/material to laser-induced material modifications. Under 266 nm laser irradiation, with nanosecond pulses of constant fluence, we observed that the photoluminescence is modified until damage occurs. Based on this observation, we propose a new representation of the experimental S-on-1 breakdown data which allows predicting the occurrence of material breakdown. This prediction, based on fluorescence signal and not damage statistics (presently widely used) allows consuming fewer sample surface and saving time. To extend the interest of the study to many more applications, we propose an extension of the results at 355 nm. We suppose that damage is caused in our fused silica samples by accumulation of laser-induced modifications under multiple-pulse UV irradiation inducing catastrophic non-linear self-focusing. In order to try to extend the fatigue diagnostic method by fluorescence, we have also realized preliminary tests in well-known non-linear crystals like LBO and KDP.

Keywords : laser-matter interaction, nanosecond regime, multiple pulses, fatigue effects, laser damage, non-linear self-focusing, fluorescence spectroscopy, fused silica, non-linear crystals.

# Remerciements

L'étape indispensable que tout le monde attend lors d'une rédaction de thèse : les remerciements !!! Je pense que ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer ma gratitude envers toutes celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

Tout d'abord je souhaite remercier les membres du jury, Nadège Ollier et Jérôme Néauport d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, puis Philippe Delaporte et Marie Foret pour avoir accepté d'être examinateurs et de juger ce travail.

Ensuite, un grand merci à mes deux directeurs de thèse, Frank Wagner et Jean-Yves Natoli pour la confiance qu'ils m'ont apportée pendant ces trois années, leur aide au quotidien et toutes leurs connaissances partagées. Merci de m'avoir appris tant de choses et d'avoir su me guider durant cette thèse. Je n'oublierai jamais non plus toute l'aide dont j'ai pu bénéficier par Mireille Commandré, que ce soit à l'Ecole Centrale de Marseille ou à l'Institut Fresnel. C'est toi Mireille qui m'as guidé en troisième année à l'Ecole Centrale et grâce à tes précieux conseils, j'ai pu trouver ma voie dans les domaines que j'affectionne, au LZH d'abord, puis à l'Institut Fresnel. Tu nous manques à tous.

De plus, j'aimerais remercier toutes les personnes à l'Institut Fresnel avec qui j'ai pu collaborer, en particulier Serge Monneret pour les mesures avec la caméra Phasics, Charles Moisset et Kostas Iliopoulos pour les mesures au Z-scan, Georges Reaidy de m'avoir permis d'utiliser son laser à 355 nm alors qu'il avait une énorme charge de travail. Merci encore Georges pour ta disponibilité et les échanges de matériels entre nos salles respectives, qui d'ailleurs ne sont pas toujours revenus à leur propriétaire !

Je dois aussi remercier tous ceux que j'ai pu côtoyer tous les jours à l'Institut Fresnel pendant les repas du midi et les pauses (et bien plus encore). Je remercie Mael pour toutes ses Vignades© et toutes les conversations scientifiques de haute volée que nous avons pu avoir, en particulier dans la voiture pour aller au Casino chercher une salade chèvre/noix, ou un couscous à 3€15 dont je n'aurais jamais pu connaître l'existence d'un tel rapport quantité/prix sans Thibault Vidal. Merci Thibault d'avoir été mon collègue de bureau, dans lequel les valeurs d'humanisme et de partage ont régné (Zuuu). Merci à Quentin Ailloud pour ses précieux conseils, comme « faites le tour s'il te plait » ou « ça va c'est pas sale ». Merci aussi à Thomas Doualle pour les bons moments passés à et hors Fresnel, toutes les discussions de foot (ManU > Arsenal) et aussi à Yota d'avoir ruiné un Jeans tout neuf. Je me dois aussi de remercier Romain Burla, qui est juste « technicien » mais qu'on aime bien quand même. Merci à Alexandre Joerg pour tous les matchs de tennis, bien trop souvent à sens unique. Je remercie aussi Dam-Bé Douiti pour tous les

débats intenses que nous avons pu avoir les midis et toutes les autres personnes que j'oublie sûrement et qui ont été de passage à Fresnel.

Ensuite je remercie vivement tous mes amis qui ne m'adresseront plus la parole si je les oublie. Merci à Aurélien et Andy pour tous les voyages, merci à Hugo pour tous les bons (et chers) moments passés ensemble. Tu sais ce qui t'attend à l'aboutissement de cette thèse ! Merci aussi à Sergio, Robin, Sébastien, Tanguy, Rémy, Edouard et Pierre-Jean pour leur soutien durant cette thèse.

Je souhaite remercier également Emmanuel Lassalle, de m'avoir proposé d'être son colocataire dans ce cadre magnifique et m'avoir offert de bonnes conditions pour la rédaction de cette thèse. Désolé d'avoir fait régner la terreur pour compenser le stress lié à la rédaction de cette thèse à coups de « Komm jetzt » bruyants.

Enfin, mes pensées vont aussi à ma famille qui m'a soutenu durant cette thèse, même s'ils n'ont pas tous bien compris ce que je faisais. En particulier, j'espère qu'Eva a assimilé qu'un docteur en lumière ne change pas les ampoules !

Et pour finir, je remercie chaleureusement mon laser qui m'a accompagné durant ces trois années et sans qui rien n'aurait été possible. Malgré tous les moments difficiles (pannes, fuites, explosion, pertes d'énergie,...), tu as su résister à la fatigue (la fatigue du laser, pas celle des matériaux pour une fois !) pour accomplir ta noble mission de destruction de matériaux optiques. A ce titre, j'ai également une pensée pour toutes les optiques sacrifiées au nom de la science.

*A mes grands-parents,  
Raymonde et Léon*

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Résumé</b>   | <b>2</b>  |
| <b>Abstract</b>   | <b>3</b>  |
| <b>Remerciements</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Table des matières</b>   | <b>7</b>  |
| <b>Introduction générale</b>  | <b>11</b> |
| <b>1. Contexte de l'étude</b>   | <b>15</b> |
| 1.1. Pourquoi étudier l'interaction laser-matière dans l'UV ? Naissance de grands projets scientifiques et industriels                    | 15        |
| 1.1.1. Résultats historiques et motivations   | 15        |
| 1.1.2. Applications des lasers pour la fusion nucléaire : vers une résistance des matériaux aux flux laser extrêmes                       | 16        |
| 1.1.3. Applications des lasers dans le domaine médical : développement de nouvelles applications dans l'UV profond                        | 20        |
| 1.1.4. Applications des lasers dans les missions spatiales : amélioration de la résistance des matériaux aux irradiations laser multiples | 21        |
| 1.1.5. Développement de silices aux propriétés optiques stables dans l'UV pour la lithographie  | 23        |
| 1.1.6. Vers un développement de dispositifs laser solides émettant dans l'UV profond  | 24        |
| 1.2. Méthodologie liée à l'endommagement laser  | 25        |
| 1.2.1. Etat de l'art de l'endommagement laser dans les matériaux diélectriques amorphes   | 25        |
| 1.2.1.1. Vue d'ensemble de l'endommagement laser surfacique   | 25        |
| 1.2.1.2. Vue d'ensemble de l'endommagement laser volumique dans les matériaux massifs   | 27        |
| 1.2.2. Un outil indispensable : la détermination des seuils d'endommagement laser   | 28        |
| 1.2.3. Phénomène de fatigue dans les matériaux sous irradiation multiple  | 29        |
| 1.2.3.1. Description et différentes représentations de la fatigue   | 29        |
| 1.2.3.2. Modélisation de la fatigue statistique et exemples de matériaux dans lesquels ce modèle s'applique                               | 31        |
| 1.2.3.3. Modélisation de la fatigue par modifications cumulatives du matériau   | 34        |
| 1.3. Conclusion   | 36        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2. Présentation du banc expérimental et des outils de caractérisation</b>   | <b>39</b> |
| 2.1. Présentation du laser et de ses caractéristiques  | 39        |
| 2.1.1. Choix du laser, longueur d'onde et taux de répétition.....  | 39        |
| 2.1.2. Caractéristiques spatiales du laser .....   | 39        |
| 2.1.3. Caractéristiques énergétiques et temporelles du laser.....  | 43        |
| 2.2. Présentation du banc expérimental d'endommagement laser   | 45        |
| 2.3. Présentation du programme LabVIEW nécessaire pour piloter les tests d'endommagement S-on-1  | 46        |
| 2.4. Présentation des échantillons de silice fondue  | 48        |
| 2.5. Méthodes non-destructives pour l'observation et la caractérisation des endommagements   | 49        |
| 2.5.1. Microscopie optique standard et Nomarski (DIC) .....  | 49        |
| 2.5.2. Microscopie à force atomique (AFM) .....  | 51        |
| 2.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....   | 52        |
| 2.5.4. Microscopie confocale .....   | 54        |
| 2.6. Conclusion  | 55        |
| <b>3. Etude destructive de l'endommagement laser dans la silice fondue</b>   | <b>57</b> |
| 3.1. Tests S-on-1 : seuils d'endommagements laser (LIDT) et fatigue  | 57        |
| 3.2. Morphologie des endommagements  | 61        |
| 3.2.1. Morphologie des endommagements en volume .....  | 61        |
| 3.2.2. Morphologie des endommagements en face arrière .....  | 62        |
| 3.2.3. Lien entre les endommagements en volume et en face arrière .....  | 65        |
| 3.3. Etude de la variation de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence pour des tests multi-tirs                           | 67        |
| 3.3.1. Résultats expérimentaux .....   | 67        |
| 3.3.2. Modèle théorique .....  | 68        |
| 3.3.2.1. Présentation du code utilisé.....   | 68        |
| 3.3.2.2. Modèle de propagation analytique linéaire.....  | 70        |
| 3.3.2.3. Modèle de propagation numérique non-linéaire.....   | 71        |
| 3.3.3. Discussion.....   | 72        |
| <b>4. Etude de la fluorescence des modifications induites par laser dans la silice fondue : vers une prédiction de l'endommagement laser</b> | <b>74</b> |
| 4.1. Introduction et état de l'art   | 74        |
| 4.2. Photoluminescence et principaux défauts dans la silice  | 75        |
| 4.3. Présentation du dispositif expérimental de mesure de fluorescence   | 79        |
| 4.4. Traitement des données d'un spectre   | 80        |
| 4.5. Evolution du pic de fluorescence des défauts NBOHC dans l'Herasil et Ge ODC (II) dans l'Infrasil  | 83        |
| 4.6. Prédiction de l'endommagement   | 86        |
| 4.6.1. Ratio de défauts à l'endommagement en fonction de la dose .....   | 86        |



|   |            |
|---|------------|
| 4.6.2. Modèle théorique de la création des défauts NBOHC laser-induits.....   | 88         |
| 4.6.3. Modèle théorique de la conversion des ODC en centres E' .....  | 90         |
| 4.6.4. Nouvelle représentation permettant de prédire l'endommagement.....   | 91         |
| 4.7. Durée de vie des défauts .....   | 96         |
| 4.7.1. Durée de vie des NBOHC.....  | 96         |
| 4.7.2. Durée de vie des ODC .....   | 99         |
| 4.8. Extension des résultats à 355 nm .....   | 101        |
| 4.8.1. Présentation des tests.....  | 101        |
| 4.8.2. Résultats dans l'UV fused silica .....   | 103        |
| 4.8.3. Résultats dans l'Infrasil fin .....  | 103        |
| 4.9. Corrélation entre défauts induits et précurseurs à l'endommagement .....   | 104        |
| <b>5. Etude de la fluorescence et de l'endommagement laser dans les cristaux optiques non-linéaires : exemples du LBO et du KDP</b> ..... | <b>108</b> |
| 5.1. Cristal de LBO .....   | 108        |
| 5.1.1. Etat de l'art et caractéristiques.....   | 108        |
| 5.1.2. Etude de la fluorescence dans le LBO .....   | 109        |
| 5.1.2.1. Introduction.....  | 109        |
| 5.1.2.2. Spectres de fluorescence dans le LBO : évolution en fonction de la fluence et du nombre de tirs laser reçus.....                 | 110        |
| 5.1.2.3. Durée de vie de photoluminescence.....   | 112        |
| 5.1.3. Discussion.....  | 113        |
| 5.2. Cristal de KDP .....   | 114        |
| 5.2.1. Introduction et état de l'art .....  | 114        |
| 5.2.2. Evolution temporelle de la fluorescence dans le KDP avant traitement thermique.....  | 115        |
| 5.2.3. Evolution temporelle de la fluorescence dans le KDP après traitement thermique.....  | 117        |
| 5.3. Discussion .....   | 118        |
| <b>6. Etudes non destructives des modifications d'indices induites par laser dans la silice fondue</b> .....                              | <b>121</b> |
| 6.1. Etude des modifications d'indice de réfraction linéaire par caméra à contraste de phase .....  | 121        |
| 6.1.1. Présentation de l'imagerie quantitative de phase.....  | 121        |
| 6.1.2. Résultats obtenus dans les échantillons de silice fondue.....  | 124        |
| 6.2. Etude des modifications d'indice de réfraction non-linéaire par technique Z-scan .....   | 127        |
| 6.2.1. Théorie de l'optique non-linéaire .....  | 127        |
| 6.2.2. Principe du Z-scan .....   | 127        |
| 6.2.2.1. Généralités.....   | 127        |
| 6.2.2.2. Z-scan Open-Aperture.....  | 128        |

|  |            |
|--|------------|
| 6.2.2.3. Z-scan Closed Aperture.....                               | 129        |
| 6.2.3. Dispositif expérimental .....                               | 131        |
| 6.2.4. Mesures Z-scan dans des échantillons de silice fondue ..... | 132        |
| <b>Conclusion / Discussion</b>                                     | <b>135</b> |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>142</b> |

# Introduction générale

Les systèmes lasers à haute puissance se sont considérablement développés au cours des dernières années pour être utilisés dans de nombreuses applications. On peut citer dans les applications les plus ultimes : la réalisation de systèmes en vue d'obtenir de la fusion nucléaire par confinement inertiel (Laser MégaJoule, National Ignition Facility,...), le développement de sources dans le domaine spatial (missions Curiosity, Mars 2020, satellite météorologique Aladin...), l'utilisation de sources spécifiques en médecine (chirurgie, ophtalmologie, dermatologie,...) ou même la banalisation de sources de hautes puissances dans l'industrie (découpe laser, soudage laser, marquage...).

Une des grandes limitations pour la réalisation de ces sources de puissance est la résistance des matériaux soumis à des hautes densités d'énergie. Cette problématique est étudiée depuis environ 50 ans, ce qui a permis une amélioration considérable des processus de fabrication des matériaux, et par conséquent une amélioration très significative des seuils d'endommagement laser ces dernières années. En effet, depuis l'invention du premier laser par Maiman en 1960, de nombreux efforts ont été réalisés pour étudier et caractériser la tenue au flux des optiques soumises à des irradiations laser intenses pour aboutir à des systèmes lasers ayant de bonnes spécifications en termes de seuil d'endommagement tir à tir et de durée de vie. Les phénomènes physiques relatifs à l'endommagement laser sont très dépendants des paramètres du laser (longueur d'onde, taux de répétition, durée d'impulsion,...) et des matériaux utilisés. Cette dépendance paramétrique implique de nombreux travaux pour appréhender et comprendre les mécanismes de l'endommagement laser dans chaque cas.

Afin de créer des matériaux plus résistants, plusieurs techniques d'analyse ont été développées. Certaines, destructives, permettent par exemple, en allant jusqu'à la rupture du matériau, de caractériser la tenue au flux des optiques en fonction du laser utilisé. D'autres, non-destructives, mais toujours pour de fortes densités d'énergie, ont pour objectif d'étudier les propriétés optiques des matériaux comme par exemple la transmission, la fluorescence, ou encore la mesure des indices de réfraction linéaire et non-linéaire des optiques.

Dans ce travail de thèse, nous nous attachons à étudier l'interaction laser matière en régime nanoseconde, en irradiation multiple et dans l'UV. Plus précisément, nous travaillons à la longueur d'onde de 266 nm et tenterons d'étendre certains résultats à 355 nm où les applications sont nombreuses.

Les études précédentes ont montré que le mécanisme d'endommagement laser nanoseconde est lié à l'interaction du faisceau laser avec un défaut préexistant dans le matériau ayant un seuil d'endommagement laser inférieur à la densité d'énergie du

faisceau laser. Ce modèle s'applique dans l'IR, le visible et l'UV pour des tests mono-tir. Cependant, dans l'UV en tests multi-tirs, un autre phénomène s'additionne : des défauts sont créés sous le flux laser et l'accumulation de ceux-ci peut entraîner la fragilisation du matériau et conduire à l'endommagement. Nos travaux sont réalisés en régime nanoseconde où les phénomènes thermiques côtoient les phénomènes électroniques, principalement dans des matériaux de silice fondue et des cristaux optiques non-linéaires. En effet, grâce à ses très bonnes propriétés optiques (transparence, résistance à l'endommagement laser), la silice fondue synthétique est utilisée en particulier dans de nombreuses applications laser citées précédemment. De plus, les cristaux optiques comme le LBO ou le KDP sont aussi fréquemment utilisés dans les systèmes laser pour leurs propriétés d'optique non-linéaire, comme la conversion de fréquence ou la réalisation de cellules de Pockels.

Dans cette thèse, nous étudierons spécifiquement les phénomènes précurseurs à l'endommagement laser sous irradiation multiple avec un taux de répétition de 100 Hz dans l'UV (266 nm et 355 nm). Les résultats seront présentés comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons le contexte de l'étude, avec notamment une description des grands projets industriels dans lesquels il est indispensable de comprendre et maîtriser les phénomènes d'endommagement laser. Nous présenterons le phénomène de « fatigue », qui est un paramètre clé dans les applications laser multi-tirs et qui limite la durée de vie des matériaux dans de nombreuses applications. La bibliographie spécifique est reportée sur les différents chapitres suivants.
- Dans le second chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental développé pour l'étude de la fatigue et les méthodes de caractérisation non-destructives mises en œuvre pour étudier les endommagements laser en surface et en volume.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude destructive des échantillons de silice fondue utilisés dans cette thèse. Nous présenterons les seuils d'endommagement laser multi-tirs des matériaux pour pouvoir comparer ces derniers en termes de fatigue et de tenue au flux. Nous présenterons également la morphologie des endommagements laser, qui apparaissent à la fois en face arrière et dans le volume du matériau. Le mécanisme de formation de l'endommagement sera en partie discuté dans ce chapitre.
- Le quatrième chapitre s'attache à l'étude de la fluorescence dans les matériaux de silice fondue. Nous présenterons une nouvelle méthode de prédiction de l'endommagement laser multi-tirs en régime nanoseconde à 266 nm. Cette méthode présente l'avantage de diminuer significativement la durée des tests et la zone d'irradiation comparée à la méthode classique. Nous discuterons également de la possibilité de transposer nos résultats à la longueur d'onde de 355 nm où la plupart des applications laser UV sont développées actuellement.
- Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'endommagement laser et de la fluorescence dans les cristaux optiques non-linéaires de LBO et de KDP, avec pour

objectif principal de comparer leur comportement en termes de fatigue et de fluorescence avec les échantillons de silice fondue.

- Dans le sixième chapitre, nous traiterons les potentielles modifications laser-induites d'indices de réfraction linéaire et/ou non-linéaire de la silice fondue dans le but d'expliquer le mécanisme d'endommagement laser à 266 nm.
- Dans le dernier chapitre, nous mettrons en lien l'ensemble des résultats afin de proposer un mécanisme d'endommagement laser multi-tirs à 266 nm dans la silice fondue. Celui-ci repose sur une accumulation de défauts induits sous flux laser (étudiés par fluorescence), provoquant une modification de l'indice non-linéaire du matériau qui entraîne de l'autofocalisation non-linéaire initiant l'endommagement.



# 1. Contexte de l'étude

## 1.1. Pourquoi étudier l'interaction laser-matière dans l'UV ? Naissance de grands projets scientifiques et industriels

### 1.1.1. Résultats historiques et motivations

L'invention du premier laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) par Théodore Maiman en 1960 [1] obtenu au moyen d'un cristal de rubis suit les lois de l'émission stimulée pour la première fois décrites par Albert Einstein dès 1917. Les premières applications ne tardent pas à apparaître et cinq années plus tard, on utilise déjà le laser pour de l'usinage [2]. Dès lors, le laser évolue (inventions du laser au gaz [3], à liquide [4]) permettant d'avoir accès à de multiples longueurs d'ondes différentes pour des applications variées. Au fil du temps, les densités d'énergie en sortie des cavités laser augmentent considérablement et il devient nécessaire d'avoir des matériaux optiques qui résistent à ces hautes densités d'énergie : c'est la naissance de l'étude de l'endommagement laser [5]. Le but est de caractériser les seuils d'endommagement laser (LIDT : Laser Induced Damage Threshold) des matériaux traversés par le faisceau laser, c'est-à-dire le seuil de fluence (densité d'énergie par unité de surface) à partir duquel le matériau a une probabilité non nulle de s'endommager. Une norme décrit la manière d'effectuer ces mesures [6]. On définit un endommagement dans un matériau comme une altération physique de celui-ci (fissures, cassures,...) observables par des moyens microscopiques mais aussi comme une détérioration des propriétés optiques du matériau (perte de transmission, etc...) [7].

Des moyens importants ont été mis en œuvre pour étudier les causes de l'endommagement laser et comprendre les mécanismes physiques qui le gouvernent en fonction des différentes caractéristiques du laser utilisé (longueur d'onde, taux de répétition, durée d'impulsion, densité d'énergie). En effet, les processus d'endommagement laser sont le plus souvent associés à de forts échauffements liés à la formation de plasma et peuvent conduire à la fusion, la vaporisation ou la fracturation du matériau. Ces conditions extrêmes vont conduire à des modifications du matériau tant sur le plan macroscopique (fractures, rugosités de surface) que sur le plan microscopique (défauts au niveau atomique). Lorsqu'une optique est endommagée suite à un tir laser, les modifications engendrées vont conduire à une fragilisation de la zone

irradiée pour des tirs ultérieurs et souvent entrainer un phénomène de croissance des dommages sous flux laser. Ce phénomène de croissance peut s'avérer critique puisqu'il peut rendre l'optique inutilisable. Par ailleurs, un composant endommagé peut induire en cascade un endommagement sur une optique en aval par effet de diffraction créant une sur-intensification locale du champ.

La silice synthétique fondue est le matériau transparent, amorphe le plus performant dans de nombreuses applications laser UV en termes de résistance à l'endommagement laser [5]. Cette silice constitue entre autres la plupart des substrats utilisés pour recevoir les différents traitements optiques (miroirs, antireflets, autres filtres spécifiques,...).

On peut différencier deux grands champs d'applications concernés par la problématique de la tenue au flux laser dans les matériaux optiques :

- D'une part, il existe des applications où il est nécessaire d'avoir des matériaux qui résistent à de très hautes densités d'énergie à un faible nombre de tirs dans l'UV (de l'ordre de quelques unités par jour). C'est par exemple le cas des optiques du Laser Mégajoule (LMJ) et du National Ignition Facility (NIF), que nous allons détailler par la suite dans le paragraphe 1.1.2.

- D'autre part, dans certains types d'applications, on cherche à avoir des matériaux résistants à de nombreux tirs laser UV à une densité d'énergie plus faible. Ces matériaux doivent donc avoir une grande durée de vie. Outre le développement de lasers commerciaux à haute fréquence de répétition, un challenge concernant la maîtrise des durées de vie des optiques se retrouve dans le domaine spatial. En effet, de plus en plus de missions embarquent des sources laser pour effectuer de la métrologie (paragraphe 1.1.4), la difficulté spécifique ici est liée à l'absence de maintenance possible des instruments. Ces matériaux doivent donc au mieux résister aux effets de « fatigue », que nous présentons au paragraphe 1.2.3. La problématique spécifique du vieillissement de la silice dans l'UV se retrouve également dans des applications comme la spectroscopie ou le biomédical, où l'on souhaite transmettre de la lumière dans l'UV profond grâce à des fibres optiques, en limitant le phénomène de solarisation (paragraphe 1.1.3).

De plus, l'amélioration de la durée de vie des systèmes optiques dans l'UV profond peut aboutir au développement de sources laser solides pour remplacer les lasers excimères (onéreux et présentant une maintenance délicate), avec de nombreuses applications en microélectronique, en chimie ou en sciences des matériaux (paragraphe 1.1.5).

## **1.1.2. Applications des lasers pour la fusion nucléaire : vers une résistance des matériaux aux flux laser extrêmes**

Depuis plus de 30 ans, de grands projets ont vu le jour pour la réalisation de fusion à confinement inertiel par laser, consistant à faire fusionner deux noyaux atomiques



légers en un noyau atomique plus lourd grâce à un laser de très forte puissance. On peut citer le NIF (National Ignition Facility) à Livermore (Californie, Etats-Unis) [8-10] ou le LMJ (Laser MégaJoule) près de Bordeaux [11-13]. Nous ne présenterons dans ce chapitre que le LMJ.

Le LMJ fait partie du programme français Simulation [14] développé par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) pour améliorer les modèles théoriques et les paramètres utilisés dans de nombreux domaines de la physique, grâce à des simulations numériques et des validations expérimentales. Ce dernier, implanté au Barp, près de Bordeaux, a pour objectif de recréer les conditions de température et de pression atteintes lors d'une fusion thermonucléaire, en confinant une réaction de fusion entre des noyaux de deutérium et de tritium dans une capsule en or millimétrique (Figure 1, extraite de [15]). Les températures varient de 100 eV ( $\sim 10^6$  K) à 100 keV ( $\sim 10^9$  K) et les pressions de 1 Mbar à 100 Gbar.

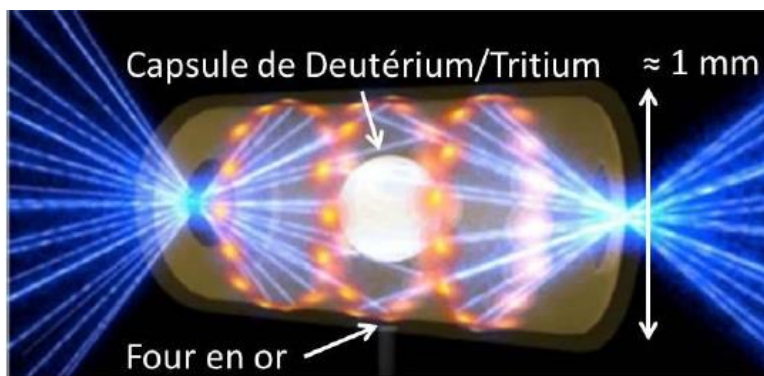


Figure 1: Schéma de la capsule en or contenant la cible de Deutérium/Tritium.

Le LMJ est conçu pour délivrer une énergie de 1.8 MJ dans l'UV sur la cible et est en cours de développement au CEA/CESTA. Sa longueur d'onde fondamentale est de 1053 nm et la lumière est convertie dans l'UV au troisième harmonique (351 nm) pour l'interaction avec la cible afin d'optimiser le transfert d'énergie entre les photons du laser et la capsule en or. La durée d'impulsion est de 3 ns et l'énergie nécessaire pour atteindre la fusion par confinement inertiel est supérieure à 1 MJ. Pour atteindre cet objectif, l'énergie est transportée grâce aux 176 faisceaux laser de 6 kJ chacun environ, répartis en 22 chaînes laser de 8 faisceaux. Un exemple du transport d'un de ces faisceaux est présenté en Figure 2, extraite de [15].

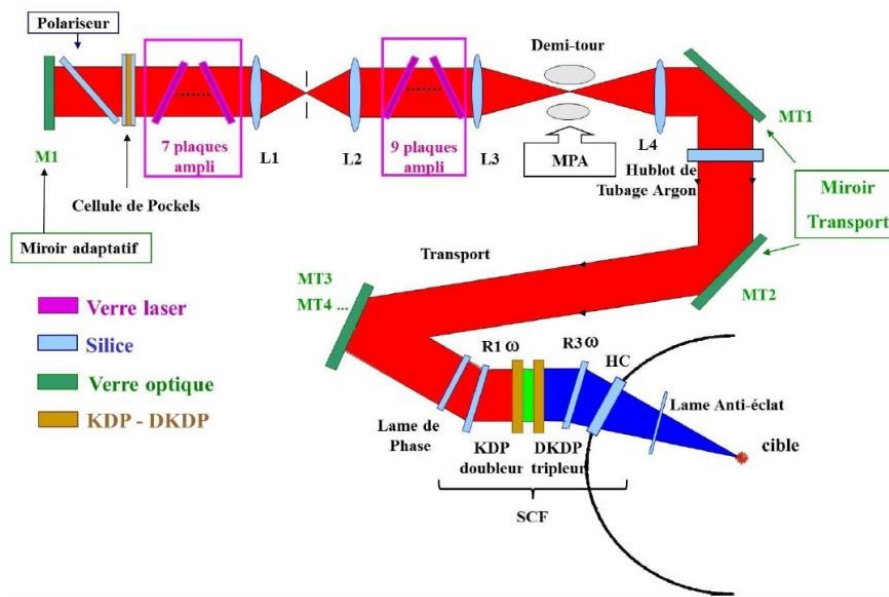


Figure 2 : Schéma représentatif du parcours d'un des 176 faisceaux du LMJ. MPA : Module de Pré-Amplification, SCF : Système de Conversion de fréquence et de Focalisation, HC : Hublot de Chambre, L : Lentille, R : Réseau.

Une vue schématique du LMJ est présentée en Figure 3 [16]. Le bâtiment a une longueur de 300 m, une largeur de 100 m et une hauteur de 38 m. Le laser PETAL (PETawatt Aquitaine Laser), couplé au LMJ et conçu pour la recherche dans le domaine civil, permet de délivrer une puissance de 1.2 PW.

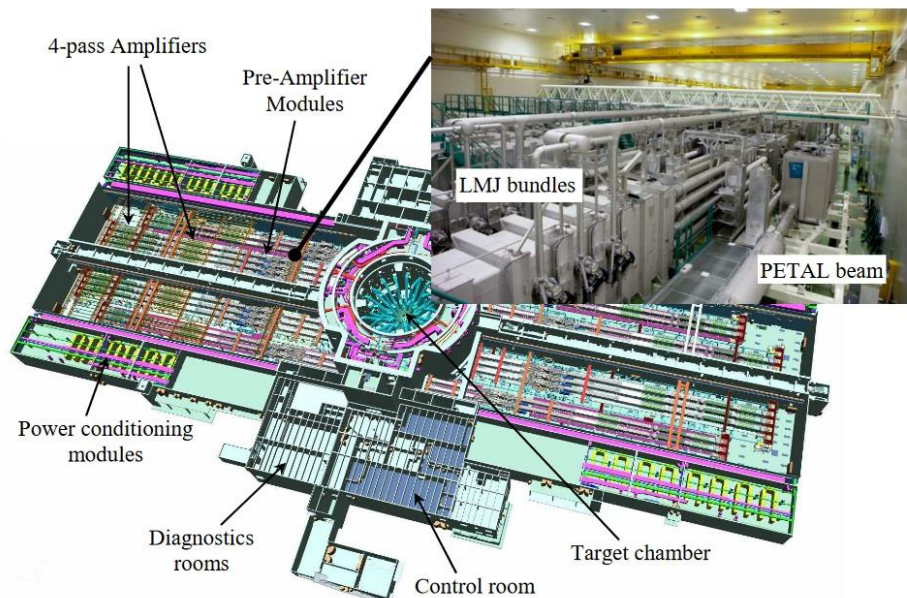


Figure 3 : Vue schématique du LMJ et photo de 7 bundles du LMJ (56 faisceaux) et du faisceau PETAL.

Au cours de sa propagation, le faisceau laser traverse de nombreuses optiques constituées principalement de silice synthétique fondue. Pour diminuer les densités d'énergie incidentes sur les composants optiques et pour optimiser la surface utile, le faisceau laser est de forme carrée et atteint 40 cm x 40 cm. Ainsi, des optiques de grandes dimensions ont dû être développées spécialement pour le LMJ. De plus, les 3600 composants en silice constituant le LMJ nécessitent une qualité de fabrication extrême, car le moindre défaut surfacique ou volumique pourrait induire un endommagement et une détérioration des propriétés optiques du faisceau laser lors de sa propagation. Chaque composant a un cahier des charges strict compte tenu de sa fonction et il est indispensable de contrôler finement la qualité de fabrication de chacune des optiques.

Un des composants les plus critiques du LMJ aujourd'hui sont les hublots de chambre (un par faisceau laser), derniers remparts entre la salle d'expérience et la chambre sous vide (voir Figure 4, [15]). Un endommagement laser sur ces matériaux serait particulièrement critique car il pourrait par exemple altérer le front d'onde du faisceau laser juste avant la focalisation sur la cible ou dans le pire des cas engendrer une rupture du vide dans la chambre qui menacerait l'installation LMJ.

Ainsi, il est primordial de comprendre et de maîtriser les mécanismes d'endommagement laser dans l'UV dans la silice synthétique fondue, garants de la réussite de ce projet aux multiples challenges technologiques.



Figure 4 : Photographie d'un groupement de 4 hublots de chambre prise depuis l'intérieur de la chambre d'expérience du LMJ.

### **1.1.3. Applications des lasers dans le domaine médical : développement de nouvelles applications dans l'UV profond**

Les premiers lasers en médecine ont été utilisés au début des années 60, peu après leur invention par Théodore Maiman [1]. Plus particulièrement, Campbell en ophtalmologie (1961) [17] et Goldman en dermatologie (1963) [18] furent les pionniers dans ce domaine. Pour maîtriser ces techniques, il est donc important de maîtriser les interactions laser-matière et d'en comprendre les mécanismes dans les milieux vivants et tissus biologiques. Il faut précisément contrôler la quantité d'énergie qui est déposée dans le milieu vivant, et surtout éviter d'endommager les cellules aux alentours de la zone visée par l'irradiation laser. Pour cela deux approches sont possibles : on peut soit travailler dans le domaine proche infrarouge pour éviter l'absorption lumineuse dans les tissus humains (meilleure fenêtre de transparence optique), soit utiliser des sources d'impulsions laser ultra courtes (lasers femtosecondes) pour limiter les effets thermiques dans les tissus qui sont prédominants dans le régime nanoseconde. L'application utilisant un laser femtoseconde la plus connue dans ce domaine est la technique LASIK (Laser-Assisted In-Situ Keratomileusis), qui consiste à corriger certaines aberrations optiques de l'œil, comme la myopie ou la presbytie [19].

Dans le domaine médical, on utilise des fibres optiques pour pénétrer le corps humain et accéder à différents organes pour par exemple détruire des cellules cancéreuses. Le guidage de laser UV dans ces fibres optiques principalement multimodes à base de silice est requis pour de nombreuses applications dans la spectroscopie [20, 21] et les applications biomédicales [22, 23]. Au sein de l'industrie, la demande est croissante pour des équipements biomédicaux utilisant des fibres laser dans l'UV profond. Jusqu'à maintenant, les fibres en silice à forte teneur en OH sont les meilleurs candidats pour transmettre du rayonnement UV avec une bonne performance [24, 25]. Cependant, un phénomène de solarisation apparaît limitant la transmission dans ces fibres au cours de l'irradiation [26]. Celui-ci est causé par l'augmentation de défauts localisés dans la structure de la fibre sous irradiation UV. La plupart de cette atténuation a lieu pour des longueurs d'onde inférieures à 275 nm et plus particulièrement dans les bandes d'absorption à 214 et 265 nm. Le principal matériau utilisé pour la fabrication des fibres optiques à saut d'indice est la silice synthétique fondue, qui est un matériau extrêmement pur. Cependant, la présence de défauts intrinsèques dans le matériau due à sa nature amorphe ou l'accumulation de défauts causée par l'irradiation laser UV limitent les performances des fibres optiques actuelles, nécessitant une meilleure compréhension de l'interaction lumière UV avec la matière.

### 1.1.4. Applications des lasers dans les missions spatiales : amélioration de la résistance des matériaux aux irradiations laser multiples

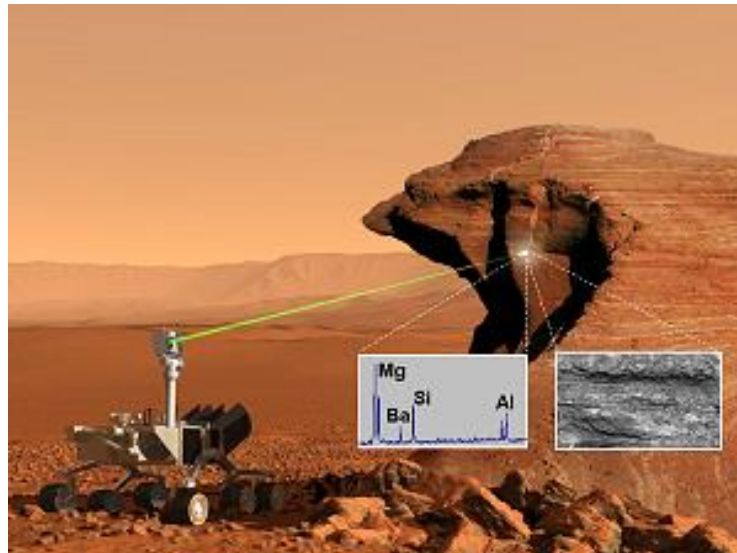


Figure 5 : Présentation du robot Curiosity et de l'instrument ChemCam.

En mars 2012, le rover Curiosity (Figure 5, extraite de [27]) est envoyé sur la planète Mars pour y atterrir le 6 août 2012. Ce projet, piloté par la NASA, dont le CNES est partie prenante, a pour objectif de déterminer si la planète rouge a réuni un jour les conditions propices à la vie, ceci dans l'objectif futur de la rendre habitable. En particulier, ce rover de 900 kg a pour but de réaliser de nombreuses analyses pour évaluer l'habitabilité de la planète, estimer son potentiel biologique, caractériser sa géologie et préparer une future exploration humaine de la planète [28].

Curiosity dispose d'un bras articulé pour prélever des échantillons de roches du sol de Mars afin de les analyser grâce aux mini-laboratoires embarqués SAM (Sample Analysis at Mars) [29] et CheMin (Chemistry & Mineralogy) [30]. Les premiers résultats obtenus par Curiosity ont montré la découverte du lit d'une ancienne rivière et l'absence de méthane, gaz rejeté par les organismes vivants sur Terre, dont la présence aurait renforcé l'hypothèse d'une forme de vie passée sur la planète Mars.

Plus particulièrement, ce rover dispose de l'instrument ChemCam (Chemistry Camera) [31] pour la réalisation d'analyses des roches environnantes sur Mars par spectroscopie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [32, 33] à des distances allant jusqu'à 9 mètres. Des exemples de spectres LIBS obtenus sont présentés en Figure 6 [34]. Pour cela, un laser embarqué pulsé à haute puissance ( $1 \text{ GW/cm}^2$ ) va tirer sur une cible à distance provoquant l'évaporation de la roche et l'émission d'un plasma

analysé par spectroscopie UV-visible. La première image obtenue par ChemCam est présentée en Figure 7, extraite de [35]. Par la suite, SuperCam est une version améliorée de ChemCam permettant la détection supplémentaire de molécules organiques, traces d'une éventuelle forme de vie passée sur la planète rouge, grâce au couplage d'un spectromètre Raman et d'un spectromètre infrarouge [36]. SuperCam fait partie de l'un des 7 instruments scientifiques pour la mission américaine Mars 2020. Il permet également (comme CHEMCAM) l'analyse de roches à distance en tirant avec un laser focalisé pour chauffer la roche jusqu'à une température de 8000 °C. Par ailleurs, le « Mars 2020 Rover » contenant SuperCam, sera capable de collecter et stocker des échantillons de roches martiennes pour les analyser à leur retour sur Terre [36].

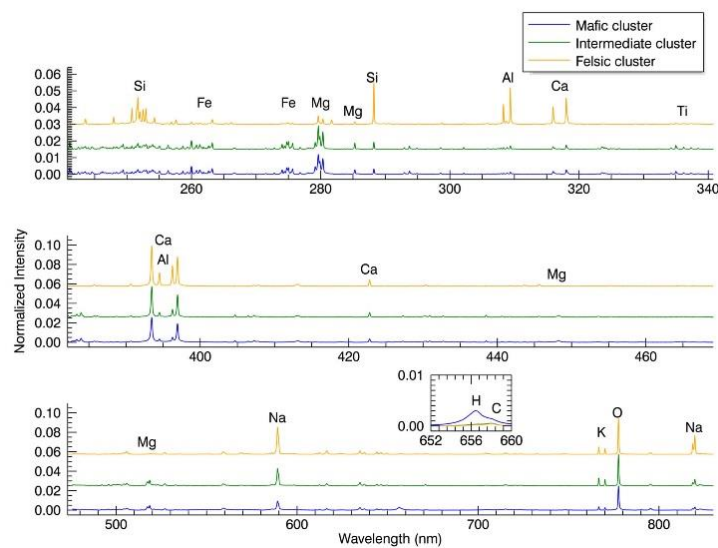


Figure 6 : Spectres LIBS obtenus sur trois échantillons.

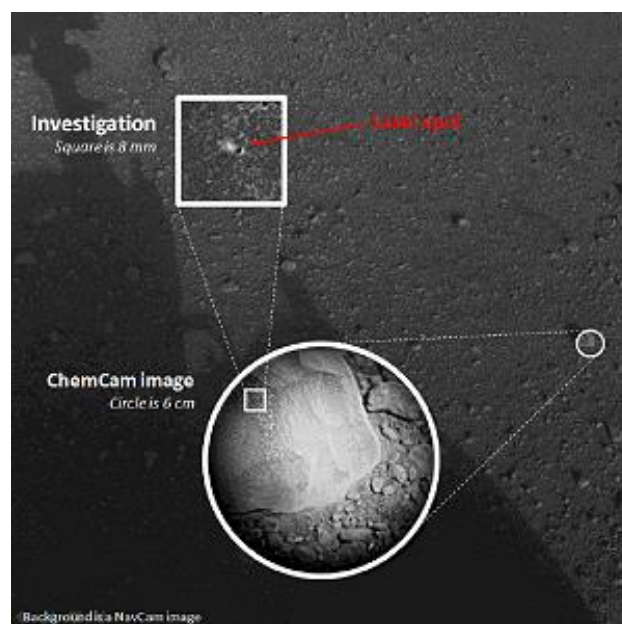


Figure 7 : Image du premier tir de ChemCam sur Mars en août 2012.  
Crédit image : NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP.

Contrairement aux projets de fusion à confinement inertiel, où les densités d'énergie sont extrêmes et la fréquence des tirs très faible, ChemCam ou SuperCam doivent pouvoir résister à un très grand nombre de tirs laser tout au long de leur mission. Ces campagnes de mesures doivent être réalisées sans la moindre intervention de maintenance. Il est donc nécessaire de maîtriser les mécanismes de l'endommagement laser pour avoir des optiques ayant une très grande durée de vie.

De plus, il est nécessaire d'évoquer qu'une problématique supplémentaire s'ajoute en environnement spatial. Il s'agit de la contamination possible des optiques [37, 38] dont l'étude est l'objet d'une thèse à l'Institut Fresnel mais ne sera pas évoquée ici.

### **1.1.5. Développement de silices aux propriétés optiques stables dans l'UV pour la lithographie**

La photolithographie permet de déposer localement une résine servant de masque de protection pendant la mise en forme d'un substrat ou d'une couche mince.

Les principaux composants de la lithographie optique sont présentés en Figure 8 [39]. L'objectif des procédés lithographiques est de réaliser une structuration du photorésist avec des dimensions nanométriques. L'exposition locale du photorésist se fait par la projection d'un masque. Afin d'obtenir une résolution nanométrique, il faut utiliser des longueurs d'onde les plus courtes possibles et un objectif de très haute qualité. Jusqu'à la fin des années 80, la lithographie optique utilisait des lampes à décharge à haute pression de Hg à la longueur d'onde de 436 nm et 365 nm. La transition vers des sources aux longueurs d'onde plus courtes a d'abord été réalisée grâce à des lampes à décharge Hg à environ 250 nm, puis rapidement remplacées par des lasers à excimère, plus puissants et plus monochromatiques.

La première vague des systèmes lithographiques optiques utilisait alors des lasers à excimère Krypton Fluorure à la longueur d'onde de 248 nm. Plus récemment, la lithographie utilisant des sources lasers à excimère Argon Fluorure à 193 nm s'est développée. Un des premiers challenges pour ces systèmes dans l'UV profond est le choix des matériaux pour le système de focalisation. A la longueur d'onde de 193 nm, le choix de matériaux transparents est limité à la silice synthétique fondue de haute qualité et quelques fluorures cristallins ( $\text{CaF}_2$  principalement). Pour des raisons pratiques, la silice fondue a été choisie [40]. Cependant, les premières expériences ont reporté deux types de problèmes pour des irradiations prolongées à 193 nm [41]. D'une part, il a été reporté une baisse de la transmission à cause de la formation de centres E', bien que cet effet puisse être réduit grâce à une préparation et une purification minutieuse du matériau [42]. D'autre part, des phénomènes photoinduits complexes dans la structure du matériau ont été observés, causant de la biréfringence. Ce dernier phénomène étant critique, il a ainsi poussé la communauté scientifique à étudier et mieux comprendre les modifications induites dans la silice dans l'UV profond dans le but de développer de la

silice transparente et aux propriétés optiques stables en régime de récurrence dans l'UV. Ces travaux nous donnent des informations intéressantes bien qu'ils se situent à des fluences plus basses que celles utilisées dans notre problématique.

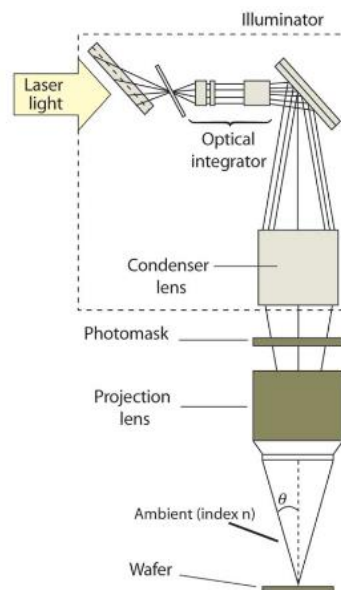


Figure 8 : Schéma du système de projection optique pour la lithographie.

### 1.1.6. Vers un développement de dispositifs laser solides émettant dans l'UV profond

Un intérêt vif pour des systèmes laser compacts dans l'UV est né ces dernières années pour de nombreuses applications en ophtalmologie, microélectronique, chimie ou sciences des matériaux. En effet, certaines propriétés de la lumière UV, comme une aptitude à être fortement focalisée ou de hautes énergies des photons permettant de rompre des liaisons chimiques, sont recherchées dans de nombreuses applications comme par exemple le micro-usinage de circuits imprimés ou la réalisation de masques sur semi-conducteurs [43]. Dans les domaines de la chimie ou de la science des matériaux, la spectroscopie nécessite une excitation dans l'UV.

Les lasers principalement utilisés dans l'industrie sont des lasers excimères à gaz qui utilisent des gaz corrosifs et toxiques (XeCl, KrF, ArF voire F<sub>2</sub>) dans des tubes à décharge de haute tension, qui sont encombrants et coûteux en maintenance.

Au contraire, les lasers à solides pourraient avoir une durée de vie plus longue, sont moins coûteux en maintenance et plus compacts. Par ailleurs, ils donnent accès à de plus grands taux de répétition, possèdent de meilleures qualités de faisceau et permettent également de concevoir des sources laser UV accordables.

Cependant, le manque de matériaux pour les conversions de fréquence dans l'UV profond est réel, en particulier le manque de cristaux non-linéaires permettant de générer des longueurs d'onde inférieures à 250 nm.



Il est donc nécessaire d'étudier ces matériaux optiques dans l'UV profond pour permettre l'amélioration de la durée de vie des systèmes optiques à ces longueurs d'onde.

## **1.2. Méthodologie liée à l'endommagement laser**

### **1.2.1. Etat de l'art de l'endommagement laser dans les matériaux diélectriques amorphes**

Les causes de l'endommagement laser dans les matériaux optiques sont nombreuses et il est important de comprendre les principaux mécanismes conduisant à cet endommagement. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'état de l'art de l'endommagement laser dans les matériaux diélectriques amorphes. La bibliographie sur les matériaux cristallins, comme le LBO ou le KDP est reportée dans les paragraphes correspondants dans le chapitre 5. Nous ne traiterons pas dans cette thèse le cas particulier de l'endommagement laser dans les couches minces optiques.

Les premiers bancs de mesure de tenue au flux laser ont reporté des endommagements à des densités d'énergie bien plus faibles que celles attendues dans le cadre d'avalanche intrinsèque ou d'ionisation multi-photonique, qui seraient les principaux mécanismes d'endommagement laser si le matériau était exempt de tout défaut. Ainsi, les défauts présents en surface ou en volume des échantillons induisent des niveaux électroniques dans le band gap du matériau pur et sont principalement responsables de l'endommagement laser.

Nous allons par la suite discriminer l'étude de l'endommagement laser dans les matériaux épais en surface puis en volume.

#### **1.2.1.1. Vue d'ensemble de l'endommagement laser surfacique**

De manière générale, les surfaces des optiques ont une résistance à l'endommagement plus faible que leur volume à cause de certains aspects surfaciques (rugosités, présence de rayures, de fissures ou d'impuretés) ou de défauts absorbants intégrés [44]. En effet, ces nombreux défauts peuvent exister sur cette interface, comme visibles en Figure 9, extraite de [45]. Ces derniers sont responsables de sur-intensifications du champ électrique causant l'endommagement laser en surface à des densités d'énergie bien plus faible que pour le volume [45].

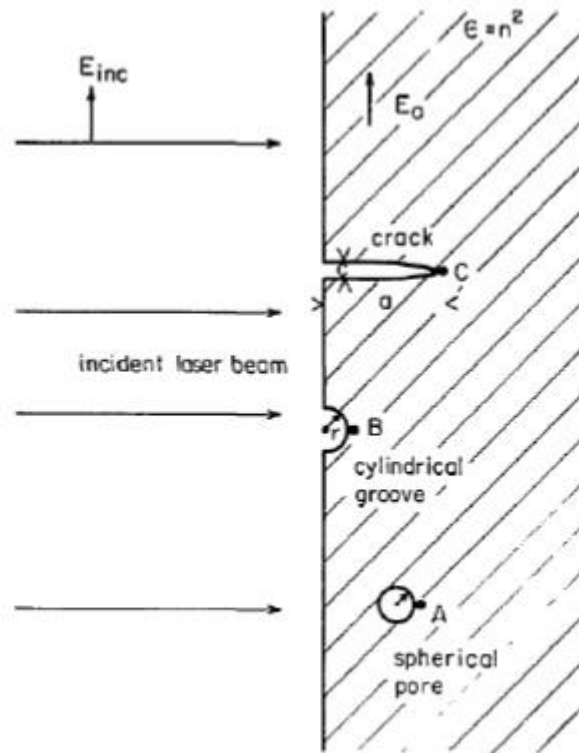


Figure 9 : Différents types de défauts surfaciques et sub-surfaciques étant à l'origine de l'endommagement laser.

Par ailleurs, la qualité du polissage des optiques est cruciale pour obtenir des matériaux résistants à des flux laser intenses [46]. Les surfaces doivent alors avoir la rugosité la plus faible possible, en limitant les défauts présentés précédemment. Les procédés de polissage utilisés comportent différentes séries successives, les premières étant abrasives et pouvant induire des microfissures dans lesquelles le résidu liquide du polissage peut s'incruster. Celui-ci se comporte alors comme un défaut absorbant et devient précurseur de l'endommagement [47]. A titre d'exemple, les liquides de type ceria ont principalement été utilisés pour le polissage de la silice fondue et il a été montré que plus la concentration en oxyde de cérium est élevée, moins le seuil d'endommagement laser est élevé [48].

Il a aussi été montré que l'environnement dans lequel les tests sont réalisés joue un rôle prédominant dans le processus d'endommagement laser. En effet, les seuils d'endommagement laser dans le vide sont plus faibles que ceux dans l'air ambiant testés dans des conditions identiques [49, 50]. De plus l'endommagement laser dans le vide s'accompagne d'une autre problématique, celle de la contamination laser-induite, principalement observée dans les missions spatiales [38]. Celle-ci est principalement due au dégazage de certains matériaux (colles, molécules organiques,...) qui vont être adsorbés sur la surface des optiques, diminuant fortement la résistance du matériau au flux laser.

Par ailleurs, dans l'UV profond et particulièrement à 266 nm, il a été montré que le volume a un seuil d'endommagement plus faible que la surface (en faisceau focalisé, Figure 49, [51]), dénotant un mécanisme d'endommagement différent à cette longueur d'onde, que nous allons détailler par la suite.

### 1.2.1.2. Vue d'ensemble de l'endommagement laser volumique dans les matériaux massifs

Les endommagements laser volumiques dans les matériaux massifs sont complètement différents de ceux obtenus en surface, car le plasma généré lors de l'endommagement est confiné dans le volume et engendre de fortes pressions et températures conduisant à des fractures du volume. Ainsi, l'épaisseur de l'échantillon est d'une importance primordiale au regard de l'endommagement laser et bien que les effets non-linéaires soient faibles dans les matériaux amorphes, ils deviennent de moins en moins négligeables quand l'épaisseur du matériau augmente, encore plus particulièrement à 266 nm, comme nous le détaillerons plus dans cette thèse. Par exemple, l'absorption non-linéaire dans les verres a été largement utilisée pour la photo-inscription de guides d'onde ou de réseaux de Bragg par des lasers femtosecondes [52, 53]. De plus, l'autofocalisation non-linéaire est susceptible de se produire dans la silice en utilisant des faisceaux focalisés, conduisant à la formation d'endommagements de type filaments dans les matériaux [54, 55], comme présenté en Figure 10, extraite de [55]. D'un côté, la filamentation est considérée comme une des principales limitations de l'utilisation des optiques dans de nombreuses applications laser à haute puissance [56]. D'un autre côté, ce phénomène peut être utilisé avantageusement pour créer des micro-canaux ou des nano-canaux dans le cadre de dispositifs photoniques ou d'applications avec des micro-fluides, en utilisant des faisceaux laser au profil spatial particulier [57, 58]

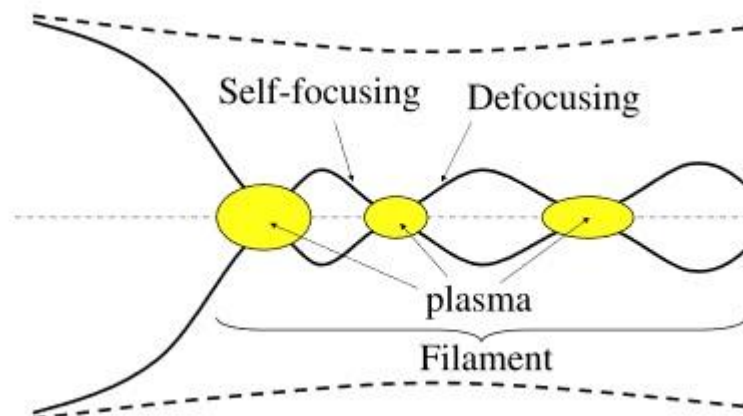


Figure 10 : Représentation schématique d'un cycle de focalisation-défocalisation sous irradiation avec un faisceau laser intense.

Il a aussi été montré qu'à 193 nm, dans les échantillons de silice fondue à forte teneur en OH, des changements macroscopiques ont lieu (compaction) [41, 54]. L'irradiation laser crée alors une zone de biréfringence dans le matériau autour du faisceau laser, attribuée à des contraintes mécaniques [59], qui peuvent conduire à l'endommagement.

A ce stade, il est difficile de conclure sur le rôle des contraintes induites lors de l'irradiation laser UV multi-tirs ou de l'autofocalisation non-linéaire (ou l'association des deux) au regard de l'endommagement laser à 266 nm.

Nous allons présenter plus en détail dans le chapitre 3 les endommagements laser multi-tirs obtenus dans la silice fondue à 266 nm, et nous discuterons plus en détail des mécanismes non-linéaires pouvant conduire à l'endommagement laser dans le dernier chapitre de discussion/conclusion.

## 1.2.2. Un outil indispensable : la détermination des seuils d'endommagement laser

Il a été montré que le seuil d'endommagement laser des matériaux est fortement dépendant de la longueur d'onde. Dans la silice, plus particulièrement, celui-ci diminue lorsque la longueur d'onde diminue (pour 1064 nm, 532 nm et 355 nm) [60]. Cela signifie que le matériau devient moins résistant à l'irradiation laser lorsque la longueur d'onde diminue. De plus, Kuzuu *et al.* ont étendu cette remarque à la longueur d'onde de 266 nm [61].

Au cours de cette thèse, nous travaillons principalement en irradiation multiple dans l'UV à 266 nm (mais aussi à 355 nm) et la maîtrise de l'endommagement laser à ces longueurs d'onde est cruciale pour le développement de nouvelles applications, comme présentées dans le paragraphe précédent. Pour cela, nous avons réalisé des tests d'endommagement laser avec le dispositif expérimental présenté dans le chapitre 2, en suivant la procédure dite S-on-1 [62]. Dans une procédure S-on-1, chaque site de l'échantillon est exposé au maximum à S impulsions laser successives avec une densité d'énergie constante. D'après les données expérimentales, une courbe représentant la probabilité d'endommagement en fonction de la densité d'énergie est tracée.

Dans l'illustration présentée en Figure 11 (a), les fluences sont notées  $F_0, \dots, F_5$  ; les sites endommagés sont représentés en rouge et les non-endommagés en vert. La gamme de fluence doit être suffisamment étendue pour inclure des faibles valeurs n'impliquant pas d'endommagement (comme  $F_0$ ) mais aussi des hautes valeurs qui impliquent un endommagement à chaque site testé (comme  $F_5$ ). On trace en Figure 11 (b)[51] la courbe d'endommagement laser en reportant la probabilité calculée en fonction de la fluence. La valeur du seuil d'endommagement est la plus haute valeur de la fluence pour laquelle la probabilité d'endommagement est encore nulle. Si un endommagement est observé sur un site en direct avant que la série des S impulsions soit terminée, on stoppe

l'irradiation sur ce site et on reporte le nombre d'impulsions laser reçues jusqu'à endommagement.

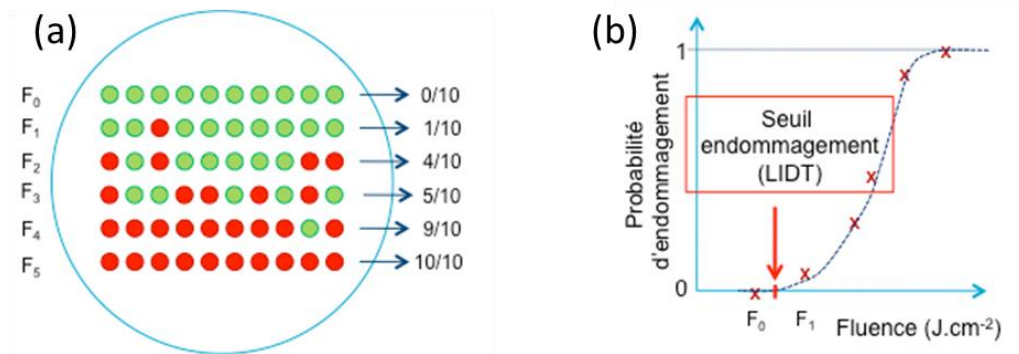


Figure 11 : Principe des tests d'endommagement laser.

### 1.2.3. Phénomène de fatigue dans les matériaux sous irradiation multiple

#### 1.2.3.1. Description et différentes représentations de la fatigue

Le phénomène de fatigue est décrit par une décroissance du seuil d'endommagement laser (LIDT : Laser-Induced Damage Threshold) quand le nombre de tirs laser par site augmente. Ce phénomène a été décrit dans la littérature depuis de nombreuses années et a été observé dans les verres [63-66], dans les cristaux [67, 68] et dans les couches minces optiques [69]. Comme présenté en Figure 12 [70], on peut observer ce phénomène dans le volume de la silice fondue (grâce à l'utilisation d'un faisceau focalisé). Que ce soit à 1064 nm (IR) ou 355 nm (UV), le LIDT diminue quand le nombre de tirs augmente. La représentation classique de l'endommagement est le tracé de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence du faisceau laser (Figure 12 (a)). Cependant ce tracé devient vite compliqué quand le nombre de tirs laser est important et si une détection d'endommagement en ligne est utilisée (un grand nombre de courbes à tracer) et une représentation plus adaptée pour l'observation de la fatigue est le tracé du LIDT en fonction du nombre de tirs laser reçu par l'échantillon (Figure 12 (b)).

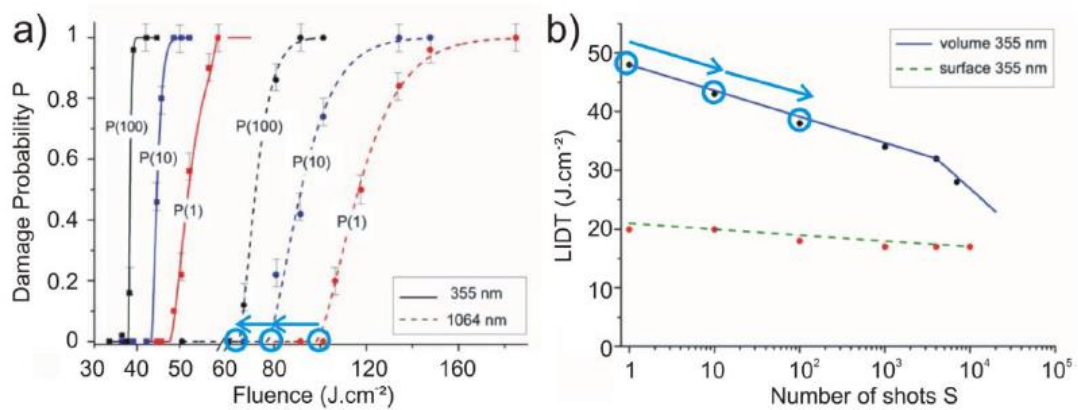


Figure 12 : Phénomènes de fatigue dans la silice synthétique fondue. (a) Représentation de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence à 1064 nm et 355 nm dans le volume de la silice synthétique fondue. Le LIDT diminue quand le nombre de tirs augmente pour les deux longueurs d'onde. (b) Comparaison surface/volume à 355 nm de la décroissance du LIDT quand le nombre de tirs laser augmente. Ce dernier diminue avec un effet plus prononcé dans le volume qu'en surface où il est presque stable. Figures extraites de [70].

La Figure 12 (b) permet de clairement visualiser la décroissance du LIDT en fonction du nombre de tirs. On observe que le volume de la silice fondue est plus impacté par la fatigue que la surface, dont le LIDT reste presque constant en fonction du nombre de tirs. Cependant, cette description n'est pas suffisante pour discriminer l'origine des effets de fatigue. Historiquement, la fatigue a d'abord été interprétée comme un artefact lié à la statistique (appelée pseudo-fatigue : plus on augmente le nombre de tirs par site, plus la probabilité d'endommagement est grande) sans modification du matériau sous irradiation laser [71]. Mais par la suite, de la fatigue « réelle » a été observée, résultant de modifications cumulatives du matériau sous flux laser, souvent attribuées à l'accumulation de centres colorés [63, 72]. La Figure 13 permet distinctement de discriminer les deux types de fatigue [73] par la représentation du nombre de tirs reçu jusqu'à endommagement  $N_d$  (en échelle logarithmique) en fonction de la fluence  $F$ . Dans le cas de la fatigue statistique, on observe une large distribution de  $N_d$ . Dans le cas de modifications cumulatives du matériau, la distribution de  $N_d$  est plus étroite, indiquant un mécanisme d'endommagement de nature plus déterministe. En Figure 13, la fatigue statistique dans le volume de la silice fondue a lieu dans l'IR à 1064 nm tandis que la fatigue cumulative a lieu dans l'UV à 355 nm.

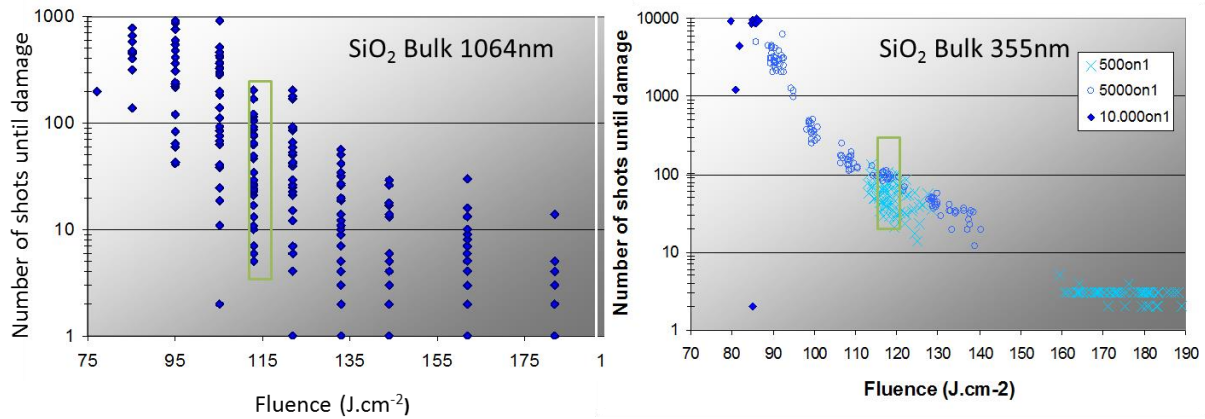


Figure 13 : Représentation du nombre de tirs laser reçus jusqu'à endommagement en fonction de la fluence. A gauche : dans le volume de la silice fondue à 1064 nm, à droite dans le volume de la silice fondue à 355 nm.

### 1.2.3.2. Modélisation de la fatigue statistique et exemples de matériaux dans lesquels ce modèle s'applique

Le modèle de fatigue statistique tire son origine du fait que plus le nombre de tirs par site est grand, plus la probabilité d'endommagement est grande. Celle-ci suit alors une loi de distribution présentée en Figure 14.

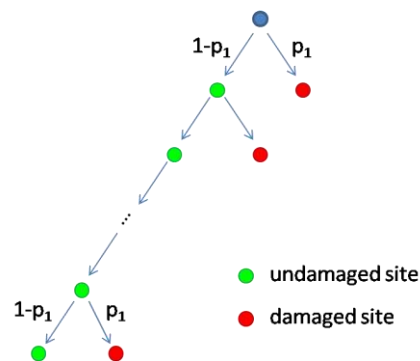


Figure 14 : Schéma de la loi de distribution régulant l'endommagement dans le cas d'impulsions laser successives indépendantes.

Dans le cadre de ce modèle, on considère une probabilité  $p_1$  d'endommagement mono-pulse (1-on-1) constante (pas de modifications du matériau). La probabilité que le site soit non-endommagé après une impulsion laser est alors de  $1 - p_1$ . Ensuite, la probabilité que le site soit non-endommagé après  $S$  impulsions laser est de  $(1 - p_1)^S$ .

Enfin, la probabilité  $P(S)$  que le site soit endommagé après  $S$  impulsions laser est le complément [73] :

$$P(S) = 1 - (1 - p_1)^S \quad (1)$$

Pour valider le modèle de fatigue statistique, il faut exploiter les données des tests S-on-1 pour tracer l'évolution de la probabilité d'endommagement  $P(S)$  pour chaque fluence en fonction du nombre d'impulsions laser  $S$ . Ensuite, un fit avec l'unique paramètre  $p_1$  permet, pour chaque fluence, de déterminer si le modèle présenté ici est valable, grâce à la détermination du coefficient de corrélation  $R^2$ .

Le volume du KTP (Potassium Titanyl Phosphate), testé à 1064 nm, est un exemple dans lequel la probabilité d'endommagement  $P(S)$  obtenue dans le cadre de tests S-on-1 ( $S = 2000$ ) est en très bon accord avec le modèle statistique présenté ci-dessus. Les données de ces tests sont présentées en Figure 15, extraite de [74].

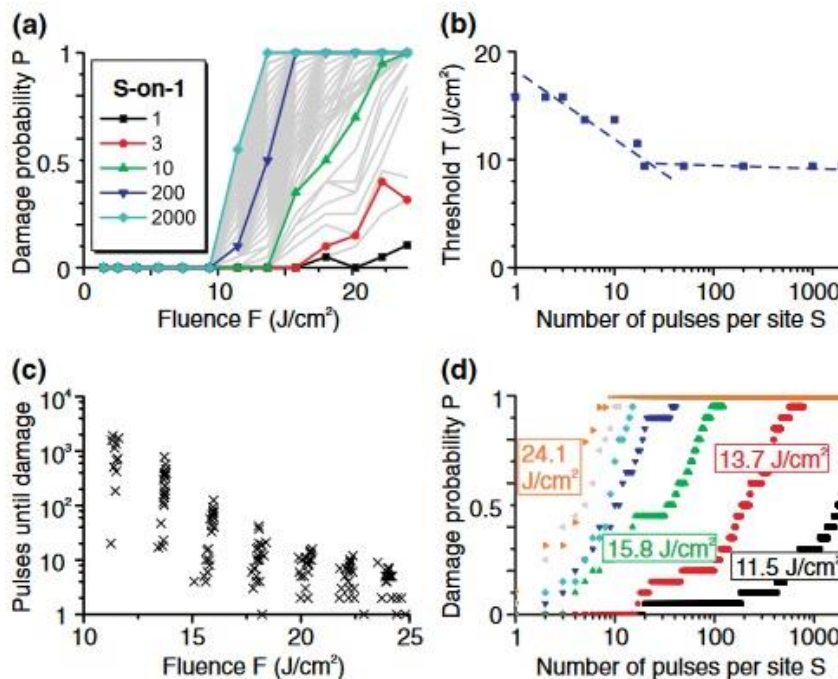


Figure 15 : Données 2000-on-1 d'endommagement volumique dans une coupe Y du KTP causé par une irradiation laser polarisée X, avec une durée d'impulsion de 6 ns et une longueur d'onde de 1064 nm. (a) Courbes de probabilité d'endommagement  $P(S)$  extraites de tests S-on-1. La plupart des 2000 courbes ont été tracées en gris. Les courbes correspondant à  $S = 1, 3, 10, 200$  et  $2000$  sont mises en évidence. (b) Seuils d'endommagement laser  $T$  en fonction du nombre d'impulsions laser  $S$ . Les seuils d'endommagement expérimentaux  $T$  correspondent à la plus haute fluence où aucun endommagement n'a été observé. Les courbes pointillées sont des guides pour les yeux. (c) Tracé du nombre d'impulsions laser causant l'endommagement en fonction de la fluence pour tous les sites endommagés. (d) Tracé de la probabilité d'endommagement en fonction du nombre d'impulsions laser.

En effet, d'après la Figure 16, extraite de [51], où sont représentés les fits des courbes  $P(S)$  d'après l'équation (1), on observe un très bon accord entre le modèle théorique et



les données expérimentales (facteur de qualité  $R^2$  supérieur à 0.9). Cela nous indique que de la fatigue statistique a lieu dans le volume du KTP et que la décroissance du seuil d'endommagement n'est pas liée à des modifications cumulatives du matériau mais uniquement à la statistique des mesures : plus le matériau est irradié, plus il a de risque d'être endommagé.

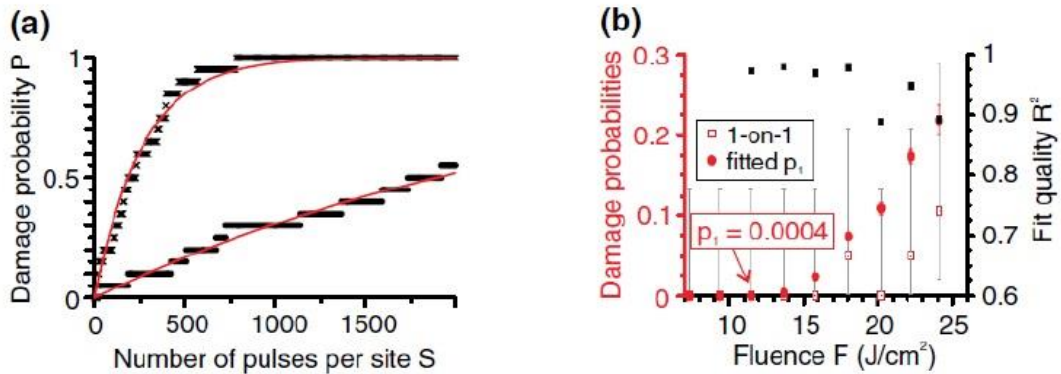


Figure 16 : Analyse des données issues de tests 2000-on-1 dans le volume du KTP à 1064 nm suivant le modèle statistique. (a) Exemples de fits obtenus. (b) Comparaison entre les probabilités  $p_1$  obtenues expérimentalement lors de tests 1-on-1 et celles du fit. Le facteur de qualité  $R^2$  est aussi précisé.

De plus, la validité de ce modèle a été testée dans d'autres matériaux, comme le volume du  $SiO_2$  à 1064 nm. Les résultats des tests S-on-1 et le traitement de données dans ce matériau, extraits de [66], sont présentés en Figure 17.

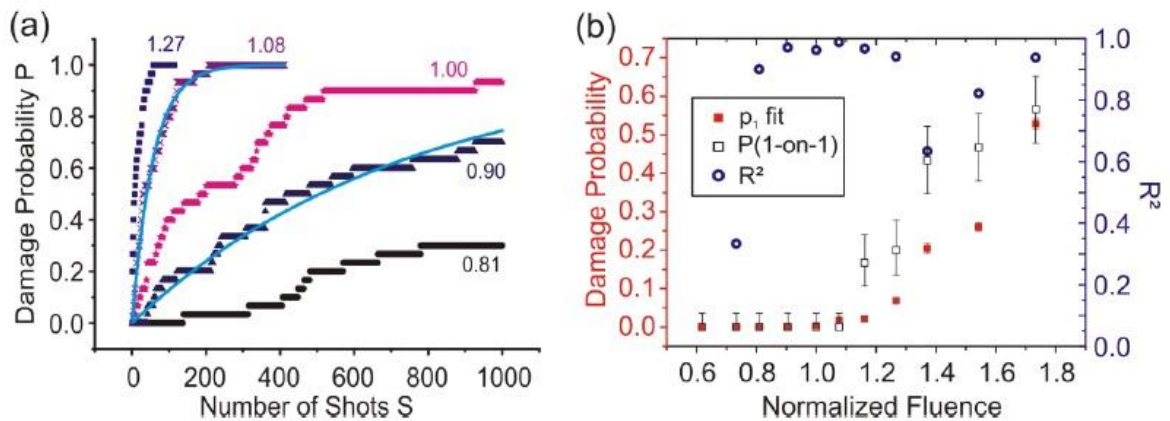


Figure 17 : Analyse des tests S-on-1 dans le volume du  $SiO_2$  à 1064 nm suivant le modèle statistique. (a) Exemple de fits obtenus. (b) Comparaison entre les probabilités  $p_1$  obtenues expérimentalement lors de tests 1-on-1 et celles du fit. Le facteur de qualité  $R^2$  est aussi précisé.

Comme précédemment dans le volume du KTP, le modèle statistique s'applique très bien dans le volume du  $SiO_2$  testé à 1064 nm (très grands facteurs de qualité  $R^2$ ), témoignant d'un artefact statistique plutôt que de modifications successives du matériau. Ainsi, dans l'IR, l'endommagement laser est dirigé par l'effet statistique de la

mesure, que la structure du matériau soit amorphe ou cristalline. Cette signature statistique de la mesure peut provenir des fluctuations du laser, en particulier si on utilise des impulsions longitudinales multimodes. Cependant, d'après [51], la statistique dans le KTP n'est pas due à ce phénomène. Une explication physique à cette observation à 1064 nm serait la génération de modifications transitoires dans le matériau dont la durée de vie est inférieure au temps entre deux impulsions successives (20 ms à 50 Hz), empêchant des effets d'accumulation d'énergie, de contraintes ou de chaleur d'une impulsion laser à l'autre.

### 1.2.3.3. Modélisation de la fatigue par modifications cumulatives du matériau

Nous avons présenté dans le paragraphe précédent des exemples de tests dans l'IR à 1064 nm dans lesquels le modèle statistique s'appliquait. Une étude similaire a été réalisée dans la silice fondue irradiée dans l'UV à 355 nm et un comportement radicalement différent de l'IR est obtenu et présenté en Figure 18 (b) [51].

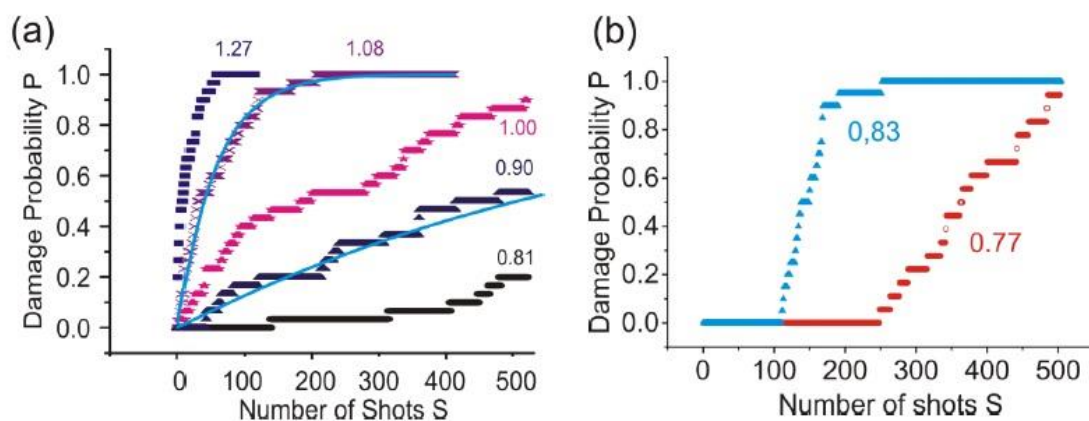


Figure 18 : (a) Rappel des courbes  $P(S)$  obtenues dans le volume du  $\text{SiO}_2$  à 1064 nm. (b) Résultats des courbes obtenues dans le volume du  $\text{SiO}_2$  à 355 nm.

On observe deux différences importantes des courbes  $P(S)$  entre l'IR et l'UV. Premièrement, les courbes présentées en Figure 18 (b) présentent un plateau où la probabilité d'endommagement est nulle, pouvant être interprété comme les pulses d'incubation où le matériau se modifie de plus en plus sans être endommagé. Deuxièmement, l'allure des courbes est différente : après le plateau, la pente des courbes est forte indiquant un mécanisme d'endommagement déterministe. Ces deux aspects rendent impossible le fit des courbes présentées en Figure 18 (b) par le modèle statistique, avec une divergence du schéma numérique. Il est ainsi nécessaire de considérer une modification du matériau entre les impulsions laser successives sous irradiation UV.

Dans ce cas, on ne peut plus modéliser le mécanisme de fatigue par une probabilité  $p_1$  constante, mais par une probabilité  $p_i$  différente à chaque impulsion laser  $i$ , comme présenté en Figure 19. Dans ce cas, la probabilité d'endommagement  $P(S)$  devient :

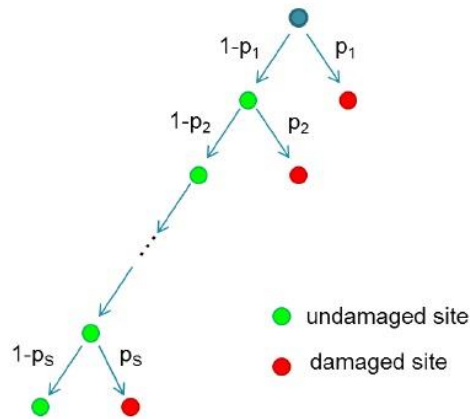


Figure 19 : Schéma de la loi régulant l'endommagement dans le cas d'impulsions laser successives dépendantes.

$$P(S) = 1 - \prod_{i=1}^s (1 - p_i) \quad (2)$$

De la dernière équation, on peut extraire la probabilité d'endommagement  $p_N$  à l'impulsion laser  $i = N$  :

$$p_N = 1 - \frac{1 - P(N)}{1 - P(N - 1)} \quad (3)$$

Ainsi il est possible d'extraire chaque  $p_N$  d'après les courbes  $P(S)$ . Cependant, comme présenté en Figure 18 (b), il existe des plateaux dans les courbes  $P(S)$  où les  $p_N$  sont constants, rendant compliqué cette extraction des  $p_N$  en maintenant une signification physique aux paramètres. Ainsi, il devient nécessaire de représenter les données autrement pour statuer sur le phénomène de fatigue observé. C'est le cas des représentations  $N_D$  en fonction de  $F$ , extraites de [51] et présentées en Figure 20.

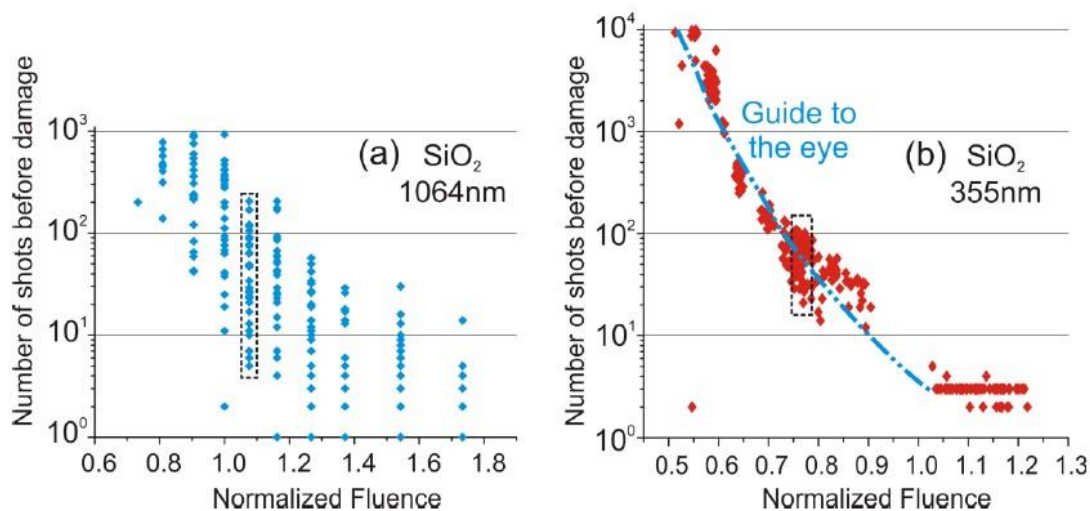


Figure 20 : Nombre de tirs jusqu'à endommagement  $N_D$  en fonction de la fluence normalisée par le LIDT 1-on-1, pour  $\text{SiO}_2$  (a) à 1064 nm, (b) à 355 nm. Les rectangles en pointillés indiquent l'extension verticale des points soulignant deux mécanismes différents dans l'IR et dans l'UV.

A 1064 nm, on observe une extension verticale de  $N_D$  sur plusieurs décades à fluence fixe, ce qui nous indique un mécanisme de fatigue statistique dans l'IR. A l'inverse, à 355 nm, l'extension verticale est plus réduite et ne dépasse pas plus d'une décade dans le pire des cas, indiquant un mécanisme déterministe dans l'UV plutôt que statistique. Il existe alors un lien direct entre l'irradiation UV et les modifications cumulatives du matériau. Cependant, cette distribution de  $N_D$  n'est pas réduite à un seul point à fluence fixe à cause des incertitudes de mesure, des fluctuations du laser et de la nature inhérente non-linéaire de l'endommagement [73, 75].

### 1.3. Conclusion

Pour conclure, nous avons présenté dans ce chapitre les grandes applications industrielles nécessitant une compréhension plus précise de l'endommagement laser dans les matériaux optiques dans l'UV. L'endommagement laser a massivement été étudié dans l'IR et le visible, où il a été établi que la surface des optiques est le facteur limitant pour l'accroissement du LIDT dans les matériaux. De ce fait, de nombreux progrès ont été faits dans les techniques de fabrication et de polissage des optiques pour aboutir à des matériaux résistants aux flux lasers intenses. Cependant, dans l'UV, le volume a une résistance à l'endommagement plus faible que la surface, nécessitant une nouvelle interprétation des mécanismes de l'endommagement laser.

En effet, dans l'UV, il a été montré qu'un phénomène de fatigue limite l'utilisation de ces matériaux dans le cadre de tests multi-tirs. Ce phénomène est dû à la création de

défauts induits sous flux laser qui limitent la durée de vie des optiques. Particulièrement à 266 nm, la compréhension de la fatigue est une étape clé vers le développement de nouvelles applications à cette longueur d'onde, dont la demande est croissante.

Nous nous attacherons à répondre aux questions ouvertes suivantes dans cette thèse :

- Quelle est la nature des modifications induites par laser conduisant à l'endommagement dans la silice à 266 nm ?
  - Quelle est la corrélation entre ces modifications et le seuil d'endommagement?
  - Est-il possible de développer une méthode pour prédire l'endommagement laser à partir des modifications détectables?
- Peut-on proposer un scénario décrivant le processus de fatigue conduisant à l'endommagement dans l'UV?



## **2. Présentation du banc expérimental et des outils de caractérisation**

### **2.1. Présentation du laser et de ses caractéristiques**

#### **2.1.1. Choix du laser, longueur d'onde et taux de répétition**

Dans nos études d'endommagement laser, nous utilisons un laser Nd:YAG Spectra Physics Lab Series dont la longueur d'onde fondamentale est de 1064 nm. Cette thèse se concentre sur l'étude des phénomènes précurseurs à l'endommagement laser dans des matériaux optiques dans l'ultraviolet (UV). Pour cela, en sortie du résonateur optique, deux cristaux non-linéaires doubleurs de fréquence sont positionnés sur le trajet du faisceau laser de manière à quadrupler la fréquence, ou diviser par quatre la longueur d'onde. Ainsi, la longueur d'onde en sortie du laser est de  $\lambda = 266$  nm. Cette thèse est réalisée dans l'UV principalement à cette longueur d'onde de 266 nm, mais aussi à 355 nm.

De plus, le taux de répétition de notre laser est de 100 Hz, soit l'équivalent de 100 impulsions laser par seconde, ou 10 ms entre chaque impulsion. Cette fréquence est fixe pendant toute la durée de la thèse. Ce taux de répétition élevé pour ce type de laser est important pour l'étude de la fatigue qui nécessite un nombre élevé d'impulsions laser.

#### **2.1.2. Caractéristiques spatiales du laser**

Pour permettre de déterminer la fluence (densité d'énergie par unité de surface, en  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) que l'échantillon a reçue, il est nécessaire de mesurer l'énergie et la taille du faisceau laser. En effet, la fluence est la division de l'énergie de l'impulsion laser (mesurée par un détecteur pyroélectrique OPHIR Nova II) par l'aire effective  $A_{\text{eff}}$  [76] du faisceau. Pour calculer celle-ci, nous pouvons utiliser une caméra UV (PULNIX Progressive Scan) soit dans un bras de mesure parallèle au faisceau direct dans le dispositif expérimental (Figure 28), soit en direct à la place de l'échantillon. Le faisceau est atténué grâce à des filtres diélectriques pour ne pas endommager la caméra. Pour imager le faisceau qui est « vu par l'échantillon », on utilise la même lentille que celle

utilisée pour la focalisation sur l'axe optique direct ( $L = 750$  mm). Une platine de translation sur l'axe z permet d'ajuster la position de la lentille.



Figure 21 : Principe d'acquisition du profil spatial du faisceau laser. L = lentille, D = diaphragme.

La Figure 22 représente le profil spatial du faisceau laser au point focal en niveaux de gris de 0 à 255 (à gauche) et en fausses couleurs (à droite). Les points rouges sur l'image noir et blanc indiquent la variation de la position du pixel d'intensité maximale sur une série successive de 100 images. Nous appelons ce faisceau « faisceau 1 ».

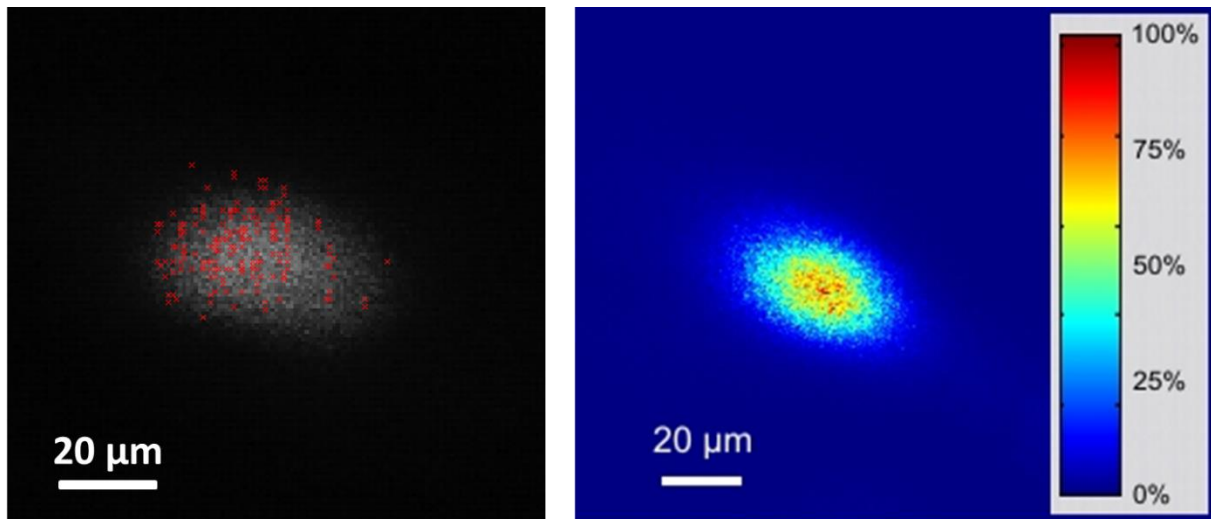


Figure 22 : à gauche : Profil spatial du faisceau laser au point focal en niveaux de gris et dépointage (points rouges). A droite : profil spatial du faisceau laser au point focal en fausses couleurs. Nous appelons ce faisceau : « faisceau 1 ».

Grâce à un fit elliptique gaussien 2D des 50% les plus intenses du profil spatial, la taille du faisceau 1 (diamètre à  $1/e^2$ ) au point focal de la lentille est déterminé à :

- $d_{1/e^2} = 44.5$   $\mu\text{m}$  sur l'axe long et  $d_{1/e^2} = 31.7$   $\mu\text{m}$  sur l'axe court soit  $d_{1/e^2} = 38.1$   $\mu\text{m}$  de moyenne.
- L'aire effective du faisceau est :  $A_{eff} = 5.6 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2$ .
- Le dépointage du faisceau est estimé à environ un diamètre de faisceau, soit environ 40  $\mu\text{m}$ .



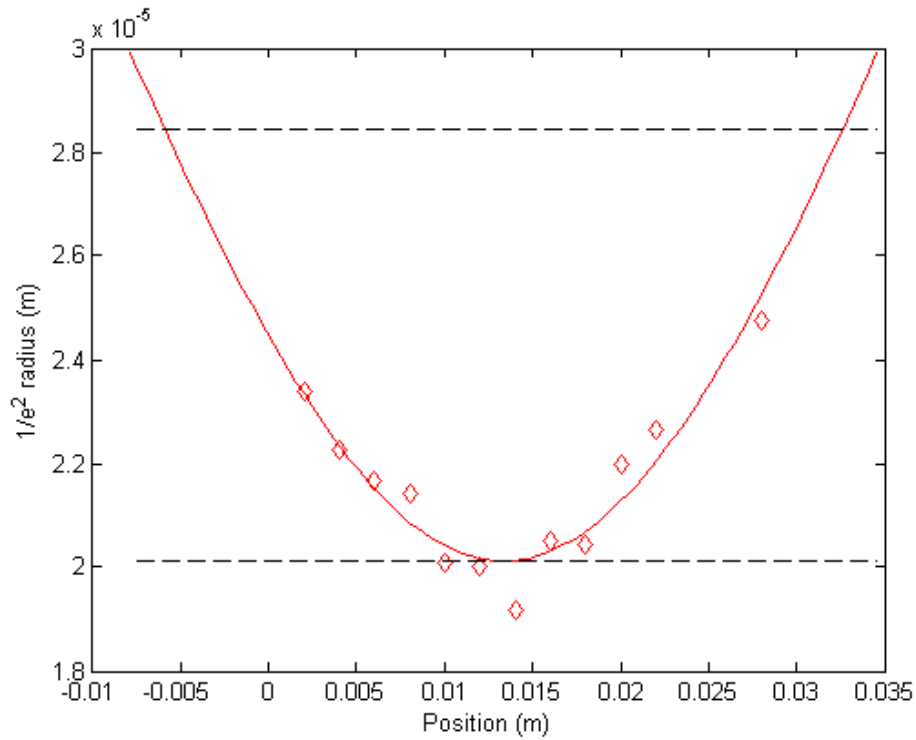


Figure 23 : Caustique du faisceau laser. Le fit présenté suit le modèle décrit dans l'équation (4).

Nous réalisons une caustique du faisceau laser (Figure 23) en déplaçant la lentille sur l'axe  $z$  autour du point focal grâce à une platine motorisée, et on calcule le facteur de qualité  $M^2$  du laser.

Le fit de la caustique présenté en Figure 23 suit le modèle :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2}} \quad (4)$$

avec :

$$z_R = \frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda M^2} \quad (5)$$

où :

- $\omega_0$  est le rayon du faisceau au point focal.
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident dans le vide ( $\lambda = 266$  nm).
- $z_R$  la distance de Rayleigh, définie par la moitié de la distance entre les deux points de part et d'autre du point focal où le rayon du faisceau atteint  $\sqrt{2}\omega_0$ .
- $z_0$  un facteur de shift sur l'axe des  $z$ .
- $M^2$  le facteur de qualité du laser.

- $n$  l'indice optique du milieu.

Le fit présenté en Figure 23 a pour paramètres :

- $\omega_0 = 20.1 \mu\text{m}$
- $z_0 = 13.4 \text{ mm}$
- $M^2 = 0.25$
- Un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.92$

De plus, dans l'air, le faisceau reste proche du waist sur une distance de  $z_{R,air} = 2 \text{ cm}$  environ. Cela peut poser des problèmes pour des appareils de mesures (type caméras) placés en direct après l'échantillon traversé par le faisceau laser : la densité d'énergie reste élevée en sortie de l'échantillon. La caméra de détection d'endommagement est alors positionnée en biais (voir Figure 28). Par ailleurs, on peut considérer que pour les échantillons épais utilisés (d'épaisseur moyenne de 1 cm), le faisceau les traversant est quasiment parallèle si on place le point focal de la lentille dans le volume de l'échantillon ( $z_{R,silice} = 3 \text{ cm}$  environ).

Cependant, pendant certaines périodes de cette thèse, le profil du faisceau était modifié et avait une forme de « banane » comme présenté en Figure 24. Nous appelons ce faisceau « faisceau 2 ». L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette déformation est une micro-fuite d'eau non détectée du système de refroidissement dans la cavité optique du laser qui a endommagé une partie du revêtement du barreau en Nd:YAG.

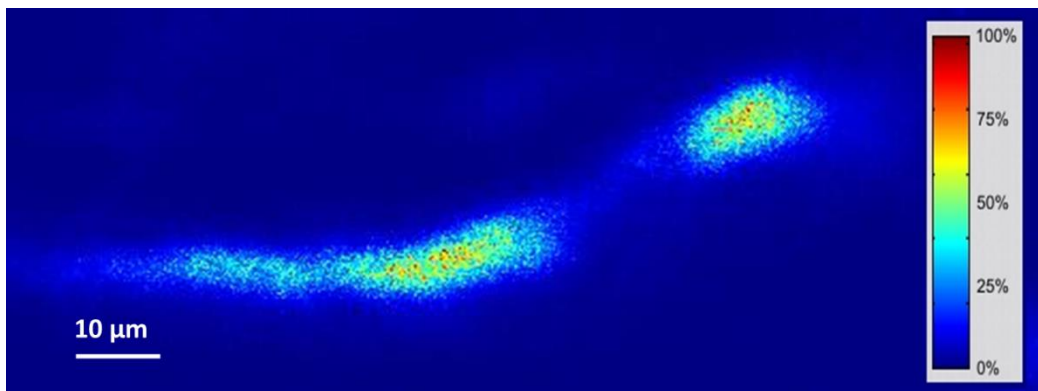


Figure 24 : Profil spatial du faisceau perturbé au point focal. Nous appelons ce faisceau « faisceau 2 ».

L'aire effective de ce faisceau 2 est  $A_{eff} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  (en utilisant la même lentille de focalisation), soit une augmentation de 77 % de l'aire effective entre les faisceaux 1 et 2 au point focal de la lentille.

Pour les deux types de faisceau, les fluctuations pulse à pulse de l'aire effective du faisceau laser sont de l'ordre de 7.5 %

Dans la suite de ce manuscrit, nous utilisons parfois des faisceaux laser légèrement défocalisés, obtenus à partir des faisceaux 1 ou 2, en particulier dans le chapitre 4 pour avoir plus de signal de photoluminescence dans les échantillons étudiés.

### 2.1.3. Caractéristiques énergétiques et temporelles du laser

Le tableau suivant résume les caractéristiques temporelles du laser ainsi que l'énergie maximale en sortie de ce dernier pour la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm et la longueur d'onde de 266 nm.

| Longueur d'onde (nm) | Energie maximale en sortie (W) | Durée d'impulsion FWHM (ns) |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1064                 | 35                             | 10                          |
| 266                  | 2.1                            | 8                           |

Figure 25 : Caractéristiques énergétiques et temporelles du laser en fonction de la longueur d'onde (fondamental : 1064 nm, quadruplé : 266 nm).

De plus, une acquisition de 3000 valeurs d'énergie (Figure 26) montre que la répartition des classes d'énergie suit une loi gaussienne.

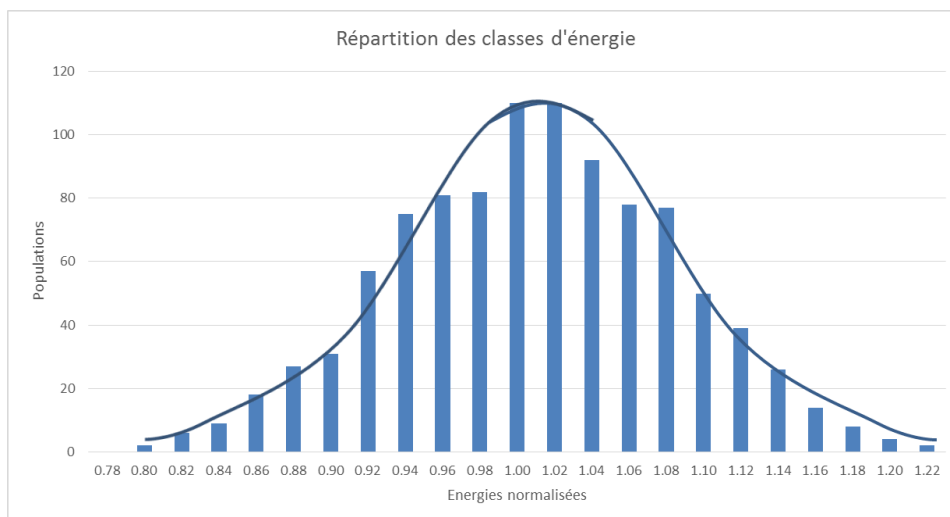


Figure 26 : Répartition gaussienne des classes d'énergie du laser à 266 nm.

Les fluctuations d'énergies du laser à 266 nm sont de l'ordre de :

$$\frac{\sigma_E}{\bar{E}} = 8 \%$$

Ainsi, nous aboutissons à une incertitude sur la mesure de la fluence de :

$$\frac{\sigma_F}{\bar{F}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_E}{\bar{E}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{eff}}}{A_{eff}}\right)^2} = \sqrt{0.08^2 + 0.075^2} = 11\%$$

Nous avons utilisé le laser en mode MLM (Mode Multilongitudinal) tout au long de cette thèse. En effet, ce mode est utilisé dans la plupart des lasers, notamment les petites cavités embarquées dans l'espace. Le mode MLM reflète alors les conditions réelles d'applications dans le cadre de cette thèse. De plus, l'endommagement apparaît après plusieurs centaines de pulses et nous effectuons donc une sorte de moyennage au niveau des modifications apportées sur des longues durées d'irradiation. Une étude détaillée des impulsions MLM à  $3\omega$ , effectuée par Diaz et al. [77], a montré que l'intensité maximale obtenue lors d'une impulsion MLM par rapport à une impulsions SLM à la même énergie est typiquement 3 fois plus haute avec des variations relativement faibles autour de cette valeur.

Une comparaison de la fatigue entre le monomode et le multimode aurait été intéressante, mais n'a pas été possible. En effet, notre laser possède un système d'injection pour utiliser le laser en monomode mais celui-ci ne garantit que 99 % des pulses injectés ce qui nous amène sur des longues durées d'irradiation à avoir des impulsions laser non-injectées qui sont plus énergétiques et possèdent une forte puissance crête. Ces sauts d'injection sont ainsi souvent responsables de l'endommagement lors de tests multi-tirs, conduisant à une mauvaise interprétation de nos résultats. Un exemple d'un profil temporel filtré passe-bas d'une impulsion laser dans ce mode est présenté en Figure 27. On observe au sein des limites de la bande passante de notre oscilloscope (2.5 GHz) qu'il y a des pics multiples dans cette impulsion, dont les intensités sont distribuées aléatoirement.

De plus, la durée d'impulsion du laser (FWHM = Full Width at Half Maximum) a été mesurée à 8 ns à 266 nm [51], comme présenté en Figure 25.

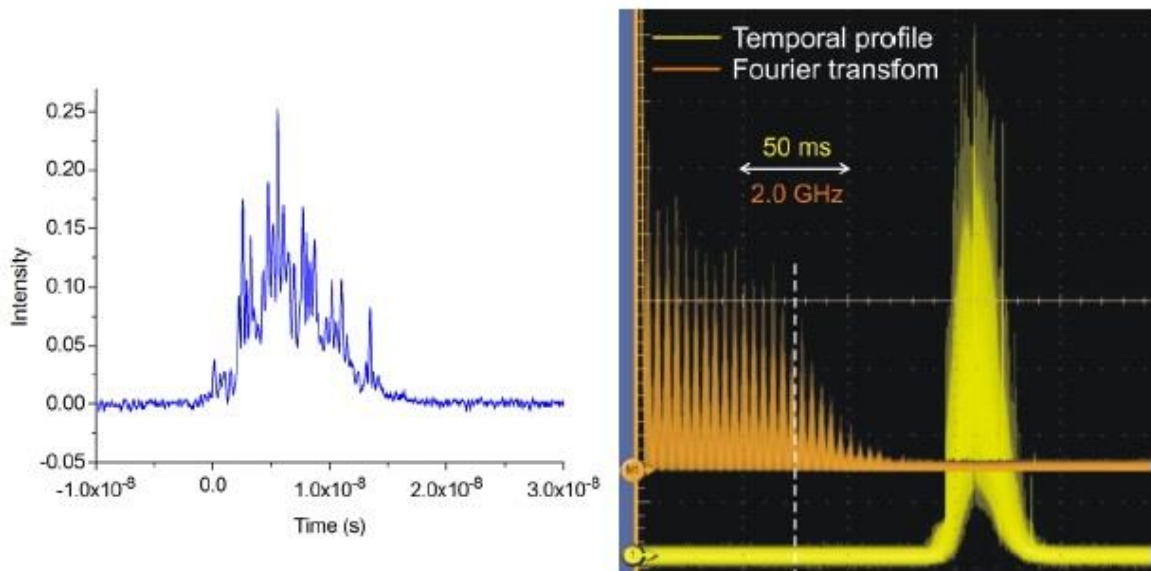


Figure 27 : Profil temporel filtré passe bas d'un pulse laser non-injecté à 355 nm obtenu sur notre dispositif expérimental (à gauche) et vue de l'oscilloscope de plusieurs impulsions non-injectées et leurs transformées de Fourier associées (à droite).

## 2.2. Présentation du banc expérimental d'endommagement laser

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests d'endommagement laser est présenté en Figure 28.

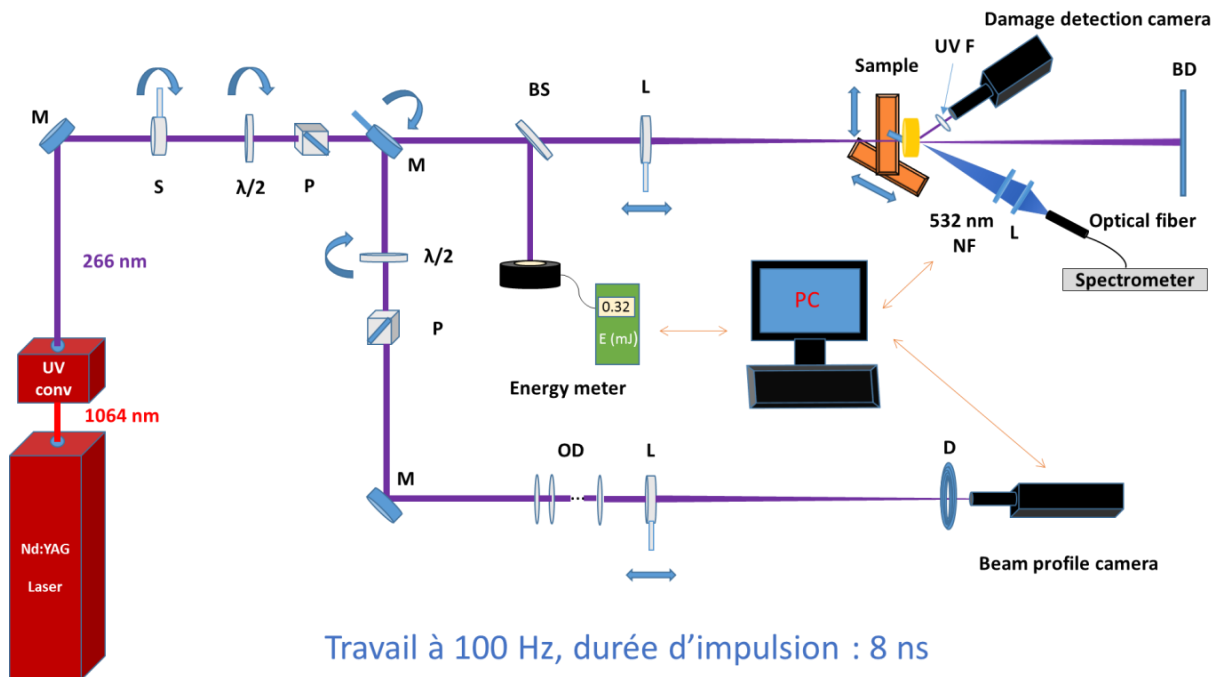


Figure 28 : Dispositif expérimental. M : Miroir, S : Obturateur,  $\lambda/2$  : Lame demi-onde, P : Polariseur, OD : Densités optiques, L : Lentille, D : Diaphragme, BS : Lame séparatrice, NF : Filtre coupe-bande 532 nm + 266 nm, UV F : Filtre bloquant l'UV, BD : Beam dump.

En sortie des cristaux convertisseurs de fréquence, la longueur d'onde du laser est  $\lambda = 266$  nm. Le dispositif expérimental est composé de :

- Un shutter, dont l'ouverture peut être commandée par un programme LabVIEW ou manuellement, permettant de laisser passer ou de bloquer le faisceau laser. Il est synchronisé avec le laser et est assez rapide pour bloquer le faisceau, en laissant passer au maximum 1 impulsion laser (10 ms à 100 Hz) dès le moment où il est enclenché.
- Une lame demi-onde dans le bras principal montée sur une monture rotative motorisée couplée à un cube polariseur permettant de réguler l'énergie atteignant l'échantillon. On peut atténuer l'énergie du laser en faisant tourner cette lame demi-onde (commandée par l'ordinateur).

- Dans le bras principal de mesure, on trouve une séparatrice permettant de mesurer l'énergie du faisceau laser grâce à un détecteur pyroélectrique. Ensuite une lentille ( $L= 750$  mm) sur une platine motorisée pouvant être translatée suivant l'axe z de propagation du faisceau permet de le focaliser dans le volume de l'échantillon. Ce dernier est monté sur une platine de translation (x,y) permettant de déplacer l'échantillon dans les directions perpendiculaires à la propagation du faisceau. Le déplacement de l'échantillon permet d'irradier toute zone de celui-ci par le faisceau laser. Une caméra PULNIX permet d'observer en temps réel sur l'ordinateur l'image de la zone irradiée. On détecte l'endommagement en faisant une comparaison des niveaux de gris d'une image prise avant chaque impulsion laser et d'une prise après. Cette détection en temps réel à 100 Hz permet de stopper l'irradiation de l'échantillon dès que l'on dépasse un seuil prédéfini de variation de niveaux de gris.
- Dans le bras secondaire, on trouve une deuxième lame demi-onde couplée à un cube polariseur pour permettre aussi de diminuer l'énergie atteignant la caméra de mesure de profil spatial du faisceau. Cette caméra étant très sensible, il est en plus nécessaire d'ajouter des filtres diélectriques pour réduire davantage l'énergie. La même lentille est utilisée pour focaliser le faisceau sur la caméra ( $L = 750$  mm). Lors de tests d'endommagement, la mesure de la taille de faisceau ne s'effectue pas en temps réel, car avec notre ordinateur il n'est pas possible de traiter toutes les données à 100 Hz. Ainsi nous faisons des mesures de taille du faisceau avant les expériences pour pouvoir maintenir la fréquence du laser à 100 Hz.
- Un spectromètre ACTON SP2306i avec un détecteur intensifié CCD PIMAX-1k HQ Unigen permettant de réaliser des spectres de fluorescence des échantillons utilisant un réseau à 150 lignes/mm. Le traitement de données des spectres est présenté dans le chapitre 4.

## **2.3. Présentation du programme LabVIEW nécessaire pour piloter les tests d'endommagement S-on-1**

Pour pouvoir réaliser des tests d'endommagement laser, nous avons besoin de piloter le dispositif expérimental présenté au paragraphe 2.2 avec un programme d'instrumentation virtuel LabVIEW qui fonctionne en temps réel à 100 Hz (Figure 29).

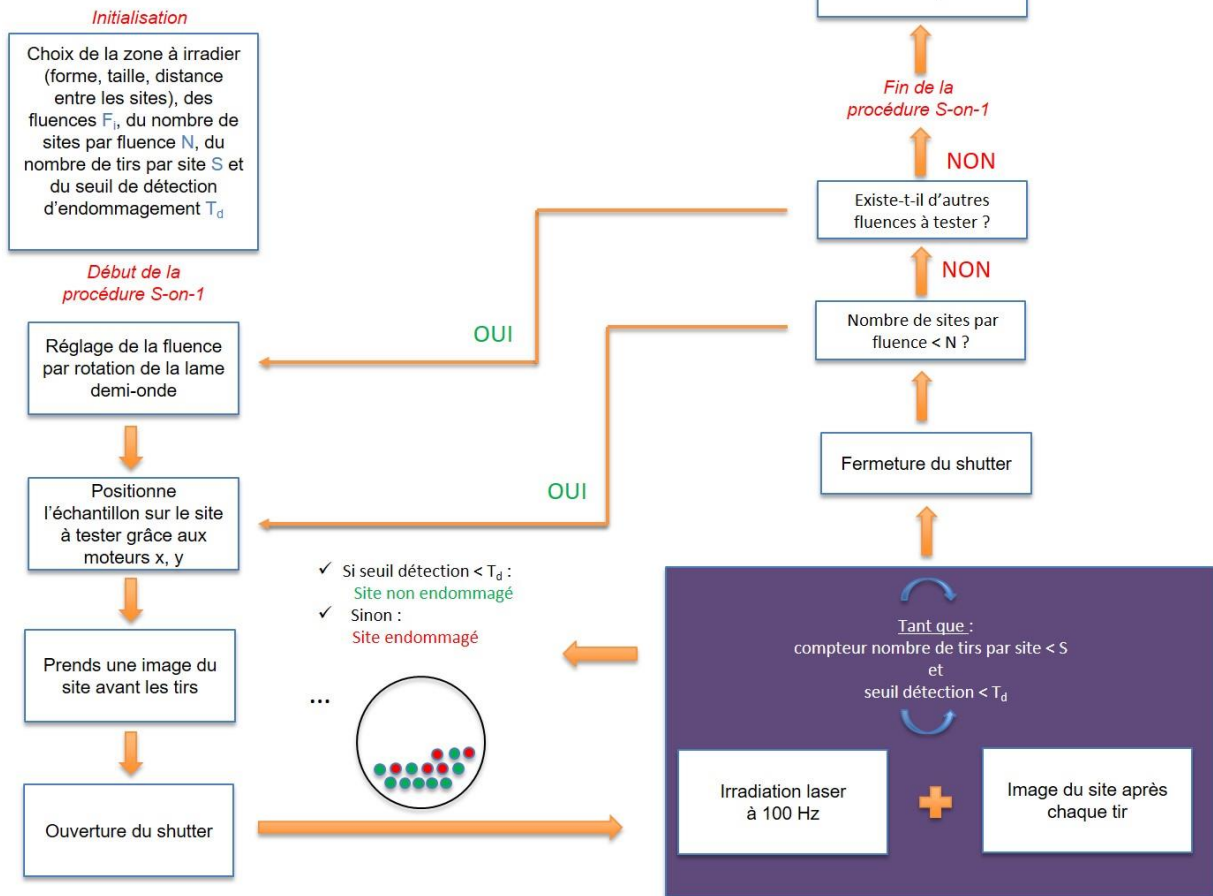


Figure 29 : Principe de fonctionnement du programme LabVIEW pour les tests d'endommagement laser S-on-1.

Lors de la réalisation de tests S-on-1, nous essayons de maximiser le nombre de sites à irradier sur notre échantillon, il faut donc optimiser les distances inter-sites. En effet, le but est de ne pas irradier deux fois des sites voisins, il faut donc tenir compte de la taille du faisceau et du dépointage de celui-ci. Le programme enregistre toutes les données de l'expérience : images du site avant et après l'irradiation de celui-ci, énergies de chaque pulse, nombre de tirs reçus jusqu'à endommagement  $N_d$ , paramètres expérimentaux (position des moteurs, choix des fluences,...). Cela permet une analyse des données a posteriori, et le tracé des différentes courbes d'endommagement S-on-1.

## 2.4. Présentation des échantillons de silice fondue

Nous utilisons principalement dans le cadre de cette thèse des échantillons de silice fondue: Suprasil 1, Herasil, UV fused silica, Infrasil fin et épais. Ils proviennent du fournisseur Heraeus sauf l'UV fused silica dont l'origine est inconnue. Ils ont tous subi un polissage standard (pas de traitement de surface, ni d'attaque chimique) et l'essentiel des études sur ces matériaux à  $4\omega$  concerne le volume. Leurs caractéristiques sont présentées ci-dessous :

| Echantillon     | Diamètre (mm) | Épaisseur (mm) | Transmission à 266 nm (%) | Coefficient d'absorption à 266 nm ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) | Teneur en OH ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|-----------------|---------------|----------------|---------------------------|---|----------------------------------|
| Herasil         | 50.8          | 10.1           | 92.22                     | 1.29  | $\leq 1300 \text{ ppm}$          |
| Suprasil 1      | 38.1          | 9.5            | 92.31                     | 0.457   | $\leq 1300 \text{ ppm}$          |
| UV fused silica | 50.8          | 12             | 92.29                     | 0.362   | $\leq 1300 \text{ ppm}$          |
| Infrasil épais  | 50.8          | 8              | 90.68                     | 7.29  | $\leq 8 \text{ ppm}$             |
| Infrasil fin    | 25.4          | 1              | 90.82                     | 58.3  | $\leq 8 \text{ ppm}$             |

Figure 30 : Caractéristiques (diamètre, épaisseur, transmission et coefficient d'absorption à 266 nm, teneur en OH) des échantillons utilisés.

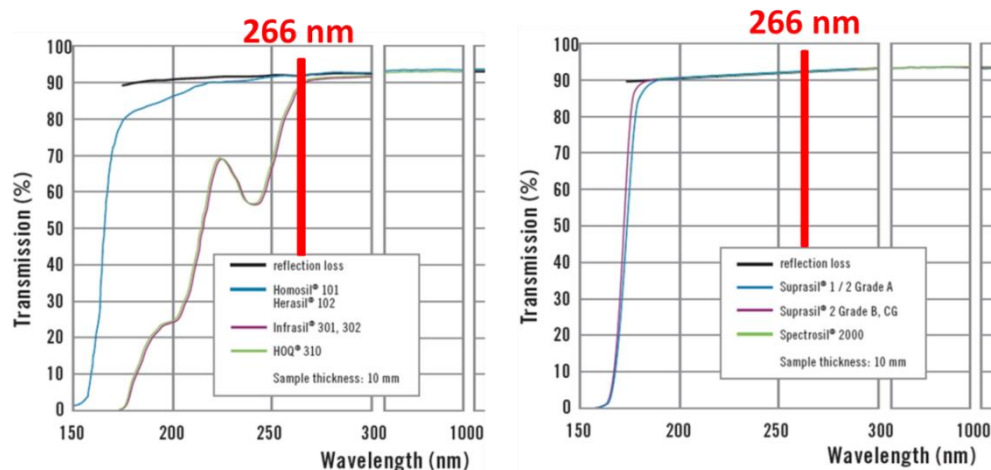


Figure 31 : Spectres de transmission des échantillons dans l'UV et le visible. Figure extraite de [78].

Les échantillons de silice fondue de type Herasil, UV fused silica et Suprasil 1 sont à forte teneur en OH ( $\leq 1300 \text{ ppm}$  ( $\mu\text{g/g}$ )) tandis que ceux de silice fondue de type Infrasil sont à faible teneur en OH ( $\leq 8 \text{ ppm}$  ( $\mu\text{g/g}$ )). Ils présentent tous également une très bonne transmission dans l'UV, particulièrement à 266 nm, comprise entre 90.7 et 92.3 %. Les échantillons de silice fondue à faible teneur en OH (Infrasil) ont une plus faible



transmission à 266 nm que ceux à forte teneur en OH, car ces matériaux ne sont pas faits à la base pour une utilisation à cette longueur d'onde, mais celle-ci reste tout à fait acceptable. Les caractéristiques des cristaux non-linéaires étudiés seront présentées dans le chapitre 5.

## **2.5. Méthodes non-destructives pour l'observation et la caractérisation des endommagements**

De nombreuses techniques de microscopie permettent de réaliser des diagnostics post-mortem des échantillons en étudiant et caractérisant les endommagements laser surfaciques ou volumiques. Ces méthodes non destructives sont variées, comme la microscopie optique (utilisée en champ clair ou en champ sombre), la microscopie Nomarsky (Differential Interference Contrast (DIC) Microscopy) [79], la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy : AFM) [80, 81], la microscopie atomique à balayage (Scanning Electron Microscopy : SEM) [82] ou la microscopie confocale [83, 84].

Même si ces techniques sont maintenant assez connues, il semblait pertinent d'en présenter ici les caractéristiques afin de montrer leur domaine d'utilisation dans le cadre de l'observation d'un endommagement laser. Par ailleurs, la fluorescence est également une méthode non-destructive de caractérisation mais celle-ci sera détaillée dans le chapitre 4.

### **2.5.1. Microscopie optique standard et Nomarski (DIC)**

La microscopie Nomarski ou microscopie à contraste interférentiel [79] exploite les interférences de deux faisceaux lumineux faiblement séparés traversant un échantillon transparent pour améliorer le contraste de l'image. Pour obtenir ce type d'images, la lumière en provenance d'une source partiellement polarisée passe tout d'abord à travers un polariseur. Ensuite, celle-ci est divisée en deux rayons de polarisations orthogonales et formant un angle faible grâce à un prisme de Wollaston puis les deux rayons sont focalisés grâce à un objectif de microscope dans l'échantillon. Les deux faisceaux ainsi formés passent très proches l'un de l'autre dans l'échantillon et sont ensuite recombinaés en utilisant le même système optique (objectif de microscope, prisme de Wollaston et polariseur). La différence de chemin optique entre les deux faisceaux dans l'échantillon génère une différence de phase qui donne aux images un très bon contraste. Un schéma de principe du fonctionnement d'un microscope Nomarski est présenté en Figure 32, extraite de [85]. Cependant, ce type de microscopie

donne difficilement accès à la répartition volumique des défauts de l'échantillon, à moins de scanner tout son volume.

La microscopie en champ sombre est une alternative pour obtenir des informations partielles volumiques : un disque opaque est placé devant la source de lumière, l'échantillon est alors irradié par un anneau de lumière et uniquement la lumière diffusée par l'échantillon sera observée. Cette technique permet l'analyse post-mortem des endommagements laser sub-surface des échantillons.

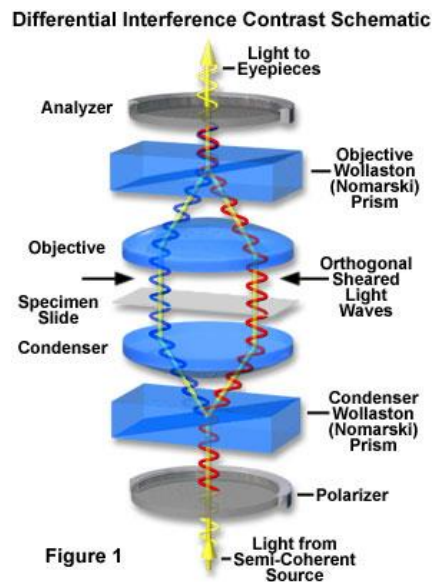


Figure 32 : Schéma de principe d'un microscope Nomarski.

Nous utilisons un microscope ZEISS Axiotech Hal-100 pour ce type de microscopie. En Figure 33 sont présentées une image d'un pit en surface et d'un endommagement en volume qui apparaît flou en champ clair (à gauche) et un exemple d'endommagement volumique dans la silice fondue en champ sombre (à droite).

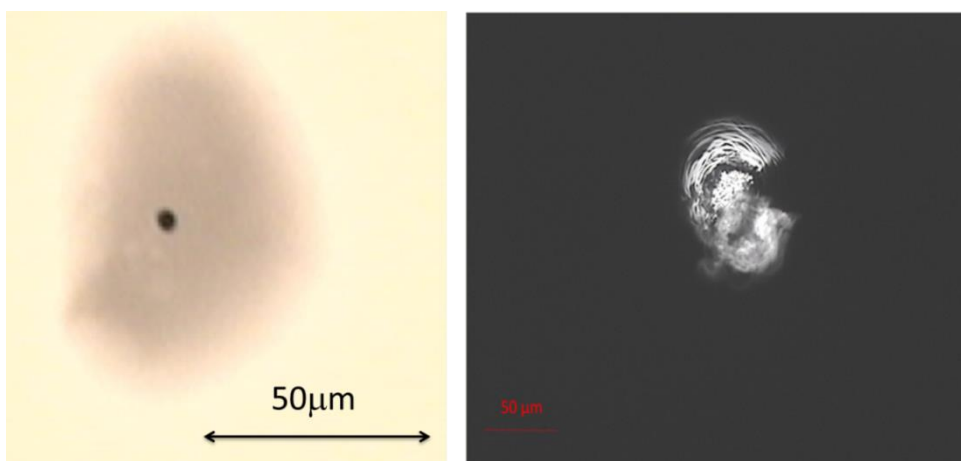


Figure 33 : A gauche : Image d'un pit en surface et d'un endommagement volumique observés en champ clair. A droite : Image d'un endommagement volumique dans la silice fondue observé en microscopie en champ sombre.

## 2.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique [80, 81] est un type de microscopie à sonde locale à très haute résolution en travail de routine et avec un scanner à large débattement comme nous l'avons utilisé. Ce type de microscope peut atteindre la résolution atomique avec un scanner piézoélectrique plus petit et des conditions environnementales plus sévères. Nous avons dans le cadre de nos études utilisé la première configuration qui permet de visualiser assez rapidement des champs assez large adaptés à nos impacts. Elle permet de visualiser la topographie locale de la surface d'un échantillon grâce au balayage d'une sonde assimilable à une pointe effilée. Celle-ci balaye la surface de l'échantillon, et grâce à l'interaction entre les atomes de cette pointe et ceux de la surface de l'échantillon, on peut obtenir des informations locales sur les grandeurs physiques de l'objet sondé. Son fonctionnement est présenté en Figure 34, extraite de [86].

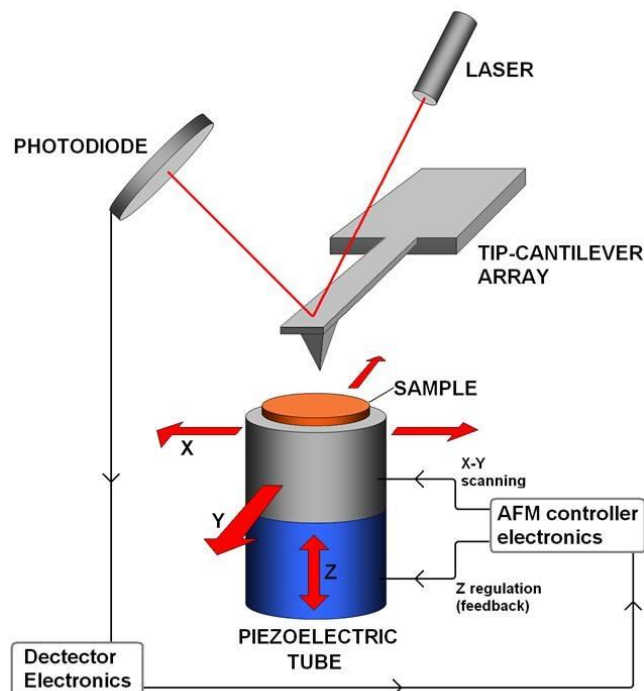


Figure 34 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Nous avons accès à un microscope à force atomique BRUKER Innova Edge et nous utilisons particulièrement ce type de microscopie pour obtenir des topographies de surface des échantillons endommagés. Cela permet plus particulièrement d'avoir localement accès à la dimension des endommagements surfaciques (pits), trop petits pour une mesure fiable au microscope optique, et leur profil en profondeur inaccessible autrement. En ce sens, cette technique se rapproche du profilomètre optique. Nous utilisons principalement le mode contact intermittent ou mode « Tapping », qui consiste à faire vibrer la pointe à sa fréquence propre de résonance (plusieurs centaines de kHz)

avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. Un exemple d'image obtenu par cette technique est présenté en Figure 35. Sur ce type d'échantillons (durs), le mode contact pourrait également être utilisé, mais le risque de déplacement de débris d'endommagement peut parfois apparaître.

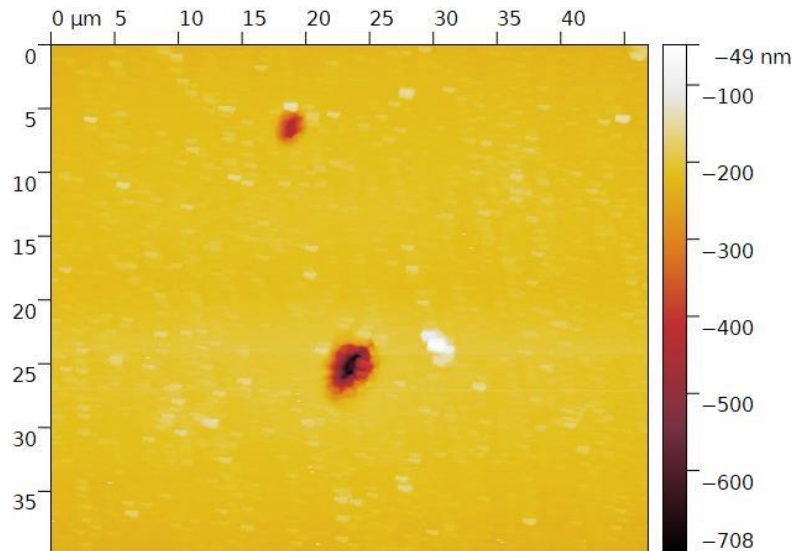


Figure 35 : Image d'un double pit en face arrière d'un échantillon de silice fondue observé à l'AFM.

### 2.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage [82] utilise un faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. L'interaction entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon entraîne entre autres la formation d'électrons secondaires qui ont une faible énergie. Ces derniers sont émis par la surface de l'échantillon, collectés sous vide et amplifiés puis convertis en un signal électrique en chaque point de l'échantillon par balayage du microscope (Figure 37, extraite de [87]). L'énergie des électrons dépendant fortement de la profondeur d'échappement dans le matériau, cela permet de visualiser la topographie de la surface. Le principal avantage de cette technique pour notre application est la grande profondeur de champ d'observation ainsi que la grande dynamique de grandissement.

Nous avons principalement utilisé ce microscope électronique à balayage (HITACHI TM-1000) pour caractériser de nouveau les endommagements de type « pits » en face arrière dans les échantillons de silice fondue, comme présenté en Figure 36. Il est à noter que ce MEB est un MEB haute pression permettant l'observation d'échantillons diélectriques en évitant le problème de charge en surface. Evidemment, l'utilisation de la haute pression diminue la résolution du MEB (sa résolution est de 100 nm).

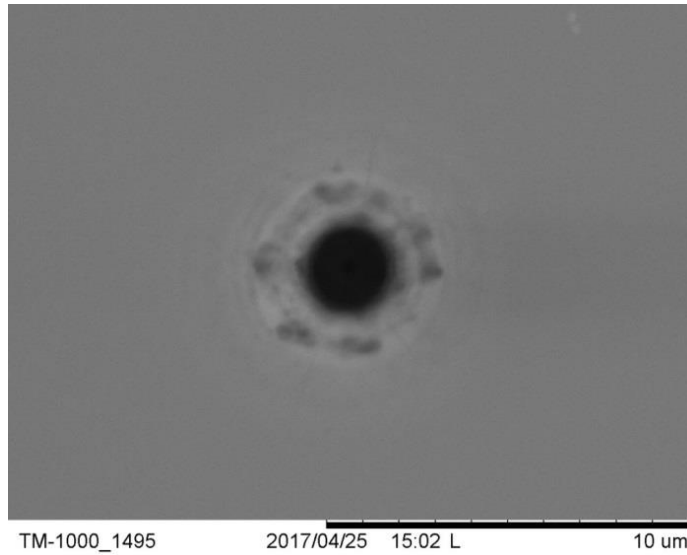


Figure 36 : Exemple d'un pit en surface d'un échantillon de silice fondue observé au microscope électronique à balayage en mode ESEM (grossissement x10k).

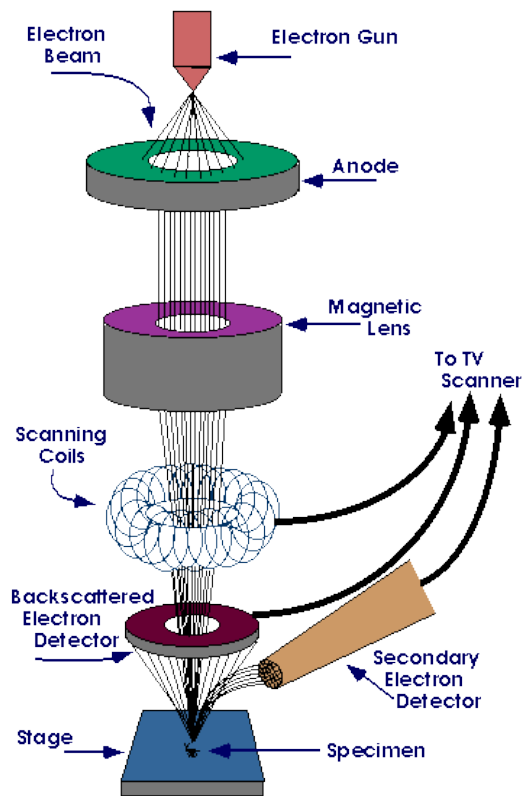


Figure 37 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

## 2.5.4. Microscopie confocale

La microscopie confocale [83, 84] nécessite une lumière d'excitation particulièrement intense et focalisée comme de la lumière laser. Cette technique permet de réaliser des images avec une très faible profondeur de champ appelées sections optiques. On peut placer le point focal de l'objectif à différentes sections de profondeur de l'échantillon et ainsi réaliser une succession d'images à partir desquelles il est possible de reconstruire le profil 3d de l'objet. Ainsi, on obtient une image recomposée de l'objet par l'ordinateur et non une observation directe par l'utilisateur. Ce type de microscopie peut fonctionner en lumière réfléchie ou en fluorescence. Nous utilisons un microscope confocal LEICA TCS SPE pour visualiser les fractures en volume (Figure 38), dont le fonctionnement est présenté en Figure 39 (extraite de [88]).

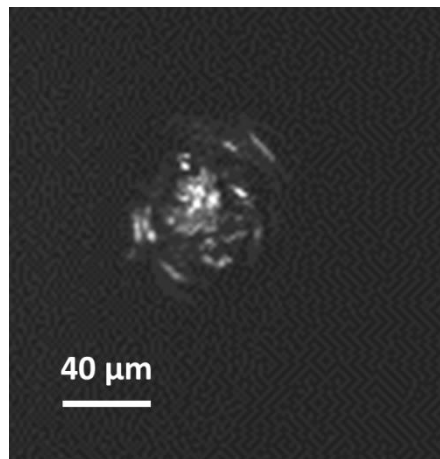


Figure 38 : Exemple d'une section optique d'un endommagement volumique dans un échantillon de silice fondue observé au microscope confocal.

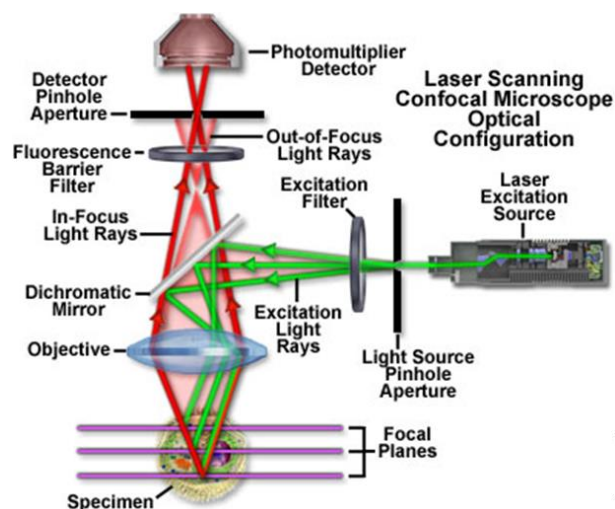


Figure 39 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope confocal.

## 2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le laser Nd:YAG Spectra Physics Lab Series utilisé lors de cette thèse, à la longueur d'onde de 266 nm, avec un taux de répétition de 100 Hz et une durée d'impulsion de l'ordre de 8 ns. La caractérisation du faisceau est une donnée indispensable pour calculer la fluence du faisceau laser. Dans les deux cas de forme du faisceau laser (faisceau 1 ou faisceau 2), nous avons déterminé son aire effective avec une caméra UV. Tous les instruments présentés en Figure 28 sont commandés par un ordinateur et les expériences sont pilotées grâce à des programmes LabVIEW permettant une automatisation des manipulations. Nous avons montré l'intérêt pour l'étude de l'endommagement des nombreuses techniques d'observation post-mortem, à la fois en volume et en face arrière. Des résultats de ces observations seront présentés dans le chapitre 3.





# 3. Etude destructive de l'endommagement laser dans la silice fondue

## 3.1. Tests S-on-1 : seuils d'endommagements laser (LIDT) et fatigue

Nous présentons dans ce paragraphe les seuils d'endommagement laser et les courbes relatives à l'étude de la fatigue dans les échantillons de silice fondue présentés dans le chapitre 2 étudiés à 266 nm. Les LIDT sont obtenus à partir de tests 1500-on-1 dans l'UV fused silica, l'Infrasil fin et l'Infrasil épais et à partir de tests 1000-on-1 dans le Suprasil 1. Le seuil d'endommagement 1500-on-1 de l'Herasil est extrait à partir des tests présentés dans le paragraphe 3.3, car nous n'avions plus de place disponible sur cet échantillon pour faire un test S-on-1. Egalement, nous n'avons pas pu refaire de test S-on-1 sur l'Infrasil épais avec le faisceau 2 par manque de place sur cet échantillon.

Dans cette procédure, chaque site a reçu jusqu'à  $S$  tirs laser ( $S = 1000$  ou  $1500$ ). Nous avons testé pour chaque composant 10 fluences, avec 10 sites par fluence. Les courbes de probabilité d'endommagement en fonction de la fluence sont présentées en Figure 41, et l'extraction des LIDT associés est présentée en Figure 40. Le but ici n'est pas de donner des valeurs absolues du seuil en fatigue mais d'établir des comparaisons en fatigue sur différentes silices irradiées avec un nombre de tirs « équivalent ».

En effet, un seuil en fatigue ne peut être donné que pour des paramètres spécifiques (nombre de tirs et fluence associés). Ce seuil est à différencier du seuil d'endommagement du matériau généralement donné en mode 1-on-1 [62], c'est-à-dire en tir unique et qui dépend uniquement de la fluence d'irradiation. On utilise en général ce seuil pour spécifier la qualité d'un matériau au regard du flux laser.

| Echantillon     | LIDT ( $J/cm^2$ ) | Configuration des tests                         | Aire effective $A_{eff}$ ( $cm^2$ )  |
|-----------------|-------------------|---|--------------------------------------|
| UV fused silica | $18 \pm 1$        | 1500-on-1, faisceau 2 focalisé                  | mesurée de : $9.9 \times 10^{-6}$    |
| Herasil         | $17.0 \pm 1$      | 1500-on-1 par extraction, faisceau 1 défocalisé | extrapolée de : $1.9 \times 10^{-5}$ |
| Suprasil 1      | $21.0 \pm 1$      | 1000-on-1, faisceau 2 focalisé                  | mesurée de : $9.9 \times 10^{-6}$    |

|                |              |   |   |
|----------------|--------------|---|---|
| Suprasil 1     | $20.0 \pm 1$ | 1000-on-1, faisceau 1 focalisé                  | mesurée de :<br>$5.6 \times 10^{-6}$    |
| Suprasil 1     | $19.0 \pm 1$ | 1000-on-1, faisceau 1 défocalisé                | extrapolée de :<br>$1.9 \times 10^{-5}$ |
| Infrasil épais | $10.5 \pm 1$ | 1500-on-1 par extraction, faisceau 1 défocalisé | extrapolée de :<br>$1.9 \times 10^{-5}$ |
| Infrasil fin   | $20.5 \pm 1$ | 1500-on-1, faisceau 2 focalisé                  | mesurée de :<br>$9.9 \times 10^{-6}$    |

Figure 40 : Seuils d'endommagement laser des échantillons de silice fondue obtenus à partir de tests S-on-1 (S = 1000 ou 1500).

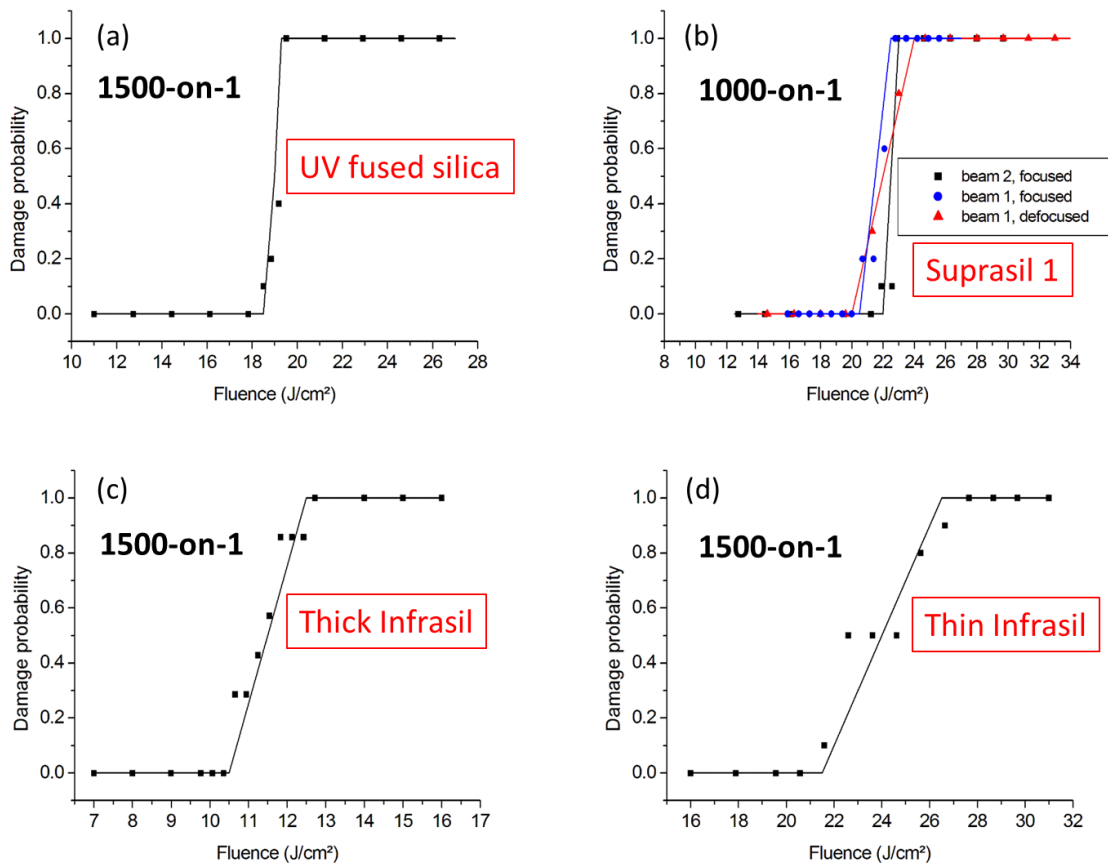


Figure 41 : Tracés de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence dans les échantillons de silice fondue. (a) dans l'UV fused silica, issus d'un test 1500-on-1 avec le faisceau 2 focalisé. (b) dans le Suprasil 1, issus de tests 1000-on-1 avec le faisceau 1 focalisé (en bleu), le faisceau 1 défocalisé (en rouge) et le faisceau 2 focalisé (en noir). (c) dans l'Infrasil épais, issus d'un test 1500-on-1 avec le faisceau 1 défocalisé. (d) dans l'Infrasil fin, issus d'un test 1500-on-1 avec le faisceau 2 focalisé.

En Figure 40, dans le Suprasil 1, on ne remarque pas de différence significative des seuils d'endommagement laser avec un faisceau focalisé ( $20 \text{ J/cm}^2$ ) ou un faisceau légèrement défocalisé ( $19 \text{ J/cm}^2$ ). De plus, on ne note pas d'écart significatif du LIDT dans le cas d'un test 1000-on-1 avec le faisceau 2 focalisé ( $21 \text{ J/cm}^2$ ) par rapport au

faisceau 1 focalisé ( $20 \text{ J/cm}^2$ ). On en déduit que la forme du faisceau n'a pas d'impact sur la création de défauts conduisant à l'endommagement.

Pour les échantillons à forte teneur en OH (Suprasil 1, UV fused silica et Herasil), on remarque que le Suprasil 1 a le meilleur LIDT (bien qu'il soit testé en 1000-on-1, il possède également un meilleur seuil 1500-on-1 que les autres). Parmi les échantillons à faible teneur en OH (Infrasil fin et Infrasil épais), c'est l'Infrasil fin qui possède la meilleure tenue au flux ( $20.5 \text{ J/cm}^2$ ), équivalente au Suprasil 1 dans des conditions de faisceau identique. Nous supposons alors que des mécanismes d'autofocalisation non-linéaire entrent en jeu, et que ceux-ci sont plus importants dans les matériaux épais. Nous discuterons plus en détail de ceci dans le paragraphe de conclusion/discussion, en apportant des pistes supplémentaires. De plus, la pente des courbes en Figure 41 pour les échantillons à forte teneur en OH est plus forte que celle des échantillons à faible teneur en OH, indiquant un mécanisme d'endommagement plus déterministe.

En Figure 42 sont tracées les courbes représentant le nombre de tirs laser reçus jusqu'à endommagement  $N_d$  en fonction de la fluence  $F$  pour l'Herasil, le Suprasil 1 et l'Infrasil épais. Les tests réalisés avec le faisceau 2 dans l'UV fused silica et l'Infrasil fin n'ont pas permis d'extraire  $N_d$  à cause d'un dysfonctionnement de la caméra de détection d'endommagement.

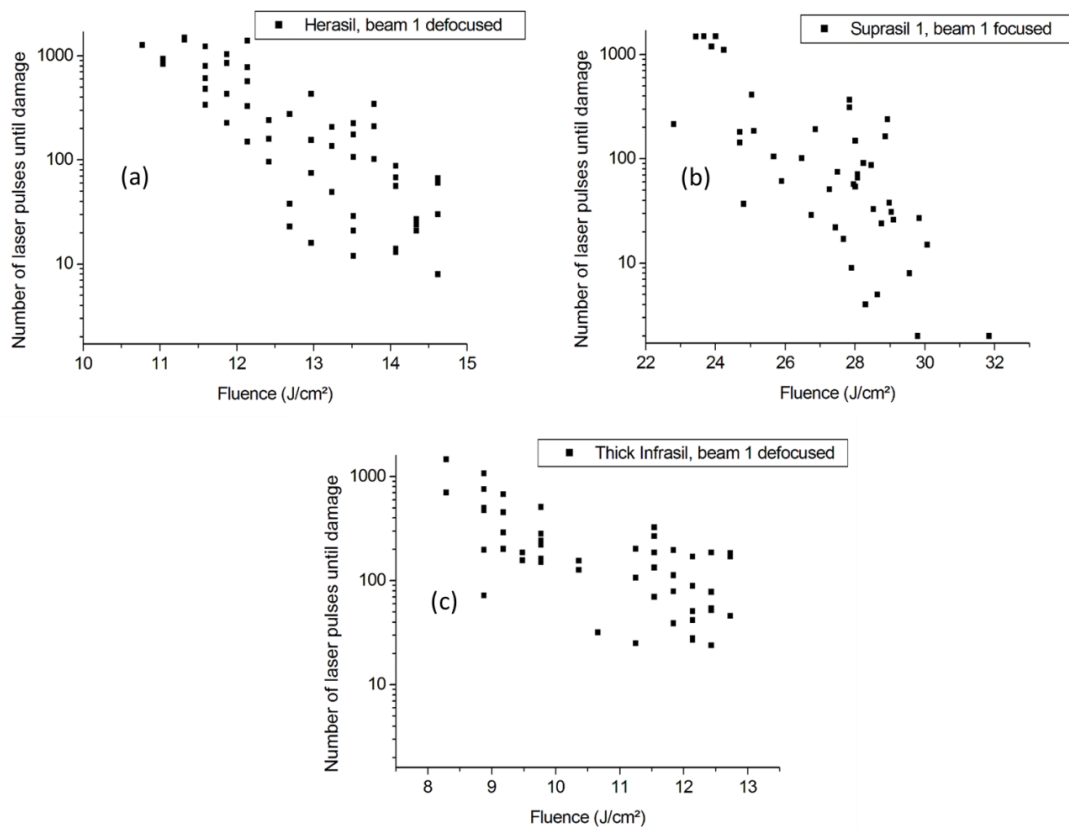


Figure 42 : Représentation du nombre de tirs laser reçus jusqu'à endommagement en fonction de la fluence pour : (a) l'Herasil, avec le faisceau 1 défocalisé. (b) le Suprasil 1, avec le faisceau 1 focalisé. (c) l'Infrasil épais, avec le faisceau 1 défocalisé.

En Figure 42,  $N_d$  est représenté en échelle logarithmique. Bien que l'on s'attende à une faible dispersion de  $N_d$  à fluence fixe, dans certains cas, la fluctuation peut dépasser une décade à cause des fortes fluctuations énergétiques de notre laser.

Par ailleurs, on observe clairement un effet de fatigue dans tous nos échantillons de silice fondue, c'est-à-dire une diminution du LIDT quand le nombre de tirs laser augmente (Figure 43), comme cela est attendu dans l'UV à 266 nm (Paragraphe 1.2.3). Cette représentation permet de réaliser des comparaisons de vitesse de fatigue entre les différents matériaux, en comparant la décroissance du LIDT en fonction du nombre de tirs laser. Dans cet exemple, les vitesses de fatigue sont quasiment équivalentes dans tous les matériaux, avec à titre indicatif une décroissance du LIDT de 18 % environ entre le LIDT obtenu après 1000 tirs et celui obtenu après 10 000 tirs.

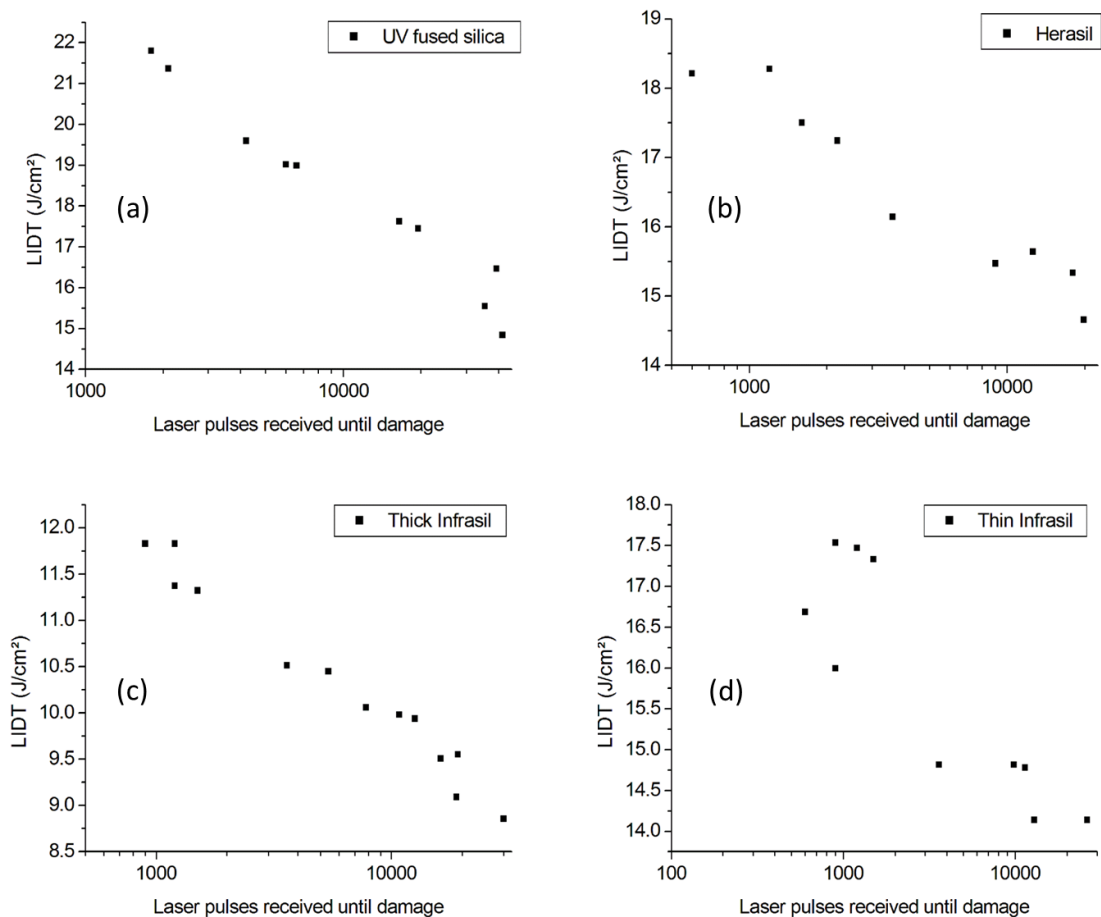


Figure 43 : Représentation du LIDT en fonction du nombre de tirs laser reçus dans (a) UV fused silica, (b) Herasil, (c) Infrasil épais et (d) Infrasil fin.

## 3.2. Morphologie des endommagements

Après avoir caractérisé les seuils d'endommagement laser de nos échantillons de silice fondue et tracé les différentes représentations graphiques permettant d'établir la présence d'effets de fatigue, nous allons maintenant présenter la morphologie des endommagements.

L'endommagement laser se produit à la fois dans le volume (sous forme de cassure du matériau) et en face arrière de nos échantillons (sous forme d'une petite éjection de matière, que nous appellerons « pits »).

### 3.2.1. Morphologie des endommagements en volume

Les endommagements en volume dans la silice fondue sont de taille équivalente, voire supérieure à la taille du faisceau laser. Ils consistent en des fractures volumiques du matériau, comme présenté en Figure 44.

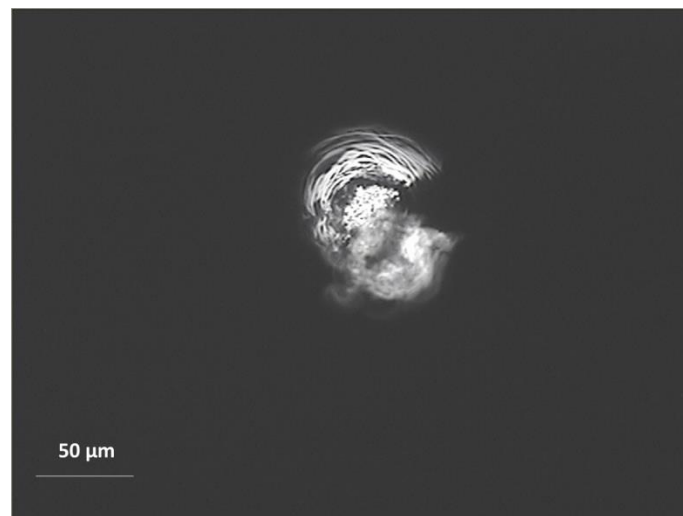


Figure 44 : Image d'un endommagement volumique dans le Suprasil 1 obtenue au microscope optique en champ sombre avec l'objectif x20. Le diamètre du faisceau est de 40 µm.

Durant nos expériences, l'endommagement laser apparaît en volume proche de la face arrière et croît en filament jusqu'à la face avant si l'on continue l'irradiation, comme illustré en Figure 45. Lorsque le filament atteint la face avant, l'endommagement sur cette face s'accompagne d'une émission de débris. Il est à noter que ce comportement à 266 nm est très différent de celui communément observé à 355 nm (ou 351 nm) [89], où l'endommagement est amorcé en face arrière en premier et croît ensuite pour atteindre le volume au voisinage de la surface puis la face avant. Le point faible à 355 nm (et

même à 532 nm et 1064 nm) est avant tout la surface (présence de précurseurs liée au polissage), alors qu'à 266 nm, il apparaît que les défauts intrinsèques de la silice agissent avant les précurseurs liés au polissage.

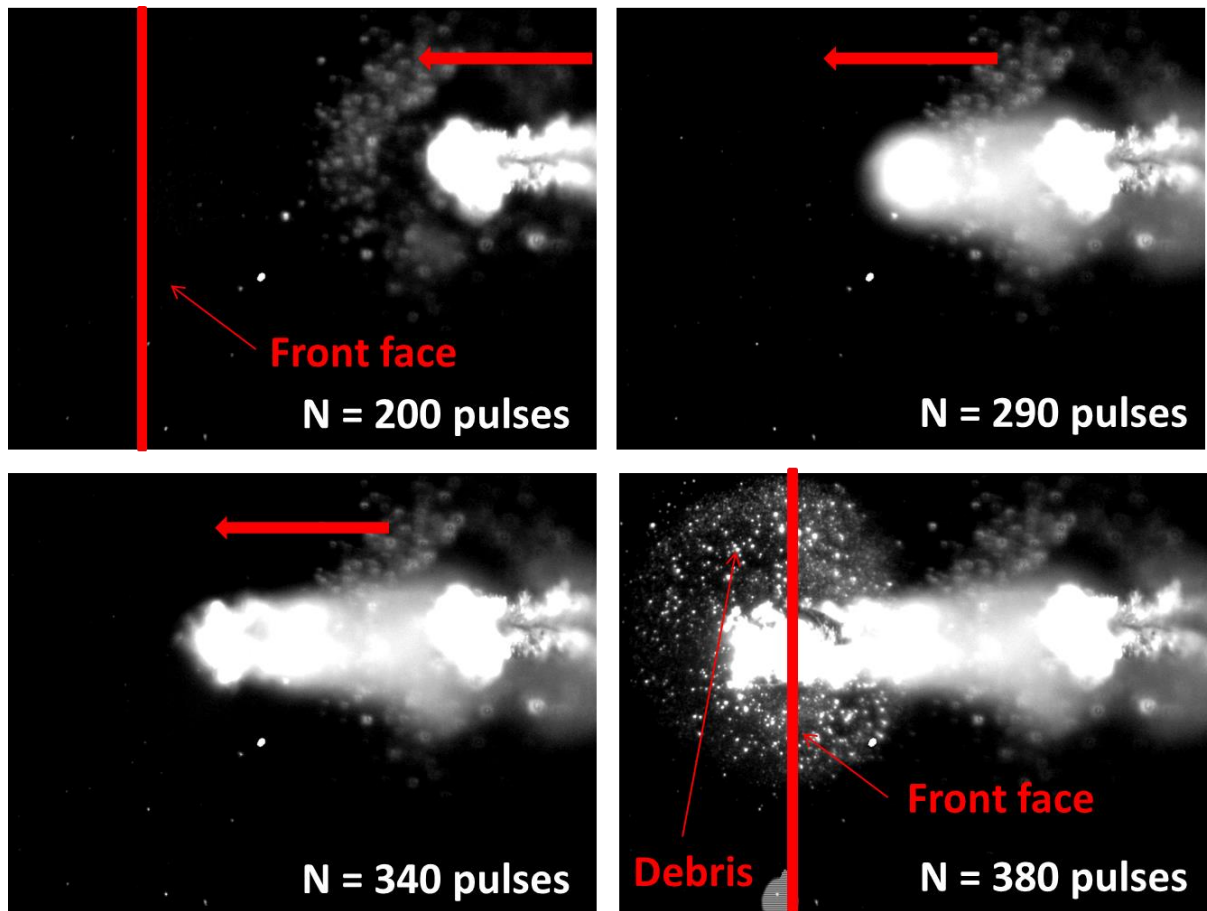


Figure 45 : Illustration de la propagation d'un endommagement laser volumique jusqu'à la face avant sous irradiation laser dans un échantillon d'Infrasil fin. L'endommagement volumique apparaît après 200 pulses laser et croît jusqu'à atteindre la face avant après 380 pulses laser. Les images sont réalisées *in situ* avec la caméra de détection d'endommagement.

### 3.2.2. Morphologie des endommagements en face arrière

Des endommagements en face arrière apparaissent sous forme de pits, de taille très inférieure à la taille du faisceau, toujours inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , quel que soit le faisceau utilisé (faisceau 1 ou 2, focalisé ou légèrement défocalisé). En observant au microscope optique depuis la face arrière, le pit se situe toujours dans la zone correspondant à l'endommagement volumique, mais pas toujours en son centre. Un exemple d'une image d'un pit et d'un endommagement volumique est présenté en Figure 46.

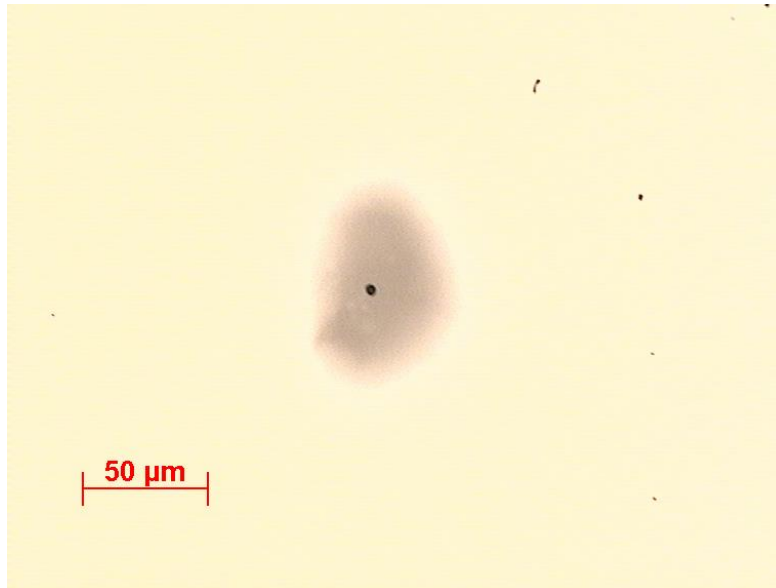


Figure 46 : Image d'un pit en face arrière et d'un endommagement volumique proche de la face arrière, observés au microscope optique en champ clair avec l'objectif x20. Le diamètre du faisceau laser est de 40  $\mu\text{m}$ .

L'utilisation de la microscopie classique n'est pas suffisante pour caractériser ces endommagements en face arrière. Nous allons utiliser un Microscope Electronique à Balayage (MEB) et un Microscope à Force Atomique (AFM) pour les caractériser.

Comme on peut le voir en Figure 47, les pits observés au microscope électronique à balayage ont une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces endommagements, de taille inférieure au diamètre du faisceau (40  $\mu\text{m}$ ), possèdent différentes morphologies. Certains de ces endommagements consistent en un assemblage de « micro-pits » ((a), (b) et (g)), d'autres consistent en une ablation de la surface en forme de « puit » plus profond ((c), (d), (e) et (h)). Dans tous les cas, la morphologie des endommagements est identique entre les échantillons à forte teneur en OH et ceux à faible teneur en OH. De plus, on observe parfois des endommagements sous forme de « double pits » ((f) et (i)).

Des images au microscope à force atomique, dont un exemple est donné en Figure 48, montrent que la profondeur maximale des pits est de 800 nm. Il n'existe donc pas de lien entre ces endommagements en face arrière et ceux en volume, qui démarrent au minimum 200  $\mu\text{m}$  sous la face arrière. De plus, des observations au microscope confocal n'ont pas montré de canal visible entre ces deux types d'endommagements.

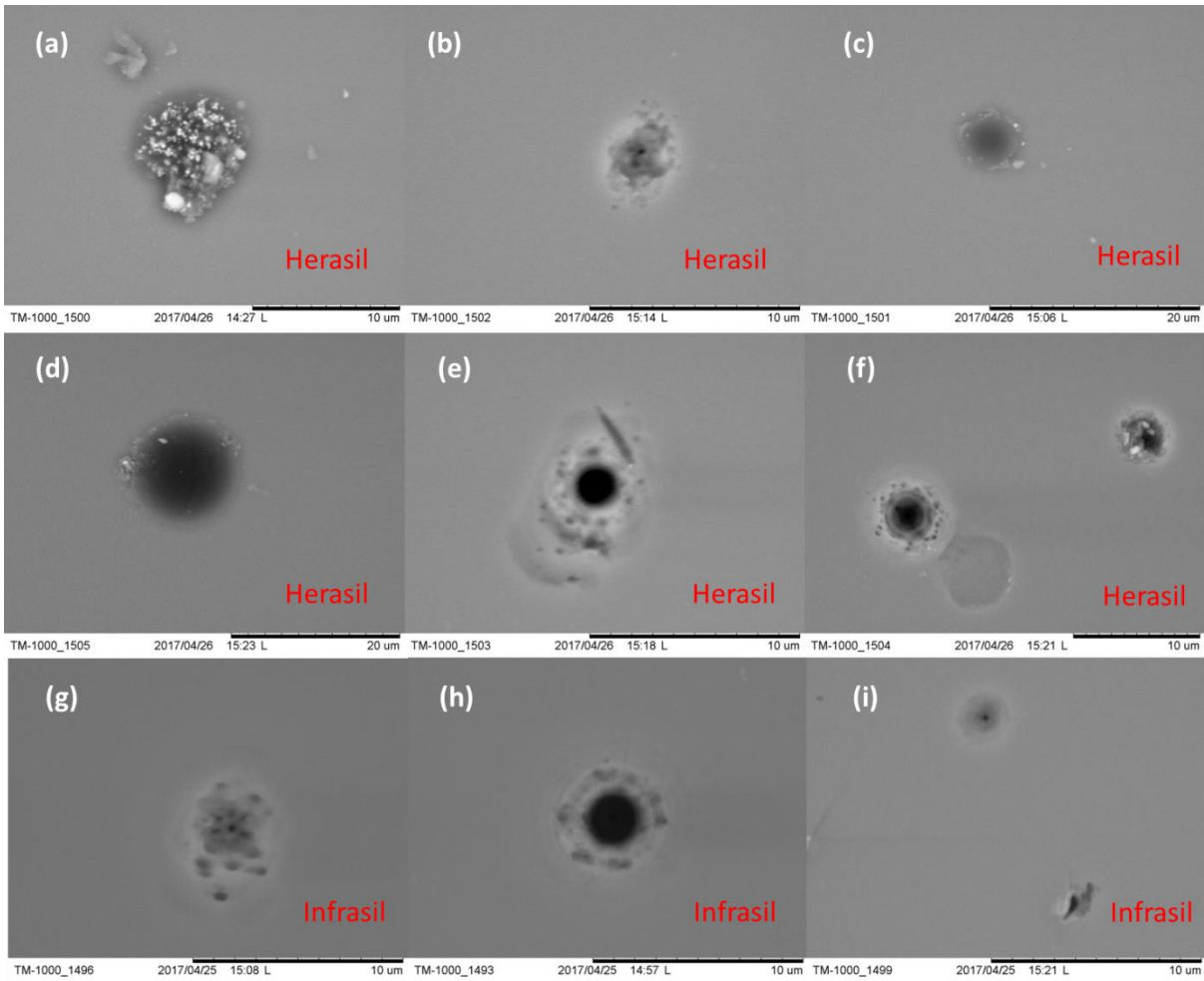


Figure 47 : Images de pits en face arrière observés au microscope électronique à balayage dans l'Herasil et l'Infrasil (Tension d'accélération 15 kV, grossissement x5k ou x10k).



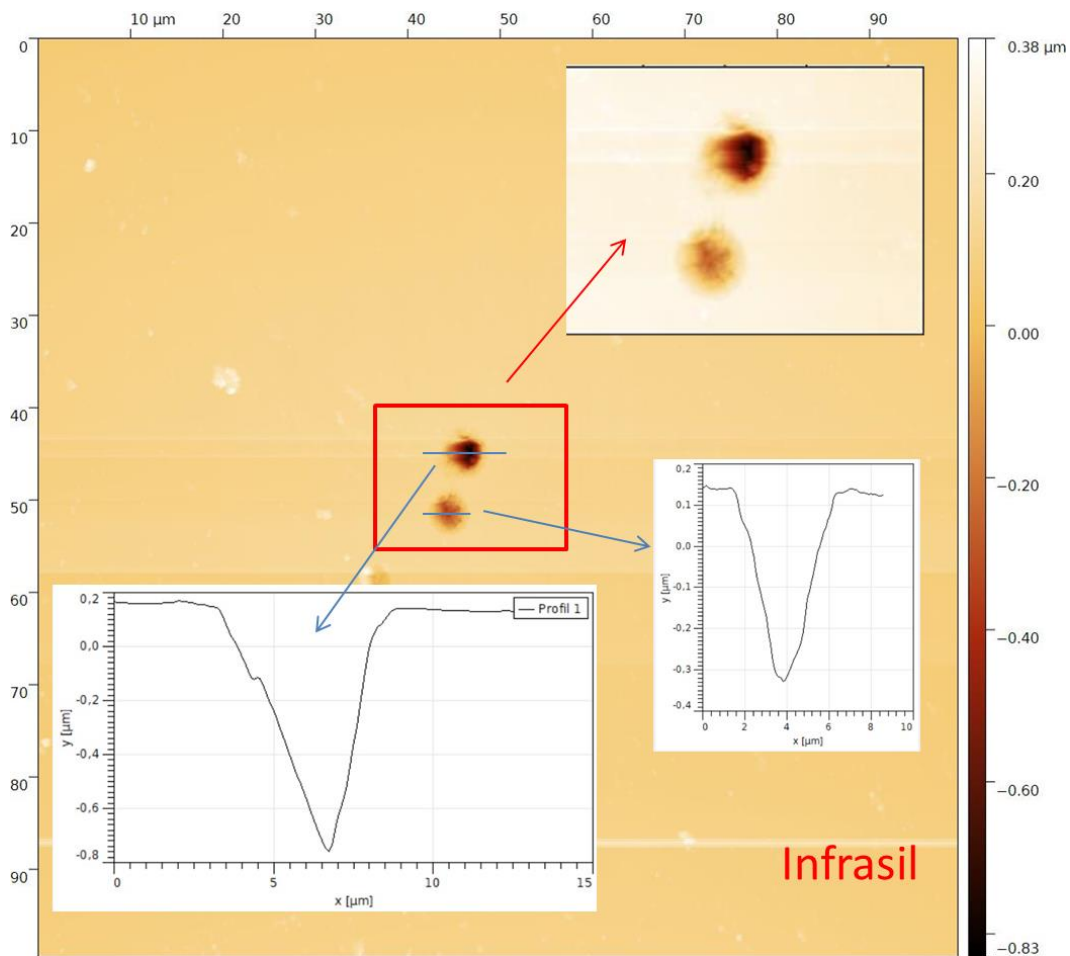


Figure 48 : Image d'un double pit en face arrière dans un échantillon d'Infrasil épais observé au microscope à force atomique.

### 3.2.3. Lien entre les endommagements en volume et en face arrière

Nous allons à présent discuter du lien entre ces deux types d'endommagement. D'après la Figure 49 [51], obtenue grâce à un faisceau fortement focalisé permettant de discriminer la surface ou le volume, on observe qu'à 266 nm et pour un grand nombre de tirs, le volume de la silice fondue a un seuil d'endommagement plus faible que la surface. Cependant, dans notre cas, nous utilisons un faisceau quasiment parallèle au regard de l'échantillon ou légèrement divergent pour certaines mesures. Nous n'avons donc aucune raison d'avoir un endommagement multi-pulses en surface arrière puisque le volume a un LIDT bien plus faible que la surface (Figure 49 (b)). De plus, nous n'avons pas observé de canal visible entre l'endommagement en face arrière et celui en volume, ce qui annule l'hypothèse d'une éjection de plasma lors de l'endommagement en volume qui endommagerait la face arrière. Par ailleurs, nous avons installé sur le dispositif

expérimental une diode laser permettant de mesurer par variation de la diffusion l'apparition de l'endommagement en face arrière. La caméra de détection d'endommagement, couplée aux mesures de fluorescence, permet de détecter à quel moment l'endommagement volumique commence. Ces mesures nous ont montré, à un intervalle de 200 tirs laser près (pour un nombre total d'environ 4000 tirs), que les deux types d'endommagement apparaissent « simultanément ». Aussi, des observations *ex situ* au microscope optique ne nous ont jamais permis d'observer des endommagements volumiques sans pits en face arrière, ou des pits sans endommagements volumiques. Nous pouvons ajouter que les pits en face arrière ne croissent pas sous flux, probablement parce que l'endommagement volumique écrante l'énergie laser incidente.

D'après la Figure 49 (b) et l'endommagement volumique avec faisceau divergent, il est clair que l'autofocalisation du faisceau laser a lieu juste avant l'apparition de l'endommagement. Nous supposons alors que l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  du matériau est modifié dans la silice fondue sous irradiation multiple à 266 nm, entraînant de l'autofocalisation non-linéaire sur la face arrière, provoquant un endommagement laser sous forme de pits à cause de la fluence locale qui est élevée. Immédiatement après, cette modification volumique de  $n_2$  s'amplifiant encore, le matériau s'endommage en volume, empêchant le pit de grossir sous flux. Nous allons discuter plus en détail de cette hypothèse dans le paragraphe suivant, puis dans le chapitre 6 où nous étudions les éventuelles modifications d'indice de réfraction linéaire et non-linéaire de la silice fondue sous flux. Enfin, nous mettrons en lien les données de tous les chapitres de cette thèse pour proposer un mécanisme de l'endommagement laser dans la silice fondue à 266 nm dans le chapitre de discussion/conclusion.

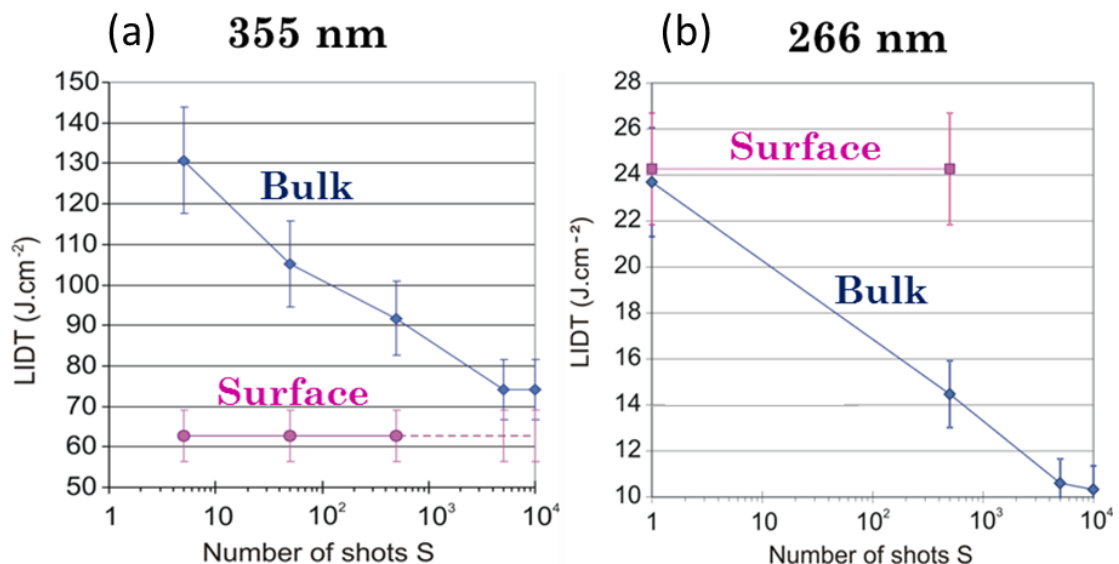


Figure 49 : Comparaison des LIDT surface/volume dans la silice fondue à 355 nm (a) et 266 nm (b) obtenus à l'aide de faisceaux laser focalisés.

### 3.3. Etude de la variation de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence pour des tests multi-tirs

#### 3.3.1. Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé des tests 1500-on-1 et nous étudions la variation de la profondeur des endommagements volumiques en fonction de la fluence du faisceau laser dans des échantillons de silice fondue (Suprasil 1, Herasil et Infrasil épais). La profondeur des endommagements est mesurée depuis la face avant, comme expliqué en Figure 50, et on rappelle que l'épaisseur des échantillons est de 9.5 mm pour le Suprasil 1, 10.1 mm pour l'Herasil et 8 mm pour l'Infrasil épais. Les résultats sont présentés en Figure 51.

Dans le cas des échantillons à forte teneur en OH (Herasil et Suprasil 1), on semble observer une décroissance linéaire de la profondeur en fonction de la fluence. Autrement dit, plus la fluence est élevée, plus le matériau s'endommage tôt dans le volume (plus proche de la face avant). On observe aussi cette décroissance dans un matériau à faible teneur en OH (Infrasil épais), bien que dans ce cas, l'évolution ne semble pas linéaire.

Nous supposons, comme précédemment, que l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  est modifié dans le matériau sous irradiation multiple, provoquant une sur-intensification du faisceau et entraînant des endommagements laser plus proches de la face avant quand la fluence augmente. Un début de simulation pour valider cette hypothèse est présenté dans le paragraphe suivant.

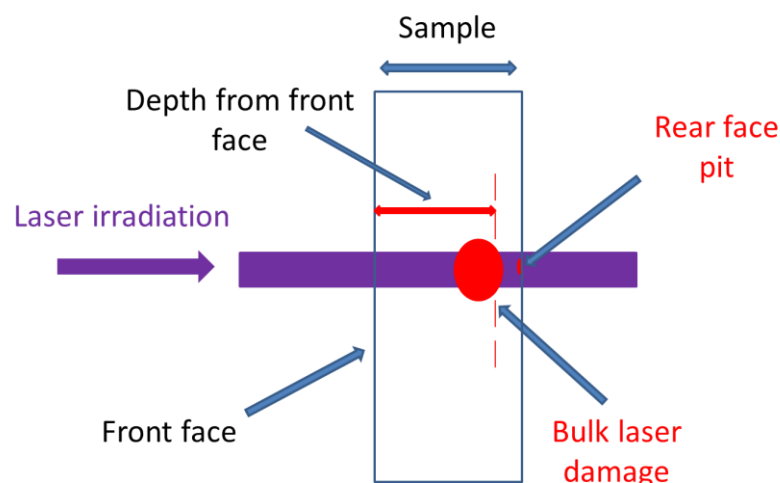


Figure 50 : Schéma explicatif de la mesure de la profondeur des endommagements laser volumiques depuis la face avant.

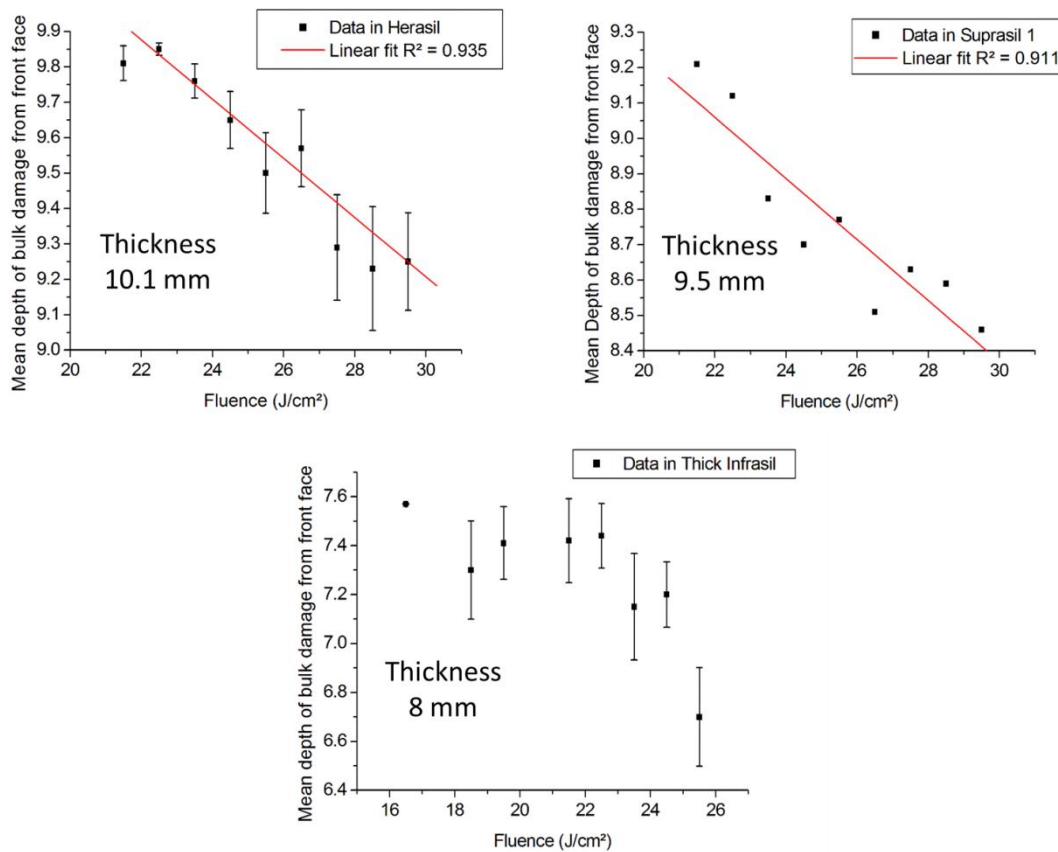


Figure 51 : Evolution de la profondeur des endommagements volumiques (mesurée depuis la face avant) en fonction de la fluence dans l’Herasil (faisceau 1 défocalisé), le Suprasil 1 (faisceau 1 focalisé) et l’Infrasil épais (faisceau 1 défocalisé). Nous n’avons pas à disposition les données nécessaires pour tracer les barres d’erreur dans le cas du Suprasil 1. Le nombre de sites par fluence varie de 5 à 20 pour les trois échantillons.

### 3.3.2. Modèle théorique

Dans ce paragraphe, nous montrons un début de la modélisation de la propagation du faisceau laser propageant dans un milieu à indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  qui est modifié par les impulsions précédentes. Le but final serait de justifier l’évolution de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence, présentée en Figure 51. Nous allons nous intéresser uniquement ici, pour illustrer, au cas du Suprasil 1, testé avec le faisceau 1 focalisé.

#### 3.3.2.1. Présentation du code utilisé

L’idée générale de la modélisation est de simuler la propagation (linéaire et non-linéaire) du faisceau laser dans la silice fondue et de calculer la densité d’énergie axiale en fonction de la distance  $z$  de propagation dans le matériau. Lorsque cette intensité axiale dépasse une certaine valeur (le LIDT du matériau), on stoppe la simulation et on reporte la valeur de la profondeur  $z$  correspondante à laquelle l’endommagement a lieu.

Nous avons utilisé un code, issu d'un module appelé GAFFE, permettant d'étudier les effets de propagation non-linéaire dans les matériaux diélectriques [90]. Ce code est par exemple utilisé pour résoudre l'équation non-linéaire de Schrödinger avec de l'indice non-linéaire avec des conditions simplifiées. Il a de plus été testé avec succès dans de nombreuses expériences physiques où la non-linéarité prédomine, comme la mise en forme spatiale d'un soliton ou l'écriture laser femtoseconde dans les guides d'onde. Les équations à la base de ce code peuvent être trouvées dans la littérature [90, 91] et un diagramme présentant le code utilisé est présenté en Figure 52 [90].

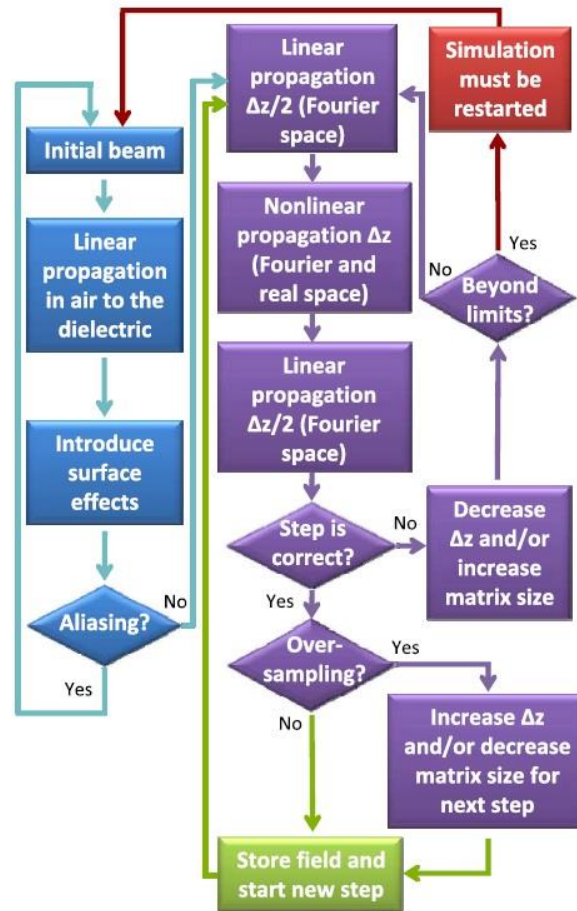


Figure 52 : Diagramme expliquant le fonctionnement du code de propagation du faisceau laser.

Dans ce modèle, nous avons utilisé les paramètres de notre faisceau laser, à savoir un rayon au point focal  $\omega_0$  de 20  $\mu\text{m}$ , une durée d'impulsion laser de 8.5 ns, un indice de réfraction linéaire de 1.4997 et une puissance critique de 80 kW (moyenne calculée à partir de [92, 93]).

### 3.3.2.2. Modèle de propagation analytique linéaire

Nous supposons dans ce paragraphe que le faisceau laser se propage linéairement, expliquant la décroissance de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence.

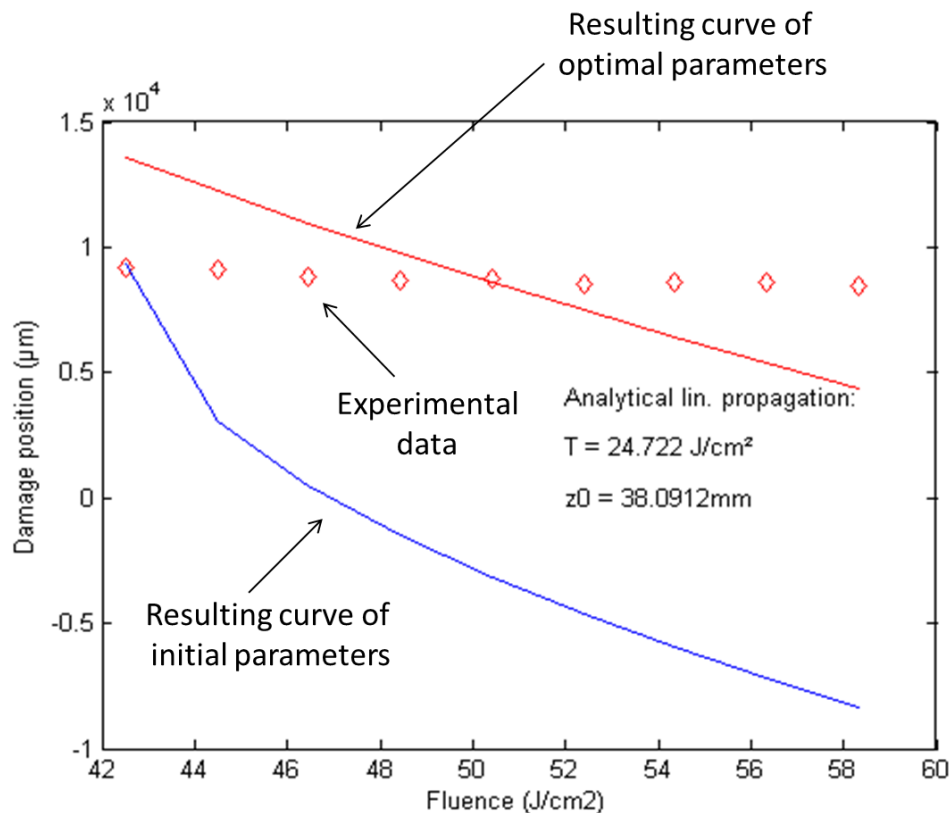


Figure 53 : Propagation linéaire analytique du faisceau laser dans le Suprasil 1. Les losanges rouges représentent les données expérimentales (Figure 51), la courbe bleue représente le fit aux conditions initiales et la courbe rouge représente le meilleur fit possible.

On remarque que dans l'hypothèse d'une propagation linéaire, on ne peut pas expliquer le phénomène observé en Figure 51, car le meilleur fit possible (courbe rouge) ne se superpose pas aux données. Nous allons alors nous intéresser à une simulation numérique de propagation non-linéaire.

### 3.3.2.3. Modèle de propagation numérique non-linéaire

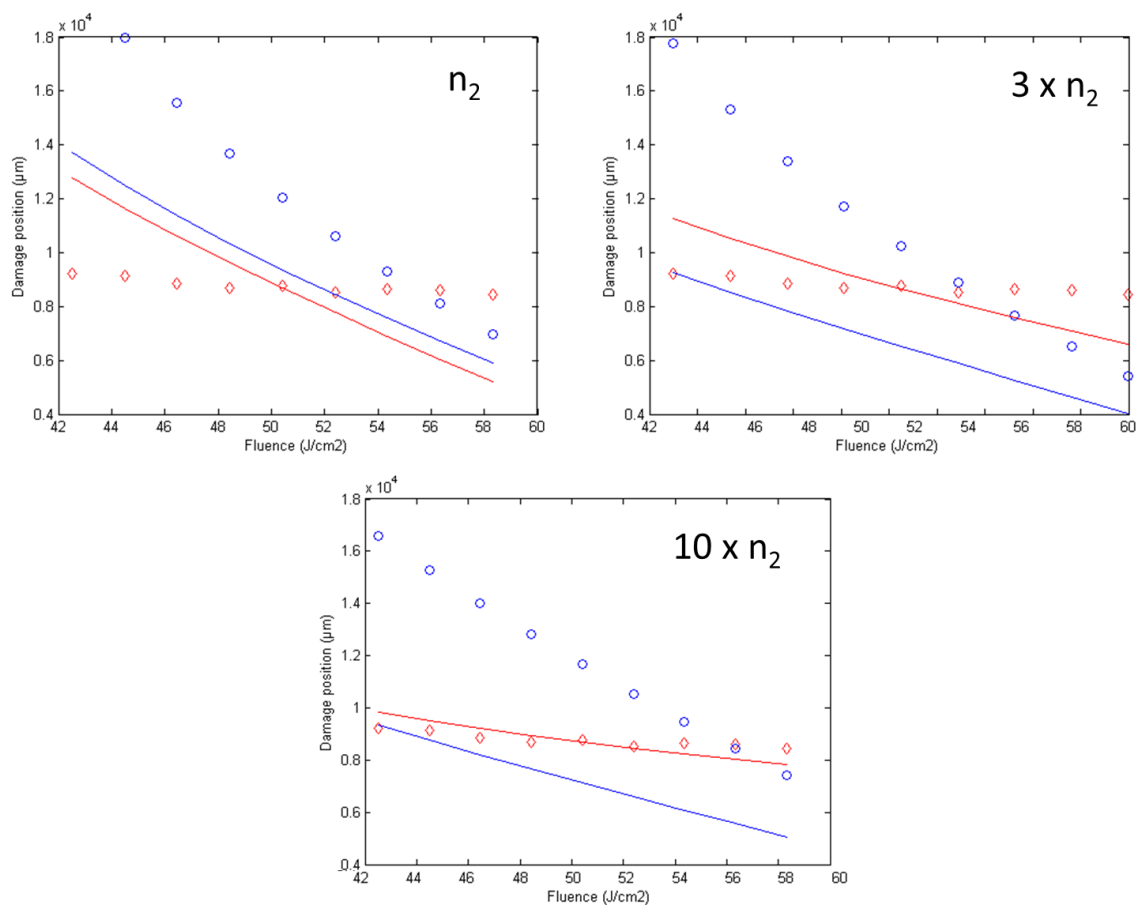


Figure 54 : Propagation numérique non-linéaire du faisceau laser dans le Suprasil 1 avec un  $n_2$  normal, un  $n_2$  multiplié par 3 et un  $n_2$  multiplié par 10. Les données expérimentales sont les losanges rouges et le meilleur fit possible est la courbe rouge. Les courbes bleues sont les paramètres initiaux du fit.

En Figure 54, on remarque qu'un indice non-linéaire non modifié ne permet pas de fitter les données expérimentales. Un indice non-linéaire multiplié par 3 non plus. Cependant, en utilisant un  $n_2$  multiplié par 10, on s'approche d'une adéquation entre la théorie et l'expérience. Cependant, les fluences atteintes dans cette hypothèse sont beaucoup trop élevées et nous ne sommes pas sûrs de la validité physique de notre code dans ce cas. De plus, la simulation actuelle ne prend pas en compte de phénomène d'accumulation multi-tirs, il permet juste d'envisager une modification globale du  $n_2$  dans le matériau, et non des variations locales sous irradiation multiple. Il faut aussi garder en tête les incertitudes importantes dans la littérature de la détermination du  $n_2$  dans la silice (Figure 108)[93].

Dans tous les cas, on peut dire que si  $n_2$  n'est pas modifié, on ne peut pas expliquer le phénomène de décroissance de la profondeur en fonction de la fluence. Les résultats de

ces simulations préliminaires ne contredisent pas notre hypothèse qu'une modification laser-induite de l'indice non-linéaire provoque de l'autofocalisation qui mène à l'endommagement.

### 3.3.3. Discussion

Bosyi *et al.* [63] ont montré que les effets de fatigue sont modifiés si l'on change la taille du faisceau laser. En effet, les modifications apportées dans le volume du matériau par l'impulsion précédente influencent la propagation du faisceau lors des impulsions suivantes. Leur faisceau étant très stable, les modifications induites reproduisent le profil spatial du faisceau laser et leur influence sur les impulsions suivantes dépend donc de la taille du faisceau. Cependant, dans notre cas, nous avons montré dans une étude précédente [75] qu'il n'y a pas d'influence de la taille du faisceau sur les effets de fatigue. Nous en avons conclu que le fort dépointage de notre faisceau (environ un diamètre de faisceau) égalise de manière homogène la zone de modifications dans le plan transverse à la propagation et il n'y a donc pas de gradient latéral de modifications. Cependant, nous soupçonnons un gradient de modification selon l'axe  $z$ . Le code de calcul numérique dans sa forme actuelle permet uniquement de décrire une propagation non-linéaire dans un matériau homogène mais une amélioration du code est envisageable pour permettre de modéliser une variation locale tir à tir du  $n_2$ .

Nous présentons au chapitre 6 d'autres investigations non-destructives pour le sondage local des variations des propriétés optiques de la silice fondue sous irradiation multiple.





# 4. Etude de la fluorescence des modifications induites par laser dans la silice fondue : vers une prédiction de l'endommagement laser

## 4.1. Introduction et état de l'art

Au début des années 80, les modifications induites par laser dans l'UV dans le volume de la silice fondue de haute qualité ont d'abord été étudiées avec des sources de type excimères à des fluences modérées [94-97], puis plus tard, dans les années 2000, à de plus faibles fluences [98, 99]. Les études précédentes ont abouti à différentes analyses contradictoires que l'on pourrait associer à la synthèse des matériaux qui était moins maîtrisée à cette époque [100, 101]. Une étude de 1996 qui utilise des mesures d'absorption calorimétrique dans la silice fondue pompée dans l'UV à 248 nm montre une augmentation durable de l'absorption à la longueur d'onde pompe [94]. Des tests d'endommagement laser ont confirmé la longue durée de vie des modifications, de plus de 45 minutes [75]. A faible fluence et grand nombre de tirs, la silice fondue se compacte en formant des anneaux de 3-5 éléments  $\text{SiO}_2$  observables par spectroscopie Raman [102, 103] bien qu'aucun endommagement laser n'ait été observé dans ces conditions d'irradiation. X. Zhou *et al.* [104] ont révélé une absorption intense et une bande de fluorescence après une pré-irradiation laser UV dans la silice fondue dans le vide due aux NBOHC, aux ODC ou à d'autres défauts qui n'ont pas été identifiés dans l'étude. De plus, l'intensité de la bande d'absorption et de fluorescence augmente en fonction de la fluence et/ou du nombre de tirs.

Peu d'études traitent donc de la fluorescence des modifications laser-induites avant l'apparition d'un endommagement dans l'UV (c'est-à-dire pour des fluences assez élevées mais éloignées de la formation du plasma induit par l'endommagement), pendant que les modifications de la silice après endommagement ont été étudiées plus en détail par fluorescence [105, 106]. Nous étudions dans ce chapitre la fluorescence dans nos échantillons de silice fondue, dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre 2. Nous allons présenter et comparer deux comportements différents de fluorescence. Lorsque l'on irradie ces échantillons à 266 nm, on peut observer à l'œil nu un signal d'émission de photoluminescence rouge pour les échantillons de silice fondue de type Herasil, Suprasil 1 ou UV fused silica (forte teneur en OH) et un signal de

photoluminescence bleu pour les échantillons de silice fondue de type Infrasil (faible teneur en OH) comme présenté en Figure 55.



Figure 55 : A gauche : Tube de photoluminescence volumique rouge observé dans un échantillon de UV fused silica traversé par le faisceau laser à 266 nm. A droite : Tube de photoluminescence volumique bleu observé dans un échantillon d’Infrasil épais traversé par le faisceau laser à 266 nm. Dans les deux cas, le site irradié n’est pas endommagé.

## 4.2. Photoluminescence et principaux défauts dans la silice

La bande de valence et la bande de conduction de la silice sont séparées par un gap d’énergie de 9 eV, dû à des défauts intrinsèques comme on les trouve dans tous les matériaux, en particulier amorphes. Il existe différents états d’excitation de luminescence. En Figure 56 [107], l’état fondamental du défaut est noté  $S_0$ , deux états excités singulets sont notés  $S_1$  et  $S_2$  et un état excité triplet est noté  $T_1$ .

On distingue les cas suivants pour les mécanismes d’excitation/émission [107, 108] :

- 1<sup>er</sup> cas : excitation par passage d’un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (flèche rouge). L’émission se produit par une désexcitation non radiative vers  $S_2$ , qui lui-même se désexcite vers  $S_1$ . Ensuite, deux chemins sont possibles :
  - Emission de fluorescence par une transition de  $S_1$  vers  $S_0$ .
  - Emission de phosphorescence par une transition de  $S_1$  vers  $T_1$  et ensuite de  $T_1$  à  $S_0$ .
- 2<sup>ème</sup> cas : excitation par passage d’un électron de la bande de valence vers l’état singulet  $S_2$  du défaut dans le gap (flèche verte). L’émission se produit par une

désexcitation non radiative de  $S_2$  vers  $S_1$ , puis par fluorescence de  $S_1$  à  $S_0$  (ou avec une transition par  $T_1$ ).

- 3<sup>ème</sup> cas : passage d'un électron du niveau fondamental  $S_0$  vers un état singulet  $S_2$  du défaut (flèche bleue). L'émission se produit comme dans le cas numéro 2.

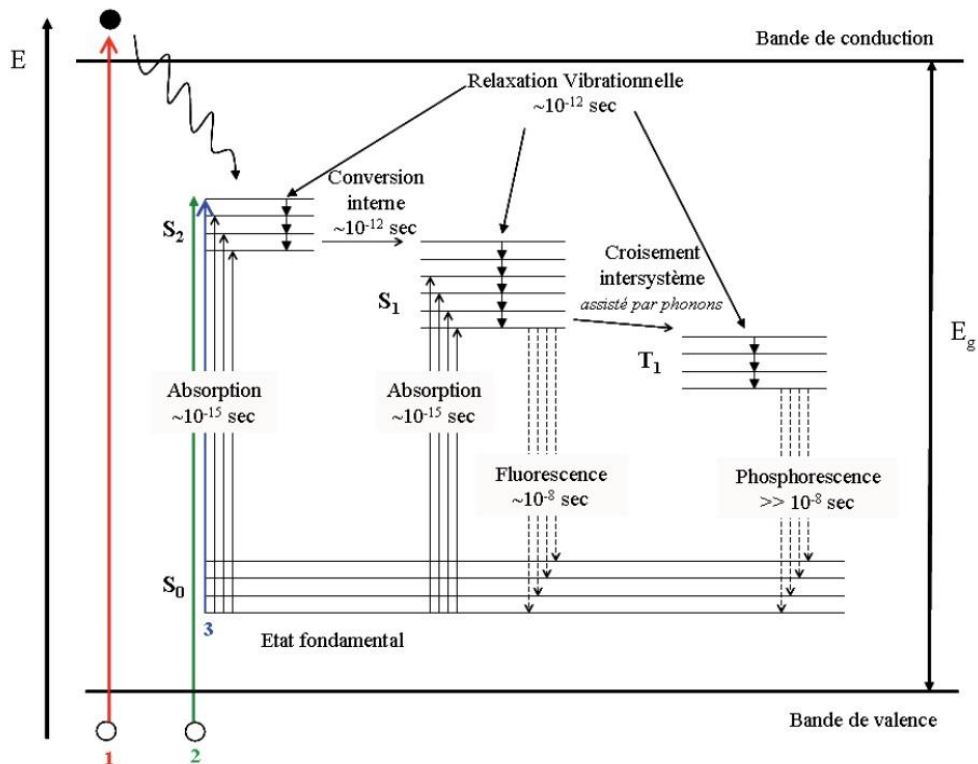


Figure 56 : Différents parcours d'excitation et de relaxation impliquant l'état fondamental et les premiers états excités d'un défaut dans la silice.

De nombreux défauts en surface et dans le volume du  $\text{SiO}_2$  ont été répertoriés dans la littérature, ayant des bandes d'absorption et d'émission de luminescence propres (Figure 58, [109]) :

✓ Les défauts NBOHC (Non-Bridging Oxygen Hole Centers) :

Les NBOHC sont un des défauts les plus communs en surface [110] et dans le volume de la silice [111]: leur structure est désignée par  $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ , avec ( $\equiv$ ) signifiant une liaison avec 3 atomes d'oxygène différents et  $\cdot$  un électron non-apparié. Les propriétés spectroscopiques de ce centre (transitions optiques) ont été très étudiées dans des échantillons volumiques lors d'irradiations avec des lasers UV, des rayons  $\gamma$  et  $\beta$  pour déterminer leur schéma de niveau énergétique [112-114]. Ces défauts peuvent être

révélés par EPR (Electron Paramagnetic Resonance) ou d'autres moyens optiques comme la photoluminescence ou la cathodoluminescence [115-117].

Ils possèdent une bande d'absorption à 4.8 eV, une bande d'absorption asymétrique à 1.97 eV et une bande de photoluminescence excitée dans ces deux bandes d'absorption à 1.91 eV avec une durée de vie du défaut excité de 20  $\mu$ s [118].

✓ Les défauts ODCs (Oxygen-Deficient Centers) :

Les centres relatifs aux lacunes en oxygène (ODC) font également partie des défauts optiquement actifs les plus étudiés au cours des dernières années. La présence de déficiences en oxygène dans la silice peut produire différents types de défauts distincts par leur structure suivant le nombre de coordination de l'atome de Si. Les variantes les plus connues dans la littérature pour des ODC à proximité d'un atome de Si sont :

- Les centres E' [119], qui consistent en un électron non-apparié dans une orbitale pendante  $sp^3$  d'un atome Si tricoordonné. Cette structure E' est représentée par  $\equiv Si\cdot$ . Ces centres E' sont associés à une bande d'absorption à 5.85 eV dans la silice et aucune bande d'émission n'a été observée pour ce centre (mécanisme non-radiatif). Des précédentes études par EPR dans le  $SiO_2$  ont démontré qu'il y a plusieurs variantes de centres E' mais toutes ont la même structure  $\equiv Si\cdot$ . Quatre types de centres E' ont été identifiés, notés  $E'_\alpha$ ,  $E'_\beta$ ,  $E'_\gamma$  et  $E'_s$  suivant leur signature spectroscopique [109].
- Lacunes d'oxygène neutre (Neutral oxygen vacancies) ou ODC (I) [120] qui consistent en une liaison entre deux atomes Si, représentées par  $\equiv Si-Si\equiv$ . La bande d'absorption à 7.6 eV dans le  $SiO_2$  a été attribuée à ce type de défauts [121]. Deux bandes de photoluminescence à 4.4 eV (constante de relaxation :  $\tau = 4$  ns) et à 2.7 eV ( $\tau = 10.4$  ms) ont été observées en excitant les bandes à 5 eV, 6.9 eV et 7.6 eV, indiquant une interaction entre les défauts ODC (I) et les ODC(II) présentés ci-dessous [122, 123].
- Doubles Si coordonnés (Twofold Coordinated Silicon) ou ODC (II) [124, 125], dont le modèle structurel le plus accepté est  $=X\bullet\bullet$  avec X qui peut être soit un atome de Si (Si-ODC(II), défaut intrinsèque), un atome de Ge ou Sn (respectivement Ge-ODC(II) et Sn-ODC(II), défauts extrinsèques). L'origine des ODC(II) et les interconversions avec les ODC(I) sont aujourd'hui encore fortement débattues et en Figure 57 est proposé un diagramme des niveaux d'énergie lors des transitions optiques entre les ODC (I) et les ODC (II) [118].

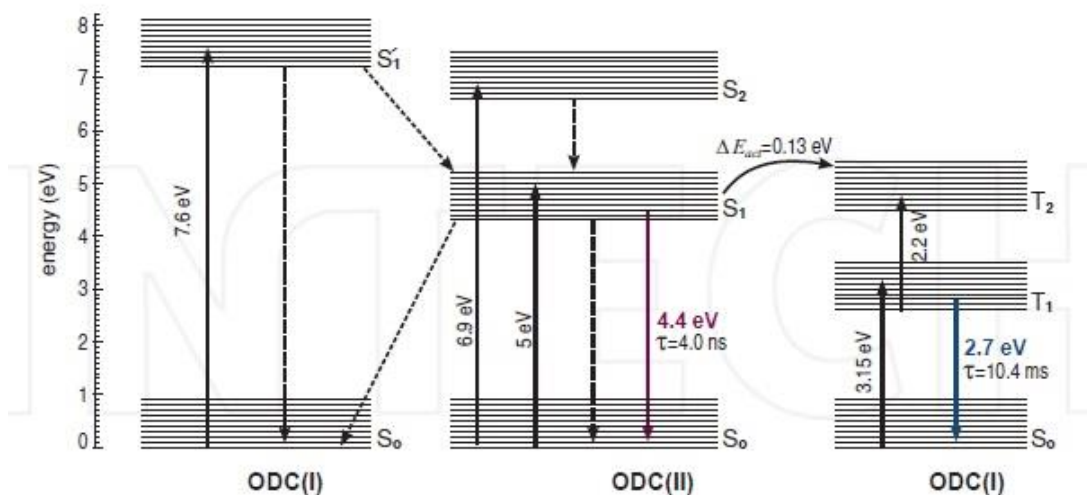


Figure 57 : Diagramme des niveaux d'énergie proposé pour les transitions optiques entre deux défauts déficitaires en oxygène : ODC (I) et ODC(II) sous excitation à 7.6 eV.

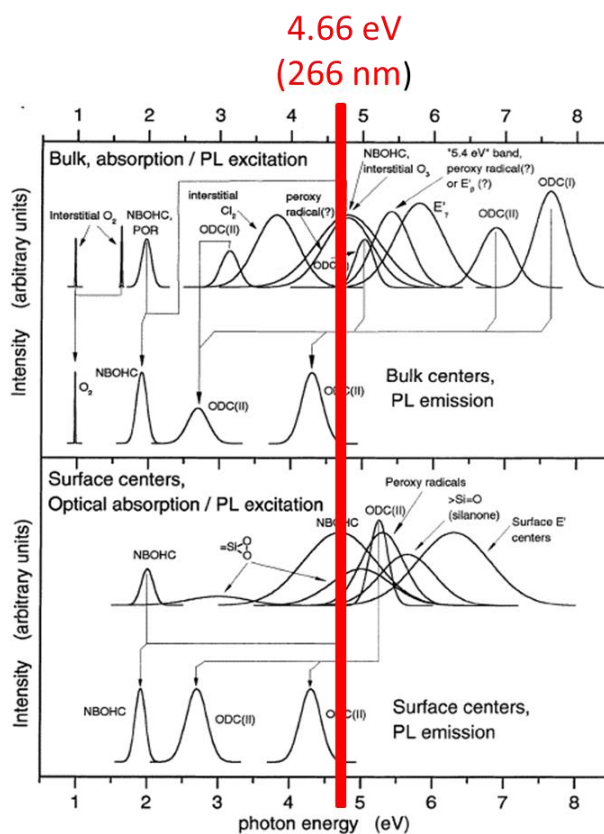


Figure 58 : Résumé des principales bandes d'excitation/luminescence et des bandes d'émission des défauts dans le volume de la silice synthétique (en haut) et en surface dans le SiO<sub>2</sub> (en bas) [109].

### 4.3. Présentation du dispositif expérimental de mesure de fluorescence

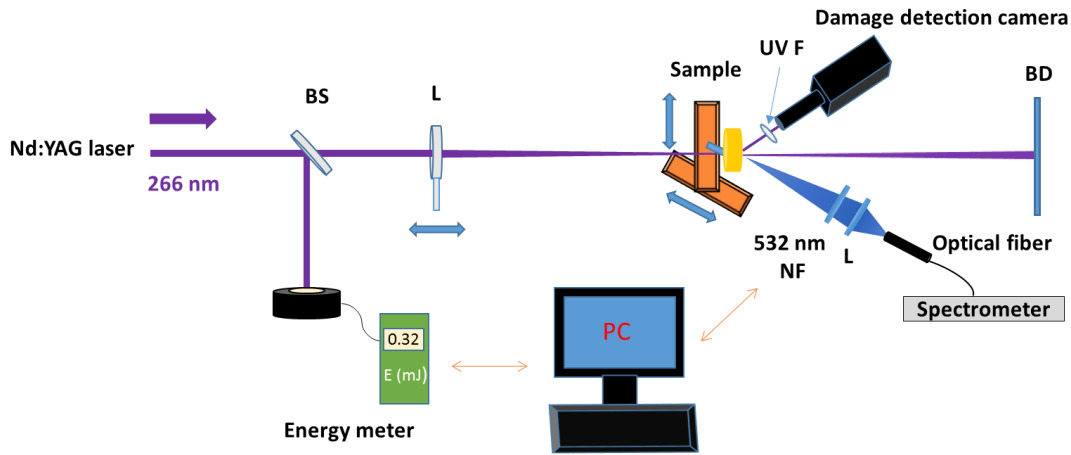


Figure 59 : Dispositif expérimental développé pour étudier la fluorescence des défauts dans les échantillons. BS : Séparatrice, L : Lentille, NF : Filtre coupe-bande UV 532 et 266 nm, F : Filtre UV, BD : Beam Dump.

Pour réaliser des spectres de fluorescence, nous utilisons un monochromateur ACTON SpectraPro 2300i avec une fente d'entrée de 300 mm couplé à une caméra CCD intensifiée Princeton Instruments PI-MAX System. Le réseau utilisé possède 150 lignes/mm. La largeur spectrale de la fenêtre est de 300 nm et la résolution spectrale est de 0.278 nm. Le temps d'exposition minimal de l'ICCD est de 5 ns.

Le laser nanoseconde à haute puissance à 266 nm (4.66 eV), utilisé pour réaliser les tests de tenue au flux et donc causant l'endommagement, est utilisé comme source de pompage pour les mesures de fluorescence. Nous ne pouvons alors envisager uniquement la détection des défauts qui sont pompés par ce dernier : c'est le cas de défauts excités par absorption à 1 photon comme par exemple les Non-Bridging Oxygen Hole Centers (NBOHC) ou les Oxygen Deficient Centers (ODC) conformément à la Figure 1 de [109] présentée en Figure 58. Le laser pulsé à 266 nm est utilisé pour irradier l'échantillon jusqu'à endommagement en utilisant des impulsions laser de fluence constante. Le filtre coupe-bande à 532 nm utilisé dans le dispositif de détection améliore la suppression de la lumière diffuse du laser comparé à un filtre coupe bande à 268 nm mais il cause cependant du bruit dans la zone de coupure du filtre. Un programme LabVIEW a été réalisé permettant de piloter l'expérience : le logiciel donne l'instruction d'ouverture du shutter de manière à ce que l'échantillon reçoive  $n$  impulsions laser en une seule exposition. Pendant ce temps, on enregistre un spectre de fluorescence de la zone irradiée et l'énergie  $E_k$  de chaque impulsion laser que l'échantillon a reçu. Nous avons irradié nos échantillons jusqu'à 50 000 tirs laser par site. L'endommagement a lieu dans le volume pour tous ces échantillons et non pas en surface comme on l'observe

généralement à 1064 nm ou 355 nm [56]. Les échantillons sont placés après le point focal de la lentille pour avoir plus de signal de photoluminescence car il n'est pas possible d'avoir un spectre exploitable au point focal dans nos conditions expérimentales (trop faible rapport signal sur bruit). Le faisceau laser utilisé est le faisceau 2. De plus, on peut détecter l'endommagement *in situ* entre deux spectres grâce à une caméra équipée d'une détection d'endommagement. L'apparition de l'émission du plasma dans le spectre de fluorescence rouge (Visible en *Figure 64*) est une méthode alternative à la détection de l'endommagement.

Nous étudions la fluorescence des échantillons cités précédemment durant des tests S-on-1 jusqu'à l'endommagement et nous observons une modification du signal de fluorescence durant les pulses d'incubation avant l'apparition d'un dommage.

## 4.4. Traitement des données d'un spectre

Les spectres de fluorescence qui sont présentés dans ce paragraphe représentent l'intensité de fluorescence collectée par la fibre du spectromètre en fonction de la longueur d'onde. Chaque spectre est enregistré sur une seule exposition de la caméra pendant  $s$  secondes, soit l'équivalent d'une intégration sur  $100.s=n$  pulses, puisque nous sommes à 100 Hz. Nous appelons  $i$  le numéro du spectre ( $i=1$  pour le spectre qui correspond aux impulsions laser 1 à  $n$ ,  $i = 2$  pour celui qui correspond aux impulsions laser  $n+1$  à  $2n$ , etc...). Dans tout ce chapitre, nous avons utilisé  $n= 200$  pulses pour les spectres relatifs à la silice de type Herasil et  $n= 300$  pulses pour ceux relatifs à la silice de type Suprasil 1, UV fused silica et Infrasil. L'intégration d'un spectre sur 300 tirs laser permet d'avoir un bon rapport signal sur bruit pour tous les échantillons ( $> 10$ ).

Avant chaque expérience, nous réalisons 4 mesures du bruit. On en fait la moyenne que l'on soustrait au spectre brut de fluorescence mesuré par le spectromètre puis on corrige le résultat par la sensibilité spectrale du système de détection présentée en *Figure 60*. Cette sensibilité spectrale, mesurée en utilisant une lampe D<sub>2</sub> / halogène calibrée (DH2000), inclut entre autres le filtre de rejection 532 nm, l'efficacité de diffraction du monochromateur et la sensibilité spectrale de la caméra ICCD.

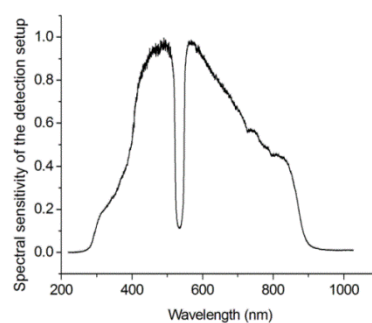


Figure 60 : Sensibilité spectrale du système de détection.



Le spectre obtenu après ce premier traitement pour un échantillon de fluorescence rouge (Herasil) et un échantillon de fluorescence bleue (Infrasil épais) est présenté en Figure 61. La deuxième étape du traitement de données (Figure 62) consiste à effectuer une moyenne glissante (taille 20 nm) sur la Figure 61. La forme et la largeur des pics de fluorescence sont stables, ainsi nous utilisons le maximum des pics pour les analyses suivantes au lieu de leur aire pour quantifier le nombre de défauts de fluorescence (car l'aire est proportionnelle au maximum).

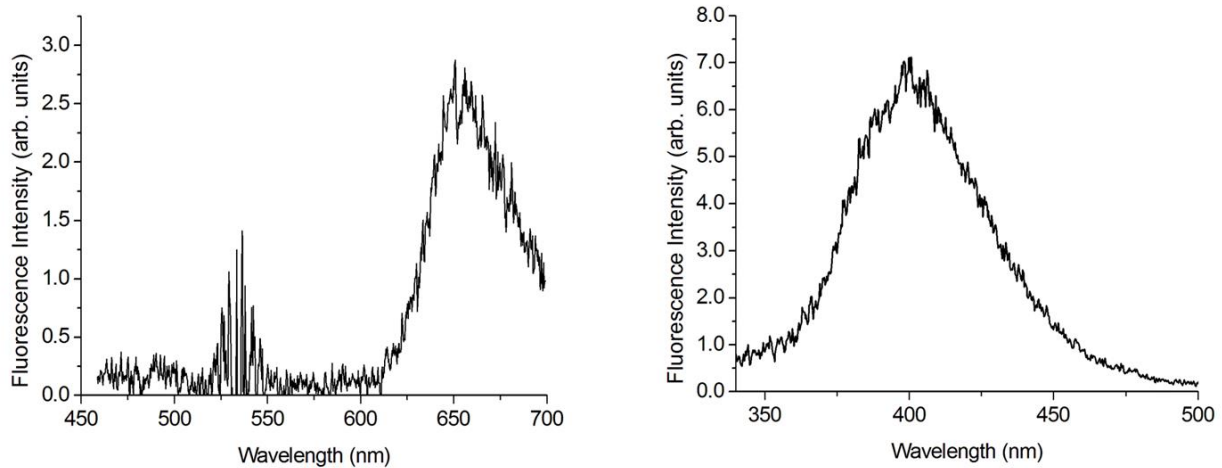


Figure 61 : A gauche : Exemple d'un spectre de fluorescence corrigé par le bruit et la sensibilité spectrale du spectromètre dans l'Herasil. Le pic à 664 nm (1.87 eV) correspond aux défauts NBOHC et la fluence est de 16 J/cm<sup>2</sup>. A droite : Exemple d'un spectre de fluorescence corrigé par le bruit et la sensibilité spectrale du spectromètre dans l'Infrasil. Le pic à 410 nm (3.02 eV) correspond aux défauts Ge ODC (II) et la fluence est de 10.5 J/cm<sup>2</sup>.

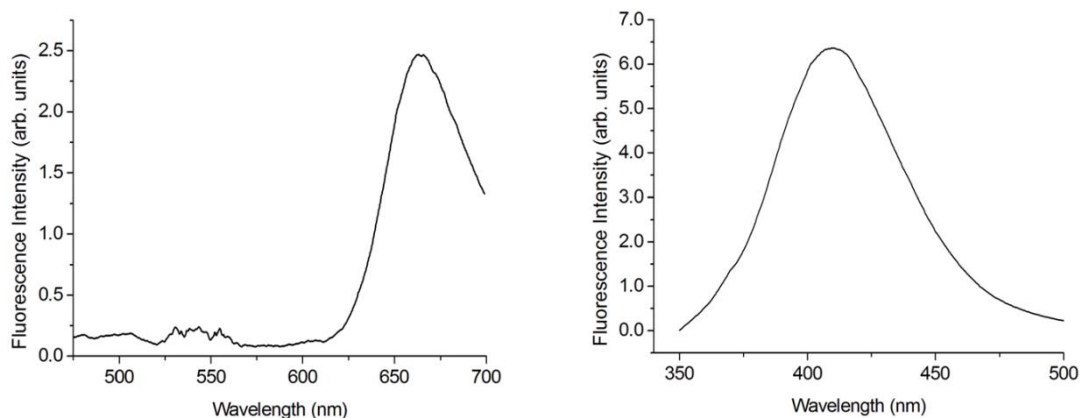


Figure 62 : Moyenne glissante (taille : 20 nm) du spectre de fluorescence dans l'Herasil (à gauche) et dans l'Infrasil (à droite).

Le pic à 664 nm (1.87 eV) correspond aux défauts NBOHC [111] tandis que le pic à 410 nm dans l'Infrasil (3.02 eV) correspond à la transition triplet-singlet des défauts Ge ODC (II) [126]. L'Infrasil comporte en effet du germanium en impureté (1 ppm de Ge dans l'Infrasil 301).

Les NBOHC et les Ge ODC (II) sont les seuls défauts clairement observables par fluorescence dans ces matériaux avant endommagement à la longueur d'onde de 266 nm. De plus, nous ne détectons ni de pic de fluorescence des défauts ODC avant endommagement dans l'Herasil ni de pic de fluorescence des défauts NBOHC avant endommagement dans l'Infrasil. Par ailleurs, pour pouvoir détecter l'apparition d'un endommagement par émission plasma autour de 500 nm dans les échantillons de fluorescence rouge, nous avons décentré la fenêtre d'acquisition par rapport au pic de fluorescence. Un spectre centré pour un échantillon d'UV fused silica est présenté en Figure 63. La forme asymétrique du pic est constante au cours de l'irradiation. Nous remarquons qu'à une fluence correspondante à un nombre de tirs similaire dans deux matériaux différents conduisant à l'endommagement, le pic de fluorescence des défauts Ge ODC (II) dans l'Infrasil est beaucoup plus intense que celui des NBOHC dans l'Herasil.

Nous détaillons ici le détail des calculs des barres d'erreur pour les spectres de fluorescence présentés dans ce chapitre (exemple en Figure 66). Nous notons :

- $I_{fluo}(\lambda)$  l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda$ .
- $p$  le paramètre de la moyenne glissante ( $p=70$ ) de taille  $\lambda_p = 20$  nm.
- $\lambda_{max}$  la longueur d'onde où l'intensité de fluorescence est maximale.

Le calcul de la moyenne glissante de paramètre  $p$  autour du pic centré à  $\lambda_{max}$  donne :

$$M_g = \frac{1}{p+1} \sum_{\lambda_{max}-\frac{\lambda_p}{2}}^{\lambda_{max}+\frac{\lambda_p}{2}} I_{fluo}(\lambda) \quad (6)$$

L'erreur relative sur cette moyenne glissante est :

$$\Delta M_g = \frac{\sigma_{M_g}}{\sqrt{p+1}} \quad (7)$$

avec  $\sigma_{M_g}$  la déviation standard relative au calcul de  $M_g$ .

L'incertitude relative  $B(i)$  (pour le spectre  $i$ ) des courbes obtenues après correction par une moyenne glissante (exemple en Figure 66 (a)) est obtenue par :

$$B(i) = \frac{\Delta M_g(i)}{M_g(i)} \quad (8)$$

Dans le cas d'une correction par la fluence reçue (équation (10), exemple en Figure 66 (b)), les barres d'erreur deviennent :

$$B(i) = \frac{\Delta M_g(i)}{M_g(i)} + \frac{\sigma_{F_i}}{\sqrt{n} \times F_i} \quad (9)$$

avec  $F_i$  la fluence moyenne du faisceau laser pendant les  $n$  tirs reçus pour le spectre  $i$ .

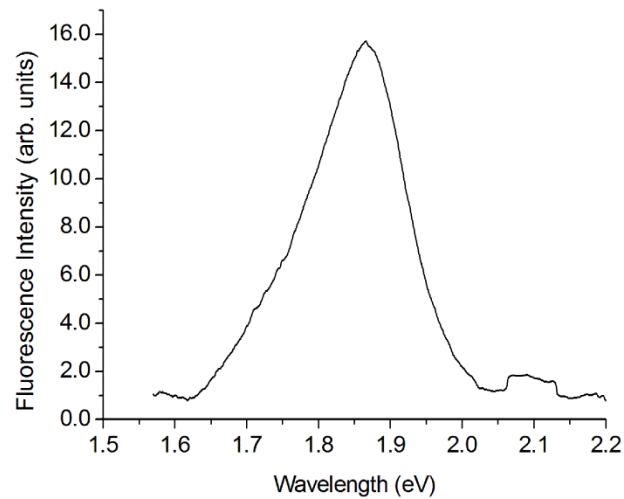


Figure 63 : Exemple d'un spectre centré pour un échantillon d'UV fused silica corrigé par une moyenne glissante (taille : 20 nm).

Pour simplifier, nous nommerons ODC dans la suite du manuscrit les défauts Ge ODC (II).

## 4.5. Evolution du pic de fluorescence des défauts NBOHC dans l'Herasil et Ge ODC (II) dans l'Infrasil

Nous allons à présent étudier l'évolution des pics de fluorescence précédemment présentés en fonction de la fluence du faisceau laser d'une part, et du nombre de tirs reçus jusqu'à endommagement d'autre part, ces deux paramètres étant déterminants dans le processus de fatigue des matériaux.

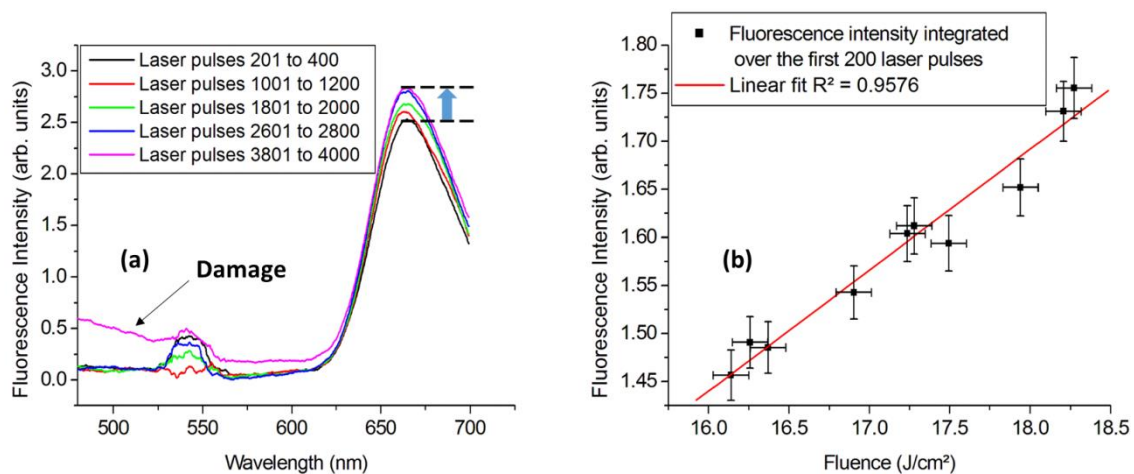


Figure 64 (a): Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde pour différentes séries de tirs laser dans l'Herasil. L'endommagement a lieu entre les tirs laser 3801 et 4000 (courbe rose). La fluence est de  $16 \text{ J/cm}^2$ . Pour détecter l'apparition de l'endommagement (courbe rose), nous avons décentré la fenêtre d'acquisition par rapport au pic de fluorescence. (b) : Evolution des maxima de fluorescence dans l'Herasil intégrés sur les 200 premiers tirs laser en fonction de la fluence du faisceau laser.

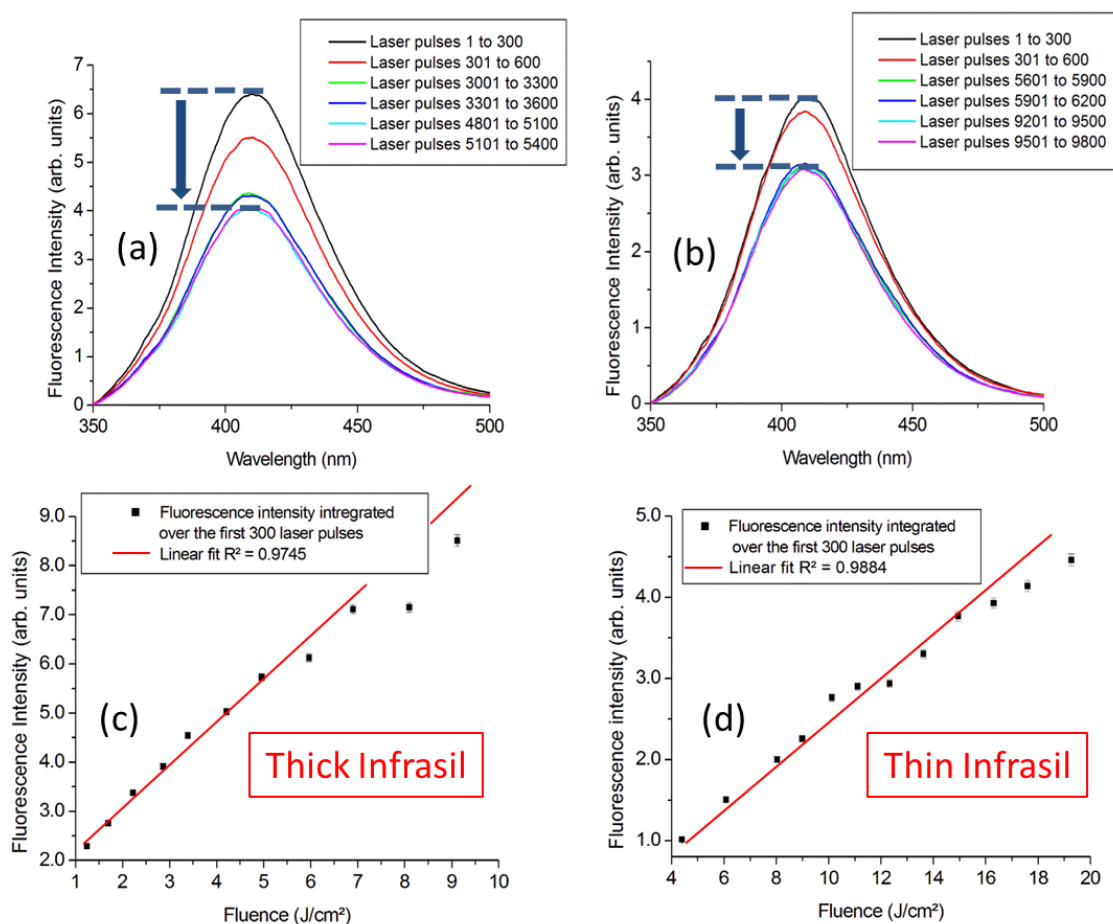


Figure 65 : (a) et (b): Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde pour différentes séries de tirs laser dans l'Infrasil ((a) pour Infrasil épais, (b) pour Infrasil fin). L'endommagement a lieu entre les tirs laser 5401 et 5700 (a) avec une fluence de  $10.5 \text{ J/cm}^2$  et entre 9801 et 10100 tirs (b) avec une fluence de  $14.8 \text{ J/cm}^2$ . L'apparition d'un endommagement s'accompagne d'une forte émission plasma qui saturate le détecteur. Ainsi, aucun point endommagé n'est représenté ici. (c) et (d) : Evolution des maxima de fluorescence intégrés sur les 300 premiers tirs laser en fonction de la fluence du faisceau laser pour l'Infrasil épais (c) et l'Infrasil fin (d) Les barres d'erreur ayant une faible valeur ne sont pas visibles sur cette figure.

Les Figure 64 (b) et Figure 65 (c) et (d) montrent dans les deux cas que pour un site préalablement non irradié, l'intensité de fluorescence respectivement des NBOHC et des ODC augmente linéairement en fonction de la fluence du faisceau laser, ce qui prouve que l'excitation de fluorescence est un processus d'absorption à un photon. Selon la Fig.

1 de [109] présentée en Figure 58, c'est exactement ce à quoi on s'attend étant donné que les bandes d'absorption des NBOHC et des ODC comprennent notre longueur d'onde pompe (266 nm, 4.66 eV). Ainsi le signal de fluorescence est proportionnel au nombre de photons pompes et au nombre de défauts présents dans le volume focal (NBOHC pour la fluorescence rouge, ODC pour la fluorescence bleue). Lorsque l'on divise le signal de fluorescence mesuré par la dose de pompe reçue par l'échantillon dans le volume focal durant la mesure  $D_v(i)$  (qui correspond à la fluence moyenne reçue pendant les tirs lasers  $n(i-1) + 1$  et  $ni$  pour le spectre  $i$ ), on obtient un nombre  $\delta_d(i)$  qui est proportionnel à la densité des défauts (Figure 66) :

$$\delta_d(i) \propto \frac{I_{fluo}(i)}{D_v(i)} \quad (10)$$

avec  $I_{fluo}(i)$  le maximum de l'intensité de fluorescence du pic des NBOHC ou ODC pour le spectre numéro  $i$ .

Ces grandeurs proportionnelles à la densité de défauts  $\delta_d(i)$  (Figure 66 (b) et Figure 67) sont plus faiblement impactées par les fluctuations de fluence importantes de notre laser que les intensités de fluorescence  $I_{fluo}(i)$  (la déviation standard pulse à pulse est d'environ  $\pm 11\%$  à 266 nm).

On remarque en Figure 64 (a) que l'intensité du pic de fluorescence correspondant aux défauts NBOHC augmente au cours de l'irradiation laser lors des pulses d'incubation tandis qu'en Figure 65 (a) et (b), l'intensité de fluorescence correspondant aux défauts ODC diminue lors des pulses d'incubation jusqu'à l'endommagement. Nous allons par la suite quantifier ces évolutions.

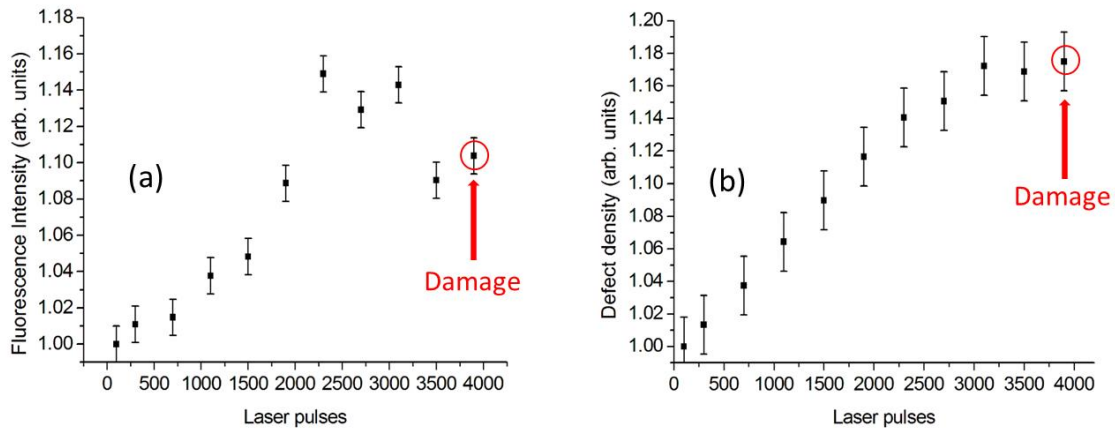


Figure 66 : (a) : Evolution non corrigée du maximum de l'intensité de fluorescence dans l'Herasil jusqu'à endommagement (obtenue à partir de la Figure 64 (a)). (b) : Evolution de la densité de défauts induits dans l'Herasil jusqu'à endommagement (Division des maxima de la Figure 64 (a) par la fluence reçue par l'échantillon pendant les 200 tirs pour chaque spectre  $i$ ). La fluence est de  $16 \text{ J/cm}^2$ .

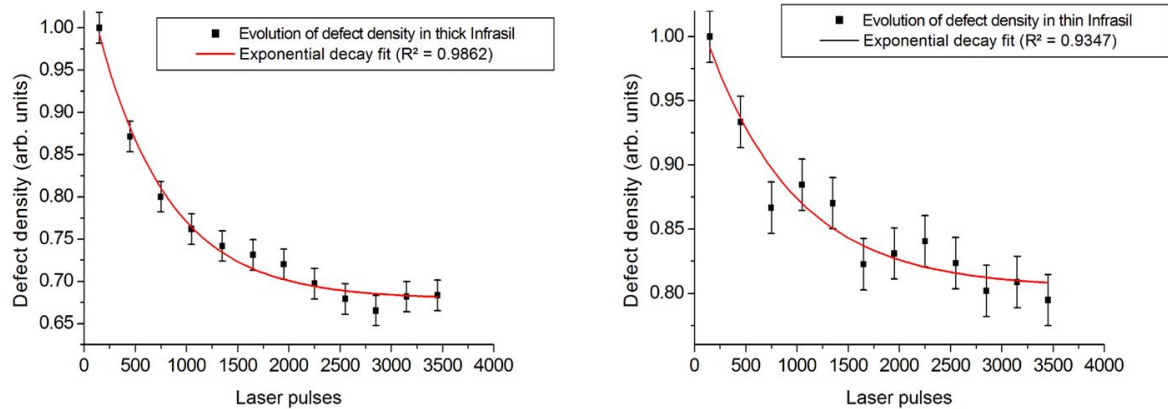


Figure 67 : Evolution de la densité de défauts ODC dans l'Infrasil épais (à gauche) et dans l'Infrasil fin (à droite) jusqu'à endommagement. L'endommagement laser a lieu entre les impulsions laser 3601 et 3900 dans les deux cas. La fluence est de 10.5 J/cm<sup>2</sup> (à gauche) et 14.8 J/cm<sup>2</sup> (à droite).

On trace en Figure 66 (b) l'évolution de la densité de défaut  $\delta_d(i)$  des NBOHC normalisée dans l'Herasil et en Figure 67 à celle des défauts ODC normalisée dans l'Infrasil épais (à gauche) et l'Infrasil fin (à droite). Nous normalisons la densité de défauts à la première valeur obtenue (tirs 1-200 dans l'Herasil et tirs 1-300 dans l'Infrasil). Cependant, nous n'avons pas accès par cette méthode à la densité de défauts initiale dans nos échantillons et nous ne connaissons pas l'évolution de la densité de défauts entre les impulsions laser 1 et 200, bien que nous puissions l'extrapoler à partir des courbes obtenues, ou en réduisant le pas d'intégration  $n$ .

Dans la Figure 66 (b), après 3800 tirs laser reçus à une fluence moyenne de 16 J/cm<sup>2</sup> (soit 38s d'irradiation continue avec notre laser à 100 Hz), la densité de défauts induits NBOHC a augmenté de 18% par rapport à la densité de défauts initiale et un endommagement est créé entre les impulsions 3801 et 4000. En Figure 67, la densité de défauts ODC diminue de manière exponentielle au cours de l'irradiation laser durant les pulses d'incubation jusqu'à endommagement. Elle diminue de 32% dans l'Infrasil épais et de 20.5% dans l'Infrasil fin dans ces exemples. Dans les deux cas, l'endommagement a lieu entre les impulsions laser 3901 et 4200 et s'accompagne d'une très forte émission lumineuse plasma qui sature le détecteur du spectromètre. Ainsi, aucun point correspondant à l'endommagement n'est tracé en Figure 67.

En Figure 66, les résultats sont présentés pour l'Herasil mais nous obtenons des résultats similaires dans les échantillons d'UV fused silica et Suprasil 1.

## 4.6. Prédiction de l'endommagement

### 4.6.1. Ratio de défauts à l'endommagement en fonction de la dose

Nous souhaitons à présent lier l'augmentation de la densité de défauts NBOHC et la diminution de la densité de défauts ODC dans les différents échantillons de silice fondue

avec l'apparition d'un endommagement dans le matériau. Pour cela, on trace l'évolution du rapport de fluorescence (dernière densité de défauts mesurée avant endommagement divisée par la première mesurée après les  $n$  premières impulsions laser) en fonction de la dose que le matériau a reçu jusqu'à endommagement. Nous définissons la dose  $D$  ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) comme la fluence cumulée reçue jusqu'à endommagement, autrement dit la fluence moyenne du faisceau laser  $F_{\text{moy}}$  multipliée par le nombre de tirs laser jusqu'à endommagement  $N_d$  :

$$D = F_{\text{moy}} \cdot N_d \quad (11)$$

Les résultats obtenus pour Herasil, Suprasil 1, UV fused silica, Infrasil fin et épais sont présentés en Figure 68. A titre d'exemple, le point correspondant sur la Figure 68 (a) pour l'Herasil à 18 000 tirs laser et une fluence de  $15.3 \text{ J}/\text{cm}^2$  aura une fluence cumulée reçue jusqu'à endommagement de  $D = 18000 \times 15.3 = 27.5 \cdot 10^4 \text{ J}/\text{cm}^2$ .

On note sur la Figure 68 (a), (b) et (c) que pour des fluences élevées, le matériau s'endommage rapidement sans créer un nombre significatif de défauts NBOHC et la fluence cumulée reçue par le matériau jusqu'à endommagement est faible compte tenu du faible nombre de tirs avant endommagement (puisque la fluence est élevée). A faible fluence, on a besoin d'un nombre de tirs plus important pour endommager le matériau, ainsi la fluence cumulée est plus élevée et le ratio de fluorescence à faible fluence augmente de 82% dans l'Herasil, 32 % dans le Suprasil 1 et 93% dans l'UV fused silica (voir Figure 69). Si on réduit davantage la fluence, le taux de création moyen des défauts est compensé par la relaxation et l'accumulation des défauts induits sature. Pour ces gammes de fluence, nous n'observons pas d'endommagement.

En Figure 68 (d) et (e), le ratio de défauts ODC diminue exponentiellement lorsque la dose augmente. Il diminue jusqu'à 25% dans l'Infrasil fin et 46% dans l'Infrasil épais. Si l'on se réfère aux travaux de Cannas *et al.* [127], il est observé que la concentration des centres  $E'$  (ayant une bande d'absorption à 5.8 eV ou 210 nm) augmente quand on augmente le nombre de tirs laser dans l'UV à 266 nm. De plus, ils montrent que le mécanisme de production des défauts  $E'$  est dû à un processus à un photon. Cette accumulation en défauts  $E'$  est plus importante dans les matériaux à faible teneur en OH (de type Infrasil). D'autres études [128, 129] ont montré que les défauts ODC sont convertis en ces centres  $E'$  sous irradiation laser UV intense dans les matériaux à faible teneur en OH, par un processus multiphotonique. Dans les deux cas, ces observations expliquent la décroissance que nous observons de la densité de défauts ODC dans l'Infrasil et la croissance des centres  $E'$  observés par ESR (Electron Spin Resonance) dans la littérature [130-133]: les ODC sont convertis en centres  $E'$  sous irradiation laser à haute densité d'énergie à 266 nm. Dans notre expérience, nous pouvons uniquement observer la décroissance des ODC car les centres  $E'$  ne sont pas observables par photoluminescence.

A partir de la Figure 58, nous pouvons proposer une expérience de mesure d'absorption (par exemple à 6.1 eV) ou une observation par ESR afin de valider la conversion des défauts Ge ODC (II) en centres  $E'$ . Cependant nous n'avons pas réalisé une telle expérience

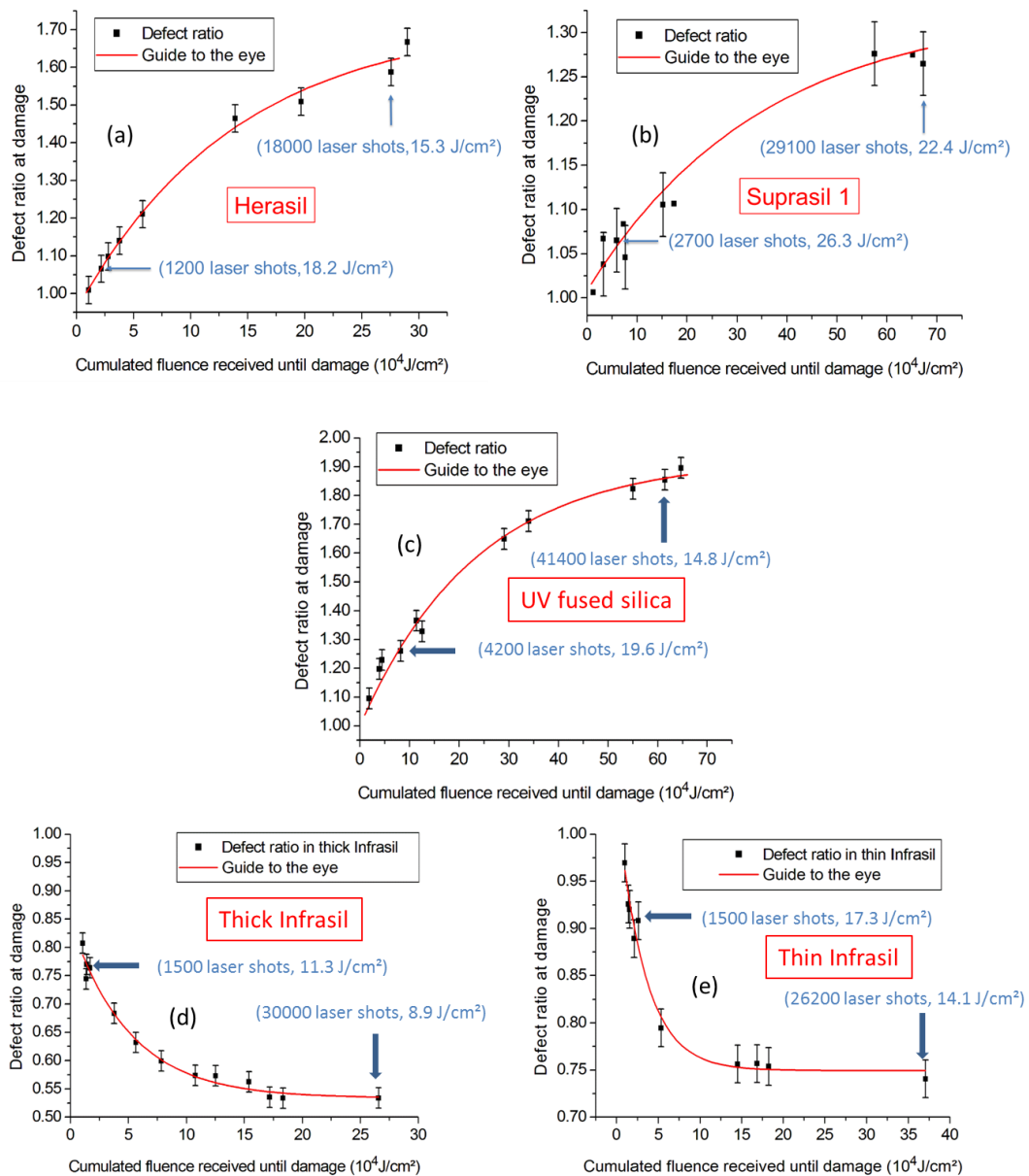


Figure 68 : Evolution du ratio de défauts à l'endommagement en fonction de la fluence cumulée qui cause l'endommagement. (a) pour Herasil, (b) pour Suprasil 1, (c) pour UV fused silica, (d) pour Infrasil épais et (e) pour Infrasil fin. En (b), toutes les barres d'erreur ont à peu près le même ordre de grandeur mais quelques-unes d'entre elles ont été omises par soucis de clarté des graphiques. Les lignes rouges appelées « guide to the eye » sont en réalité des fits par des modèles présentés ci-dessous en 4.6.2 et 4.6.3.

## 4.6.2. Modèle théorique de la création des défauts NBOHC laser-induits



On suppose que les NBOHC créés par irradiation laser UV sont formés de manière extrinsèque à partir de défauts précurseurs notés P, qui sont des centres colorés [24, 134]. Il est alors possible de modéliser la création de défauts laser-induits en fonction de la dose reçue par une réaction cinétique du premier ordre. L'augmentation de la création de NBOHC induits  $d[N]$  est proportionnelle à la concentration des défauts précurseurs  $[P]$  et à l'unité de dose reçue dans le volume focal  $dD$  :

$$d[N] = k_1[P]dD \quad (12)$$

avec la condition à respecter :

$$[P] = [P]_0 - [N] \quad (13)$$

où  $[P]_0$  est la densité de défauts précurseurs initiale dans le matériau.

Il faut préciser que la variable  $k_1$  n'est pas la vitesse de réaction en fonction du temps (comme de nombreuses équations classiques du genre en électronique ou cinétique chimique) mais en fonction de la dose (durant l'irradiation UV). On obtient l'équation différentielle du premier ordre suivante :

$$d[N] = k_1([P]_0 - [N])dD \quad (14)$$

dont l'intégration donne la fonction de type exponentielle suivante :

$$[N] = [P]_0(1 - e^{-k_1 D}) \quad (15)$$

Cependant, comme présenté dans le paragraphe 4.7.1, les NBOHC créés ne sont pas stables et relaxent (durée de vie à  $1/e$  de 116 minutes), donc une contre-réaction a lieu décrite par  $\widetilde{k}_2$  :



où  $\widetilde{k}_2$  la vitesse de contre-réaction en temps (par relaxation quand on stoppe l'irradiation UV). Cela nous mène à la nouvelle équation suivante :

$$d[N] = k_1[P]dD - \widetilde{k}_2[N]dt \quad (17)$$

Par ailleurs, on rappelle que la dose reçue, autrement appelée fluence cumulée reçue, est définie par (car le laser est à 100 Hz) :

$$D = N_d \cdot F_{\text{moy}} = 100 \cdot t_d \cdot F_{\text{moy}} \quad (18)$$

Ainsi, il existe une relation linéaire entre la dose  $D$  et le temps  $t_d$ . On en définit alors une nouvelle constante de contre-réaction  $k_2$  (en dose) définie par :

$$k_2 = \frac{\widetilde{k}_2}{100 \cdot F_{\text{moy}}} \quad (19)$$

L'équation (14) peut s'écrire sous la nouvelle forme :

$$d[N] = k_1([P]_0 - [N])dD - k_2[N]dD \quad (20)$$

et l'intégration donne la nouvelle relation suivante :

$$[N] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [P]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)D}) \quad (21)$$

Si l'on note  $k = k_1 + k_2$  et  $K = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$ , on obtient la relation finale suivante :

$$[N] = K[P]_0(1 - e^{-kD}) \quad (22)$$

Cependant, il n'est pas possible de distinguer à partir d'un graphique la réaction (15) et la réaction (22) mais il faut prendre en compte la réaction (22) quand on sait que les NBOHC relaxent et que cette contre-réaction a lieu. Il faut préciser que nous n'avons pas plus d'informations sur ces défauts précurseurs intrinsèques que nous avons appelés P. Les courbes expérimentales ont été normalisées à 1 pour la densité de défauts NBOHC initiale mesurée après avoir reçu  $n$  tirs laser (et non 0 pour une dose nulle reçue dans le modèle), ainsi il y a un offset (égal à 1) à rajouter et l'équation devient :

$$[N] = K[P]_0(1 - e^{-kD}) + 1 \quad (23)$$

On remarque que les courbes expérimentales obtenues en Figure 68 (a), (b) et (c) suivent très bien le modèle développé (Le fit présenté ci-dessus est appliqué pour la représentation « guide to the eye » sur ces figures). Les paramètres de ce fit sont présentés en Figure 69.

| Echantillon     | $K[P]_0$ (normalisé) | $1/k$ ( $10^4$ )/ $\text{cm}^2$ | $R^2$ |
|-----------------|----------------------|---------------------------------|-------|
| Herasil         | 0.82                 | 19.5                            | 0.988 |
| Suprasil 1      | 0.32                 | 34.8                            | 0.966 |
| UV fused silica | 0.93                 | 23.6                            | 0.986 |

Figure 69 : Paramètres de fit des courbes (a), (b) et (c) de la Figure 68.

### 4.6.3. Modèle théorique de la conversion des ODC en centres E'

Comme évoqué précédemment dans le paragraphe 4.6.1, dans les matériaux de type Infrasil, l'irradiation laser UV intense transforme les défauts ODC en centres E'. Certaines études parlent de conversion à un photon [127], d'autres de conversion à deux photons [128, 129]. Etant donné que chez nous, le modèle à un photon décrit les données dans les matériaux d'Infrasil (visible en Figure 65 (c) et (d)), nous avons donc choisi de modéliser la diminution des défauts ODC  $d[O]$  par une réaction cinétique du premier ordre :

$$d[O] = -k[O]dD \quad (24)$$

avec  $k$  la vitesse de réaction en dose.

L'intégration donne la fonction de type exponentielle suivante :

$$[O] = [O]_0 \cdot e^{-kD} \quad (25)$$

avec  $[O]_0$  est la densité de défauts ODC initiale dans le matériau.

Comme pour les NBOHC dans le paragraphe précédent, les ODC créés ne sont pas stables et relaxent, donc une contre-réaction a lieu décrite par :



où  $k_3$  représente la vitesse de réaction en dose (durant l'irradiation UV) et  $\widetilde{k}_4$  la vitesse de contre-réaction en temps (par relaxation quand on stoppe l'irradiation UV).

Cependant, la vitesse de contre réaction est très faible car dans les tests réalisés présentés en 4.7, les défauts ODC transformés en E' ne sont pas remplacés après 90 heures (sans irradiation), donc on peut considérer que dans nos conditions d'irradiation la constante  $k_4$  est négligeable par rapport à  $k_3$  et la relation (25) est suffisante pour expliquer le comportement observé.

De plus, on observe en Figure 68 (d) et (e) qu'à très faible dose (forte fluence), le ratio de défauts ne démarre pas à 1 mais en dessous car durant les tous premiers  $n$  tirs laser reçus (premier spectre), la densité de défauts ODC est déjà largement réduite (mais non mesurée). Ainsi, il faut rajouter un paramètre d'offset  $\alpha$  et l'équation (25) devient :

$$[O] = [O]_0 \cdot e^{-kD} + \alpha \quad (27)$$

Les courbes expérimentales sur l'Infrasil suivent très bien le modèle ci-dessus (les fits ont été représentés par « guide to the eye » en Figure 68 (d) et (e), car le modèle n'était pas encore présenté). Les paramètres des fits sont présentés en Figure 70.

| Echantillon    | $[O]_0$<br>(normalisé) | $1/k$<br>( $10^4$ J/cm <sup>2</sup> ) | $\alpha$ | $R^2$ |
|----------------|------------------------|---------------------------------------|----------|-------|
| Infrasil fin   | 0.29                   | 3.28                                  | 0.75     | 0.980 |
| Infrasil épais | 0.31                   | 5.14                                  | 0.53     | 0.985 |

Figure 70 : Paramètres de fit des courbes (d) et (e) de la Figure 68.

#### 4.6.4. Nouvelle représentation permettant de prédire l'endommagement

A partir de la Figure 68 qui donne le ratio de fluorescence mesuré lors de l'endommagement S-on-1 en fonction de la dose reçue, on peut extraire une courbe de référence, présentée en Figure 71, qui représente le ratio de défauts caractéristique pour l'endommagement en fonction de la fluence du faisceau laser. Cette extraction est obtenue simplement car la dose reçue jusqu'à endommagement est égale à la fluence moyenne reçue jusqu'à endommagement  $F_{moy}$  multipliée par le nombre total de tirs laser reçus jusqu'à endommagement  $N_d$ . Ainsi, en divisant l'axe des abscisses par  $N_d$  pour chaque point, on obtient la courbe de référence présentée en Figure 71 pour Herasil, UV fused silica, Infrasil épais et fin. La courbe de référence obtenue pour le Suprasil 1 n'est pas présentée car les tests réalisés n'ont pas permis d'avoir une courbe de prédiction efficace (peu de points dans la section intermédiaire de gamme de fluence).

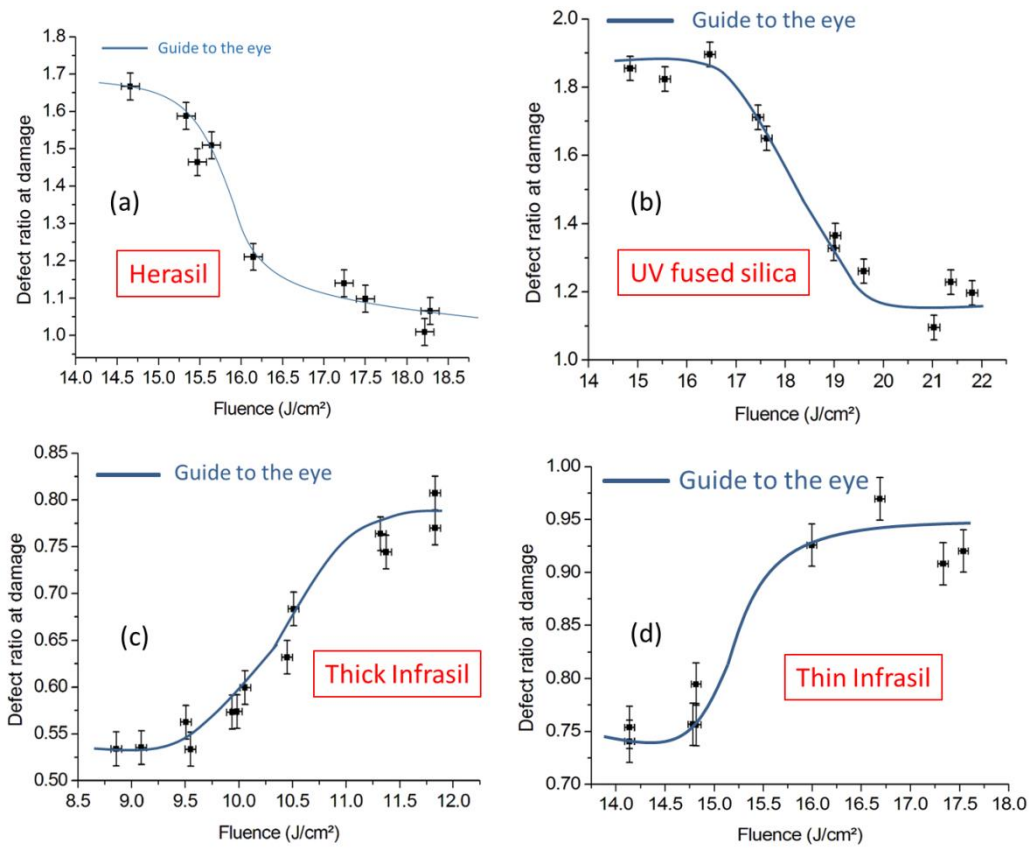


Figure 71 : Courbes de prédiction de l'endommagement (a) pour l'Herasil, (b) pour l'UV fused silica, (c) pour l'Infrasil épais et (d) pour l'Infrasil fin.

A partir des fits réalisés en Figure 68, il est possible d'établir un modèle pour l'allure des courbes présentées en Figure 71. En effet, comme présenté en Figure 76 (en échelle logarithmique), le nombre de tirs reçu avant endommagement  $N_d$  évolue approximativement de manière exponentielle en fonction de la fluence moyenne  $F_{moy}$  :

$$N_d = \beta e^{-\gamma \cdot F_{moy}} \quad (28)$$

avec  $\beta$  et  $\gamma$  deux constantes.

Cette évolution est valable dans tous nos matériaux à 266 nm mais est très bruitée à cause des fluctuations énergétiques du laser. La relation précédente nous donne plutôt l'allure de l'évolution qu'une réelle relation entre  $N_d$  et  $F_{moy}$ . La dose  $D$  dans les équations (23) et (27) est alors égale à :

$$D = N_d \cdot F_{moy} = \beta \cdot F_{moy} \cdot e^{-\gamma \cdot F_{moy}} \quad (29)$$

Ainsi, l'équation (23) devient :

$$[N] = K[P]_0 (1 - e^{-k \cdot \beta \cdot F_{moy} \cdot e^{-\gamma \cdot F_{moy}}}) + 1 \quad (30)$$

De même, l'équation (27) devient :

$$[O] = [O]_0 e^{-k \cdot \beta \cdot F_{moy} \cdot e^{-\gamma \cdot F_{moy}}} + \alpha \quad (31)$$

Un exemple de ces fits est présenté en Figure 72 pour l'UV fused silica (à gauche) et l'Infrasil épais (à droite), avec les paramètres correspondants en Figure 73.

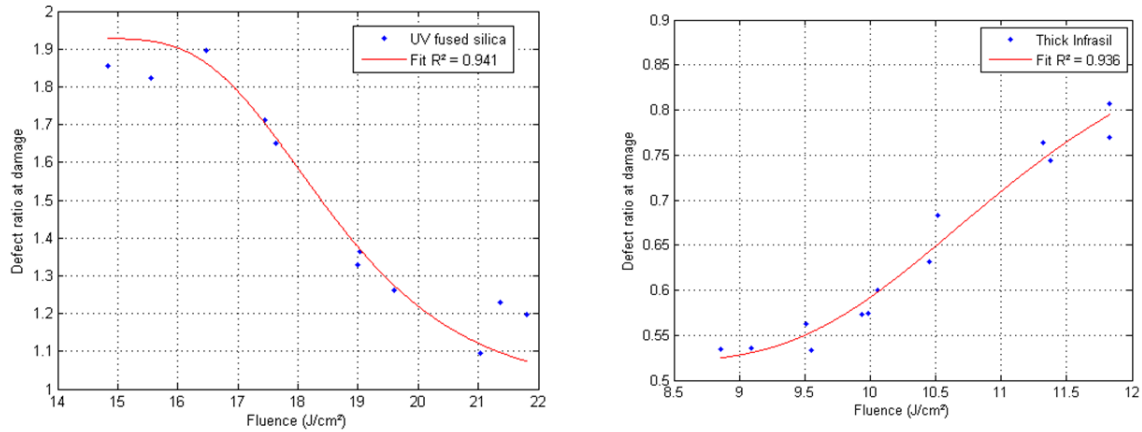


Figure 72 : Fits des courbes de prédiction pour l'UV fused silica (à gauche) et l'Infrasil épais (à droite).

|                 | $K[P]_0$<br>(normalisé) | $[O]_0$<br>(normalisé) | $1/k$<br>( $10^4$ J/cm <sup>2</sup> ) | $\alpha$ | $\beta$           | $\gamma$<br>(cm <sup>2</sup> /J) | $R^2$ |
|-----------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|----------|-------------------|----------------------------------|-------|
| UV fused silica | 0.93                    | X                      | 23.6                                  | X        | $4 \cdot 10^{10}$ | 0.70                             | 0.941 |
| Infrasil épais  | X                       | 0.31                   | 5.14                                  | 0.53     | $10^8$            | 0.95                             | 0.936 |

Figure 73 : Paramètres des fits de la Figure 72.

Ces courbes de référence permettent, connaissant la fluence du faisceau laser, de prédire grâce à une mesure *in situ* de fluorescence (centrée autour de 664 nm pour les matériaux à fluorescence rouge ou 410 nm pour les matériaux à fluorescence bleue) à partir de quel ratio de défauts notre matériau va s'endommager. Ainsi, lorsque le ratio de fluorescence s'approche de la courbe de référence, l'endommagement laser est imminent. Pour un matériau donné, une simple mesure non destructive permet donc de prédire la durée de vie du composant. Cette courbe est valable pour des irradiations laser ininterrompues à fluence fixe, et une étude d'irradiation laser multi-fluence est une perspective à ce travail, comme le montre la mesure indiquée en rouge sur la Figure 74. La fluence prise en compte dans cette figure pour le point numéroté  $j$  ( $j$  allant de 1 à 4) est la fluence moyenne reçue par le site depuis le début de l'irradiation jusqu'au nombre d'impulsions laser reçues correspondant au point  $j$ . Nous avons fait ce choix car c'est ainsi qu'est extraite la fluence à partir de la Figure 68. Il faut cependant être prudent pour la réalisation de tests multi-tirs, car si par exemple on irradie un matériau à faible fluence pendant un grand nombre de tirs, et qu'ensuite on fait une irradiation à forte fluence, le matériau va s'endommager immédiatement sans avoir la possibilité de

prédire cet endommagement. Il faut donc choisir des gammes de fluence de manière à pouvoir réaliser au moins deux spectres à chaque fluence.

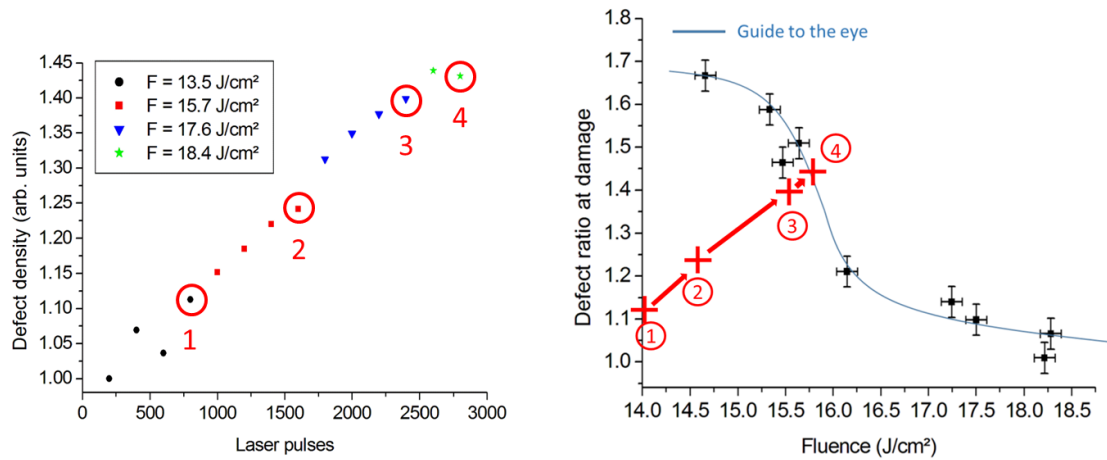


Figure 74 : Chemin de l'évolution du ratio de défauts jusqu'à endommagement pour une irradiation laser multi-fluence dans l'Herasil.

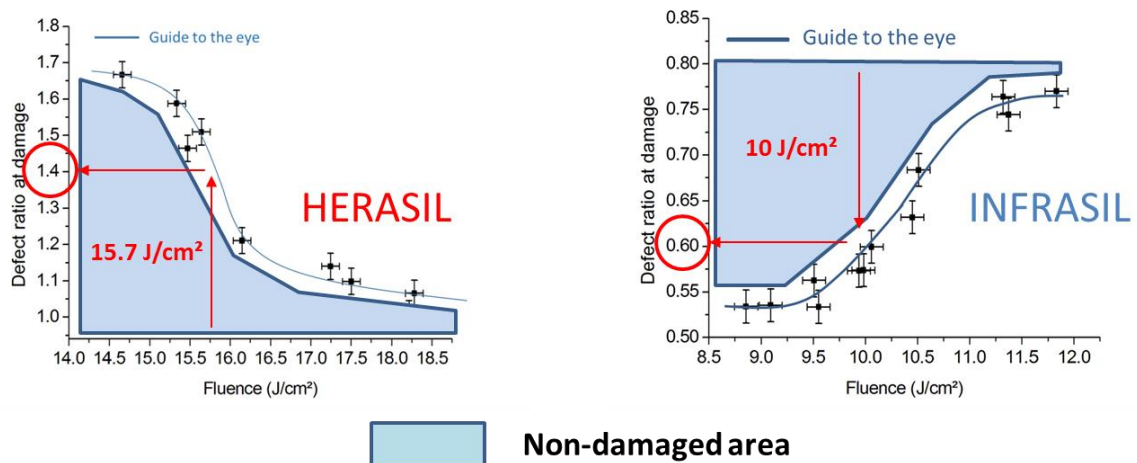


Figure 75 : Utilisation des courbes représentant le ratio de défauts jusqu'à endommagement en fonction de la fluence pour prédire l'endommagement.

Les courbes présentées en Figure 71 et Figure 75 délimitent de part et d'autre les zones dans lesquelles le matériau est endommagé ou ne l'est pas. Si on se place par exemple en Figure 75 à une fluence de  $15.7 \text{ J/cm}^2$  dans l'Herasil, on peut mesurer *in situ* l'évolution de la fluorescence au cours de l'irradiation laser et quand la densité de défauts NBOHC augmente de 40% (i.e quand le ratio atteint 1.4), l'endommagement est imminent. Dans le cas des échantillons à fluorescence rouge (Herasil, Suprasil 1, UV fused silica), la zone correspondant à un échantillon non-endommagé se trouve sous la

courbe. Supposons maintenant que l'on ait une application laser multi-tirs à une fluence de  $10 \text{ J/cm}^2$  dans l'Infrasil épais (toujours en Figure 75), on peut de même mesurer *in situ* l'évolution de la densité de défauts ODC et quand celle-ci diminue de 40 % (i.e le ratio atteint 0.6), l'endommagement est imminent. Pour ces échantillons à fluorescence bleue (Infrasil), la zone correspondant à un échantillon non-endommagé se situe au-dessus de la courbe. Ces défauts (NBOHC ou ODC) ne sont pas directement responsables de l'endommagement laser mais sont des marqueurs efficaces pour la prédiction de ce dernier si l'irradiation se fait sans pause. Une discussion plus détaillée concernant ce sujet est présentée à la fin de ce chapitre.

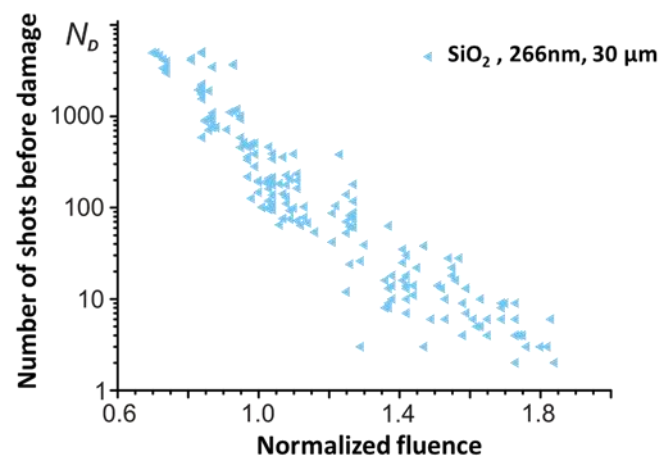


Figure 76 : Représentation classique des données permettant de prédire l'endommagement : tracé du nombre de tirs laser avant endommagement  $N_d$  en fonction de la fluence normalisée dans la silice à 266 nm.

La représentation classique permettant de déterminer l'endommagement laser est le tracé de courbes d'endommagements  $N_d$  versus  $F_{\text{moy}}$  dont un exemple est donné en Figure 76 [51]. Cependant, même si on s'attend théoriquement à avoir une relation déterministe entre  $N_d$  et  $F_{\text{moy}}$  [135], les fluctuations du laser et la nature inhérente non-linéaire de l'endommagement laser peuvent faire varier  $N_d$  sur une décade [73, 75]. Cette méthode statistique nécessite d'avoir beaucoup de points pour avoir une caractérisation efficace, donc elle nécessite beaucoup de temps et consomme beaucoup de surface de composants.

Le principal avantage de la nouvelle représentation que nous proposons est d'utiliser uniquement une douzaine de sites pour produire la courbe de référence tandis que plus d'une centaine est nécessaire dans le cas d'une représentation  $N_d$  versus  $F_{\text{moy}}$ . La méthode avec luminescence qui s'affranchit partiellement de l'influence des fluctuations laser est ainsi économique en temps, en surface de composants et est plus fiable pour la prédiction de l'endommagement. En effet, nous avons testé 8 sites dans l'UV fused silica dans des conditions d'irradiations identiques avec une fluence moyenne de  $16 \pm 0.09$

$\text{J}/\text{cm}^2$ . La variation relative du ratio de NBOHC à l'endommagement était de 5,3% tandis que celle du nombre de tirs avant endommagement  $N_d$  était de 16,4%.

La prédiction de l'endommagement par observation de la fluorescence peut donc s'avérer suivant les matériaux un outil extrêmement efficace pour effectuer des mesures de fatigue plus rapides et moins coûteuses. Pour des mesures de lots d'un même échantillon, on peut même envisager une mesure totalement non destructive donnant accès à la durée de vie des matériaux.

## 4.7. Durée de vie des défauts

### 4.7.1. Durée de vie des NBOHC

Les premiers tests de relaxation ont été menés dans l'Herasil avec des pauses dans l'irradiation des échantillons allant de 1 heure à 19 heures. Si on ne fait pas de pause dans l'irradiation, on s'attend à ce que la densité de défauts augmente de manière monotone comme présenté en Figure 66 (b). Si on fait des pauses dans l'irradiation, la densité de défauts après la reprise de l'irradiation sera inférieure à celle attendue si les défauts relaxent et le matériau aura totalement relaxé lorsque celle-ci retrouve sa valeur d'origine (densité de défauts obtenue lors des  $n$  premiers tirs laser).

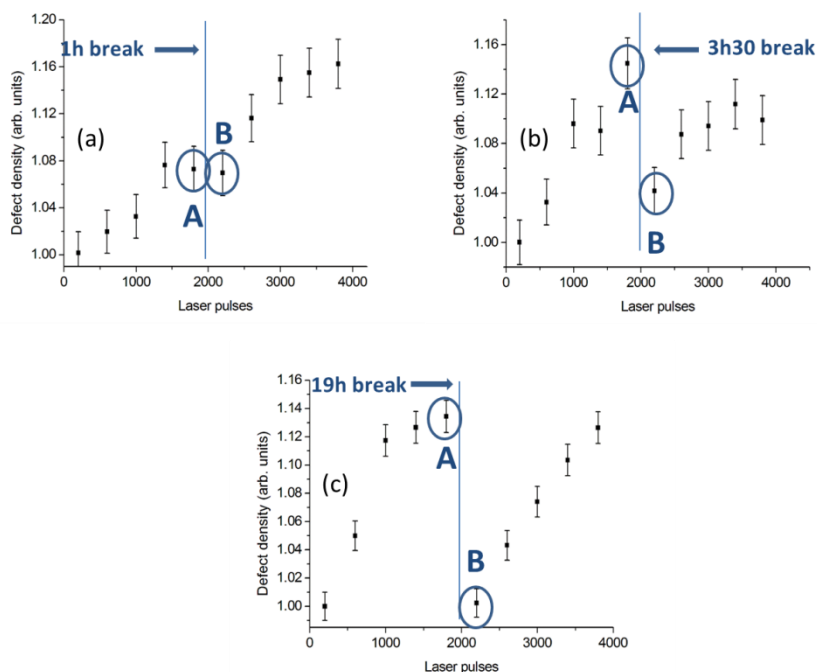


Figure 77 : Etude de la relaxation de la fluorescence des défauts NBOHC dans l'Herasil avec une pause dans l'irradiation de 1 heure en (a), 3 heures 30 en (b) et 19 heures en (c). Le point A correspond au dernier spectre avant la pause, le point B au premier spectre après la reprise de la pause.



La Figure 77 présente l'évolution de la densité de défauts pour différents temps de pause dans l'irradiation : 1 heure, 3 heures 30 et 19 heures. On remarque une relaxation partielle dans les tests avec pause de 1h et 3h30 car la densité de défauts après la pause reprend à un niveau intermédiaire entre celui qui correspond au premier spectre (après 400 tirs) et de l'extrapolation à partir du dernier avant la pause par le fit présenté en (23) (après 2400 tirs). De plus, après 19h de pause, les défauts induits ont totalement relaxé et la densité de défauts reprend sa valeur initiale. Nous présentons en Figure 79 le résumé des tests de relaxation dans l'Herasil. Un schéma explicatif pour l'obtention de cette courbe est présenté en Figure 78. Ainsi, une densité normalisée de défauts induits de 0 indique que les défauts ont totalement relaxé et retrouvent leur valeur d'origine et une densité normalisée de défauts induits de 1 indique que l'on retrouve la densité attendue dans la croissance de la courbe, que l'on détermine par une extrapolation linéaire des données obtenues avant la pause (Figure 78).

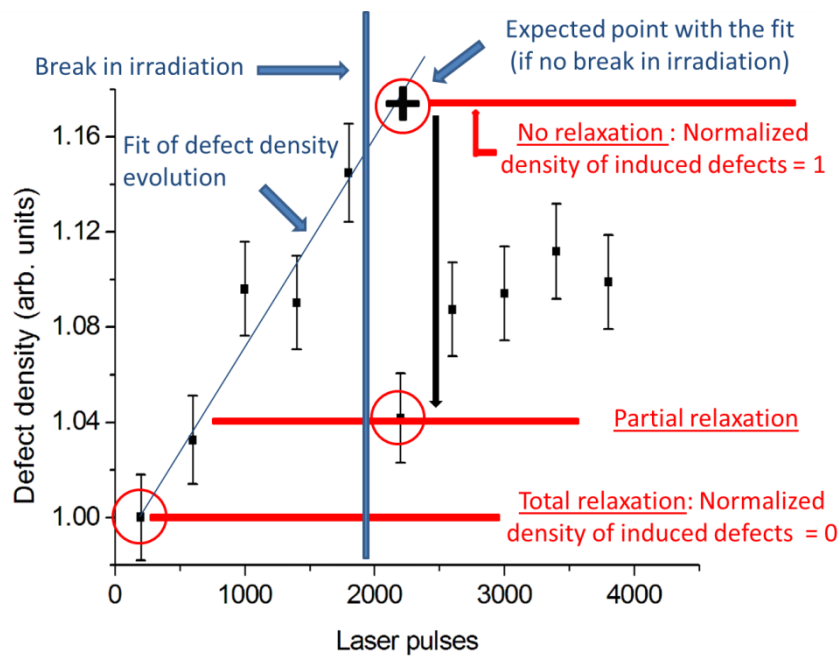


Figure 78 : Schéma explicatif de la relaxation des défauts NBOHC dans l'Herasil.

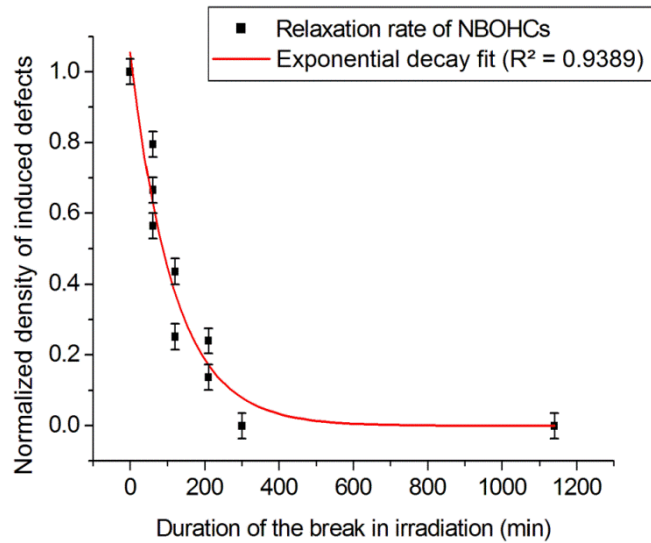


Figure 79 : Durée de vie des défauts induits NBOHC dans l'Herasil. Constante de la décroissance exponentielle :  $\widetilde{k}_2 = 116$  minutes.

La Figure 79 a été obtenue à température ambiante. Nous avons irradié notre échantillon durant 2000 tirs laser, fait une pause dans l'irradiation puis nous avons continué d'irradier l'échantillon pendant 2000 tirs laser. La fluence était de  $F_0 = 15.5 \text{ J/cm}^2$  et le ratio de défauts était de 1.15 environ après 2000 tirs. Nous trouvons que les défauts induits dans l'Herasil décroissent de manière exponentielle avec une durée de vie à  $1/e$  de 116 minutes. De plus, après 5 heures de pauses dans l'irradiation, les défauts ont totalement relaxé. Cette durée de vie plutôt grande (environ 2 heures) comparée au temps entre deux impulsions laser successives (10 ms à 100 Hz) nous laisse à penser que la courbe de référence présentée en Figure 71 est valide pour d'autres taux de répétitions du laser (du Hz au kHz). Par ailleurs, il ne faut pas confondre cette durée de vie de 116 minutes qui est la durée de vie des NBOHC induits dans l'échantillon, avec la durée de vie de la photoluminescence des défauts NBOHC qui est de l'ordre de 15-20  $\mu\text{s}$  dans la silice fondue [109]. Nous avons mesuré ces durées de vie de photoluminescence qui sont présentées en Figure 80 et sont cohérentes avec celles de la littérature [109]. Pour nos mesures, nous avons utilisé un seul site par échantillon, effectué une accumulation de 3000 pulses laser pour chaque valeur de délai, avec un temps d'exposition de 10  $\mu\text{s}$  sur le chip. Nous n'avons pas les valeurs des fluences utilisées mais celles-ci ont été choisies de manière à être les plus faibles possibles tout en ayant un signal de fluorescence satisfaisant pour l'analyse. Un spectre du bruit est réalisé après chaque point de mesure. Pour l'Herasil et le Suprasil 1, l'ordre des points a été réalisé de manière croissante avec le délai (premier délai mesuré : 5  $\mu\text{s}$ , dernier : 40  $\mu\text{s}$ ). Pour l'UV fused silica, l'ordre des points est le suivant (pour les délais) : 10  $\mu\text{s}$ , 5  $\mu\text{s}$ , 15  $\mu\text{s}$ , 20  $\mu\text{s}$  puis 30  $\mu\text{s}$ . Etant donné que nous conservons le même site pour tous les

délais, le niveau de fluorescence va augmenter au fur et à mesure de l'expérience par création de défauts NBOHC sous flux laser. A titre d'exemple, nous avons retesté à la fin de l'expérience le premier délai mesuré et l'augmentation de la fluorescence entre les deux est de : + 18% dans l'Herasil et + 7% dans l'UV fused silica, ce qui donne une idée de grandeur de l'incertitude relative de nos mesures.

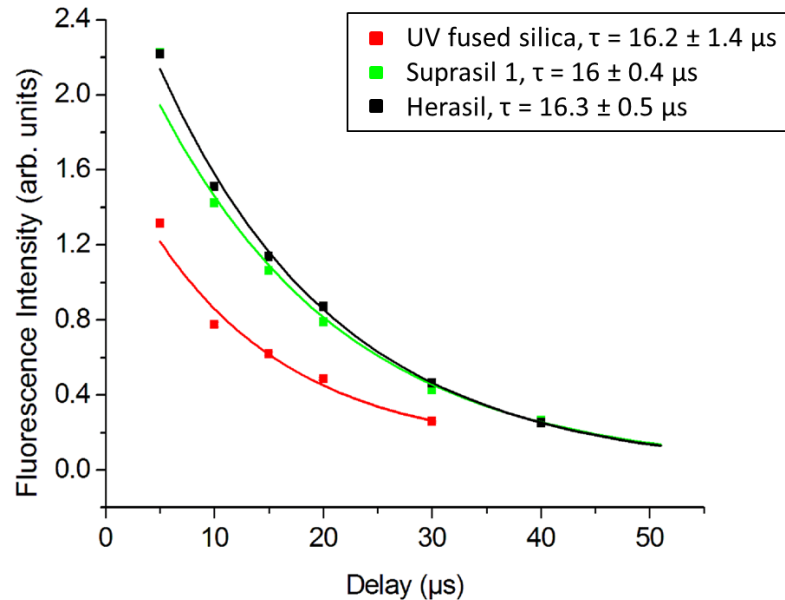


Figure 80 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du délai. On observe une décroissance exponentielle du signal.

Nous trouvons donc une durée de vie de la fluorescence du bon ordre de grandeur mais légèrement inférieure au 20 µs reportées en [109].

#### 4.7.2. Durée de vie des ODC

Nous étudions dans ce paragraphe la relaxation des défauts ODC. Les tests ont aussi été réalisés à température ambiante. En Figure 81, nous avons irradié nos échantillons durant 1800 tirs, fait une pause dans l'irradiation puis nous avons continué d'irradier pendant 1800 tirs. La fluence était de 10.4 J/cm<sup>2</sup> et la densité de défauts était d'environ 0.75 après 1800 tirs. Comme avant (4.7.1), une densité normalisée de défauts de 1 indique que les défauts n'ont pas relaxé et la densité de défauts du premier point après la pause correspond à celle attendue par un fit de décroissance exponentielle. Une densité de défauts de 0 indique que les défauts ont totalement relaxé et la densité de défauts retrouve sa valeur initiale (mesurée avec les 300 premiers tirs laser). Après environ 45 heures de pause dans l'irradiation, on commence à observer une amorce de relaxation. Après 90 heures de pause, la densité de défauts a relaxé de 21%. On peut donc en déduire que la transformation inverse  $E' \rightarrow ODC$  est un processus très lent,

d'une durée supérieure à 90 heures. Cependant, nous n'avons pas réalisé de tests avec des pauses supérieures à 90 heures.

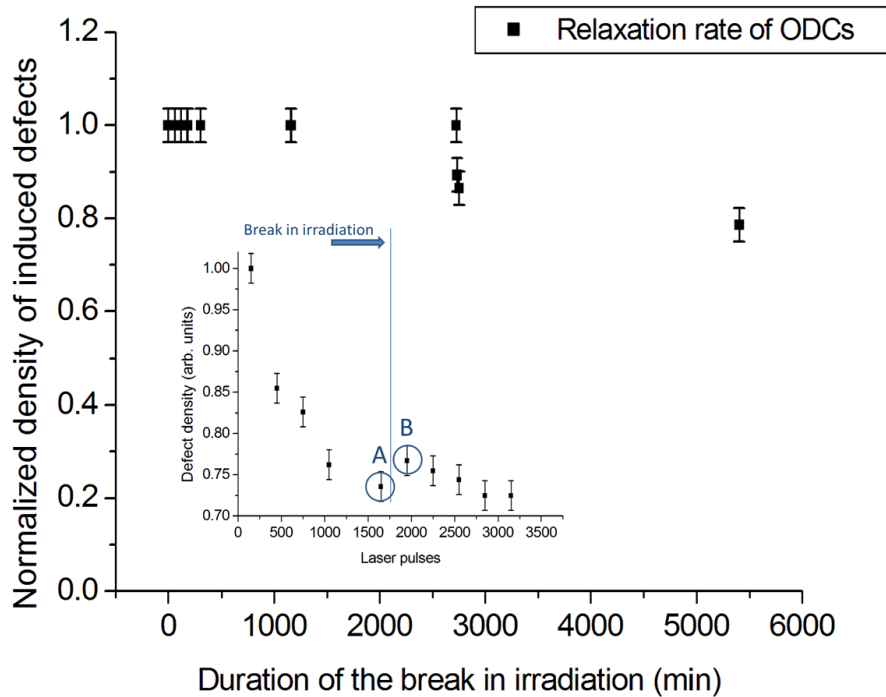


Figure 81 : Durée de vie des défauts ODC dans l'Infrasil épais. En insert, exemple d'un test avec une pause de 45 heures dans l'Infrasil épais. Le point A correspond au dernier spectre mesuré avant la pause, le point B au premier spectre mesuré après la pause.

La Figure 82 présente la mesure de la durée de vie de photoluminescence des défauts Ge ODC (II) dans l'Infrasil épais. Nous trouvons une durée de vie de l'ordre de 90-110  $\mu\text{s}$  qui est conforme à celle reportée dans la littérature [136]. Il est aussi reporté une composante rapide (24 ns) qui n'a pas été détectée ici.

Pour ces mesures, nous avons aussi utilisé un seul site par échantillon, effectué une accumulation de 3000 pulses laser pour chaque délai, avec un temps d'exposition de 10  $\mu\text{s}$  sur le chip. Nous n'avons pas les valeurs des fluences utilisées mais celles-ci ont été satisfaisantes pour l'analyse. Un spectre du bruit est réalisé après chaque point de mesure. Pour l'Infrasil fin et épais, l'ordre des points a été réalisé de manière croissante avec le délai (premier point pour un délai de 5  $\mu\text{s}$ , dernier point pour un délai de 200  $\mu\text{s}$ ). Etant donné que nous conservons le même site pour tous les délais, le niveau de fluorescence va diminuer au fur et à mesure de l'expérience par transformation de défauts ODC en centres E' sous flux laser. A titre d'exemple, nous avons retesté à la fin de l'expérience le premier délai mesuré (5  $\mu\text{s}$ ) et la diminution de la fluorescence entre les

deux est de : - 37% dans l'Infrasil épais et -18% dans l'Infrasil fin. Cette dynamique de modification réduit donc la durée de vie résultante de ces tests.

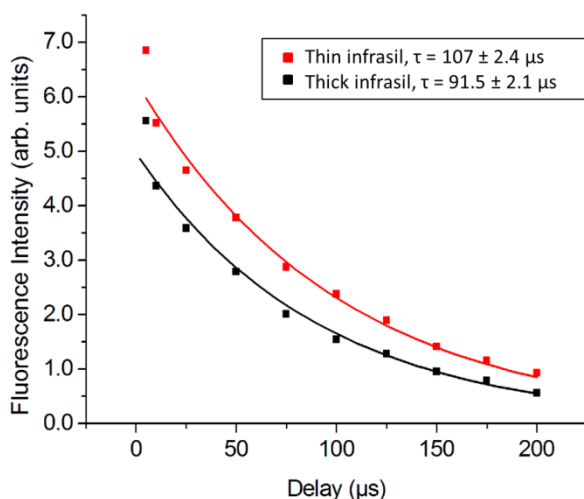


Figure 82 : Evolution du signal de fluorescence en fonction du délai dans l'Infrasil épais et l'Infrasil fin.

## 4.8. Extension des résultats à 355 nm

### 4.8.1. Présentation des tests

Les résultats présentés précédemment dans ce chapitre ont été obtenus à la longueur d'onde de 266 nm. Nous nous intéressons à présent au comportement de la fluorescence des défauts ODC et NBOHC dans les mêmes échantillons irradiés cette fois à 355 nm pour essayer d'étendre à  $3\omega$  les résultats obtenus à  $4\omega$ . Nous nous demandons si les modifications induites par laser dans la silice à 266 nm sont les mêmes à 355 nm. L'intérêt de pouvoir extrapoler les études faites à  $4\omega$  à  $3\omega$  est fort car les applications sur le contrôle de la durée de vie des optiques à cette longueur d'onde sont très nombreuses, comme il l'a été présenté au chapitre 1.

La difficulté pour cette étude, comme le montre la Figure 58, est qu'il n'est pas possible de détecter ces défauts en pompant à 355 nm. En effet, nous avons irradié ces échantillons à haute fluence à 355 nm jusqu'à endommagement et nous n'avons pas détecté de pic de fluorescence en pompant avec ce même laser. C'est pourquoi nous avons décidé de contourner ce problème en irradiant les échantillons de silice fondue à 355 nm avec un autre laser sans les endommager puis d'observer le comportement de la fluorescence en pompant à 266 nm à faible fluence avec le laser utilisé précédemment. Etant donné les temps de relaxation évoqués plus haut, ces expériences doivent être menées de manière séquentielle et en tenant compte de la relaxation.

Le laser utilisé pour l'irradiation à 355 nm est un laser pulsé Nd:YAG YG980 Series ayant un taux de répétition de 10 Hz, une durée d'impulsion de 13.5 ns. Le diamètre du faisceau à  $1/e^2$  est de 88  $\mu\text{m}$  et son aire effective est de  $28.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ . Ce dernier est présenté en Figure 83.

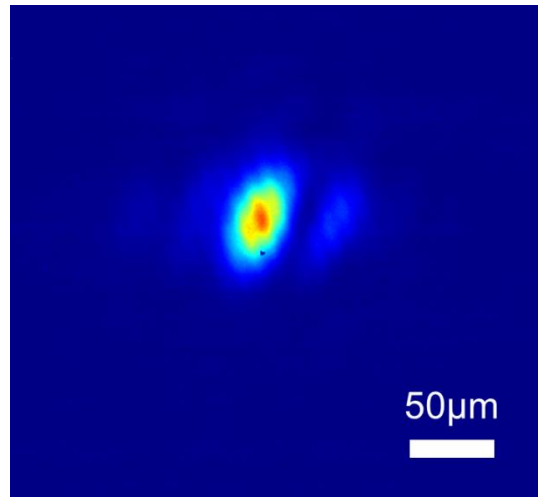


Figure 83 : Profil spatial du faisceau laser à 355 nm.

Nous avons irradié un échantillon d'UV fused silica et un échantillon d'Infrasil fin avec un Raster-Scan de 5 faisceaux laser à 355 nm comme présenté en Figure 84 sans provoquer d'endommagement.

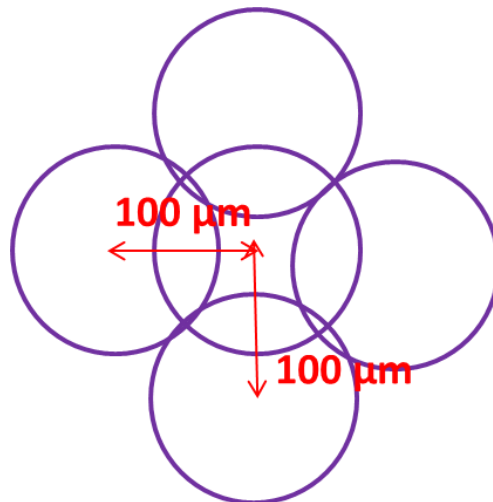


Figure 84 : Schéma de la zone modifiée par irradiation laser à 355 nm.

## 4.8.2. Résultats dans l'UV fused silica

Nous avons d'abord irradié à 355 nm un échantillon d'UV fused silica avec 1800 tirs et une fluence de  $22.4 \text{ J/cm}^2$ . A titre d'exemple, ce matériau s'endommageait environ après 5400 tirs à cette fluence à 355 nm. Ensuite, nous avons transféré l'échantillon irradié dans une autre salle de manipulation où se trouve le laser à 266 nm. Le temps de transfert entre les deux expériences était rapide (20 minutes), afin de rester très inférieur à la durée de vie des défauts NBOHC qui est de l'ordre de 2 h. Enfin, nous avons étudié cette zone modifiée à 355 nm par fluorescence à faible fluence à 266 nm. Nous observons une augmentation de 5.1 % du maximum du signal de fluorescence correspondant aux défauts NBOHC par rapport à un site vierge (non-irradié) en pompant à 266 nm à  $15.5 \text{ J/cm}^2$ . Les spectres de fluorescence à 266 nm ont été intégrés sur 300 tirs laser. L'erreur relative du maximum de fluorescence après 300 tirs reçus est de 0.1% (testé sur 5 sites vierges). Cela confirme que cette augmentation de + 5.1 % de la densité de défauts NBOHC n'est clairement pas du bruit, et va dans le même sens qu'une irradiation à 266 nm. Pour comparaison, à dose équivalente ( $D = 22.4 \times 1800 = 4.0 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$ ) reçue à 266 nm, on s'attend à une augmentation de la fluorescence de + 14% d'après la Figure 68. On peut donc imaginer étendre à la longueur d'onde de 355 nm les résultats obtenus dans les matériaux à fluorescence rouge, en imaginant une manipulation où on irradie simultanément le matériau à haute fluence à 355 nm, et on effectue des mesures de fluorescence en pompant à faible fluence à 266 nm. De plus, en faisant un simple ratio entre les résultats à  $3\omega$  et à  $4\omega$ , on pourrait uniquement faire le test à  $4\omega$  et donner directement l'extrapolation à  $3\omega$ , en faisant un étalonnage une fois sur un matériau donné.

## 4.8.3. Résultats dans l'Infrasil fin

Nous avons ensuite irradié à 355 nm un échantillon d'Infrasil fin avec 1800 tirs et une fluence de  $9.2 \text{ J/cm}^2$ . A titre d'exemple, ce matériau s'endommageait après plus de 6600 tirs à cette fluence à 355 nm. Ensuite, nous avons aussi transféré l'échantillon irradié dans l'autre salle de manipulation avec un temps de transfert entre les deux expériences de 30 minutes, très inférieur à la durée de vie des défauts ODC qui est supérieure à 90h. Enfin, nous avons étudié cette zone modifiée à 355 nm par fluorescence à faible fluence à 266 nm. Nous observons une augmentation de + 5.7 % du maximum du signal de fluorescence correspondant aux défauts ODC par rapport à un site vierge (non-irradié) en pompant à 266 nm à  $14 \text{ J/cm}^2$ . Les spectres de fluorescence à 266 nm ont aussi été intégrés sur 300 tirs laser. L'erreur relative du maximum de fluorescence après 300 tirs reçus est de 1.8% (testé sur 5 sites vierges). A dose équivalente ( $D = 9.2 \times 1800 = 1.7 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$ ) reçue à 266 nm, on s'attend à une diminution de la fluorescence de - 6 %

d'après la Figure 68. On observe alors un comportement à 355 nm opposé à celui que nous obtenions à 266 nm. En effet, on sait qu'à 355 nm (comme à 266 nm), on crée des défauts ODC en irradiant mais on ne les transforme pas en centres E' à 355 nm contrairement à l'irradiation à 266 nm car l'énergie d'excitation n'est pas assez élevée. De plus, d'après la Figure 31, on remarque que dans l'Infrasil l'absorption est non négligeable à 266 nm car il y a de fortes pertes de transmission à cette longueur d'onde étant donné que ce matériau n'est pas conçu à la base pour les applications UV profond. Cependant, à 355 nm, sa transmission est constante et a environ la même valeur que dans le visible. Une analyse plus poussée concernant ce matériau à cette longueur d'onde est une perspective à ce travail pour tenter d'étendre à 355 nm les courbes de prédiction obtenues à 266 nm.

## 4.9. Corrélation entre défauts induits et précurseurs à l'endommagement

Nous observons d'une part une augmentation monotone du signal d'émission de fluorescence des défauts induits NBOHC durant les pulses d'incubation lors de tests S-on-1 (S impulsions laser, fluence constante) en Figure 66 dans les matériaux de type Herasil, UV fused silica et Suprasil 1 à forte teneur en OH. Pour des conditions d'irradiation similaires, Zhou *et al.* [104] ont observé une augmentation de l'absorption dans la bande spectrale associée aux NBOHC. Nous observons d'autre part une décroissance exponentielle du signal d'émission de fluorescence des défauts ODC lors des pulses d'incubation lors de tests S-on-1 en Figure 68 dans les matériaux de type Infrasil à faible teneur en OH. Dans ce cas, les défauts ODC sont convertis en centres E' observables par ESR.

Etant donné le fait que les effets de fatigue dans l'UV dans la silice fondue sont liés aux modifications cumulatives du matériau, nous devons discuter du lien entre les NBOHC créés (ou les ODC convertis) et les modifications du matériau qui conduisent à l'apparition de l'endommagement.

En Figure 85 est présenté le résultat de tests avec des pauses de 5h dans l'irradiation d'un échantillon d'UV fused silica. Nous avons testé 9 sites à la fluence de 15 J/cm<sup>2</sup>. A cette fluence, si l'on effectue une irradiation sans pause, le nombre de tirs moyen jusqu'à endommagement  $N_d$  est de 5100 tirs (test 1). Pour les tests 2 et 3, nous avons irradié notre échantillon sur 9 autres sites vierges pendant 3450 tirs, puis nous avons fait une pause de 5 heures sans irradier l'échantillon. D'après la Figure 79, les défauts induits NBOHC ont totalement relaxé après cette pause (durée de vie des défauts 2h < 5h). Ensuite, nous avons repris l'irradiation sur ces 9 sites jusqu'à endommagement. Le nombre de tirs moyen entre la reprise et l'endommagement était de 1200 tirs. Le test 2 représente le nombre de tirs total reçu par l'échantillon (3450 avant la pause + 1200 après la pause = 4650 tirs), ce qui correspond à l'hypothèse que le matériau n'a pas



oublié les tirs reçus avant la pause. Le test 3 représente uniquement le nombre de tirs reçu après la pause (1200 tirs) en faisant l'hypothèse que le matériau a oublié les tirs reçus avant la pause. On remarque que l'hypothèse du test 3 n'est pas valable et celle du test 2 est proche du test 1.

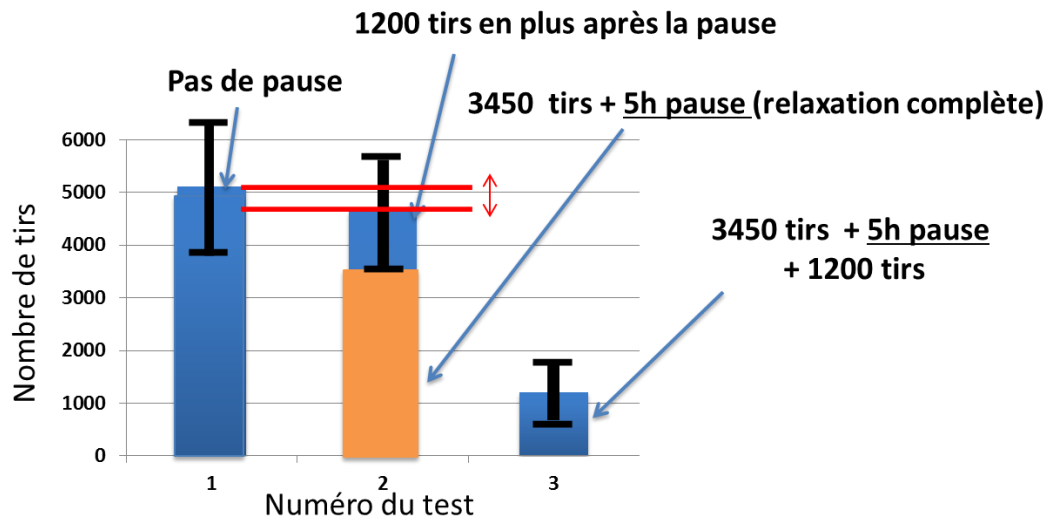


Figure 85: Présentation des résultats obtenus pour des tests avec une pause dans l'irradiation de 5h dans l'UV fused silica. 9 sites ont été testés à la fluence de 15 J/cm<sup>2</sup>. Le test 1 représente le nombre de tirs total reçu jusqu'à endommagement (pas de pause), le test 2 représente le nombre de tirs total reçu jusqu'à endommagement après une pause de 5 heures (3450 tirs avant la pause + 1200 après la pause). Le test 3 est une autre représentation du test 2 où on représente uniquement le nombre de tirs reçu jusqu'à endommagement après la pause.

On peut donc en conclure que les NBOHC induits ne sont pas directement responsables de l'endommagement mais sont plutôt des marqueurs efficaces pour sa prédiction. En effet, même si les NBOHC induits ont relaxé (on n'observe plus d'augmentation de la fluorescence), le matériau n'a pas relaxé en termes d'endommagement. Si l'on fait des pauses dans l'irradiation, on perd la corrélation entre ces défauts signatures et l'endommagement.

Des tests avec des pauses de 90h dans l'UV fused silica et l'Infrasil (pour les défauts ODC) ont confirmé ce résultat. L'irradiation laser UV dans la silice fondue va donc induire des modifications permanentes dans le matériau, critiques au regard de l'endommagement, que nous n'avons pas encore identifiées à ce stade. Nous discuterons de ces mécanismes plus en détail dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Par ailleurs, la nouvelle représentation que nous proposons (Figure 71) permet dans le cas des deux types de silice fondue de prédire l'endommagement grâce à une courbe de calibration matériau-dépendante dans le cas d'une irradiation sans pause. La réalisation de cette courbe est plus rapide et consomme moins de surface de composants comparée à la méthode classique qui consiste à tracer le nombre de tirs avant endommagement en fonction de la fluence. De plus, notre méthode offre une meilleure précision quant à la prédiction de l'endommagement par rapport à la méthode

classique. Elle est de plus facilement applicable dans tout type de dispositif expérimental avec l'installation d'un spectromètre ou d'une photodiode avec un filtre passe-bande centré sur le pic de fluorescence.



# 5. Etude de la fluorescence et de l'endommagement laser dans les cristaux optiques non-linéaires : exemples du LBO et du KDP

## 5.1. Cristal de LBO

### 5.1.1. Etat de l'art et caractéristiques

Les cristaux de borate sont les meilleurs représentants de matériaux optiques non-linéaires pour la génération de lumière laser UV à très haute puissance par conversion de fréquence. En effet, ils possèdent un coefficient non-linéaire intéressant, une très bonne transparence dans l'UV et un fort LIDT [137-139]. Plus particulièrement, le triborate de lithium, de formule  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , ou LBO est un cristal de choix. Depuis plusieurs années, il est principalement utilisé pour la génération du second harmonique des lasers Nd:YAG (SHG : Second Harmonic Generation, 1064 nm  $\rightarrow$  532 nm) mais aussi pour la génération du troisième harmonique (SFG : Sum Frequency Generation) pour atteindre la longueur d'onde de 355 nm dans l'UV. La nécessité d'avoir des cristaux de LBO de grande taille avec de bonnes propriétés optiques est croissante dans le cadre de projets où les densités d'énergie dans l'UV sont ultimes comme ELI (Extreme Light Infrastructure) [140]. A titre d'exemple, la PME Nancéenne Cristal Laser a mis au point un procédé novateur de croissance cristalline pour obtenir des cristaux de LBO de grande taille avec une très bonne homogénéité [141]. Un rendement record de 92 % par production de 217 J à 527 nm a été obtenu par doublement de fréquence dans le cadre du projet ELI, dans des cristaux de 65 mm de diamètre [142].

Bien que ces cristaux aient un très bon seuil d'endommagement laser en régime nanoseconde dans l'UV, allant jusqu'à  $19.7 \text{ J/cm}^2$  (355 nm, 0.9 ns) [143] ou  $45 \text{ J/cm}^2$  (355 nm, 5 ns) plus récemment en 2010 [144], l'endommagement laser sur la face arrière du cristal après de longues irradiations à 355 nm reste un problème majeur pour le développement d'applications laser UV à haute densité d'énergie. Ainsi, ce type d'endommagement laser, obtenu avec des fluences bien en dessous du LIDT, mais pour de longues expositions, est à distinguer des dommages obtenus directement après exposition laser intense [143, 144]. Möller *et al.* ont observé ce type d'endommagement

en face arrière après irradiation de 192 heures d'un cristal de LBO (355 nm, 15 mW, laser ns) [145]. Dans cette étude, l'endommagement obtenu à très faible puissance est supposé être lié à la contamination laser-induite sous irradiation UV.

Nous nous intéressons ici à l'irradiation d'un cristal de LBO à la longueur d'onde de 266 nm et à l'étude de sa fluorescence. A notre connaissance, aucuns travaux ne reportent de ce cas dans la littérature.

Nous échantillons de LBO sont de taille 10 x 7.5 x 5 mm, et le seuil d'endommagement laser 1-on-1 dans ce matériau à 266 nm a été mesuré à  $70 \pm 1.5$  J/cm<sup>2</sup> avec le faisceau 2, ce qui montre sa très bonne résistance. Il est cependant difficile de comparer ce seuil avec les autres valeurs présentées dans ce paragraphe, car les paramètres du laser diffèrent dans chaque cas.

## 5.1.2. Etude de la fluorescence dans le LBO

### 5.1.2.1. Introduction

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la fluorescence dans le LBO est le même que celui présenté en Figure 59. Nous avons également utilisé le même traitement de données que celui présenté dans le paragraphe 4.4. Le faisceau utilisé pour ces tests est le faisceau 2 focalisé.

Lorsque l'on irradie le cristal de LBO avec notre laser à 266 nm, on observe à l'œil nu un signal de fluorescence bleu comme le montre la Figure 86. Nous allons par la suite étudier ce signal en fonction du nombre de tirs laser et de la fluence, et tenter d'établir un lien entre une éventuelle fatigue et ce signal.

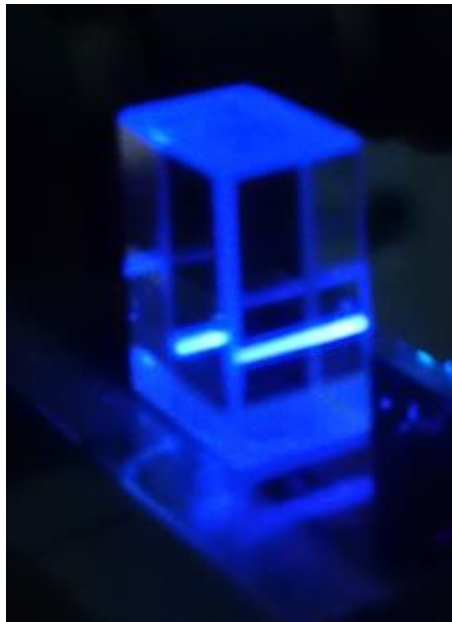


Figure 86 : Photo de la fluorescence dans un cristal de LBO irradié à 266 nm.

### 5.1.2.2. Spectres de fluorescence dans le LBO : évolution en fonction de la fluence et du nombre de tirs laser reçus

Un exemple de spectre de fluorescence dans le LBO est présenté en Figure 87.

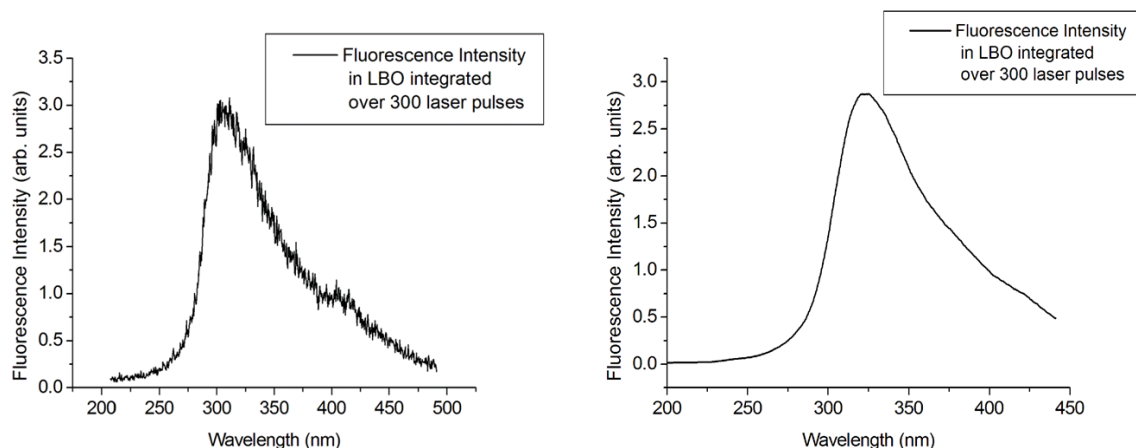


Figure 87 : A gauche : Spectre de fluorescence non-corrigé intégré sur 300 tirs laser dans le LBO. A droite : Spectre corrigé par une moyenne glissante de taille 20 nm. La fluence est de  $58 \text{ J/cm}^2$ .

Le pic à 315 nm (3.93 eV) a été associé aux centres de piégeage  $\text{B}^{2+}$  et  $\text{O}^-$  et a été observé par thermoluminescence dans la littérature [146]. Ce pic résulte de la délocalisation des électrons des centres  $\text{B}^{2+}$  et leur recombinaison avec les centres  $\text{O}^-$ , qui sont les candidats les plus appropriés pour une telle réaction.

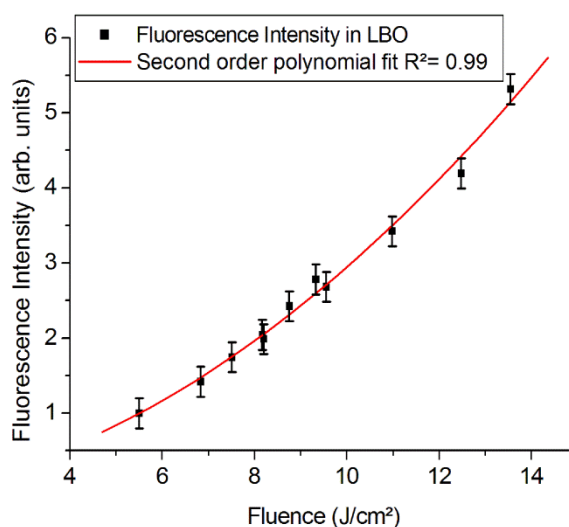


Figure 88 : Evolution des maxima de fluorescence dans le LBO intégrés sur les 300 premiers tirs laser en fonction de la fluence du faisceau laser.

La Figure 88 montre que pour un site préalablement non-irradié, le maximum de fluorescence dans le LBO intégré sur les 300 premiers tirs laser augmente proportionnellement à la fluence au carré, ce qui prouve que l'excitation de fluorescence dans ce matériau est un processus d'absorption à deux photons, contrairement à ce que l'on avait observé dans le cas de la silice.

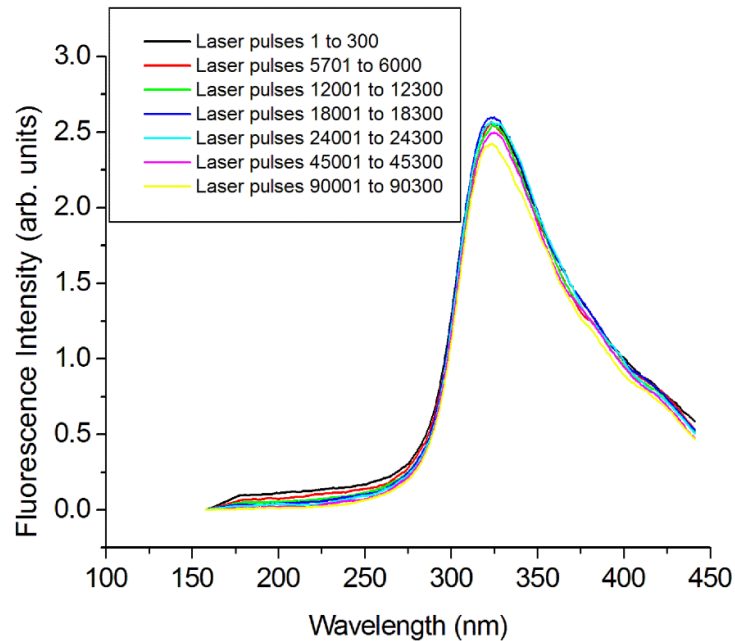


Figure 89 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde pour différentes séries de tirs laser dans le LBO. La fluence est de 25 J/cm<sup>2</sup>. L'endommagement laser a eu lieu en face avant après 112 800 tirs.

En Figure 89 sont représentés les spectres de fluorescence dans le LBO pour différentes séries de tirs laser jusqu'à endommagement. On ne remarque pas d'évolution significative de ce pic de fluorescence. Cependant on a l'impression que le maximum diminue légèrement au cours de l'irradiation, mais ce phénomène est dû aux pertes d'énergie du laser au cours du temps sur des longues irradiations. Comme l'excitation de fluorescence est un phénomène d'absorption à deux photons, on peut revenir à la densité des défauts en divisant chaque maximum de fluorescence par la fluence au carré. Le résultat obtenu est présenté en Figure 90.

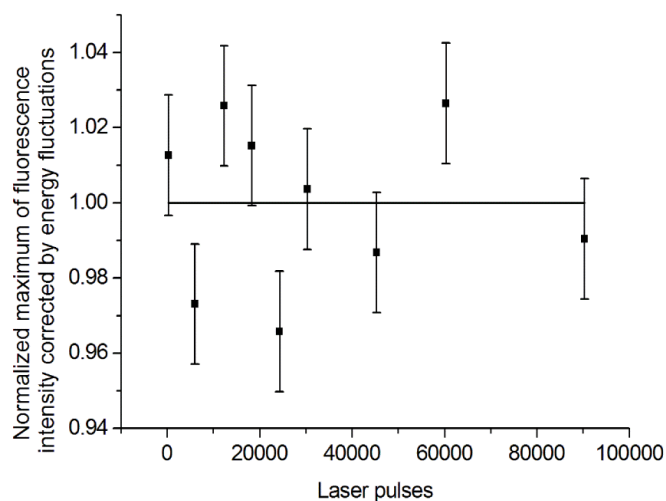


Figure 90 : Evolution des maxima de fluorescence normalisés par leur moyenne et corrigés par la fluence au carré en fonction du nombre de tirs reçus jusqu'à endommagement dans le LBO.

On remarque en Figure 90 qu'il n'y a pas d'évolution notable du maximum du pic de fluorescence en fonction du nombre de tirs laser reçus jusqu'à endommagement. Autrement dit, au regard des barres d'erreur, on peut dire que le pic de fluorescence est constant au cours de l'irradiation. Nous avons confirmé cette observation pour des irradiations dans le LBO dans les gammes de fluence de 20 J/cm<sup>2</sup> (360 000 tirs) à 60 J/cm<sup>2</sup> (2000 tirs). Dans tous les cas, l'endommagement a toujours eu lieu en surface et nous n'avons jamais réussi à endommager le volume du cristal avec notre faisceau « parallèle » (point focal dans le volume mais grande distance de Rayleigh (3.5 cm environ) comparée à l'épaisseur du cristal (5 mm)).

### 5.1.2.3. Durée de vie de photoluminescence

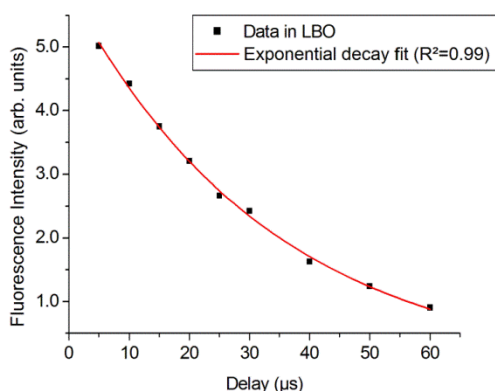


Figure 91 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du délai dans le LBO.  $\tau = 31.3 \pm 1.2 \mu\text{s}$ .



Nous avons déterminé d'après la Figure 91 une durée de vie de photoluminescence des défauts excités dans le LBO de  $31.3 \pm 1.2 \mu\text{s}$ . A notre connaissance, cette durée de vie n'a pas été reportée dans la littérature.

### 5.1.3. Discussion

L'endommagement laser a lieu sur la surface avant du matériau et non dans le volume comme pour la silice. On ne semble donc pas avoir affecté le matériau intrinsèque lors de longues irradiations à 266 nm. Nous n'avons pas observé de fatigue dans le volume du LBO à 266 nm dans notre fenêtre de temps d'irradiation (jusqu'à 1h soit 360 000 tirs laser) et en même temps, nous n'avons pas remarqué d'évolution du pic de fluorescence, contrairement aux échantillons de silice fondue où on avait détecté une évolution du signal de fluorescence (diminution dans la silice fondue à faible teneur en OH ou augmentation dans celle à forte teneur en OH) et un phénomène de fatigue dans le volume avec la diminution du LIDT quand le nombre de tirs laser par site augmente.

Evidemment, des expositions beaucoup plus longues doivent être envisagées pour compléter cette étude et confirmer la tendance après 1 heure.

Wagner *et al.* [144] n'ont pas observé de fatigue dans le volume du LBO dans l'UV à 355 nm (Figure 92, extraite de [144]). On peut donc en conclure que dans nos fenêtres de temps d'observation, il n'y a pas d'effet de fatigue dans le volume du LBO dans l'UV, ni à 355 nm, ni à 266 nm.

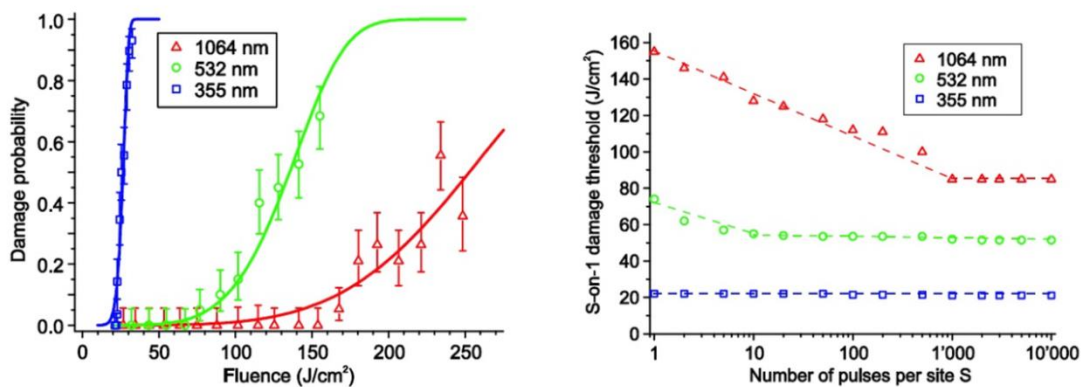


Figure 92 : A gauche : Probabilité d'endommagement mono-tir dans une coupe x du LBO mesurée avec une lumière polarisée y à 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Le diamètre du faisceau était d'environ  $25 \mu\text{m}$  pour toutes les longueurs d'onde. A droite : Evolution du LIDT dans le volume du LBO en fonction du nombre de tirs à 1064 nm, 532 nm et 355 nm.

De plus, nous rappelons que plusieurs travaux [145, 147] ont montré que l'endommagement en surface de cristaux de LBO pour des irradiations longues à 355 nm est causé par la conséquence d'effets thermiques résultants d'absorption d'impuretés. Ce

résultat semble également confirmer nos observations à 266 nm en ce qui concerne la localisation de l'endommagement.

## 5.2. Cristal de KDP

### 5.2.1. Introduction et état de l'art

Dans le cadre des projets de fusion à confinement inertiel comme le LMJ ou le NIF, présentés dans le chapitre 1, des cristaux de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (potassium dihydrogen phosphate ou KDP) à croissance rapide (10-20 mm par jour environ) ont été développés pour obtenir des optiques de grande taille permettant de réaliser de la conversion de fréquence [148]. Ces cristaux sont des matériaux transparents, diélectriques et sont non seulement considérés pour leurs propriétés optiques non-linéaires mais également pour leur capacité à préserver la phase et la polarisation du faisceau laser au cours de sa propagation. Ils sont également appréciés pour leur résistance à l'endommagement laser dans de nombreuses applications laser à haute puissance, comme la réalisation de cellule de Pockels ou la conversion de fréquence évoquée précédemment.

Cependant, ces cristaux à croissance rapide génèrent au sein de la même boule deux secteurs de croissance différents appelés pyramidal et prismatique. La Figure 93 [149] présente ces deux secteurs : pour le secteur prismatique, la direction de croissance suit la direction cristalline  $\{100\}$  alors que pour le secteur pyramidal, c'est la direction cristalline  $\{101\}$ .

Par ailleurs, le processus de croissance induit moins d'impuretés dans le secteur pyramidal que le secteur prismatique (voir Figure 2 de [150], Figure 1 de [148] et Figure 2 de [151]). C'est pourquoi chaque secteur possède des propriétés différentes comme l'absorption [150, 151] ou la photoluminescence [152]. En effet, l'absorption UV est très sensible à la quantité d'impuretés, principalement des métaux trivalents incorporés dans le cristal [153, 154]. Il a aussi été montré que quand la concentration d'un certain type d'impuretés augmente (comme les ions chrome ou fer), le LIDT à 355 nm est considérablement diminué [155].

Certains défauts intrinsèques peuvent aussi jouer un rôle dans le processus d'endommagement laser. Certains ont été identifiés à faible température par spectroscopie EPR (Electron Paramagnetic Resonance) après irradiation de l'échantillon par des impulsions laser UV ou des rayons X comme par exemple les centres trous  $[\text{HPO}_4]^-$  (constitués d'un trou piégé sur un ion oxygène adjacent à un hydrogène vacant) ou aussi les centres  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$  (constitués d'un trou partagé par deux ions oxygène) [156-158]. De plus, l'absorption à deux photons dans la bande spectrale 350-600 nm observée sous irradiation laser UV intense est associée à la formation de centres  $[\text{HPO}_4]^-$  à courte durée de vie [159].

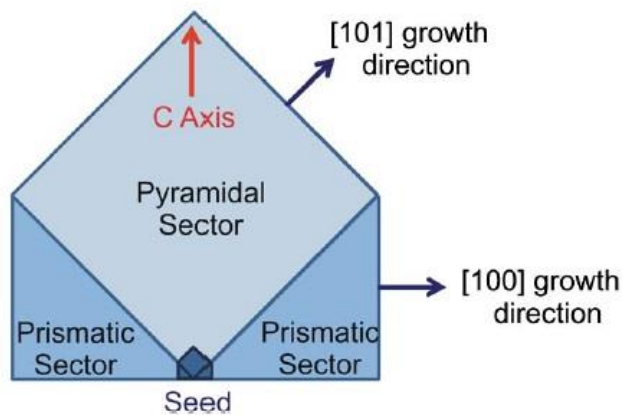


Figure 93 : Schéma d'une coupe transversale d'un cristal de KDP à croissance rapide. Il existe deux secteurs de croissance : un pyramidal et un prismatique.

Par ailleurs, il a été prouvé que le conditionnement laser (généralement réalisé par un recuit au four ou un recuit par irradiation laser dans l'UV) était capable d'améliorer considérablement les seuils d'endommagement laser dans le volume des cristaux de KDP, d'un facteur allant de 1.5 à 2.5 [160, 161]. Ce conditionnement permet également d'améliorer le LIDT en surface [162]. Certains travaux semblent indiquer que les précurseurs de l'endommagement laser sont des défauts diffusants dans le volume [163] tandis que d'autres pensent que ces défauts ne sont pas la source directe où l'endommagement est initié [164]. Feit *et al.* ont suggéré que l'augmentation du LIDT par conditionnement laser UV était due à la réduction de la taille des défauts durant l'exposition laser [165]. Chirila *et al.* [166] ont indiqué que la structure électronique des défauts était altérée durant l'irradiation laser. Hu *et al.* ont également prouvé que la transmission dans les cristaux de KDP augmentait après conditionnement laser tandis que l'absorption diminuait [167]. Ainsi, le lien entre les mécanismes de l'endommagement laser et le conditionnement dans le KDP est toujours discuté et un modèle a été développé dans le régime nanoseconde par Guillaume Duchateau [168].

## 5.2.2. Evolution temporelle de la fluorescence dans le KDP avant traitement thermique

Dans ce paragraphe, nous étudions l'évolution temporelle de la fluorescence avant traitement thermique dans des échantillons de KDP issus d'un secteur pyramidal et d'un secteur prismatique. Ces tests ont été réalisés à l'Institut Fresnel sur le même dispositif

expérimental présenté dans le chapitre 4 lors de travaux préliminaires. Les courbes de fluorescence sont présentées en fonction du temps et non du nombre de tirs comme dans le chapitre 4. Cependant on peut repasser ici au nombre de tirs grâce à la fréquence du laser qui est de 100 Hz (1 seconde = 100 tirs).

Dans les deux cas, le signal de fluorescence n'est pas constant au cours de l'irradiation laser. En effet, nous observons une augmentation de la fluorescence en fonction du temps dans les deux secteurs comme l'indique la Figure 94, avec un pic large ayant un maximum autour de 3.23 eV. L'origine de ce pic n'est pas identifiée clairement et nous supposons une combinaison de centres  $[\text{HPO}_4]^-$  et/ou  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$  avec des impuretés métalliques. La nature complexe de ce pic n'a pas été reportée dans la littérature à notre connaissance.

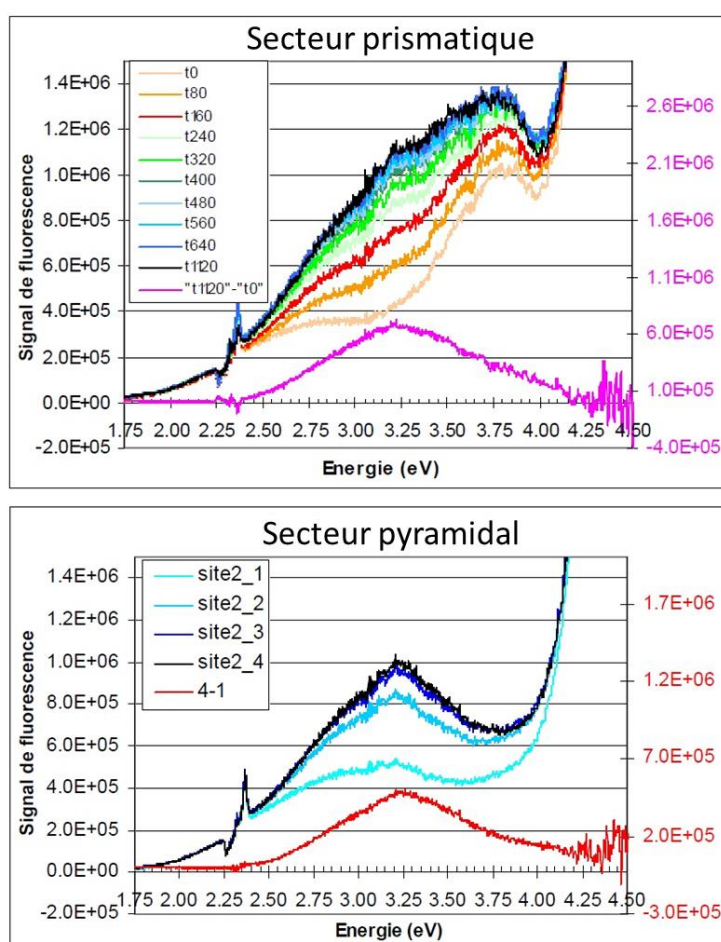


Figure 94 : Evolution temporelle du signal de fluorescence pour un échantillon de KDP prismatique (en haut) et pyramidal (en bas). En haut, les courbes sont tracées de manière croissante en fonction du temps sur le même site (t80 signifie par exemple spectre obtenu après 80s d'irradiation). En bas, les courbes sont également tracées de manière croissante en fonction du temps sur le même site mais la légende est différente (site2\_1 signifie la première mesure du site 2). Nous n'avons pas les informations sur le temps dans ce cas.

### 5.2.3. Evolution temporelle de la fluorescence dans le KDP après traitement thermique

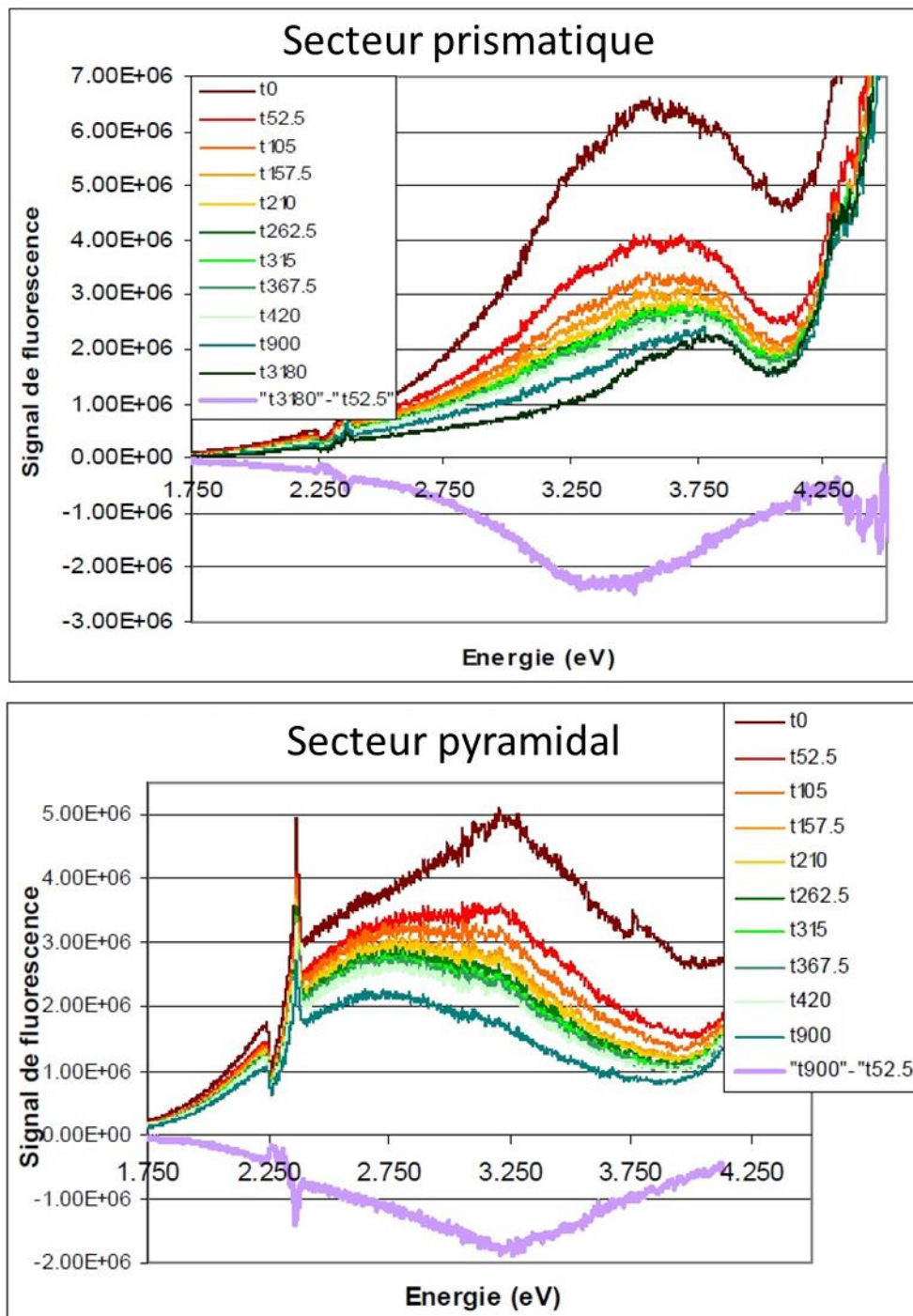


Figure 95 : Evolution temporelle du signal de fluorescence pour un échantillon de KDP de type prismatique (en haut) et pyramidal (en bas) après traitement thermique. Dans la légende, par exemple « t210 » signifie : spectre obtenu après 210 secondes d'irradiation.

En Figure 95 est représentée l'allure temporelle des spectres de fluorescence après traitement thermique sur les mêmes échantillons et le même site que ceux de la Figure 94. On remarque qu'après recuit, l'intensité de fluorescence du pic centré vers 3.23 eV diminue au cours de l'irradiation laser pour les deux secteurs. De plus, on remarque en Figure 95 que la première courbe de fluorescence est assez différente des autres, ce qui prouve qu'une partie de la relaxation a lieu rapidement, après quelques dizaines de secondes. De plus, ces spectres après recuit sont globalement moins larges et moins piqués que ceux avant recuit.

Il est établi que le conditionnement thermique améliore le seuil d'endommagement laser dans le KDP en réduisant les contraintes dans le cristal [150]. Il paraît alors cohérent d'observer une diminution de la fluorescence au cours de l'irradiation en même temps qu'une amélioration du LIDT.

### 5.3. Discussion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux cristaux non-linéaires ayant des comportements différents en termes de fluorescence et d'endommagement. Le premier (LBO) ne présente pas d'évolution de sa fluorescence au cours de l'irradiation laser à 266 nm et en même temps ne présente pas d'effet de fatigue dans le volume. Le second (KDP) présente une évolution de son signal de fluorescence et plus particulièrement une augmentation temporelle de son pic de fluorescence. De plus, ce cristal présente un phénomène de conditionnement laser, c'est-à-dire qu'une pré-irradiation laser UV à basse fluence améliore son seuil d'endommagement laser. Ce conditionnement laser impacte directement l'évolution du signal de fluorescence, ce qui montre encore une fois le lien entre signal de fluorescence et tenue au flux en tirs répétés.

Finalement, les chapitres 4 et 5 nous ont présenté 3 comportements différents pour le couple fluorescence/endommagement :

- Dans les échantillons de silice fondue, nous avons observé un phénomène de fatigue, c'est-à-dire une diminution du seuil d'endommagement laser lorsque le nombre de tirs augmente. Simultanément, nous avons observé une augmentation du signal de fluorescence dans les matériaux à forte teneur en OH et une diminution dans ceux à faible teneur en OH
- Dans le cristal de LBO, nous n'avons ni observé d'effet de fatigue dans le volume, ni d'évolution de la fluorescence.
- Dans le KDP, du conditionnement laser a lieu et le pic de fluorescence augmente au cours de l'irradiation avant recuit et diminue après recuit.

Finalement, il semble à chaque fois exister un lien entre l'endommagement et la fluorescence puisque les matériaux optiques présentant une évolution de leur fluorescence à 266 nm présentent soit un effet de fatigue, soit un effet de

conditionnement tandis que celui qui ne présente pas d'évolution temporelle de la fluorescence a un comportement stable en termes d'endommagement UV multi-tirs (pour la durée de notre expérience).





# 6. Etudes non destructives des modifications d'indices induites par laser dans la silice fondue

## 6.1. Etude des modifications d'indice de réfraction linéaire par caméra à contraste de phase

### 6.1.1. Présentation de l'imagerie quantitative de phase

L'imagerie quantitative de phase consiste à étudier des spécimens faiblement diffusants et absorbants [169]. Le principal défi de cette technique d'imagerie est de générer un contraste intrinsèque à partir d'objets fins (comme par exemple des cellules vivantes) qui n'absorbent ou ne diffusent que très peu la lumière car ils sont par exemple transparents. De tels objets sont aussi appelés des objets de phase. En 1873, Abbe fut le premier à décrire la formation d'images comme un phénomène d'interférences, permettant la formulation du problème de contraste comme en interférométrie [170]. Par la suite, Zernike développa en 1942 la microscopie à contraste de phase, dans laquelle le contraste de l'image est amélioré en changeant leur phase relative d'un quart de longueur d'onde [171, 172]. Cette technique est particulièrement efficace pour révéler des détails internes de structures transparentes, mais l'image de phase obtenue est une distribution d'intensité dans laquelle la phase est couplée non-linéairement avec l'intensité, empêchant son extraction de manière quantitative. Dans les années 1940, Gabor établit qu'il est important de connaître à la fois les informations en intensité et en phase pour l'imagerie [173].

Finalement, l'imagerie de phase quantitative combine les idées d'Abbe, Zernike et Gabor, permettant de réaliser une carte de variation de chemin optique des structures transparentes  $\Delta\delta$ . Chaque image contient donc des informations sur l'épaisseur locale  $e$  et l'indice de réfraction linéaire local  $n$  du matériau. En effet, le chemin optique  $\delta$  s'exprime par :

$$\delta = n \times e \quad (32)$$

L'imagerie quantitative de phase est principalement utilisée pour des applications biologiques [174] mais nous utilisons cette technique pour savoir si l'indice de réfraction linéaire  $n$  des échantillons de silice fondue est modifié par irradiation laser UV intense à 266 nm (uniquement si l'épaisseur n'a pas été modifiée).

Pour cela, nous utilisons une caméra PHASICS SID4bio, permettant de réaliser de l'imagerie quantitative de phase aussi simplement qu'avec une caméra CCD. En utilisant une illumination cohérente et un caisson qui diminue la circulation de l'air, sa résolution en phase est de l'ordre du nanomètre. Cette caméra est montée sur un microscope pour l'étude *ex situ* de nos échantillons. Le dispositif expérimental est présenté en Figure 96 [174].

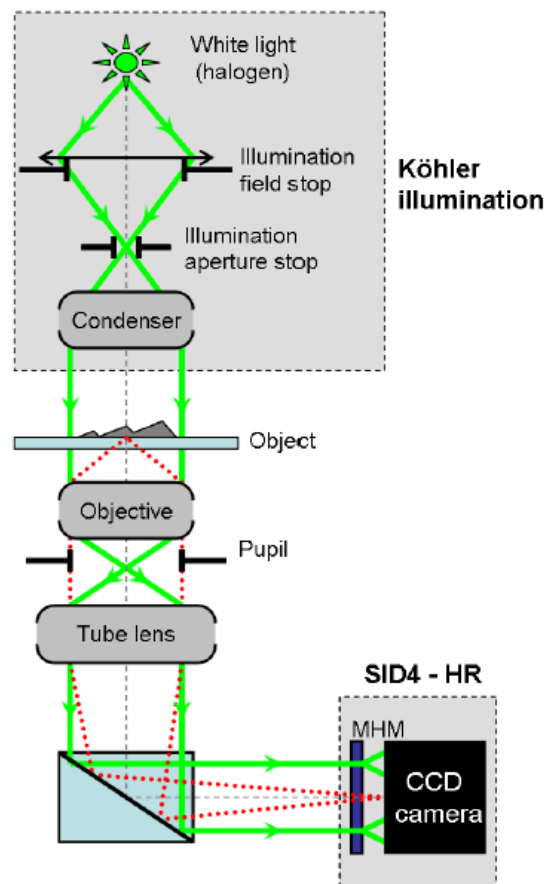


Figure 96 : Dispositif expérimental. MHM = Modified Hartmann Mask (réseau spécifique).

Plus précisément, le champ électromagnétique dans le plan image du microscope est mesuré en utilisant un interféromètre à cisaillement latéral quadri-onde (SID4-BIO, Phasics SA, Palaiseau) directement intégré sur le port vidéo latéral d'un microscope inversé (TE2000-U, Nikon, Japon). Dans cette configuration, quatre répliques du front d'onde sont créées par un réseau de diffraction 2D spécifique (MHM = Modified Hartmann Mask). Ainsi, deux gradients selon deux directions perpendiculaires sont mesurés et ensuite intégrés pour déterminer le champ d'intensité et le champ de phase [175].

Les échantillons ont été rapidement examinés après leur préparation afin d'éviter la relaxation des défauts (NBOHC (2 h) et ODC (plus de 90 h)). On présente en Figure 97 [176] la caméra utilisée et un exemple de résultat obtenu lors d'une irradiation d'un échantillon avec une couche mince et un laser fs à 343 nm est présenté en Figure 98. [177].



Figure 97 : Image d'une caméra PHASICS SID4bio utilisée pour l'imagerie de phase quantitative.

En Figure 98, les trois premières images montrent une modification induite par laser sans que la couche mince n'ait été ablatée. Les deux irradiations à plus forte fluence (deux dernières images) ont causé une ablation de la couche.

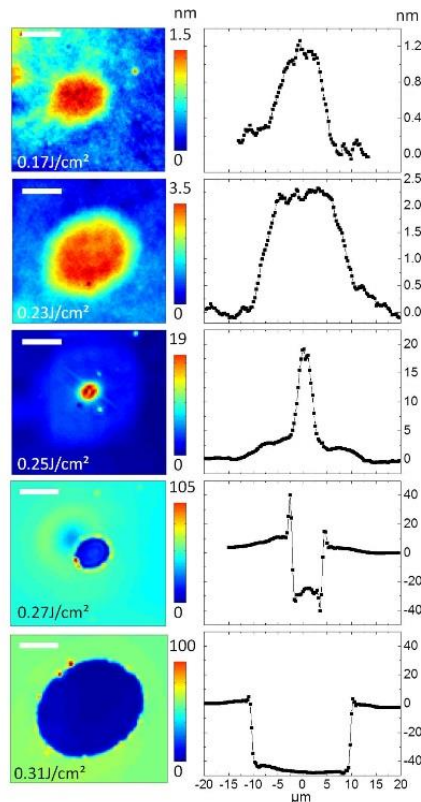


Figure 98 : Exemple d’observations avec un capteur de front d’onde sur des sites irradiés par laser sur des films de Niobia. Les conditions de tests sont : 343 nm, 350 fs, un tir unique en incidence normale.

### 6.1.2. Résultats obtenus dans les échantillons de silice fondue

Nous avons réalisé dans la silice UV des lignes de modifications laser à 266 nm à fluence fixe, délimitées par des endommagements, comme présenté en Figure 100. Les endommagements laser de part et d’autre d’une ligne permettent de se repérer sur l’échantillon pendant l’analyse. Connaissant l’espacement entre chaque zone modifiée (300  $\mu\text{m}$ ), on peut facilement déplacer l’échantillon sur la zone à sonder grâce à une platine motorisée de translation. Nous avons testé 4 fluences (18, 19, 20 et 21  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) dans l’UV fused silica, et irradié les sites de 1200 tirs (21  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) jusqu’à 4200 tirs laser (pour la fluence de 18  $\text{J}/\text{cm}^2$ ). Pour chaque fluence, le nombre de tirs reçu était très proche de celui causant l’endommagement. Un exemple d’un endommagement volumique accompagné d’une zone modifiée à proximité est présenté en Figure 101. L’endommagement laser écrase la dynamique de mesure de l’épaisseur optique du matériau. Ainsi, pour pouvoir effectuer une mesure de variation de chemin optique plus sensible, il faut sortir l’endommagement du champ d’observation de la caméra (Figure 102).

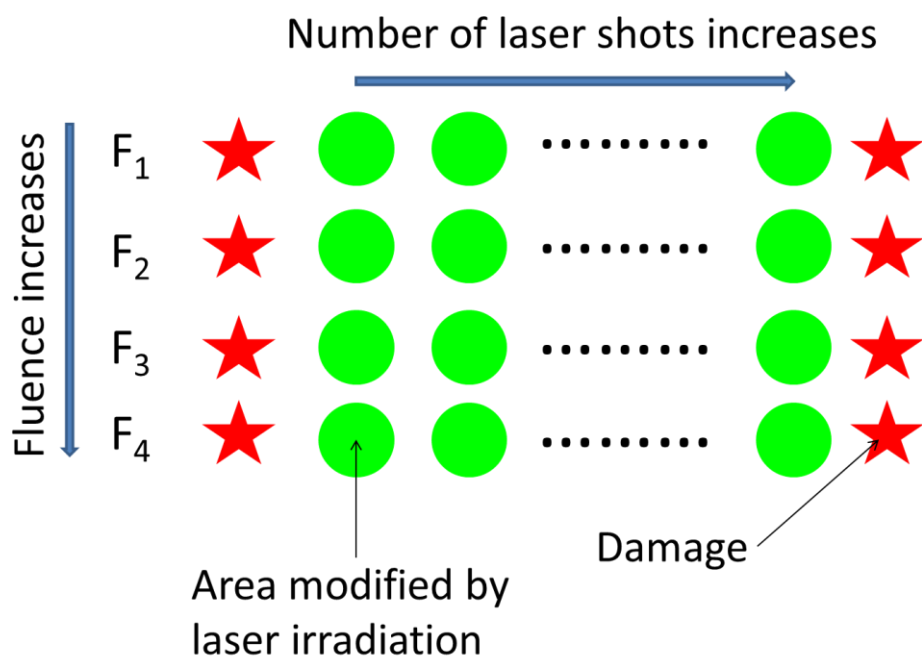


Figure 100 : Lignes de modifications par irradiation laser à 266 nm. Les endommagements permettent de se repérer pendant l'utilisation de la caméra à contraste de phase.



Figure 101 : Image d'un début de ligne de modifications avec un endommagement (sur la gauche) et une zone modifiée (sur la droite). Dans cet exemple, l'espacement inter-sites est de 150 μm et non 300 μm.

Les tests réalisés *ex situ* grâce à la caméra à contraste de phase sont faiblement impactés par le bruit (une dizaine de nanomètres). Les résultats obtenus (dont deux exemples en Figure 102) montrent que nous ne détectons pas de modifications significatives du chemin optique du matériau dans les zones modifiées par irradiation laser. Il n'y a donc vraisemblablement pas de modifications significatives de l'indice de réfraction linéaire  $n$  du matériau. Plus précisément, nous n'avons pas détecté de variation  $\Delta n$  dans l'UV fused silica de l'ordre de :

$$\Delta n = \frac{\Delta\delta}{e} = \frac{10 \times 10^{-9}}{12 \times 10^{-3}} = 8.3 \times 10^{-7} \quad (33)$$

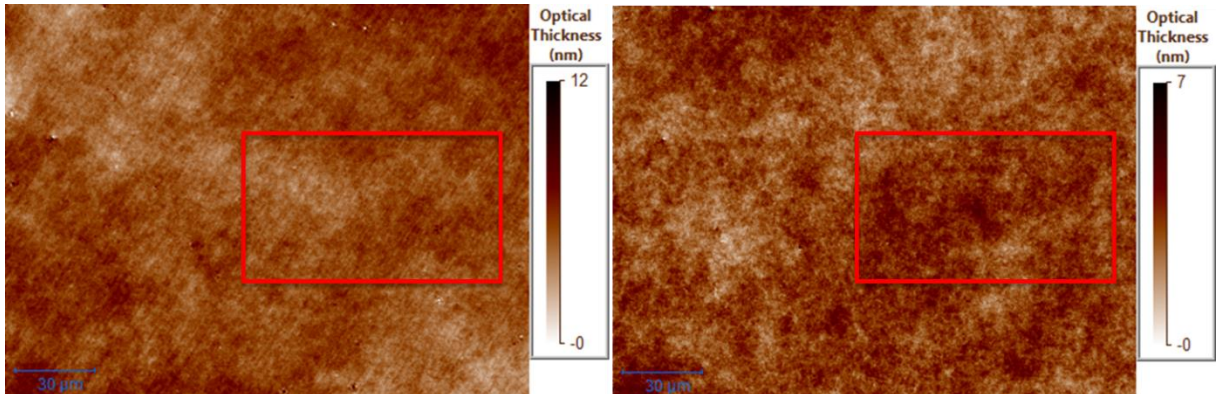


Figure 102 : Exemple d'images obtenues avec la caméra à contraste de phase d'une zone modifiée par irradiation laser à 266 nm (rectangle rouge). La fluence est de 20 J/cm<sup>2</sup> et le nombre de tirs reçus est de 1200 tirs (à gauche) et 2400 tirs (à droite). Le nombre de tirs moyen avant endommagement est de 3000 tirs à cette fluence.

Nous obtenons des résultats similaires dans l'Infrasil épais, avec aucune variation significative de l'indice de réfraction linéaire de l'ordre de :

$$\Delta n = \frac{\Delta\delta}{e} = \frac{10 \times 10^{-9}}{8 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^{-6} \quad (34)$$

A titre d'exemple, en Figure 98 (première image en haut), la variation d'indice linéaire détectée était de 1.4 %.

En conclusion, nous n'avons pas observé de variation de l'indice de réfraction linéaire de la silice fondue (à faible et à forte teneur en OH) sous flux laser UV intense. Vue la sensibilité de la caméra à contraste de phase, nous aurions pu détecter une variation de l'indice de réfraction linéaire de l'ordre de 10<sup>-6</sup> répartie sur toute l'épaisseur de l'échantillon ou même de 10<sup>-4</sup> si la modification avait lieu uniquement sur la longueur d'un endommagement volumique qui a en général une longueur de 100 µm.

Nous nous attachons à présent à la détection de propriétés optiques non-linéaires dans la silice fondue.

## 6.2. Etude des modifications d'indice de réfraction non-linéaire par technique Z-scan

### 6.2.1. Théorie de l'optique non-linéaire

A partir des équations de Maxwell, il est possible d'exprimer le vecteur polarisation  $\vec{P}$  comme un champ électromagnétique se propageant dans la matière. Celui-ci possède une composante linéaire  $\vec{P}_L$  et une composante non-linéaire  $\vec{P}_{NL}$  et s'exprime par :

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (35)$$

Ce vecteur peut alors s'écrire sous la forme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E}) \quad (36)$$

avec  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  respectivement les susceptibilités du premier, second et troisième ordre et  $\vec{E}$  le champ électrique. On s'intéresse plus particulièrement à  $\chi^{(3)}$ , qui se décompose en une composante réelle  $\chi_R^{(3)}$  et une composante imaginaire  $\chi_I^{(3)}$  :

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (37)$$

En effet,  $\chi_R^{(3)}$  est reliée à l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  tandis que  $\chi_I^{(3)}$  l'est à l'absorption non-linéaire  $\beta$ . De plus, on exprime l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{et} \quad \alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (38)$$

avec  $n_0$  et  $\alpha_0$  respectivement l'indice de réfraction linéaire et le coefficient d'absorption linéaire.

Le coefficient  $n_2$  peut introduire un effet de lentille et provoquer de l'autofocalisation non-linéaire : dans ce cas, un matériau au  $n_2$  positif peut focaliser un faisceau gaussien parallèle le traversant. Nous cherchons à savoir si l'irradiation avec le laser à 266 nm peut produire cet effet.

### 6.2.2. Principe du Z-scan

#### 6.2.2.1. Généralités

Les propriétés optiques non-linéaires des matériaux peuvent être étudiées par la technique Z-scan [178, 179]. Cette méthode permet d'obtenir simultanément l'absorption non-linéaire et la réfraction non-linéaire grâce à des mesures de transmission. Une lentille permet de focaliser le faisceau laser et l'échantillon se déplace

selon l'axe de la propagation du faisceau laser autour du plan focal de ce dernier. L'échantillon est irradié à plusieurs énergies pour chaque position z. Directement après l'échantillon, le faisceau est séparé en deux grâce à une lame séparatrice : une partie du faisceau atteint la voie appelée OA (Open Aperture) qui mesure l'absorption non-linéaire, l'autre partie atteint la voie CA (Closed Aperture) qui mesure la réfraction non-linéaire. Un schéma de principe est présenté en Figure 103.

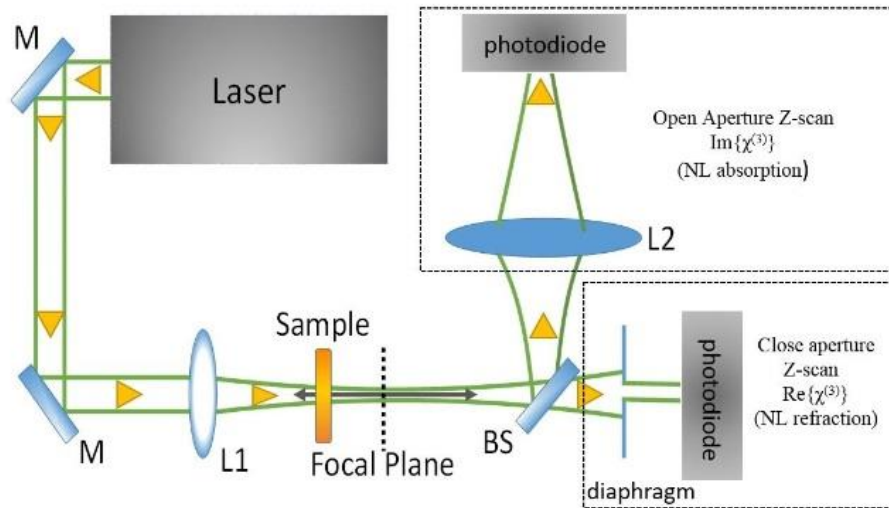


Figure 103 : Schéma de principe du Z-scan. Les deux voies expérimentales sont représentées : le Z-scan «Open Aperture » et le Z-scan « Closed Aperture ».

### 6.2.2.2. Z-scan Open-Aperture

Pour ce bras du Z-scan, le flux total en sortie de l'échantillon est récolté en utilisant une lentille pour focaliser le faisceau laser sur une photodiode protégée par des filtres de densité neutre. Lorsque l'on est loin du point focal, l'intensité est faible et la transmission est uniquement liée à l'absorption linéaire. Lorsque l'on est proche du point focal, l'intensité est importante et la transmission inclut une contribution non-linéaire.

La partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre  $\chi_I^{(3)}$  est liée au paramètre d'absorption non-linéaire  $\beta$  par :

$$\chi_I^{(3)} \text{ (esu)} = \frac{10^{-7} n_0^2 c^2}{96 \pi^2 \omega} \beta \quad (39)$$

Ce coefficient peut être déterminé expérimentalement en fittant la courbe de transmission  $T(z)$  donnée par :

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2}) d\tau \quad (40)$$



Si  $|q_0| < 1$ , on peut exprimer la transmission  $T(z)$  comme :

$$T(z) = \sum_{m=1}^{+\infty} \frac{(-q_0(z, 0))^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (41)$$

avec  $q_0(z, t)$  donné par :

$$q_0(z, t) = \frac{\beta I_0(t) L_{eff}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (42)$$

où  $L_{eff}$  représente la longueur effective de l'échantillon en considérant l'absorption linéaire :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (43)$$

On peut s'attendre à deux types d'absorption : l'absorption saturable (SA = Saturable Absorption) pour des matériaux avec  $\beta < 0$ , i.e. la transmission augmente avec l'intensité laser et l'absorption saturable inversée (RSA = Reverse Saturable Absorption) pour des matériaux au  $\beta > 0$  où la transmission va diminuer avec l'intensité. Un exemple de ces courbes est présenté en Figure 104.

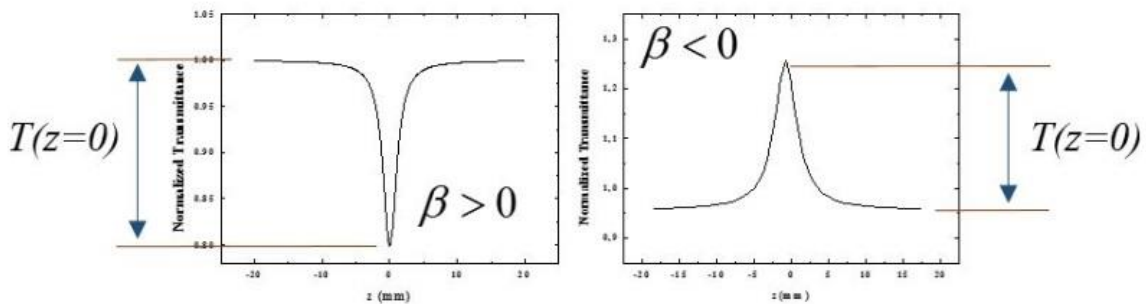


Figure 104 : Exemple de courbes typiques d'un effet RSA (à gauche) et SA (à droite).

### 6.2.2.3. Z-scan Closed Aperture

Pour ce bras du Z-scan, on ne collecte pas entièrement le faisceau laser en sortie de l'échantillon, mais uniquement la partie centrale qui passe au travers d'un diaphragme positionné en champ lointain. Une photodiode protégée par des densités optiques neutres permet également de collecter le signal. Il existe deux cas distincts dans cette configuration : si le  $n_2$  est positif, on aura un effet de lentille convergente qui entrainera de l'autofocalisation, si le  $n_2$  est négatif, on aura un effet de lentille divergente qui entrainera de l'autodéfocalisation comme visible en Figure 105.

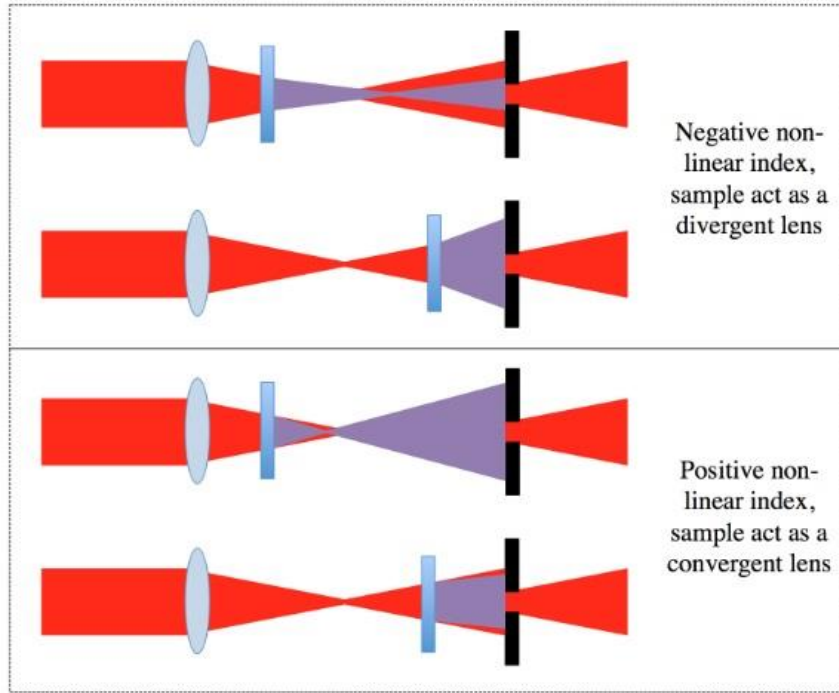


Figure 105 : Technique Z-scan Closed Aperture. En rouge est indiqué le parcours du faisceau laser sans échantillon, en violet le parcours du faisceau laser avec échantillon. En haut : exemple d'un matériau avec un indice de réfraction non-linéaire négatif. En bas : exemple d'un matériau avec un indice de réfraction non-linéaire positif.

De même, on peut relier la partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre  $\chi_R^{(3)}$  avec l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$ .

En effet,  $\chi_R^{(3)}$  est lié au coefficient de réfraction  $\gamma'$  par :

$$\chi_R^{(3)} (esu) = \frac{10^{-6} n_0^2}{480 \pi^2} \gamma' \quad (44)$$

avec le coefficient  $\gamma'$  qui est lié à  $\Delta T_{p-v}$  qui est la différence entre le maximum et le minimum de la transmission normalisée dans la configuration pic-vallée ou vallée-pic de la courbe Closed Aperture :

$$\gamma' = \frac{\sqrt{2}}{0.406 \times k I_0 L_{eff} (1 - S)^{1/4}} \Delta T_{p-v} \quad (45)$$

où  $k$  est le nombre d'onde dans le vide,  $I_0$  l'intensité crête et  $S$  la transmission linéaire de l'ouverture donnée par :

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad (46)$$

avec  $r_a$  le rayon de l'ouverture et  $\omega_a$  le rayon du faisceau au niveau de l'ouverture.

Finalement,  $n_2$  et  $\gamma'$  sont reliés par :

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma' \quad (47)$$

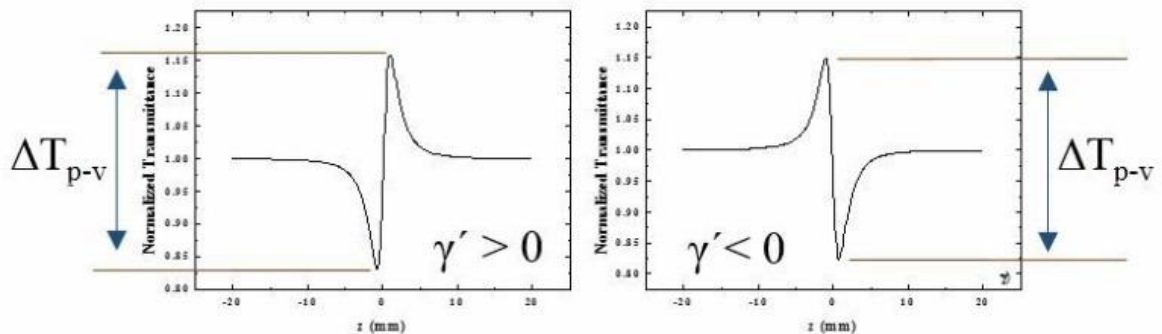


Figure 106 : A gauche, courbe typique de transmission normalisée dans un matériau à  $n_2 > 0$  avec un effet « vallée-pic ». A droite, courbe typique de transmission normalisée dans un matériau à  $n_2 < 0$  avec un effet « pic-vallée ».

Cependant, le CA Z-scan permet de déterminer l'indice de réfraction non-linéaire du matériau uniquement dans le cas d'une absorption non-linéaire négligeable. Dans le cas où les deux effets ont lieu simultanément, il faut utiliser un Z-scan « divisé » qui consiste en la division des courbes Z-scan du CA par le Z-scan OA pour pouvoir déterminer l'indice de réfraction non linéaire du matériau [178].

### 6.2.3. Dispositif expérimental

Les expériences menées sur le dispositif Z-scan utilisent un laser pulsé nanoseconde LaserPhotonics Q-Switch à la longueur d'onde de 1064 nm, avec une durée d'impulsion de 11 ns et un taux de répétition de 10 Hz. Le profil du faisceau laser est gaussien avec un diamètre de 58  $\mu\text{m}$  au point focal d'une lentille de 10 cm. Ce faisceau focalisé passe au travers de l'échantillon qui peut se déplacer suivant l'axe z grâce à une platine motorisée. Le faisceau est divisé en deux grâce à une séparatrice : dans le bras OA, on collecte le flux laser en sortie de l'échantillon en utilisant une lentille convergente de 15 cm, dans le bras CA, uniquement une partie du faisceau est collectée après passage de ce dernier au travers d'un diaphragme d'ouverture 1 mm. Deux photodiodes (une dans chaque bras) sont connectées à un oscilloscope pour l'acquisition du signal et reliées à un ordinateur pilotant l'expérience dans un environnement LabVIEW. L'oscilloscope intègre le signal sur plusieurs impulsions (paramètre contrôlé dans le programme) : une valeur moyenne sur chacun des bras est envoyée simultanément à l'ordinateur pour chaque position z. Cette synchronisation permet de réduire le bruit des mesures.

## 6.2.4. Mesures Z-scan dans des échantillons de silice fondue

Des tests Z-scan ont été réalisés dans des échantillons de silice fondue pour déterminer leur indice non-linéaire. Les résultats sont présentés en Figure 109 et les valeurs des indices de réfraction non-linéaire de ces matériaux sont résumées en Figure 107.

| Echantillon      | $n_2$ ( $10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ) |
|------------------|---|
| Suprasil 1       | $1.6 \pm 0.5$                             |
| Herasil          | $3.4 \pm 0.6$                             |
| Infrasil (Epais) | $2.8 \pm 0.6$                             |

Figure 107 : Valeur des indices de réfraction non-linéaire  $n_2$  dans le Suprasil 1, Herasil et Infrasil épais.

D'après la Figure 108 [180], les valeurs des indices de réfraction non-linéaire que nous avons déterminées par Z-scan à 1064 nm sont cohérentes avec celles de la littérature à la même longueur d'onde.

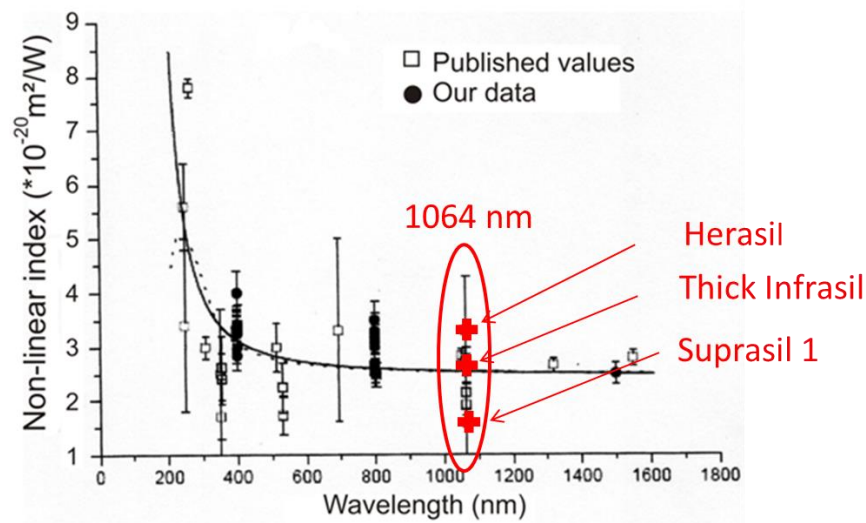


Figure 108 : Résumé des valeurs des indices de réfraction non-linéaire dans la silice reportées dans la littérature. En rouge sont ajoutées nos mesures.

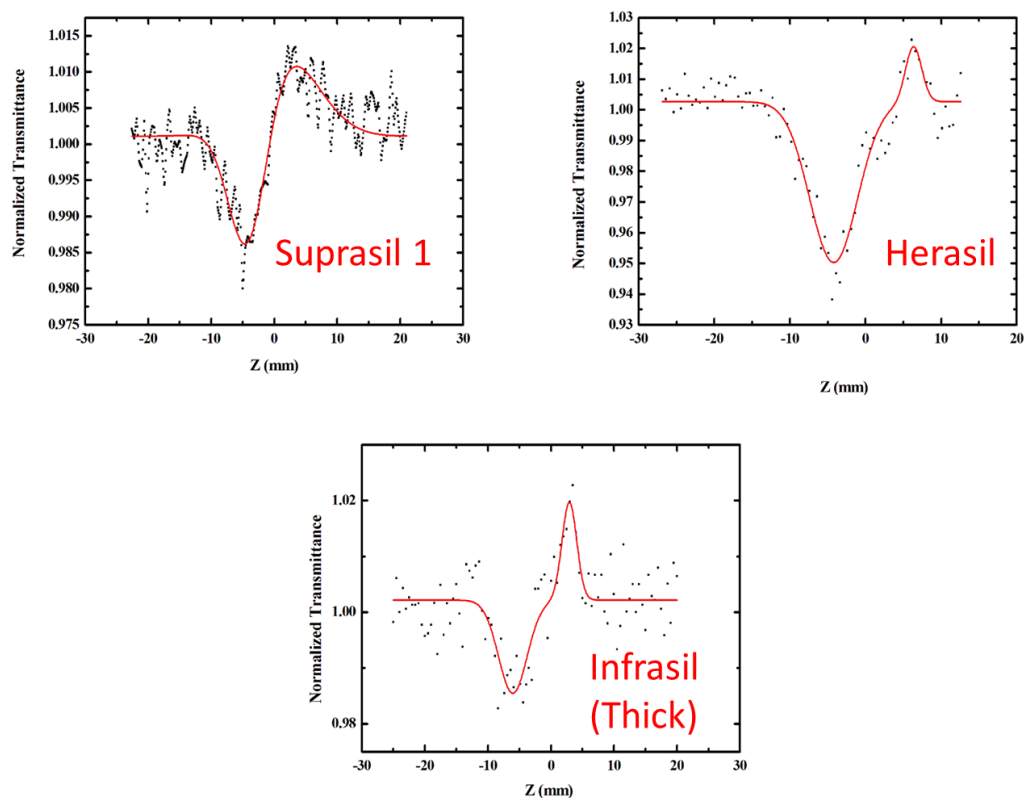


Figure 109 : Tests Z-scan Closed Aperture dans le Suprasil 1, l'Herasil et l'Infrasil.

Nous avons aussi tenté de réaliser des mesures de  $n_2$  par technique Z-scan d'une zone modifiée par irradiation laser à 266 nm. Pour pouvoir effectuer une telle mesure, il a fallu réaliser des zones de modifications millimétriques par Raster-scan. Cela nécessitait entre 24 et 48 heures d'irradiation continue avec notre laser à 100 Hz. Cependant, compte tenu de la relaxation des défauts (en particulier les NBOHC dont la durée de vie est de 2h environ), cela pose un problème pour l'homogénéité du  $n_2$  de la zone modifiée dans l'échantillon. Les premiers tests dans cette configuration n'ont pas abouti.

Nous avons ensuite réussi à optimiser la manipulation (taille du faisceau laser à 266 nm plus grande, taille de la zone modifiée plus petite, amélioration du dispositif Z-scan) pour effectuer des zones de modifications pendant un temps plus court (10 h). Cependant, ces tests n'ont pas abouti à cause d'une mauvaise stabilité du banc Z-scan. De plus, ces tests nécessitent d'irradier l'échantillon à 1064 nm avec une très forte énergie proche du seuil d'endommagement (environ 1.8 mJ) pour avoir un signal exploitable mais la pré-irradiation à 266 nm a affaibli le matériau et il était difficile d'obtenir du signal par technique Z-scan dans une zone modifiée sans casser l'échantillon.



# Conclusion / Discussion

Nous avons étudié dans cette thèse les phénomènes précurseurs à l'endommagement laser dans les matériaux optiques sous irradiation laser multiple, en régime nanoseconde et dans l'UV. La problématique de la fatigue des matériaux optiques ainsi que la méthodologie spécifique à l'étude en tirs multiples sont détaillées dans les chapitres 1 et 2. L'étude menée dans ce travail nous a en particulier permis de développer une méthode originale (chapitre 4) de prédiction de l'endommagement laser multi-tirs à 266 nm grâce à des mesures de fluorescence dans la silice fondue. La particularité de cette méthode est que nous utilisons le laser à haute puissance à la fois pour irradier les échantillons et pour le pompage des spectres de fluorescence. Les échantillons de silice fondue à forte teneur en OH ont un signal d'émission de fluorescence rouge (dû aux défauts NBOHC) tandis que ceux à faible teneur en OH émettent dans le bleu (dû aux défauts ODC). Dans les deux cas, grâce à l'étude *in situ* de l'évolution temporelle de ce signal, il est possible de prédire l'apparition d'un endommagement grâce au suivi du spectre de fluorescence. Cette nouvelle méthode de prédiction, basée sur la réponse en fluorescence et non sur des mesures statistiques de claquage (tests S-on-1) permet un gain très significatif de temps d'acquisition ainsi qu'une économie importante de surface de composants à tester. La réalisation de ces prédictions nécessite que les tests soient réalisés sans pauses dans l'irradiation (possible en S-on-1) car les défauts mis en jeu (NBOHC ou ODC) relaxent et on perd toute corrélation entre ces défauts signatures et l'endommagement. En effet, nous avons montré (paragraphe 4.9) que ces défauts ne sont pas directement responsables de l'endommagement laser mais accompagnent ce dernier. L'irradiation laser multiple entraîne alors entre autres une accumulation de défauts NBOHC sous flux ou une diminution de la densité de défauts ODC qui sont vraisemblablement convertis en centres E'.

La méthode de prédiction proposée dans la silice présenterait un fort intérêt à 355 nm au regard du grand nombre d'applications à cette longueur d'onde. Cependant, une méthode directe *in situ* est ici impossible car le pompage à 355 nm ne permet pas d'exciter les défauts NBOHC et ODC. Afin de répondre à ce besoin, nous avons proposé une méthode indirecte de mesure permettant *in fine* d'extrapoler à  $3\omega$  des résultats obtenus à  $4\omega$  (paragraphe 4.8).

Nous avons également étudié dans le chapitre 5 ces phénomènes dans des cristaux non-linéaires comme le LBO et le KDP. Dans ce cas, le pic de fluorescence que nous observons dans le LBO reste stable au cours de l'irradiation, alors que nous observons une évolution temporelle dans le KDP.

Pour les matériaux étudiés, il est alors évident que pour ceux dont les propriétés d'endommagement évoluent sous tirs multiples, la photoluminescence évolue également et, à l'inverse, pour le matériau qui est stable en termes d'endommagement, la photoluminescence l'est aussi. La photoluminescence semble donc avoir un lien étroit avec les modifications des matériaux qui sont à l'origine des évolutions des seuils d'endommagement (s'il y en a).

Dans les chapitres 3 et 6, nous avons fait l'hypothèse d'une modification de l'indice de réfraction non-linéaire sous flux dans les échantillons de silice fondue. Une autofocalisation non-linéaire peut en effet expliquer une diminution importante de la tenue au flux laser ainsi qu'une apparition du dommage hors plan focal.

Nous avons alors mené quelques simulations numériques pour décrire l'évolution de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence dans la silice fondue en supposant un matériau homogène qui n'évolue pas au cours de l'irradiation. Ces simulations mono-tir à différentes fluences dans des matériaux homogènes ont été menées en propagation linéaire et non-linéaire avec différentes valeurs pour l'indice non-linéaire. Dans aucun cas nous n'avons pu reproduire les données expérimentales des profondeurs d'endommagement en utilisant des paramètres réalistes pour le faisceau et le matériau. Le fait que l'on ne peut pas comprendre l'évolution de la profondeur des endommagements en fonction de la fluence en supposant un matériau qui n'évolue pas au cours de l'irradiation confirme l'analyse des tests multi-tirs destructifs indiquant que le matériau est localement modifié par les premières impulsions laser : il devient alors inhomogène. Le code de calcul doit donc être modifié pour pouvoir simuler la situation rencontrée, c'est-à-dire qu'il doit prendre en compte la modification progressive du matériau au cours de l'irradiation.

Cependant, contrairement aux mesures de Bosyi *et al.* [63], nous n'avons pas pu observer une dépendance de la fatigue en fonction de la taille du faisceau [75]. Nous comprenons cette différence en tenant compte des différents lasers utilisés. En fait, Bosyi *et al.* ont utilisé un laser très stable alors que le nôtre montre des fluctuations importantes et dépointe d'un diamètre de faisceau environ. Nous en concluons que le laser stable crée une inhomogénéité latérale dans le matériau pendant que le fort dépointage de notre laser évite la réalisation d'une inhomogénéité latérale à l'échelle de la taille du faisceau. L'inhomogénéité créée dans nos conditions d'irradiation se résume alors à une modification des propriétés optiques le long de l'axe z.

Nous avons alors cherché à observer une inhomogénéité des propriétés optiques d'une zone irradiée, mais pas encore endommagée. D'autres études dans l'UV profond (193 nm) [41] ont observé une augmentation permanente de l'indice de réfraction linéaire du matériau jusqu'à  $5 \times 10^{-5}$ . Cette augmentation a été reliée à la compaction du matériau et non aux centres colorés car elle reste inchangée après un blanchiment partiel (40 %) des centres colorés. Dans le chapitre 6, nous avons décrit nos mesures d'imagerie quantitative de phase qui n'ont pas montré de modification de l'indice de réfraction linéaire plus grande que  $1 \times 10^{-6}$  dans une zone modifiée par irradiation laser à 266 nm. Cependant, notre méthode de mesure, qui s'effectue suivant l'axe z, intègre sur



toute l'épaisseur de l'échantillon pendant que la mesure de Rothschild [41] est faite perpendiculairement à la propagation du faisceau UV (vraisemblablement par interférométrie) et résout donc les modifications locales en z. Il est donc possible que les deux mesures soient compatibles si par exemple la modification induite est effectuée sur moins de la moitié de l'épaisseur de l'échantillon.

Nous avons également tenté de mesurer la modification suspectée de l'indice de réfraction non-linéaire. Cependant, nous n'avons pu déceler une telle modification en utilisant la technique Z-scan.

Malgré ces difficultés de mesurer les modifications des propriétés optiques influençant la propagation du faisceau laser, il est fort probable que l'autofocalisation non-linéaire mène finalement à l'endommagement multi-tirs. Cette hypothèse est soutenue par plusieurs observations :

- 1) En testant les matériaux avec un faisceau légèrement divergent, nous obtenons des endommagements en volume avec un petit pit en face arrière.
- 2) Les échantillons d'Infrasil fin ont un seuil d'endommagement laser (environ 20 J/cm<sup>2</sup>) deux fois plus élevé qu'un échantillon épais (environ 10 J/cm<sup>2</sup>).
- 3) La morphologie des endommagements se composant d'un pit micrométrique en face arrière et d'un plus gros endommagement volumique peut être expliquée par une autofocalisation qui s'accroît d'impulsions en impulsions.

Le scénario de formation des endommagements dans ce contexte (présenté en Figure 110) serait le suivant :

- La première étape du scénario est la modification du matériau sous irradiation laser UV conduisant à la création de centres NBOHC (matériaux à forte teneur en OH) ou la transformation de défauts ODC (matériaux à faible teneur en OH) en centres E'.
- Dans les deux cas, ceci s'accompagne d'une modification permanente (au moins 90 heures) dans la zone irradiée (étape 2).
- Cette accumulation de modifications semble entraîner une modification de l'indice non-linéaire et une autofocalisation non-linéaire conduisant à l'apparition d'un endommagement de type « pit » en face arrière d'une taille maximale d'une dizaine de microns et qui ne croît pas sous flux (étape 3).
- Enfin, l'absorption couplée à la densité d'énergie forte va conduire à l'apparition d'un endommagement volumique qui va croître sous flux et remonter vers la face avant de l'échantillon en formant un filament (étape 4).

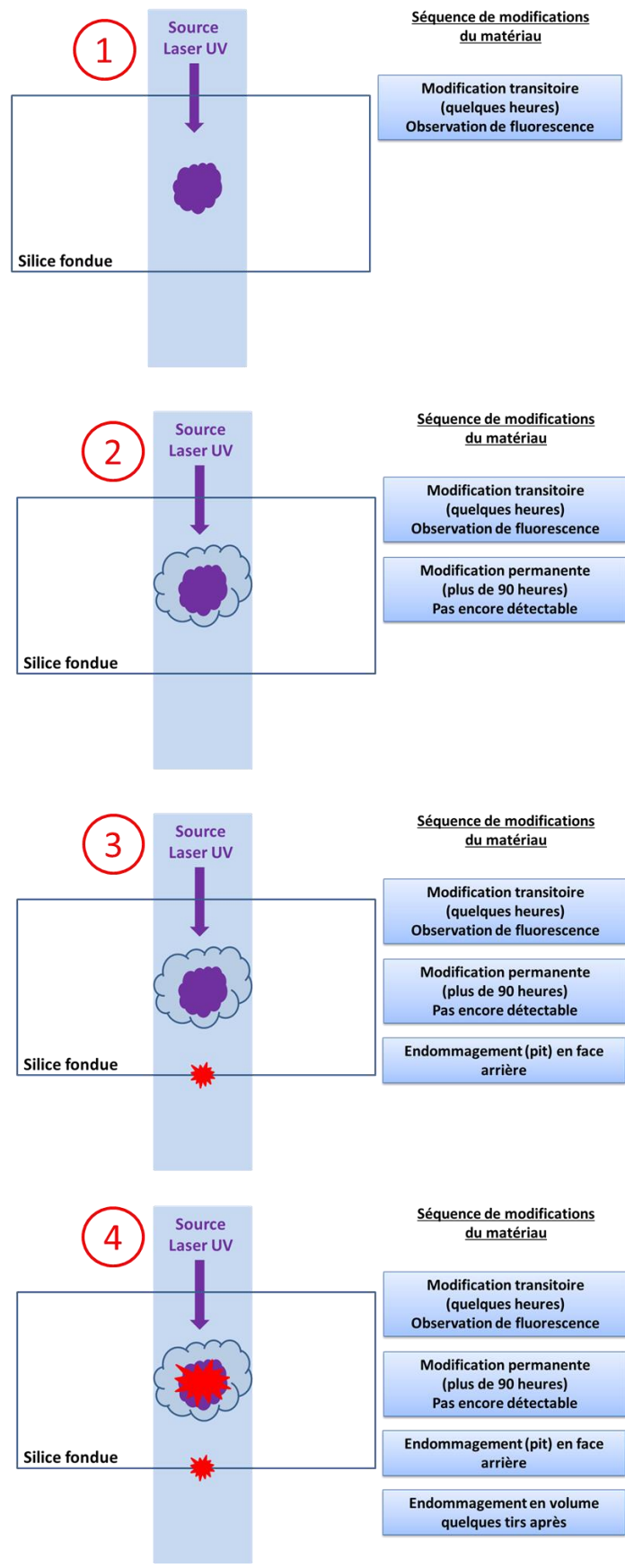


Figure 110 : Formation de l'endommagement laser dans la silice fondue à 266 nm, en irradiation multiple et en régime nanoseconde.

En s'appuyant sur les études dans la littérature, nous pouvons proposer le lien suivant entre les modifications structurales de la silice et l'autofocalisation non-linéaire qui augmente (et mène à l'endommagement) : des études de microscopie Raman dans la silice modifiée par irradiation multiple dans l'UV ont montré une augmentation des anneaux de 3 SiO<sub>2</sub> et de 4 SiO<sub>2</sub> par rapport à l'état avant l'irradiation [181]. Il a aussi été constaté une baisse de l'angle moyen de liaison [103, 182]. Les petits anneaux sont formés par des liaisons Si-O sous contrainte relativement forte et des liaisons contraintes causent un fort indice non-linéaire (connu par exemple dans le KTP [183]). Autrement dit, la formation de petits anneaux sous irradiation UV cause une augmentation des contraintes dans le matériau et ainsi, d'une part une augmentation de l'indice non-linéaire et d'autre part il augmente les chances que des défauts E' soient créés [182].

La formation de centres colorés cause elle aussi des contraintes dans l'environnement direct du centre coloré [184]. Cette formation peut alors générer de la photoluminescence [185] mais aussi de l'absorption [104]. Cet effet a été reporté plusieurs fois dans la littérature [23, 24, 94, 95].

Comme perspectives à cette thèse, nous proposons d'abord une amélioration des simulations de propagation du faisceau laser en tenant compte du régime multi-tirs, pour tenter de confirmer qu'une modification de l'indice de réfraction non-linéaire ou linéaire est bien responsable de l'endommagement laser. Ceci pourrait aussi être confirmé en réalisant des tests Z-scan sur des zones pré-irradiées à 266 nm, en trouvant un compromis entre la taille de la zone modifiée et les paramètres du dispositif expérimental permettant d'avoir une énergie suffisante pour obtenir du signal Z-scan à 1064 nm sans endommager l'échantillon. D'autre part, afin d'approfondir la corrélation des mesures de fluorescence entre les longueurs d'onde de 355 nm et 266 nm, il serait nécessaire de réaliser des tests avec plusieurs fluences dans divers matériaux à 355 nm. La réalisation de courbes de calibration à 355 nm permettrait de prédire l'endommagement grâce à des tests simultanés de pompage de fluorescence à faible fluence à 266 nm et irradiation à haute fluence à 355 nm. On pourrait également imaginer faire un simple ratio entre les résultats à 3 $\omega$  et 4 $\omega$  pour uniquement réaliser le test à 4 $\omega$  et donner l'extrapolation à 3 $\omega$ , en faisant une fois l'étalonnage sur un matériau donné.

En ce qui concerne l'analyse des modifications induites par la fatigue avant claquage, il serait intéressant de trouver quelles sont les modifications à courte distance causant la réduction de l'angle entre deux liaisons Si-O (constatées par mesures Raman) afin de pouvoir évaluer l'indice non-linéaire résultant par calculs *ab initio*.

Il faudrait également statuer sur la nature « permanente » ou « transitoire longue » des modifications induites étant précurseurs de l'endommagement. Nous savons uniquement que leur durée de vie est supérieure à 90 heures et s'il s'avérait que leur durée de vie soit limitée (ce qui est peu probable), le matériau pourrait relaxer. De plus, un traitement thermique pourrait aider à la relaxation des zones modifiées. Dans ce cas,

il serait intéressant d'implémenter la méthode de prédiction d'endommagement par fluorescence en temps réel, en réalisant le traitement de données pendant l'irradiation. Cela permettrait de stopper cette dernière lorsque l'endommagement laser est imminent et d'améliorer la durée de vie des optiques utilisées.



# Bibliographie

- [1] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature* 187 (1960) 493-494.
- [2] W.H. Harding, Apparatus for perforating sheet material, United States (1965).
- [3] J. Ali, and J. W. R. Bennett, Gas optical maser, United States (1960).
- [4] P. P. Sorokin, and J. R. Lankard, Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminium Phthalocyanine, *IBM Journal of Research and Development* 10 (1966) 162-163.
- [5] G. J. Exarhos, D. Ristau, M. J. Soileau, C. J. Stolz, and V. E. Gruzdev, Proceedings of Boulder damage symposium or SPIE laser damage conferences, *Proc. SPIE* (1969-2016).
- [6] ISO Norm, Lasers and laser-related equipment. Test methods for laser-induced damage threshold. Part 2: Threshold determination (2011).
- [7] ISO Norm, Lasers and laser-related equipment. Test methods for laser-induced damage threshold. Part 4: Inspection, detection and measurement, PD ISO/TR 21254-4:2011(E) (2011).
- [8] E.I. Moses, Ignition on the National Ignition Facility, 5th International Conference On Inertial Fusion Sciences And Applications (2007), IOP Publishing.
- [9] E.I. Moses, R.N. Boyd, B.A. Remington, C.J. Keane, R. Al-Ayat, The National Ignition Facility: Ushering in a new age for high energy density science, *Phys. Plasmas* 16 (2009).
- [10] E.I. Moses, The National Ignition Facility: Status And Progress Towards Fusion Ignition, *Fusion Science And Technology* 61 (2012) 3-8.
- [11] N. Fleurot, C. Cavailler, and J. L. Bourgade, The Laser MegaJoule (LMJ) Project dedicated to inertial confinement fusion: Developpement and construction status, *Fusion Engineering And Design* 74 (2005) 147-154.
- [12] M. L. Andre, The French MegaJoule Project (LMJ), *Fusion Engineering And Design* 44 (1999) 43-49.
- [13] J.L. Miquel, C. Lion, P. Vivini, The Laser Mega-Joule: LMJ & PETAL status and Program Overview, 8th International Conference On Inertial Fusion Sciences And Applications (Ifsa 2013), IOP Publishing 2016, 012067.
- [14] [www-lmj.cea.fr/fr/programme\\_simulation/index.htm](http://www-lmj.cea.fr/fr/programme_simulation/index.htm).
- [15] R. Diaz, Métrologie de l'endommagement laser des composants optiques en silice en régime nanoseconde, Bordeaux (2015).
- [16] J.-L. Miquel, C. Lion, and P. Vivini, The Laser Mega-Joule: LMJ & PETAL status and Program Overview, *Journal of Physics: Conference Series* 688 (2016).
- [17] F. P. Campbell, Retinal Vein Occlusion: An experimental study, *Arch. Ophtalmol.* 4 (1961).
- [18] L. Goldman, D. J. Blaney, and W. Cohen, Onychodystrophy After Topical 5-Fluorouracil, *Arch Dermatol.* 88 (1963) 529-530.

- [19] I. Ratkay-Traub, I. E. Ferincz, T. Juhasz, R. M. Kurtz, and R. R. Krueger, First clinical results with the femtosecond neodymium-glass laser in refractive surgery, *Journal of Refractive Surgery* 19 (2003) 94-103.
- [20] P. Karlitschek, *Faseroptische Untersuchungen zur UV-Laser gestützten Schadstoffsensorik*, Dissertation Cuvellier-Verlag (1997).
- [21] J. Bublitz, M. Dickenhausen, M. Grätz, S. Todtt, and W. Schade, Fiber-optic laser-induced fluorescence probe for the detection of environmental pollutants, *Appl. Opt.* 34 (1995) 3223-3233.
- [22] P. Asawanonda, R. R. Anderson, Y. Chang, and C. R. Chang, 308-nm Excimer Laser for the Treatment of Psoriasis: A Dose-Response Study, *Arch Dermatol.* 136 (2000) 619-624.
- [23] R. F. Delmdahl, G. Spiecker, H. Dietz, M. Rütting, G. Hillrichs, and K.-F. Klein, Performance of optical fibers for transmission of high-peak-power XeCl excimer laser pulses, *Appl. Phys B* 77 (2003) 441-445.
- [24] P. Karlitschek, G. Hillrichs, and K.-F. Klein, Influence of hydrogen on the colour center formation in optical fibers induced by pulsed UV-laser radiation. Part 1: all silica fibers with high-OH undoped core, *Optics communications* 155 (1998) 376-385.
- [25] Y. Colombe, D. H. Slichter, A. C. Wilson, D. Leibfried, and D. J. Wineland, Single-mode optical fiber for high-power, low-loss UV transmission, *Optics Express* 22 (2014) 19783-19793.
- [26] P. Karlitschek, G. Hillrichs, and K.-F. Klein, Photodegradation and nonlinear effects in optical fibers induced by pulsed uv-laser radiation, *Optics Communications* 116 (1995) 219-230.
- [27] [https://msl-curiosity.cnes.fr/fr/MSL/Fr/GP\\_chemcam.htm](https://msl-curiosity.cnes.fr/fr/MSL/Fr/GP_chemcam.htm)
- [28] <https://mars.jpl.nasa.gov/msl/>
- [29] <https://mars.nasa.gov/msl/mission/instruments/spectrometers/sam/>
- [30] <https://mars.nasa.gov/msl/mission/instruments/spectrometers/chemin/>
- [31] <https://mars.nasa.gov/msl/mission/instruments/spectrometers/chemcam/>
- [32] J.-B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice, and G. Manhès, Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 22 (2007) 1471-1480.
- [33] B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhès, Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 301-313.
- [34] P.-Y. Meslin et al., Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars, *Science* 341 (2013) 6153.
- [35] [https://msl-curiosity.cnes.fr/fr/MSL/Fr/GP\\_actualites.htm](https://msl-curiosity.cnes.fr/fr/MSL/Fr/GP_actualites.htm)
- [36] <https://supercam.cnes.fr>
- [37] S. Becker, A. Pereira, P. Bouchut, F. Geffraye, and C. Anglade, Laser-induced contamination of silica coatings in vacuum, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder (2006).
- [38] W. Riede, H. Schroeder, G. Bataviciute, D. Wernham, A. Tighe, F. Pettazzi, and J. Alves, Laser-induced contamination on space optics, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder (2011).
- [39] M. Rothschild, Projection optical lithography, *Materialstoday* 8 (2005) 18-24.

- [40] T. Matsuyama, T. Ishiyama, and Y. Omura, Nikon projection lens update, Proc. SPIE (2004), 730.
- [41] M. Rothschild, D. J. Ehrlich, and D. C. Shaver, Effects of excimer laser irradiation on the transmission, index of refraction, and density of ultraviolet grade fused silica, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1276-1278.
- [42] D. H. Levy, K. K. Gleason, M. Rothschild, and J. H. C. Sedlacek, The role of hydrogen in excimer-laser-induced damage of fused silica, J. Appl. Phys. 73 (1993) 2809.
- [43] L. Gheorghe, P. Georges, G. Aka, and F. Salin, Développement de nouveaux cristaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l'ultraviolet, UVX 2008 (2009) 93-99.
- [44] J.Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, C. Amra, Laser-induced damage of materials in bulk, thin-film and liquid forms, Appl. Opt. 41 (2002) 3156-3166.
- [45] N. Bloembergen, Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics, Appl. Opt. 12 (1973) 661-664.
- [46] J. Yoshiyama, et al., Study of the effects of polishing, etching, cleaving, and water leaching on the UV laser damage of fused silica, Laser-Induced Damage on Optical Materials, Boulder (1997).
- [47] B. Bertussi, J. Y. Natoli, and M. Commandre, Effects of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm, Opt. Commun. 242 (2004) 227-231.
- [48] 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 (2005) 10163.
- [49] A. K. Burnham, M. J. Runkel, S. G. Demos, M. R. Kozlowski, and P. J. Wegner, Effect of vacuum on the occurrence of UV-induced surface photoluminescence, transmission loss, and catastrophic surface damage, Proc. of SPIE (2000).
- [50] S.-Z. Xu, et al., Effects of Vacuum on Fused Silica UV Damage, Chinese Physics Letters 25 (2008) 223.
- [51] C. Gouldieff, Etude de l'interaction laser-matière en régime nanoseconde sous irradiations multiples: application aux composants optiques pour l'UV, Université d'Aix-Marseille, Marseille (2013).
- [52] L. A. Fernandes, J. R. Grenier, P. R. Herman, J. S. Aitchison, and P. V. S. Marques, Stress induced birefringence tuning in femtosecond laser fabricated waveguides in fused silica, Optics Express 20 (2012) 24104.
- [53] R. R. Gattass, and E. Mazur, Femtosecond laser micromachining in transparent materials, Nature Photonics 2 (2008) 219-225.
- [54] R. Khrapko, C. Lai, J. Casey, W. A. Wood, and N. F. Borrelli, Accumulated self-focusing of ultraviolet light in silica glass, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 244110.
- [55] A. Couairon, A. Mysyrowicz, Femtosecond filamentation in transparent media, Physics Reports 441 (2007) 47-189.
- [56] H. Bercegol, L. Lamaignère, B. Le Garrec, M. Loiseau, and P. Volto, Self-focusing and rear surface damage in a fused silica window at 1064 nm and 355 nm, Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder (2003).
- [57] A. Saliminia, R. Vallée, and S. L. Chin, Waveguide writing in silica glass with femtosecond pulses from an optical parametric amplifier at 1.5  $\mu\text{m}$ , Opt. Commun. 256 (2005) 422-427.
- [58] M. K. Bhuyan, et al., High aspect ratio nanochannel machining using single shot femtosecond Bessel beams, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 081102.



- [59] D. L. Griscom, Nature of defects and defect generation in optical glasses, Proc. SPIE (1985).
- [60] L. D. Merkle, N. Koumvakalis, and M. Bass, Laser-Induced Bulk Damage In SiO<sub>2</sub> at 1.064  $\mu\text{m}$ , 0.532  $\mu\text{m}$ , and 0.355  $\mu\text{m}$ , Journal of Applied Physics 55 (1984) 772-775.
- [61] N. Kuzuu, K. Yoshida, H. Yoshida, T. Kamimura, and M. Kamisugi, Laser-induced bulk damage in various types of vitreous silica at 1064, 532, 355, and 266 nm: evidence of different damage mechanisms between 266-nm and longer wavelengths, Applied Optics 38 (1999) 2510-2515.
- [62] Norme ISO 21254-1:2011, Lasers et équipements associés aux lasers -- Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser -- partie 1: Définitions et principes de base (2011).
- [63] O.N. Bosyi, O.M. Efimov, Relationships governing the cumulative effect and its mechanism under conditions of multiphoton generation of colour centres, Quant. Electron 26 (1996) 710-717.
- [64] O.N. Bosyi, O.M. Efimov, Relationships governing the cumulative effect and its mechanism in the absence of subthreshold ionisation of a glass matrix, Quant. Electron 26 (1996) 718-723.
- [65] A.E. Chmel, Fatigue laser-induced damage in transparent materials, Mat Sci Eng B-Solid 49 (1997) 175-190.
- [66] L. Gallais, J. Y. Natoli, and C. Amra, Statistical study of single and multiple pulse laser-induced damage in glasses, Optics Express 10 (2002) 1465-1474.
- [67] F. R. Wagner, G. Duchateau, J. Y. Natoli, H. Akhouayri, and M. Commandre, Catastrophic nanosecond laser induced damage in the bulk of potassium titanyl phosphate crystals, J. Appl. Phys. 115 (2014) 243102.
- [68] S.C. Jones, P. Braunlich, R.T. Casper, X.A. Shen, P. Kelly, Recent Progress On Laser-Induced Modifications And Intrinsic Bulk Damage Of Wide-Gap Optical-Materials, Opt. Eng 28 (1989) 281039.
- [69] X. Ling, Nanosecond multi-pulse damage investigation of optical coatings in atmosphere and vacuum environments, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5601-5604.
- [70] J. Y. Natoli, B. Bertussi, and M. Commandré, Effect of multiple laser irradiations on silica at 1064 and 355 nm, Optics Letters 30 (2005) 1315-1317.
- [71] M. Bass, and H. Barrett, Avalanche breakdown and the probabilistic nature of laser-induced damage, IEEE J. Quantum Electron. 8 (1972) 338-343.
- [72] L.A. Emmert, M. Mero, W. Rudolph, Modeling the effect of native and laser-induced states on the dielectric breakdown of wide band gap optical materials by multiple subpicosecond laser pulses, J. Appl. Phys 108 (2010) 043523.
- [73] F.R. Wagner, C. Gouldieff, J.-Y. Natoli, Contrasted material responses to nanosecond multiple-pulse laser damage: from statistical behavior to material modification, Opt. Lett 38 (2013) 1869-1871.
- [74] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, H. Akhouayri, C. Gouldieff, L. Gallais, M. Commandré, and J.-Y. Natoli, Multipulse laser damage in potassium titanyl phosphate: statistical interpretation of measurements and the damage initiation mechanism, Opt. Eng. 51 (2012) 121806.
- [75] C. Gouldieff, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, Nanosecond UV laser-induced fatigue effects in the bulk of synthetic fused silica: A multi-parameter study, Opt. Express 23 (2015) 2962-2972.
- [76] A. Stratan, A. Zorila, L. Rusen, and G. Nemes, Measuring effective area of spots from pulsed laser beams, Optical Engineering 53 (2014) 122513.

- [77] R. Diaz, R. Courchinoux, J. Luce, C. Rouyer, J.-L. Rullier, J.-Y. Natoli, and L. Lamaignere, Experimental evidence of temporal and spatial incoherencies of Q-switched Nd:YAG nanosecond laser pulses, *Appl. Phys. B* 121 (2015) 439-451.
- [78] <https://www.heraeus.com/>
- [79] R. D. Allen, G. B. David, and G. Nomarski, The Zeiss-Nomarski differential interference equipment for transmitted-light microscopy, *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und mikroskopische Technik* 69 (1969) 4.
- [80] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930-933.
- [81] R. J. Tench, R. Chow, and M. R. Kozlowski, Characterization of defect geometries in multilayer optical coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 12 (1994) 2808-2813.
- [82] M. Poulingue, J. Dijon, P. Garrec, and P. Lyan, 1.06- $\mu\text{m}$  laser irradiation on high-reflection coatings inside a scanning electron microscope, *Proc. SPIE* (1999), 188-195.
- [83] A. Diaspro, *Confocal and Two-Photon Microscopy: Foundations, Applications and Advances*, 2001.
- [84] R.H. Webb, Confocal optical microscopy, *Reports on Progress in Physics* 59 (1995).
- [85] [www.forum.mikroskopie.com](http://www.forum.mikroskopie.com)
- [86] <https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/>
- [87] <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
- [88] [www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocalintro.html](http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocalintro.html)
- [89] L. Lamaignère, G. Dupuy, A. Bourgeade, A. Benoist, A. Roques, and R. Courchinoux, Damage growth in fused silica optics at 351 nm: refined modeling of large-beam experiments, *Applied Physics B* 114 (2014) 517-526.
- [90] J. del Hojo, A. Ruiz de la Cruz, E. Grace, A. Ferrer, J. Siegel, A. Pasquazi, G. Assanto, and J. Solis, Rapid assessment of nonlinear optical propagation effects in dielectrics, *Scientific Reports* 5 (2015) 7650.
- [91] G. Fibich, and A. L. Gaeta, Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides, *Optics Letters* 25 (2000) 335-337.
- [92] H. Bercegol et al., Self-focusing and rear surface damage in a fused silica window at 1064 nm and 344 nm, *Proc. SPIE* (2003).
- [93] F. Billard, *Métrie de l'indice non-linéaire dans les verres en régime nanoseconde, picoseconde et sub-picoseconde*, Marseille (2005).
- [94] E. Eva, K. Mann, Calorimetric measurement of two-photon absorption and color-center formation in ultraviolet-window materials, *Appl. Phys. A* 62 (1996) 143-149.
- [95] P. Liu, W. L. Smith, H. Lotem, J. H. Bechtel, N. Bloembergen, Absolute two-photon absorption coefficients at 355 and 266 nm, *Phys. Rev. B* 17 (1978).
- [96] A. J. Taylor, R. B. Gibson, J.P. Roberts, Two-photon absorption at 248 nm in ultraviolet window materials, *Opt. Lett.* 13 (1988) 814-816.
- [97] P. Simon, H. Gerhardt, S. Szatmari, Intensity-dependent loss properties of window materials at 248 nm, *Opt. Lett.* 14 (1989) 1207-1209.
- [98] M. Cannas, F. Messina, Nd: YAG laser induced E' centers probed by in situ absorption measurements, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1780-1783.
- [99] R.E. Schenker, W.G. Oldham, Ultraviolet-induced densification in fused silica, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1065-1071.
- [100] N. Leclerc, S. Thomas, H. Fabian, C. Pfeleiderer, H. Hitzler, R. Takke, W. Englisch, J. Wolfrum, K.-O. Greulich, Transient 210-nm absorption in fused silica induced by high-power UV laser irradiation, *Opt. Lett.* 16 (1991) 940-942.

- [101] D. J. Krajnovich, W. P. Leung, M. V. Kulkarni, I. K. Pour, A.C. Tam, Sudden onset of strong absorption followed by forced recovery in KrF laser-irradiated fused silica, *Opt. Lett.* 18 (1993) 453-455.
- [102] V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. Grenville, A. K. Bates, C.V. Peski, Excimer-laser-induced degradation of fused silica and calcium fluoride for 193-nm lithographic applications, *Opt. Lett.* 24 (1999) 58-60.
- [103] F. Piao, W. G. Oldham, E.E. Haller, The mechanism of radiation-induced compaction in vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids* 276 (2000) 61-71.
- [104] X. Zhou, J. Huang, Q. Cheng, F. Wang, X. Ye, X. Jiang, W. Wu, Laser-Induced Point Defects in Fused Silica Irradiated by UV Laser in Vacuum, *Adv Cond Matter Phys* 2014 (2014) 853764.
- [105] L. Gallais, J. Capoulade, F. Wagner, J.Y. Natoli, M. Commandre, Analysis of material modifications induced during laser damage in SiO<sub>2</sub> thin films, *Opt. Commun* 272 (2007) 221-226.
- [106] S. G. Demos, M. Staggs, K. Minoshima, and J. Fujimoto, Characterization of laser induced damage sites in optical components, *Optics Express* 10 (2002) 1444-1450.
- [107] J. Fournier, Etude spectroscopique de micro fractures sous surfaciques dans la silice vitreuse dans la gamme proche IR-proche UV, Bordeaux (2011).
- [108] M. Cannas, Luminescence properties of point defects in silica, (2002).
- [109] L. Skuja, Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 16-48.
- [110] L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig, and R. Boscaino, Luminescence of the surface nonbridging oxygen hole center in silica: Spectral and decay properties, *Phys Rev B* 78 (2008).
- [111] D. L. Griscom, Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 923.
- [112] L. Skuja, *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology*, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [113] K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, and H. Hosono, Power dependence of defect formation in SiO<sub>2</sub> glass by F<sub>2</sub> laser irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3164.
- [114] M. Cannas, L. Vaccaro, and B. Boizot, Spectroscopic parameters related to non-bridging oxygen hole centers in amorphous-SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 203-208.
- [115] T. Suzuki, T. Sakai, L. Zhang, and Y. Nishiyama, Evidence for cathodoluminescence from SiO<sub>x</sub> in porous Si, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 215.
- [116] H.-J. Fitting, T. Barfels, A. N. Trukhin, and B. Schmidt, Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>, *Journal of Non-Crystalline Solids* 279 (2001) 51-59.
- [117] M. Baran, B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, and J. Jedrzejewski, Luminescence and EPR studies of defects in Si-SiO<sub>2</sub> films, *J. Appl. Phys.* 27 (2004) 285-287.
- [118] R. Salh, *Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon - Properties and Uses* (2011).
- [119] F. J. Feigl, W. B. Fowler, and K. L. Yip, Oxygen vacancy model for the E<sub>1</sub>' center in SiO<sub>2</sub>, *Solid State Comm.* 14 (1974) 225-229.
- [120] E. P. O'Reilly, and J. Robertson, Theory of defects in vitreous silicon dioxide, *Phys. Rev. B* 27 (1983).

- [121] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass, *Phys Rev B* 38 (1988) 12772.
- [122] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki, Decay kinetics of the 4.4 eV photoluminescence associated with the two states of oxygen-deficient-type defect in amorphous SiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2101.
- [123] K. S. Seol, Y. Ohki, H. Nishikawa, M. Takiyama, and Y. Hama, Effect of implanted ion species on the decay kinetics of 2.7 eV photoluminescence bands in silica glasses, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6444.
- [124] L.N. Skuja, A new intrinsic defect in amorphous SiO<sub>2</sub>: Twofold coordinated silicon, *Solid State Comm.* 50 (1984) 1069-1072.
- [125] H. Nishikawa, T. Shiroshima, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation, *Phys Rev B* 45 (1992) 586.
- [126] M. Gallagher, and U. Osterberg, Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2771-2778.
- [127] M. Cannas, S. Costa, R. Boscaino, and F. M. Gelardi, Post UV irradiation annealing of E' centers in silica controlled by H<sub>2</sub> diffusion, *Journal of Non-Crystalline Solids* 337 (2004) 9-14.
- [128] H. Nishikawa, R. Nakamura, and Y. Ohki, Enhanced photogeneration of E' centers from neutral oxygen vacancies in the presence of hydrogen in high-purity silica glass, *Phys Rev B* 48 (1993).
- [129] V. A. Radzig, V. N. Bagratashvili, S. I. Tsypina, P. V. Chernov, and A. O. Rybaltovskii, Photoinduced Reactions of Oxygen-Deficient Centers with Molecular Hydrogen in Silica Glasses, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6640-6647.
- [130] R. A. Weeks, and C. M. Nelson, Irradiation Effects and Short-Range Order in Fused Silica and Quartz, *Journal of Applied Physics* 31 (1960).
- [131] D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. Sigel Jr., Observation and analysis of the primary <sup>29</sup>Si hyperfine structure of the E' center in non-crystalline SiO<sub>2</sub>, *Solid State Communications* 15 (1974) 479-483.
- [132] K. L. Yip, W. B. Fowler, Electronic structure of E'<sub>1</sub> centers in SiO<sub>2</sub>, *Phys Rev B* 11 (1975).
- [133] M. Leone, S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, and F. M. Gelardi, Optical Absorption, Luminescence and ESR Spectral Properties of Point Defects in Silica, San Diego, CA (2001).
- [134] H. Imai, H. Hirashima, Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation, *J. Non-Cryst. Solids* 179 (1994) 202-213.
- [135] F.R. Wagner, C. Gouldieff, J.-Y. Natoli, M. Commandre, Nanosecond multi-pulse laser-induced damage mechanisms in pure and mixed oxide thin films, *Thin Solid Films* 592 (2015) 225-231.
- [136] A. N. Trukhin, J. Jansons, H.-J. Fitting, T. Barfels, and B. Schmidt, Cathodoluminescence decay kinetics in Ge<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> implanted SiO<sub>2</sub> layers, *J. Non-Cryst. Solids* 331 (2003) 91-99.
- [137] C. Chen, N. Ye, J. Lin, W. Zeng, and B. Wu, Computer-Assisted Search for Nonlinear Optical Crystals, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1071-1078.
- [138] Z. S. Lin, J. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, and M. H. Lee, Mechanism for linear and nonlinear optical effects in LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, and CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystals, *Phys Rev B* 62 (2000) 1757-1764.

- [139] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, New nonlinear-optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 616-621.
- [140] D. Habs, T. Tajima, and V. Zamfir, Extreme Light Infrastructure-Nuclear Physics (ELI-NP): New Horizons for Photon Physics in Europe, *Nuclear Physics News* 21 (2011) 23-29.
- [141] A. Kokh, et al., Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 1774-1778.
- [142] G. Mennerat, et al., Very High Efficiency High-Energy Frequency Doubling in the Alisé Facility, *OSA* (2010).
- [143] Y. Furukawa, S. A. Markgraf, M. Sato, H. Yoshida, T. Sasaki, H. Fujita, T. Yamanaka, and S. Nakai, Investigation of the bulk laser damage of lithium triborate LBO single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1480-1482.
- [144] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandre, Multiple pulse nanosecond laser induced damage study in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystals, *Optics Express* 18 (2010) 26798.
- [145] S. Möller, A. Andresen, C. Merschjann, B. Zimmermann, M. Prinz, and M. Imlau, Insight to UV-induced formation of laser damage on  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  optical surfaces during long-term sum-frequency generation, *Optics express* 15 (2007) 12.
- [146] I. N. Ogorodnikov, L. I. Isaenko, A. V. Kruzhalov, and A. V. Porotnikov, Thermally stimulated luminescence and lattice defects in crystals of alkali metal borate  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), *Radiation Measurements* 33 (2001) 577-581.
- [147] H. Hong, Q. Liu, L. Huang, and M. Gong, Improvement and formation of UV-induced damage on LBO crystal surface during long-term high-power third-harmonic generation, *Optics Express* 21 (2013) 6.
- [148] N. Zaitseva, and L. Carman, Rapid growth of KDP-type crystals, *Prog. Cryst. Growth Charact. Matter.* 43 (2001) 1-118.
- [149] C. Gouldieff, F. R. Wagner, B. Bertussi, F. Guillet, and J.-Y. Natoli, Photoluminescence characterization of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystal: application to three-dimensional growth-sector identification, *Applied Optics* 53 (2014) 3063-3068.
- [150] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, and M. Nakatsuka, Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning, *J. Cryst. Growth.* 181 (1997) 265-271.
- [151] L. Ye, Z. Li, G. Su, X. Zhuang, and G. Zheng, Study on the optical properties of rapidly grown KDP crystals, *Opt. Commun.* 275 (2007) 399-403.
- [152] S. G. Demos, M. C. Staggs, M. Yan, H. B. Radousky, and J. J. De Yoreo, Observation of photoexcited emission clusters in the bulk of KDP and laser conditioning under 355-nm irradiation, *Proc. SPIE* (1999), 509-515.
- [153] E. Dieguez, A. Cintas, P. Hernandez, and J. M. Cabrera, Ultraviolet absorption and growth bands in KDP, *Journal of Crystal Growth* 73 (1985) 193-195.
- [154] V. I. Bredikhin, N. V. Kiseleva, and V. V. Korolikhin, *Inorg. Mater.* (Transl. of *Neorg. Mater.*) 22 (1986) 94.
- [155] G. Endert, and M. L. Martin, The effect of chromium impurities on the laser damage threshold of KDP crystals, *Crys. Res. Technol.* 16 (1981) K65.
- [156] R. C. DuVarney, and R. P. Hohin, Domain Switching in Irradiated Ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Observed by Electron Spin Resonance, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 259.
- [157] E. Dieguez, J. M. Cabrera, and F. Agullo-Lopez, Optical absorption and luminescence induced by x rays in KDP, DKDP and ADP, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3369.

- [158] S. D. Setzler, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, and J. J. DeYoreo, Hydrogen atoms in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals, *Phys Rev B* 57 (1998) 2643.
- [159] C. D. Marshall, S. A. Payne, M. A. Henesian, J. A. Speth, and H. T. Powell, Ultraviolet-induced transient absorption in potassium dihydrogen phosphate and its influence on frequency conversion, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 774.
- [160] J. J. Adams, et al., Results of sub-nanosecond laser-conditioning of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystals, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE, Boulder (2006).
- [161] R. A. Negres, P. DeMange, and S. G. Demos, Investigation of laser annealing parameters for optimal laser-damage performance in deuterated potassium dihydrogen phosphate, *Opt. Lett.* 30 (2005) 2766-2768.
- [162] G. Hu, Y. Zhao, D. Li, X. Liu, M. Zhu, and J. Shao, Laser conditioning mechanism revealed by defect and absorption variation in the bulk and at the surface of KDP/DKDP crystals, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE, Boulder (2016).
- [163] X. Sun, X. Xu, D. Sun, Z. Wang, S. Wang, Y. Fu, H. Zheng, Y. Li, X. Yu, and Z. Gao, Study on the liquid inclusion induced light scatter in KDP crystal, *J. Cryst. Growth.* 226 (2001) 529-533.
- [164] B. Woods, M. Runkel, M. Yan, M. Staggs, N. Zaitseva, M. Kozlowski, and J. De Yoreo, Investigation of damage in KDP using scattering techniques, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE, Boulder (1996).
- [165] M. D. Feit, and A. M. Rubenchik, Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE (2004).
- [166] M. Chirila, N. Garces, L. Halliburton, S. Demos, T. Land, and H. Radousky, Production and thermal decay of radiation-induced point defects in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystals, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6456-6462.
- [167] G. Hu, Y. Zhao, D. Li, and Q. Xiao, Transmittance increase after laser conditioning reveals absorption properties variation in DKDP crystals, *Opt. Express* 20 (2012) 25169-25180.
- [168] G. Duchateau, Simple models for laser-induced damage and conditioning of potassium dihydrogen phosphate crystals by nanosecond pulses, *Optics Express* 17 (2009) 10434-10456.
- [169] G. Popescu, *Quantitative Phase Imaging of Cells and Tissues*, McGraw-Hill, New York (2011).
- [170] E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, *Archiv für mikroskopische Anatomie* 9 (1873) 431.
- [171] F. Zernike, Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects, Part 2, *Physica* 9 (1942) 974-986.
- [172] F. Zernike, Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects, Part 1, *Physica* 9 (1942) 686-698.
- [173] D. Gabor, A new microscopic principle, *Nature* 161 (1948) 777.
- [174] P. Bon, G. Maucort, B. Wattellier, and S. Monneret, Quadriwave lateral shearing interferometry for quantitative phase microscopy of living cells, *Optics Express* 17 (2009) 13080-13094.
- [175] J. Primot, and N. Guérineau, Extended Hartmann Test Based on the Pseudoguiding Property of a Hartmann Mask Completed by a Phase Chessboard, *Appl. Opt.* 31 (2000) 5715-5720.
- [176] [www.phasicscorp.com](http://www.phasicscorp.com)

- [177] D.-B. Douti, M. Chrayteh, S. Aknoun, T. Doualle, C. Hecquet, S. Monneret, and L. Gallais, Quantitative phase imaging applied to laser damage detection and analysis, *Applied Optics* 54 (2015) 8375-8382.
- [178] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 760-769.
- [179] T. Olivier, F. Billard, and H. Akhouayri, Nanosecond Z-scan measurements of the nonlinear refractive index of fused silica, *Opt. Express* 12 (2004) 3800.
- [180] S. Santran, Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une chaîne laser de forte puissance, Bordeaux (2000).
- [181] C. Li, W. Zheng, Q. Zhu, J. Chen, B. Y. Wang, and X. Ju, Microstructure variation in fused silica irradiated by different fluence of UV laser pulses with positron annihilation lifetime and Raman scattering spectroscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 384 (2016) 23-29.
- [182] K. Awazu, H. Kawazoe, Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO<sub>2</sub> materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6243-6262.
- [183] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. E. Gier, K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>TiOPO<sub>4</sub>: A new nonlinear optical material, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4980-4985.
- [184] S. C. Jones, P. Braunlich, R. T. Casper, and X.-A. Shen, Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials, *Optical Engineering* 28 (1989) 1039-1068.
- [185] A. Beaudier, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, Using NBOHC fluorescence to predict multi-pulse laser-induced damage in fused silica, *Opt. Commun.* 402 (2017) 535-539.