N° d'ordre : **3886**

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par **Karell BIEN-AIME**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Laser, matière et nanosciences

Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser MégaJoule

Thèse dirigée par Evelyne FARGIN et Ivan IORDANOFF

Soutenue le : 23 novembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

M. Claude DELMAS	Directeur de recherche ICMCB	Président
M. Philippe DELAPORTE	Directeur de recherche LP3	Rapporteur
M. Etienne BARTHEL	Chargé de recherche Saint Gobain recherche	Rapporteur
Mme Evelyne FARGIN	Professeur des universités ICMCB	Examinateur
M. Ivan IORDANOFF	Directeur de recherche LAMEFIP	Examinateur
Mme Isabelle TOVENA-PECAULT	Ingénieur CEA	Examinateur

Université Bordeaux 1 – Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre le Commissariat à l'Energie Atomique CEA/CESTA et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de l'Université Bordeaux 1.

Je tiens donc à remercier Nathalie Ferriou-Daurios, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire au CEA/CESTA. Par ailleurs, j'exprime tout ma gratitude à Claude Delmas, directeur de l'ICMCB pour m'avoir permis d'intégrer le groupe matériaux pour l'optique de son laboratoire et d'avoir accepté de présider mon jury.

Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Evelyne Fargin, d'avoir accepté d'encadrer ces travaux et mon co-directeur de thèse, Ivan Iordanoff pour la confiance qu'il m'a accordé au cours de cette thèse.

J'exprime également ma reconnaissance à mon encadrante au CEA, Isabelle Tovena-Pecault qui m'a fait bénéficier de son expérience et de son influence pour mener à bien mes travaux.

Je remercie Etienne Barthel, chargé de recherche au laboratoire Surface du Verre et Interfaces du groupe industriel Saint Gobain, unité mixte de recherche CNRS ainsi que Philippe Delaporte, directeur de recherche CNRS, au Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photonique de l'Université de la Méditerranée, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par la participation de collègues de disciplines variées.

Je veux adresser tous mes remerciements à Hervé Bercegol. Ses compétences, sa disponibilité et son implication ont été très précieuses pour l'avancée de mes travaux.

J'exprime toute ma gratitude à Pierre Grua qui a grandement contribué à mes réflexions, qui grâce à sa rigueur, a fait progresser considérablement mes travaux de thèse et enfin qui a su se rendre disponible pour la relecture de mon mémoire.

J'aimerais remercier très sincèrement Antoine Bourgeade pour ses analyses, son importante participation aux simulations et la qualité de nos échanges scientifiques.

Je remercie très sincèrement, Jérôme Néauport avec qui j'ai eu des discussions très fructueuses, et qui a su m'orienter aux cours de ces trois ans.

J'exprime toute ma sympathie à l'ensemble des collègues de mon laboratoire de rattachement au CEA pour m'avoir aidé à résoudre un certain nombre de questions pratiques, logistiques, techniques, ou scientifiques. Merci tout particulièrement à Philippe Cormont et Eric Lavastre pour leur aide et Stéphanie Palmier pour ses bons conseils. Merci aux apprentis de ma première année de thèse qui m'ont permis de m'intégrer facilement au sein du laboratoire et plus particulièrement à Séverine Garcia pour son amitié et sa confiance. Je tiens à remercier tous les étudiants de passage, ou encore présents au laboratoire pour leur sympathie et leur souhaite une bonne continuation. Je remercie ma collègue de bureau, Julie Destribats, « Ma Julie », d'avoir été une oreille si attentive et si compréhensive, et de m'avoir rendu tant de services. Je ne peux oublier un autre collègue de bureau, Rémi Bergez et notre voisine de bureau Dorothée Gilhodes, pour leur amitié, pour avoir su faire régner une si bonne ambiance de travail et pour tous les bons moments passés, entre amis, en dehors.

Je tiens à remercier l'équipe du stock optique qui a su me fournir mes échantillons en temps et en heure et toujours dans la bonne humeur.

Mes remerciements s'adressent au groupe matériaux pour l'optique, mais également à l'ensemble des membres de l'ICMCB pour leur aide et leur sympathie. Je remercie en particulier, Alain Garcia, Thierry Cardinal, François Guillen, Christine Labrugère, et Angeline Poulon pour leur aide, Alexandre Fargues pour sa disponibilité et Jessica Fournier pour sa sympathie, son soutien et lui souhaite une bonne continuation.

Je voudrais remercier les équipes du laboratoire ISM de l'Université Bordeaux 1 tout particulièrement et très sincèrement Colette Belin pour sa grande disponibilité, ses précieux conseils et qui m'a encouragée à finir ce travail par des gestes d'amitié dont je lui suis reconnaissante. Je souhaiterais également remercier Vincent Rodriguez, Thierry Buffeteau, Michel Couzi et Hélène Budzinski pour leurs conseils et leur participation à l'obtention de données expérimentales.

Je remercie l'ensemble du laboratoire de métrologie optique du CEA et plus particulièrement Laurent Lamaignère, Thierry Donval, Marc Loiseau, sans qui de nombreux résultats expérimentaux n'auraient jamais été obtenus.

Merci au laboratoire de simulation du CEA pour son aide.

J'exprime ma sympathie à l'équipe de la LIL qui m'a aidé à faire mes premiers pas en salle propre.

Merci à l'ensemble des membres du groupe de recherche sur la propreté du CEA/CESTA qui ont été des critiques de qualité tout au long de ma thèse, et plus précisément à Alexandre Pereira qui a su me faire profiter efficacement de ses connaissances.

Merci au laboratoire sol-gel du CEA/Le Ripault, plus précisément à Karine Vallé, Laurence Beaurain, et Christophe Bousquet de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions pour la réalisation des traitements sol-gel.

Je remercie l'Institut Fresnel et tout particulièrement Laurent Gallais.

De plus, je remercie l'équipe du laboratoire d'optoélectronique qui ont été les premiers à m'accueillir au CEA/CESTA et qui m'ont aidé pour certaines simulations.

Merci à mes copines Nilda et Samora, qui étaient de vrai sas de décompression le week end. Je tiens à remercier très sincèrement mon amie Carole, une confidente, toujours présente, un vrai soutien depuis tant d'années déjà.

Un grand, très grand merci à mes parents, mon frère et plus globalement à ma famille pour leur soutien sans faille et leurs encouragements.

Enfin, Clément, les mots me manquent pour te remercier…

TABLE DES MATIERES

Introduction - 8 -

1 Présentation du sujet et étude bibliographique de l'endommagement sous flux laser - 11 -

1.1 Le Laser MégaJoule et la Ligne d'Intégration Laser - 13 -
1.1.1 Principe de fonctionnement du Laser MégaJoule et de la Ligne d'Intégration Laser - 13 -
1.1.2 Les composants optiques en silice - 15 -

1.2 Spécifications de propreté sur la LIL, prototype du LMJ - 16 -
1.2.1 Propreté volumique - 16 -
1.2.2 Propreté surfacique - 17 -

1.3 Les mécanismes d'endommagement laser - 17 -
1.3.1 L'endommagement laser - 17 -
1.3.2 Les principaux mécanismes d'endommagement laser des matériaux diélectriques en régime nanoseconde - 18 -

1.4 Etude bibliographique de l'impact de la contamination chimique dans le domaine des lasers - 22 -
1.4.1 La contamination particulaire - 23 -
1.4.2 Pertes des performances optiques - 23 -
1.4.3 Dégradation de la tenue au flux laser en multicoup - 26 -
1.4.4 Dégradation de la tenue au flux laser en monocoup - 28 -
1.4.5 Exemple de dégradation de la tenue au flux laser observé sur la LIL - 30 -

2 Matériels et méthodes - 35 -

2.1 Méthode de nettoyage - 37 -
2.1.1 Les échantillons de silice - 37 -
2.1.2 Le nettoyage par aspersion - 37 -
2.1.3 Le drag wipe - 39 -

2.2 Le traitement antireflet par procédé sol-gel - 39 -

2.3 Les techniques de contamination - 40 -
2.3.1 L'enduction centrifuge (spin coating) - 40 -
2.3.2 La contamination en étuve - 40 -

2.4 Analyse chimique des surfaces - 41 -
2.4.1 La Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à de la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) - 41 -
2.4.2 La Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) - 41 -

2.5 Analyse morphologique - 42 -
2.5.1 Le microscope optique classique - 42 -
2.5.2 Le microscope Nomarski - 43 -
2.5.3 La microscopie confocale - 44 -
2.5.4 La microscopie à force atomique - 46 -

2.6 La déflexion photothermique - 48 -

2.7 Les tests de Tenue au Flux Laser (TFL) - 48 -
2.7.1 Le banc LUTIN - 48 -
2.7.2 Le traitement des données - 52 -

3 Analyse des environnements à risque - 57 -

3.1 Etude de l'impact de l'environnement sur la chaîne laser - 59 -
3.1.1 Prélèvement de la contamination organique aéroportée - 59 -
3.1.2 Exposition d'optiques dans l'atmosphère du SCF - 63 -
3.1.3 Résultats des tests de tenue au flux laser - 63 -

3.2 Etude de l'impact de l'environnement de stockage : cas du polypropylène naturel PPDWST - 64 -
3.2.1 Introduction - 65 -
3.2.2 Analyse de la nature chimique des espèces en surface - 68 -
3.2.3 Analyse de la morphologie du dépôt - 74 -
3.2.4 Résultats des tests de tenue au flux laser - 83 -
3.2.5 Observation AFM après irradiation laser - 94 -

4 Cas d'une contamination en phase liquide - 99 -

4.1 Démarche expérimentale - 101 -

4.2 Conditions expérimentales et résultats - 102 -
4.2.1 Nettoyage et contamination - 102 -
4.2.2 Caractérisation de l'état de surface après contamination - 102 -
4.2.3 Les tests de tenue au flux laser - 103 -
4.2.4 Caractérisation de l'état de surface après irradiation - 104 -

4.3 Discussion - 108 -
4.3.1 Interaction photochimique du DOP avec le laser - 108 -
4.3.2 Analyse microstructurale du dommage - 109 -
4.3.3 Effet du DOP sur la silice nue –sans gouttes microscopiques - 111 -
4.3.4 Conclusion - 114 -

4.4 Modélisation - 114 -
4.4.1 Modèle analytique - 115 -
4.4.2 Zemax - 117 -
4.4.3 Miró - 117 -
4.4.4 Comparaison - 118 -
4.4.5 Calcul du profil d'intensité et conclusion - 118 -

4.5 Cas des substrats traités antireflet par procédé sol-gel - 119 -

5 Etude des mécanismes d'endommagement laser dans le cas d'une contamination en phase gazeuse - 123 -

5.1 En l'absence de couplage avec les défauts initiateurs - 125 -
5.1.1 Force pondéromotrice - 125 -
5.1.2 Mécanisme d'absorption - 129 -
5.1.3 Conclusion - 139 -

5.2 En présence de couplage avec les défauts initiateurs - 140 -
5.2.1 Etude en présence de fractures modèles - 142 -
5.2.2 Hypothèses de mécanismes d'endommagement laser en présence de SSD - 158 -

Conclusion 170

Annexes - 174 -

Annexe 1 : Pression de vapeur saturante des matières organiques mesurées sur la LIL - 175 -

Annexe 2 : Aberrations sphériques du 3ème ordre - 177 -

Annexe 3 : Constantes physiques des composés de surface analysés en GC-MS - 178 -

Annexe 4 : Spectres d'absorption des molécules organiques de la chaîne laser LIL et du dégazage du PPN' - 179 -

Bibliographie - 185 -

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1-1: Schéma de propagation d'un faisceau laser sur le LIL - 15 -
Figure 1-2: Exemples d'endommagement laser sur des échantillons de silice - 18 -
Figure 1-3: Absorption à trois photons dans la silice - 20 -
Figure 1-4: Dépôt de dioctylphthalate à la surface d'un échantillon en silice traitée anti-reflet sol-gel - 30 -
Figure 1-5: Zone de migration de la contamination d'un joint sur un réseau 3 ω de la LIL - 31 -
Figure 1-6: Endommagement du réseau 3 ω dans la zone de migration du joint de maintien - 31 -
Figure 1-7: Mesures AFM dans les trains du réseau - 32 -
Figure 2-1: Photo de la machine à aspersion - 38 -
Figure 2-2:Schéma de principe du spin coating - 40 -
Figure 2-3: Programme de dégazage des matériaux - 41 -
Figure 2-4: Schéma de principe du microscope Nomarski - 44 -
Figure 2-5: Schéma de principe du microscope confocal - 45 -
Figure 2-6: Schéma général du microscope à force atomique - 46 -
Figure 2-7: Schéma de principe de la déflexion photothermique dans la configuration réflexion - 48 -
Figure 2-8: Banc de tenue au flux laser LUTIN - 49 -
Figure 2-9: Profil temporel du faisceau laser du banc d'endommagement LUTIN - 50 -
Figure 2-10: Coupe du profil spatial du faisceau laser du banc d'endommagement LUTIN - 50 -
Figure 2-11: Irradiation avec le contaminant (représenté par des points jaunes) en face avant (a) ou en face arrière (b) - 51 -
Figure 2-12: Procédure de test rasterscan - 52 -
Figure 2-13: Présence de défauts précurseurs sous le faisceau laser - 53 -
Figure 3-1: Evolution de la concentration globale de composés organiques au cours du temps - 61 -
Figure 3-2: Evolution de la concentration de composés organiques par famille au cours du temps - 62 -
Figure 3-3: Pressions partielles des phtalates pour les différents prélèvements dans le SCF - 62 -
Figure 3-4: Résultats de R-on-1 (355 nm) d'échantillons de silice traités sol-gel anti-reflet à 3 ω exposés dans le SCF entre 3 et 18 mois - 64 -
Figure 3-5: Emballage des composants optiques - 64 -
Figure 3-6: Taux de dégazage du polypropylène pour différents temps d'exposition, débit et différentes températures - 66 -
Figure 3-7: Comparaison de la nature chimique des espèces dégazées à 70°C pendant 24h et à 30°C pendant 48h - 66 -
Figure 3-8: Protocole expérimental - 68 -
Figure 3-9: Chromatogramme du blanc verrerie et solvant - 70 -
Figure 3-10: Chromatogramme de l'échantillon contaminé - 70 -
Figure 3-11: Estimation quantitative de la contamination globale de surface d'un échantillon étuvé et contaminé - 70 -
Figure 3-12: Chromatogrammes de référence correspondant à la verrerie et au solvant - 71 -
Figure 3-13: Estimation quantitative de la contamination de surface d'un échantillon propre, étuvé et contaminé - 72 -
Figure 3-14: Spectre PM-IRRAS d'un susbtrat metallique contaminé - 73 -
Figure 3-15: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue après nettoyage - 75 -
Figure 3-16: Coupes topographiques de la surface d'un échantillon propre - 75 -
Figure 3-17: Répartition des hauteurs - 76 -
Figure 3-18: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue après contamination - 76 -
Figure 3-19: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue en présence de solvant en surface - 77 -
Figure 3-20: Images de topographie AFM de la silice nue après nettoyage (a et b) et après contamination (c et d) pour différentes rapports de l'amplitude de mesure sur l'amplitude libre - 78 -
Figure 3-21: Comparaison des courbes de force d'un échantillon propre et contaminé - 80 -
Figure 3-22: Images de topographie, d'amplitude et de phase de particules piégés dans la couche de contamination - 81 -
Figure 3-23: Mesure d'une particule sur un échantillon contaminé - diamètre :1 µm – hauteur 87 nm - 81 -
Figure 3-24: Image AFM topographique (a), répartition des hauteurs (b) et coupe topographique de surface (c) d'un substrat traité antireflet avant contamination - 82 -
Figure 3-25: Comparaison des dommages en face arrière d'un échantillon contaminé et propre - 84 -
Figure 3-26: Comparaison de la tenue au flux laser d'une zone propre et d'une zone contaminée d'un même échantillon - 85 -

Figure 3-27: 1ère campagne de test tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités _____ - 86 -
Figure 3-28: 2ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités _____ - 86 -
Figure 3-29: 3ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités _____ - 87 -
Figure 3-30: 4ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités _____ - 88 -
Figure 3-31: Image de topographie en AFM d'un échantillon de silice après contamination _____ - 90 -
Figure 3-32: Résultats des tests de tenue au flux laser sur un échantillon contaminé observé en AFM ____ - 90 -
Figure 3-33: Estimation quantitative de la contamination de surface d'un échantillon propre, étuvé et contaminé _____ - 91 -
Figure 3-34: Comparaison des courbes de tenue au flux laser sur des échantillons propre et contaminé mesurés en GC-MS _____ - 92 -
Figure 3-35: 1ère campagne de tenue au flux laser sur échantillons traités antireflet _____ - 93 -
Figure 3-36: 2ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons traités antireflet _____ - 93 -
Figure 3-37: Images AFM de la silice nue après contamination (a) et après irradiation (b) _____ - 94 -
Figure 3-38: Photo de la zone observée en AFM _____ - 94 -
Figure 3-39: Images AFM de la silice nue après irradiation _____ - 95 -
Figure 4-1: Démarche expérimentale pour l'étude des effets morphologiques de la contamination organique __ - 101 -
Figure 4-2: Programme du spin coater _____ - 102 -
Figure 4-3: Exemple de caractérisation de goutte obtenue avec le Lasertec 1LM21WD _____ - 103 -
Figure 4-4: Echantillon de silice nu, pollué par spin coating, irradié en rasterscan à 5 J/cm² avec les gouttes en face arrière _____ - 104 -
Figure 4-5:Caractérisation l'échantillon (goutte+dommage) en microscopie confocale après irradiation goutte en face arrière à 5J/cm² - (a) goutte à la surface de la silice (b) vue en coupe de l'échantillon _____ - 105 -
Figure 4-6: Exemple de mesure de profondeur de dommages en microscopie optique _____ - 105 -
Figure 4-7: Evolution de la profondeur des dommages en fonction du rayon des gouttes pour les cas face avant et face arrière _____ - 106 -
Figure 4-8: Propagation du faisceau pour les gouttes en face avant (a) et en face arrière (b) _____ - 106 -
Figure 4-9: Définition des notations _____ - 107 -
Figure 4-10: Evolution de la profondeur des dommages en fonction de la focale paraxiale des gouttes situées de face avant _____ - 107 -
Figure 4-11: Evolution de la profondeur des dommages en fonction de la focale paraxiale des gouttes situées de face arrière _____ - 108 -
Figure 4-12: Spectres Raman d'une goutte de DOP avant et après irradiation _____ - 109 -
Figure 4-13. Observation au microscope optique d'un dommage (a) vue de haut et (b) vue de profil _____ - 110 -
Figure 4-14. Spectres XPS d'une zone de silice vierge (a) et d'une zone endommagée en face avant (b) __ - 111 -
Figure 4-15: Observations AFM d'un substrat de silice avant et après pollution _____ - 113 -
Figure 4-16: Comparaison des tests de tenue au flux laser d'un échantillon de silice nu de référence et d'un échantillon contaminé au DOP _____ - 113 -
Figure 4-17: Procédure pour la modélisation de l'effet micro-lentille lié à la présence de gouttes _____ - 115 -
Figure 4-18. Comparaison du profil d'intensité calculé par MIRO et de celui correspondant à la résolution de l'équation d'approximation de Fresnel de la diffraction _____ - 118 -
Figure 4-19. Coupe suivant x à la profondeur 121,6µm du faisceau (encart en haut à droite) qui s'est propagé derrière une goutte en face avant de rayon 17,525µm, d'épaisseur 3,27µm et de focale paraxiale 150,6µm - 119 -
Figure 4-20: Diffusion du DOP dans la couche sol-gel _____ - 120 -
Figure 4-21: Evolution d'une goutte de DOP sur substrats de silice non-traités et traités sol-gel _____ - 120 -
Figure 5-1: Volume intercepté par le faisceau _____ - 126 -
Figure 5-2: Comparaison des tests de tenue au flux laser sur un échantillon contaminé avec et sans recouvrement du faisceau _____ - 129 -
Figure 5-3: Absorbance des molécules organiques identifiées comme contaminants de surface sur les optiques _ - 130 -
Figure 5-4: Cartographie d'absorption d'un échantillon propre (a) et contaminé (b) obtenu par déflexion photothermique avec un pas d'échantillonnage de 20 µm _____ - 133 -
Figure 5-5: Spectre d'absorption du butanal _____ - 134 -
Figure 5-6: Film de butanal déposé par spin coating _____ - 134 -
Figure 5-7 : Irradiation à différentes fluences d'un échantillon contaminé par un film de butanal en face avant - (a) 5 J/cm² (b) 11 J/cm² _____ - 135 -
Figure 5-8 : Irradiation à différentes fluences d'un échantillon contaminé par un film de butanal en face arrière - 136 -

Figure 5-9: Elévation de température en fonction de la fluence d'irradiation pour une impulsion en créneau de 2,5 ns- courbeverte $\sigma_i = 10^{-22}$ m², courbe rouge $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{2}$ m², courbe bleue $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{4}$ m² - 138 -
Figure 5-10: Schéma des défauts sous-surfaciques - 141 -
Figure 5-11: Schéma des différents types de fractures (a) latérales, (b) radiales, (c) coniques - 142 -
Figure 5-12: Chronologie d'apparition d'un cône hertzien - 143 -
Figure 5-13: Contact de Hertz sphère/plan - 144 -
Figure 5-14: Position du défaut de longueur c - 145 -
Figure 5-15: Probabilité de fracturation avec la pointe de 10 µm - 147 -
Figure 5-16: Probabilité de fracturation avec la pointe de 20 µm - 147 -
Figure 5-17: Photos des différents types d'indentations observées – (a) empreinte plastique – (b) et (c) fractures radiales – (d) et (e) fractures latérales (écailles) – (f), (g) et (h) fractures hertziennes - 148 -
Figure 5-18: Comparaison des images au microscope Nomarski (1 a et 2a) et des images de microscopie confocale (1b et 2b) dans le cas des indentations avec fractures hertziennes - 149 -
Figure 5-19: Schéma des indentations sphériques sur un échantillon de silice - photo d'une matrice d'indentations - 151 -
Figure 5-20: Protocole expérimental - 151 -
Figure 5-21: Comparaison des différents types d'empreintes pour les échantillons propre, étuvé et contaminé - 152 -
Figure 5-22: Comparaison des différents types d'empreintes pour les échantillons propres, étuvé et contaminé - 153 -
Figure 5-23: Exemple d'évolution des indentations après préparation des échantillons (étuvage ou contamination) - 153 -
Figure 5-24: Irradiation laser sur une matrice d'indentations - 154 -
Figure 5-25: Evènements possibles suite à l'irradiation laser –(a) dommage - (b) apparition d'écaille - (c)nettoyage de l'écaille – (d) apparition de fractures radiales - 154 -
Figure 5-26: Probabilité d'apparition d'une écaille sur des sites ayant une fracture hertzienne - 155 -
Figure 5-27: Probabilité d'apparition d'une écaille sur des sites ayant une fracture hertzienne et une fracture radiale - 155 -
Figure 5-28: Probabilité d'apparition d'une fracture radiale sur des sites ayant une fracture hertzienne - 156 -
Figure 5-29: Probabilité d'endommagement des sites fracturés - 156 -
Figure 5-30: Probabilité d'endommagement des sites fracturés ne présentant ni écailles, ni fractures radiales - 157 -
Figure 5-31: Image confocale en fluorescence d'une indentation avec fracture hertzienne - 159 -
Figure 5-32: Superposition des images confocale en réflexion (rouge) et en fluorescence (vert) d'une indentation avec fracture hertzienne - 160 -
Figure 5-33: Schéma du scénario d'endommagement laser en présence de contamination - 161 -
Figure 5-34: Particules piégées dans le film de contamination organique (imagerie AFM) – les particules sont entourées en noir - 161 -
Figure 5-35: Schéma du calcul numérique - 162 -
Figure 5-36: Flux d'énergie dans le cas d'un défaut hémisphérique suivant les axes xz (a) et yz (b) L'échelle de couleur correspond au facteur de surintensité – La graduation sur les axes x, y et z est en micromètres - 163 -
Figure 5-37: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut demi-sphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de la campagne n° 4 pour substrats non-traité du chapitre 3.2.4 - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles - 164 -
Figure 5-38: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut demi-sphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de la campagne n° 2 pour les substrats traités antireflet du chapitre 3.2.4 - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles - 164 -
Figure 5-39: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut hémisphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de fractures modèles contaminées ou non - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles - 165 -
Figure 5-40: Flux d'énergie dans le cas d'un défaut parabolique suivant les axes xz (a) et yz (b) - 166 -
Figure 5-41: Flux d'énergie dans l'air pour un défaut hémisphérique suivant les axes xz (a) et yz (b) - 166 -

Tableau 1-1: Définition des classes de propreté de la norme 14644-1 - 16 -
Tableau 2-1: Caractéristiques mécaniques et thermiques de la silice Heraeus et Corning - 37 -
Tableau 2-2: Programme de nettoyage des échantillons de silice - 38 -
Tableau 2-3: Programme de nettoyage n°2 des boites de transport et des matériaux utilisés pour la contamination - 38 -
Tableau 2-4: Caractéristiques techniques du microscope Leica DMLN dans les conditions d'utilisation - 43 -
Tableau 2-5: Caractéristiques techniques du Lasertec 1LM21WD dans les conditions d'utilisation - 45 -
Tableau 2-6: Caractéristiques techniques du Leica DMR TCS SP2 dans les conditions d'utilisation - 46 -
Tableau 3-1: Conditions de désorption thermique / chromatographique pour analyse TD-GC-MS - 60 -
Tableau 3-2: Composés organiques retrouvés sur la LIL classés par famille - 60 -
Tableau 3-3: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons - 69 -
Tableau 3-4: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons - 71 -
Tableau 3-5: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons - 91 -
Tableau 4-1: Caractérisation des gouttes avec le Lasertec 1LM21WD - 103 -
Tableau 4-2: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons - 112 -
Tableau 4-3: Résultats des analyses GC-MS - 112 -
Tableau 4-4. Dix premiers modes de Zernike - 117 -
Tableau 4-5: Evolution des gouttes sur un substrat traité antireflet sol-gel - 120 -
Tableau 5-1: Déplacement généré par la force pondéromotrice - 128 -
Tableau 5-2: Elévation en température pour les molécules analysées en GC-MS condensées sous forme de film - 131 -
Tableau 5-3: Elévation en température pour les molécules analysées en GC-MS condensées sous forme de gouttes - 132 -
Tableau 5-4: Comparaison des résultats de déflexion photothermique entre un échantillon propre et un échantillon contaminé - 133 -
Tableau 5-5: Elévation en température après irradiation du butanal à différentes fluences - 136 -
Tableau 5-6: Propriétés mécaniques des indenteurs - 146 -
Tableau 5-7: Propriétés mécaniques des indenteurs - 146 -
Tableau 5-8: Paramètres expérimentaux - 146 -

Introduction

La Direction des Applications Militaires (DAM) a pour mission de concevoir, fabriquer et assurer la maintenance de têtes nucléaires qu'elle met à disposition des armées. De plus, dans le cadre du programme simulation, elle doit garantir la fiabilité et la sécurité de ces armes sans recours aux essais nucléaires dont l'interdiction complète a été signée en 1996. L'objectif du programme Simulation est de modéliser les phénomènes physiques se déroulant au cours du fonctionnement d'une arme nucléaire en s'aidant d'outils de simulation numérique et d'une validation expérimentale. Le Laser MégaJoule (LMJ) implanté au CEA/CESTA, permettra de valider expérimentalement à la fois les modèles et les logiciels utilisés dans la simulation numérique. Le LMJ et son homologue américain, le National Ignition Facility (NIF) appartiennent à la famille des lasers de puissance. Ils ont pour but d'atteindre les conditions thermodynamiques de température et de densité rencontrées dans un engin nucléaire. La fusion des atomes de deutérium et de tritium dans une cible permettent de déclencher la réaction thermonucléaire. Suivant la méthode de fusion par confinement inertiel, les 240 faisceaux laser du LMJ ont été dimensionnés pour apporter à la cible une énergie de 1,8 MégaJoules nécessaires à l'amorçage de la réaction. Un prototype du LMJ appelé Ligne d'Intégration Laser (LIL) est en fonctionnement depuis 2001, il a pour but de valider les choix technologiques du futur LMJ et constitue notre environnement de travail. Il est composé de huit faisceaux, soit une chaîne laser alors que le LMJ en dispose de 30. Après un quadruple passage à travers des plaques de verre dopée Néodyme pompé par flash, chaque faisceau laser est amplifié à 1053 nm. Puis, ils subissent une conversion de fréquence à la longueur d'onde de 351 nm. Les fluences (énergie par unité de surface) maximales atteignent 25 J/cm² à 1053 nm et 14 J/cm² à 351 nm pour une durée d'impulsion de 3 ns. Des composants optiques dit de grandes dimensions sont utilisés sur ces installations de puissance afin de répartir l'énergie et d'éviter leur dégradation prématurée ou endommagement laser.

Cependant, l'endommagement laser des optiques qui est une modification irréversible des composants optiques, constitue à l'heure actuelle, un véritable verrou technologique. Les dommages apparaissent sous forme de cratères ou de filaments ; ils diminuent considérablement la durée de vie des optiques et perturbent la propagation du faisceau, ce qui contraint à remplacer les composants optiques. Le congrès « Laser Induced Damage in Optical Component » qui se déroule à Boulder (Colorado – USA) illustre l'importance accordée à cette thématique. Dans le cadre de l'installation LIL/LMJ, les optiques en silice irradiées à 351 nm sont tout particulièrement concernées par ce problème. Des initiateurs potentiels de l'endommagement, intrinsèques aux composants optiques ont été identifiés et sont encore étudiés. Ils dépendent du type de composants et se situent dans le volume et surface ou en sub-surface de l'optique. Des initiateurs extrinsèques sont également suspectés. Il s'agit alors d'éléments issus de sources extérieurs au composant, c'est-à-dire dans

l'environnement de ce dernier. La pollution particulaire et la contamination moléculaire en font partie. Au cours de sa thèse Palmier a étudié l'impact de la contamination particulaire[1]. L'auteur montre que indépendamment des paramètres du laser, l'irradiation induit le déplacement, la rotation ou l'élimination des particules. L'étude spécifique des particules métalliques montre que l'élimination à l'état liquide ou vapeur du métal dépend de la longueur d'onde et la durée d'impulsion du laser. Ces irradiations créent des modifications de type excavation ou densification de la silice. En outre, Mainguy[2] a mis en évidence l'influence d'une particule sur la propagation du faisceau. Il montre que des particules en face avant génèrent des surintensités par diffraction en face arrière. Ces conclusions sont que les diamètres dangereux sont supérieurs à la centaine de microns et que les particules diélectriques sont les plus critiques à cause d'un effet micro-lentille. Suite à ces études, le problème de la contamination moléculaire a été examiné. La contamination chimique a été très souvent suspectée aussi bien sur les chaînes laser qu'au cours des études associées. De nombreux travaux dans les domaines de la microélectronique ou du spatial ont montré que la contamination organique aéroportée était responsable d'une dégradation prématurée. Il s'agissait de pertes de performances optiques ou d'endommagement laser dans des conditions d'irradiation multicoup, c'est-à-dire des cadences de tirs élevées. Les molécules incriminées étaient des aromatiques, des siloxanes et des phtalates pour des fluences d'irradiation inférieure à 1 J/cm².

Cette thèse vise à connaître et expliquer l'impact de la contamination moléculaire sur l'endommagement laser des optiques en silice nues et traités antireflet par procédé sol-gel. Les conditions d'irradiation laser sont celles de la chaîne laser de puissance ; à savoir des fluences supérieures à 10 J/cm², une longueur d'onde de 351 nm et une durée d'impulsion de 3 ns pour une irradiation monocoup de l'ordre de 1 tir/jour. Dans ces conditions particulières, les mécanismes d'endommagement généralement admis dans les conditions de fonctionnement en multicoup devraient être différents. Le retour d'expérience et la bibliographie ont permis de classer les environnements de la chaîne laser et du stockage comme potentiellement dangereux. Des prélèvements moléculaires, l'analyse du dégazage des matériaux, et l'identification de la contamination condensée sur les surfaces des optiques présents dans ces environnements ont permis de se focaliser sur certains composés. Des expériences de contamination volontaire ont alors été menées afin d'étudier l'impact sur la tenue au flux laser. Pour expliquer les mécanismes d'endommagement laser, différentes hypothèses ont alors été avancées.

Ce mémoire de thèse est organisé comme suit. Le chapitre 1 est consacré à la présentation du contexte de l'étude à savoir le fonctionnement du Laser MégaJoule et de la Ligne d'Intégration Laser. Nous présentons ensuite une étude bibliographique d'une part sur les

[1] Thèse Stéphanie Palmier, "Etude de la pollution particulaire d'une chaîne laser de puissance », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007

[2] S. Mainguy, I. Tovena-Pecault, B. Le Garrec, "Propagation of LIL/LMJ beam under the interaction with contamination particules", vol. 5991, 59910G, 2005

mécanismes d'endommagement laser et d'autre part sur l'impact de la contamination chimique dans le domaine des lasers. Le chapitre 2 décrit les méthodes et les moyens expérimentaux. Il présente la préparation des échantillons à savoir le nettoyage et le traitement antireflet, les techniques de contamination, les analyses chimiques et morphologiques de surface, et enfin les tests de tenue au flux laser. Les environnements identifiées à risque, que sont la chaîne laser et l'environnement de stockage, sont analysés au chapitre 3 au travers de prélèvements moléculaires et de tests de tenue au flux laser. Etant donné que le polypropylène a suscité notre attention, le cas particulier d'une contamination en phase gazeuse est mis en application pour le polypropylène PPDWST. Les résultats de cette étude nous ont amené à nous intéresser, dans le chapitre 4, à l'effet du dioctylphtalate déposé par voie liquide sur la silice. Cependant, le cas précis d'une contamination en phase liquide n'explique pas la dégradation de la tenue au flux observée sur les optiques exposées aux environnements critiques. Le dernier chapitre examine donc d'autres hypothèses de mécanisme d'endommagement laser de ces échantillons.

1 Présentation du sujet et étude bibliographique de l'endommagement sous flux laser

1.1 Le Laser MégaJoule et la Ligne d'Intégration Laser _____ - 13 -
1.1.1 Principe de fonctionnement du Laser MégaJoule et de la Ligne d'Intégration Laser _____ - 13 -
1.1.2 Les composants optiques en silice _____ - 15 -

1.2 Spécifications de propreté sur la LIL, prototype du LMJ _____ - 16 -
1.2.1 Propreté volumique _____ - 16 -
1.2.2 Propreté surfacique _____ - 17 -

1.3 Les mécanismes d'endommagement laser _____ - 17 -
1.3.1 L'endommagement laser _____ - 17 -
1.3.2 Les principaux mécanismes d'endommagement laser des matériaux diélectriques en régime nanoseconde _____ - 18 -
- Les inclusions métalliques _____ - 19 -
- Les défauts structuraux _____ - 20 -
- Inhomogénéités, rayures, fractures _____ - 20 -
- Cas de la silice en régime nanoseconde _____ - 20 -

1.4 Etude bibliographique de l'impact de la contamination chimique dans le domaine des lasers - 22 -
1.4.1 La contamination particulaire _____ - 23 -
1.4.2 Pertes des performances optiques _____ - 23 -
1.4.3 Dégradation de la tenue au flux laser en multicoup _____ - 26 -
1.4.4 Dégradation de la tenue au flux laser en monocoup _____ - 28 -
1.4.5 Exemple de dégradation de la tenue au flux laser observé sur la LIL _____ - 30 -

Deux projets laser de puissance sont actuellement en cours de développement. Il s'agit du le Laser MégaJoule (LMJ) en France ou le National Ignition Facility (NIF) aux Etats-Unis. Ces installations laser de puissance ont pour but de reproduire en laboratoire les conditions physiques conduisant à la fusion thermonucléaire. Dans ce chapitre, nous présentons quelques notions utiles à la compréhension du fonctionnement d'une installation laser de puissance et plus particulièrement celui du LMJ et de son prototype la Ligne d'Intégration Laser (LIL) qui constitue notre environnement d'étude. Pour ces projets hors normes, de nombreux composants optiques de différents types sont nécessaires. Nous insisterons sur les composants en silice, matériau de notre étude.

Au vu des très grandes densités d'énergie mises en jeu, les performances des composants peuvent se dégrader. En effet, le passage d'un faisceau laser intense peut provoquer une dégradation prématurée des composants optiques ; nous parlons alors d'endommagement laser ou de dégradation de la tenue au flux laser. Il s'agit d'une modification irréversible du matériau qui diminue considérablement la durée de vie de l'optique. Cet endommagement dépend entre autre du procédé de fabrication du composant. Nous présenterons donc succinctement, l'état d'avancement des connaissances sur les mécanismes d'endommagement laser pour les composants en silice étudiés dans le cadre de cette thèse.

Cependant, suite au retour d'expérience de la LIL, la question du rôle de la contamination chimique sur l'endommagement laser des composants optiques a également été soulevée. Les études dans ce domaine pour la problématique des lasers de puissance sont très peu nombreuses. Ainsi, nous avons complété nos recherches bibliographiques avec les études sur les problèmes de dégradation des performances optiques dans les domaines de la microlithographie et du spatial. Ces travaux mettent en évidence une dégradation des propriétés optiques des composants telles que des baisses de transmission ou de réflexion, et des dégradations de la tenue au flux laser. La dernière partie de ce chapitre résume cette étude bibliographique.

1.1 Le Laser MégaJoule et la Ligne d'Intégration Laser

1.1.1 Principe de fonctionnement du Laser MégaJoule[3] et de la Ligne d'Intégration Laser[4]

Les lasers de puissance permettent de recréer les conditions thermodynamiques (température et densité) rencontrées au sein des armes thermonucléaires. Il s'agit d'amorcer une réaction de fusion de deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium. Pour déclencher la fusion thermonucléaire, des températures de plusieurs millions de degrés et des pressions de plusieurs dizaines de millions de bars doivent être atteintes à l'intérieur de la capsule contenant le mélange de deutérium-tritium. Etant donné que les faisceaux laser présentent l'avantage de pouvoir transporter sans dissipation et sans déformation une très grande densité d'énergie et qu'ils peuvent, de plus, être guidés afin d'être focalisés sur des cibles millimétriques, ils sont employés pour le chauffage de la paroi externe de la cible. Deux modes de dépôt de cette énergie se distinguent:

- L'attaque directe au cours de laquelle les faisceaux laser doivent venir éclairer uniformément la micro-cible pour permettre son implosion
- L'attaque indirecte qui consiste à irradier, avec les faisceaux laser, la paroi interne de la capsule. Lors de l'interaction laser-matière, la lumière laser incidente est convertie en un rayonnement X qui entraîne la détente de la matière et implose la capsule. L'utilisation du rayonnement X en cavité permet d'obtenir plus facilement une bonne uniformité d'éclairement du microballon, au détriment du rendement global.

Les contraintes sur la quantité et la qualité des faisceaux laser sont ainsi notablement réduites dans le cas de l'attaque indirecte par rapport à la voie par attaque directe ; c'est la raison pour laquelle l'attaque indirecte a été choisie pour le Laser MégaJoule (LMJ).

Ainsi, le LMJ sera constitué de trente chaînes laser constituées chacune de huit faisceaux soit 240 faisceaux laser qui devront déposer sur la cible une énergie totale de 1,8 MégaJoules. Pour obtenir des impulsions aussi énergétiques, une impulsion lumineuse ayant une énergie de l'ordre du joule en sortie du pilote est crée puis elle est amplifiée progressivement jusqu'au niveau souhaité. Chaque chaîne laser comprend quatre sous-ensembles qui sont : le pilote, la Section Amplificatrice (SA), le transport et la Section de Conversion de fréquence, de Focalisation (SCF) et la chambre d'expérience. La figure 1-1 décrit le schéma de propagation d'un faisceau laser du LIL à travers ces différents sous-ensembles.

Le rôle de chacun des sous-ensembles est décrit ci-après :

- Le pilote crée l'impulsion laser, la met en forme spatialement et temporellement, lui génère son spectre et permet la synchronisation de tous les faisceaux sur la cible. En effet, la source génère une impulsion à 1053 nm (1 ω) avec une énergie de

[3] M. L. André, "Status of the LMJ project," Proc. of SPIE, vol. 3047, p. 38, 1996
[4] N. A. Fleurot, A. Adolf, M. Andre, J. L. Bruneau, C. Cavailler, M. Novaro, P. Philippe, F. Kovacs, B. Le Garrec, J. M. Di Nicola, and J. P. Leidinger, "The Ligne d'Integration Laser (LIL): construction status and first 1-w light early results,"Proc. of SPIE, vol. 4948, p. 418, 2003

l'ordre du nanojoule et une durée d'impulsion de 20 ns. Le faisceau en sortie de source est ensuite amplifié grâce à des Modules Pré-Amplificateur (MPA). Ces derniers en intégrant un amplificateur régénératif et un amplificateur quatre passages portent l'énergie de la source du nanojoule au joule. Ils permettent aussi la mise en forme spatiale de l'intensité dans une section carrée de 40 x 40 mm de coté.

- La Section Amplificatrice permet l'amplification de l'énergie des faisceaux laser jusqu'à un niveau de 15 à 20 kJ grâce à un quadruple passage de chaque faisceaux à travers 18 plaques de verres dopé Néodyme pompées par flashes. Chaque chaîne amplificatrice comprend deux modules amplificateurs et deux filtrages spatiaux par ensemble de huit faisceaux. Trente chaînes amplificatrices sont donc nécessaires pour constituer l'ensemble des 240 faisceaux du LMJ. Le faisceau gagnant en énergie, sa taille est agrandie pour ne pas casser les composants traversés par le faisceau. Dans la chaîne amplificatrice, il atteint la taille d'un carré de 40 cm de coté. A la sortie de la section amplificatrice, l'énergie laser totale est donc d'environ 4 à 4,5 mégajoules, à 1 ω.

- La zone de transport conduit les faisceaux dans le SCF grâce à un jeu de six miroirs. Au cours du transport les 30 groupes de huit faisceaux sont scindés en deux pour former 60 groupes de quatre faisceaux. Dans le SCF, ils sont ensuite convertis à 351 nm (3 ω) en traversant deux cristaux de KDP (dihydrogéno phosphate de potassium). Après la conversion de fréquence, le faisceau a les caractéristiques suivantes : une longueur d'onde de 351 nm, une durée d'impulsion de 3 ns et une fluence de l'ordre de 10 à 14 J/cm².

- Les faisceaux sont focalisés en une tache d'un diamètre inférieur à 0,6 mm au centre de la chambre d'expérience sous vide qui abrite la cible et supporte de nombreux instruments de diagnostics permettant de mesurer les caractéristiques des plasmas obtenus au cours des tirs (spectres, neutrons, températures, densités etc.).

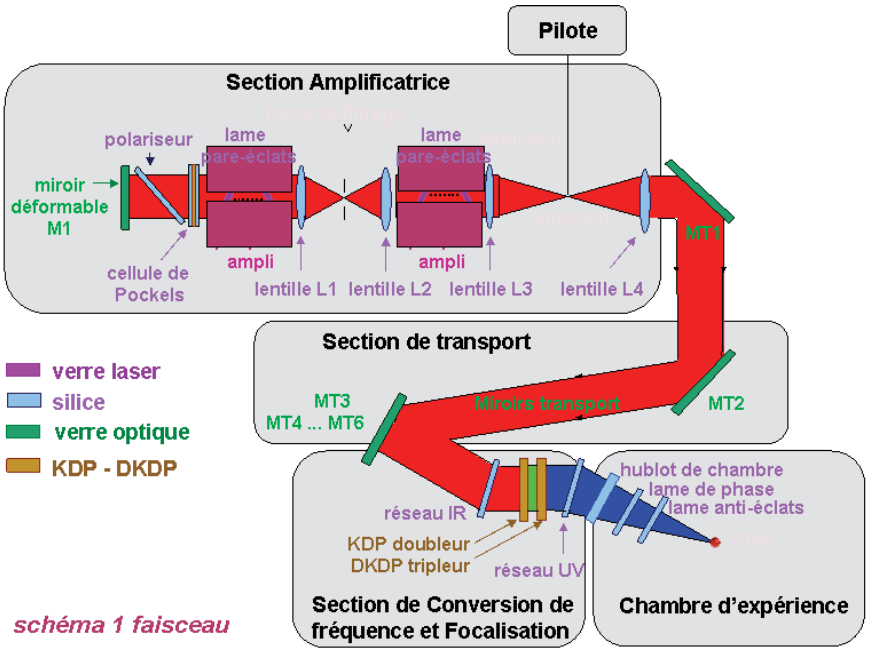


Figure 1-1: Schéma de propagation d'un faisceau laser sur le LIL

La Ligne d'Intégration Laser (LIL) est une installation prototype à échelle 1 d'une des trente chaînes du LMJ. Elle permet de valider les choix technologiques et d'identifier les points faibles du projet LMJ. La LIL, et plus particulièrement la Section de Conversion de fréquence et de Focalisation constituera notre environnement d'étude pour cette thèse. Une attention toute particulière est portée sur le SCF car c'est la zone de conversion de fréquence à 351 nm, longueur d'onde qui est la plus susceptible d'entrer en interaction avec la matière organique par absorption UV.

1.1.2 Les composants optiques en silice

Chacun des sous-ensembles du LMJ ou de la LIL présenté précédemment à l'exception du pilote, sont constitués de différents composants optiques de section carrée et de grande dimension. Il s'agit des plaques amplificatrices, des lentilles, des hublots, des cristaux, des miroirs, des réseaux, des lames anti-éclat et des lames de phase représentés sur la figure 1-1.

Les optiques en silice présentent sur la chaîne laser représentés figure 1-1 sont :

- ✓ Dans l'infra-rouge : les lentilles L1, L2, L3, L4, le polariseur, la lame de phase et le réseau IR
- ✓ Dans l'ultra-violet : le réseau UV, le hublot de chambre et la lame anti-éclat

Ils sont en verre de silice fondue. Le choix de la matière est primordial pour réaliser des composants optiques qui ont une haute tenue au flux. La matière doit être homogène, sans bulles, ni inclusions.

Les composants en silice sont revêtus d'un traitement antireflet déposé par voie sol-gel comme 95% des composants optiques du futur LMJ. Le dépôt antireflet est une monocouche d'épaisseur submicronique et est constituée de colloïdes de SiO_2. La rugosité de surface est de l'ordre de 3 nm. La porosité du film de silice colloïdale est de 55%.

Dans le cadre de cette thèse, notre étude s'est focalisée sur la silice nue ou traité antireflet au vu du grand nombre de tels composants sur le LMJ et des problèmes d'endommagement laser rencontrés avec ces composants. Ceci sera détaillé dans les chapitres suivants.

1.2 Spécifications de propreté sur la LIL, prototype du LMJ

La maîtrise de la propreté sur les installations laser de puissance s'est révélée indispensable grâce aux programmes de recherche dédiés et au retour d'expérience acquis. Ainsi, la conception, la réalisation et l'exploitation des lasers de puissance doivent répondre à des spécifications de propreté particulaire et moléculaire. Elles concernent l'environnement (propreté volumique) et les surfaces des optiques (propreté surfacique).

1.2.1 Propreté volumique

Une salle propre est un environnement dans lequel la concentration de particules en suspension dans l'air est maitrisée et la température, l'humidité et la pression sont contrôlées. La norme 14644-1[5] définit les niveaux de propreté des différentes salles propres des installations LIL ou LMJ. Cette norme définit les classes de propreté indiquées dans le tableau 1-1. En fonction du niveau de propreté, la concentration maximale de particules en suspension dans l'air de dimensions comprises 0,1 et 5 µm est donnée par la norme.

Classe	Concentration maximales admissibles (particules / m³ d'air) en particules de taille égale ou supérieur à celle donnée ci-dessous					
Tailles particule	0,1 µm	0,2 µm	0,3 µm	0,5 µm	1 µm	5 µm
ISO 1	10	2				
ISO 2	100	24	10	4		
ISO 3	1 000	237	102	35	8	
ISO 4	10 000	2 370	1 020	352	83	
ISO 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO 7				352 000	83 200	2 930
ISO 8				3 520 000	832 000	29 300
ISO 9				35 200 000	8 320 000	293 000

Tableau 1-1: Définition des classes de propreté de la norme 14644-1

Les besoins de propreté sont liés au type de fonctionnement des optiques[6]. Par exemple le MPA, la zone de transport et le SCF sont des environnements ISO 7.

Il n'y a pas de spécification en matière de propreté moléculaire dans l'environnement des optiques. Cependant, le choix des matériaux dans l'environnement des optiques permet, par

[5] Norme NF EN ISO 14 644 -1 Salles propres et environnements maitrisés apparentés
[6] I. Tovena-Pecault, Guide de l'ultra propreté, "Les lasers de puissance du CESTA contre particules et molecules", 2008

précaution, de limiter les sources de dégazage. Ainsi, la perte de masse totale (Total Mass Loss), la masse recondensée (Collected Volatile Condensable Material) sont quantifiées et la nature des composés relargués identifiée. Les critères d'acceptation sont une TML après un dégazage à 125°C et 10^{-3} mbar inférieur à 1% et une CVCM inférieur à 0,1%. La nature chimique du dégazage est également une information importante dans la validation du choix d'un matériau par rapport à un autre[7]. Les éléments sous test sont des peintures et des enduits par exemple.

Il existe également des procédures de mise en condition préalable de certains matériaux comme les joints par exemple, de même que le choix des produits de nettoyage pour l'ensemble des pièces mécaniques.

1.2.2 Propreté surfacique

Le standard américain IEST-STD 1246D[8] est utilisé pour qualifier l'état initial de propreté de surface des composants optiques au moment de l'intégration sur chaîne. Cette norme définit des niveaux de propreté correspondant à une densité maximale de particules de taille donnée sur une surface de 0,1 m². Le niveau de propreté nécessaire est défini pour chaque type d'optique. Aucune particule de taille supérieure à 100 µm n'est admise sur une optique du SCF par exemple[6]. La présence de particule de plusieurs centaines de microns s'explique par le fonctionnement des équipements, à leur vieillissement, et aux opérations de montage et de maintenance.

Concernant la contamination moléculaire surfacique, une évaluation de la contamination de la surface est faite, à l'issue du nettoyage, par mesure d'extraits secs recueillis sur des échantillons représentatifs des pièces nettoyées selon des procédures décrites dans l'ASTM E 1235. Les dépôts résiduels après lavage des surfaces doivent être de l'ordre de 10^{-7} g/cm² selon les exigences du niveau A/10 de la norme IEST-STD-CC1246D[8].

1.3 Les mécanismes d'endommagement laser

Le problème de l'endommagement laser constitue depuis de nombreuses années une des principales limites au développement et à l'utilisation des lasers de puissance. Les mécanismes d'endommagement laser sont des phénomènes mal compris en dépit des études menées depuis plus de trente ans par la communauté internationale. Dans ce chapitre, nous définissons l'endommagement laser et en décrivons les principaux mécanismes.

1.3.1 L'endommagement laser

L'endommagement laser est défini comme une modification permanente et irréversible de la matière induite par une irradiation laser. Il s'agit d'une détérioration physique du composant comme le montrent les photos de la figure 1-2 représentant des dommages sur des substrats de silice.

[7] L. Pepin, D. Lopez, I. Tovena, "Qualification des matériaux organiques du LMJ par dégazage contrôlé et analyse chimique des molécules dégazées", Contamin'expert - Propreté physique et chimique des surfaces et des liquides, 2009

[8] Norme IEST-STD-CC1246D Product Cleaning Levels and Contamination Program

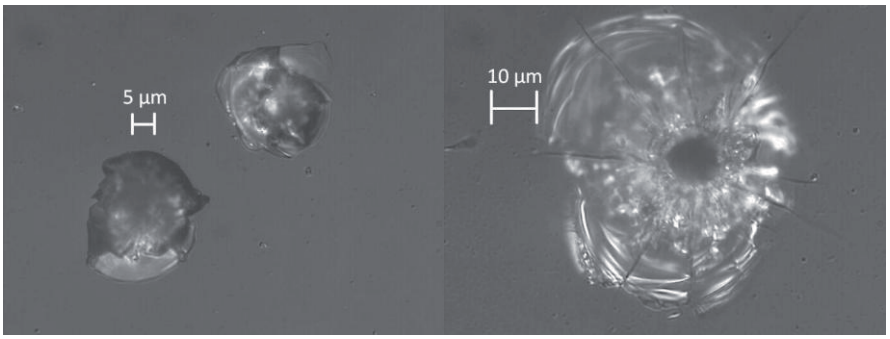


Figure 1-2: Exemples d'endommagement laser sur des échantillons de silice

La tenue au flux laser est un terme générique qui décrit une mesure statistique qui permet de déterminer un seuil ou une densité d'endommagement laser par exemple. Le seuil d'endommagement laser est la valeur limite de densité d'énergie ou de puissance à partir de laquelle l'endommagement est atteint. La densité de dommages décrit un nombre de dommages par unité de surface pour une fluence donnée (la fluence étant une énergie par unité de surface en J/cm^2).

Pour évaluer la tenue au flux laser des composants, il existe des bancs laser de test de tenue au flux laser et différentes procédures de tests. Ceux utilisés dans le cadre de cette thèse seront décrits dans le prochain chapitre.

1.3.2 Les principaux mécanismes d'endommagement laser des matériaux diélectriques en régime nanoseconde

Les mécanismes mis en jeu dans l'endommagement laser dépendent non seulement du matériau irradié mais aussi de nombreux paramètres liés au laser que sont par exemple, la longueur d'onde, l'intensité, la durée d'impulsion, le nombre et la fréquence des tirs. Dans ce chapitre, nous traitons du cas de l'endommagement laser en régime nanoseconde. Le cas général de l'endommagement des matériaux diélectriques est analysé tout d'abord, puis nous présentons le cas de l'endommagement de la silice en particulier.

Pour qu'il y ait endommagement laser, différentes phases sont nécessaires :

1. la phase d'amorçage : il s'agit de l'interaction photon-électron c'est-à-dire de l'absorption de l'énergie incidente par les électrons de valence ou des électrons associés à des défauts dans la bande interdite. Cette phase est très sensible au gap du matériau et à la fréquence d'irradiation. Il peut s'agit d'absorption multiphotonique, et dans ce cas elle dépend de l'intensité.
2. la phase de chauffage : la densité d'électrons est suffisante pour conduire à la création d'un plasma électronique. L'indice optique de ce plasma est différent de celui du matériau. S'il y a variation locale de l'indice, la propagation du faisceau en est affectée et des surintensités peuvent être créées. Par ailleurs, le plasma peut irradier le matériau à des longueurs d'onde différentes de celle du laser et provoquer l'échauffement ou l'ionisation du matériau environnant, ou encore conduire à la formation de

défauts électroniques ou de centres colorés qui vont augmenter l'absorption. Cette phase est sensible à la fréquence, à la fluence et à l'intensité

3. la phase de destruction : Le « dépôt » de toute l'énergie absorbée par les électrons dans le réseau cristallin conduit à la destruction thermique du matériau. Ceci correspond à la fusion ou la vaporisation rapide du matériau. Il s'ensuit des transformations mécaniques; l'onde de pression du plasma crée l'endommagement de grande dimension autour de la zone irradiée.

Dans le cas d'un matériau parfait c'est-à-dire exempt de tous défauts structuraux ou liés aux procédés de fabrication. Il est admis que l'endommagement laser en régime nanoseconde est dû au claquage diélectrique qui se produit si le champ électrique incident est supérieur à la valeur seuil du matériau. Etant donné que les seuils d'endommagement laser mesurés expérimentalement sont différents des seuils attendus, la communauté scientifique internationale admet à l'heure actuelle que la présence de défauts dits précurseurs initie l'endommagement laser. Voici quelques exemples.

- ***Les inclusions métalliques***

Les défauts absorbants peuvent être des inclusions ayant un fort coefficient d'absorption (métalliques par exemple) situés dans le volume du substrat. L'élévation locale et brutale de la température dans l'inclusion est transmise au matériau environnant par conduction thermique et peut causer une rupture thermomécanique. Hopper[9] fut l'un des premiers à étudier les élévations en température d'inclusions métalliques dans un verre laser soumis à une impulsion laser nanoseconde. Il montre que les élévations en température peuvent atteindre 10000°K pour des impulsions de 20 J/cm² et de durée 30 ns. Afin d'étudier ces phénomènes, des défauts modèles ont été implantés dans des composants optiques pour simuler la présence de défauts absorbants. Des travaux récents ont utilisé des inclusions d'or de quelques nanomètres pour simuler la présence de défauts absorbants dans les composants optiques. Papernov[10] introduit des nanoparticules d'or de tailles comprises entre 2 et 19 nm dans des films minces de SiO_2 et observe une diminution significative des seuils d'endommagement laser à 351 nm proportionnelle à la taille des particules. Il démontre par des simulations numériques que l'énergie absorbée par la particule d'or et provoquant sa vaporisation, est ensuite transmise à la matrice environnante. Il note également que la probabilité de formation du dommage et la taille de celui-ci, dépendent des défauts dans le proche environnement de la particule. Natoli[11] confirme ses travaux et fit la même étude à 1064 nm. A cette longueur d'onde, le dommage apparait à des fluences plus élevées. En couplant des observations photothermiques, au Nomarski, en microscopie à force atomique et des calculs numériques, il met en évidence deux étapes distinctes dans le processus d'endommagement : la vaporisation de la particule

[9] R.W. Hopper, D.R. Uhlmann, "Mechanism of inclusion damage in laser glass", Journal of Applied Physic, vol. 41, p. 4023, 1970

[10] S. Papernov, A.W. Schmid, "Correlation between embedded single gold nanoparticles in SiO2 thin film and nanoscale crater formation induced by pulse laser interaction", Journal of Applied Physics, vol.92, p.5720, 2002

[11] J.Y Natoli, L. Gallais, B. Bertussi, "Localized pulsed laser interaction with submicronic particles embedded in silica: a method for investigating laser damage initiation", Optics Express, vol. 11, p. 824, 2003

d'or qui induit ensuite des contraintes dans la silice. Enfin, Bonneau[12] complète ces travaux. Grâce à une série d'expériences faites avec un spectromètre de masse à temps de vol, il met en évidence une pré-phase d'endommagement à faibles fluences.

➢ ***Les défauts structuraux***

De plus, notons l'existence de défauts structuraux absorbants induits sous flux laser. En effet, Skuja[13] a recensé les domaines spectraux dans lesquels il y a un pic d'absorption des défauts structuraux de la silice, dont les centres colorés. Ces défauts peuvent absorber un rayonnement laser incident, et contribuer à l'endommagement laser. Certains de ces défauts peuvent être créés par irradiation laser mais le plus souvent ils ne sont pas stables à température ambiante et ont des durées de vie de quelques millisecondes.

➢ ***Inhomogénéités, rayures, fractures***

La présence de rayures, de fractures, en surface ou de bulles d'air, en volume, qui apparaissent au cours des étapes de fabrication des composants optiques, peuvent être à l'origine d'une surintensification importante du champ incident. Une augmentation locale du champ électrique incident permet d'initier un processus d'endommagement. Cette étude a été initiée par Bloembergen[14]. Il montre que suivant la géométrie du défaut et la constante diélectrique du matériau, les élévations locales d'un facteur 2 de l'intensité du champ électrique à proximité du défaut, abaissent le seuil d'endommagement laser.

➢ ***Cas de la silice en régime nanoseconde***

Dans le cas d'un matériau parfait, c'est-à-dire exempt de tous défauts physiques ou chimiques, intrinsèques ou extrinsèques, l'endommagement laser apparait lorsque la valeur de l'intensité dépasse une valeur seuil propre au matériau. Par exemple, dans le cas de la silice, la bande interdite étant de 9 eV, une absorption à trois photons est nécessaire, comme le montre le schéma de la figure 1-3.

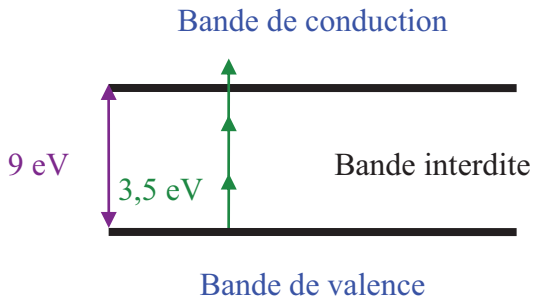


Figure 1-3: Absorption à trois photons dans la silice

[12] F. Bonneau, P. Combis, J.L. Rullier, "Study of UV laser interaction with gold nano-particles embedded in silica", Applied Physic B, vol. 75, p.803, 2002
[13] L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, "Laser-induced color center in silica", Applied Physic Letter, vol. 52, p. 857, 1988
[14] N. Bloembergen, "Roles of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surface of transparent dielectric", Applied Optics, vol. 12, p. 661, 1973

En utilisant un modèle de Drude pour définir la conductivité électrique de la silice sans défauts, Rubenchik[15] montre que pour conduire à l'endommagement, l'énergie minimale à apporter est de l'ordre de l'énergie d'ionisation des atomes. Les auteurs montrent que lorsque la densité d'électrons libres atteint la densité critique plasma qui est de l'ordre de $10^{21}/cm^3$, le matériau est à son seuil d'endommagement. Dans le cas d'une irradiation à 355 nm, le seuil d'endommagement du matériau se situe autour de 450 J/cm² pour une impulsion de 3 ns. Dans ces conditions, l'endommagement apparaît quelque soit l'endroit de la pièce de silice. Or les seuils d'endommagement laser mesurés expérimentalement sont bien inférieurs à ceux prévus par la théorie, et il n'est pas possible de prévoir où le dommage va apparaître.

Dans le cas de la silice, les défauts précurseurs identifiés sont les rayures et les fractures. Dans des travaux[16] récents, des corrélations ont été faites entre des rayures de polissage à la surface des substrats et l'endommagement laser de la silice à 355 nm. Les rayures en face arrière ont plus d'impact sur la tenue au flux que celles en face avant et d'autant plus que les rayures sont étroites. On pense maintenant que ces rayures sont probablement associées à des micro-fractures. Ainsi, l'une des raisons invoquées pour expliquer la baisse de tenue au flux est l'augmentation du champ électrique au voisinage des rayures. La présence de contaminants dans les rayures et l'affaiblissement du matériau à cause de l'existence de défauts mécaniques sont également suspectés. De même, Génin[17] a calculé numériquement des profils d'intensité à proximité de fractures sous-surfaciques débouchantes de géométrie plane et conique. Alors que le facteur d'amplification de l'intensité du champ est au maximum de 10 pour les fractures planes, il est beaucoup plus important pour les fractures coniques. Cette augmentation est due aux interférences du faisceau incident avec le faisceau réfléchi par ces fractures. Elle dépend de la géométrie et de la forme de la fracture et est beaucoup plus importante quand les fractures sont en face arrière. Par ailleurs, Josse[18] a étudié l'évolution de défauts mécaniques sur des échantillons de silice sous irradiation laser à 355 nm. Il réalise des indentations calibrées et les observe avant et après irradiation. Les indentations ayant des fractures visibles s'endommagent sous flux laser. Dans certains cas, il met en évidence un effet de conditionnement. Enfin, sur le thème des micro-fractures sous-surfaciques, un scénario d'endommagement complet de l'absorption des premiers photons jusqu'aux modifications thermo-mécaniques du matériau a été modélisé par Bercegol[19]. Il montre que les parois d'une fracture peuvent être le siège d'états quantiques de surface. Les auteurs font l'hypothèse que ces états quantiques peuvent rendre possibles les transitions

[15] A.M. Rubenchik, M.D. Feit, "Initiation, growth and mitigation of UV laser induced damage in fused silica", Proc. of SPIE , vol. 4679 p. 77, 2002
[16] A. Salleo, F.Y. Genin, J.Yoshiyama, "Laser induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches", Proc. of SPIE, vol. 3244, p. 341, 1998
[17] F. Y. Genin, A. Salleo, T. V. Pistor, "Role of light intensification by cracks in optical breakdown of surfaces", JOSA, A, vol. 18, p. 2607, 2001
[18] M.A. Josse, H. Bercegol, R. Courchinoux, T. Donval, L. Lamaignère, B. Pussacq, J. L. Rullier, "Study of the evolution of mechanical defects on silica samples under laser irradiation, Proc. of SPIE, vol. 6403, 64030E-1, 2006
[19] H. Bercegol, P. Grua, D. Hébert, J. P. Morreeuw, "Progress in the understanding of fracture related damage of fused silica", Proc. of SPIE, vol.6720, p.1, 2007

électroniques à un seul photon dans la bande de conduction. L'absorption associée à ces états quantiques conduit à la création d'un plasma de surface qui va modifier les indices des différents milieux et induire des surintensités de l'onde laser dépendant de la largeur de la fracture, de son inclinaison et de la polarisation de l'onde. L'absorption induite peut provoquer une élévation de température au-delà d'une valeur critique de l'ordre de 3000 K pour laquelle le matériau devient très absorbant (10^{-7} m^{-1}). Lorsque la silice est portée à haute température, l'énergie déposée par l'onde laser se traduit par l'apparition d'un champ de pression élevé qui peut étendre les fractures ou comprimer la silice.

L'endommagement laser résulte d'une combinaison complexe de ces différents mécanismes. De plus, la compréhension et la maitrise des mécanismes de l'endommagement laser dans les matériaux sont fortement liées à la connaissance de la composition, de la concentration, et de la localisation des défauts précurseurs. Ces données ne sont pas bien connues des industriels et difficiles à mesurer, ce qui explique la difficulté de compréhension de l'endommagement laser.

1.4 Etude bibliographique de l'impact de la contamination chimique dans le domaine des lasers

De nombreux secteurs industriels sont affectés par des problèmes de contamination. Il s'agit du spatial, de la microélectronique, de l'optique, des nanotechnologies, de l'agroalimentaire, et de la santé. Trois formes de contamination peuvent être différenciées :

- La contamination biologique comprend les particules viables ou les micro-organismes
- La contamination particulaire correspond à des particules de formes diverses qui s'accumulent sur les surfaces
- La contamination moléculaire d'origine chimique dans une zone à environnement contrôlé, est issue du dégazage des matériaux, de l'air extérieur après filtration, des interventions, et du personnel à l'intérieur de la zone propre. Ces molécules peuvent s'adsorber ou se condenser sur les surfaces. Lorsque la pollution moléculaire est présente dans l'atmosphère d'une salle propre à l'état de gaz ou de vapeur, il s'agit de contamination moléculaire aéroportée (AMC)[20]. Lorsqu'elle est présente à la surface d'un produit ou d'un instrument d'analyse à l'état adsorbé ou condensé, il s'agit de contamination moléculaire surfacique (SMC). [21]

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons restreint nos recherches aux articles traitant de l'impact de la contamination chimique sur les optiques dans le domaine des lasers. Ces données bibliographiques peuvent être organisées en quatre catégories qui sont :

- L'étude de l'impact de la pollution particulaire dans les chaînes laser de puissance

[20] ISO 14644-8, Salles propres et environnements maîtrisés apparentés, classification de la contamination moléculaire aéroportée
[21] I. Tovena-Pecault, "Salles propres et zones à environnement contrôlé" AFNOR, 2006

- les pertes de performances optiques pour lesquelles des diminutions d'efficacité des propriétés optiques (transmission, réflexion par exemple) de composants ont été observées
- l'endommagement laser du composant optique soumis à une cadence importante de tir laser
- l'endommagement laser du composant optique soumis à une irradiation monocoup (1 seul tir)

Ce compte-rendu bibliographique ne prétend pas être exhaustif. Il donne toutefois un aperçu sur l'avancée des connaissances en matière de contamination et du cadre dans lequel la plupart de ces études sont menées.

1.4.1 La contamination particulaire

Dans le cadre de sa thèse[1], Palmier[22,23] a étudié l'influence de la pollution particulaire sur l'état de surface des optiques soumis aux flux laser d'une chaîne de puissance. L'auteur démontre que l'irradiation laser entraîne l'élimination des particules et peut s'accompagner dans certains cas d'une modification de la surface ; il s'agit d'une densification ou d'une ablation de la silice. Cependant, la silice reste stable sous la succession des tirs laser.

D'autres études menées par Genin[24] et Mainguy[2] montrèrent que des particules de tailles comprises entre 10 µm et 1000 µm et d'épaisseur 1 µm présentes en face avant d'un composant optique, pouvaient induire des surintensités sur la face arrière à cause de la diffraction créée en face avant. Les particules circulaires sont les plus critiques.

1.4.2 Pertes des performances optiques

Les études menées sur les pertes de performances optiques dues à une contamination moléculaires sont nombreuses mais relativement récentes. Les exemples présentés ici sont issus des secteurs de la photolithographie, de l'aérospatial et de diverses applications des lasers.

Dans le domaine de la photolithographie de nombreuses études sont menées à 157 nm. Ainsi, Bloomstein[25] a étudié des vitesses de photodéposition sur des substrats de fluorine CaF_2 pour dix hydrocarbures différents causant des pertes de transmission des optiques. La même étude faite sur des traitements anti-reflets révèle qu'il y a peu de différence par rapport aux substrats nus. De plus, les auteurs montrent que l'injection d'oxygène permet de regagner la transmission. De même, un faible taux d'oxygène permet de limiter le dépôt contaminant et

[22] S. Palmier, S. Garcia, J-L. Rullier, "Method to characterize superficial particulate pollution and to evaluate its impact on optical components under a high power laser", Optical engineering, vol. 47, 084203, 2008
[23] S. Palmier, J L. Rullier, J. Capoulade, and J Y. Natoli , "Effect of laser irradiation on silica substrate contaminated by aluminium particles", Applied Optics, vol. 47, p. 1164, 2008
[24] F.Y. Genin, M. D. Feit, M. R. Koslowski, A. M. Rubenchik, A. Salleo, J. Yoshyama, "Rear-surface laser damage on 355-nm silica optics owing to Fresnel diffraction on front-surface contamination particles", Applied Optics, vol. 39, n°21, 2000
[25] T. M. Bloomstein, V. Liberman, M. Rotschild, "Contamination rates of optical surfaces at 157in the presence of hydrocarbon impurities" Proc. SPIE vol. 4691, p. 709, 2002

évite ainsi les pertes en transmission ou les défaillances des traitements anti-reflets. L'article met aussi en évidence que les traitements sont très sensibles à de forts taux de contamination. La dégradation ne peut alors plus être rattrapée par l'injection d'oxygène.

Dans le cadre d'une étude sur les procédures de nettoyage en présence d'oxygène pour une application en photolithographie, Duisterwinkle[26] a travaillé avec des réticules en quartz pollués par un air saturé à 16% en diethylphthalate (DEP). Il montre avec un modèle d'absorption que même dans des proportions 10^6 fois moins importantes que l'eau, le DEP est 100 fois plus adsorbé, démontrant ainsi son caractère non volatile. Il estime également des pertes de transmission de l'ordre de 2% à la longueur d'onde de 157 nm après 1h30 d'exposition au diethylphthalate et à l'hydroxy-toluène butylé. Dans certains cas, malgré le nettoyage à l'oxygène, la transmission initiale n'est pas retrouvée.

Des photocontaminations volontaires ont été faites par Kunz[27] sur des surfaces d'optiques propres (CaF_2, MgF_2 et SiO_2 avec un traitement antireflet) en présence d'air pur ou d'azote pollué par des vapeurs organiques (quelques ppm). Les composés organiques, principales sources de contamination émis par des résines photosensibles sont l'isobutène, l'iodobenzène, le benzène et le t-butyl benzène ainsi que des organosiliconés : l'hexaméthylcyclotrisiloxane et le méthylcyclotétrasiloxane. Les caractéristiques de l'irradiation pour la photodéposition sont : 193 nm, 100 Hz, une fluence comprise entre 0,1 et 0,5 mJ/cm²/impulsion et pour des durées d'irradiation correspondant à un nombre d'impulsions compris entre 1 et 50 millions. Il montre que les pertes de transmission sont variables suivant le type de polluant, sa concentration, et la nature du gaz porteur. Ainsi, une atmosphère d'air limite le dépôt d'organiques grâce à la formation d'ozone contrairement à une atmosphère d'azote. Par exemple, dans une atmosphère d'azote, 1 ppm de t-butyl benzène provoque une perte de 6% de transmission. Dans cet article, il propose un modèle de croissance de la contamination sur les optiques, fondé sur des réactions photochimiques.

Shiloh[28] analysa l'effet de la contamination de peintures à base de silicone sur des surfaces optiques exposées à l'environnement spatial. La contamination des optiques se faisait par dégazage et causait des pertes de transmission de l'ordre de 30 % dans le visible. La spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier et la spectroscopie de photoélectrons sur la couche de contamination permettent d'identifier la présence de dimethylsiloxane. L'exposition aux rayonnements VUV cristallisait la couche liquide de contamination, la perte de transmission étant alors évaluée à 20 %. Les différentes analyses menées permettent de décrire le mécanisme de contamination. Sous vide la peinture silicone dégaze de l'H_2O, du CO et du CO_2 et des composés lourds tels que le methylsiloxane ou le dimethylsiloxane. A température élevée, des fragments de molécules sont aussi dégazés. Ainsi, le rayonnement

[26] A.E. Duisterwinkle, A.T.G.M. Bastein, W. van Schaik , "Feasibility of UV cleaning of 157 nm reticles", Microelectronic engineering, vol. 67-68, p. 3, 2003

[27] R.R. Kunz, V. Libermann, "Experimentation and modeling of organc photocontamination on lithographic optics" J. Vac. Sci. Technol., vol. 18, p. 1306, 2000

[28] M. Shiloh, E. Grossman, "Evaluation of siliconic paint contamination effect on optical surfaces exposed to space environment", Proc. SPIE, vol.3427, p. 348, 1998

VUV provoque la rupture des liaisons du poly(dimethylsiloxane). Les composés volatils sont alors relâchés, et de nouvelles liaisons chimiques se forment.

En outre, Gilbert[29] a caractérisé les propriétés optiques et géométriques de miroirs d'aluminium et de silice traitée antireflet et contaminés par dégazage, par trois types de polluants : une colle structurale EC2216, une colle optique NOA61 et une huile Pennzane pour une application dans le domaine spatial. Ces observations montrent une forte dépendance de la morphologie des polluants en fonction de la nature chimique des espèces et selon la quantité de polluant déposée : à faible taux, le dépôt est sous forme de gouttelettes qui tendent à s'agglomérer lorsque le taux de contamination augmente pour former une couche homogène. Pereira[30] avait fait les mêmes constatations pendant sa thèse. Des corrélations ont pu être établies entre les mesures de fonction de distribution de la réflectance bidirectionelle (BRDF), les mesures spectrophotométriques, et la morphologie du dépôt. Ils montrent notamment que le coefficient de réflexion diminue en fonction du taux de couverture en gouttelettes de l'échantillon.

Par ailleurs, dans le cadre d'expériences[31] utilisant un laser continu à 257 nm irradiant pendant plusieurs heures des polariseurs en quartz, des baisses de transmission de ces derniers entre 20 % et 30 % ont été mesurées pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ceci est probablement lié à la photolyse de résidus de colle utilisés pour monter les polariseurs. Une quantité importante de composés carbonés a été retrouvée après irradiation sur la surface des polariseurs ainsi que des sulfures dont la provenance est inconnue étant donné qu'aucune des colles utilisées n'en contenait. Les auteurs n'ont pas identifié comment la contamination a pu se déposer au centre du polariseur, mais deux hypothèses sont envisagées ; il pourrait s'agir de diffusion ou de dégazage puis de photodéposition des contaminants. Il préconise d'éviter l'utilisation de colles à base de siloxanes pour ce genre d'utilisation.

Pour différents types de traitement anti-reflet sol-gel, Marshall[32] a étudié la contamination par des composés organiques volatils dans le but de développer un traitement résistant pour une application sur les lasers de puissance. Ces expériences de pollution consistent à exposer pendant 24 h des substrats avec des quantités suffisantes de polluants (isooctane, éthanol et decahydronaphthalène) pour atteindre un état de pression de vapeur saturante, à température et pression ambiante dans des conteneurs scellés. Des baisses de transmission inférieures à 1% dans le visible sont observées dans différents cas. De plus, des augmentations de la transmission après contamination sont parfois observées et seraient probablement dues à une modification de l'indice de traitement. De manière générale, les nouveaux traitements sol-gel proposés dans cette étude semblent plus résistants à ce type de contamination.

[29] O. Gilbert, "Influence de la contamination moléculaire sur les performances des optiques", CEA/CESTA/DEV/SEMR/LTO DO280, 2007

[30] A. Pereira, "Processus physico-chimique de contamination moléculaire ", thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace, Toulouse, 2004

[31] M.M. Hill, D.J. Coleman, "Ultraviolet laser contamination of quartz optics", Applied optics, vol. 32, p. 4174, 1993

[32] K. L. Marshall, V. Rapson, "Contamination resistant sol-gel coatings for high peak power laser applications", Optical Interference Coatings, OSA technical Digest (Optical Society of America, 2007), FB7

Dans le domaine des lasers de puissance, une équipe du Lawrence Livermore National Laboratory LLNL[33] s'est intéressée à la transmission de lames de silice polie non traitées et traitées anti-reflet sous l'effet de la pollution organique. Ils montrent une dégradation de la fonction anti-reflet pour les composants pollués par des hydrocarbures. Des expériences de pollution au DOP montrent une baisse de transmission dans l'infra-rouge (entre 900 nm et 1200 nm) proportionnelle à la concentration en DOP pour des optiques non-traitées. Par exemple, pour une concentration en DOP de 2 µg/cm², la baisse de transmission est de 0,6%.

Enfin, des chercheurs[34] du LLE suspectent la pollution organique issue des huiles de pompage notamment, d'être responsable d'une dégradation de la fonction anti-reflet de substrats traités sol-gel avec augmentation de la réflectivité de 0,1% à 3,4% à 1053 nm.

Des pertes de transmission et une dégradation de la fonction anti-reflet des optiques polluées ont été démontrées dans de nombreux domaines pour des longueurs d'onde variables. Les polluants identifiés sont des hydrocarbures aromatiques, alcanes, siloxanes, et phtalates. Qu'en est-il alors de la dégradation de la tenue au flux laser ?

1.4.3 Dégradation de la tenue au flux laser en multicoup

Les travaux présentés ci-dessous relèvent des fabricants de laser, de l'utilisation des lasers dans le domaine spatial ou encore de grands projets utilisant des lasers.

La génération de dommages sur les optiques d'un laser en cadence résultant de pollution organique à l'état de traces (ppm) a été montrée par Hovis[35], il y a plus d'une dizaine d'années. Les éléments sous test étaient des hublots en quartz irradiés par un laser Q-switched Nd:YAG à 1,06 µm à une fluence de 0,6 J/cm² à 20 Hz durant 6 heures. Les produits siliconés et les aromatiques sont responsables d'une pollution systématique des optiques et ce pour des concentrations résiduelles très faibles. Il constate que l'initiation de dommages par les hydrocarbures est accompagnée d'une émission de photons dans le visible. Ces dommages se présentent sous la forme d'un dépôt d'une couche graphitique. Dans le cas des silicones, le dépôt croit sous forme dendritique, et sa composition est différente de celle du matériau testé. Il existe donc un processus photo-induit de dépôt et de dégradation des molécules. De plus, seuls les aromatiques (toluène) provoquent des dommages sévères. Il montre que le temps nécessaire à l'apparition du premier dommage est inversement proportionnel à la concentration en polluant (toluène). En outre, la présence d'oxygène est défavorable à l'apparition de dommages. L'initiation thermique des dommages a été écartée, l'élévation en température provoquée par le laser étant trop faible. La cause de l'endommagement n'est pas expliquée mais il pose la question du rôle des défauts de surface et dans le cas d'une contamination par des silicones, il suspecte une absorption multiphotonique.

[33] R. Chow, R. Bickel, J. Ertel, "Cleanliness validation of NIF small optics", Proc. of SPIE, vol. 4774, 2002
[34] "Damage in fused silica spatial filter lenses on omega laser system", LLE Review, volume 78
[35] Floyd E. Hovis, Bart A. Shepherd, Christopher T. Radcliffe, Henry A. Maliborski, "Contamination damage in pulsed 1 µm laser", Proc. of SPIE, vol.2714, p707; 1994

Des travaux similaires à ceux de Hovis ont été menés par Scurlock[36]. Il étudia l'effet de la contamination par du toluène sur des optiques en silice polies irradiées à 1064 nm à une fluence de 800 mJ/cm². Contrairement à Hovis, aucune couche graphitique n'a été observée sur ces optiques. Cependant, ils montrent tous les deux : l'effet bénéfique de l'oxygène et l'apparition des dommages d'autant plus rapide que la concentration en toluène est importante. La cause de l'endommagement est inconnue mais ne peut pas être expliquée par une « simple » réaction photochimique. Des expériences similaires menées avec de l'acétone ne montrent aucun endommagement même à des concentrations très importantes.

Pour une application du système laser LIDAR, Sheng[37] étudia l'effet du dégazage de rubans adhésifs chauffés entre 45 et 60° C sur la tenue au flux de hublots irradiés par un laser Nd :Yag à 1064 nm à une fréquence de 20 Hz et une fluence de 1 J/cm² dans des conditions de vide secondaire l. Le type de contaminants dégazés et la morphologie du dommage varient en fonction du ruban adhésif utilisé. Une analyse chimique préalable recense les composés dégazés en majorité par chaque ruban adhésif; pour le stycast 2850, il s'agit des xylènes et du dibutylphthalate. Le type de dommages qui apparaît est, selon l'auteur, caractéristique de la propagation de microfractures subsurfaciques. Le dégazage du ruban adhésif aurait donc accéléré le phénomène.

Le vieillissement de composants optiques sous différents environnements, et irradiés sur de longue période, a été étudié par Bruel[38] dans le but de déterminer les conditions optimales de fonctionnement du système laser du projet SILVA (vide de 10^{-3} mbar, pression faible 10 mbar, air propre, gaz neutre), et pour lesquelles les interventions humaines de nettoyage sont les moins fréquentes. Plusieurs configurations expérimentales ont été étudiées : longueur d'onde de 511 nm, 532 nm, 578 nm, fréquence entre 5 kHz et 20 kHz, intensité entre 1 kW/cm² et 10 kW/cm², durée d'exposition entre 250 et 500 heures. Il constate que la pollution organique se dépose dans la zone irradiée par le laser, et préférentiellement sur les défauts de surface des optiques sous forme de gouttes de moins de 0,1 µm à 10 µm. Ces dernières se regroupent et ont tendance à former un film quand l'exposition se prolonge. L'échauffement induit par le laser donne de la mobilité aux molécules en surface qui se déplacent vers les zones moins chaudes. La pollution se retrouve sur les bords du faisceau. Une mesure ESCA des espèces présentes au niveau des marques du faisceau montre que le carbone est sous forme aliphatique C-H et C=C. Par conséquent, les dommages apparaissent sur les optiques traitées par élévation de température due à l'augmentation de l'absorption induite par le dépôt de carbone. Il montre que l'apparition des dommages dépend de la longueur d'onde, la pression et la fluence, et confirme le rôle favorable de l'oxygène.

[36] C. Scurlock, "A phenomenological study of pollution enhanced laser-induced damage in sealed lasers", Proc. of SPIE vol. 5647, p 86, 2004
[37] Chad Y. Sheng, "Effects of laser induced damage on optical windows in the presence of adhesives under simulated thermal vacuum conditions", Proc. of SPIE, vol. 6403, 64030H, 2007
[38] L. Bruel, "Environmental effect on optical component ageing" Proc. of SPIE, vol.4932, p.158, 2003

Enfin, Becker[39] a étudié les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la dégradation de couches minces de silice sous flux laser (532 nm, 10 Hz, 100 ns, 600 mJ/cm²) polluées par du toluène. Il constate une augmentation de la cinétique de dépôt à une pression partielle de toluène de 10^{-7} mbar sous vide. En fait, selon son schéma phénoménologique, les molécules de toluène sont adsorbées en surface, l'énergie apportée par le laser conduit à une dissociation d'une partie des molécules qui vont créer des liaisons chimiques avec le substrat. Les molécules constitutives du dépôt sont dégradées chimiquement par le laser, l'augmentation de l'absorption de dépôt conduit à une élévation de la température de la surface soumise au flux laser jusqu'à la rupture thermomécanique de la silice.

Il a donc été démontré que la pollution chimique pouvait être responsable d'un endommagement des optiques. En multicoup, le dépôt de polluant est photoinduit et le dommage apparaît suite à une élévation de la température de l'optique due à l'augmentation de l'absorption du dépôt en surface. Le paragraphe suivant est un état des lieux des études menées sur les problèmes de pollution moléculaire dans nos conditions particulières (monocoup, forte fluence).

1.4.4 Dégradation de la tenue au flux laser en monocoup

Les études sur les effets de la pollution moléculaire en monocoup sont beaucoup moins nombreuses.

Une équipe de chercheurs[34] de l'université de Rochester qui travaillait sur le système laser OMEGA, a fortement suspecté la pollution organique issue notamment des huiles de pompage d'être responsable des endommagements apparus sous vide, sur des lentilles traitées antireflet sol-gel soumis à une fluence moyenne de 2 à 4 J/cm² à 1053 nm et une durée d'impulsion de 1 ns.

Ravel[40] a constaté une dégradation croissante du seuil de tenue au flux laser de miroirs HfO_2/SiO_2 avec le temps de stockage dans des boites en polypropylène (fluoroware®) alors qu'aucune dégradation n'était notée pour ceux stockés dans des boites en polycarbonate. Une analyse du dégazage des boites en polypropylène et en polycarbonate a permis de mettre en évidence que la quantité totale de contaminant n'était pas déterminante. La baisse de tenue au flux laser était liée à une nature particulière de contaminants qui pourrait être le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB). Le processus d'endommagement n'est pas expliqué.

Les autres travaux menés sur le sujet sont des études pilotées par le CEA/CESTA, en collaboration avec le LETI puis le LITEN, dans le cadre d'un groupe de travail. Ils sont présentés dans le paragraphe ci-dessous.

[39] S. Becker, "Etude de la dégradation de couches minces de silice sous flux laser et en environnement contrôlé", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006

[40] G. Ravel, P. Bouchut, "Long term performances of very-high laser damage resistance mirrors", Proc. of SPIE, vol. 4932, p. 170, 2003

Guéhenneux[41,42] s'est également intéressé à l'effet de la pollution organique sur la tenue au flux laser à 1ω (1064 nm) de miroirs soumis au dégazage de rubans adhésifs présents sur la LIL. Le dégazage se fait à 50°C pendant quelques heures. Ces tests de dégazage ne sont pas représentatifs de la réalité, mais ils permettent de se placer dans un cas majorant. Quelques ng de contaminants organiques se déposent à la surface de l'optique. Les auteurs ont montré que cette pollution organique se déposait à la surface des miroirs, ce qui dégradait leur tenue au flux laser si ces derniers n'étaient pas conditionnés (irradiés en rasterscan à fluence croissante jusqu'à atteindre la fluence nominale). Le mécanisme d'endommagement est inconnu. De plus, ils mettent en évidence le lien entre la présence de nodules et de défauts et la pollution organique d'un miroir. Peut-être s'agit-il d'un problème d'adsorption préférentielle sur les défauts de surface ?

Pereira[43] a étudié l'impact de la pollution de différentes molécules modèles organiques pures sur la dégradation du seuil de tenue au flux de miroirs diélectriques HfO_2/SiO_2 à 1064 nm. Pour chacune des familles de molécules retrouvées sur la LIL, une molécule modèle a été sélectionnée. Les auteurs ont mis au point une cellule de pollution qui permettait d'étudier indépendamment chacune d'entre elles. Le dioctylphthalate était la seule molécule qui se condensait de façon irréversible à la surface des miroirs. Le dépôt se présentait sous la forme de gouttelettes de quelques microns de diamètre et 7 nm de hauteur uniformément réparties à la surface de l'optique. Après les tests d'endommagement laser à 1064 nm @ 2,5 ns, des dommages apparaissent systématiquement sur les miroirs. Il démontre que sous irradiation, les gouttelettes s'agglomèrent. En outre, étant donné que le DOP n'est pas absorbant à cette longueur d'onde, l'hypothèse envisagée pour expliquer l'endommagement, est un effet micro-lentille qui augmenterait significativement la fluence localement, dépassant ainsi le seuil de TFL de ces miroirs.

Des travaux similaires[44] ont été menés sur de la silice Heraeus traitée antireflet 3ω. Ils montrent que le DOP se condense sous forme de gouttelettes à la surface des échantillons comme en témoigne la figure 1-4.

[41] G. Guehenneux, M. Veillerot, I. Tovena-Pecault, P. Bouchut, L. Delrive, "Evaluation of outgassing contamination effects on optical surfaces of the LIL", Proc. of SPIE, vol. 5647, p. 120, 2004
[42] G. Guéhenneux, Ph. Bouchut, M. Veillerot, A. Pereira, I. Tovena, "Impact of outgassing organic contamination on laser-induced damage threshold of optics. Effect of laser conditioning", Proc. of SPIE, vol.5991, 59910F, 2005
[43] A. Pereira, J-G Coutard, S. Becker, I.Tovena, P.Bouchut, G.Ravel, "Impact of organic pollution on 1064nm laser induced damage threshold of dielectric mirrors", Proc SPIE, vol.6403, 64030I-1, 2007
[44] A. Pereira, "Impact de la contamination organique sur la tenue au flux laser à 3 □ des optiques du laser Mégajoule", Rapport technique DTNM/LTS/06/235/AP

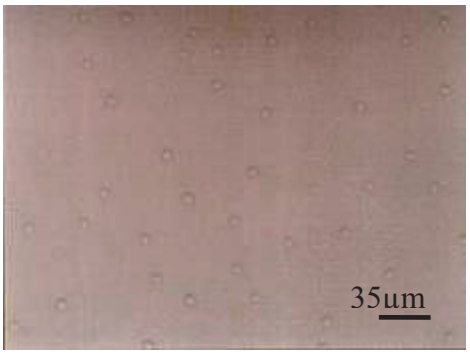


Figure 1-4: Dépôt de dioctylphthalate à la surface d'un échantillon en silice traitée anti-reflet sol-gel

Les tests de tenue au flux laser se sont déroulés au LITEN. Après irradiation (rasterscan 355 nm ; 10 J/cm² ; 2,5 ns), il constate que les dommages apparaissent en surface. Certains sont régulièrement espacés d'une distance correspondant au pas du rasterscan, ce qui permet de conclure qu'ils sont situés au centre des sites des tirs laser. Il note également un nettoyage global de la surface du composant.

Ces études montrent un impact de la pollution moléculaire sur l'endommagement laser en monocoup, des optiques en silice traités sol-gel et des miroirs. Dans ce cas, un processus d'endommagement par effet micro-lentille est fortement soupçonné mais n'a pas été démontré. Cependant, il est important de noter que ces dépôts étaient sous forme de gouttes et que ce type de contamination n'a jamais été observé sur les composants optiques de la chaîne laser.

1.4.5 Exemple de dégradation de la tenue au flux laser observé sur la LIL

Des cas concrets de dégradation de la tenue au flux laser sur des optiques contaminées ont été observés sur des optiques installées sur la chaîne laser LIL et au cours des études menées sur le polissage pour la silice irradiée à 355 nm.

Par exemple, sur des réseaux 3 ω utilisés dans le SCF de la LIL, une zone de diffusion des joints silicone, de l'ordre de 3 cm a été observée. Ces joints sont utilisés pour le maintien des pièces dans la monture servant au positionnement du réseau sur la chaîne laser. Cette diffusion s'est faite préférentiellement suivant les traits du réseau. Elle est apparue sur la face gravée du composant et dans la zone utile de celui-ci. Il a été constaté que les traits du réseau contaminés ne diffractaient plus.

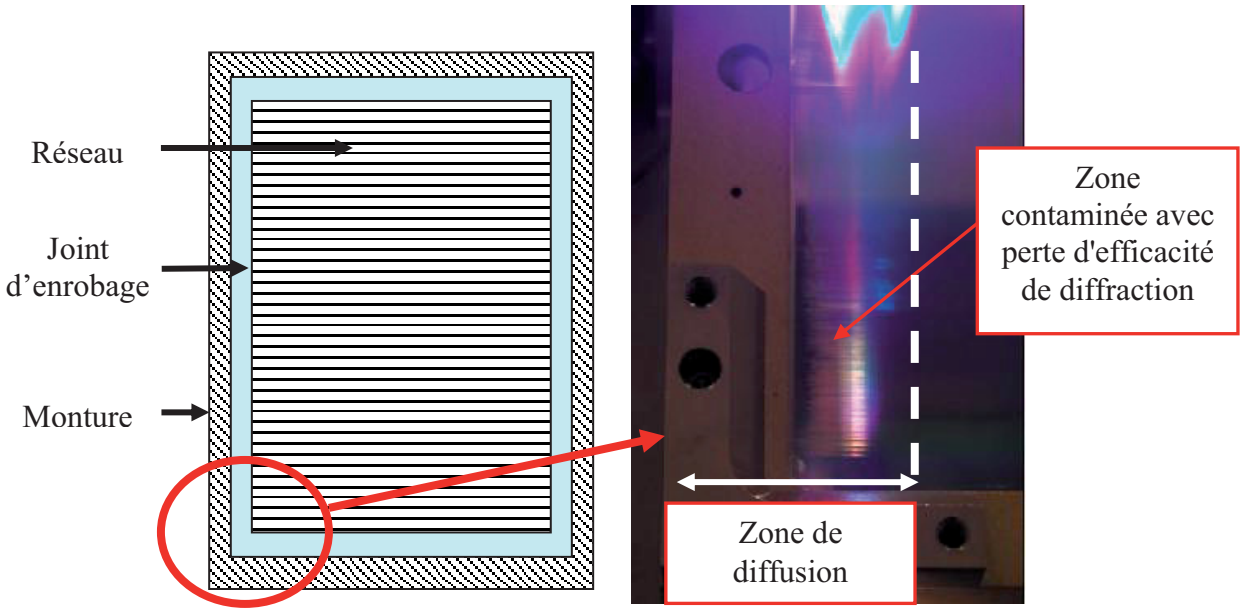


Figure 1-5: Zone de migration de la contamination d'un joint sur un réseau 3 ω de la LIL

Une augmentation très importante de la densité de dommage laser a été observée dans la zone contaminée par le joint. Sur la figure 1-6, la très forte densité de dommages visible sur les bords de l'optique correspond à la zone de diffusion du joint de maintien.

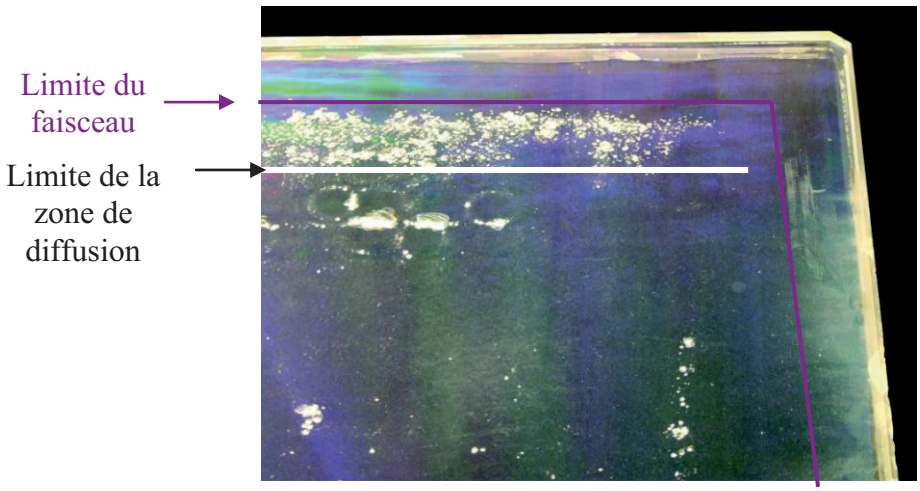
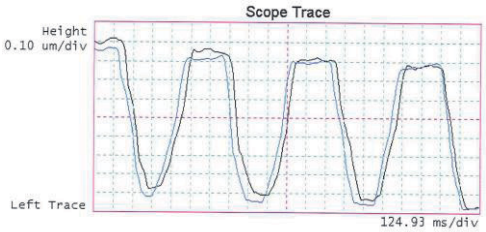


Figure 1-6: Endommagement du réseau 3 ω dans la zone de migration du joint de maintien

Des mesures en Microscopie à Force Atomique (AFM) dans la zone migration et dans une zone vierge ont été faites. Les résultats sont donnés sur la figure 1-7. La profondeur des traits diminue d'un facteur 2 dans la zone contaminée, ce qui montre que la diffusion se fait bien à l'intérieur des traits du réseau. La position et la morphologie du dépôt nous ont conduites à mettre en cause le dégazage du joint.

Zone vierge



Zone de diffusion

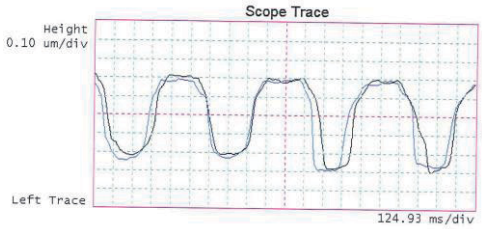


Figure 1-7: Mesures AFM dans les trains du réseau

De plus, des tests de tenue au flux laser effectué dans le cadre des études sur le polissage de la silice à 3 ω ont mis en évidence un impact non négligeable de la contamination organique et particulaire sur des substrats réseau (lame non gravée). En effet, une lame qui présentait une zone diffusante a été irradiée. La densité de dommages moyenne obtenue est alors de 0,14 dommages/cm² à 10 J/cm². Cette même lame est alors nettoyée et irradiée de nouveau. Cette zone diffusante n'est plus visible. La densité de dommages moyenne alors obtenue est alors de 0,009 dommages/cm² à la même fluence. Ainsi, la densité de dommages a diminué d'un facteur supérieur à 10 après nettoyage de la lame. Aucune autre analyse n'a été faite sur ce substrat. Toutefois, il n'est pas rare de mettre en lumière ce type de comportement dans les différentes études sur les substrats de silice

Le Laser MégaJoule (LMJ) est un instrument de physique qui sera constitué de 240 faisceaux laser qui seront convertis de 1053 nm (1ω) à 351 nm (3ω) et amplifiés en traversant de nombreuses optiques. La Ligne d'Intégration Laser (LIL) est le prototype du LMJ. Le retour d'expérience de la LIL a révélé un certain nombre de cas d'optiques, irradiées à 3ω qui sont endommagées. Les mécanismes d'endommagement laser liés à la présence de défauts intrinsèques aux optiques ont été largement étudiés. Peu d'études existent sur l'impact d'une cause extrinsèque telle que la contamination moléculaire qui est pourtant parfois suspectée. Une attention toute particulière est donc portée sur le SCF, zone de conversion de fréquence à 3ω de la LIL/LMJ. En outre, cette longueur d'onde est la plus susceptible de réagir avec la matière organique. D'autre part, dans le cadre de cette thèse, notre étude s'est focalisée sur la silice nue ou traité antireflet au vu du grand nombre de ces composants sur la LIL/LMJ et des problèmes d'endommagement laser rencontrés avec ces composants.

Le problème de l'endommagement laser dans les matériaux diélectriques est un verrou technologique. Il a été et est encore largement étudié. Il est lié à des défauts intrinsèques aux composants optiques. Dans le cas de composants optiques de silice de notre installation laser, les micro-fractures sous surfaciques liées au polissage des composants sont largement suspectées.

Dans la littérature, le problème de la pollution moléculaire est surtout traité dans le domaine de la microélectronique, dans celui du spatial et moins souvent le cas pour le vieillissement des composants optiques des lasers de puissance. Les pertes de transmission et la dégradation de la fonction anti-reflet des optiques polluées ont été démontrées dans de nombreux cas. Les polluants identifiés sont alors certains hydrocarbures aromatiques, alcanes, siloxanes et phthalates. En ce qui concerne l'endommagement laser, les travaux touchent essentiellement les lasers en mode multicoup. Le dépôt de contaminant est généralement un processus photoinduit, et la génération de dommages résulte alors souvent d'une rupture thermomécanique issue d'une augmentation de l'absorption de la couche de polluants. Les mêmes contaminants chimiques que dans le cas des pertes de la fonction optique sont incriminés.

L'originalité de ces travaux réside dans la fluence de travail (≈ 10J/cm²) et la récurrence des tirs (1 tir/jour) pour une longueur d'onde de 351 nm et une durée d'impulsion de 3 ns. Pour nos conditions particulières de fonctionnement, les études menés montrent un effet de la pollution organique, notamment des phtalates à 1 et 3ω; sur l'endommagement des optiques en silice et des miroirs.

2 Matériels et méthodes

2.1 Méthode de nettoyage ..... - 37 -
2.1.1 Les échantillons de silice ..... - 37 -
2.1.2 Le nettoyage par aspersion ..... - 37 -
2.1.3 Le drag wipe ..... - 39 -

2.2 Le traitement antireflet par procédé sol-gel ..... - 39 -

2.3 Les techniques de contamination ..... - 40 -
2.3.1 L'enduction centrifuge (spin coating) ..... - 40 -
2.3.2 La contamination en étuve ..... - 40 -

2.4 Analyse chimique des surfaces ..... - 41 -
2.4.1 La Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à de la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) .. - 41 -
2.4.2 La Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) - 41 -

2.5 Analyse morphologique ..... - 42 -
2.5.1 Le microscope optique classique ..... - 42 -
2.5.2 Le microscope Nomarski ..... - 43 -
2.5.3 La microscopie confocale ..... - 44 -
2.5.4 La microscopie à force atomique ..... - 46 -

2.6 La déflexion photothermique ..... - 48 -

2.7 Les tests de Tenue au Flux Laser (TFL) ..... - 48 -
2.7.1 Le banc LUTIN ..... - 48 -
2.7.2 Le traitement des données ..... - 52 -

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques utilisées au cours de cette étude pour observer et comprendre les mécanismes de dégradation des composants optiques.

Dans le cadre de cette thèse, chacun comprendra l'importance d'un nettoyage efficace et reproductible de la surface des optiques. De même, des techniques d'analyse ultra-trace ont été mises en œuvre.

Ce chapitre décrit d'une part, les méthodes de mesure de la contamination aéroportée ; d'autre part, les moyens de nettoyage, les analyses chimiques et morphologiques de surface, et les tests de tenue au flux laser. Des substrats de silice non-traités et traités antireflet sont utilisés et leurs caractéristiques sont données

2.1 Méthode de nettoyage

Ce paragraphe présente les moyens utilisés pour le nettoyage des substrats nus et le procédé de traitement antireflet. Il décrit également le nettoyage des boites servant au transport des substrats et celui des matériaux utilisés pour l'étude de la contamination par dégazage.

2.1.1 Les échantillons de silice

Les substrats sont des silices synthétiques amorphes de noms commerciaux Suprasil 312 (Heraeus)[45] ou 7980 (Corning)[46]. Quelques unes de leurs caractéristiques mécaniques et thermiques sont données dans le tableau 2-1.

	Corning 7980	Heraeus Suprasil 312
Module d'Young	72,7 GPa	70 GPa
Microdureté Knoop	522 kg/mm² (100g)	591 à 632 kg/mm²
Coefficient de Poisson	0,16	0,17
Densité	2,201 g/cm ^{3}	2,20 g/cm ^{3}
Température de ramollissement	1585°C	1600°C
Température supérieur recuit	1042°C	1120°C
Température inférieur recuit	893°C	1025°C
Conductivité thermique	1,30 W/m.K @20°C	1,38 W/m.K @20°C

Tableau 2-1: Caractéristiques mécaniques et thermiques de la silice Heraeus et Corning

Les impuretés OH comprises entre 800 et 1000 ppm pour la silice Corning et de l'ordre de 200 ppm pour la silice Heraeus. Les autres impuretés ont des concentrations inférieures à 1000 ppb. L'indice de réfraction à 355 nm est donné à 1,476089 pour la silice Corning et de 1,476064 pour la silice Heraeus.

Les procédés de polissage du fournisseur SESO[47] permettent d'atteindre des rugosités quadratiques moyennes de l'ordre de 0,3 nm.

Les substrats sont des échantillons de silice de diamètres 25, 50 ou 100 mm et d'épaisseurs respectives 2, 5, 10 mm. Les substrats de silice propres sont mis dans des boites de transport métalliques dont le système de maintien de l'optique est constitué de plots en polypropylène.

2.1.2 Le nettoyage par aspersion

Afin de garantir la reproductibilité de l'état de surface des substrats en silice, un nettoyage automatique par aspersion est réalisé dans un premier temps.

Dans une enceinte en inox, les pièces à nettoyer sont maintenues dans un collier de serrage en aluminium téfloné, fixé à un panier coulissant à l'intérieur de l'enceinte. Puis des gicleurs rotatifs permettent d'asperger les échantillons d'eau désionisée et de produits lessiviels au

[45] http://www.heraeus-quarzglas.com/en/downloads/heraeusquarzglas_1/Downloads.aspx
[46] http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_hpfs_Standard_ProductSheet.pdf
[47] J-J. Fermé, D. Valla, N. Ferriou-Daurios, J. Néauport, V. Beau, "LIL fused lenses and thin flat plates production", Proc. of SPIE, vol. 5252, p.35, 2004

cours des différentes étapes du cycle de nettoyage que sont le lavage puis le rinçage. Une photo de la machine à aspersion est donné figure 2-1.



Figure 2-1: Photo de la machine à aspersion

Le programme de nettoyage n°1 utilisé pour les échantillons en silice est décrit dans le tableau 2-2. Il utilise du RBS 50 comme produit lessiviel et dure 37 min.

1er lavage	2ème lavage	3ème lavage
40°C	35°C	30°C

Tableau 2-2: Programme de nettoyage des échantillons de silice

Le séchage se fait sous le flux laminaire de la salle blanche en sortie de machine-à-laver.

Après cette étape, un drag wipe (cf. 2.1.3) à l'éthanol est réalisé sur les échantillons.

Le programme de nettoyage utilisé pour les boites servant au transport des échantillons et pour les matériaux utilisés pour la contamination des échantillons est présenté dans le tableau ci-dessous. Il utilise du L51 comme produit lessiviel.

1er lavage	2ème lavage	Rinçage
30°C	35°C	30°C

Tableau 2-3: Programme de nettoyage n°2 des boites de transport et des matériaux utilisés pour la contamination

2.1.3 Le drag wipe

Le drag wipe est une technique manuelle de nettoyage de composant optique qui se déroule suivant la procédure suivante :

1. un papier optique est maintenu sur la surface optique et imbibé d'éthanol sur une bande.
2. le papier optique maintenu par les extrémités est alors tiré (drag) d'un bord à l'autre du composant. La trainée d'éthanol est progressivement essuyé (wipe) avec le reste du papier non imbibé.
3. le papier optique qui adhère à la surface, accroche tous les résidus qui sont en surface.

Après nettoyage, les échantillons sont emballés dans des boites métalliques qui auront été préalablement nettoyées et l'ensemble est mis en double ensachage en polyéthylène. Ceci se déroule dans un environnement ISO 5.

2.2 Le traitement antireflet par procédé sol-gel

Certains échantillons de silice sont revêtus d'un traitement antireflet obtenu par procédé sol-gel[48]. Ce procédé permet de fabriquer un gel inorganique par des réactions chimiques simples et à température ambiante. Nous utilisons un mélange de précurseurs ioniques (sels) et/ou moléculaires (alcoxydes) en solution, appelé « sol » que nous faisons évoluer, les réactions chimiques étant de type hydrolyse-condensation. Il y a alors synthèse inorganique de particules submicrométriques insolubles. L'agrégat moléculaire ainsi formé qui a une viscosité très élevée, est appelé gel.

Avant le traitement, les substrats sont nettoyés manuellement successivement avec les produits suivant acétone, éthanol, soude, eau désionisée, eau savonneuse, eau désionisée et enfin éthanol. Pour les traitements sol-gel des optiques LIL ou LMJ, le sol est une solution de silice colloidale (colloides de 20 nm de diamètre en moyenne) et d'éthanol. Il peut être déposé sur les substrats sous forme d'un film suivant trois procédés que sont :

- le trempage-retrait (ou dip coating),
- l'enduction laminaire,
- l'enduction centrifuge (ou spin coating).

Alors que pour le premier principe, les deux faces de l'optique sont traitées en même temps, pour les deux autres une seule face est traitée à la fois.

Le spin coating, représentée sur la Figure 2-2, est la technique employée pour traiter les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude. Elle consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur le substrat de silice en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, la goutte s'étale sous la forme d'un film mince, elle mouille la surface. Pour une solution sol-gel donnée (concentration, viscosité…), la vitesse de rotation permet d'ajuster l'épaisseur du film

[48] H. Floch, P. Belleville, J-J. Priotton, "Sol-gel optical coating for laser", I, II, III, American Ceramic Society Bull., vol. 74, n°10, 11, 12, 1995

déposé. Le film est homogène si la surface est hydrophile d'où l'importance du nettoyage préalable.



Figure 2-2:Schéma de principe du spin coating

Le revêtement sol-gel est mécaniquement fragile, c'est la raison pour laquelle il a besoin d'une phase de durcissement. Le durcissement est réalisé chimiquement par exposition à des vapeurs d'ammoniac[49].

Ces traitements sont réalisés au CEA/ Le Ripault selon un protocole[50] bien précis mis au point pour les optiques LIL/LMJ.

2.3 Les techniques de contamination

Dans ce paragraphe, les moyens utilisés pour la contamination des échantillons sont présentés. Le premier est une technique en phase liquide alors que le second est en phase gazeuse.

2.3.1 L'enduction centrifuge (spin coating)

Afin de réaliser des dépôts de contaminants en phase liquide, l'enduction centrifuge est utilisée. Le spin coating est réalisé avec un équipement Specialty Coating System P6700. La solution utilisée pour la contamination est déposée à la surface de l'échantillon et s'étale sur l'échantillon sous l'action de la force centrifuge. Il se déroule en environnement de type ISO 6.

2.3.2 La contamination en étuve

Dans d'autres cas, des expériences de contamination en phase gazeuse sont réalisées. Il s'agit soit :

- d'étudier l'impact du dégazage de matériaux (le polypropylène PPDWST dans le cadre de cette étude) sur une optique
- soit de saturer avec la molécule donnée une atmosphère confinée dans laquelle se trouvait le composant optique

Les tests de contamination en phase gazeuse se sont déroulés comme suit. L'échantillon maintenu en position verticale sur sa tranche est positionné à coté du matériau ou du bécher de liquide sous test et enfermé dans une enceinte en verre de 5 litres. Ce système permet de préserver l'étuve d'une contamination extérieure non maîtrisée. Pour assurer la

[49] P. Belleville, H. Floch, "Amnonia-hardening of porous silica antireflective coatings", Proc. of SPIE, vol. 2288, p. 25, 1994

[50] P. Belleville, H. Floch, Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion, Brevet français n°93 03 987, déposé par le CEA

reproductibilité de notre expérience de contamination, l'enceinte en verre était nettoyée avant chaque expérience de contamination avec le programme de nettoyage n°2 (tableau 2-3).

Les éléments sont alors mis en étuve qui suit le programme de la figure 2-3.



Figure 2-3: Programme de dégazage des matériaux

Ce programme consiste en une montée en température de 6 heures à 70°C, puis un plateau de 24 heures de dégazage à cette température. Le retour à température ambiante est brutal afin de faciliter la condensation sur les surfaces. Le choix de ce cycle d'étuvage sera justifié ultérieurement. Compte tenu de la position de l'échantillon dans l'enceinte en verre pendant le dégazage, nous pouvons considérer que seule la face de l'échantillon en regard de la source de dégazage a été contaminée. Pour les tests de tenue au flux laser, cette face sera mise en face de sortie du faisceau laser.

2.4 Analyse chimique des surfaces

2.4.1 La Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à de la Spectrométrie de Masse (CPG-SM)

La Chromatographie en Phase Gazeuse permet de séparer les molécules d'un mélange. Cette technique s'applique aux composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange de solutés à analyser est vaporisé à l'intérieur d'une colonne par un injecteur qui est porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Le mélange est transporté à l'intérieur de la colonne grâce à un gaz vecteur. Dans cette colonne, une substance active appelé phase stationnaire qui peut être liquide ou solide est présente. Le gaz porteur est inerte vis-à-vis des solutés et de la phase stationnaire. Les différentes molécules vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres, ce temps de rétention dépendant de leur affinité avec la phase stationnaire. A la sortie de la colonne, un détecteur qui dans notre cas est un spectromètre de masse identifie et quantifie chacun des constituants.

2.4.2 La Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie Infra-Rouge de Réflexion Absorption[51] (IRRAS) a permis d'augmenter la détection de films de plus en plus minces (épaisseur supérieure à 100Å), déposés sur des substrats métalliques. Cette technique est basée sur l'anisotropie du champ électrique à la

[51] L. A. Nafie, "Circular polarisation spectroscopy of chiral molecules", Journal of Molecular Structure, vol. 347, p. 83, 1995

surface d'un métal. En effet, la réflexion d'une onde électromagnétique à la surface d'un métal induit un déphasage du champ électrique incident qui dépend de son état de polarisation et de l'angle d'incidence. Des simulations des intensités à la surface d'un métal des différentes composantes des champs électriques polarisés perpendiculairement (s) ou parallèlement (p) au plan d'incidence montrent que seule l'intensité du champ électrique p est non nulle au voisinage du métal et qu'elle est exaltée pour un angle d'incidence proche de l'incidence rasante. Ainsi, en spectroscopie IRRAS, une lumière polarisée p est envoyée sous incidence quasi-rasante sur une couche mince déposée sur un substrat métallique. Le spectre de réflectivité de la couche mince sur le substrat est enregistré et normalisé par rapport au spectre du substrat seul. L'enregistrement non simultané des deux spectres introduit des fluctuations inévitables du montage optique et de l'environnement qui affecte la qualité du spectre IRRAS. Cette technique permet de mesurer des épaisseurs de film supérieur à 500 angströms. Mais le fait de ne pas pouvoir s'affranchir des absorptions fluctuantes liées à l'environnement (vapeur d'eau, CO_2…) limite considérablement la détectivité.

La spectroscopie infra-rouge de réflexion-absorption par modulation de la polarisation améliore de plusieurs ordres de grandeur la détectivité des absorptions de surface, en distinguant efficacement les absorptions polarisées de surface de celles isotropes provenant de l'environnement de l'échantillon. La spectroscopie infrarouge de réflexion absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)[52,53] combine trois techniques :

- la spectroscopie IRRAS
- un modulateur photo élastique dont la fonction est de moduler rapidement la polarisation du champ électrique entre les polarisation s et p
- le traitement électronique qui va permettre de filtrer, démoduler et de traiter mathématiquement le signal reçu par le détecteur. $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s}$

Ce traitement permet une normalisation en temps réel du signal, ce qui permet de s'affranchir des fluctuations temporelles du montage optique et de l'échantillon. De plus, cette technique permet de discriminer les absorptions anisotropes de la couche à l'interface des absorptions isotropes de l'environnement. La détectivité est améliorée de plusieurs ordre de grandeur par rapport à la technique classique IRRAS.

2.5 Analyse morphologique

2.5.1 Le microscope optique classique

Le microscope optique Leica DMLM est utilisé pour l'observation des échantillons après nettoyage, contamination ou irradiation. Ce microscope est situé en salle ISO 5. Ce microscope est pourvu du logiciel Filtrex qui permet le dénombrement d'objets sur une surface homogène donnée, suite à l'enregistrement et au traitement des images acquises au cours du balayage de la surface de l'échantillon. Le facteur d'étalonnage donne la dimension

[52] T. Buffeteau, B. Desbat, J.M. Turlet, "Polarization Modulation FT-IR spectroscopy of surfaces and ultra-thin films : experimental procedure and quantitative analysis", Applied Spectroscopy, vol. 45, p. 380, 1991
[53] T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez, J.M. Turlet, "Calibration procedure to derive IRRAS spectra from PM-IRRAS spectra", Applied Spectroscopy, vol. 54, p. 1646, 2000

minimale de l'objet qu'il est possible de détecter avec cet équipement ; il est fonction de l'objectif utilisé (Tableau 2-4). La précision verticale dépend de la précision de la vis micrométrique servant à la mise au point du microscope, elle est de 1 µm.

Microscope	Leica DMLM		
Objectif	5x	10x	20x
Résolution latérale x	1,717 µm/pixel	0,8576 µm/pixel	0,717 µm/pixel
Résolution latérale y	1,717 µm/pixel	0, 8576 µm/pixel	1,717 µm/pixel
Taille minimum de détection de particules	5,151 µm	2,5728 µm	1,2876 µm
Précision verticale	1µm	1 µm	1µm

Tableau 2-4: Caractéristiques techniques du microscope Leica DMLN dans les conditions d'utilisation

2.5.2 Le microscope Nomarski

Le microscope à contraste interférentiel ou Normarski[54] appartient à la famille des techniques de dédoublement. Ce dispositif de microscopie interférentiel est présenté figure 2-4. L'idée est de faire interférer les ondes provenant de deux points proches de l'objet plutôt que les ondes issues de l'objet d'une part et d'une surface de référence d'autre part. Un faisceau lumineux éclaire au travers d'un polariseur une lame séparatrice. Le rayon lumineux polarisé et réfléchi par la lame arrive alors sous incidence normale sur un prisme de Wollaston à 45° de ces axes propres. Il est séparé en deux faisceaux de même longueur d'onde, polarisés orthogonalement selon les axes du prisme de Wollaston, et formant un petit angle. Les deux rayons sont alors focalisés avec un objectif à la surface de l'échantillon. Quand ils arrivent sur l'échantillon, ils sont séparés spatialement d'une distance très courte, de l'ordre d'une fraction de longueur d'onde. Suivant les milieux traversés par chacun des deux rayons, ceux-ci subissent un déphasage différent à cause de l'épaisseur ou de l'indice de réfraction. Ceci crée des différences de phase d'un rayon par rapport à l'autre. Après réflexion sur l'objet et collection par l'objectif, les deux rayons sont recombinés par le prisme de Wollaston avant de traverser la lame séparatrice. Le faisceau traverse un analyseur, dont l'axe est à 45° de ceux du prisme de Wollaston, et à 90° du premier polariseur. Ainsi l'interférence entre deux topographies de la surface décalées d'une longueur faible, est réalisée. La figure d'interférences obtenue au foyer de la lentille tube est recueillie sur une caméra. Suivant la différence de phase entre les rayons, un contraste positif ou négatif sera créé révélant ainsi des structures.

[54] G. Nomarski, "Microinterféromètre différentiel à onde polarisées", J. Phys. Radium, vol. 16 p. 9S-11S, 1955

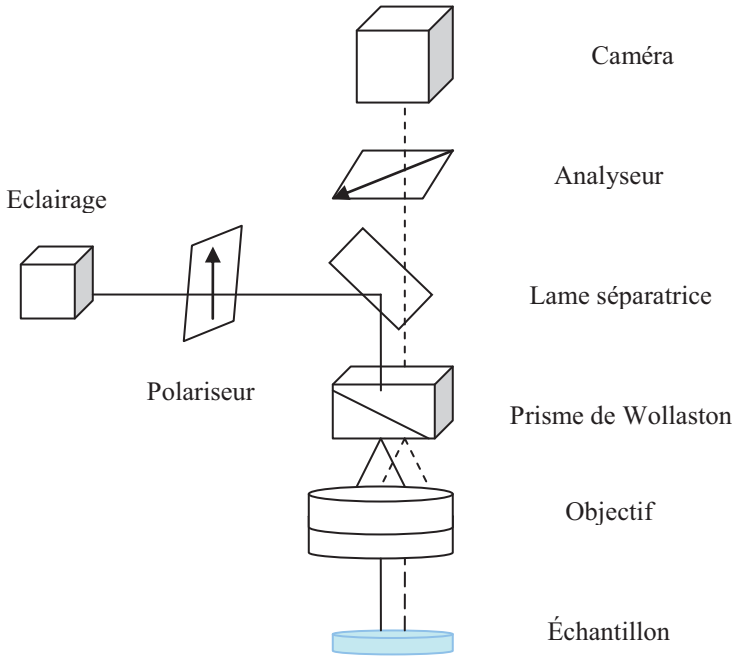


Figure 2-4: Schéma de principe du microscope Nomarski

2.5.3 La microscopie confocale

En microscopie optique classique, pour qu'une image soit nette, il faut que l'objet soit dans le volume focal du système optique. Lorsqu'un objet est épais, présente un relief important ou est incliné par rapport à l'objectif, seule une partie de l'objet est nette dans l'image. En microscopie confocale, la profondeur de champ est limitée avec un système d'éclairage et d'imagerie optimisé.

La surface est éclairée non plus par un faisceau de lumière blanche, mais par un rayon laser, concentré par une lentille, qui balaie la surface en positionnant un trou devant le détecteur, dans le plan focal conjugué au plan focal de l'objectif. Ainsi, seuls les photons provenant du plan focal passent le trou et participent à la formation de l'image. Le microscope confocal à balayage laser est donc un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ appelées « sections optiques ». En positionnant le plan focal objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser une série d'image à partir desquelles une représentation tridimensionnelle de l'objet est obtenue. Le balayage par le laser se fait à l'aide de deux miroirs orthogonaux. Les détecteurs utilisés sont des tubes photo-multiplicateurs (PMT), l'intensité lumineuse est mesurée et numérisée en fonction de la position du laser dans l'échantillon. Le schéma de principe du microscope confocal est donné sur la figure 2-5.

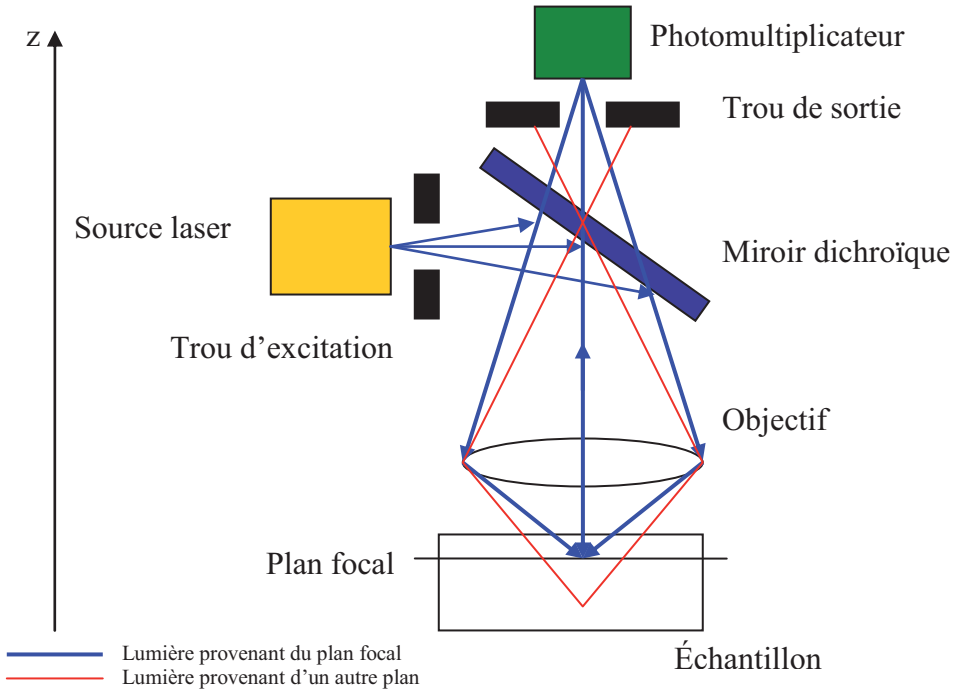


Figure 2-5: Schéma de principe du microscope confocal

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux types de microscope confocal laser. Le Lasertec 1LM21WD[55] et le Leica DMR TCS SP2[56] permettent de faire des images en trois dimensions. Cependant, le Lasertec n'étant pas pourvu d'une table de déplacement suivant l'axe z, il n'était pas possible de se déplacer dans le volume de l'échantillon

Le tableau 2-5 donne les spécifications techniques du Lasertec 1LM21WD dans nos conditions d'utilisation.

	Lasertec 1LM21WD
Objectif	50x
Longueur d'onde	633 nm
Résolution latérale	300 nm
Résolution verticale	100 nm

Tableau 2-5: Caractéristiques techniques du Lasertec 1LM21WD dans les conditions d'utilisation

Le tableau 2-6 donne les spécifications techniques du Leica DMR TCS SP2 dans nos conditions d'utilisation.

[55] www.lasertec.co.jp
[56] www.leica-microsystems.com

	Confocal Leica DMR TCS SP2
Objectif	20x
Longueur d'onde	458nm
Résolution latérale	280nm
Résolution verticale	770nm

Tableau 2-6: Caractéristiques techniques du Leica DMR TCS SP2 dans les conditions d'utilisation

Avec le Leica DMR TCS SP2, il était également possible de faire de la microscopie confocale de fluorescence. Dans ce cas, seul le signal de fluorescence issu du petit volume excité est collecté par le photomultiplicateur.

2.5.4 La microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique utilisé dans le cadre de cette étude est un Thermomicroscope autoprobe CP Research. Il a été utilisé pour l'observation d'échantillons de silice.

La microscopie à force atomique[57] (Atomic Force Microscopy, AFM) consiste à imager une surface grâce aux forces d'interaction qui s'exercent entre la surface et une pointe sonde. Le schéma général d'un microscope à force atomique est donné sur la figure 2-6.

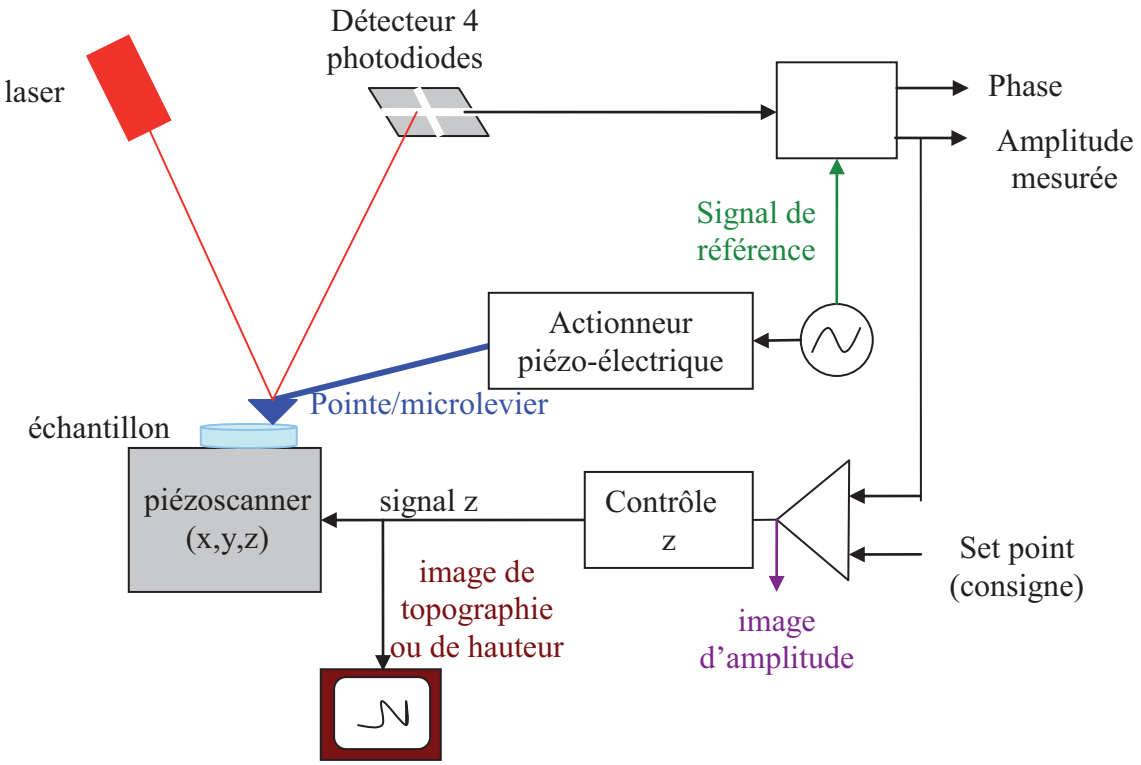


Figure 2-6: Schéma général du microscope à force atomique

[57] G. Binnig, C. F. Quate, "Atomic Force Microscope", Physical Review Letters, vol. 56, p. 930, 1986

Les forces d'interaction mises en jeu sont : les forces de répulsion à courte portée, les forces de Van der Walls, les forces électrostatiques, et les forces capillaires.

L'AFM est constituée :

- d'un système piézoélectrique scanner placé sous le support d'échantillon qui permet le déplacement de l'échantillon selon les trois directions de l'espace
- d'une sonde AFM qui est une micropointe solidaire d'un microlevier.
- d'un système de détection qui permet la mesure des forces d'interaction exercées sur la pointe. Un laser est focalisé sur la face arrière du levier et est réfléchi sur un détecteur constitué de quatre photodiodes. La position sur le détecteur permet de quantifier la déflection du levier. Il est donc indispensable au préalable d'aligner le spot réfléchi au centre des quatre photodiodes.

Il existe deux modes de fonctionnement : le mode statique et le mode dynamique qui comprend le mode non-contact et le mode contact intermittent ou tapping. Nous ne détaillerons ici que le mode contact intermittent qui a été utilisé pour cette étude.

En mode contact intermittent, le système pointe-microlevier est mis en oscillation grâce à un actionneur piézo-électrique. Il est soumis à une oscillation forcée à fréquence donnée, proche de la fréquence de vibration propre du système. Définissons quelques paramètres. L'amplitude libre A_l est l'amplitude d'oscillation de la pointe quand il n'y a pas d'interaction avec la surface. L'amplitude de mesure A_m est l'amplitude d'oscillation au moment du balayage de l'échantillon. L'interaction de la pointe vibrante et de la surface modifie l'amplitude de vibration. Le « set point » ou consigne correspond à une valeur de la force imposée pour la mesure donc à une amplitude imposée. En imagerie, au cours du balayage x-y, la hauteur de l'échantillon est contrôlée par un système d'asservissement qui l'ajuste en permanence pour que l'amplitude de mesure soit égale à l'amplitude de consigne. L'enregistrement du mouvement du piézoscanner en z donne l'image de hauteur de la surface (topographie).

Après l'acquisition de l'image, il faut effectuer un traitement pour permettre la remise à plat de l'image de topographie. Les défauts de planéité sont liés par exemple aux déplacements non planaires du piézoélectrique.

En fait, trois types d'images sont accessibles, il s'agit des images :

- de topographie ou image de hauteur
- de phase qui correspondent au déphasage entre le signal envoyé par le piézoélectrique et la réponse de l'assemblage microlevier-pointe à l'interaction avec la surface
- d'amplitude qui représentent la variation de l'amplitude avant la boucle d'asservissement.

2.6 La déflexion photothermique

La déflexion photothermique[58] est une technique utilisée pour mesurer les pertes par absorption (intensité mesurée sur intensité incidente $\frac{I}{I_0}$) jusqu'à des niveaux de transmitance de l'ordre de 10^{-7}. La méthode de déflexion photothermique est une méthode qui consiste à mesurer la déviation du faisceau sonde due à l'échauffement d'un échantillon absorbant par l'intermédiaire du faisceau pompe. L'échantillon est chauffé par un laser pompe modulé en intensité. L'absorption de l'échantillon sous test crée une élévation de température modulée qui conduit à la formation de gradients d'indice. Le faisceau sonde de faible puissance traversant la zone chauffé est alors dévié. Un détecteur de position mesure la déviation de ce faisceau. Grâce à une procédure d'étalonnage adaptée, la mesure du module de la déviation permet de remonter à une valeur d'absorption.

Plusieurs configurations de montages sont possibles. La configuration réflexion que nous présentons est celle utilisée dans le cadre de cette thèse.

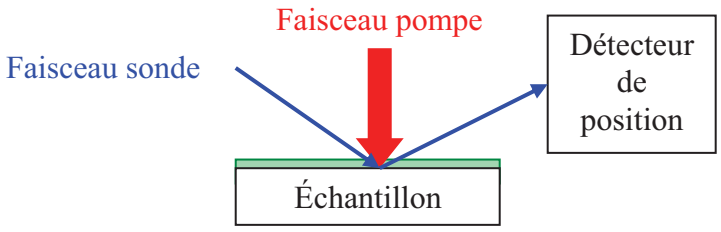


Figure 2-7: Schéma de principe de la déflexion photothermique dans la configuration réflexion

Le faisceau sonde réfléchit à la surface de l'échantillon est dévié par le gradient d'indice. La résolution spatiale en profondeur dépend de la profondeur de pénétration thermique qui est proportionnelle à l'inverse de la fréquence de modulation du faisceau pompe. La résolution spatiale latérale est lié au diamètre du faisceau pompe focalisé sur l'échantillon.

2.7 Les tests de Tenue au Flux Laser (TFL)

Après contamination, les échantillons sont soumis aux tests de tenue au flux laser sur des bancs d'endommagement laser. Plusieurs bancs sont disponibles au CEA/CESTA. Pour l'ensemble des tests de tenue au flux laser de cette thèse, seul le banc d'endommagement laser LUTIN a été choisi, car il est le plus compatible de nos tests en terme de longueur d'onde et de durée d'impulsion. Dans ce chapitre, nous décrivons ce banc et la métrologie de l'endommagement laser.

2.7.1 Le banc LUTIN

Le schéma de fonctionnement du banc LUTIN est donné sur la figure 2-8.

[58] M. Commandré, P. Roche, "Characterisation of optical coatings for photothermal deflexion", Applied Optics, vol. 35 p.5021, 1996

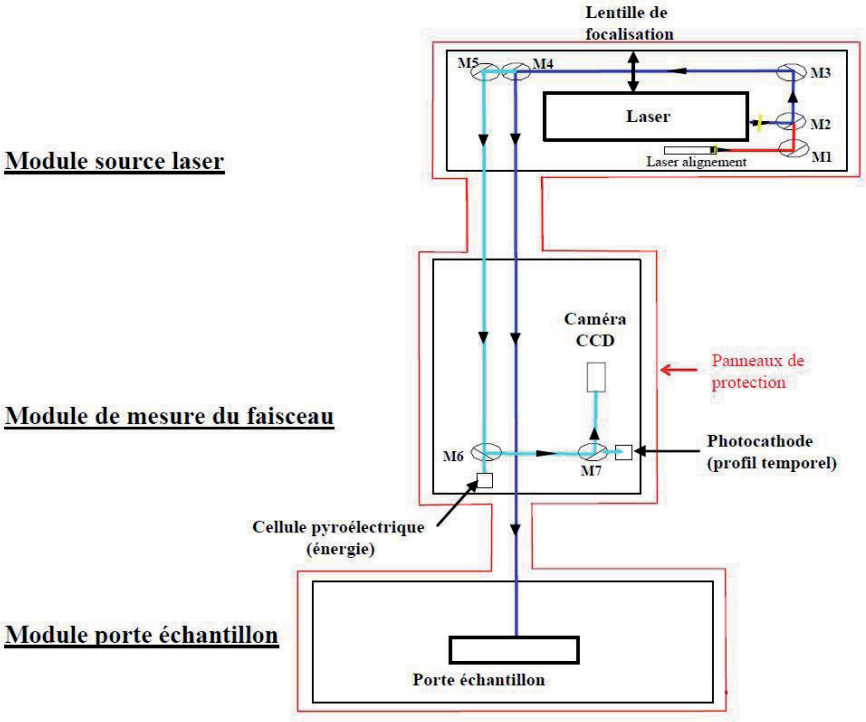


Figure 2-8: Banc de tenue au flux laser LUTIN

Il est composé de la source laser, d'un module de mesure du faisceau et d'un module porte-échantillon.

- La source laser est un laser Coherent Infinity, Nd :YAG impulsionnel, à mode longitudinal. Ces principales caractéristiques sont listées ci-dessous:
  - ✓ L'énergie en sortie laser est de 200 mJ
  - ✓ Le diamètre du faisceau en sortie est de 6 mm
  - ✓ Le faisceau est généré dans l'infra-rouge, le tripleur de fréquence va permettre d'obtenir une longueur d'onde de 355 nm. La longueur d'onde présente sur la chaîne laser LIL est de 351 nm, donc légèrement différente de celle du banc d'endommagement laser. Etant donné que la silice n'a jamais présenté de comportement différent entre ces deux longueurs d'onde, nous considérons qu'il n'y a pas de différence.
  - ✓ La fréquence de répétition maximale est de 100 Hz mais nous l'utilisons à une fréquence de 10 Hz
  - ✓ La durée équivalente d'impulsion τ est de 2,5 ns. Cette durée d'impulsion est proche de la durée d'impulsion du faisceau de la LIL qui est de 3 ns. Il est possible de prendre en compte cette différence. La fluence d'irradiation peut être ajustée en utilisant une loi d'échelle[59,60,61] généralement admise pour des durées d'impulsion supérieures à 10 ps.

[59] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou. "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs", Applied Physic Letter, vol. 64, p. 3071, 1994
[60] B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. Laser induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses, Phys. Review letters vol. 74, p. 2248, 1995

✓ Le profil temporel est donné sur la figure 2-9.

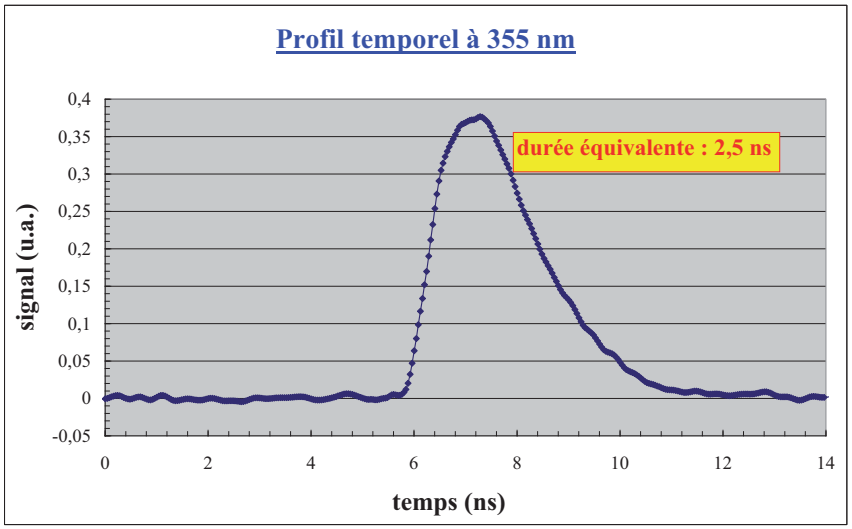


Figure 2-9: Profil temporel du faisceau laser du banc d'endommagement LUTIN

- Le faisceau est focalisé avec une lentille de focale f = 5000 mm afin d'atteindre les densités d'énergie nécessaires pour les tests. Sa distance de Rayleigh est de 30 cm, et puisque l'épaisseur de l'échantillon n'excède pas 1 cm, la puissance suivant l'axe de propagation est constante pendant la traversée de l'échantillon. Le profil spatial du faisceau sur l'échantillon est proche d'une gaussienne ayant un diamètre de 600 µm à $1/e^2$ et 420 µm à 1/e. Près de 50% de l'énergie est contenue dans les pieds du faisceau qui sont responsables des fluctuations d'énergie. Une coupe est donnée sur la figure 2-10.

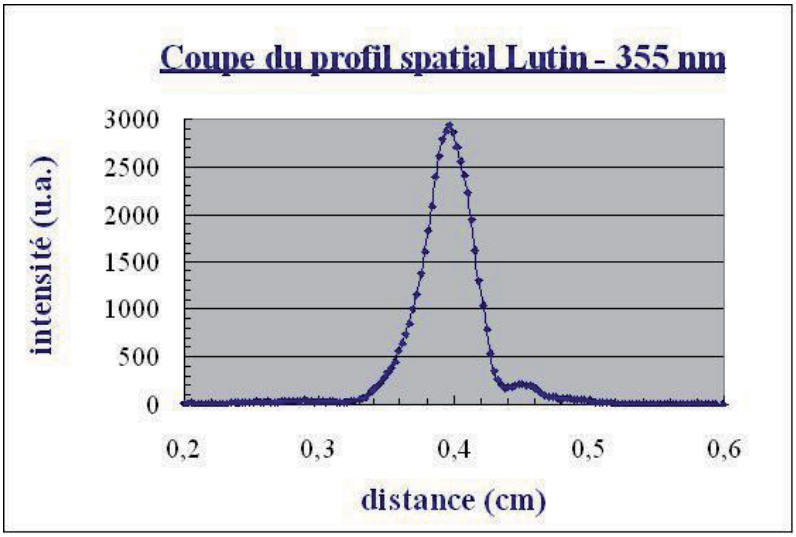


Figure 2-10: Coupe du profil spatial du faisceau laser du banc d'endommagement LUTIN

[61] P. Grua, H. Bercegol, L. Lamaignère; J-P. Morreeuw, S. Palmier, J-L. Ruiller, B. Bertussi, D. Herbert, "Pressure field and temporal scaling for laser damage initiation on silica at 355nm", soumis à Physical Revue Letter

Le module de mesure du faisceau est constitué d'une succession de diagnostics et de miroirs de fuite. Par le biais d'un miroir de fuite, une partie du faisceau laser atteint une cellule pyroélectrique qui mesure l'énergie du faisceau. La valeur donnée est comparée à la valeur absolue donnée par le calorimètre en début de test. Une photocathode mesure le profil temporel du faisceau. Une caméra CCD est placée à une position optiquement équivalente à celle de l'échantillon. La caméra est couplée à un analyseur de faisceau qui indique à chaque tir le profil du faisceau (distribution spatiale de l'énergie et diamètre) et la position de la tache laser sur le composant. Ainsi, le profil spatial exact obtenu sur l'échantillon et le dépointé du faisceau sont mesurés. Enfin, un laser d'alignement He-Ne de faible énergie permet de s'assurer du bon positionnement des composants dans le chemin optique.

- Le module porte-échantillon comporte une platine de déplacement automatique suivant les trois axes. Le laser d'alignement permet aussi le repérage de la zone irradiée par la source laser. Pendant le test de tenue au flux laser, l'échantillon est positionné en position verticale. Nous désignons par « face avant » la face d'entrée du faisceau et par « face arrière » la face de sortie. La face contaminée peut être placée en face avant (figure 2-11-(a)) ou en face arrière (figure 2-11-(b)), cela sera précisé à chaque tests.

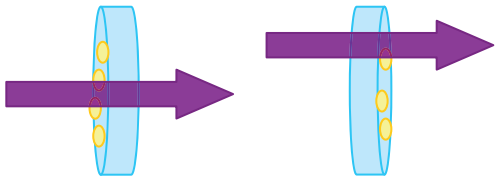


Figure 2-11: Irradiation avec le contaminant (représenté par des points jaunes) en face avant (a) ou en face arrière (b)

Les procédures de test utilisées au cours de cette thèse sont :

- le test monocoup : Il s'agit d'irradier un site à une fluence donnée.
- R-on-1: Pour cette procédure, plusieurs sites sont testés individuellement ; chaque site est irradié avec une rampe d'énergie jusqu'à l'apparition d'un dommage. Les paramètres importants sont la fréquence des tirs, le nombre de sites et le pas en énergie de la rampe. Une courbe de probabilité d'endommagement en fonction de la fluence est obtenue.
- le rasterscan[62]: Cette procédure consiste à irradier de façon quasi uniforme une grande surface par recouvrement successif d'un faisceau laser de petite taille, à une fluence de consigne. Elle vise à simuler un faisceau de grande dimension. Pour cette procédure, l'échantillon est déplacé en continu horizontalement et

[62] S. Schwartz, M. D. Feit, M. R. Kozlowski, R. P. Mouser, "Current 3ω large optic test procedures and data analysis for the quality assurance of National Ignition Facility optics", Proc. of SPIE, vol. 3578, p. 314, 1998

verticalement pendant tout le balayage comme l'indique la figure 2-12. Ce test peut être réalisé à différentes fluences. Chaque dommage qui est apparu est associé à la fluence correspondante afin de tracer des courbes de densité de dommage en fonction de la fluence.

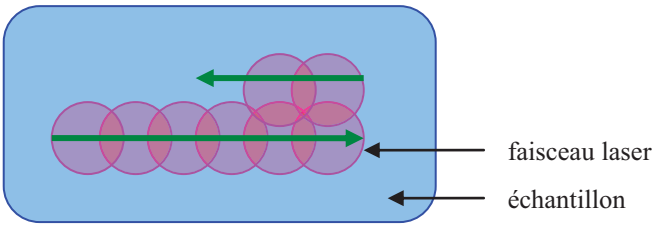


Figure 2-12: Procédure de test rasterscan

En rasterscan, une zone de l'échantillon est irradiée à une fluence de consigne choisie. Cependant, au cours du balayage de la zone, la fluence varie à cause des fluctuations du faisceau pendant les tirs. Afin d'attribuer à chaque dommage la fluence réelle, il faut absolument tenir compte de ces fluctuations. Pendant le test, le profil spatial, temporel, l'énergie de chaque tir et le dépointé du faisceau sont enregistrés. En fin de test, la cartographie des fluences réelles pour chaque tir de la zone de test est obtenue. Les fluences données sont les fluences maximales du pic gaussien.

La cartographie de dommages est réalisée après irradiation avec un macroscope. La taille minimale de dommages détectable au macroscope est de 10µm. La superposition des cartographies de dommages et de fluences permet d'attribuer à chaque dommage une valeur de fluence. La fluence d'apparition du dommage est attribuée à la fluence maximale la plus proche de celui-ci.

Ces données sont ensuite traitées suivant la procédure décrite dans le paragraphe suivant.

2.7.2 Le traitement des données

Lamaignère[63] a décrit cette procédure de traitement des données dans un article paru en 2007. La première partie du traitement consiste à calculer la densité réelle de dommages. La densité de dommages à une fluence donnée est calculée comme le rapport du nombre de dommages apparu à cette fluence sur la surface totale scannée à cette fluence. Or, à cause de la forme gaussienne du faisceau, à chaque tir, une partie de la zone irradiée voit une fluence plus faible que celle du pic du faisceau gaussien. Ainsi, pour le calcul de densité, nous considérons donc une valeur de surface équivalente de faisceau gaussien correspondant à la surface qui a vu le pic du faisceau.

Pour un profil spatial de faisceau gaussien, la distribution de fluence F en fonction de la distance r au pic s'exprime comme :

[63] L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, "An accurate, repeatable , and well characterized measurement of laser damage density of optical materials", Review of scientific instruments, vol. 78, 103105, 2007

Équation 2-1

$$F(r) = F_p \exp\left(-\frac{\pi r^2}{S_{eq.g}}\right)$$

F_p est la fluence du pic du faisceau

La densité de dommage expérimentale mesurée $\delta_m(F_p)$ pour une fluence donnée F_p s'écrit :

Équation 2-2

$$\delta_m(F_p) = \frac{N(F_p)}{n(F_p)S_{eq.g}}$$

Où N est le nombre de sites endommagés à la fluence F_p et n le nombre de tirs à cette fluence.

Cependant, cette densité de dommages expérimentale mesurée ne reflète pas la densité de dommage réelle de l'optique. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'endommagement laser est lié à la présence de plusieurs défauts précurseurs dont la concentration, la composition et la localisation sont mal connues et diffèrent d'une optique à l'autre. Avec un rasterscan, nous mettons en évidence certains de ces défauts qui auront été irradiés à des fluences suffisantes pour les faire évoluer en dommage. Cependant, à cause de la forme gaussienne du faisceau, du recouvrement, ou du dépointé, tous les défauts précurseurs présents dans l'optique n'ont pas été irradiés à des densités d'énergie supérieures à leur seuil de claquage. Sur la figure 2-13, seuls les défauts 1 et 4 verront une fluence suffisante pour provoquer leur claquage. Le traitement a pour but de remédier à ces lacunes et de calculer la densité de dommages réelle D(F).

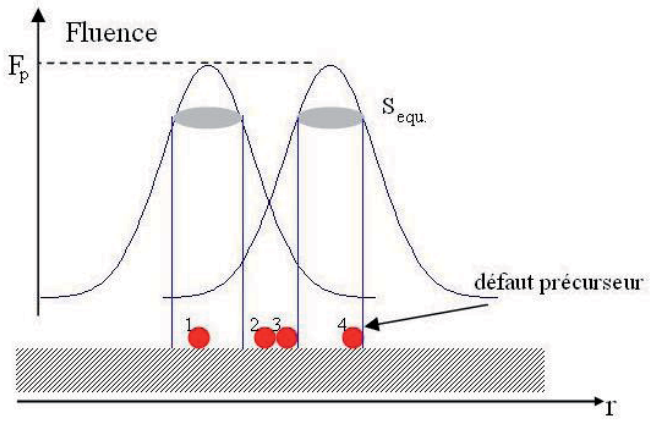


Figure 2-13: Présence de défauts précurseurs sous le faisceau laser

Cependant, deux cas de figure sont considérés. En effet, il existe une valeur de fluence appelé fluence de coupure pour laquelle la densité de dommage est constante pour des fluences inférieures à la fluence de coupure, il s'agit d'une zone dit de plateau. La densité de dommage varie suivant une loi de puissance pour des fluences supérieures à la fluence de coupure. Le traitement des données varie en fonction du cas de figure.

Dans la zone de plateau, la densité de dommage est constante quelque soit la fluence. Les défauts révélés dans cette gamme de fluence ne sont donc pas sensibles à la valeur de la

fluence mais à l'irradiation laser. Il est donc raisonnable de penser que tous ces défauts précurseurs ont été révélés. Par conséquent, dans ce cas, la densité de dommage réelle est donnée par l'équation 2-2.

Dans le cas d'une variation suivant une loi de puissance, certains défauts n'ont pas vu de fluence suffisante pour produire leur claquage. L'expression de la variation de la densité de dommage en fonction de la fluence est donnée par la relation :

$$\delta_m(F_p) = \alpha(F_p)^{\beta} \qquad \textbf{Équation 2-3}$$

α et β sont évalués en faisant une interpolation de la courbe de densité de dommage expérimentale mesurée en fonction de la fluence.

Lamaignère[62] montre que la densité de dommage réelle est alors:

$$D = \beta\delta_m \qquad \textbf{Équation 2-4}$$

Il faut ensuite évaluer l'erreur statistique faite sur la mesure de la densité de dommage. Un test d'endommagement laser est censé évaluer la distribution de défauts d'un lot production. Or, pendant nos tests d'endommagement laser, un seul échantillon est testé. L'intervalle de confiance permet de comparer deux échantillons censés être identiques. Tout d'abord, l'hypothèse d'une répartition aléatoire des dommages est faite. Ceci a pour conséquence que nous supposons qu'il n'y a pas d'interaction entre les défauts. En considérant que la densité de dommages suit une loi de Poisson, un intervalle de confiance sur la densité de dommages a été établi en fonction du nombre de dommages détecté expérimentalement sur l'échantillon et de la surface effectivement balayée dans chaque gamme de fluence (c'est-à-dire le nombre de tirs). Le détail des calculs n'est pas précisé dans ce document mais il est donné dans la référence 62.

L'erreur faite sur les valeurs de fluence est de l'ordre de 10% à 2σ. Le principal contributeur de cette erreur est lié à la mesure de la surface équivalente via la caméra CCD[64].

[64] L. Lamaignère, M. Balas, R. Courchinoux, T. Duval, J.C. Poncetta, S. Reyné, B. Bertussi, H. Bercegol, "Parametric study of laser induced damage density measurement: towards reproductibility", soumis à Journal of Applied Physics

Les échantillons utilisés dans cette étude sont en silice non-traitée ou traitée antireflet par procédé sol-gel. Ils sont de même qualité de polissage que les optiques en silice de la LIL. Un nettoyage en machine à aspersion suivie d'un drag wipe a été choisi afin de garantir une reproductibilité du nettoyage. La contamination des substrats s'est déroulée soit en phase gazeuse en étuve, soit en phase liquide par spin coating. Des analyses chimiques permettaient de valider la contamination des échantillons. Les analyses d'ultra-traces de contamination organiques sont très difficiles. Les techniques classiques d'analyses de surface n'étaient pas assez sensibles. La GC-MS et la spectroscopie infra-rouge PM-IRRAS nous ont donné satisfaction. Concernant l'étude de la morphologie du dépôt de matières organiques, différentes techniques microscopiques ont été utilisées en fonction de la taille du dépôt. Il s'agit de la microscopie optique classique, Nomarski, confocale, et à force atomique. Enfin, nous décrivons également le banc d'endommagement laser utilisé pour cette étude et la procédure de traitements des données.

3 Analyse des environnements à risque

3.1 Etude de l'impact de l'environnement sur la chaîne laser ..... - 59 -
3.1.1 Prélèvement de la contamination organique aéroportée ..... - 59 -
- Rappel des résultats des prélèvements effectués en 2004 ..... - 59 -
- Protocole des prélèvements de la campagne 2007-2008 ..... - 59 -
- Résultats des prélèvements de la campagne 2007-2008 ..... - 60 -

3.1.2 Exposition d'optiques dans l'atmosphère du SCF ..... - 63 -
- Protocole expérimental ..... - 63 -
- Résultats des analyses GC-MS ..... - 63 -

3.1.3 Résultats des tests de tenue au flux laser ..... - 63 -

3.2 Etude de l'impact de l'environnement de stockage : cas du polypropylène naturel PPDWST ..... - 64 -
3.2.1 Introduction ..... - 65 -
3.2.2 Analyse de la nature chimique des espèces en surface ..... - 68 -
- Analyse GC-MS ..... - 68 -
- Spectroscopie PM-IRRAS ..... - 72 -
- Discussion ..... - 73 -

3.2.3 Analyse de la morphologie du dépôt ..... - 74 -
- Analyse d'un échantillon après nettoyage ..... - 74 -
- Analyse d'un échantillon après contamination ..... - 76 -
- Comparaison de courbes de forces entre échantillons propre et contaminé ..... - 78 -
- Observation de particules ..... - 80 -
- Observation des échantillons traités antireflet sol-gel ..... - 82 -
- AFM : bilan ..... - 82 -

3.2.4 Résultats des tests de tenue au flux laser ..... - 83 -
- Échantillons de silice nus : comparaison d'une zone propre et d'une zone contaminée sur un même échantillon ..... - 84 -
- Échantillons de silice nus ..... - 85 -
- Échantillons de silice nus : couplage avec mesure AFM ..... - 89 -
- Échantillons de silice nus : couplage avec mesure GC-MS ..... - 91 -

3.2.5 Observation AFM après irradiation laser ..... - 94 -

Deux environnements ont été identifiés comme étant à risque dans le cycle de vie des optiques à cause de leur confinement, de la durée importante de présence des composants dans ces derniers, et des risques de dégazage lié à la présence de nombreux matériaux. Il s'agit des environnements de la chaîne laser et de stockage.

Le suivi de la contamination sur l'ensemble de la chaîne laser s'est déroulé entre mars 2003 et avril 2005. Un rappel des résultats de cette campagne sera fait. En 2007 et 2008, au cours d'une seconde campagne, une étude plus spécifique de l'atmosphère du Système de Conversion de fréquence et de Focalisation a eu lieu. En effet, d'une part, les optiques du SCF sont les plus touchées par les problèmes d'endommagement laser à 351 nm. D'autre part, l'impact de la contamination organique pourrait y être exacerbé dans l'ultraviolet. Le protocole de prélèvement de la contamination aéroportée et les résultats des analyses sont présentés dans ce chapitre. De plus, des échantillons d'optiques représentatifs de celles présentes dans le SCF, ont été exposés dans ce dernier. Des analyses de la contamination moléculaire adsorbée sur la surface de ces échantillons ainsi que des tests de tenue au flux ont été effectués.

Concernant l'analyse de l'environnement de stockage, la préoccupation concernait le dégazage des matériaux utilisés pour le stockage. G. Ravel[40] a montré une dégradation du seuil de tenue au flux laser à 1064 nm sur des miroirs diélectriques HfO_2/SiO_2 contaminés par le dégazage de leurs boites de stockage en polypropylène. Or, le polypropylène est le matériau utilisé pour l'armature des cadres de support et manutention des optiques. Compte tenu de ces résultats, la qualification de différents polypropylènes, dont l'utilisation était envisageable pour la réalisation des cadres des optiques du LMJ, a été conduite. Elle est basée sur leur taux de dégazage, ainsi que sur la nature des molécules mesurées. Les moyens et les protocoles de qualification ainsi que les résultats sont présentés dans ce chapitre. Parallèlement, notre étude a été réalisée afin d'étudier l'impact sur la tenue au flux de laser du dégazage du polypropylène. Nous avons étudié en particulier le polypropylène naturel PPDWST qui a été jugé critique. Les tests de tenue au flux laser ont été complétés par des analyses chimiques et morphologiques de surface afin de valider la procédure de contamination.

3.1 Etude de l'impact de l'environnement sur la chaîne laser

3.1.1 Prélèvement de la contamination organique aéroportée

➢ ***Rappel des résultats des prélèvements effectués en 2004***

Dans divers endroits stratégiques de la LIL, des mesures de la contamination organique aéroportée ont été conduites par Guéhenneux[65]. La concentration en composés organiques volatils a été mesurée à divers endroits de la chaîne laser et dans les salles propres. Les composés identifiés appartenaient aux familles des alcanes, alcènes, alcools, esters, aromatiques, siloxanes et phtalates. Une forte variabilité spatio-temporelle a été mise en évidence. Les sources de cette contamination pouvaient provenir de l'air extérieur, du dégazage des matériaux dans l'environnement et des activités sur la chaîne telles que le nettoyage et la maintenance. Ces prélèvements ont permis d'évaluer le niveau de contamination global de la LIL mais n'était pas forcément représentatif des contaminants réellement présents sur les composants optiques. C'est la raison pour laquelle une attention toute particulière a été portée aux condensables (aromatiques, siloxanes et phthalates) plus susceptibles de se retrouver sur les surfaces optiques. Les condensables sont d'ailleurs les composés mesurés en plus grande quantité dans la section amplificatrice par exemple. De plus, une corrélation directe entre le nombre de tirs et la concentration en composés condensables a été mise en évidence dans les amplificateurs.

➢ ***Protocole des prélèvements de la campagne 2007-2008***

Un suivi de la pollution organique[66] présente dans l'atmosphère du SCF s'est déroulé plus récemment afin d'en comprendre l'évolution temporelle. Ces analyses ont été réalisées par l'entreprise TERA environnement Les prélèvements sont réalisés par piégeage sur des cartouches Tenax GR pour les composés semi ou non–volatils ; il s'agit d'espèces dont le poids moléculaire est supérieur à 70 g/mol. Pour chacune des analyses, un blanc rendant compte du stockage et du transport était fait. Des prélèvements d'environ 350 litres ont été effectués sur une semaine, sur une période de juin 2007 à février 2008 soit 26 semaines de prélèvement. La masse de chaque composé analysé est comparée au volume prélevé afin de calculer la concentration moyenne dans l'atmosphère pendant la durée d'échantillonnage. A la fin de la campagne, les cartouches sont récupérées et analysées chez TERA environnement.

Tous les prélèvements ont été analysés par couplage {désorption thermique / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse} (CPG-SM) avec un équipement Turbomatrix –Clarus 500 Perkin Elmer. Les limites de détection et de quantification sont respectivement à environ 0,01 ng/l et 0,04 ng/l. Les conditions de désorption thermique et d'analyse sont données dans le tableau 3-1.

[65] G. Guéhenneux, M. Veillerot, I. Tovena, "Evaluation of the airborne molecular contamination inside the LIL" Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A vol. 557, p. 676, 2006

[66] I. Tovena, K. Bien-Aimé, A. Pereira, "Organic molecular contamination in the prototype of the future Laser MegaJoule", communication au congrès Pharmatex 08, Dublin, 2008

Température de désorption	350°C
Durée de désorption	15 min
Colonne chromatographique	BPX5 (25m/0,15mm/25µm)
Balayage en masse	40-525 uma

Tableau 3-1: Conditions de désorption thermique / chromatographique pour analyse TD-GC-MS

➢ ***Résultats des prélèvements de la campagne 2007-2008***

Les résultats montrent la présence de composés de la famille des alcanes, des oxygénés, des aromatiques, des phtalates, des siloxanes et des composés azotés. Le tableau 3-2 précise la nature des composés retrouvés en plus forte concentration pour les différentes familles ainsi que l'origine de chacune des familles.

Familles	Liste des composées
Alcanes	Heptane ; Octane ; Nonane; Undecane ; Decane ; Dodecane ; Tridecane ; Tetradecane ; Pentadecane ; Hexadecane ; $C_{18}H_{38}$; $C_{20}H_{42}$; $C_{21}H_{44}$; $C_{22}H_{46}$; $C_{23}H_{48}$; $C_{24}H_{50}$; $C_{25}H_{52}$
Alcools	2-Ethyl-1-hexanol ; 2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phénol,; alcool benzylique ; Isopropanol (IPA) ; 3-methyl-,2-phenol butanoic acid;1-ethoxy-2-propanol
Esters	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester ; Acetic acid, butyl ester; Pentanedioic acid, dimethyl ester
Aldéhydes	1-Methoxy-2-propyl acetate (PGMEA) ; Benzaldehyde ; Methyl isobutyl ketone (MIK) ;Acetophenone; 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol Diisobutyrate (TXIB); Octanal; Nonanal; Decanal ; Butanal ; Eucalyptol ; 3-Hexene-2-one; $C_7H_{16}O_3$; Bicycloheptan-2-one, 6,6-dimet ; Phenylmaleic anhydride ; Cyclohexadiene, dione-(dimethy;
Aromatiques	Benzène ; Toluène ; Ethylbenzene ; o-xylène ; Pinène ; Limonène; Propylbenzene ; 3-ethyl toluène ; 4-ethyl toluene ; 1,3,5-trimethyl benzène ; 2-ethyl toluène ; 1,2,4-trimethyl benzène; 1,2,3-trimethyl benzene; $C_{10}H_{14}$;(1-pentylhexyl)-benzène;(1-butylheptyl)-benzène; (1-propyloctyl)-benzene; (1-ethylnonyl)- benzène; (1-pentylheptyl)-benzène; (1-butyloctyl)-benzène; (1-propylnonyl)-benzène; (1-ethyldecyl)-benzène; (1-pentyloctyl)-benzène ; (1-hexylheptyl)-benzène; Diisopropylnaphtalene (1) ; Diisopropylnaphtalene (2) ; Diisopropylnaphtalene (3,4,5,6)
Phthalates	Dimethylphthalate ; Diethylphthalate ; Dibutylphthalate ; Benzenebutylphthalate ; Dioctylphthalate ; Di-n-octylphthalate
Siloxanes	Hexamethyl cyclotrisiloxane ; Octamethyl-cyclotetrasiloxane ; Decamethyl-cyclopentasiloxane; Dodecamethyl-cyclohexasiloxane ; Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane ; Hexadecamethyl-cyclooctasiloxane
Azotés	Isocyanato- cyclohexane ; Isothiocyanato-cyclohexane,

Tableau 3-2: Composés organiques retrouvés sur la LIL classés par famille

Les joints de maintien des optiques sont soupçonnés d'être à l'origine du dégazage des siloxanes ; les matériaux plastiques type PVC le sont pour les phtalates. Enfin, le nettoyage, la

maintenance, le dégazage des peintures et des colles ainsi que l'air extérieur sont responsables de la présence des autres composés[67,68].

L'évolution temporelle de la concentration globale en contaminants dans le SCF est donnée sur la figure 3-1. La composition de l'atmosphère du SCF est relativement stable d'une semaine à l'autre en dehors des concentrations importantes de la fin de l'étude, probablement liées à d'importantes opérations de maintenance menées à cette période.

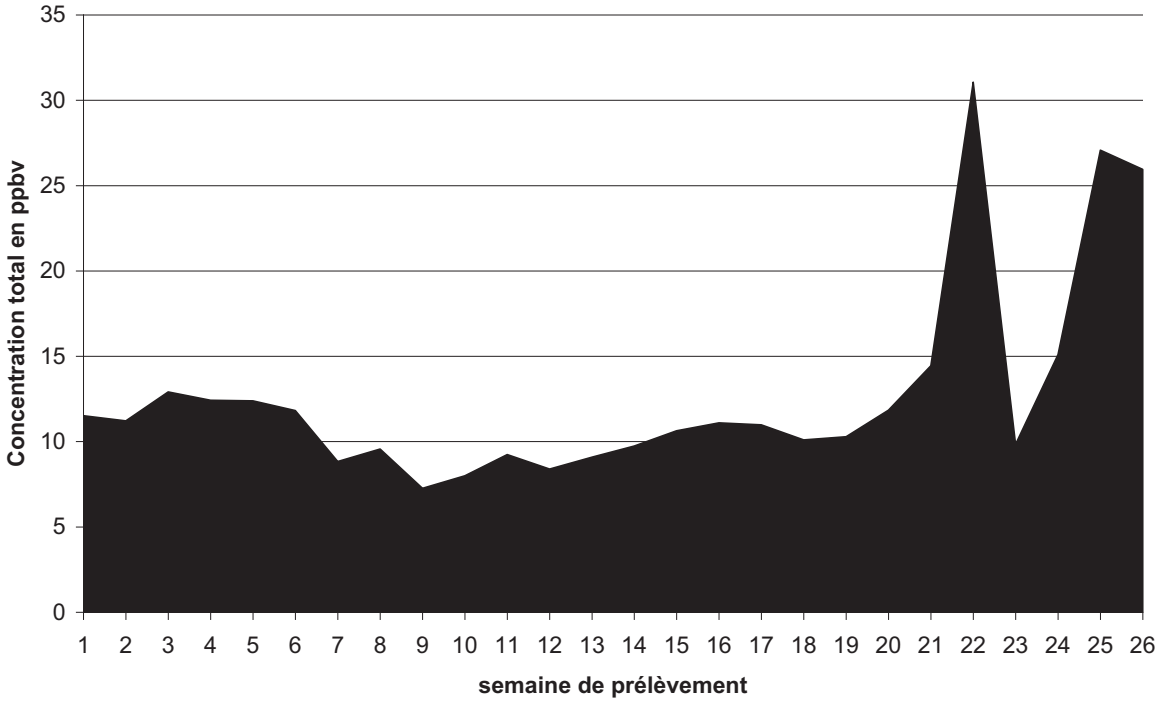


Figure 3-1: Evolution de la concentration globale de composés organiques au cours du temps

La figure 3-2 représente cette évolution temporelle en fonction des différentes familles établies précédemment. Les composés oxygénés qui regroupent les esters, les alcools, et les aldéhydes, sont classés suivant deux catégories 1 et 2, la première correspondant aux composés PGMEA, benzaldehyde et alcool benzylique et la seconde catégorie aux autres composés. Les composés oxygénés de la catégorie 1 sont largement majoritaires et responsables du pic de contamination obtenu en fin d'étude.

[67] I. Tovena-Pecault, L. Pepin, P. Kaluzny, M. Radilimanantsoa, A. Louit, "Tests de dégazage pour l'analyse du risque de contamination chimique des matériaux organiques du LMJ", Revue des essais industriels, septembre 2008

[68] L. Pepin, D. Lopez, I. Tovena-Pecault, "Qualification des matériaux organiques du LMJ par dégazage contrôlé et analyse chimique des molécules dégazées", Contamin'expert 2009, Paris, Porte de Versaille

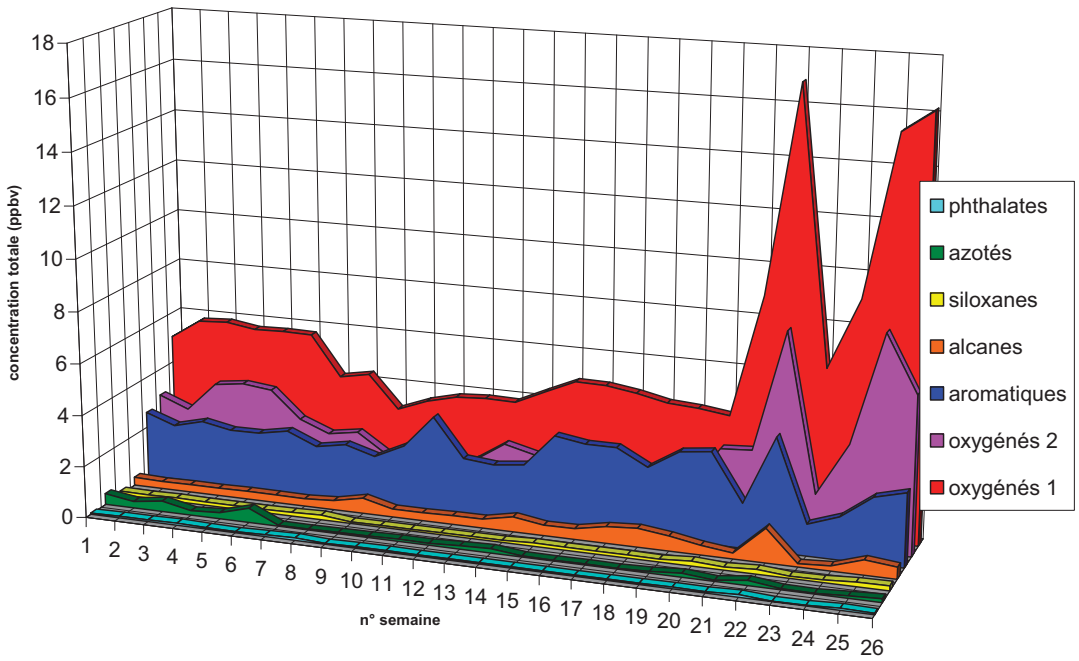


Figure 3-2: Evolution de la concentration de composés organiques par famille au cours du temps

Pour la plupart des espèces, les pressions de vapeur sont bien supérieures aux pressions partielles (cf. annexe 1). Concernant les phtalates, la figure 3-3 représente les pressions partielles des molécules de cette famille qui ont été mesurées comparés aux pressions partielles de chacune d'entre elles.

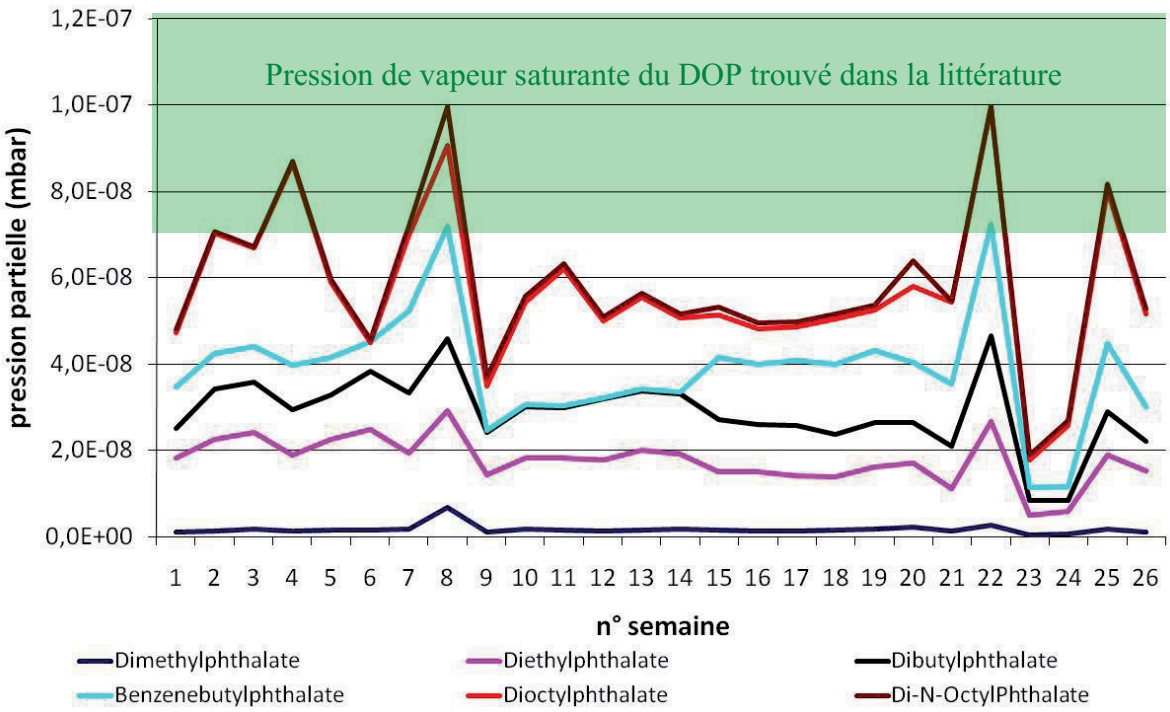


Figure 3-3: Pressions partielles des phtalates pour les différents prélèvements dans le SCF

Ces analyses montrent que le dioctylphtalate est la molécule de la famille des phtalates présente en plus forte concentration avec une valeur moyenne de 2,2. 10^{-7} mbar. La zone en

vert représente l'intervalle des valeurs de pressions de vapeur saturante [8.10^{-8} mbar ; 5.10^{-7}mbar] [69,70,71,72,73] trouvées dans la littérature. Ceci montre que la pression partielle en DOP est proche de la pression de vapeur saturante. Par conséquent, le risque de condensation de cette molécule est non négligeable.

3.1.2 Exposition d'optiques dans l'atmosphère du SCF

- ***Protocole expérimental***

Des échantillons de silice revêtus d'un traitement sol-gel anti-reflet à 3 ω et représentatifs des optiques en silice du SCF ont été exposés à la contamination organique de celui-ci. Des couples d'échantillons ont été récupérés tous les trois mois, entre 3 et 18 mois, afin d'y faire des analyses en GC-MS et des tests de tenue au flux laser. L'objectif était de suivre l'évolution de l'adsorption des contaminants et l'impact de la pollution sur la tenue au flux laser au cours du temps afin éventuellement d'identifier une/des molécule(s) ou une quantité de contamination critique pour la tenue au flux laser.

- ***Résultats des analyses GC-MS***

L'échantillonnage est réalisé par extraction liquide des deux faces de l'échantillon en présence d'ultrasons. Le solvant d'extraction est un mélange selon les proportions suivantes :

40% méthanol (CH_4O, 67-56-1)

20% chloroforme ($CHCl_3$, 67-66-3)

20% éthyle acétate ($C_4H_8O_2$, 141-78-6)

20% hexane (C_6H_{14}, 110-54-3)

La solution obtenue est alors analysée en GC-MS et comparée au blanc de la verrerie.

Les organiques mesurés sont du 2,2,4 – Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate(TXIB) et des composés de la famille des phtalates.

3.1.3 Résultats des tests de tenue au flux laser

Des tests de tenue au flux laser ont été réalisés en mode R-on-1 au CEA Grenoble. Les conditions expérimentales des tests sont une irradiation à 355 nm en polarisation S, avec un angle de tir de 22° par rapport à la face arrière, pour une durée d'impulsion de 3 ns, une fréquence de tirs de 10 Hz et un nombre total de 200 sites. La figure 3-4 montre que la tenue au flux est dégradée significativement à 18 mois d'exposition.

[69] Callahan, Ma et al, Water related environnemental fate of 129 priority polluants-volume II, EPA-440/4-79-029B. Washington DC, 1979

[70] Daubert, Te & Danner, Rp, Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation volume 4, Design institute of chemical engineers. Hemisphere pub. corp. New York, 1989

[71] Giams et al, phthalate ester, PCB and DDT residues en gulf of Mexico atmosphere, atmosphere environment, 14:65-9, 1980

[72] Howards, Ph et al, Measurement of water solubilities octanol-water partition coefficient and vapour pressures of commercial phthalates ester, Environ. Tox. Chem., 4:653-61, 1985

[73] S.C. Sommer, Clean construction protocol for the National Ignition Facility Beampath and utilities, 48th Institute of environemental sciences and technologiy, Anaheim, CA April 28-May 1 2002

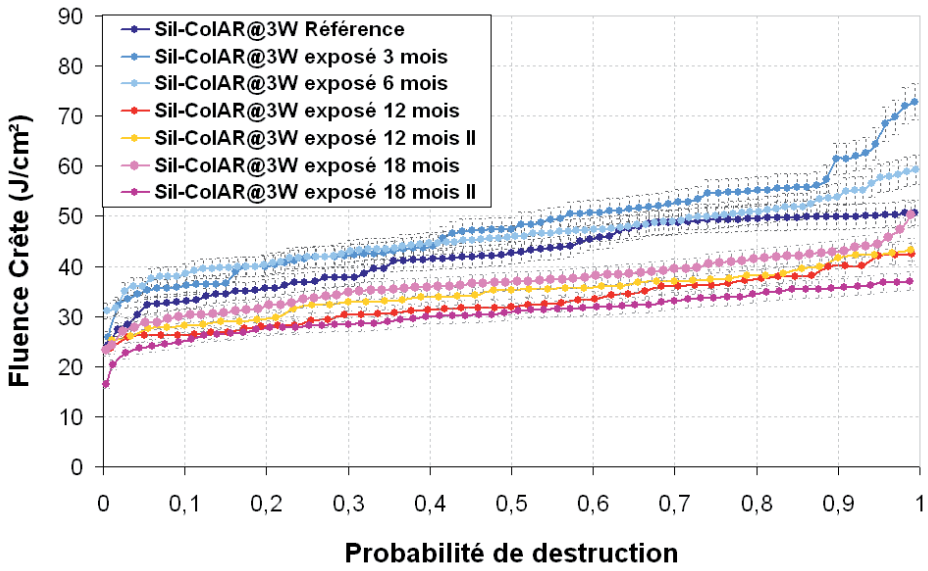


Figure 3-4: Résultats de R-on-1 (355 nm) d'échantillons de silice traités sol-gel anti-reflet à 3 ω exposés dans le SCF entre 3 et 18 mois

3.2 Etude de l'impact de l'environnement de stockage : cas du polypropylène naturel PPDWST

Au cours des différentes étapes de leur fabrication, les composants optiques sont fréquemment déplacés et soumis à de nombreuses manipulations. Un emballage spécifique est nécessaire pour garantir leur intégrité. Cet emballage, présenté figure 3-5 se compose de cadres de protection individuelle permettant la manipulation des optiques et de conteneurs pouvant accueillir plusieurs cadres et assurant le transport et le stockage.

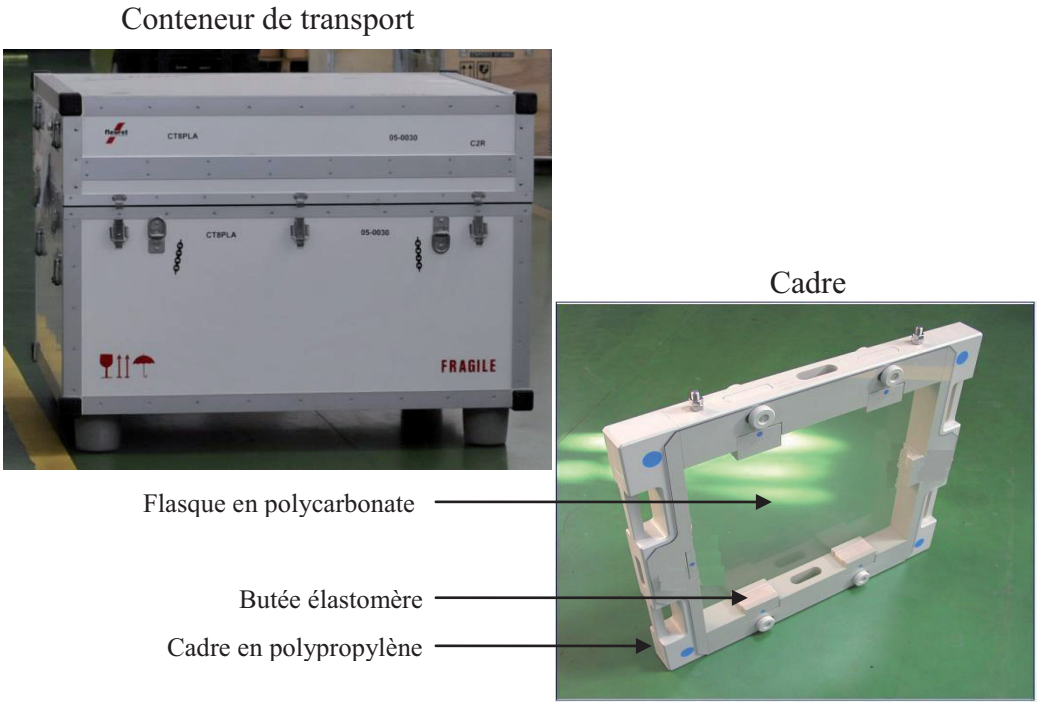


Figure 3-5: Emballage des composants optiques

Les cadres sont constitués d'une armature en polypropylène, des butées en élastomère sur lesquelles l'optique repose sur la tranche et des flasques en polycarbonate assurant la protection de la zone utile du composant.

3.2.1 Introduction

Compte tenu des résultats des expériences de Ravel[40], une attention toute particulière a été apportée au polypropylène. Ainsi, dans le cadre d'un contrat de fabrication de cadres, des tests de dégazage de différents types de polypropylènes proposés par le fabricant ont été réalisés.

Pour ces tests, afin de réduire la contamination de surface des échantillons de polypropylène donnés par le fabricant, ils subissent une succession de nettoyages à l'éthanol, de bain à ultrason avec produit lessiviel et rinçage à l'eau désionisée.

L'analyse des composés dégazés est réalisée par TD-GC-MS. Pour chaque polypropylène proposé par le fabricant, une première température de désorption à 30°C pendant 24 h suivi de trois désorptions à 50°C pendant 1h30 est faite. Ce protocole permet de distinguer les espèces chimiques issues de la contamination de surface de celles provenant du matériau brut.

Des différences de dégazage très nettes entre les échantillons de polypropylène ont été observées. Les polypropylènes choisis pour la fabrication des cadres des optiques du LMJ, avaient différentes contraintes dont un faible taux de dégazage. Le choix de polypropylènes ayant un faible taux de dégazage est un principe de précaution. En effet, une des données déterminante est l'impact sur la tenue au flux laser du dégazage de ces polypropylènes et les études sont actuellement en cours.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'impact sur la tenue au flux laser d'un polypropylène naturel PPDWST. Dans un premier temps, une analyse des molécules dégazées par ce polypropylène a été effectuée par Thermo-Désorption – Chromatographie Gazeuse – Spectrométrie de Masse. (TD-GC-MS). Un thermoréacteur RDT320 en acier inoxydable ayant subit un traitement d'inertage chimique (Silcosteel Resteck) est utilisé pour la thermo-désorption. Sa capacité est de 4,7 litres. L'étude de dégazage se fait sous flux d'air reconstitué. Avant la mesure, le volume d'air du réacteur est renouvelé quatre fois. Les études en génie des procédés modélisent que pour la géométrie de réacteur utilisée, la contamination apportée par le laboratoire est évacuée à plus de 99% pour ce renouvellement. Différentes températures de dégazage, débits et temps d'exposition ont été étudiées. Les échantillons produits sont ensuite analysés après désorption thermique par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (Turbomass-Clarus 500 Perkin Elmer). La limite de quantification (plus petite valeur à partir de laquelle le résultat d'analyse peut être rendu avec une fidélité suffisante) est de l'ordre de 1 ng par composés. Les quantités dégazées sont exprimées en masse de molécules dégazées par unité de masse de polypropylène.

La figure 3-6 représente le taux de dégazage pour différents temps d'exposition, débit et différentes températures. La quantité d'espèces dégazées augmente avec la durée et la température.

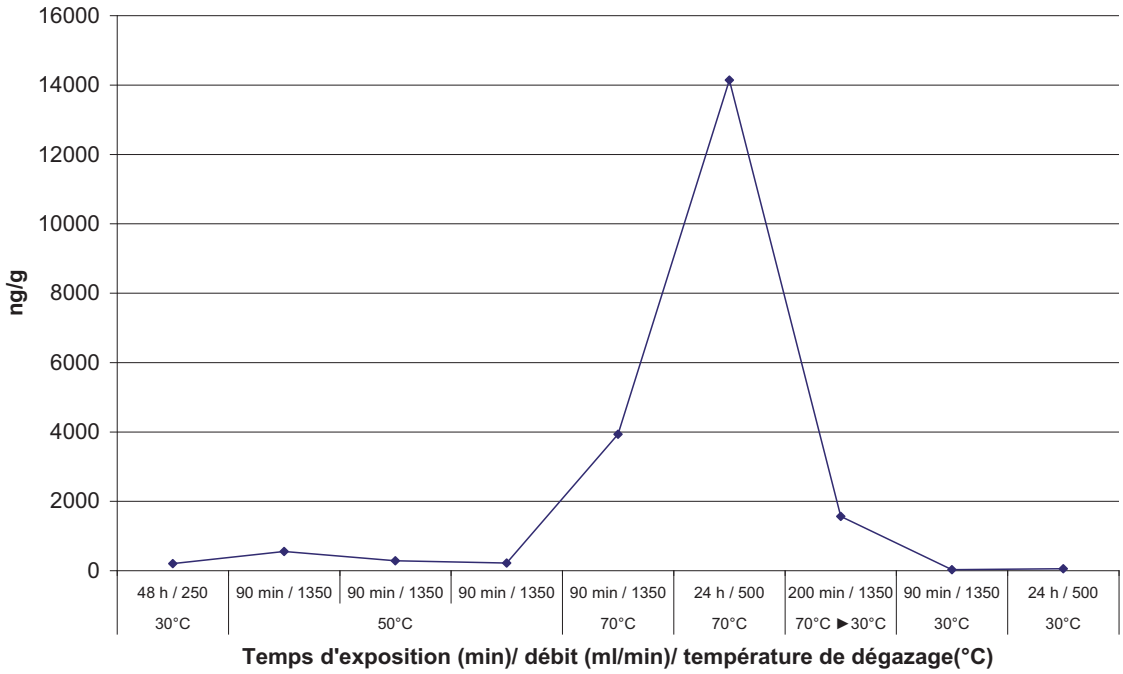


Figure 3-6: Taux de dégazage du polypropylène pour différents temps d'exposition, débit et différentes températures

La figure 3-7 compare les espèces dégazées à 30°C pendant 48h et 70°C pendant 24h.

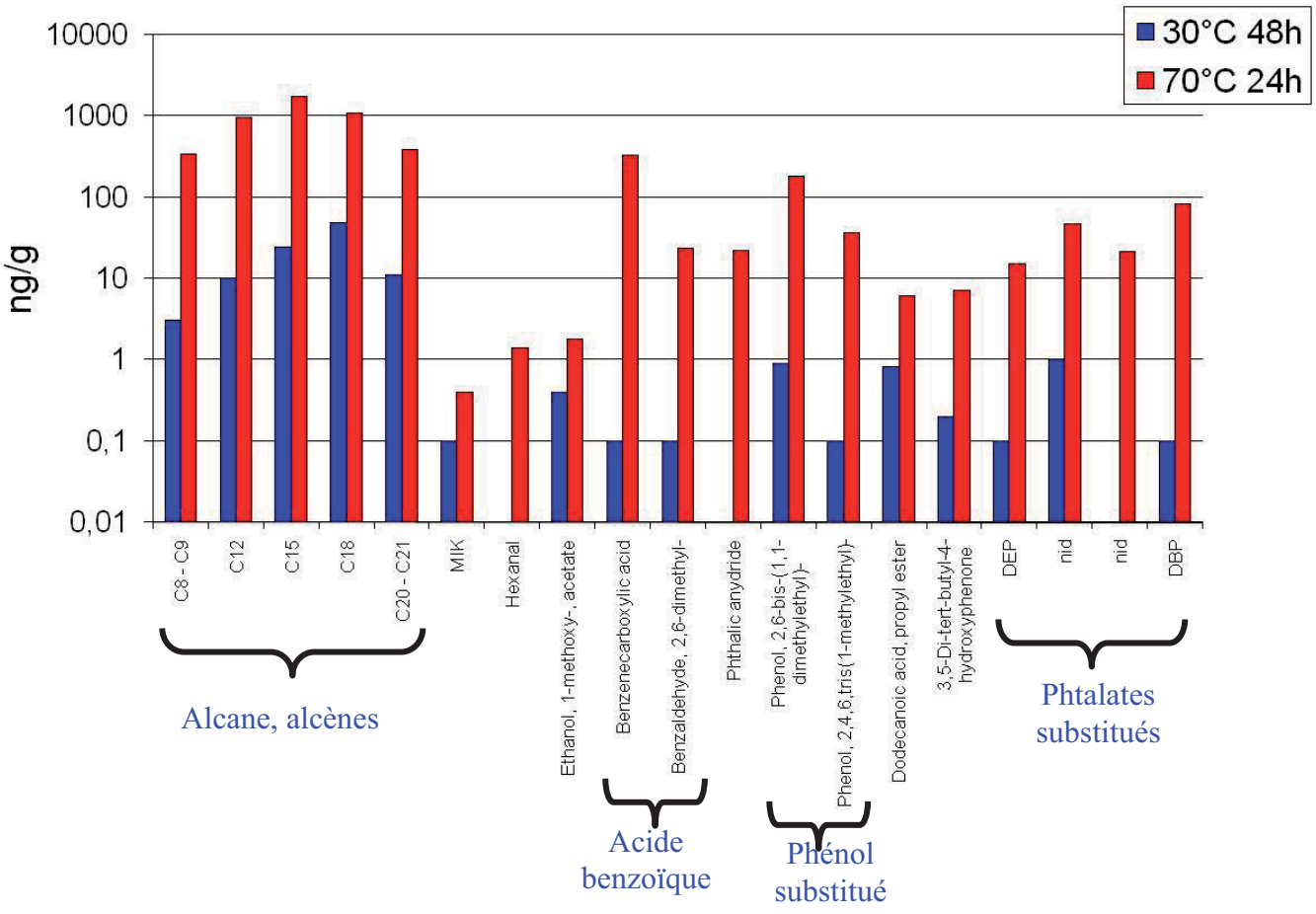


Figure 3-7: Comparaison de la nature chimique des espèces dégazées à 70°C pendant 24h et à 30°C pendant 48h

Les nombreux alcanes et alcènes mesurés proviennent de la décomposition de macromolécules. Les composés de la famille des phtalates tels que le diethylphtalate (DEP) ou dibutylphtalate (DBP) sont des esters de l'acide phtalique. Il n'est pas étonnant de retrouver ce type de substances dans le dégazage du polypropylène car il s'agit de plastifiants très largement utilisés, conférant souplesse et flexibilité aux matières plastiques et autres matériaux.

Les molécules analysées ont été mesurées pendant tout le cycle de dégazage. Par conséquent, elles proviennent probablement du dégazage du polypropylène et non pas d'une contamination de surface du matériau. De plus, les composés dégazés à 30°C pendant 48 h et 70°C pendant 24 h sont majoritairement les mêmes, mais en quantité plus importantes dans le second cas. Par conséquent, en terme de nature des produits dégazés, un dégazage à 70°C pendant 24 h peut donc être considéré comme représentatif d'un dégazage à 30°C pendant plusieurs jours; ce dernier étant représentatif des conditions de stockage. Ainsi, le cycle d'étuvage sélectionné pour la phase de contamination comprend un étuvage à 70°C pendant 24 h.

Afin d'évaluer l'impact du dégazage du polypropylène, nous avons mis en place un protocole expérimental décrit sur la figure 3-8. Les substrats utilisés pour l'étude sont des substrats de silice Corning 7980 polis, à faces parallèles présentés dans le sous-chapitre 2.1.1. Trois types d'échantillon sont utilisés : un échantillon contaminé et deux échantillons qui servent de référence. L'échantillon dit « contaminé » est nettoyé suivant la procédure décrite dans le chapitre 2.1, puis est contaminé par dégazage du polypropylène PPDWST à 70°C pendant 24 h (chapitre 2.3.2). Le premier échantillon de référence dit « propre » est nettoyé uniquement. Le second échantillon de référence est dit « étuvé ». Ce dernier est nettoyé puis étuvé suivant le même cycle de température que l'échantillon contaminé mais en l'absence de matériau contaminant. En effet, étant donné que pendant la phase de contamination, l'échantillon est élevé en température, il faut donc évaluer l'impact de ce cycle d'étuvage.

Les caractérisations sont des tests de tenue au flux laser, des analyses chimiques de surface (GC-MS) et les analyses morphologiques de surface (AFM). Les expériences de tenue au flux laser et les analyses chimiques GC-MS se déroulent à la fin de la phase d'exposition des échantillons présentés sur la figure 3-8. Chaque test est effectué sur des types d'échantillons différents et les résultats sont comparés entre eux. Pour les observations AFM, le protocole est différent. Le même échantillon est observé après nettoyage et à la fin de la phase d'exposition afin de se rendre compte de son évolution. Dans certains cas, nous avons également comparé la réponse AFM d'un échantillon étuvé et d'un échantillon contaminé.

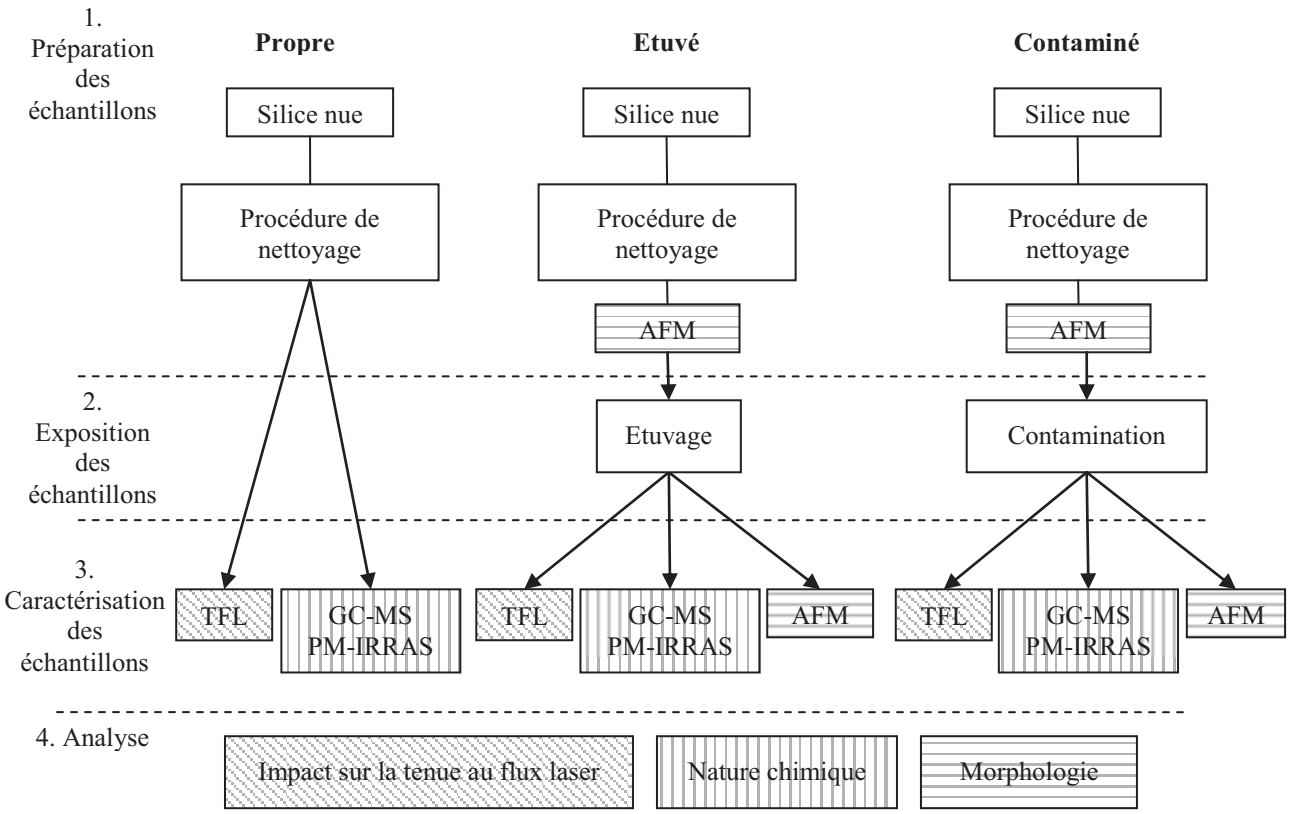


Figure 3-8: Protocole expérimental

3.2.2 Analyse de la nature chimique des espèces en surface

Afin de connaitre la nature des espèces chimiques qui se déposent à la surface des échantillons propres, étuvés et contaminés, des analyses GC-MS sont menées dans un premier temps et complétées par une mesure en PM-IRRAS. Deux analyses GC-MS successives ont été conduites. Le protocole a été amélioré pour la seconde expérience.

- ***Analyse GC-MS***
  - **1ère analyse**

Lors de la première analyse GC-MS, deux échantillons ont été comparés : un substrat étuvé et un substrat contaminé. La contamination organique volatile à la surface des différentes lentilles a été échantillonnée par extraction liquide c'est-à-dire mise en contact de la surface étudiée avec un solvant composé d'un mélange iso-volumique d'acétone (C_3H_6O, 67-64-1) et de chloroforme ($CHCl_3$, 67-66-3) en présence d'ultrasons. Le protocole d'extraction suivant à été appliqué :

1. Un blanc de la verrerie et du solvant est fait: 2 ml de solvant sont introduits dans la verrerie, l'ensemble est plongé dans un bain à ultrasons pendant 20 min.
2. Extraction 1 : la lentille est placée dans la verrerie avec 2 ml de solvant. L'ensemble est plongé dans le bain à ultrasons pendant 10 min.
3. Extraction 1bis : la lentille est retournée et soumise aux ultrasons pendant 10 min supplémentaires.
4. La solution d'extraction (1et 1bis) est récupérée.

5. Extraction 2 : 2ml de solvant frais sont à nouveau introduit et l'ensemble plongé dans le bain à ultrasons pendant 10 min.
6. Extraction 2bis : la lentille est retournée et l'ensemble passé aux ultrasons pendant 10 min supplémentaires.
7. La solution d'extraction (2 et 2 bis) est récupérée.

L'évaluation des rendements d'extraction a été réalisée en déposant un volume maitrisé, correspondant à une masse connue, de contaminants spécifiques sur un échantillon identique. 1 µL d'un mélange de solvants correspondant à 100 ng environ des composés suivants : pentadecane, hexadecane, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, diéthylphtalate, diméthylphtalate, benzylbutylphtalate, di-N-octylphtalate. La goutte a ensuite été évaporée sous hotte pendant quelques minutes de manière à éliminer l'excès de solvant. L'échantillon ainsi enrichi a ensuite été traité selon le protocole ci-dessus. L'analyse est réalisée sur couplage GC-MS Clarus 500 (Perkin Elmer) par injection directe. Les paramètres analytiques importants sont les suivants :

Température injecteur	350°C
Colonne chromatographique	BPX5 (25m/0,15mm /25µm)
Balayage en masse	40-525 uma

Tableau 3-3: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons

Dans nos conditions expérimentales, nous avons évalué la limite de détection (plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être détectée et considérée comme différent du blanc) pour ce type d'analyses à 20 ng de composés par échantillon analysé en moyenne.

La comparaison des chromatogrammes des échantillons et du blanc verrerie et solvant de la figure 3-9 montre la présence des composés suivants sur l'ensemble des analyses (les deux extractions) mesurés aux temps de rétention indiqués:

- 6,70 : phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)
- 7,45 : 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate
- 17,65 : bis(2-ethylhexyl) ester adipate

Ces pics ont été considérés comme correspondant aux artefacts de l'extraction, tout comme le pic à 20,5 min est caractéristique du relargage de la colonne chromatographique.

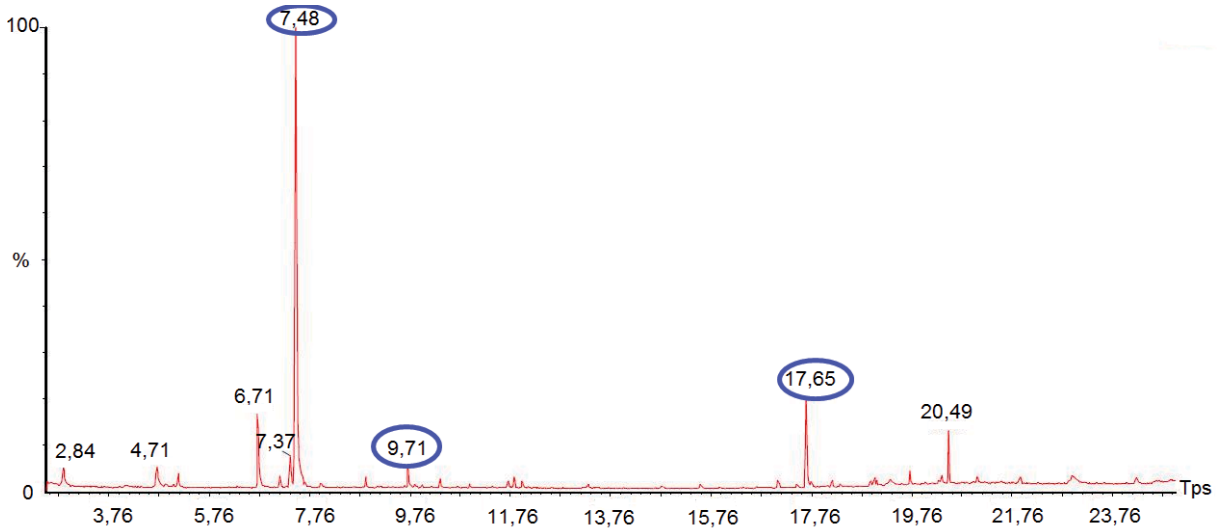


Figure 3-9: Chromatogramme du blanc verrerie et solvant

En dehors des pis considérés comme des artéfacts d'extractions, les seuls correspondant à la contamination de l'échantillon, visible sur le chromatogramme de la figure 3-10, sont les pics à 10,9 ; 11,9 et 18,9 qui sont des phtalates, respectivement : diéthylphtalate, dibuthylphtalate et le 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DOP).

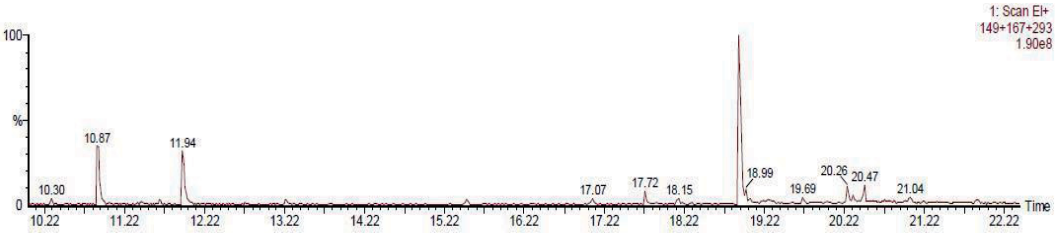


Figure 3-10: Chromatogramme de l'échantillon contaminé

L'estimation quantitative de la contamination totale de surface d'un échantillon contaminé et étuvé est donnée sur la figure 3-11. Elle montre une contamination supplémentaire de plus d'un facteur 2 de l'échantillon contaminé par rapport à l'échantillon étuvé et confirme l'efficacité du protocole de contamination.

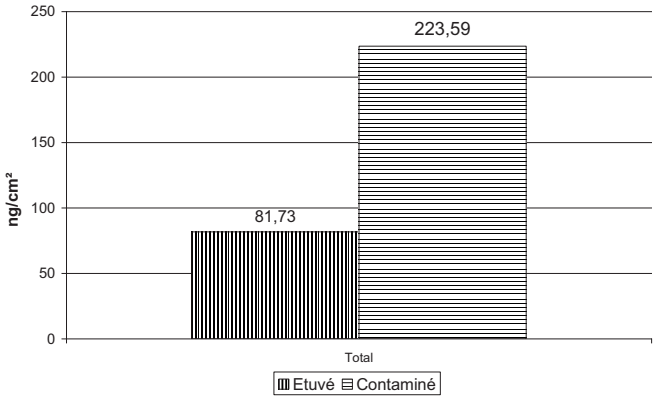


Figure 3-11: Estimation quantitative de la contamination globale de surface d'un échantillon étuvé et contaminé

Au cours de l'analyse, les deux faces de l'échantillon subissent une extraction, néanmoins, compte tenu du protocole de contamination, nous avons considéré qu'une seule face était significativement contaminée. Sachant que la molécule mesurée en quantité la plus importante est le DOP, nous avons évalué l'épaisseur de la couche de contamination à 2 nm.

➢ 2nde analyse

L'échantillonnage a été réalisé par extraction liquide en présence d'ultrasons. Le solvant d'extraction est un mélange selon les proportions suivantes :

- 40% méthanol (CH_4O, 67-56-1)
- 20% chloroforme ($CHCl_3$, 67-66-3)
- 20% éthyle acétate ($C_4H_8O_2$, 141-78-6)
- 20% hexane (C_6H_{14}, 110-54-3)

Deux alcanes ont été ajoutés à ce mélange: hexadécane ($C_{16}H_{34}$, 544-76-3) et pentadécane ($C_{15}H_{32}$, 629-62-9) tels que dans la solution finale nous retrouvons respectivement ~8 µg/ml et 0,4 µg/ml de ces composés. L'échantillon a ensuite été traité selon le protocole précédent. L'analyse est réalisée sur couplage GC-MS Clarus 500 (Perkin Elmer) par injection directe. Les paramètres analytiques importants sont les suivants :

Température injecteur	350°C
Colonne chromatographique	BPX5 (30m/0,25mm /25µm)
Balayage en masse	40-525 uma

Tableau 3-4: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons

En ce qui concerne l'échantillonnage par écouvillonnage la limite de détection est évaluée en moyenne à 25 ng de composé par échantillon.

Comme précédemment, un blanc de chaque verrerie et du solvant d'extraction a été réalisé ; ils sont représentés figure 3-12. Le blanc solvant correspond au mélange des 4 solvants d'extraction. Les blancs de la verrerie ont été réalisés avec le solvant d'extraction plus 7,7µg/ml d'héxadécane (pic à 21,6 min) et 0,4 µg/ml de pentadécane (pic à 20,4 min).

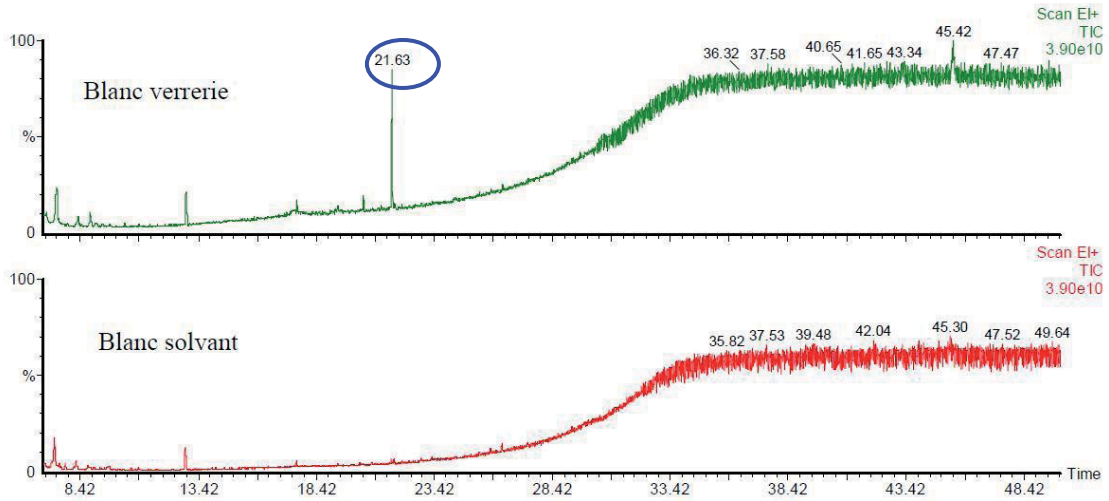


Figure 3-12: Chromatogrammes de référence correspondant à la verrerie et au solvant

Sur les chromatogrammes de référence, un pic à 21,63 correspondant au composé TXIB est présent. Ce composé sera pris en compte dans les analyses des échantillons à condition que le signal de l'échantillon soit supérieur d'un facteur 3 à celui de la référence.

La figure 3-13 présente les résultats quantitatifs des analyses de surface des échantillons.

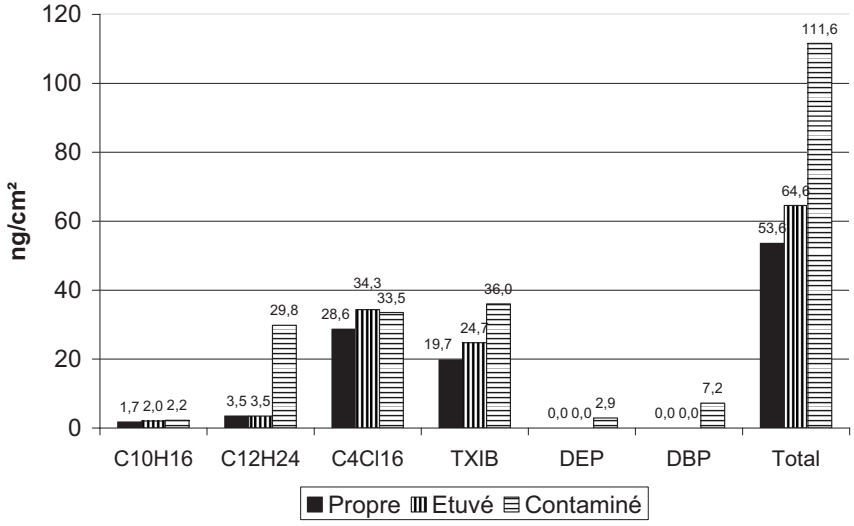


Figure 3-13: Estimation quantitative de la contamination de surface d'un échantillon propre, étuvé et contaminé

Une progression logique de la contamination de surface entre les échantillons propre, étuvé et contaminé pour les composés $C_{12}H_{24}$, et phtalates est notée.

- **Conclusion**

La contamination surfacique des échantillons reste très faible. La difficulté est de différencier la contamination relative aux échantillons de la contamination de référence liée au protocole d'analyse. Les cas les plus favorables sont ceux où les pics correspondant à la contamination des échantillons n'apparaissent pas sur les blancs de référence ; cependant, cette configuration est rare.

Ainsi, il nous a paru important de confirmer ces résultats avec une autre méthode d'analyse ultra-trace de la contamination. Pour cela, la spectroscopie PM-IRRAS a été retenue.

- ***Spectroscopie PM-IRRAS***

Afin de confirmer ces analyses, nous avons choisi d'utiliser une autre technique d'analyse ultra-trace, la spectroscopie PM IRRAS. Cette technique mesure l'absorption infra-rouge de fines couches moléculaires adsorbées sur des substrats métalliques. Des substrats recouverts d'une fine couche d'or ont donc été fabriqués et ont subi le même protocole de nettoyage et de contamination que les échantillons en silice.

Un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus 670 équipé d'un détecteur photovoltaïque MCT est utilisé. Le spectre PM-IRRAS est enregistré pour un angle d'incidence de 75° avec une résolution de 4 cm^{-1} et un temps d'acquisition de 30 minutes. La mesure est faite sur des substrats propres, étuvés et contaminés. Pour chaque type, trois

substrats sont mesurés. La figure 3-14 représente un rapport de spectres entre les spectres moyennés des substrats contaminés et les spectres des substrats propres et étuvés.

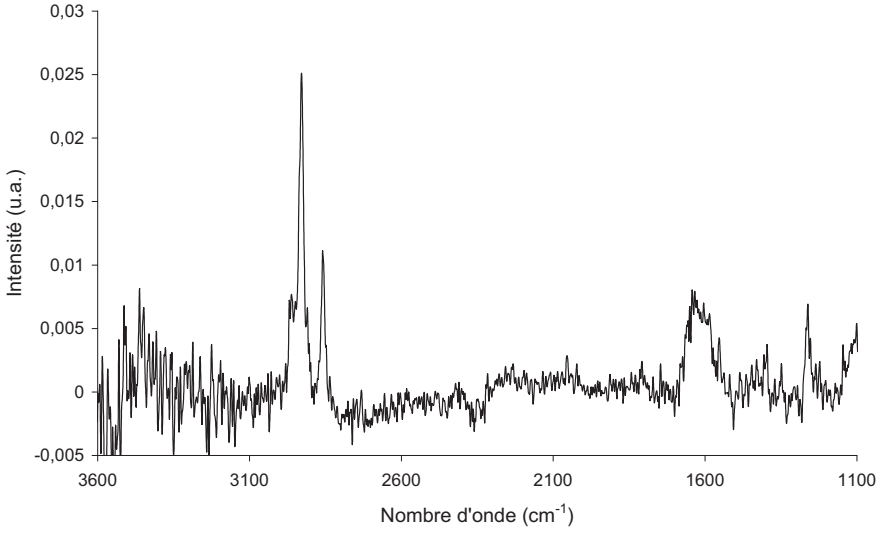


Figure 3-14: Spectre PM-IRRAS d'un susbtrat metallique contaminé

L'existence d'une plus grande quantité de composés organiques sur les substrats contaminés est confirmée avec la spectroscopie PM-IRRAS. Les bandes situées à 2800 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} sont associées à des liaisons C-H tandis que la bande à 1400 cm^{-1} correspond à un carbonyle C=O. Néanmoins, l'intensité très faible des spectres met en évidence l'absence d'organisation de groupements moléculaires. Ainsi, nous mettons en évidence une contamination organique supplémentaire sur les substrats pollués mais cette technique ne nous permet pas de retrouver les signatures infra-rouge des composés organiques identifiés en GC-MS.

- ***Discussion***

Cette étude montre les difficultés rencontrées concernant l'analyse d'ultra-traces.

La spectrométrie PM-IRRAS met en évidence une quantité de contaminant supérieure sur les substrats ayant été soumis au dégazage du polypropylène PPDWST. Il s'agit de composés organiques, mais il n'est pas possible de les identifier avec cette technique.

L'augmentation du taux de contamination total après dégazage est validée par la GC-MS. Cette méthode d'analyse permet l'identification de composés. Néanmoins, la difficulté réside dans la distinction entre la contamination relative aux échantillons et celle liée au protocole d'analyse. En résumé, nous pouvons affirmer que la phase de dégazage génère une contamination supplémentaire d'au moins un facteur 2. La contamination de surface se révèle être un mélange de diverses molécules. Pour les deux analyses menées, des composés communs sont identifiés. Etant donné que les composés identifiés avec certitude en GC-MS sont les éléments de la famille des phtalates à savoir, dioctylphtalate, dibutylphtalate et diéthylphalate, ils sont sans conteste pris en compte pour la suite de l'étude. Concernant les autres molécules, la mesure est parasitée par le bruit de mesure lié à la contamination du solvant et de la verrerie. Il est très probable que les alcènes, phénol, esters ne restent pas en

surface car il s'agit de composés volatils. Le TXIB n'a pas été retenu car il n'a pas été analysé dans le dégazage du matériau (polypropylène PPDWST).

Dans la suite de l'étude, nous couplons les analyses GC-MS avec les autres techniques d'analyse morphologique et les tests de tenue au flux laser afin de valider nos observations et les conclusions associées.

3.2.3 Analyse de la morphologie du dépôt

Des mesures AFM sont réalisées afin de déterminer la morphologie de la couche de contamination organique mis en évidence en TD-GC-MS. Les mesures d'un même échantillon après nettoyage et après contamination sont comparées. La même zone est analysée. La taille des balayages de mesure étant de quelques dizaines de microns, il est faible devant la taille des échantillons (plusieurs centimètres de diamètre). Afin d'avoir une idée représentative de l'état de surface des échantillons, une dizaine de mesures sont faites sur différentes zones de la surface de l'échantillon. Les images présentées ci-dessous sont représentatives de la surface des échantillons.

L'acquisition des images se fait en mode contact intermittent. L'appareil est sous une cloche en verre afin de préserver les échantillons de l'empoussièrement, et de les maintenir à une température comprise de 20 et 25°C et à un taux d'humidité de l'ordre de 20 à 25% à l'aide d'un léger balayage d'air comprimé sec et propre. Une sonde en silicium de type NCL Nanosensor, constitué d'un levier de constante de raideur de l'ordre de 40 N/m et de fréquence de l'ordre de 160 kHz, est utilisé avec une pointe de rayon de courbure de l'ordre de 6 nm et de hauteur comprise entre 10 et 15 µm. L'amplitude libre d'oscillation est de 70 nm. La vitesse d'acquisition est de 0,5 Hz pour une résolution de 256 x 256 pixels. L'acquisition se fait sur une surface de 25 x 25 µm².

Le choix du rapport $\frac{A_m}{A_l}$ est un paramètre important. Il règle le niveau de force appliquée. Ainsi, pour lorsqu'il est proche de 1, l'amplitude de mesure est proche de l'amplitude libre et par conséquent la pointe tape très légèrement la surface. Quand la valeur du rapport décroit, la force appliquée augmente.

- ***Analyse d'un échantillon après nettoyage***

La figure 3-15 est l'image de topographie (cf. partie 2.5.4) de la surface d'un échantillon après nettoyage. Les images sont enregistrées pour un rapport $\frac{A_m}{A_l} = 0{,}9$. La surface de l'échantillon semble homogène.

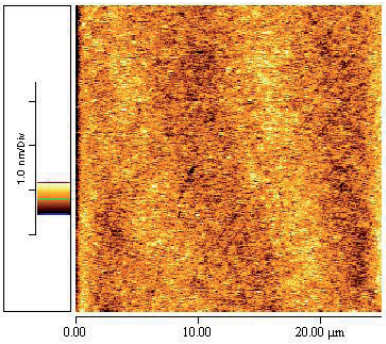
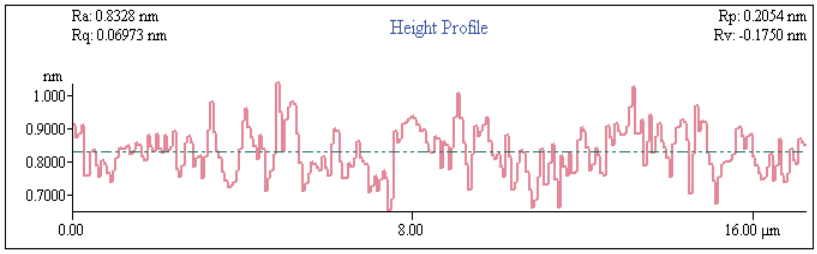


Figure 3-15: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue après nettoyage

La figure 3-16 (a) représente des coupes topographiques de la surface d'un échantillon propre. Elles permettent de faire une mesure de la rugosité de l'échantillon. Après nettoyage, tous les échantillons présentent une rugosité quadratique moyenne R_q de l'ordre de 0,1 nm avec un écart type de 0,05 nm. Concernant la valeur de rugosité, la spécification imposée au fabriquant[47] (SESO) est inférieure à 0,3 nm. Un procès verbal de réception de l'échantillon précise pour chaque lot de pièces la rugosité quadratique moyenne. Les méthodes de mesure de SESO sont des techniques optiques, de type microscopie interférométrique. Il annonce une valeur de 1,36 Å ±0,1 Å. Notre mesure est donc conforme.

Coupe verticale



Coupe oblique

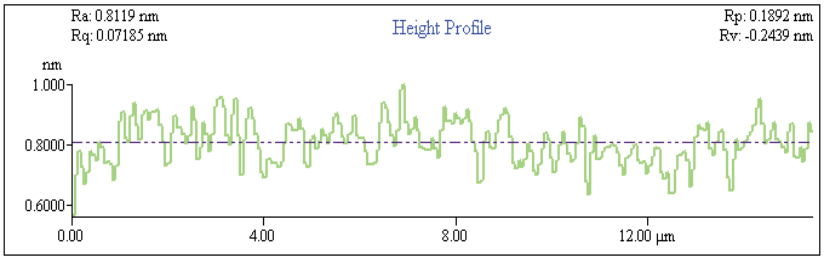


Figure 3-16: Coupes topographiques de la surface d'un échantillon propre

La figure 3-17 donne la répartition des hauteurs sur l'échantillon. Elle est gaussienne, ce qui permet de valider l'homogénéité de la surface. Nous confirmons ainsi que ces conditions expérimentales de mesures sont bonnes pour imager nos substrats de silice.

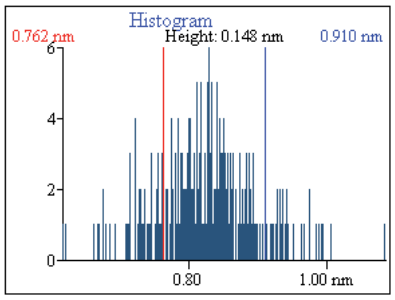


Figure 3-17: Répartition des hauteurs

➢ ***Analyse d'un échantillon après contamination***

Après contamination, des mesures sont faites dans des conditions expérimentales similaires et au même endroit. Les images sont enregistrées pour un rapport $\frac{A_m}{A_l} = 0{,}78$. Il n'a pas été pas possible d'imager avec un rapport $\frac{A_m}{A_l} = 0{,}9$ comme précédemment. En effet, dans ces conditions, la pointe ne sondait pas la surface d'où l'absence de signal. La figure 3-18 est l'image de topographie de la surface. Des traînées y sont visibles.

Des fabricants du groupe LOT-Oriel[74] ont déjà mis en évidence que ces trainées peuvent signer la présence d'une contamination liquide sur la surface de l'échantillon ou sur la pointe. Il s'agit d'un artéfact de l'AFM révélateur d'une pollution de la pointe. Nous avons donc envisagé que la pointe aurait pu être polluée par le liquide présent en surface au cours du balayage.

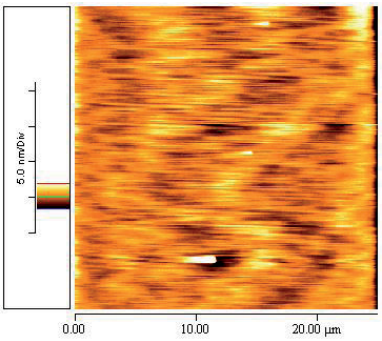


Figure 3-18: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue après contamination

Pour confirmer que ce type d'artéfact est lié à la présence de liquide en surface, nous avons volontairement déposé du solvant (éthanol) sur un substrat avec une micro-seringue. L'épaisseur déposée n'a pas été mesurée. Puis, nous avons fait une image dans ces mêmes conditions. Comme le montre la figure 3-19, un grand nombre de traînées sont visibles. Ceci réaffirme qu'un tel comportement de la pointe peut être lié à la présence d'un élément liquide en surface.

[74] P. West, N. Starostina, « AFM image artefacts», LOT-Oriel Gruppe Europa

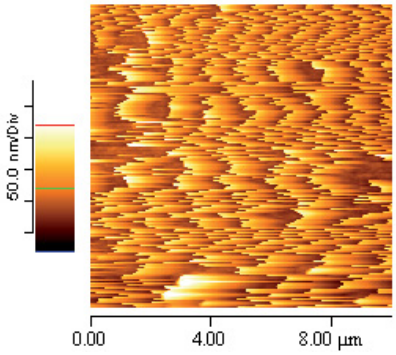


Figure 3-19: Image de topographie AFM d'échantillons de silice nue en présence de solvant en surface

Cependant, afin de s'assurer que ce type d'images aberrantes n'est pas lié à un mauvais choix des paramètres expérimentaux, des expériences complémentaires sont réalisées. Pour vérifier que les trainées observées ne sont pas liées à un problème de force, des images AFM sur les échantillons propre et contaminé sont faites pour différentes valeurs du rapport de l'amplitude de mesure sur l'amplitude libre $\frac{A_m}{A_l}$.

Sur la figure 3-20, les images a et b sont obtenues sur un échantillon après nettoyage avec un rapport $\frac{A_m}{A_l}$ égal à 0,79 et 0,73 respectivement, et les images c et d sur le même échantillon après contamination pour un rapport $\frac{A_m}{A_l}$ égal à 0,8 et 0,7 respectivement. Dans le cas de l'échantillon propre, aucune différence n'est observée entre les deux images. De plus, qu'elle que soit la force appliquée, nous retrouvons une rugosité quadratique moyenne conforme à nos attentes. Concernant l'échantillon contaminé, de nombreuses traînées apparaissent pour des forces correspondant à un rapport de l'amplitude de mesure sur l'amplitude libre de 0,8. En appliquant une force plus élevée ($\frac{A_m}{A_l} = 0{,}7$), la pointe sonde mieux la surface mais l'image reste floue.

De plus, à la fin de la mesure, nous observons une modification des paramètres de la pointe : une diminution de l'amplitude libre et un décalage de la fréquence propre d'oscillation. Ceci est inhabituel dans des conditions d'utilisation normales et peut correspondre à une pollution de la pointe par l'échantillon.

En voulant imager des gouttes, Pompe[75] avait déjà mis en évidence des comportements instables en fonction de la force appliquée. Ce comportement a été attribué aux forces de capillarité qui rendent instable le mouvement du cantilever. Quand la pointe tape faiblement la surface, il se crée un pont liquide qui exerce une force de capillarité sur la pointe. Ce pont liquide altère très probablement la mesure.

[75] T. Pompe, A. Fery, S. Herminghaus, "Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy", vol. 14, n°10, 1998

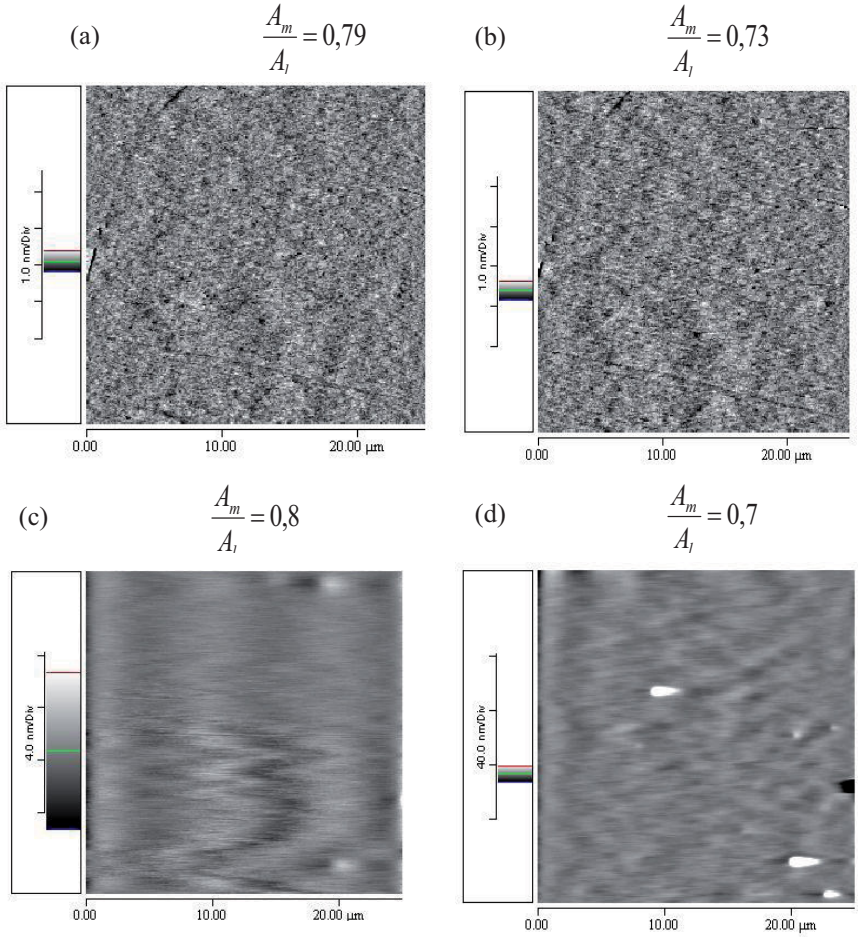


Figure 3-20: Images de topographie AFM de la silice nue après nettoyage (a et b) et après contamination (c et d) pour différentes rapports de l'amplitude de mesure sur l'amplitude libre

Il convient de noter que quelques légères trainées ont parfois été observées sur des échantillons propres ou étuvés, mais beaucoup plus occasionnellement que sur les échantillons contaminés pour lesquels ces trainées sont systématiques et importantes.

➢ ***Comparaison de courbes de forces entre échantillons propre et contaminé***

Enfin, nous avons procédé à des mesures de courbes de force sur deux échantillons ; l'un étant propre et l'autre contaminé. Un autre instrument est utilisé car celui utilisé jusqu'alors ne permet pas la mesure de courbe de force. Il s'agit d'un AFM Agilent Technologies 5500. Une pointe en silicium Scientec SPM probe type « fort » ayant une constante de raideur de 1 à 5 N/m est utilisée. Les courbes de force sont enregistrées à l'air sans précaution particulière concernant le contrôle de l'humidité et de la température. Afin de pallier à ce problème, après avoir mesuré successivement l'échantillon propre puis l'échantillon contaminé, l'échantillon propre a été remesuré. Etant donné qu'un résultat similaire a été obtenu sur le propre au cours des deux mesures, nous avons ainsi pu nous assurer de la validité du résultat. Plus d'une vingtaine de courbes de force par échantillon sont enregistrées. Une courbe de force décrit les différents régimes d'interactions pointe-échantillon au cours d'une phase d'approche (trait

rouge, la pointe descend vers l'échantillon) et de retrait (trait bleu, la pointe après contact avec l'échantillon est retirée). Les données expérimentales sont données sur la figure 3-21. Pendant la phase d'approche (courbe rouge), loin de la surface (partie horizontale à droite de la courbe), aucune interaction n'est mesurée entre la pointe et l'échantillon, la déflexion du levier est quasi nulle. Cette région permet de normaliser les courbes en définissant cette valeur comme la force nulle. Ensuite, une déflexion est notée, elle est liée à une interaction pointe surface attractive à l'approche de la surface. Mais, la pointe n'est pas en contact mécanique avec l'échantillon. Etant donné que nos enregistrements ont lieu à l'air, les forces de surface et les énergies d'adhésion sont liées aux forces de capillarité suivant le degré d'humidité de la pièce. Lorsque l'échantillon continue de se rapprocher de la pointe, la déflexion croit linéairement avec le déplacement du piezoscanner. C'est la zone d'interaction mécanique de la pointe et de l'échantillon. Etant donne que notre échantillon est non déformable, la déflection mesurée est due à une déformation linéaire du levier. Au retour (courbe bleue, à gauche), tout d'abord le levier revient dans sa forme initiale, toujours linéairement en fonction du déplacement du piezoscanner. Puis, une hystérésis apparait entre les courbes d'approche (rouge) et de retrait (bleue). Elle est liée aux forces d'adhésion. Pour l'échantillon contaminé, cette hystérésis est plus longue. L'énergie d'adhésion moyenne[76] sur la lame propre est de 3,8 pN.nm et celle de la lame contaminée est de 14,4 pN.nm.

Deux hypothèses peuvent être faites : présence d'un liquide plus visqueux sur l'échantillon contaminée, ou d'une épaisseur de liquide plus importante.

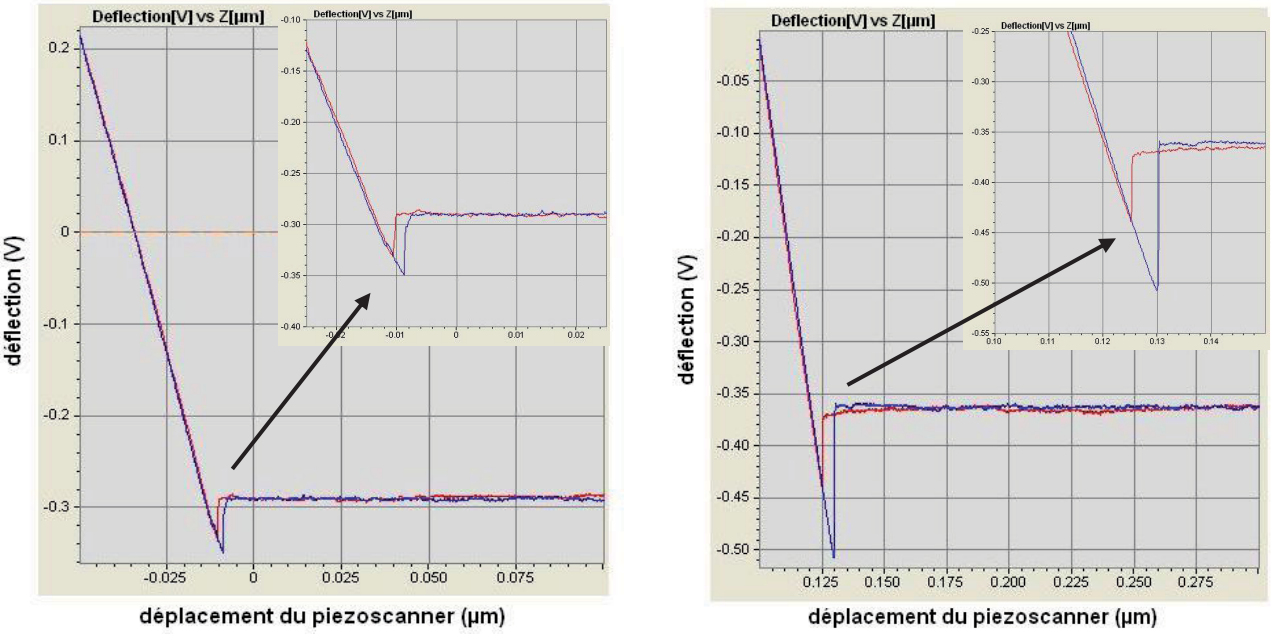
Plusieurs auteurs qui ont mesuré des épaisseurs de film liquide en AFM dans l'air, ont montré que la distance du point de rupture pouvait être reliée au volume du ménisque formé[77] ou à l'épaisseur du film mesuré[78]. De même, l'augmentation de la force d'adhésion sur de la silice[79,80,81] a été observée dans des conditions d'humidité relative croissante jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 70 %. Par ailleurs, il est important de noter que Pashley [82] avait mis en évidence que l'épaisseur du film adsorbé en surface était sensible à la préparation de surface initiale (contaminé ou propre).

Vu le protocole de mesure, ce résultat n'est pas lié à une modification des paramètres environnementaux. En effet, la mesure de l'échantillon propre a été réitérée après celle de l'échantillon contaminé et le même résultat a été retrouvé.

[76] P. Carl, logiciel punias, http://punias.free.fr
[77] L. Sirghi, R. Szoszkiewicz, E. Riedo, "Volume of a nanoscale water bridge" Langmuir, vol. 22, p. 1093, 2006
[78] C. Mathew Mate, M. R. Lorenz, V. J. Novotry, "Atomic force microscopy of polymeric liquid films", vol. 90, n°12, p. 7550, 1989
[79] L. Chen, X. Xiaohong, M. J. Fasolka, J. W. Martin, T. Nguyen, "Effects of humidity and sample surface free energy on AFM probe – sample interactions and lateral force microscopy image contrast", Langmuir, vol. 25, p. 3494, 2009
[80] X. Xiao, L. Qian, "Investigation of humidity dependent capillary force", Langmuir, vol. 16, p. 8153, 2000
[81] M. Binggeli, "Influence of capillary condensation of water of nanotribology studied by force microscopy", Applied Physic Letter, vol.65 , p.415, 1994
[82] R. M. Pashley, J. A. Kitchener, "Surface forces in adsorbed multilayer of water on quartz", Journal of colloids interface science, vol.71, p. 491, 1978

Propre

Contaminé



Energie d'adhésion : 3,8 pN.nm

Energie d'adhésion : 14,4 pN.nm.

Figure 3-21: Comparaison des courbes de force d'un échantillon propre et contaminé

La comparaison des courbes de force et des images de topographie AFM montrent l'existence de différences entre les états de surface des substrats propres et contaminés. Devant la complexité des mécanismes d'interaction pointe – surface et étant donné que nous n'avons pas modélisé ces interactions, il est difficile d'interpréter ces différences dans l'absolu. Néanmoins, les mesures AFM sont cohérentes avec les analyses GC-MS qui avaient mis en évidence un taux de contamination au moins deux fois plus élevé après dégazage de polypropylène. Ainsi, il est très probable que les observations et les mesures faites en AFM soient la signature de la présence d'une couche liquide d'épaisseur plus importante ou très visqueuse sur l'échantillon contaminé.

- ***Observation de particules***

Il est important de remarquer la présence d'agrégats piégés dans la couche de contamination. Il s'agit de particules. Les plus petites particules sont visibles sur les images d'amplitude. Nous les avons entourées en rouge.

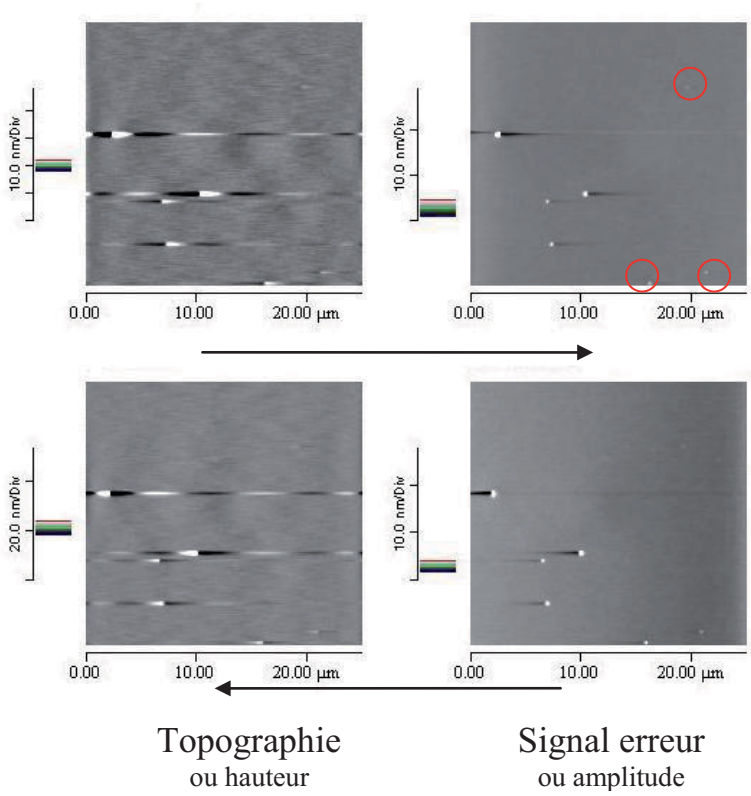


Figure 3-22: Images de topographie, d'amplitude et de phase de particules piégés dans la couche de contamination

Ces particules sont présentes sur les images des figures précédentes (figure 3-18, figure 3-20 c et d). Leur densité est importante puisqu'au moins une particule a été comptée sur chaque image AFM enregistrée sur les substrats contaminées.

Une étude exhaustive des particules à la surface d'un échantillon n'a pas été faite. Des mesures sporadiques montrent qu'elles sont au maximum de 2 µm de diamètre et de hauteurs très variables, entre quelques dizaine de nanomètres et quelques micromètres. Un exemple est donné figure 3-23.

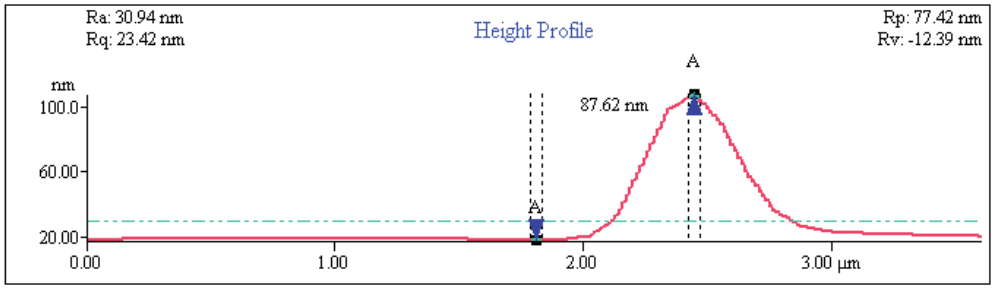


Figure 3-23: Mesure d'une particule sur un échantillon contaminé - diamètre :1 µm – hauteur 87 nm

Vu leurs dimensions, ces particules sont en majorité visibles au microscope, leur dénombrement à l'aide du logiciel filtrex (cf. partie 2.5.1) a permis de se rendre compte qu'elles étaient 5 fois supérieures sur les substrats contaminés que sur les propres. De plus, elles sont éjectées avec un jet d'air pour les lames propres alors qu'un contact mécanique

(avec chiffon par exemple) est nécessaire pour les éliminer dans le cas des échantillons contaminés.

➢ ***Observation des échantillons traités antireflet sol-gel***

Enfin, une étude comparative sur un même substrat traité antireflet sol-gel avant et après contamination a été réalisée. Les images ont été enregistrées pour un rapport $\frac{A_m}{A_l} = 0{,}83$.

Les images avant et après contamination ne présentent aucune différence, aucun film liquide n'est visualisé. La rugosité quadratique moyenne R_q est comprise entre 5 et 10 nm, ce qui est conforme aux spécifications[50] (cf. figure 3-24 (c)). De plus, la répartition gaussienne des hauteurs valident l'homogénéité de la surface. Ceci confirme que le choix des paramètres de mesure est correct.

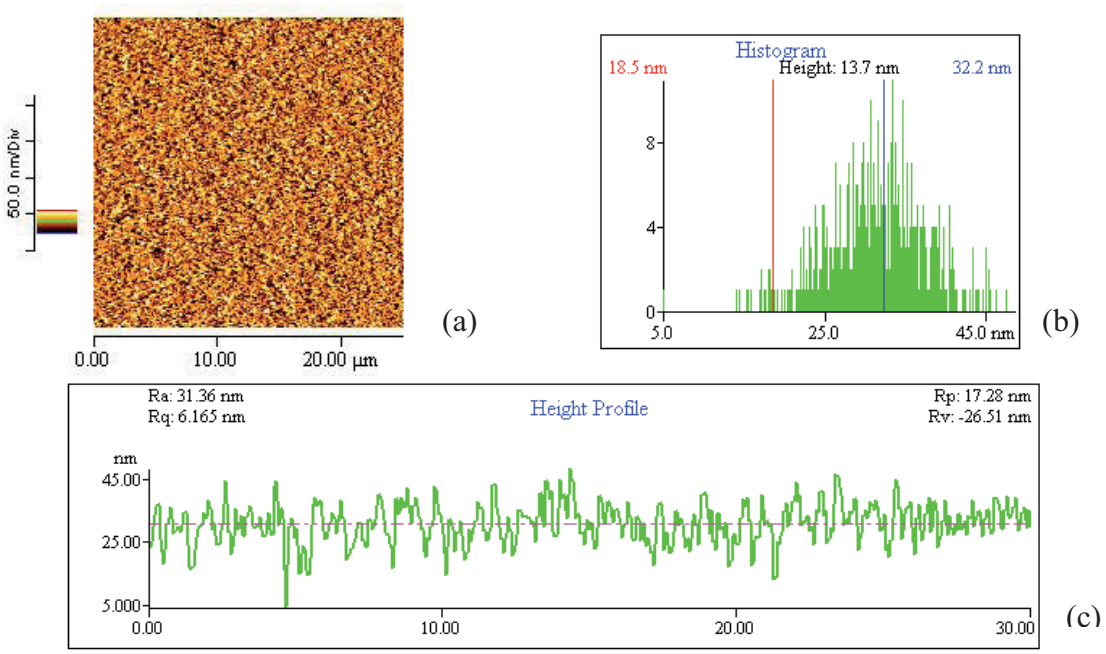


Figure 3-24: Image AFM topographique (a), répartition des hauteurs (b) et coupe topographique de surface (c) d'un substrat traité antireflet avant contamination

➢ ***AFM : bilan***

La microscopie à force atomique a été utilisée dans le cadre de cette étude, dans le but de mettre en évidence la morphologie de la contamination surfacique sur nos substrats de silice.

D'une part, la visualisation systématique de traînées sur les échantillons contaminés et la mise en parallèle avec des données bibliographiques nous a conduit à interpréter cela comme la présence d'une couche de contamination liquide en surface. Cependant la morphologie exacte n'a pas pu être identifiée. Par conséquent, pour la suite de l'étude nous ferons l'hypothèse soit d'un film liquide uniforme, soit de gouttelettes.

Compte tenu des taux de contamination globale donnés en GC-MS, nous pouvons d'affirmer que dans le cas d'une configuration en film, son épaisseur est au maximum de

2 nm. Pour l'hypothèse d'une répartition en gouttelettes, nous supposons également que des nano-gouttelettes pourraient être présentes. Dans la suite de l'étude, nous avons choisi arbitrairement 10 nm.

D'autre part, sur les échantillons contaminés, des particules blanches piégées dans la couche liquide sont observées sur toutes les mesures, témoignant d'une grande densité.

Enfin, aucun différence n'a été noté entre échantillons traités sol-gel de référence et contaminés.

3.2.4 Résultats des tests de tenue au flux laser

Afin d'étudier l'impact de la contamination sur la tenue au flux laser des échantillons de silice polis et traités antireflet sol-gel, plusieurs échantillons propres, étuvés et contaminés ont été testés. Après contamination, nous considérons qu'une seule face est significativement contaminée, il s'agit de la face en regard de la source de contamination. Cette face contaminée sera placée en face arrière, de sortie du faisceau laser. Cependant, les analyses GC-MS ont mis en évidence l'absence de reproductibilité du taux de contamination et de la nature des molécules entre deux échantillons du même type mais qui n'ont pas été préparés en même temps. La non-reproductibilité du nettoyage et l'impact du stockage sont soupçonnés. Nous avons donc choisi de comparer les tests de tenue au flux d'échantillons contaminés et de référence qui avaient été préparés en même temps afin de limiter ces effets parasites.

Les expériences sont donc présentées par campagne. Une campagne correspond à la comparaison d'échantillons qui, d'une part, sont issus d'un même lot de fabrication et d'autre part, ont vu le même cycle de nettoyage. De plus, quand plusieurs échantillons étuvés ou contaminés sont présentés dans une campagne, ils ont subi leur traitement respectif (étuvage ou contamination) en même temps, dans la même bombonne. Pendant le temps de traitement des échantillons, l'échantillon propre est stocké dans une boite métallique. Étant donné que le laps de temps entre la préparation des échantillons et les tests de tenue au flux n'est pas toujours le même suivant les campagnes, chaque campagne est aussi associée à un temps de stockage différent.

Chaque courbe de tenue au flux laser correspond à un échantillon différent. Les dommages sont comptés par gamme de fluence. Une gamme correspond à une fluence ±0,5 J/cm². Lorsqu'à une fluence donnée, des dommages ont été comptés, un point est visible sur la courbe avec l'intervalle de confiance associée. Dans le cas où l'échantillon a été irradié à une fluence donnée mais qu'aucun dommage n'a été compté, un intervalle de confiance maximale est visible pour cette fluence. Le calcul de l'intervalle de confiance est décrit dans le chapitre 2.7.2. Nous avons considéré arbitrairement que les données sont fiables quand le nombre de tirs est de l'ordre de 100 à une fluence donnée.

Les données sont présentées pour une durée d'impulsion de 2,5 ns.

Quelque soit le type d'échantillon, les dommages n'apparaissent qu'en face de sortie du composant optique.

Les photos de dommages qui sont apparus sur la face arrière des composants contaminé (a) et propre (b) sont données sur la figure 3-25. Les dommages sont de dimension et de morphologie semblables.

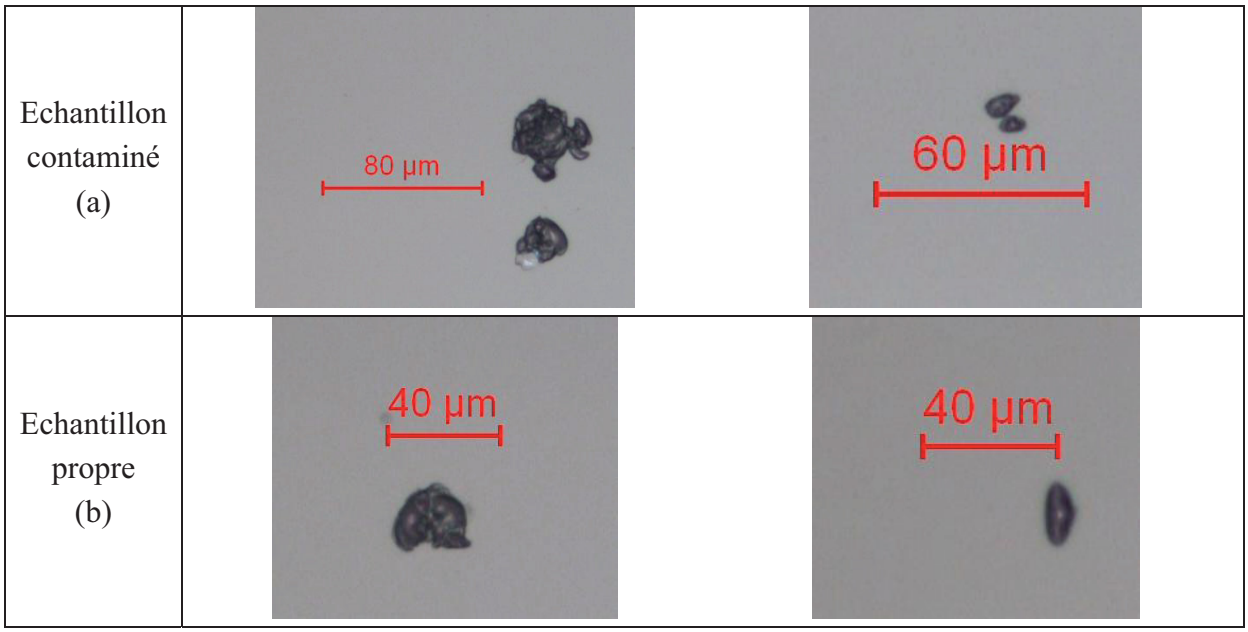


Figure 3-25: Comparaison des dommages en face arrière d'un échantillon contaminé et propre

Dans la suite du chapitre, nous commentons les résultats des tests de tenue au flux laser.

- ***Échantillons de silice nus : comparaison d'une zone propre et d'une zone contaminée sur un même échantillon***

Afin d'étudier l'impact du dégazage du polypropylène sur la tenue aux flux laser, nous avons irradié un même échantillon après nettoyage et après contamination. Le premier test de tenue au flux laser s'est déroulé après le nettoyage de l'échantillon, puis l'échantillon a été contaminé et le second test de tenue au flux laser a été mené. Il s'agit d'un échantillon de diamètre 100 mm et de 10 mm d'épaisseur. La zone propre mesure 15 cm² et la zone contaminée 11 cm². La fluence de consigne est de 14 J/cm² dans les deux cas. Les répartitions des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser sont présentés sur la figure 3-26.

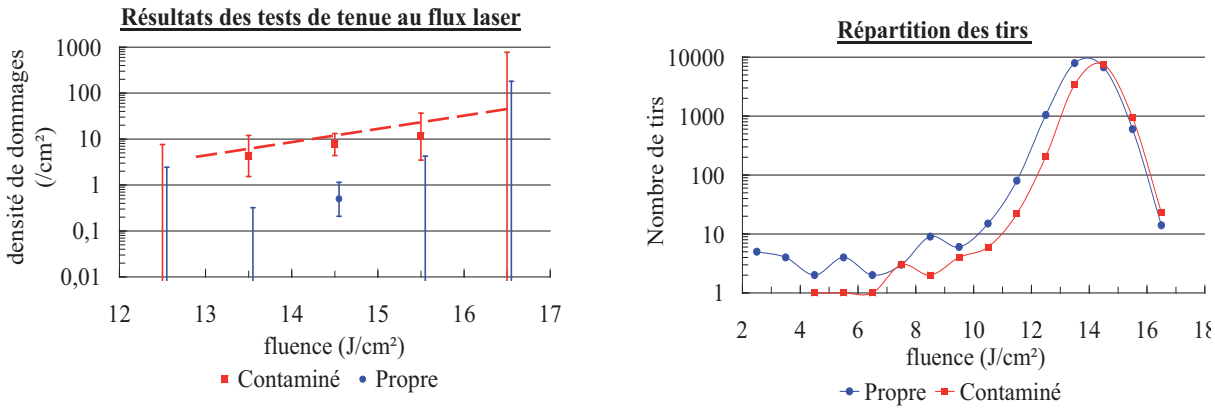


Figure 3-26: Comparaison de la tenue au flux laser d'une zone propre et d'une zone contaminée d'un même échantillon

Les répartitions des tirs sont comparables. Il y a très peu de tirs pour des fluences inférieures à 12 J/cm², ces données sont donc peu fiables. Elles ne sont donc pas représentées sur les courbes de densité de dommage en fonction de la fluence. Pour la zone contaminée de l'échantillon, la courbe de données expérimentales suit une loi de puissance. La fluence de coupure est inférieure ou égale à 13,5 J/cm². Nous mettons en évidence une augmentation de la densité de dommage après contamination. Le rapport des densités de dommages des deux zones à 14,5 J/cm² est d'environ une décade. Cette expérience réalisée sur un même échantillon montre une dégradation de la tenue au flux laser. L'augmentation de la densité de dommage est bien liée à l'ajout de la contamination liée au dégazage du polypropylène PPDWST puisque le même échantillon est utilisé.

La dégradation de la tenue au flux laser liée au dégazage du polypropylène a été mise en évidence sur un échantillon. Afin de valider ce résultat, plusieurs campagnes expérimentales ont été menées. Des échantillons différents ont été utilisés. Les résultats sont présentés dans la suite.

- ***Échantillons de silice nus***

Au cours de la 1ère campagne, un échantillon propre et un échantillon contaminé ont été comparés. Il s'agit d'échantillons de diamètre 50 mm et de 5 mm d'épaisseur. Les surfaces testées sont des rectangles de 9 cm² pour l'échantillon propre et de 6 cm² pour l'échantillon contaminé. Deux zones correspondant à deux fluences de consigne de 10 J/cm² et 12 J /cm² ont été irradiées pour chaque échantillon. Les répartitions des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser sont présentés sur la figure 3-27.

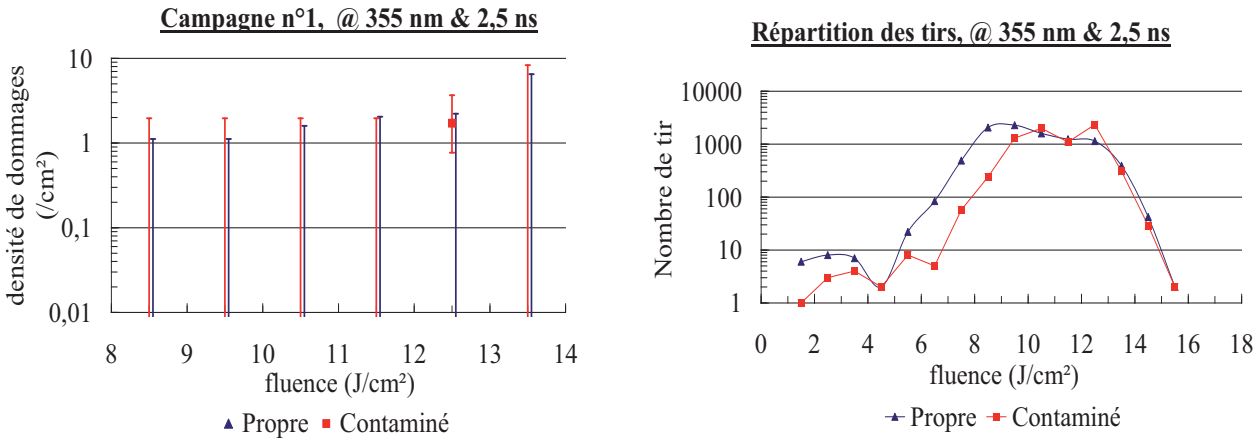


Figure 3-27: 1ère campagne de test tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités

Les résultats des tests de tenue au flux sont présentés entre 8 et 14 J/cm². Les répartitions des tirs montrent que dans cette gamme, il y a un nombre de tirs suffisant pour que les données soient fiables. Aucun dommage n'a été compté sur l'échantillon propre, quelques dommages sont apparus sur l'échantillon contaminé à une fluence donnée. Il semble que l'échantillon contaminé s'endommage plus que le propre. Cependant, compte tenu des intervalles de confiance, il n'est pas possible de conclure sur l'impact de la contamination. Une autre campagne est organisée.

Une 2ème campagne est réalisée, au cours de laquelle les références choisies sont des échantillons étuvés. Dans ce cas, il s'agit d'échantillons de diamètre 100 mm et de 10 mm d'épaisseur, ce qui permet d'avoir une surface totale irradiée de 55 cm². Trois zones correspondant à trois fluences de consigne ont été testées au flux laser. Les échantillons « étuvés n°2 » et « contaminé » avaient pour fluence de consigne 12, 14 et 16 J/cm², et l'échantillon « étuvé n°1» 10, 12, 14 J/cm². La répartition des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser sont présentés la figure 3-28.

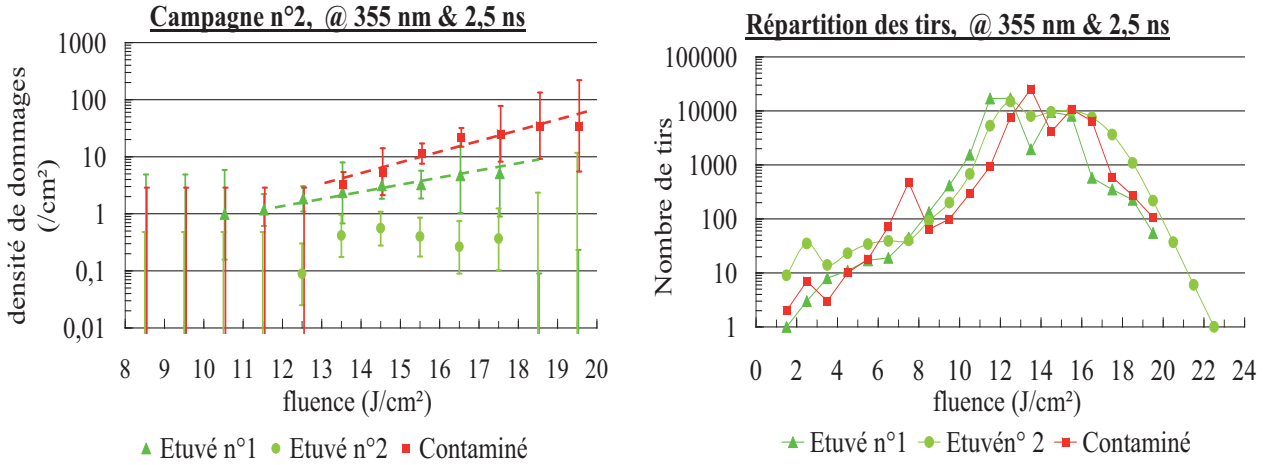


Figure 3-28: 2ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités

Bien que les échantillons aient des fluences de consigne différentes, à cause de la dispersion des tirs, les courbes de répartition des tirs sont globalement superposées et centrées autour de 14 J/cm². Les résultats de tenue au flux laser sont présentés entre 8 et 20 J/cm², gamme où le nombre de tirs est suffisant pour être fiable. Des différences sont notables entre les échantillons étuvés. Etant donné qu'ils sont issus du même lot de fabrication, la préparation de surface est mise en cause. De plus, un décalage entre les échantillons étuvés et l'échantillon contaminé est observable. En effet, l'échantillon contaminé est celui qui présente la plus forte densité de dommage.

Contrairement à la campagne précédente pour laquelle aucun impact n'est détectable jusqu'à 14 J/cm², la campagne n°2 révèle que la contamination a une influence à des fluences supérieures à 14 J/cm². Elle a pour effet une augmentation de la densité de dommages.

Une 3ème campagne compare deux échantillons contaminés de diamètre 100 mm pour 10 mm d'épaisseur et un échantillon étuvé de diamètre 50 mm pour 5 mm d'épaisseur. Pour les échantillons contaminés, deux zones ont été irradiées pour une surface totale de 38 cm², les fluences de consigne correspondantes sont de 7 et 12 J/cm². Pour l'échantillon étuvé, une zone de 9 cm² a été irradiée à la fluence de consigne de 14 J/cm². Les répartitions des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser pour les trois échantillons sont donnés sur la figure 3-29.

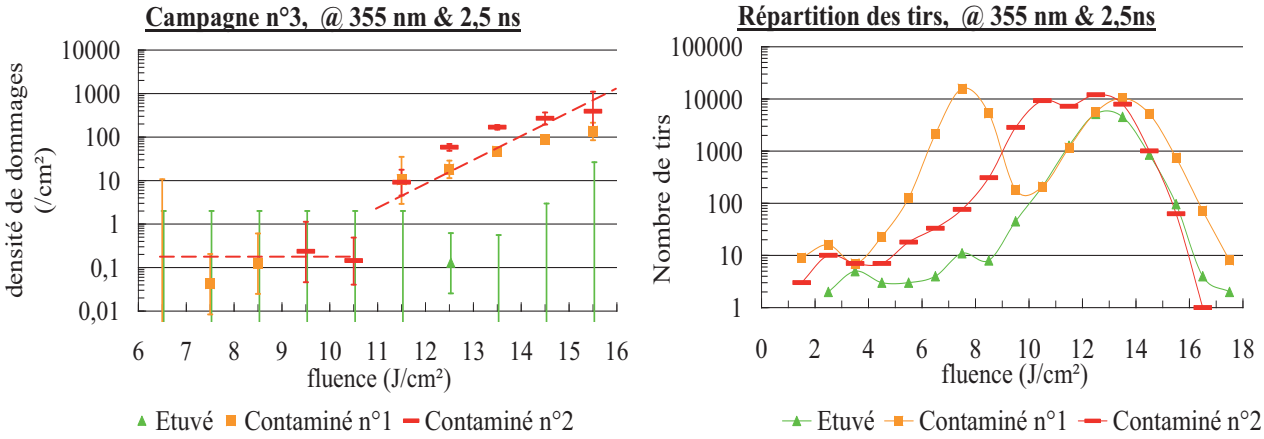


Figure 3-29: 3ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités

Compte tenu des différences entre les fluences de consigne et les fluences réelles délivrées par le laser, la comparaison des répartitions des tirs ne sont pas comparables. Il faut donc être très attentif aux intervalles de confiance qui prennent en compte ces différences. Les résultats sont présentés à partir de 6 J/cm² car pour des fluences plus faibles, il n'y a pas suffisamment de tirs pour que le résultat soit significatif.

La campagne n°3 montrent que pour les échantillons contaminés, la zone de plateau s'étend jusqu'à la fluence de coupure à 11 J/cm², à partir de cette fluence, la courbe suit une loi de puissance. Pour le substrat propre, cette campagne n'a pas permis de mettre en évidence la zone de comportement en loi de puissance. Il semble que jusqu'à 12,5 J/cm², l'échantillon

soit dans la zone de plateau. À 12,5 J/cm², le rapport de la densité de dommage entre les échantillons contaminés et la référence est compris entre une et trois décades.

Cette campagne met en évidence une augmentation de la densité de dommages dans le cas des lames contaminées comme la campagne précédente.

La 4ème campagne compare deux échantillons contaminés et deux échantillons propres. Il s'agit d'échantillons de diamètre 100 mm et de 10 mm d'épaisseur. Un échantillon de chaque type a été irradié sur une seule zone à une fluence de consigne de 12 J/cm² sur une surface totale de 43 cm². Les deux autres échantillons propre et contaminé ont été irradiés sur deux zones à deux fluences de consigne distinctes, 14 et 16 J/cm² sur une surface totale de 43 cm². Les courbes de répartition des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser sont présentés la figure 3-30. Les deux courbes ne sont pas parfaitement superposables mais le nombre de tirs sur l'ensemble de la gamme reste comparable. Pour la fluence de consigne de 12 J/cm², les données sont exploitables entre 8 J/cm² et 14 J/cm², pour les fluences de consigne de 14 J/cm² et 16 J/cm², elles le sont entre 10 J/cm² et 18 J/cm². Dans ce dernier cas, il faut être plus attentif aux intervalles de confiance car les répartitions des tirs sont assez différentes.

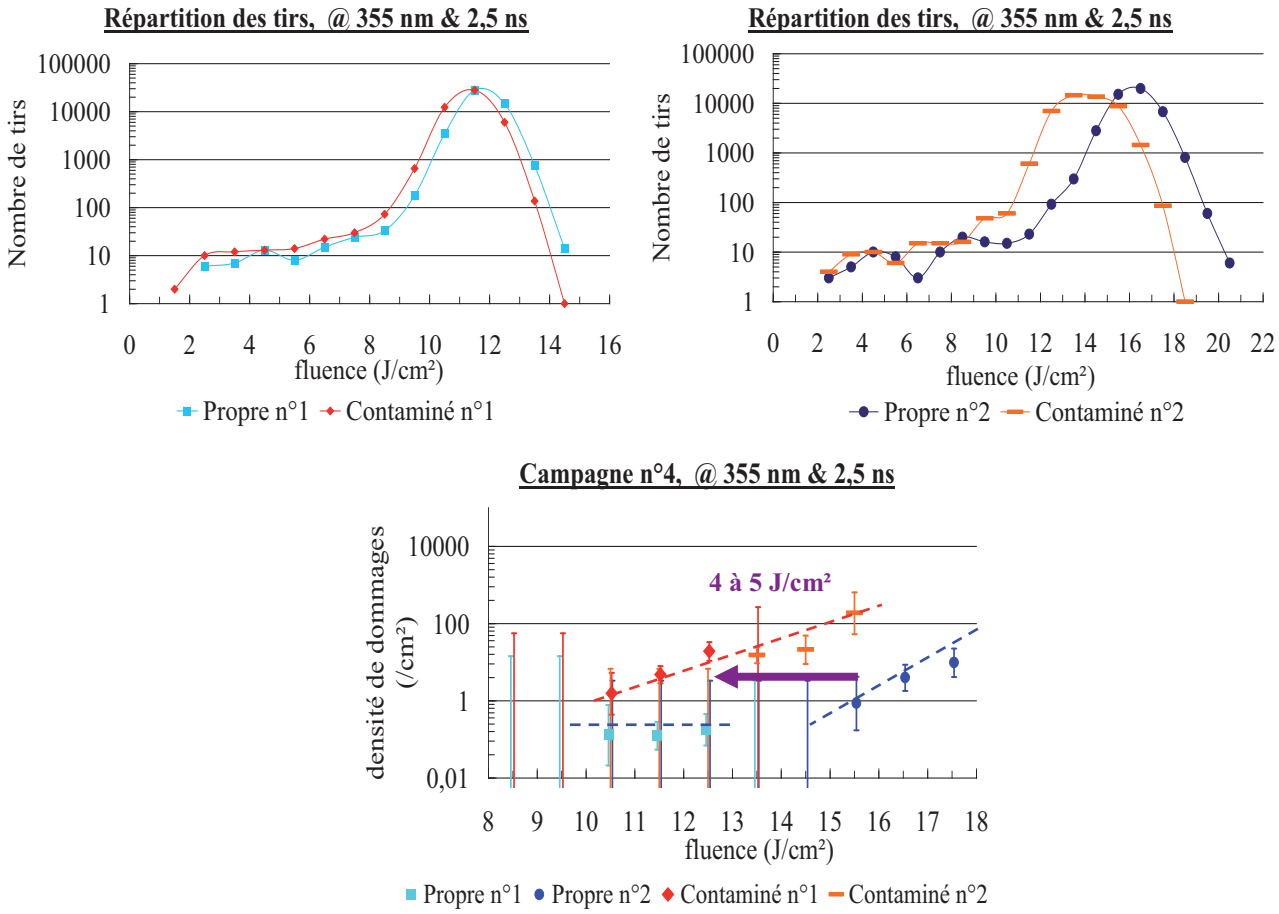


Figure 3-30: 4ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons de silice non-traités

Cette dernière campagne nous a permis de mettre en évidence la loi de puissance pour les échantillons propres et contaminés. De plus, une zone de plateau a été mesurée dans le cas de

la lame propre. Ces tests de tenue au flux laser montrent que l'apparition des fortes densités de dommages est décalé en fluence d'un facteur 4 à 5 J/cm² sur un substrat contaminé par rapport à un substrat propre. De plus, le rapport de la densité de dommage d'un échantillon contaminé par rapport à un échantillon de référence varie en fonction de la fluence. Il est de 10 à une fluence de 10,5 J/cm² et proche de 200 à 15,5 J/cm².

Des différences importantes sont notées entre les différentes campagnes. Elles sont probablement dues à la non-reproductibilité du protocole de contamination liée à l'absence de contrôle in-situ et au fait qu'il ne s'agit pas toujours du même lot de production d'une campagne à l'autre. Toutefois, l'ensemble des campagnes convergent vers le même bilan. Des conclusions générales peuvent être faites :

- A basses fluences (inférieures à 10 J/cm²), la densité de dommage est faible, difficilement mesurable dans les cas de références comme dans les cas contaminé. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu mettre en évidence de différences entre les lames propres étuvés et contaminés. Pour le faire, il faudrait irradier des surfaces beaucoup plus grandes, ce qui est compliqué dans le cadre d'une étude sur de « petits » échantillons
- La contamination entraîne une augmentation de la densité de dommage qui est visible à partir de 11 J/cm² à 14 J/cm² suivant les campagnes.
- Le rapport de la densité de dommage des substrats contaminés par rapport aux substrats propres est compris entre une et trois décades à partir de 11 J/cm².
- La contamination peut aussi entraîner une diminution de la fluence de coupure et par conséquent un décalage de quelques J/cm² de l'apparition des fortes densités de dommages (2 à 5 suivant les campagnes).

Avec cet ensemble de campagnes de tenue au flux laser, le rôle néfaste de la contamination organique sur l'endommagement de la silice polie à 355 nm est démontré.

Après avoir mis en évidence l'impact défavorable du dégazage du polypropylène sur la tenue au flux laser, nous avons voulu vérifier qu'il y avait une bonne corrélation entre la dégradation de la TFL et les caractérisations complémentaires que sont l'identification chimique par TD-GC-MS et les mesures en AFM.

➢ ***Échantillons de silice nus : couplage avec mesure AFM***

L'observation AFM d'un échantillon de silice poli après dégazage du polypropylène a permis de mettre en évidence des traînées. Il a été démontré dans le chapitre 3.2.3 que ces artéfacts visibles sur la figure 3-31 sont la signature d'une contamination de l'échantillon.

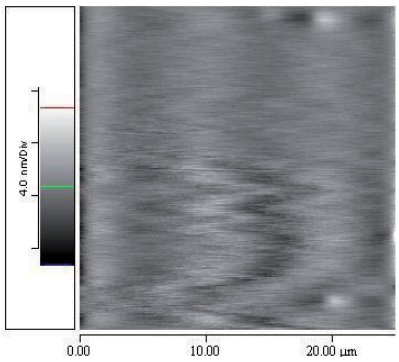


Figure 3-31: Image de topographie en AFM d'un échantillon de silice après contamination

Après observations en AFM, cet échantillon a été testé sur nos bancs d'endommagement laser. Il s'agit d'un échantillon de diamètre 25 mm et de 2 mm d'épaisseur. La surface totale irradiée est une zone de 2,3 cm² pour une fluence de consigne de 15 J/cm². Pour cette étude, il n'y avait pas d'échantillon de référence car pour les observations AFM, le même échantillon est mesuré avant et après contamination. Nous le comparons avec les échantillons de référence des expériences précédentes. La figure 3-32 présente les répartitions des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser.

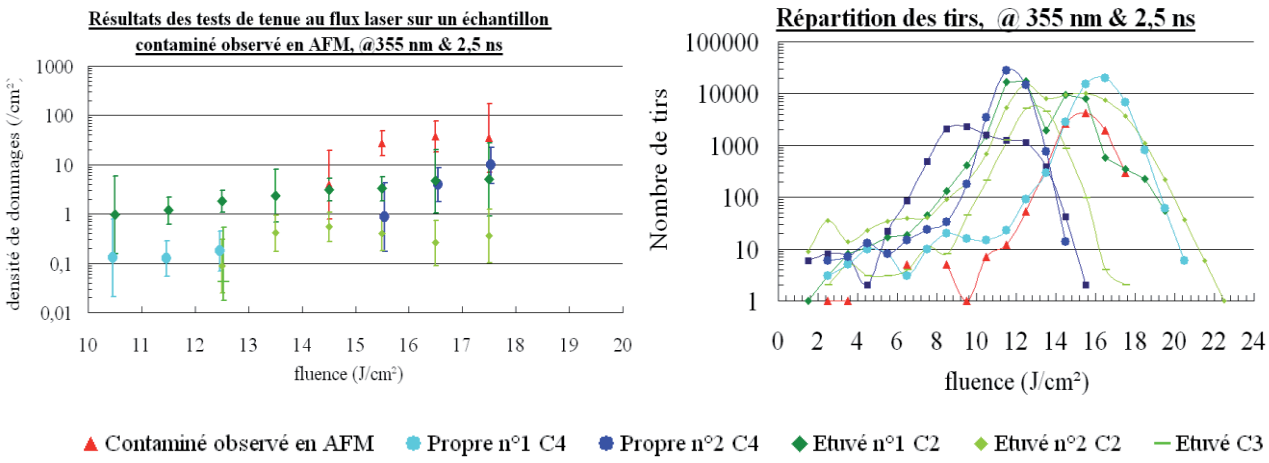


Figure 3-32: Résultats des tests de tenue au flux laser sur un échantillon contaminé observé en AFM

Les répartitions des tirs sont très différentes vu la grande diversité d'échantillons, le calcul des intervalles de confiance permet d'y remédier. A nouveau, l'échantillon contaminé est celui qui présente la densité de dommage la plus élevée sur la plage [14 J/cm² - 18 J/cm²]. L'augmentation de la densité de dommages est de l'ordre d'une décade. Ce résultat n'est pas aussi éloquent que les précédents, mais il faut l'exploiter avec précaution car les échantillons comparés sur cette figure, présentent de nombreuses différences. En effet, tout d'abord, ce ne sont pas des échantillons du même lot de fabrication (les échantillons utilisés pour les observations en AFM sont de diamètre 25 mm alors que les autres sont de diamètre 50 mm et 100 mm) et ils n'ont pas tous été nettoyés au même moment, ni stockés pendant la même période. De plus, l'échantillon contaminé a d'abord été observé en AFM : il est donc resté à

l'air libre pendant une demi-journée, il est alors possible que la couche de contamination se soit évaporée.

➢ ***Échantillons de silice nus : couplage avec mesure GC-MS***

Une comparaison entre le taux de contamination mesuré en GC-MS et les tests de tenue au flux laser ont été effectués. Pour cet essai, les échantillons après préparation ont été testés aux flux sur une moitié puis la totalité de l'échantillon a subi une extraction liquide pour une mesure en GC-MS.

L'échantillonnage a été effectué suivant le protocole de la seconde analyse GC-MS du chapitre 3.2.2. Les paramètres analytiques importants sont les suivants :

Température injecteur	350°C
Colonne chromatographique	5-MS (25m/0,15mm /0,25µm)
Balayage en masse	40-525 uma

Tableau 3-5: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons

Les résultats sont présentés figure 3-33 et figure 3-34.

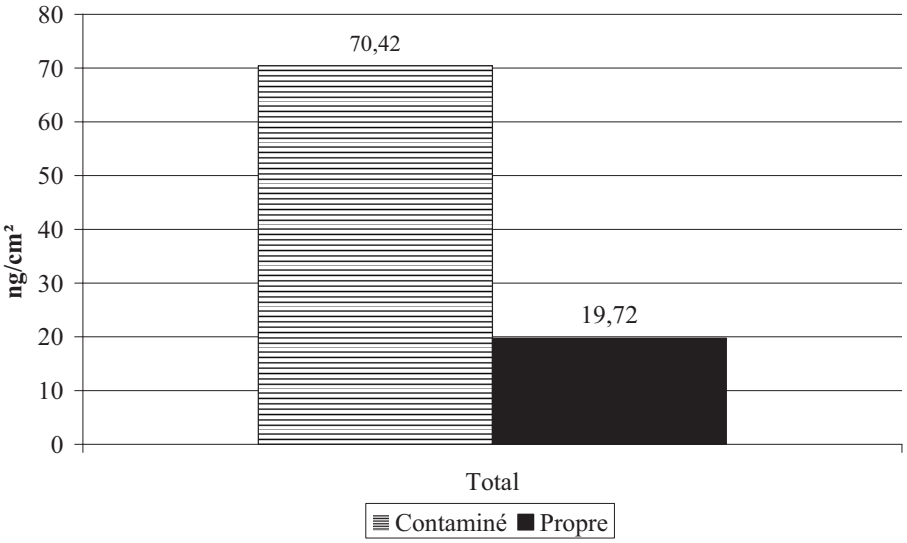


Figure 3-33: Estimation quantitative de la contamination de surface d'un échantillon propre, étuvé et contaminé

Une zone de surface totale 4,6 cm² et une fluence de consigne de 15 J/cm² ont été choisies. Les courbes de répartition des tirs et les résultats de tenue au flux laser sont donnés sur la figure 3-34.

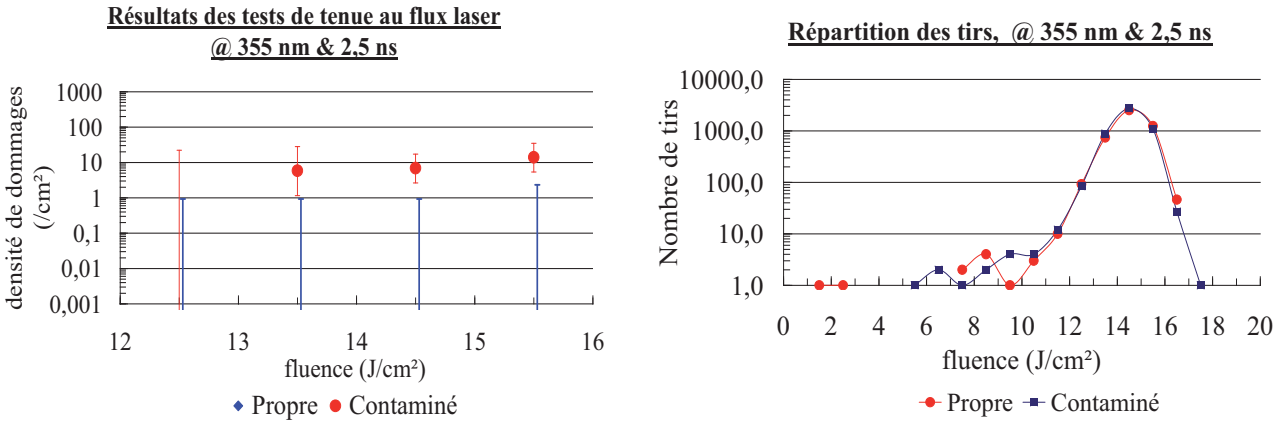


Figure 3-34: Comparaison des courbes de tenue au flux laser sur des échantillons propre et contaminé mesurés en GC-MS

Les courbes de répartition des tirs sont parfaitement superposées, les données sont comptabilisées entre 12 et 16 J/cm². Les courbes de densité de dommages en fonction de la fluence permettent de relier un taux de contamination à une dégradation de la tenue au flux laser. En effet, l'échantillon propre ne présente aucun dommage et l'échantillon contaminé compte la densité de dommage la plus élevée.

Cependant, le taux de contamination est faible comparé à ceux qui ont été mesurés par les chromatographies précédentes présentées dans le chapitre 3.2.2. La diminution est de l'ordre de 2. Nous verrons dans la suite de l'étude, que les analyses AFM faites sur les lames contaminées avant et après irradiation ont révélé que la couche de contamination n'existait plus après irradiation. Dans ce cas, étant donné que les échantillons ont été irradiés sur la moitié de leur surface, il n'est pas étonnant que la quantité mesurée par unité de surface soit deux fois moins importante que celles mesurées précédemment.

- ***Échantillons de silice traités antireflet sol-gel***

Etant donné que 95% des optiques présentes sur la chaîne laser sont traitées antireflet par procédé sol-gel, nous avons étudié l'effet du dégazage sur des substrats ayant ce traitement. Nous avons mené deux campagnes de tests de tenue aux flux laser sur des échantillons qui avaient été traités antireflet sol-gel.

Au cours de la première campagne, trois échantillons traités antireflet de diamètre 50 mm ont été irradiés. L'échantillon de référence n'a pas été étuvé. Pour les deux échantillons contaminés, deux zones de 4 cm² ont été testées à des fluences de consigne de 10 et 14 J/cm². Pour l'échantillon propre, trois zones de 3 cm² ont été irradiées à des fluences de consigne de 8, 10 et 12 J/cm². La répartition des tirs et les résultats des tests de tenue au flux laser sont présentés sur la figure 3-35.

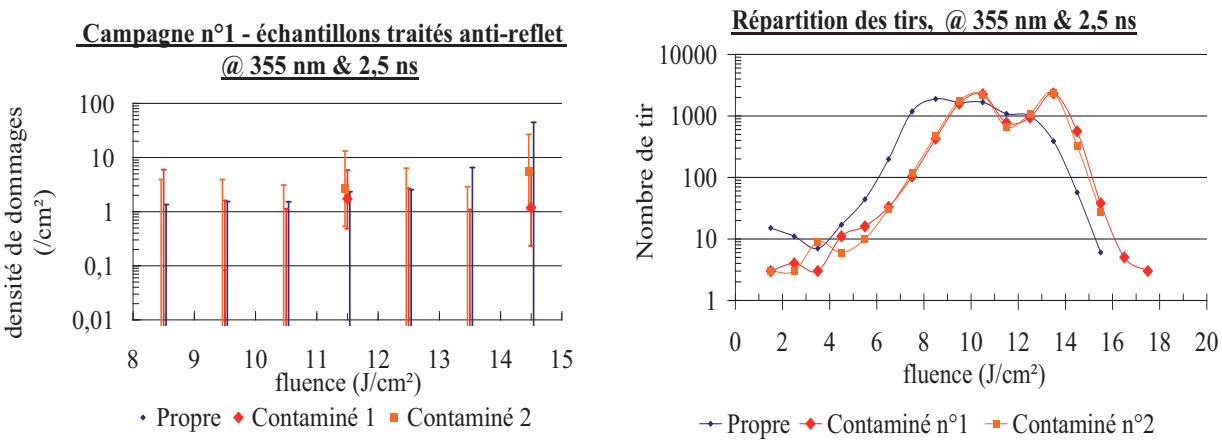


Figure 3-35: 1ère campagne de tenue au flux laser sur échantillons traités antireflet

Les tirs entre 8 et 15 J/cm² ont été pris en compte. L'échantillon propre ne s'est pas endommagé contrairement aux échantillons contaminés. Cependant, au vu des courbes de densité de dommages, il n'est pas possible de conclure sur l'effet du dégazage du polypropylène sur la tenue au flux laser. Une seconde campagne est organisée afin de le valider.

La seconde campagne, figure 3-36, compare des échantillons contaminés à un échantillon de référence. Trois échantillons traités antireflet de diamètre 50 mm ont été irradiés. L'échantillon de référence est étuvé. Pour chaque échantillon contaminé, une zone de 8 cm² a été testée à des fluences de consigne de 12 J/cm². Pour l'échantillon propre, trois zones de 3 cm² ont été irradiés à des fluences de consigne de 8, 10 et 12 J/cm². La répartition des tirs et les résultats de tenue au flux laser sont présentés sur la figure 3-36.

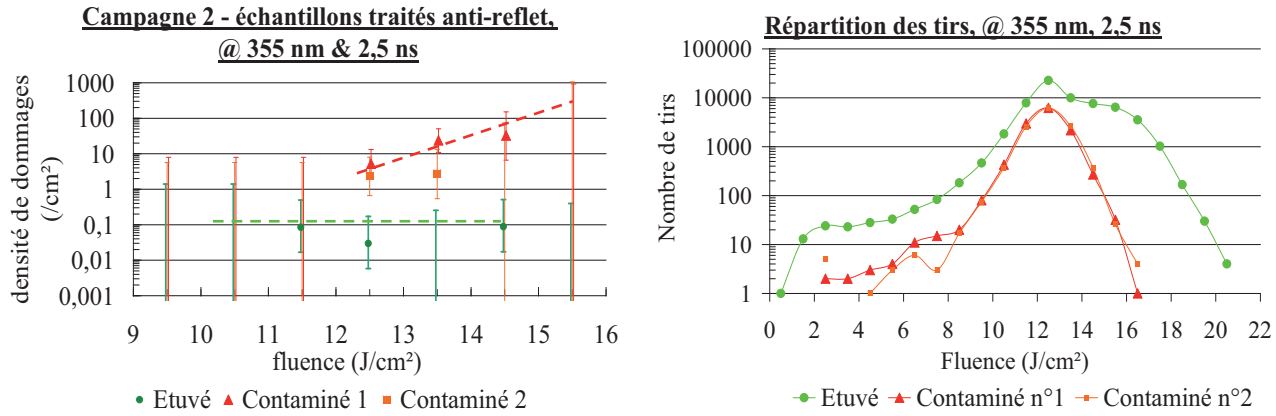


Figure 3-36: 2ème campagne de tenue au flux laser sur échantillons traités antireflet

Vu le nombre de tirs dans chaque gamme de fluence, les données sont exploitables entre 9 et 16 J/cm². L'échantillon étuvé est dans la zone de plateau jusqu'à 14,5 J /cm². Pour les deux échantillons contaminés, la courbe de loi de puissance est mise en évidence avec une fluence de coupure inférieure ou égale à 12,5 J/cm². L'effet de la contamination est une augmentation

de la densité de dommages. Les densités de dommages des échantillons contaminés sur la plage [11 J/cm² - 15 J/cm²] sont supérieures de une à deux décades à celles des lames propres.

Il n'a pas été possible d'avoir plus de données expérimentales de tests de tenue au flux laser, ni de faire des couplages avec d'autres méthodes d'analyse comme nous l'avons fait précédemment avec les substrats nus. Néanmoins, les résultats de tests de tenue au flux laser de ces deux campagnes montrent l'impact néfaste du dégazage du polypropylène sur les échantillons traités sol-gel, comme il avait été démontré dans le cas des échantillons non-traités.

3.2.5 Observation AFM après irradiation laser

Des mesures AFM après irradiation laser ont été réalisées. Les mesures d'une même zone d'un même échantillon après contamination et après irradiation ont été comparées. La figure 3-37 représente l'image d'une même zone après contamination et après irradiation. La force appliquée correspond dans les deux cas à un rapport $\frac{A_m}{A_l} = 0{,}8$.

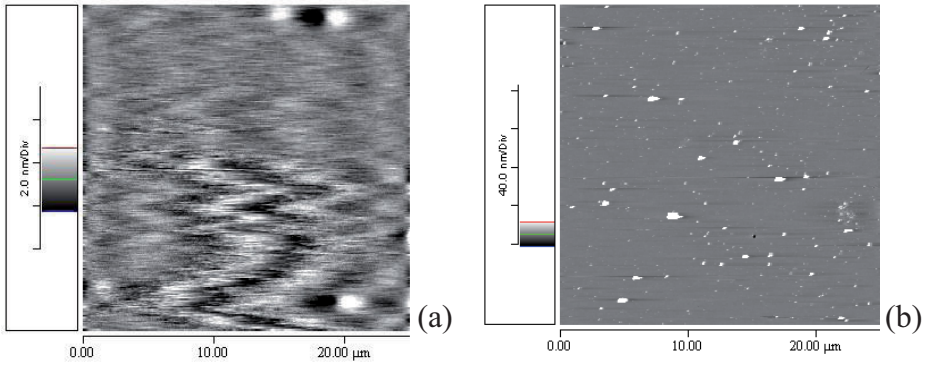


Figure 3-37: Images AFM de la silice nue après contamination (a) et après irradiation (b)

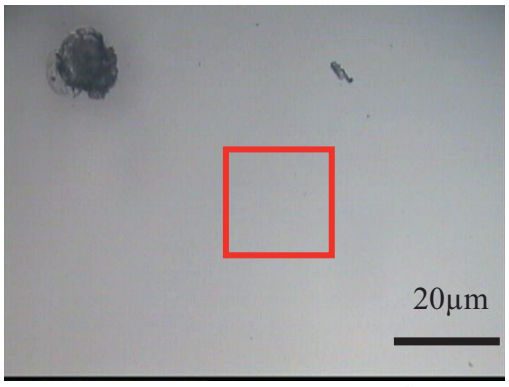


Figure 3-38: Photo de la zone observée en AFM

Sur la photo de la figure 3-38, le carré rouge représente la zone mesurée par AFM. Elle se situe à proximité d'un dommage créé après irradiation laser. Nous en déduisons alors que les particules blanches visibles sur la figure 3-37-b sont certainement des fragments de silice projetés à cause du dommage proche. Sur les observations après irradiation, aucune couche de

contamination liquide n'a été observée. Dans certains cas, nous avons observé des zones qui semblent avoir fondue comme nous pouvons le voir sur la figure 3-39.

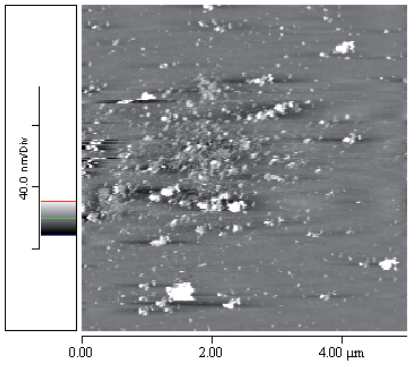


Figure 3-39: Images AFM de la silice nue après irradiation

De nombreuses optiques sont maintenues dans un même environnement sur de longues périodes. Ces environnements peuvent être confinés ou soumis au dégazage de divers matériaux. Les environnements que nous avons identifiés comme étant à risque sont la chaîne laser (le SCF en particulier) et le stockage.

Un suivi de la contamination dans le SCF s'est déroulé sur plusieurs semaines. Il montre une très grande diversité des familles de molécules, liées aux matériaux présents dans l'environnement, au nettoyage et à la maintenance de la chaîne laser. De plus, l'évolution temporelle est corrélée à la vie de la chaîne laser. Toutefois, des molécules condensables donc potentiellement dangereuses, en particulier le dioctylphtalate, ont été retrouvées dans le SCF dans des proportions non négligeables. Ces molécules condensables sont d'ailleurs celles qui ont été retrouvées sur les substrats de silice traités sol-gel exposés dans le SCF pendant la même période. Bien que des dégradations croissantes de la tenue au flux laser aient été observées en fonction du temps d'exposition, la corrélation avec les analyses chimiques de surface n'est pas aisée.

Concernant l'environnement de stockage, la bibliographie nous a conduits à nous intéresser à l'armature en polypropylène des cadres de maintien des composants optiques. Des différences de dégazage très importantes ont été observées en fonction du type de polypropylène. L'étude de l'impact du dégazage du polypropylène PPDWST a été menée en particulier. Après une contamination par dégazage, le taux de contamination mesuré en GC-MS et PM-IRRAS confirme la validité de ce mode de contamination et révèle qu'il existe une différence de taux de contamination d'un facteur 2 entre un substrat propre et un contaminé. Les composés identifiés appartiennent à la famille des phthalates. En outre, la présence d'une couche liquide en surface sur les lames après contamination a été confirmée par des mesures AFM. Cependant la morphologie exacte n'a pas pu être identifiée. Ainsi, pour la suite de l'étude, nous ferons l'hypothèse soit d'un film liquide uniforme qui serait alors d'une épaisseur de 2 nm, soit de nano-gouttelettes. Ce film liquide n'est plus présent en surface après irradiation. Enfin, des particules piégées dans le film liquide des échantillons contaminées sont également visibles en imagerie AFM. L'étude sur l'impact du dégazage du polypropylène sur la tenue au flux laser a permis de faire les conclusions suivantes. Pour des fluences inférieures à 10 J/cm², nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence entre les échantillons propres étuvés et contaminés. L'augmentation de la densité de dommage sur les échantillons contaminés est visible à partir de 11 J/cm². Le rapport de la densité de dommage des substrats contaminé par rapport aux substrats propres est d'au moins un facteur 5. La contamination entraîne une diminution de la fluence de coupure. De plus, une bonne corrélation a été faite entre l'augmentation de la densité de dommages et l'augmentation du taux de contamination et la visualisation de la contamination en AFM. La tenue au flux laser des échantillons traités antireflet sol-gel est aussi impactée par le dégazage du polypropylène.

En résumé, nous mettons en évidence la présence de phtalates dans les environnements de la

chaîne laser et du stockage. Ces molécules se condensent sur la surface des échantillons en silice non-traités et traités anti-reflet et dégradent leur tenue au flux laser[83,84,85,86]. La prochaine étape est l'explication de la dégradation de la tenue au flux laser après contamination.

[83] K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, "Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silica optics at 351 nm", Optics express, publication en 2009

[84] K. Bien-Aimé, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, A. Garcia, C. Belin,T. Buffeteau, L. Gallais, "Caractérisation de la contamination moléculaire dans le cadre d'une étude sur l'endommagement laser des optiques à 351nm", communication au 9ème colloque CMOI, Nantes, 2008

[85] K. Bien-Aimé, I. Tovena-Pecault, J. Néauport, E. Fargin, "Impact de la contamination moléculaire sur l'endommagement laser des optiques du future LMJ", Communication au congrès Contamin expert - Propreté physique et chimique des surfaces et des liquides, Paris - porte de Versaille, 2009

[86] K. Bien-Aimé, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, C. Belin, "Impact of outgassing organic contamination on laser induced damage of optics", communication au congrès OptiFab – optical engineering, Rochester, 2009

4 Cas d'une contamination en phase liquide

4.1 Démarche expérimentale ..... - 101 -

4.2 Conditions expérimentales et résultats ..... - 102 -
4.2.1 Nettoyage et contamination ..... - 102 -
4.2.2 Caractérisation de l'état de surface après contamination ..... - 102 -
4.2.3 Les tests de tenue au flux laser ..... - 103 -
4.2.4 Caractérisation de l'état de surface après irradiation ..... - 104 -

4.3 Discussion ..... - 108 -
4.3.1 Interaction photochimique du DOP avec le laser ..... - 108 -
4.3.2 Analyse microstructurale du dommage ..... - 109 -
4.3.3 Effet du DOP sur la silice nue –sans gouttes microscopiques ..... - 111 -
- Analyses chromatographiques ..... - 112 -
- AFM ..... - 112 -
- Tests de tenue au flux laser ..... - 113 -

4.3.4 Conclusion ..... - 114 -

4.4 Modélisation ..... - 114 -
4.4.1 Modèle analytique ..... - 115 -
4.4.2 Zemax ..... - 117 -
4.4.3 Miró ..... - 117 -
4.4.4 Comparaison ..... - 118 -
4.4.5 Calcul du profil d'intensité et conclusion ..... - 118 -

4.5 Cas des substrats traités antireflet par procédé sol-gel ..... - 119 -

Des molécules condensables donc potentiellement dangereuses, de la famille des phtalates, ont été retrouvées sur l'installation LIL dans des proportions non négligeables. Elles sont également dégazées par le polypropylène, matériau utilisé pour la fabrication de l'armature des cadres de support et de manutention des optiques. Ces molécules ont aussi été détectées sur les surfaces des optiques en silice nues et traitées antireflet par procédé sol-gel. Le dioctylphtalate en particulier est souvent rencontré.

Sur la base de ces constations, nous avons décidé d'étudier l'effet du dioctylphtalate déposé par voie liquide sur la silice. L'objectif était de se focaliser sur une molécule et d'en déposer une quantité importante afin d'exacerber les effets. Un dépôt par spin coating donne des gouttes microscopiques à la surface de ces optiques. L'effet de ce type de dépôt particulier sur l'endommagement de la silice nue et traitée antireflet sol-gel à 3 ω a été étudié. Dans ce chapitre, les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la contamination et la caractérisation des dépôts de dioctylphtalate sont présentés. Les résultats des tests de tenue au flux laser sont discutés afin de proposer un mécanisme probable d'endommagement laser qui sera validé par un modèle.

4.1 Démarche expérimentale

La démarche expérimentale consiste à déposer du DOP en phase liquide sur des substrats de silice nus et traités antireflet sol-gel, les caractériser et évaluer leur impact sur l'endommagement laser. Elle se décompose comme suit :

1. nettoyage
2. contamination de l'échantillon
3. caractérisation de l'état de surface après contamination
4. test de tenue au flux laser
5. caractérisation de l'état de surface après irradiation

La figure ci-dessous indique la technique d'analyse adoptée au cours des différentes étapes. Ces techniques ont été décrites dans le chapitre 2.

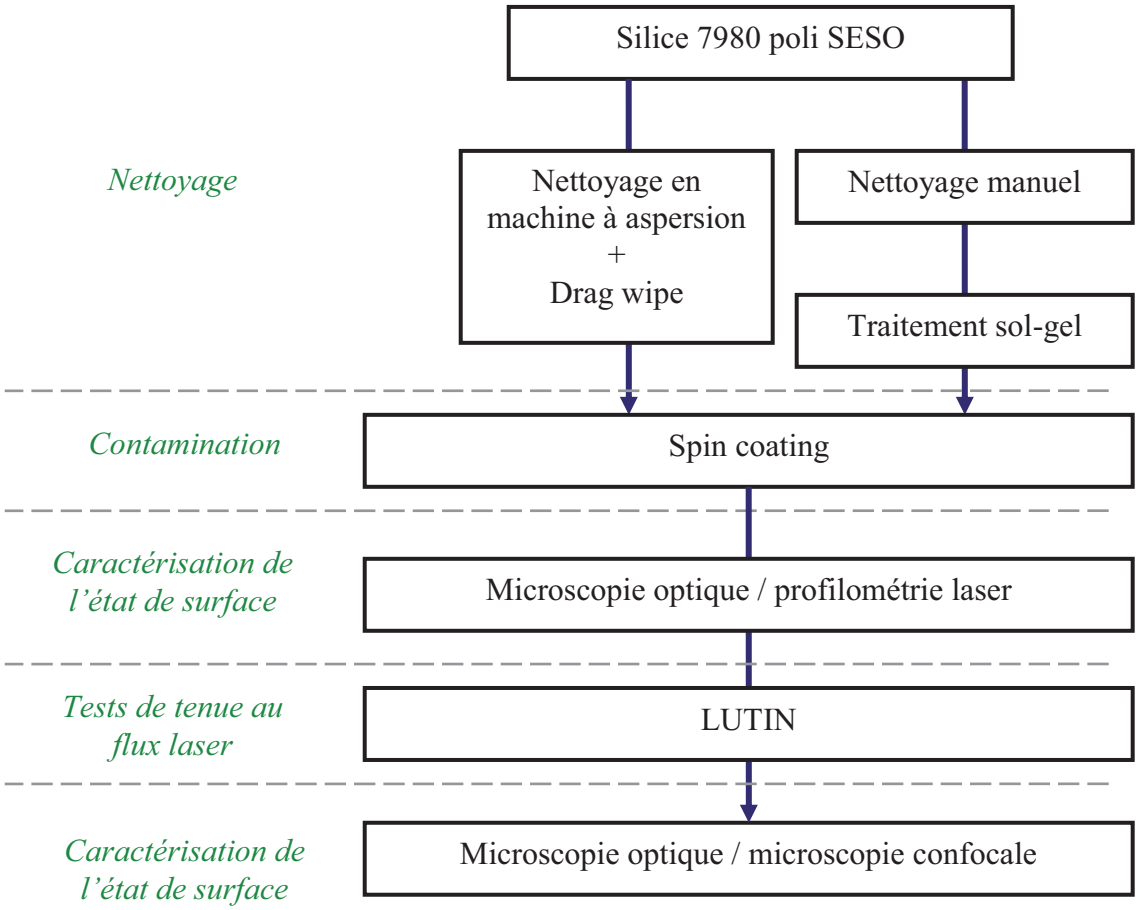


Figure 4-1: Démarche expérimentale pour l'étude des effets morphologiques de la contamination organique

Dans ce chapitre, nous précisons les conditions expérimentales des tests et les résultats obtenus. Puis nous expliquons dans le cadre d'une discussion, les éléments qui nous ont conduits à imaginer le mécanisme d'endommagement dont le modèle est développé en fin de chapitre.

4.2 Conditions expérimentales et résultats

4.2.1 Nettoyage et contamination

Nous traitons dans la suite du cas des échantillons de silice nus, le cas des échantillons traités antireflet sol-gel sera abordé à la fin de chapitre.

Un nettoyage des substrats de silice nus en machine à aspersion suivi d'un drag wipe tel que décrit dans le chapitre 2.1 est effectué. La technique de dépôt par spin coating est choisie. Le programme sélectionné est représenté sur la figure 4-2. L'échantillon atteint d'abord une vitesse de 600 tours/min qu'il conserve pendant une durée de 30 secondes au cours de laquelle la goutte de DOP pur est déposée. Ensuite, il continue sa rotation à 1500 tours/min pendant 60 secondes pour étaler le liquide. Enfin, il s'immobilise.

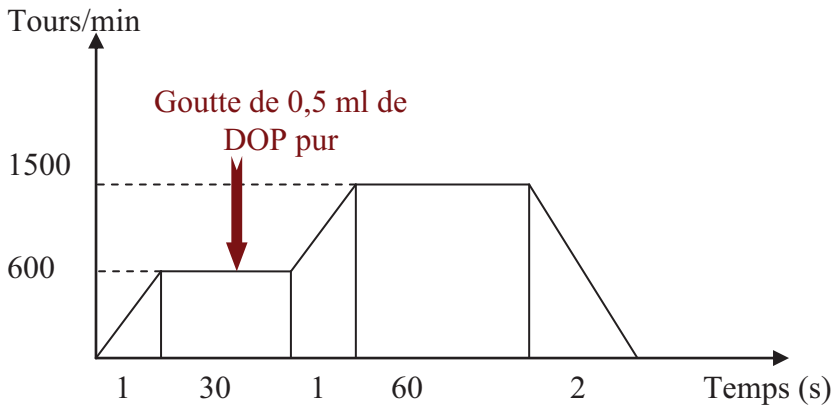


Figure 4-2: Programme du spin coater

Sous l'effet de la force centrifuge, la goutte déposée s'étale sous forme de film, elle mouille la surface puis le film démouille la surface en formant des gouttes de différentes tailles. Après démouillage, les gouttes déposées par spin coating sont réparties radialement à la surface de l'échantillon. Cette technique a été choisie afin de ne contaminer qu'une face et ainsi nous permettre d'étudier séparément l'effet d'une irradiation laser avec les gouttes en face avant ou en face arrière.

4.2.2 Caractérisation de l'état de surface après contamination

Le rayon des gouttes varient de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres pour des hauteurs allant de plusieurs microns à plusieurs dizaines de micromètres. Pour avoir une vision en trois dimensions de la goutte, la microscopie optique classique seule ne suffit pas. Il a donc fallut avoir recours à des techniques de caractérisation particulières pour les mesurer

Les gouttes ont été caractérisées (diamètre, hauteur) en microscopie confocale laser avec un Lasertec 1LM21WD. La figure 4-3 donne un exemple de mesure d'une goutte avec cette technique.

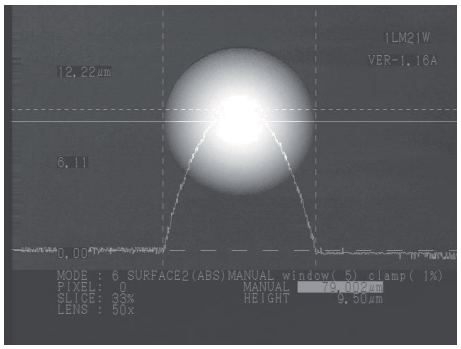


Figure 4-3: Exemple de caractérisation de goutte obtenue avec le Lasertec 1LM21WD

Le tableau ci-dessous donne des exemples de mesures de gouttes ; la barre d'erreur est donnée par la précision de mesure du Lasertec 1LM21WD:

rayon (µm)	hauteur (µm)
9,8 ±0,3	2,4 ±0,1
14,3 ±0,3	3,5 ±0,1
20,1 ±0,3	4,8 ±0,1
24,8 ±0,3	6,2 ±0,1
38,6 ±0,3	9,5 ±0,1
57,7 ±0,3	13,7 ±0,1
90,2 ±0,3	20,9 ±0,1
146,6 ±0,3	31,5 ±0,1

Tableau 4-1: Caractérisation des gouttes avec le Lasertec 1LM21WD

4.2.3 Les tests de tenue au flux laser

Les tests de tenue au flux laser se sont déroulés en mode rasterscan sur le banc d'endommagement LUTIN dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre 2. Deux configurations ont été testées, la première consiste à positionner les gouttes sur la face d'entrée du faisceau laser dans l'optique, il s'agit d'une irradiation avec la pollution en face avant et la seconde consiste à positionner les gouttes sur la face de sortie du faisceau laser dans l'optique, il s'agit d'une irradiation avec la pollution en face arrière (cf. figure 2-11).

Sur le banc d'endommagement laser, les échantillons sont en position verticale, une observation à l'œil et à la caméra CCD pendant les irradiations ne montre pas de mouvement des gouttes à cause de la viscosité importante du produit (viscosité cinématique[87] du DOP $\upsilon = 55{,}8928\ m^2s^{-1}$ @20°C - viscosité dynamique du DOP $\eta = 54{,}7698$ mPa.s @20°C, viscosité cinématique[88] de l'eau $\upsilon = 0{,}896\ m^2s^{-1}$ @20°C- viscosité dynamique de l'eau $\eta = 1{,}002$ mPa.s @20°C).

[87] J. Chem, Density, Refractive index, and kinematic viscosity of diesters and trimesters, American chemical society 42, 919-923 , 1997
[88] J. Chem, Density, Refractive index, and kinematic viscosity of diesters and trimesters, American chemical society 42, 919-923 , 1997

Une expérience préliminaire a permis d'évaluer la fluence seuil d'endommagement laser de la silice polluée. Les dommages sont révélés après chaque irradiation par une observation en éclairage par la tranche en lumière blanche et une observation au macroscope. La fluence minimale accessible avec ce banc est de 1 J/cm². Pour cette fluence, des dommages sont créés dans les deux configurations de tir. Cependant, l'endommagement est systématique dès 1 J/cm² pour les gouttes situées en face avant et à partir de 4 J/cm² pour celles en face arrière.

4.2.4 Caractérisation de l'état de surface après irradiation

Après irradiation laser, les échantillons sont observés en microscopie optique Leica DMLM dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2. La figure 4-4 montre que les dommages n'apparaissent que pour des gouttes dont le diamètre est d'au moins plusieurs microns. Ces dommages sont systématiquement, non débouchants, dans le volume de la silice centrés par rapport aux gouttes.

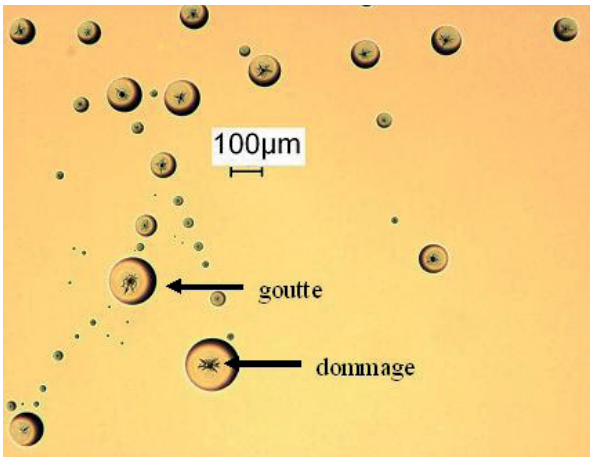
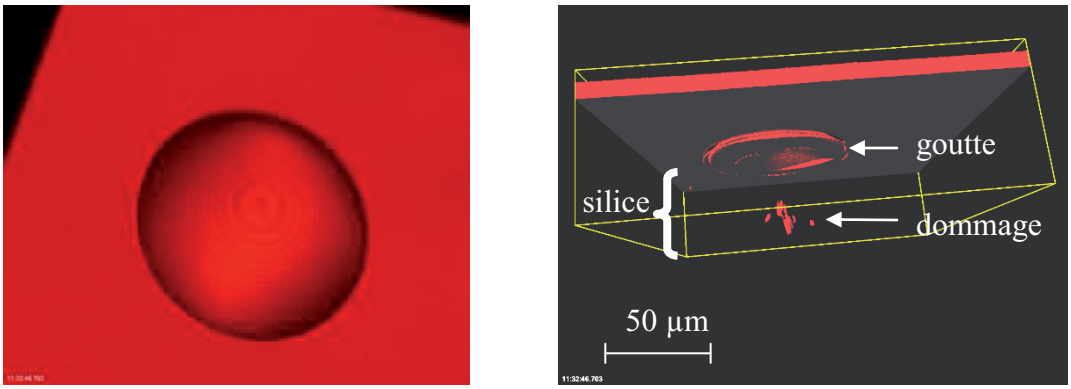


Figure 4-4: Echantillon de silice nu, pollué par spin coating, irradié en rasterscan à 5 J/cm² avec les gouttes en face arrière

Le microscope confocal Leica DMR TCS SP2 a permis d'avoir une vue d'ensemble du système goutte-dommage après irradiation.

La figure 4-5 représente un dommage crée après un rasterscan à 5 J/cm² avec la goutte en face avant. La figure a représente la goutte à la surface de la silice, un artefact à l'interface goutte/surface est notable. La figure b est une vue en coupe de l'échantillon, l'artefact est de nouveau visible. De plus, le dommage apparaît centré sous la goutte.



(a) (b)

Figure 4-5:Caractérisation l'échantillon (goutte+dommage) en microscopie confocale après irradiation goutte en face arrière à 5J/cm² - (a) goutte à la surface de la silice (b) vue en coupe de l'échantillon

Nous avons souhaité évaluer la profondeur des dommages en fonction des dimensions de la goutte. Le microscope confocal Leica DMR TCS SP2 est parfaitement adapté à notre problème puisque nous mesurons la profondeur du dommage et les caractéristiques de la goutte en une seule acquisition. Cependant, à cause de la durée importante de chaque acquisition, son utilisation systématique n'a pas été possible. Les mesures de dimensions de gouttes ont été réalisées avec le microscope confocal Lasertec 1LM21WD dont l'acquisition est beaucoup plus rapide. Comme ce dernier ne dispose pas de déplacement vertical, les mesures de profondeur de dommages ont été faites avec le microscope optique Leica DMLM. Le dommage se situe dans un intervalle de profondeurs défini par des bornes inférieure et supérieure (cf. figure 4-6) obtenues par ajustement successif de la mise au point du microscope aux deux extrémités du dommage avec une précision de ±1 µm.

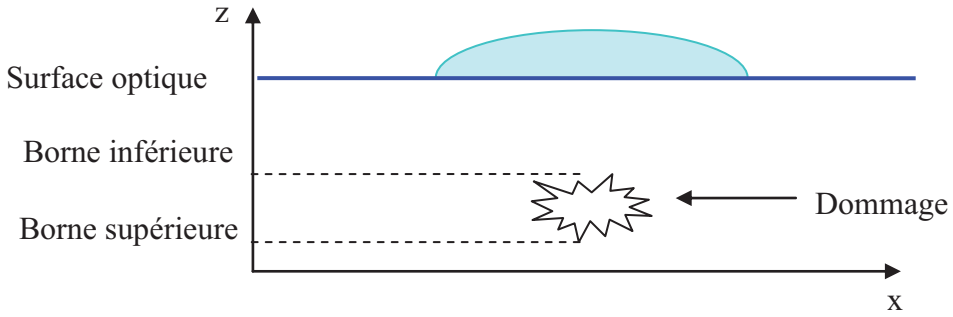


Figure 4-6: Exemple de mesure de profondeur de dommages en microscopie optique

La figure 4-7 donne l'évolution de la profondeur des dommages en fonction des dimensions de la goutte pour les cas face avant et face arrière.

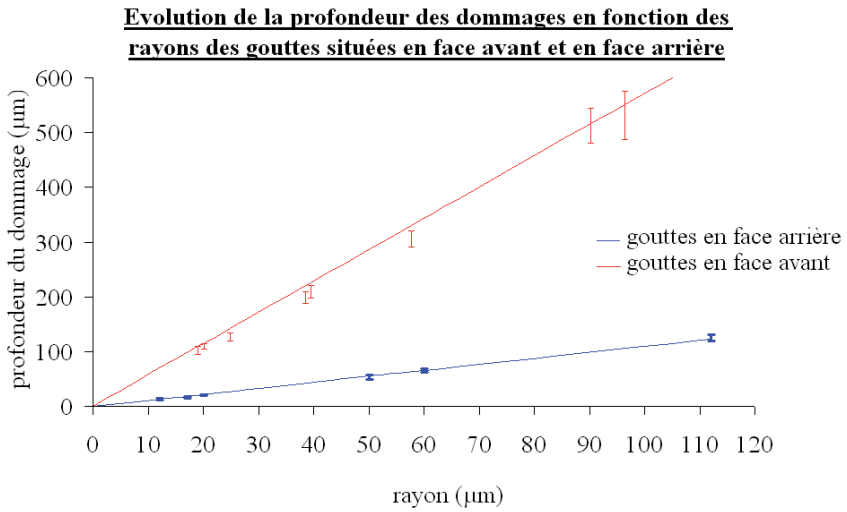


Figure 4-7: Evolution de la profondeur des dommages en fonction du rayon des gouttes pour les cas face avant et face arrière

Grâce à ces mesures, nous avons mis en évidence que la profondeur des dommages dépendait de la taille de la goutte mais également de sa position i.e. en face avant ou en face arrière.

L'exploitation des résultats expérimentaux précédents ont permis de clairement mettre en évidence que les dommages apparaissaient dans le volume de la silice, au centre des gouttes, et dépendaient de leur position et de leur taille. Au vu de la position des gouttes, l'hypothèse de la focalisation du faisceau par effet lentille de la goutte, déjà avancée par A. Pereira[43] est considérée comme la plus probable. Le schéma de la figure 4-8 représente la propagation du faisceau dans des deux configurations testées. Dans le cas (a), la goutte jouerait le rôle de dioptre sphérique et de miroir sphérique dans le cas (b).

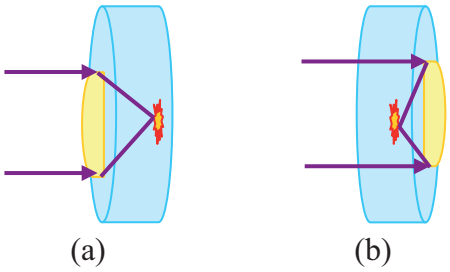


Figure 4-8: Propagation du faisceau pour les gouttes en face avant (a) et en face arrière (b)

Ainsi, les gouttes en face avant s'apparentent à des dioptres sphériques pour lequel la focale paraxiale f est donnée par la formule :

Équation 4-1

$$f = \frac{nR_c}{n-1}$$

où $R_c = \frac{R^2}{2h} + \frac{h}{2}$ est le rayon de courbure de la goutte, h étant la hauteur de la goutte, R son rayon et n l'indice du dioctylphthalate tel que définit sur la figure 4-9.

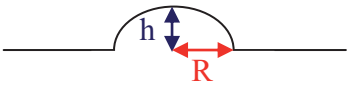


Figure 4-9: Définition des notations

Les gouttes en face arrière s'apparentent à des miroirs sphériques pour lequel la focale paraxiale f est donnée par la formule :

Équation 4-2

$$f = f' = \frac{R_c}{2}$$

Avec $R_c \approx \frac{R^2}{2h}$

Les courbes des figures ci-dessous représentent des intervalles en noir, correspondant aux positions inférieures et supérieures des dommages en fonction de la focale paraxiale de la goutte à l'origine de ce dommage dans le cas où elle est en face avant (figure 4-10) ou en face arrière (figure 4-11). Les barres rouges et bleues sont respectivement les barres d'erreur supérieures et inférieures sur la mesure de la profondeur. La droite en noire est la droite d'équation y=x.

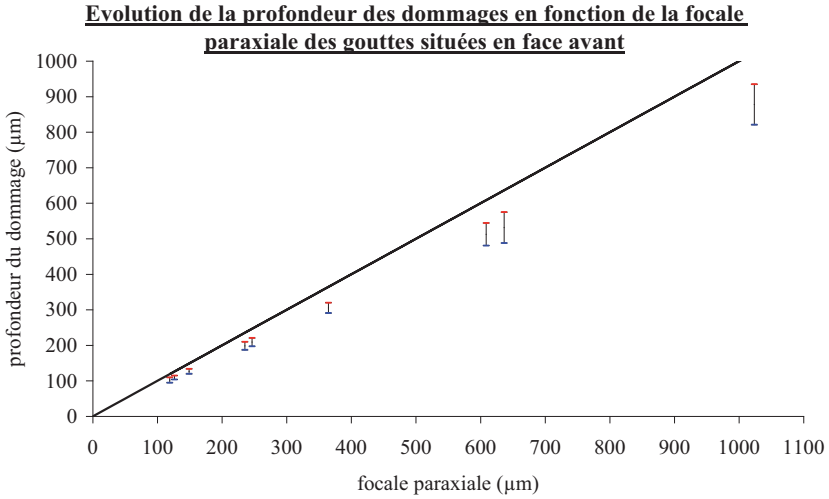


Figure 4-10: Evolution de la profondeur des dommages en fonction de la focale paraxiale des gouttes situées de face avant

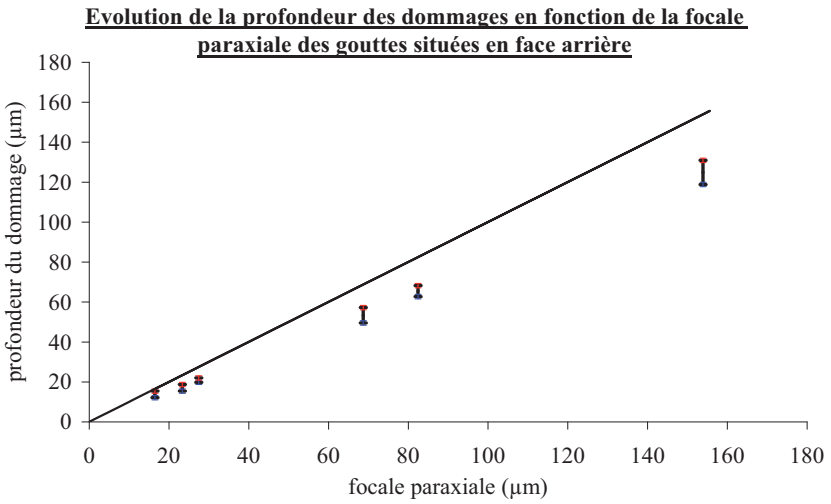


Figure 4-11: Evolution de la profondeur des dommages en fonction de la focale paraxiale des gouttes situées de face arrière

Ces courbes tendent à confirmer notre hypothèse puisqu'elles montrent bien que les dommages sont systématiquement situés à des distances inférieures mais très proches de la focale paraxiale dans les deux cas d'étude.

Afin de valider ou d'invalider cette hypothèse d'effet lentille, nous avons envisagé d'autres mécanismes d'endommagement. Ils sont décrits dans le paragraphe suivant.

4.3 Discussion

Nous avons évalué le rôle des mécanismes physico-chimiques dans le processus d'endommagement. Nous avons complété l'étude par des mesures spectroscopiques et des tests d'endommagement laser complémentaires. Les paragraphes suivants précisent les expériences et présentent les résultats obtenus.

4.3.1 Interaction photochimique du DOP avec le laser

Nous avons analysé des gouttes en spectrométrie Raman avant et après les tests de tenue au flux. Il s'agit d'un microspectromètre LabRam 1B de chez Jobin Yvon. L'appareil est couplé à un laser à argon-krypton Spectra Physics modèle 2018. La raie d'émission utilisée est la raie argon à 514,5 nm avec un capteur CCD en détection. Les deux spectres correspondant aux mesures avant et après les tests de tenue au flux laser sont parfaitement identiques comme le montre la figure 4-12.

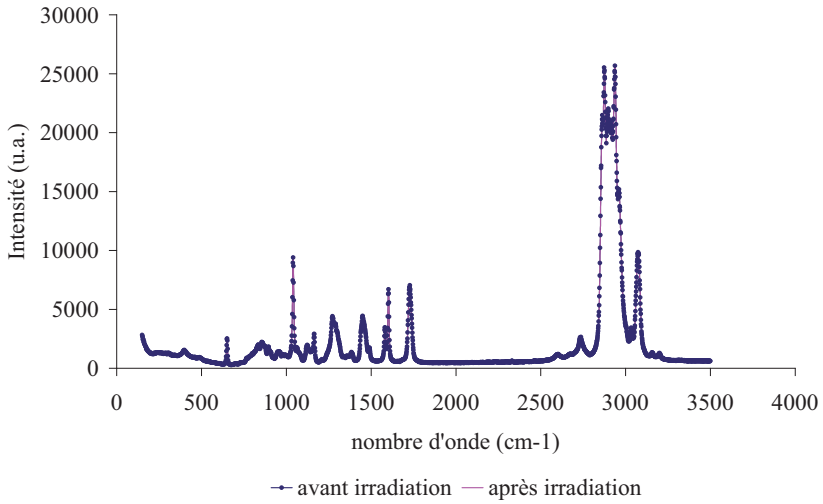


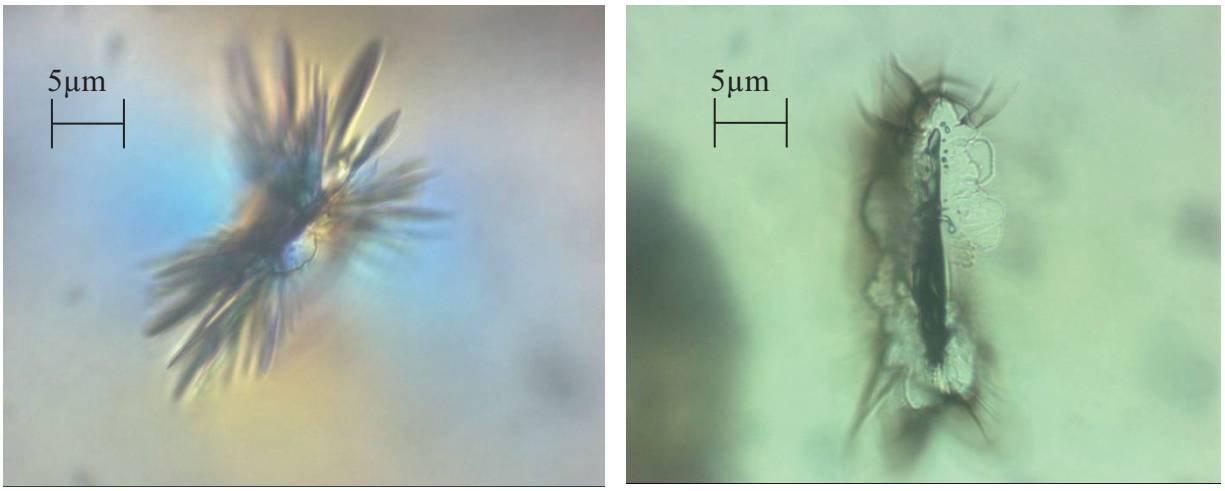
Figure 4-12: Spectres Raman d'une goutte de DOP avant et après irradiation

Nous démontrons ainsi l'absence de modification photochimique du DOP par les irradiations laser à 355 nm et d'interaction chimique du polluant avec le substrat.

4.3.2 Analyse microstructurale du dommage

Pour avoir une meilleure compréhension du processus d'endommagement, une observation précise des dommages a été menée. Etant donné que ceux–ci sont dans le volume de la silice, certains échantillons ont été polis sur une machine Logitech PM5 afin de faire déboucher les dommages. Une observation au microscope montre que ces dommages présentent une zone fondue entourée d'une zone fracturée comme le montre la figure 4-13(a). qui correspond à une vue de haut. La vue de profil est donnée par la figure 4-13(b). Cette morphologie de dommage est en accord avec les observations de Wong[89] ce qui signifierait que le dommage est apparu car la silice a été soumise à une fluence très élevé. De plus, la morphologie du dommage de la figure 4-13(b) semble être en accord avec cette hypothèse car ce dommage prend la forme de la caustique géométrique d'un faisceau laser. Nous avons poursuivi les expériences pour étudier cette hypothèse.

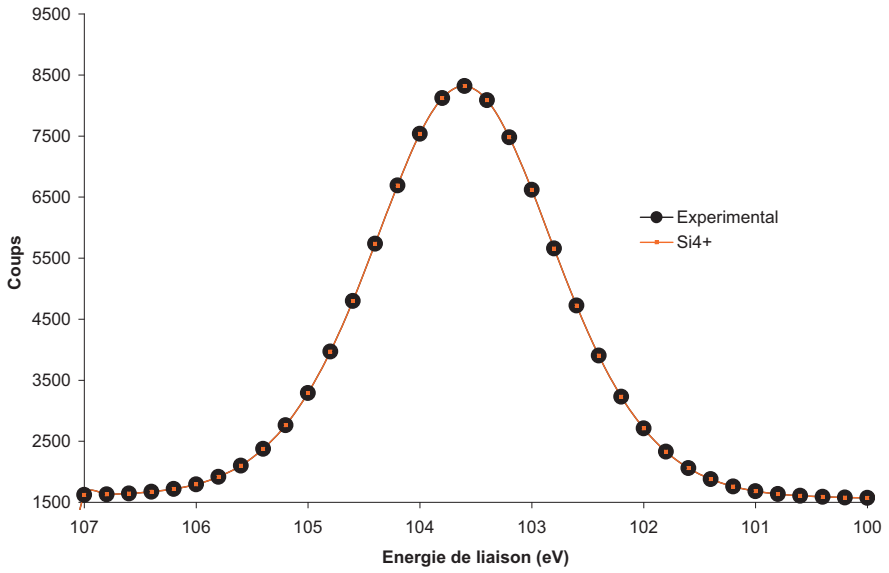
[89] J. Wong, J-L. Ferrieira, E-F. Lindsey, "Morphology and microstructure in fused silica induced by high fluence ultraviolet 3 ω (355 nm) laser pulses", Journal on non-crystalline solids, vol. 352, p. 255, 2006



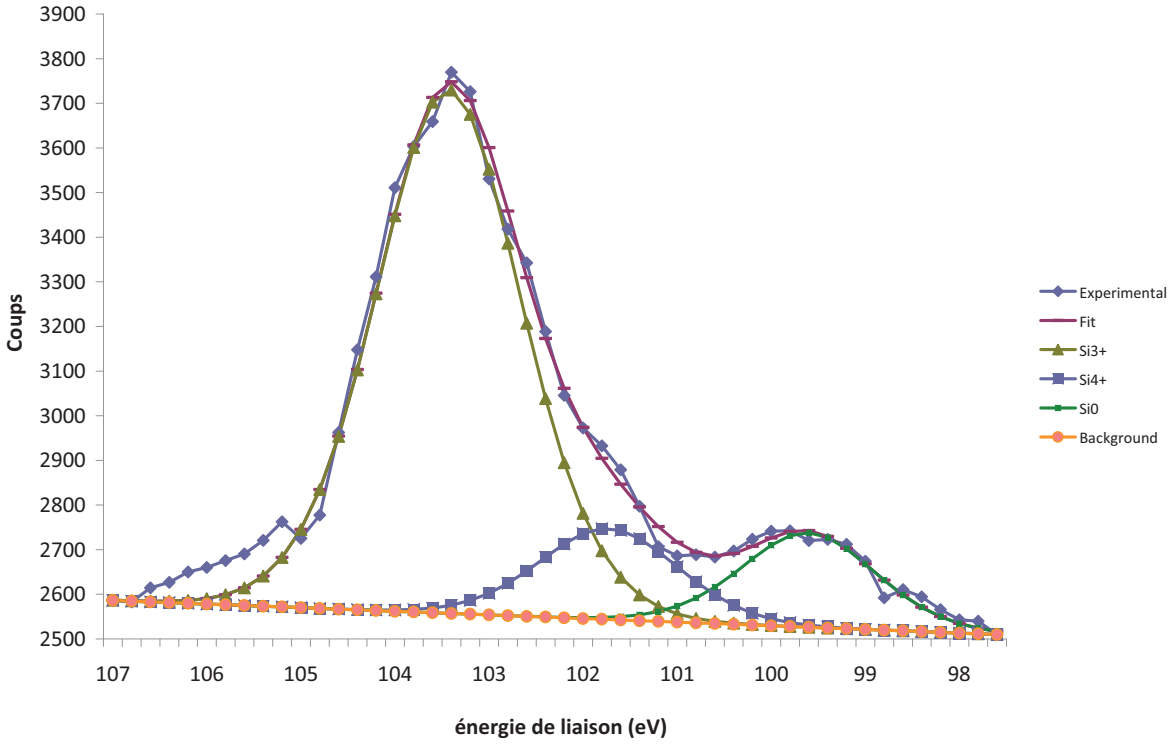
(a) (b)

Figure 4-13. Observation au microscope optique d'un dommage (a) vue de haut et (b) vue de profil

Afin d'identifier la nature de la zone endommagée, nous avons fait de la spectroscopie de rayons X (XPS). Nous avons comparé le spectre d'une zone endommagée à celui d'une zone de silice vierge (Figure 4-14). Les spectres XPS ont été enregistrés sur un 220i-XL VG ESCALAB. Cet instrument possède une source X de type Mg-Kα (1253.6 eV) d'une puissance de 100 W. La zone d'analyse est de 150 µm. Nous avons trouvé à la fois sur la zone de silice vierge et sur la zone de silice endommagée un spectre de Si_{2p} avec un maximum à une énergie de liaison de 103,4 eV caractéristique d'un Si^{4+}. D'autre part, seul le fit du spectre de la zone endommagée a permis de rajouter une composante de plus basse énergie (101,6 eV) caractéristique d'un Si^{3+} (cette composante était nulle sur le spectre de la zone non endommagée). Cette composante est très faible car la zone d'analyse est bien supérieure à la taille de dommage. Un pic supplémentaire à 99, 6 eV associé à de la silice réduite Si^0 est plus particulièrement visible sur les dommages générés par les gouttes en face avant.



(a)



(b)

Figure 4-14. Spectres XPS d'une zone de silice vierge (a) et d'une zone endommagée en face avant (b)

Wong[89] et Awazu[90] avaient tous les deux mis en évidence ces modifications de la silice soumise à des fluences élevées. Seul Awazu avait constaté des réductions de la silice jusqu'au degré zéro. Les mesures XPS complètent l'analyse morphologique des dommages et indiquent qu'une fluence élevée est à l'origine de l'endommagement.

4.3.3 Effet du DOP sur la silice nue –sans gouttes microscopiques

Les conclusions des expériences menées jusqu'alors tendent à confirmer l'effet micro-lentille. Par conséquent, il s'agirait d'un effet morphologique. Ainsi, nous avons voulu savoir quelle est la tenue au flux laser pour des fluences du même ordre, sur un échantillon en silice non-traité contaminé uniquement par du DOP et pour laquelle aucune goutte microscopique n'est observée.

Des substrats de silice non traités ont été étuvés pendant 24 heures dans une enceinte fermée en présence d'un bécher contenant 40 ml de DOP à 70°C et pression atmosphérique (cf. paragraphe 2.3.2). Il s'agit d'obtenir une atmosphère chimiquement agressive avec une pression partielle de DOP égale à sa pression de vapeur saturante. Des observations au

[90] K. Awazu, "Ablation and compaction amorphous SiO2 irradiated with ArF excimer laser", Journal of Non-Crystalline Solids vol. 337, p. 241, 2004

microscope Leica DMLM en objectif 20x réalisées en sortie d'enceinte confirment l'absence de gouttes de diamètre supérieure à 1 µm.

Nous utilisons des échantillons de référence propres ou étuvés pour les tests de tenue au flux laser, les analyses chromatographiques et les observations en microscopie à force atomique décrits ci-dessous.

- ***Analyses chromatographiques***

La contamination organique volatile à la surface des lames est échantillonnée par extraction liquide c'est-à-dire mise en contact de la surface étudiée avec un solvant composé d'un mélange iso-volumique d'acétone (C_3H_6O, 67-64-1) et de chloroforme ($CHCl_3$, 67-66-3) en présence d'ultrasons. L'échantillon pollué est comparé à un échantillon de référence propre. L'analyse est ensuite réalisée sur couplage GC-MS Clarus 500 (Perkin Elmer) (cf. chapitre 2.4.1) par injection directe. Les paramètres analytiques importants sont les suivants (tableau 4-2):

Température injecteur	350°C
Colonne chromatographique	BPX5 (25m/0,15mm /25µm)
Balayage en masse	40-525 uma

Tableau 4-2: Paramètres analytiques importants pour l'analyse GC-MS d'échantillons

Les résultats de ces analyses (tableau 4-3) comparent un échantillon contaminé en présence de DOP en étuve à un échantillon pris comme référence, qui a été exposé à l'air de l'étuve pendant une durée équivalente à une température identique.

Echantillons	Type de pollution	Rendement d'extraction estimé à 70%(ng)
Référence	Etuvage 70°C / 24h	401
Contaminé	Etuvage 70°C / 24h avec du DOP	1300

Tableau 4-3: Résultats des analyses GC-MS

Le DOP est présent sur l'échantillon pollué dans des proportions plus de 3 fois supérieures à l'échantillon pollué.

- ***AFM***

Les observations AFM (figure 4-15) sont faites avant et après pollution sur un substrat de silice non-traité. Nous avons travaillé avec les mêmes paramètres expérimentaux et pour les mêmes conditions environnementales que ceux décrits dans le chapitre 3.2.3. L'amplitude d'oscillation est de 90% de l'amplitude libre. La même zone est observée pour des conditions expérimentales similaires.

Avant contamination, la silice est parfaitement visible. Après contamination, l'image de la même zone pour des conditions expérimentales identiques présente des artefacts. Il s'agit de traînées qui apparaissent préférentiellement au niveau des défauts de surface. Nous avons déjà démontré que ces artéfacts signent la présence d'une couche de contamination (cf. chapitre

3.2.3). Cette couche de contamination est constituée très probablement de quelques monocouches de DOP mesurées en GC-MS.

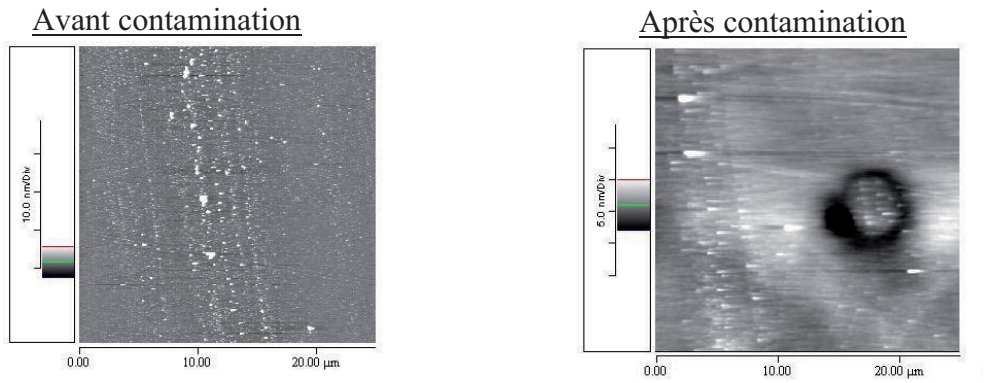


Figure 4-15: Observations AFM d'un substrat de silice avant et après pollution

➢ ***Tests de tenue au flux laser***

Les expériences précédentes nous ont permis de valider la présence de DOP sur nos substrats et l'absence de gouttes microscopiques. Pour cette campagne, un échantillon de référence étuvé de diamètre 100 mm pour 10 mm d'épaisseur et un échantillon contaminé de diamètre 50 mm pour 5 mm d'épaisseur ont été comparés. Ils sont ensuite irradiés en rasterscan à basse fluence quelques heures après les avoir sortis de l'enceinte. L'échantillon étuvé a pour fluence de consigne 10, 12, 14 J/cm²@2,5 ns, et l'échantillon contaminé 12 J/cm²@2,5 ns. La répartition des tirs et les résultats de tenue au flux laser pour les deux échantillons sont donnés sur la figure 4-16. Les courbes ont une zone de recouvrement des tirs acceptable.

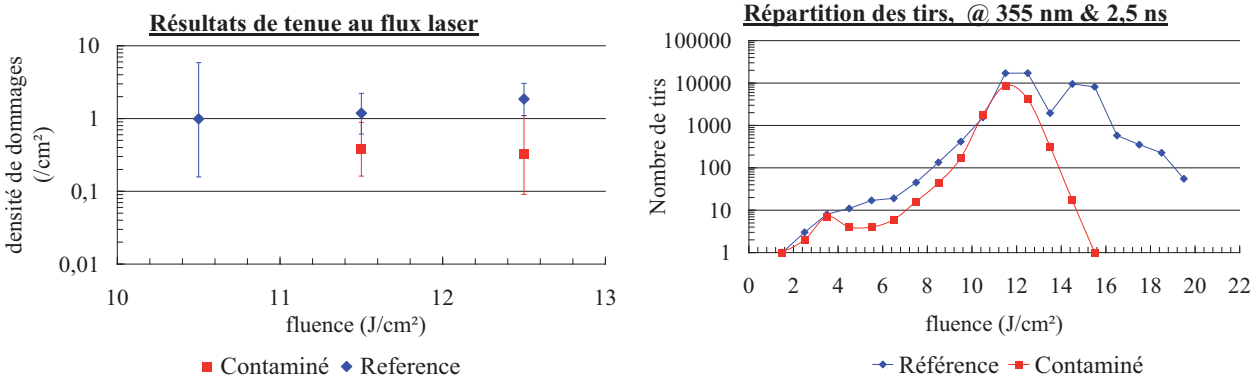


Figure 4-16: Comparaison des tests de tenue au flux laser d'un échantillon de silice nu de référence et d'un échantillon contaminé au DOP

Aucun dommage n'est détecté pour des fluences inférieures à 10 J /cm². Pour des fluences comprises entre 10 J/cm² et 13 J/cm², les densités de dommages sont comparables entre un échantillon de référence et un échantillon contaminé. Comme nous l'avions noté dans le chapitre 3.2.4, à basse fluence, il n'est pas possible de mettre en évidence de différence entre une lame propre ou contaminée. Pour se faire, il faudrait tester au flux de plus grande surface.

4.3.4 Conclusion

Nous avons montré qu'il n'y avait pas d'interaction chimique du DOP avec le substrat, ni photochimique après irradiation laser à 355 nm. Par ailleurs, nous confirmons que l'endommagement est bien causé par une fluence élevée suite aux analyses XPS. Grâce à des tests complémentaires, s'affranchissant de l'effet morphologique du dépôt (c'est-à-dire de la présence de gouttes microscopiques), nous montrons qu'à basse fluence, le DOP n'est pas un contaminant critique pour l'endommagement des optiques en silice. L'effet lentille de focalisation du faisceau laser par une goutte de DOP est donc la cause la plus probable d'endommagement de la silice dans cette étude. L'étape suivante consiste donc à modéliser la propagation du faisceau laser dans les deux configurations étudiées (gouttes en face avant et en face arrière). Il s'agit ensuite de valider dans le cadre de ce modèle que les fluences calculées à l'endroit des dommages sont bien compatibles avec un seuil d'endommagement de la silice en volume.

4.4 Modélisation

Nous avons considéré deux cas: les gouttes en face avant et les gouttes en face arrière. Les dommages n'apparaissaient pas forcément à la distance de focalisation du faisceau, mais souvent avant la focalisation. L'objectif de ce calcul est donc d'associer à la profondeur des dommages une fluence et de vérifier que cette fluence d'endommagement est compatible avec le seuil d'endommagement en volume de la silice.

L'indice du DOP (1,487@567 nm) étant proche de celui de la silice(1,476@355 nm), nous supposerons dans toute la suite qu'ils sont égaux et valent 1,48. De plus, l'analyse du profil de goutte nous a permis de valider que les gouttes sont des calottes sphériques.

Le logiciel Miró (disponible au CEA/CESTA) permet la simulation de la propagation et de l'amplification de faisceaux lasers de puissance dans des chaînes optiques de type Mégajoule ou NIF. Les effets physiques pris en compte sont principalement: l'amplification saturée, l'absorption, l'effet Kerr, la biréfringence et les aberrations. Les modèles de propagation vont de la propagation par l'optique géométrique de faisceaux parallèles à la diffraction de Fresnel. Ce logiciel nous a permis d'obtenir les profils de fluences aux profondeurs auxquelles les dommages ont été mesurés. Toutefois, il a fallut vérifier que nous faisions une bonne utilisation de ce logiciel. La procédure mise en place est décrite sur le schéma de la figure 4-17. Comme il existe une résolution analytique du profil d'intensité, nous avons comparé le profil d'intensité calculé par Miró avec celui obtenu analytiquement. Le logiciel Matlab est utilisé pour la résolution analytique. Pour ces calculs, les données d'entrée sont les caractéristiques de la goutte et du dommage. La prise en compte des aberrations induites par chaque système optique (goutte) sont calculés avec le logiciel d'optique Zemax.

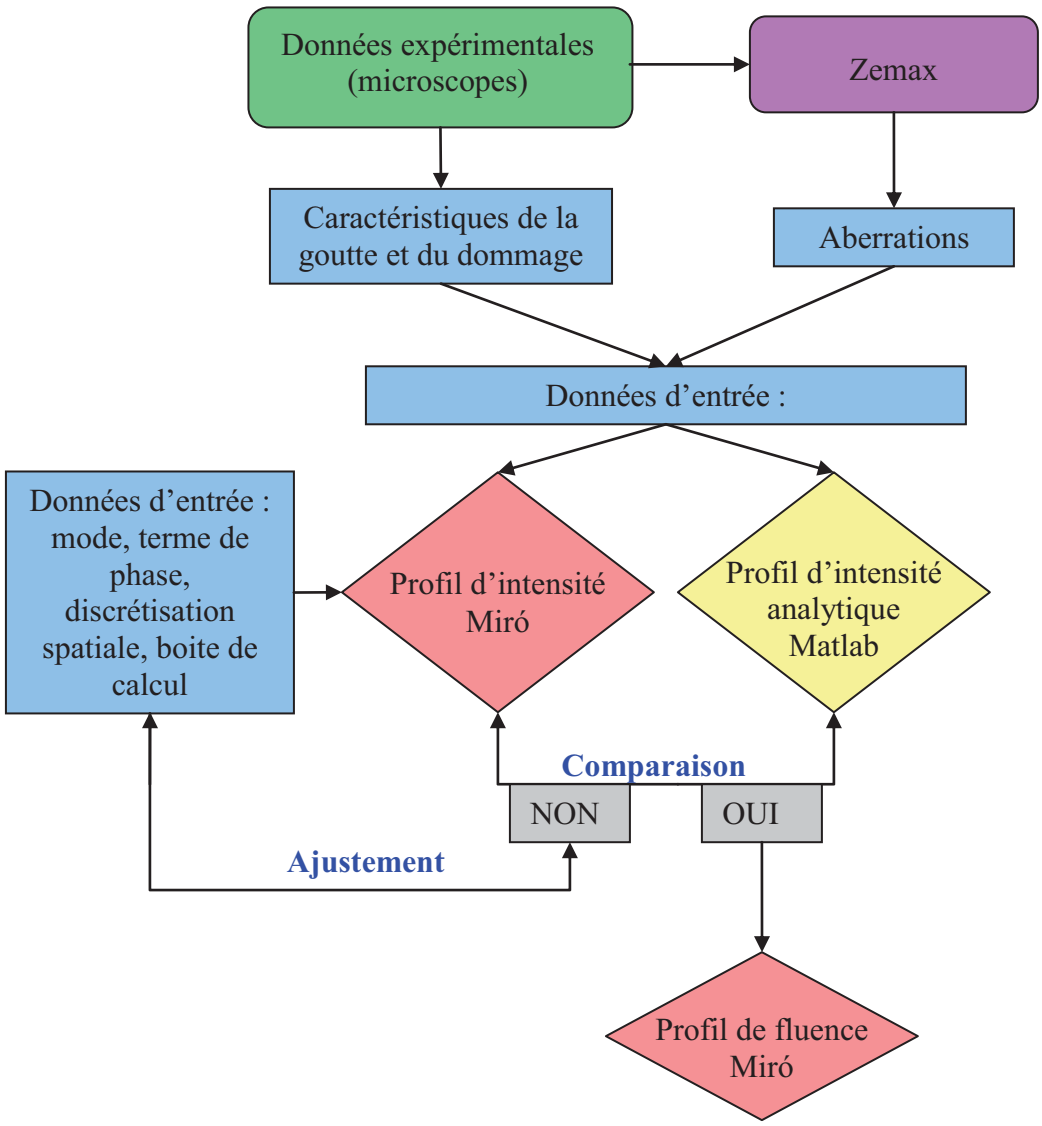


Figure 4-17: Procédure pour la modélisation de l'effet micro-lentille lié à la présence de gouttes

4.4.1 Modèle analytique

Le problème revient donc à nous intéresser à la propagation d'une onde monochromatique dans un milieu isotrope, homogène et linéaire. La goutte est modélisée par un dioptre sphérique en face avant et par un miroir sphérique en face arrière.

L'approximation de Fresnel de la diffraction décrit le mieux notre problème. La solution générale de l'enveloppe du champ A est donnée par l'intégrale de Fresnel :

Équation 4-3
$$A(x,y) = i\frac{k}{2\pi z}\iint A(x_0,y_0)e^{-i\phi(x_0,y_0)-\frac{ik}{2z}((x-x_0)^2+(y-y_0)^2)}dx_0dy_0$$

Dans cette expression, (x, y) et (x_0, y_0) sont les coordonnées cartésiennes dans les plans d'observation et d'ouverture respectivement, z représente l'axe de propagation, le déphasage

Φ sera explicité par la suite, et le vecteur d'onde k vaut $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, avec $n = 1{,}48$ et $\lambda = 351nm$.

Notre problème est à symétrie sphérique, les coordonnées cylindriques sont donc utilisées pour simplifier l'équation. En posant $x = \rho\cos\varphi, \quad y = \rho\sin\varphi, \quad x_0 = r\cos\theta, \quad y_0 = r\sin\theta$

L'équation 4-3 devient

Équation 4-4
$$A(\rho) = -\frac{2ik\pi}{z} e^{-i\frac{k\rho^2}{2z}} \int_0^R A(r) e^{-i\Phi} e^{-i\frac{kr^2}{2z}} J_0\left(\frac{kr\rho}{z}\right) r dr$$

Dans cette expression, R est le rayon de la goutte, ρ et r sont les coordonnées cylindriques radiales dans les plans d'observation et d'ouverture respectivement et J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0.

Il reste donc à déterminer le déphasage Φ induit par notre système optique. Ce déphasage est la somme du déphasage induit par un composant optique parfait (miroir ou dioptre) et de l'écart aberrant du système optique réel. Il vaut donc :

Équation 4-5
$$\Phi = -k\left(\frac{r^2}{2f} - \Delta\right)$$

f est la focale paraxiale, définie par l'équation 4-1 dans le cas d'une goutte en face avant et par l'équation 4-2 dans le cas d'une goutte en face arrière.

Δ est l'écart aberrant. En effet, les aberrations du système optique déforment le front d'onde. L'écart aberrant est défini comme la distance séparant la surface d'onde aberrante de celle de référence. Il existe différents moyens pour décrire la fonction d'aberration d'un système optique. Nous l'avons décrite sur la base des polynômes de Zernike. Les modes de Zernike sont définis en coordonnées polaires sur un cercle de rayon unité et permettent de modéliser un front d'onde lorsqu'elles sont combinées linéairement entre elles. Ils sont ainsi adaptés à l'étude des fronts d'onde éclairant des optiques (lentilles, diaphragmes) présentant la symétrie de révolution.

Ces modes sont définis par les relations :

$$Z^m_{n,pair}(r,\theta) = \sqrt{n+1} R^m_n(r)\sqrt{2}\cos(m\theta)$$
$$Z^m_{n,impair}(r,\theta) = \sqrt{n+1} R^m_n(r)\sqrt{2}\sin(m\theta)$$

Les fonctions $R^m_n(r)$ sont les polynômes de Zernike, définis pour $r \le 1$ et s'écrivent

Équation 4-6
$$R^m_n(r) = \sum_{s=0}^{(n-m)/2} \frac{(-1)^s (n-s)!}{s!\left(\frac{n+m}{2}-s\right)!\left(\frac{n-m}{2}-s\right)!} r^{n-2s}$$

avec $0 \le m \le n$ et $n-m$ pair. Pour simplifier la manipulation de cette écriture un peu lourde, les opticiens ont l'habitude d'une numérotation à un seul indice j qui marche de la façon suivante : $Z_1 = Z^0_0, Z_2 = Z^1_{1pair}, \; Z_3 = Z^1_{1impair}, Z_4 = Z^0_2 \ldots$

Voici un tableau résumant les 10 premiers modes de Zernike :

n	m→			
↓	0	1	2	3
0	$Z_1 = 1$			
1		$Z_2 = 2r\cos\theta$		
1		$Z_3 = 2r\sin\theta$		
2	$Z_4 = \sqrt{3}(2r^2 - 1)$		$Z_5 = \sqrt{6}r^2\sin 2\theta$	
2			$Z_6 = \sqrt{6}r^2\cos 2\theta$	
3		$Z_7 = \sqrt{8}(3r^3 - 2r)\sin\theta$		$Z_9 = \sqrt{8}r^3\sin 3\theta$
3		$Z_8 = \sqrt{8}(3r^3 - 2r)\cos\theta$		$Z_{10} = \sqrt{8}r^3\cos 3\theta$

Tableau 4-4. Dix premiers modes de Zernike

Toute fonction d'aberration $f(r,\theta)$ définie sur le disque de rayon unité se décompose sur cette base de la façon suivante : $f(r,\theta) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j Z_j(r,\theta)$

L'intérêt de cette base de fonctions est la séparation des aberrations. Par exemple le terme Z_{11} est l'aberration sphérique, alors que Z_7 et Z_8 décrivent la coma.

4.4.2 Zemax

Zemax nous a permis d'avoir les valeurs des coefficients a_j de la base de Zernike. Dans notre cas d'une goutte à symétrie de révolution avec imagerie sur l'axe, la principale aberration est l'aberration sphérique.

Pour des systèmes optiques peu ouverts, nous pouvons nous limiter au 3eme ordre de ces aberrations. Dans ce cas il existe une expression analytique de l'aberration sphérique qui est donnée en annexe 2.

4.4.3 Miró

L'étude numérique a été faite en mode "Diffraction de Fresnel". Ce mode résout l'équation de Schrödinger non linéaire. Les gouttes ont été considérée comme des objets de phase pour lesquelles le terme de phase est le même que celui décrit dans l'équation 4-5. Les calculs sont réalisés avec le code Miró, en 2D spatial avec une boîte de calcul de l'ordre du diamètre de la goutte calculée. Une discrétisation spatiale adapté à la taille des gouttes analysées comprenant

532 x 532 points ou 1064 x 1064 points suivant l'axe X a permis d'avoir une résolution spatiale de l'ordre d'1 nm suivant X. Une résolution de 1 µm suivant Z a été imposée. La boîte temporelle est [0 ; 2,5ns] et a été discrétisée en 1 point de temps.

4.4.4 Comparaison

Nous avons comparé les profils d'intensité normalisés calculés par Miró à ceux obtenus par résolution analytique de l'équation d'approximation de Fresnel de la diffraction avec Matlab (équation 4-3). La figure ci-dessous représente les profils d'intensité d'une goutte de rayon de 17,525 µm, d'épaisseur 3,27 µm de rayon de courbure 48,6 µm de focale paraxiale 150,6 µm à une profondeur de 121,6 µm. Elle montre que les profils sont quasi identiques et ceci nous a donné satisfaction.

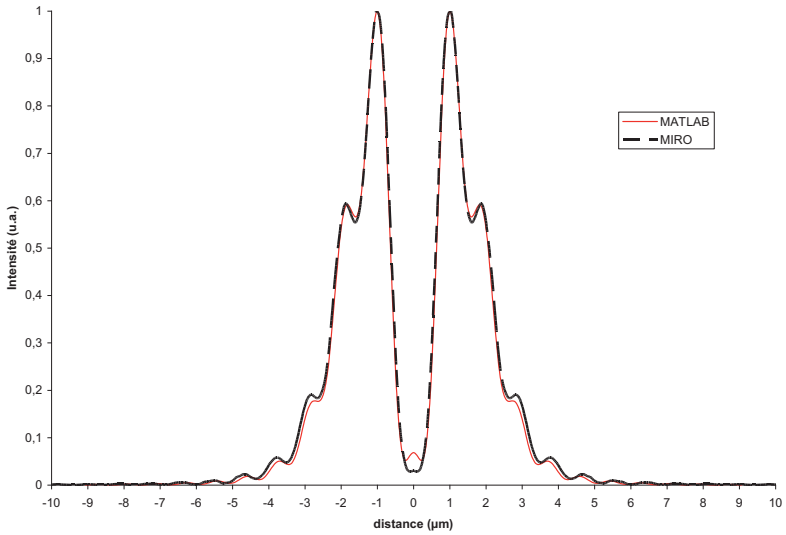


Figure 4-18. Comparaison du profil d'intensité calculé par MIRO et de celui correspondant à la résolution de l'équation d'approximation de Fresnel de la diffraction

4.4.5 Calcul du profil d'intensité et conclusion

Etant donné que nous avons validé que Miró est utilisé dans des conditions adéquates à la résolution de notre problème, nous avons utilisé ce logiciel pour obtenir les fluences aux profondeurs auxquelles les dommages avaient été mesurés. La figure donne un exemple de profil de fluence pour la goutte présentée précédemment

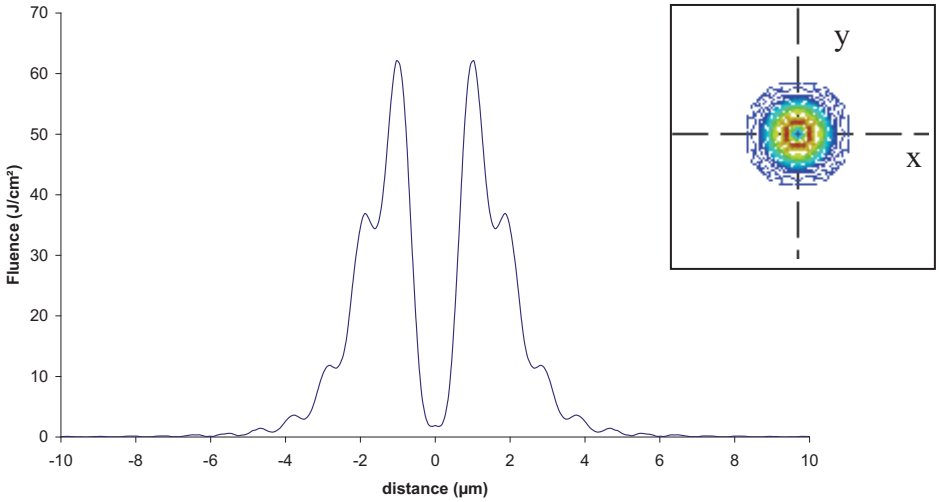


Figure 4-19. Coupe suivant x à la profondeur 121,6µm du faisceau (encart en haut à droite) qui s'est propagé derrière une goutte en face avant de rayon 17,525µm, d'épaisseur 3,27µm et de focale paraxiale 150,6µm

Dans les configurations de gouttes en face avant et en face arrière, les fluences calculées sont comprises entre plusieurs dizaines et quelques centaines de J/cm². Nous avons comparé ces valeurs avec les valeurs de seuils d'endommagement de la silice massive trouvé dans la littérature. Il est couramment admis que dans la communauté scientifique[91] que le seuil d'endommagement de la silice massive est supérieur à 100 J/cm². Cependant, Kuzuu[92] a montré expérimentalement que ce seuil est de l'ordre de 20 J/cm² à 355 nm et 0,85 ns. Cette valeur est équivalente à 37 J/cm² à 2,5 ns en admettant la loi d'échelle en $\tau^{0,5}$ donné par Stuart[93]. Par conséquent, les fluences calculées sont conformes avec les données de seuil d'endommagement de la silice massive trouvé dans la littérature. Ceci valide l'hypothèse de focalisation du faisceau par effet lentille de la goutte.

4.5 Cas des substrats traités antireflet par procédé sol-gel

Les mêmes tests de pollution sur des substrats de silice traités antireflet sol-gel ont été faits. Les caractérisations avant et après les tests de tenue au flux laser ont montré une diminution significative de la hauteur des gouttes. De plus, les jours suivants, une auréole blanchâtre est apparue autour des gouttes et sa surface a augmenté au cours du temps jusqu'à saturer complètement le traitement. Le traitement sol-gel étant très poreux, les gouttes de DOP y ont diffusé comme l'illustre la figure 4-20.

[91] Ted A. Laurence, Jeff D. Bude, Nan Shen, Theodore Feldman, Philip E. Miller,William A. Steele, and Tayyab Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws", Applied Optics, vol.94, 151114 , 2009

[92] N. Kuzuu, K. Yoshida, H. Yoshida, "Laser induced bulk damage in various types of vitreous silica at 1064, 532,355 and 266 nm: evidence of different damage mechanism between 266nm and longer wavelengths", Applied Optics, vol. 38,p. 12, 1999

[93] C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, "Laser induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses", Physical review letter vol. **74**, p. 12, 1995

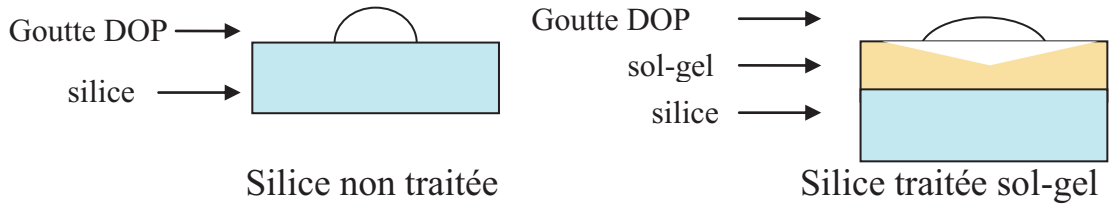


Figure 4-20: Diffusion du DOP dans la couche sol-gel

Le tableau 4-5 montre l'évolution sur douze jours de ces gouttes dont le rayon et la hauteur ont été mesurés au microscope interférométrique. Les barres d'erreurs sont données par la précision des appareils de mesures. L'incertitude sur le volume calculé est basée sur la différentielle totale exacte de l'équation qui le lie au rayon et à la hauteur.

t_0			t_0+12jours		
rayon (µm)	hauteur (µm)	volume (µl)	rayon (µm)	hauteur (µm)	volume (µl)
1140 ±2,5	134 ±2,5	$6{,}2.10^{-2}$ ±$0{,}2.10^{-2}$	1140 ±2,5	66 ±2,5	$1{,}5.10^{-2}$ ±$0{,}1.10^{-2}$
825 ±2,5	93 ±2,5	$2{,}2.10^{-2}$ ±$0{,}1.10^{-2}$	820 ±2,5	67 ±2,5	$1{,}1.10^{-2}$ ±$0{,}1.10^{-2}$
1120 ±2,5	101 ±2,5	$3{,}5.10^{-2}$±$0{,}2.10^{-2}$	1095 ±2,5	89 ±2,5	$2{,}6.10^{-2}$±$0{,}15.10^{-2}$
1690 ±2,5	102 ±2,5	$5{,}4.10^{-2}$±$0{,}3.10^{-2}$	1660 ±2,5	97 ±2,5	$4{,}8.10^{-2}$±$0{,}25.10^{-2}$

Tableau 4-5: Evolution des gouttes sur un substrat traité antireflet sol-gel

Après quelques jours, les hauteurs des gouttes diminuent ; la goutte de DOP s'introduit probablement dans la porosité de la silice colloïdale du traitement sol-gel.

De plus, la figure 4-21 présente l'évolution de l'angle de contact du DOP sur les deux types de substrats au cours du temps. L'ordonnée correspond à la date de la mesure. Ce graphe valide les observations faites à savoir une évolution rapide des gouttes déposées sur le traitement sol-gel qui diffusent contrairement à celles sur la silice non-traitée.

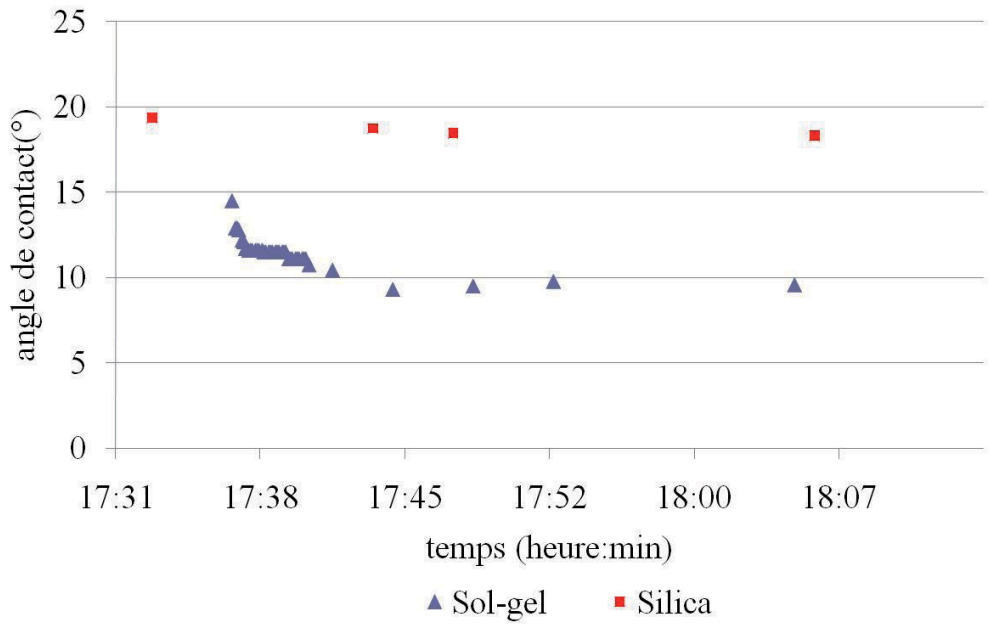


Figure 4-21: Evolution d'une goutte de DOP sur substrats de silice non-traités et traités sol-gel

Nous avons choisi d’irradier les échantillons traités sol-gel bien que les gouttes évoluent au cours du temps. Elles ont été irradiées à des fluences de 8 J/cm² pour les gouttes en face arrière et 10 J/cm² pour les gouttes en face avant. Le jour de l’irradiation, elles s’apparentent à un film plus qu’à une goutte. Aucun dommage n’a été observé.

Le modèle développé précédemment explique l’absence de dommages sur les échantillons traités sol-gel.

En effet, dans ce cas, les gouttelettes étaient très plates c’est-à-dire avaient une hauteur faible par rapport à leur rayon. Comme la distance focale est inversement proportionnelle à la hauteur, les distances focales de ces gouttes sur substrat traités étaient supérieures à l’épaisseur de nos échantillons. Elles n’ont donc pas généré de dommages puisque le point chaud était situé dans l’air, en dehors de l’échantillon.

Le chapitre précédent a démontré que la contamination par des phtalates engendrait une augmentation de la densité de dommages à une fluence donnée et une diminution de quelques J/cm² de l'apparition des fortes densités de dommages. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'endommagement, des dépôts de DOP en phase liquide ont été faits. Des gouttes de diamètres compris entre quelques microns et quelques centaines de microns ont été obtenues. Celles-ci étaient ensuite caractérisées en microscopie confocal et irradiées à 355 nm pour une durée d'impulsion de 2,5 ns en rasterscan. Nous avons étudié deux configurations : les gouttes sur la face avant et sur la face arrière. Les gouttes et les dommages générés ont été caractérisés en microscopie confocale 3D et microscopie optique classique. Les premières observations montraient des dommages systématiquement situés dans le volume de la silice, au centre des gouttes et dans les deux configurations. Ces dommages sont apparus à des fluences seuil très faibles (1 J/cm² en face avant et 4 J/cm² en face arrière). La profondeur des dommages dépendait de la taille de la goutte et de la configuration expérimentale.

L'absence d'effet photochimique, validé par des caractérisations spectrométriques, nous a conduits à envisager l'hypothèse de focalisation du faisceau par effet lentille de la goutte.

Les modèles de dioptre sphérique dans le cas d'une irradiation en face avant et de miroir sphérique pour une irradiation en face arrière ont permis d'expliquer les phénomènes observés en terme de profondeur de dommage et de fluence d'endommagement.

En conclusion, le dioctylphthalate pourrait être dangereux par sa capacité à se condenser sous forme de gouttes à la surface des optiques. Nous montrons ainsi que la morphologie de dépôt de la contamination organique peut être un critère de dangerosité pour la tenue au flux des optiques sur les installations laser de puissance[94,95]. Cependant, ces observations n'expliquent pas la dégradation de la tenue au flux observée sur les optiques exposées aux environnements critiques puisque sur ces dernières aucune goutte microscopique n'a été observée.

[94] K. Bien-Aimé, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, E. Fargin, C. Labrugère, C. Belin, M. Couzi, "Laser induced damage of fused silica polished optics due to a droplet forming organic contaminant", Applied Optics, vol. 48, p. 2228, 2009

[95] K. Bien-Aimé, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, E. Fargin, "Impact of outgassing organic contamination on laser induced damage of optics", communication au Vème Rencontre Franco-Espagnole sur la Chimie et la Physique de l'Etat Solide, Clermont-Ferrand, 2008

5 Etude des mécanismes d'endommagement laser dans le cas d'une contamination en phase gazeuse

5.1 En l'absence de couplage avec les défauts initiateurs ..... - 125 -
5.1.1 Force pondéromotrice ..... - 125 -
5.1.2 Mécanisme d'absorption ..... - 129 -
- Cas des phtalates ..... - 130 -
- Cas d'un produit absorbant à 355 nm ..... - 134 -

5.1.3 Conclusion ..... - 139 -

5.2 En présence de couplage avec les défauts initiateurs ..... - 140 -
5.2.1 Etude en présence de fractures modèles ..... - 142 -
- Théorie de la fracture de Hertz dans les matériaux fragiles isotropes ..... - 142 -
- Etude préliminaire ..... - 145 -
- Résultats des tests de tenue au flux laser ..... - 150 -

5.2.2 Hypothèses de mécanismes d'endommagement laser en présence de SSD ..... - 158 -
- Présence de polluant dans les fractures ..... - 159 -
- Surintensités liées à la présence de défauts surfaciques ..... - 161 -

Après avoir été exposé à l'environnement de la chaîne laser, la tenue au flux laser de substrats traités antireflet a diminué. Les phtalates sont les contaminants organiques principaux identifiés en surface.

Par ailleurs, l'effet du dégazage du polypropylène a été étudié car ce matériau est critique pour le stockage des optiques. Nous nous sommes concentrés sur l'étude du polypropylène naturel PPDWST. Sur les échantillons contaminés par le dégazage de ce dernier, nous avons observé une diminution de la fluence de coupure et par conséquent un décalage de quelques J/cm² pour l'apparition des fortes densités de dommages. Des analyses chimiques par chromatographie ont montré que l'étape de dégazage générait une contamination supplémentaire d'un facteur 2 par rapport à un échantillon de référence. Les éléments identifiés comme responsables de cette contamination sont le dioctylphtalate, le diéthylphtalate, et le dibutylphtalate. Des courbes de forces et de l'imagerie AFM ont corroboré la présence d'une contamination supplémentaire après dégazage.

Dans le chapitre précédent, dans le but d'accroître les effets de la contamination, du dioctylphtalate a été déposé par voie liquide sur nos substrats. Celle-ci crée des gouttes microscopiques qui sont responsables de l'apparition de dommages par effet lentille. Un tel scénario n'explique pas les cas de dégradation de la tenue au flux mis en évidence sur la chaîne laser ou en stockage, car aucune goutte microscopique n'est visible sur ces échantillons.

Pour expliquer la dégradation de la tenue au flux laser observée après exposition dans le SCF et après dégazage de PPDWST, différentes hypothèses de mécanismes d'endommagement laser sont analysés dans ce chapitre. Il s'agit de vérifier si ces hypothèses sont en accord avec les courbes de densités de dommages obtenues dans le cas de substrats contaminés. Les analyses chimiques et morphologiques de surface sont les bases de l'élaboration de ces hypothèses. Ces expériences ont mis en évidence la présence de phtalates dans des proportions deux fois supérieures après contamination et pour une morphologie de film ou de nano-gouttes De plus, des particules piégées dans cette couche de contamination sont identifiées.

Il est admis que vu les intensités importantes nécessaires pour endommager la silice en l'absence de défauts précurseurs (micro fractures sous surfaciques liées au polissage des optiques), l'amorçage de l'endommagement de la silice non contaminée n'est pas possible à nos fluences d'irradiation. Deux cas sont alors à l'étude. D'une part, en l'absence de couplage avec les défauts précurseurs, la contamination seule permet-elle d'amorcer des endommagements; et, d'autre part, quel rôle catalyseur peut-elle jouer en présence de couplage avec les défauts précurseurs ?

5.1 En l'absence de couplage avec les défauts initiateurs

Pour savoir si en l'absence de couplage avec les défauts précurseurs, la contamination permet seule d'amorcer des endommagements, deux hypothèses ont ainsi été envisagées.

Tout d'abord, compte tenu de l'étude explicitée dans le chapitre 4, nous avons étudié si sous l'effet de la force pondéromotrice, la morphologie de la contamination pouvait évoluer d'un film ou de gouttes nanométriques vers des gouttes microscopiques, permettant alors d'atteindre des niveaux de fluence très élevées par focalisation du faisceau au sein du matériau.

Puis, comme le suggère la bibliographie, nous avons étudié l'effet de l'absorption de la contamination organique de surface. L'hypothèse que nous avons envisagée, est la création d'un dommage à cause de l'élévation locale de température liée à l'absorption du rayonnement laser par la matière organique en surface. Nous supposons alors que la matière organique absorbe l'énergie incidente et la restitue à la surface de la silice par une loi de diffusion de la chaleur. Pour qu'il y ait endommagement des températures au moins de l'ordre de la température de vaporisation de la silice doivent être atteinte (≈3000 K).

Ces deux hypothèses sont détaillées dans les deux sous-parties ci-dessous. Deux morphologies de dépôt de la contamination de surface ont été considérées; soit sous forme de film, soit sous forme de gouttes nanométriques.

5.1.1 Force pondéromotrice

Dans le chapitre 3, nous avons démontré la baisse de tenue au flux de lames contaminées par des phtalates par dégazage de polypropylène. De plus, des molécules condensables de la famille des phtalates ont été retrouvées sur des échantillons traités antireflet exposés sur la chaîne laser. Pour expliquer l'augmentation de densité de dommages laser mesurée sur ces échantillons nous avions envisagé un scénario inspiré des résultats obtenus précédemment (chapitre 4.4). D'une part, une couche liquide des composés de la famille des phtalates est présente en surface. D'autre part, les tests de tenue au flux laser se déroulent en mode rasterscan ce qui induit un recouvrement tir à tir. Le scénario imaginé s'articule en deux temps :

- un premier tir initierait un regroupement de la couche liquide en surface, celle-ci prendrait alors la forme d'une goutte micrométrique.
- un second tir qui recouvre partiellement le précédent, la goutte ainsi formée agirait comme une microlentille pour le faisceau laser tel que nous l'avons décrit dans le chapitre 4. En effet, après focalisation du faisceau, une augmentation locale de fluence créerait le dommage.

Les calculs suivants ont été menés pour étudier la crédibilité de cette hypothèse.

Tout d'abord, il est important de noter que ce mécanisme n'est valide que pour des gouttes de taille de plusieurs micromètres. La première question qui se pose alors est de savoir si le faisceau est capable d'intercepter un volume de liquide suffisant pour créer des gouttes de taille suffisante. Compte tenu des analyses GC-MS, l'épaisseur du film a été évaluée à 2 nanomètres. Le volume intercepté par le faisceau (faisceau gaussien du banc d'endommagement qui fait 300 µm de rayon) pour cette épaisseur est donné sur la figure 5-1 (ligne en trait plein). La courbe en grands pointillés représente le volume correspondant à une goutte hémisphérique pour les différents rayons donnés en abscisse. Ainsi, nous calculons qu'après regroupement sous le faisceau, pour une épaisseur initiale du film de 2 nm, les gouttes font jusqu'à 6 µm de rayon. Ces gouttes sont de tailles suffisantes pour que le risque d'endommagement après focalisation du faisceau puisse exister.

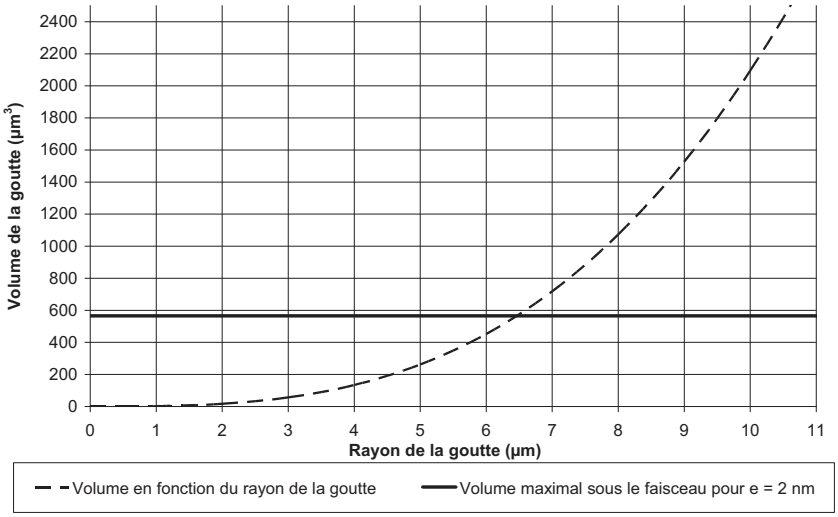


Figure 5-1: Volume intercepté par le faisceau

Il s'agit ensuite d'évaluer le déplacement de matière possible sous l'action du faisceau laser.

Sous l'effet d'un champ électrique, l'action de la force pondéromotrice crée un déplacement de matière.

L'équation bilan de la quantité de mouvement pour un fluide incompressible de densité ρ, de viscosité µ, pour une vitesse v et une pression p est

Équation 5-1
$$\rho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{v}\right]+\vec{\nabla}p-\mu\nabla^2\vec{v}=\vec{f}$$

f étant la force pondéromotrice donnée par [96,97,98]

Équation 5-2
$$\vec{f}=\vec{f}_1+\vec{f}_2+\vec{f}_3$$

[96] H.M. Lai, P. T. Leung, K.L. Poon and K. Young, "Electrostrictive distortion of micrometer-sized droplet by a laser pulse", Journal of Optical Society of America, vol.6 n°12, 1989
[97] H.M. Lai, W.M. Suen and K. Young, "Microscopic derivation of the force on a dielectric fluid in an electromagnetic field" Physical Review A, vol.25 n°3, 1982
[98] H.M. Lai, W.M. Suen and K. Young, "Microscopic derivation of the Helmotz Force density" Physical Review Letters, vol.47 n°3, 1981

Équation 5-3 $$\vec{f}_1 = -\frac{1}{2}\left(\vec{\nabla}\kappa\right)\varepsilon_0 E^2$$

Équation 5-4 $$\vec{f}_2 = \frac{1}{2}\vec{\nabla}(\gamma\varepsilon_0 E^2)$$

Équation 5-5 $$\vec{f}_3 = \varepsilon_0(\kappa - 1)\frac{\partial}{\partial t}(\vec{E}\times\vec{B})$$

B est l'induction magnétique, et E est le champ électrique et κ la constante diélectrique.

Si nous considérons un film d'indice de réfraction n uniformément réparti en surface, nous obtenons

$\kappa = \mathrm{n}^2$ et $\gamma = \rho\frac{\partial\kappa}{\partial\rho}$.

Pour un fluide incompressible ($\nabla.v = 0$), dans lequel la température est uniforme, le gradient de pression peut être négligé. Le terme de viscosité peut être en première approximation aussi négligé si l'on recherche l'ordre de grandeur de la vitesse qui peut résulter de l'électrostriction. Il s'agit d'un terme d'amortissement qui aurait pour effet de réduire les valeurs de vitesses obtenues. De plus, nous ne considérons que les termes de vitesse du premier ordre de l'équation 5-1, elle devient

Équation 5-6 $$\rho\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} = \vec{f}$$

Dans notre cas, nous considérons que l'intensité est constante au cours du temps, f_3 peut donc être négligée.

De plus, dans un gaz la différence $\kappa - 1$ est proportionnelle à sa densité[99]. Alors,

Équation 5-7 $$\rho\frac{\partial\kappa}{\partial\rho} = \kappa - 1$$

Donc

Équation 5-8 $$\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = \frac{1}{2}\varepsilon_0(n^2 - 1)\vec{\nabla}E^2$$

D'où

Équation 5-9 $$\rho\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} = \frac{1}{2}\varepsilon_0(n^2 - 1)\vec{\nabla}E^2$$

En 1ère approximation, nous considérons que :

Équation 5-10 $$\frac{1}{2}\varepsilon_0(n^2 - 1)\vec{\nabla}E^2 \equiv \frac{1}{2}\varepsilon_0(n^2 - 1)\frac{E^2}{r}$$

r étant une dimension caractéristique que nous prendrons égal au rayon de la tache focale.

Pour une fluence typique de 15 J/cm² à 2,5 ns, nous obtenons :

$I_0 = 6.10^{13} W.m^{-2}$ sachant que $I_0 = \frac{\varepsilon_0}{2} n c E^2$ on a $E^2 = 3.10^{16} W^2 m^{-2} A^{-2}$

De plus, on pose

[99] Physique Théorique - Electrodynamique des milieux continus tome VIII ,Landau & Lifchitz, 1969 p 96

Équation 5-11 $$g = \frac{1}{2}\varepsilon_0 (n^2 - 1)\frac{E^2}{r}$$

donc l'équation 5-9 devient

Équation 5-12 $$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{g}{\rho}$$

et

Équation 5-13 $$\Delta r \approx \int_0^{\tau} v\, dt$$

Le rayon de tache focale vaut 300 µm. Les données nécessaires aux calculs sont en annexe 3. Calculons le déplacement associé à chaque produit organique :

Contaminant	g (10^8kg.m^{-2}.s^{-2})	Déplacement Δr (pm)
$C_{12}H_{14}O_4$ N° CAS : 84-66-2 Diethylphthalate (DEP) 1,2 benzenedicarboxylic acid, 1,2 diethyl ester	5,53	1,54
$C_{16}H_{22}O_4$ N° CAS :84-74-2 Dibuthylphthalate (DBP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-dibutyl ester	5,42	1,62
$C_{24}H_{38}O_4$ N° CAS : 117-81-7 Diocthylphthalate (DOP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-ethylhexyl) ester	5,35	1,69

Tableau 5-1: Déplacement généré par la force pondéromotrice

Pour valider notre hypothèse, le déplacement devrait être de plusieurs centaines de microns. Le déplacement calculé est de quelques picomètres, il est très probable que ce mécanisme ne soit pas envisageable. Il est vrai que dans ce modèle, nous ne tenons pas compte des forces de contact du film avec la surface. Afin de conforter nos résultats, nous avons complété cette étude par l'expérience décrite ci-dessous.

Nous avons souhaité vérifier expérimentalement la validité de cette étude théorique. Dans cette étude, on fait l'hypothèse que le scénario se déroule en deux temps. Au cours du premier tir, il y a électrostriction du film sous l'effet de la force pondéromotrice. Puis, au cours du tir laser suivant qui recouvre partiellement le précédent, la goutte ainsi formée agit comme une microlentille qui focalise le faisceau. Cependant, s'il n'y a pas recouvrement du faisceau entre deux tirs, ce scénario n'est pas réalisable. Si ce schéma se produit au cours de nos tests classique de tenue au flux laser, l'absence de recouvrement du faisceau devrait conduire à une diminution significative de la densité de dommages. Notre banc d'endommagement laser nous permet d'ajuster le pas entre chaque tir. Au cours d'une campagne, nous avons comparé la tenue au flux laser de deux échantillons contaminés qui ont été irradiés pour l'un avec recouvrement des tirs successifs c'est-à-dire avec un pas classique de 300 µm et pour l'autre sans recouvrement des tirs successifs c'est-à-dire avec un pas de 1 mm.

Au cours de cette campagne, deux échantillons contaminés de diamètre 100 mm et d'épaisseur 10 mm ont été testés au flux laser. Dans le cas sans recouvrement, la surface

testée est un rectangle de 42 cm² ; dans le cas avec recouvrement, elle mesure 11 cm². Dans les deux cas, les fluences de consigne sont de 14 J/cm² @2,5 ns. La répartition des tirs et les résultats des tests de tenue au flux pour les deux échantillons sont donnés sur la figure 5-2. Il existe une zone de recouvrement entre les deux courbes. Le nombre de tirs est beaucoup moins important dans le cas sans recouvrement puisque le pas est plus important.

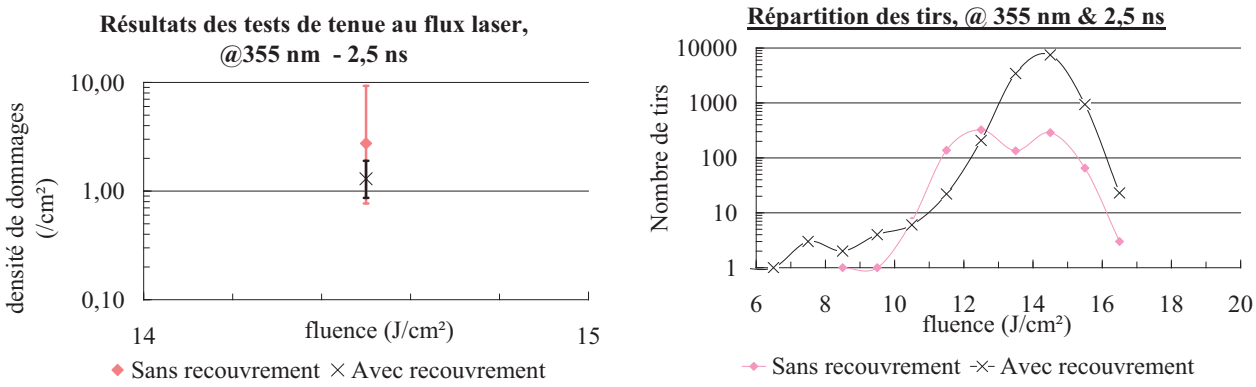


Figure 5-2: Comparaison des tests de tenue au flux laser sur un échantillon contaminé avec et sans recouvrement du faisceau

Compte tenu des intervalles de confiance, des densités de dommages proches sont obtenues dans les deux cas. Ce résultat expérimental confirme que ce scénario n'est pas envisageable pour expliquer la dégradation de TFL des échantillons contaminés par dégazage de polypropylène.

5.1.2 Mécanisme d'absorption

L'hypothèse d'une rupture thermomécanique liée à une absorption du faisceau laser par la matière organique a été étudiée. Elle est inspirée de la littérature. Dans ce paragraphe, nous étudions la possibilité de création d'un dommage à cause d'une élévation locale de la température à l'interface entre le produit organique contaminant et la surface de la silice, de l'ordre de la température de vaporisation de la silice (3000°K).

Dans un premier temps, le cas des phtalates a été étudié. Deux morphologies ont été étudiées : les films et les gouttelettes nanométriques.

Puis, nous avons volontairement déposé un produit organique absorbant à la longueur d'onde d'irradiation en surface. Aucun composé organique absorbant à la longueur d'onde d'irradiation n'a encore été détecté à la surface de nos composants optiques. Néanmoins, comme ils ont déjà été mesurés à plusieurs reprises dans l'atmosphère de la chaîne laser ou l'atmosphère de stockage, nous avons voulu savoir ce qui pourrait se passer dans ce cas.

Le modèle le plus simple pour décrire le phénomène de transport de chaleur est l'équation de conduction de la chaleur. Le flux de chaleur Φ ($W.m^{-2}$), (quantité d'énergie qui traverse l'unité de surface par unité de temps), est proportionnel au gradient de température T :

Équation 5-14 $$\vec{\Phi} = -K_{th}\vec{\nabla}T$$

Où K_{th} ($W.m^{-1}.K^{-1}$) est la conductivité thermique.

La densité d'énergie s'exprime à l'aide de la capacité calorifique C_p ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) et de la masse spécifique ρ ($kg.m^{-3}$) comme $C_p \rho T$, son évolution temporelle s'obtient par l'équation de conservation suivante :

Équation 5-15 $$\frac{\partial (C_p \rho T)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi} = \vec{S}$$

où S est le terme source, correspondant (dans notre cas) au dépôt d'énergie laser.

Nous considérons que la densité du matériau et sa capacité calorifique varient peu durant le dépôt d'énergie laser. D'autre part, d'après la géométrie du problème, nous pouvons admettre que la conduction thermique est du type 1D plan.

Dans ce cas, l'équation 5-15 peut se mettre sous la forme

Équation 5-16 $$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{th} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S$$

➢ ***Cas des phtalates***

- Morphologie de film

La configuration d'un film uniformément reparti en surface a tout d'abord été considérée. Les analyses chimiques de surface ont identifié différentes molécules. Nous avons considéré les molécules les plus couramment retrouvées que sont dibutylphthalate, diéthylphthalate, et dioctylphthalate. Leur coefficient d'absorption α a été mesuré en spectrométrie UV (Figure 5-3).

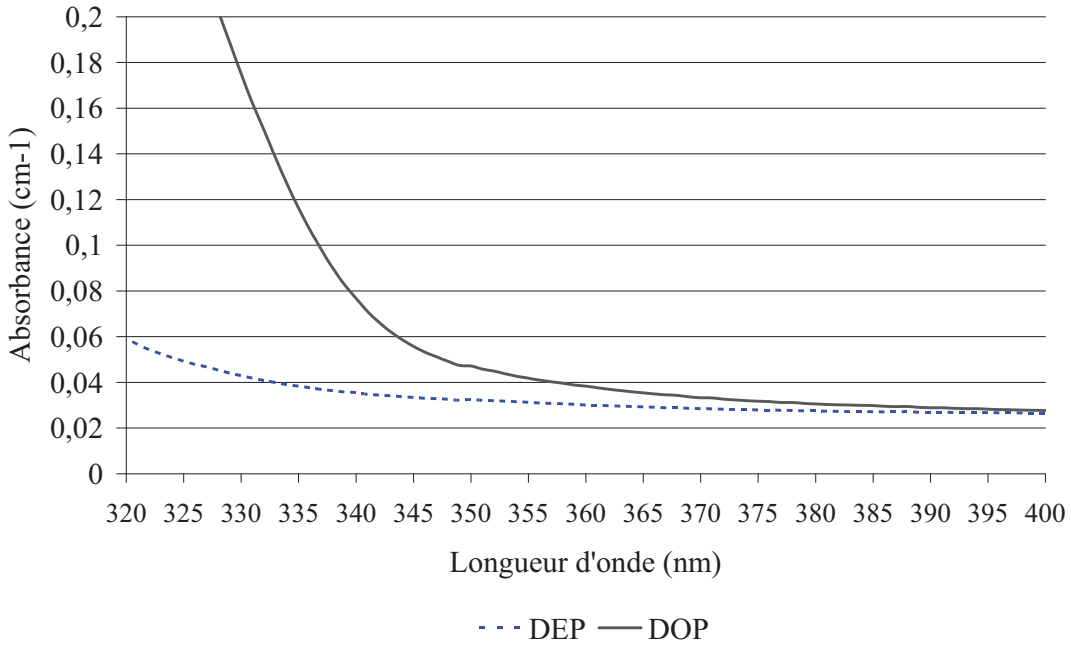


Figure 5-3: Absorbance des molécules organiques identifiées comme contaminants de surface sur les optiques

La valeur de l'absorbance est extrêmement faible. Nous avons poursuivi le calcul comme suit.

Nous considérons qu'il existe en surface d'une optique en silice de plusieurs millimètres d'épaisseur *l* une couche absorbante de polluant d'épaisseur *e* de l'ordre de quelques nanomètres (2 nm selon les analyses GC-MS cf. 3.2.2) tel que *l*>>*e*. Pour un film thermiquement isolé d'épaisseur e tel que le produit du coefficient d'absorption par l'épaisseur αe<<1, l'équation 5-16 devient :

Équation 5-17

$$\Delta T = \frac{\alpha I_0}{C_p \rho}$$

Le calcul de l'élévation en température a été fait en considérant chaque type de molécule. Les constantes nécessaires au calcul sont données en annexe 3. Les résultats pour une fluence de 15 J/cm² sont listées dans le tableau suivant :

Contaminant	Elévation de température (K)
$C_{12}H_{14}O_4$ N° CAS : 84-66-2 Diethylphthalate (DEP) 1,2 benzenedicarboxylic acid, 1,2 diethyl ester	0,25
$C_{16}H_{22}O_4$ N° CAS :84-74-2 Dibuthylphthalate (DBP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-dibutyl ester	0,25
$C_{24}H_{38}O_4$ N° CAS :117-81-7 Diocthylphthalate (DOP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-ethylhexyl) ester	0,35

Tableau 5-2: Elévation en température pour les molécules analysées en GC-MS condensées sous forme de film

Pour les molécules considérées, l'élévation en température est extrêmement faible.

- Morphologie de gouttes

La deuxième hypothèse considère que la condensation de la matière organique sur la surface se fait par nucléation de gouttelettes. Nous considérons arbitrairement des gouttes de 10 nm de diamètre. L'hypothèse d'une absorption significative à 355 nm de ces gouttelettes pour expliquer un endommagement laser est étudiée.

Si nous considérons en 1ère approximation que le dépôt est thermiquement isolé alors l'équation 5-16 devient,

Équation 5-18

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = S$$

Nous supposerons ce dépôt uniforme dans tout le volume de la sphère. Le dépôt de puissance volumique s'exprime alors en fonction de la section efficace d'absorption et de l'intensité incidente I_0 comme :

Équation 5-19
$$S(t) = \frac{\sigma_{abs} I_0(t)}{\frac{4}{3}\pi a^3}$$

La section efficace d'absorption est donnée par la théorie de Mie[100]:

Équation 5-20
$$\sigma_{abs} = 6\pi a^3 \frac{\omega}{c} \frac{n'_2 . n''_2}{n_1 \left| \frac{n'^2_2}{2n_1^2 + 1} \right|^2}$$

où n_1 est la partie réelle de l'indice de réfraction complexe du milieu environnant et n_2' et n_2'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe du contaminant. Nous avons fait ce calcul pour les contaminants mesurés en GC-MS. Les données nécessaires pour ce calcul sont en annexe 3 et l'élévation en température obtenue est donnée dans le tableau ci-dessous :

Contaminant	Elévation de température (°K)
$C_{12}H_{14}O_4$ N° CAS : 84-66-2 Diethylphthalate (DEP) 1,2 benzenedicarboxylic acid, 1,2 diethyl ester	4
$C_{16}H_{22}O_4$ N° CAS :84-74-2 Dibuthylphthalate (DBP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-dibutyl ester	4
$C_{24}H_{38}O_4$ N° CAS :117-81-7 Diocthylphthalate (DOP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-ethylhexyl) ester	6

Tableau 5-3: Elévation en température pour les molécules analysées en GC-MS condensées sous forme de gouttes

L'élévation en température reste limitée. Que ce soit dans une configuration de film ou de gouttelettes, une absorption importante générant une rupture thermomécanique de la silice ne peut pas expliquer l'augmentation de la densité de dommages que nous avons observée sur les échantillons contaminés.

- Mesures d'absorption par déflexion photothermique

Dans le cas d'une contamination par dégazage de PPDWST qui était plus simple à mettre en oeuvre, des mesures d'absorption par déflexion photothermique ont aussi été réalisées. Le principe est décrit au chapitre 2.6. Le laser de pompe utilisé est un laser argon continu qui opère dans l'UV dans la plage 333,6 nm-363,8 nm. Ce faisceau est polarisé en S et est envoyé

[100] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen", Ann. d. Physik, vol. 25, p. 377, 1908

à la surface de l'échantillon suivant un angle de 15° par rapport à la normale. Il est modulé avec un « chopper » optique à la fréquence de 1200 Hz. La puissance incidente est de 1 W pour un diamètre de spot de 15 µm à 1/e². Le laser sonde est un laser hélium-néon à 633 nm à 0,8 mW. Il fait également un angle de 15° par rapport à la normale. La linéarité du signal avec la puissance incidente a été vérifiée afin de s'assurer que l'absorption mesurée était linéaire donc qu'il s'agissait bien d'absorption à 1 photon et non d'absorption multiphotonique. En outre, la reproductibilité du signal a été vérifiée en mesurant plusieurs fois la même zone. Si la même mesure est obtenue, nous sommes assurés que la mesure ne modifie pas l'échantillon sous test. Les résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 5-4. Il représente des valeurs de transmitance $\frac{I}{I_0}$.

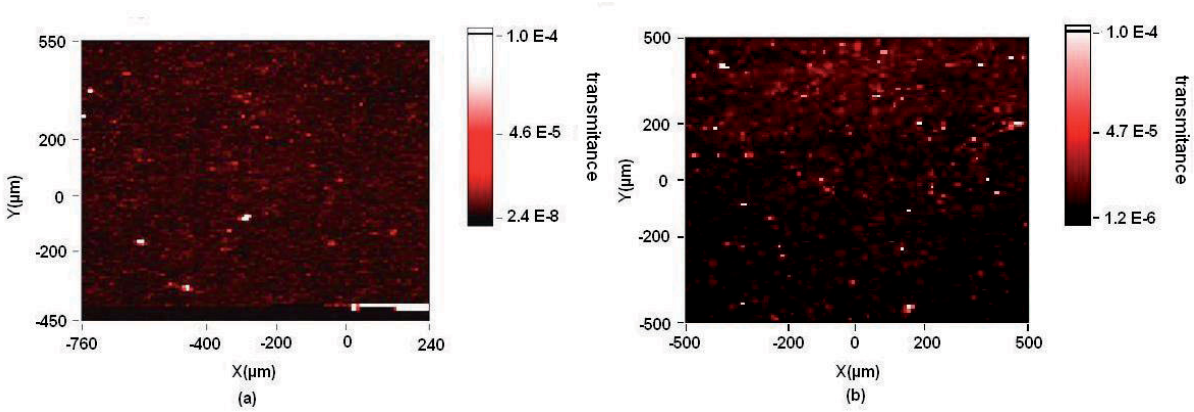


Figure 5-4: Cartographie d'absorption d'un échantillon propre (a) et contaminé (b) obtenu par déflexion photothermique avec un pas d'échantillonnage de 20 µm

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes de transmitance et les écarts type pour chacun des échantillons :

Echantillon	Propre	Contaminé
Valeur moyenne de la transmitance	$2{,}9.\ 10^{-5}$	$1{,}95.\ 10^{-5}$
Ecart type σ de la transmitance	$4{,}08.10^{-6}$	$9{,}43.10^{-6}$

Tableau 5-4: Comparaison des résultats de déflexion photothermique entre un échantillon propre et un échantillon contaminé

La différence entre les deux échantillons n'est pas significative. Par conséquent, nous confirmons que les composés condensés en surface des optiques après dégazage de PPDWST, ont une absorption très faible. Par ailleurs, ceci suggère que la technique n'est pas adaptée à la mesure de la contamination d'extrême surface puisque la contamination ne semble pas modifier la cartographie d'absorption.

De plus, de petits points blanc correspondant à une absorption plus importante sont visibles. Nous avons identifié qu'il s'agissait de particules micrométriques à la surface de l'échantillon.

➢ ***Cas d'un produit absorbant à 355 nm***

Le cas d'un produit absorbant à la longueur d'onde d'irradiation a été étudié. Le butanal a été choisi car parmi les composés présents dans les analyses environnementales (cf. chapitre 3.1.1) de la chaîne laser LIL, il fait partie de ceux ayant l'absorption la plus importante à 3 ω. Son coefficient d'absorption à 355 nm (longueur d'onde des tests de tenue au flux laser) vaut 5,1 cm^{-1} ; son spectre est donné sur la figure 5-5.

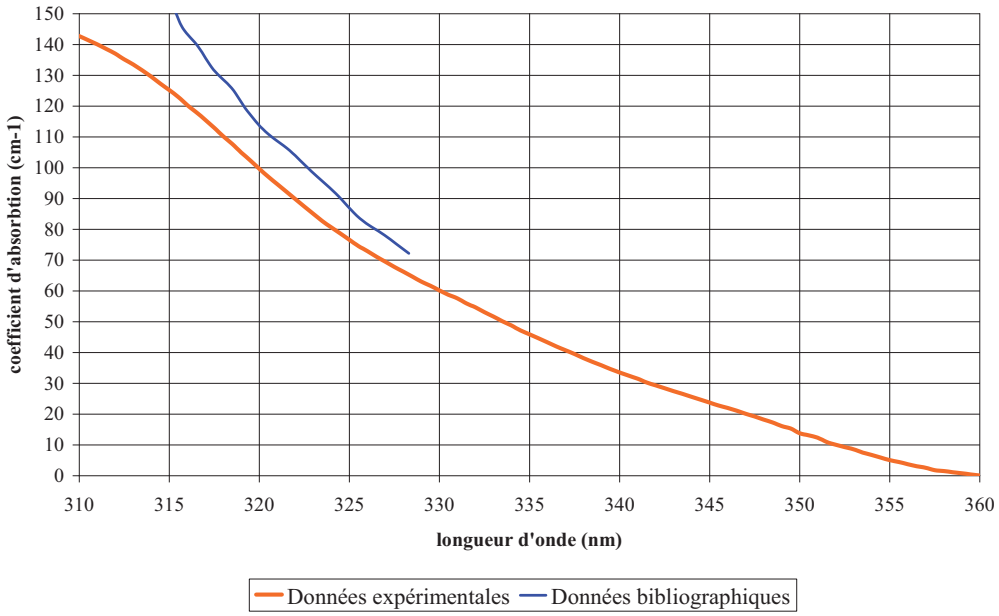


Figure 5-5: Spectre d'absorption du butanal

Dans un premier temps, une épaisseur importante de produit a été déposée. Nous avons procédé à la contamination au butanal d'un substrat de silice non traité par spin coating. Le film épais n'est pas parfaitement plan mais présente des structures comme l'indique la photo de la figure 5-6.

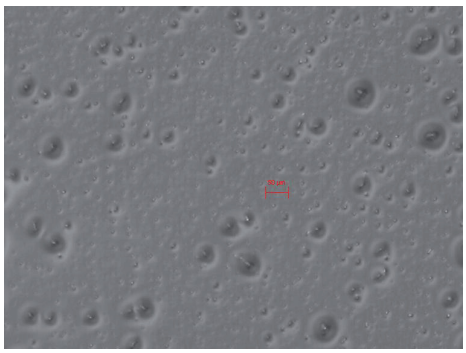
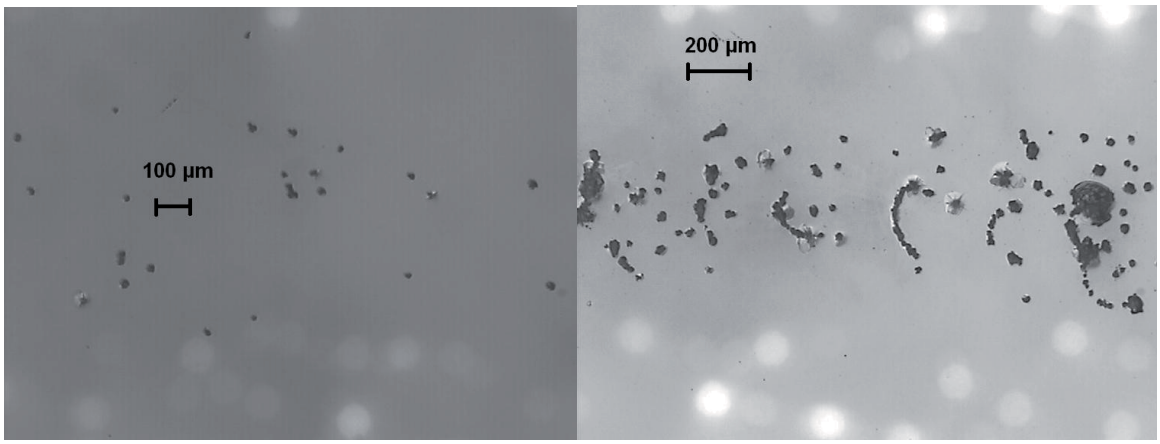


Figure 5-6: Film de butanal déposé par spin coating

La mesure du coefficient de transmission à 355 nm de l'échantillon nu (T=93,7%@355 nm) et de l'échantillon contaminé (T=92%@355 nm) nous ont permis d'évaluer l'épaisseur du dépôt à 36 µm. Le dépôt a été irradié en rasterscan soit en face avant à 5 et 11 J/cm², soit en face arrière à 8 et 11 J/cm² (cf. figure 2-11).

- Cas du film épais de butanal en face avant

Lorsque le film est en face avant, les dommages se créent en face arrière. Leur densité est d'autant plus importante que la fluence d'irradiation est importante comme le montre la figure 5-7. De plus, dans la configuration face avant, le film est éjecté, la surface est nettoyée. Le nettoyage est probablement effectif après le passage de l'onde laser.



(a) (b)

Figure 5-7 : Irradiation à différentes fluences d'un échantillon contaminé par un film de butanal en face avant - (a) 5 J/cm² (b) 11 J/cm²

Le film "structuré" positionné en face avant induit probablement des interférences dans le faisceau qui conduisent aux dommages de face arrière. Un phénomène identique à celui présenté au chapitre 4 se produit. Des gouttes en face avant pourraient créer par effets de diffraction cumulés, des surintensités sur la face arrière de la silice à l'origine des dommages.

Un calcul mené au moyen d'un code numérique de résolution des équations de Maxwell, qui sera présenté au chapitre 5.2.2, a permis d'étudier le cas d'un même film structuré mais d'épaisseur nanométrique, représentatif des conditions de contamination dans les environnements à risque (SCF et environnement de stockage). On montre qu'il n'induit pas de perturbations dans la propagation du faisceau. Par conséquent, il ne peut pas produire les mêmes effets de surintensités et ne permet pas d'expliquer les densités de dommages mesurées après contamination dans les environnements à risque.

- Cas du film épais de butanal en face arrière

Lorsque le film est placé en face arrière, un nettoyage est observé pour les deux fluences testées comme le montre la figure 5-8. Dans cette configuration, il n'y a pas de dommages.

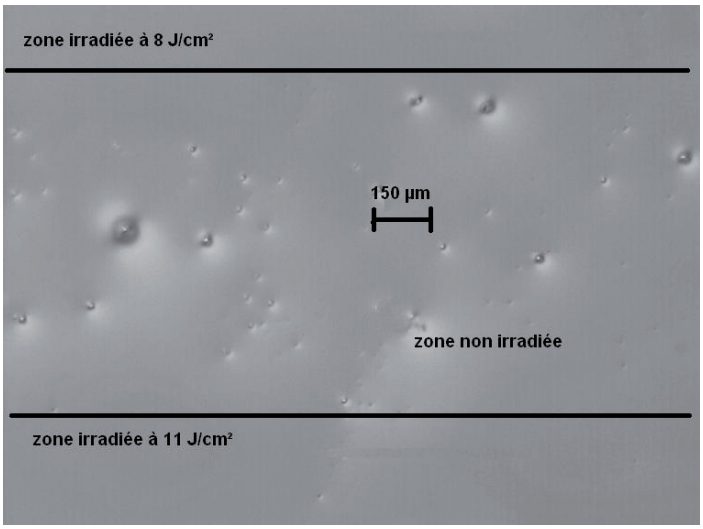


Figure 5-8 : Irradiation à différentes fluences d'un échantillon contaminé par un film de butanal en face arrière

- Explication théorique

Calculons alors l'élévation de température théorique dans le film afin de comprendre pourquoi il y a eu nettoyage du substrat. Les conditions de film thermiquement isolé tel que $\alpha e << 1$ reste valable, par conséquent, nous reprenons l'équation 5-17.

L'élévation en température pour les différentes fluences d'irradiation sont données dans le tableau 5-5.

Fluence (J/cm²)	Elévation en température (K)
5	7,3
8	11,62
11	14,52

Tableau 5-5: Elévation en température après irradiation du butanal à différentes fluences

Dans le cas du modèle simple d'absorption linéaire précédent, les températures peu élevées ne permettent pas d'expliquer la vaporisation du butanal.

Nous étudions alors le cas d'une absorption séquentielle à deux photons. Le premier photon absorbé sert à exciter la molécule et le deuxième photon à l'ioniser. Pour le butanal, la première transition est une transition $n \rightarrow \pi^*$ correspondant à la liaison C=O. La molécule excitée absorbe ensuite un second photon qui permet son ionisation. Il est plausible de négliger le processus de désexcitation spontanée de la molécule ($\pi^* \rightarrow n + h\nu$) car la durée de vie de cet état est certainement très supérieure à la nanoseconde. Ce mécanisme est donc valable en régime nanoseconde.

Calculons l'élévation en température associée.

Définissons tout d'abord quelques termes :

n_B : densité de molécules dans l'état fondamental
n_π : densité de molécules dans l'état excité
n_i : densité de molécules ionisées
n_e : densité d'électrons
σ_{abs} : section efficace d'absorption pour la transition n → π*
σ_i : section efficace d'ionisation
I : intensité d'irradiation
ω : fréquence
$\hbar$: constante de Planck
n_B : indice du butanal

L'équation 5-21 donne la variation de la densité de molécules dans l'état fondamental.

Équation 5-21
$$\frac{dn_B}{dt} = -n_B \sigma_{abs} \frac{I}{\hbar\omega}$$

L'équation 5-22 donne la variation de la densité de molécules dans l'état excité.

Équation 5-22
$$\frac{dn_\pi}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} - n_\pi \sigma_i \frac{I}{\hbar\omega}$$

La variation du nombre d'électrons s'écrit :

Équation 5-23
$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_e}{dt} = -n_\pi \sigma_i \frac{I}{\hbar\omega}$$

L'élévation en température est donnée par l'équation 5-24.

Équation 5-24
$$C_v k \frac{dT}{dt} = \alpha_e I$$

Sachant que la permittivité diélectrique $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega(\omega + i\nu)}$, avec m_e la masse de l'électron, e la charge électronique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, on a $\alpha_e = \frac{\omega\varepsilon''}{cn}$

La résolution de ces équations donne :

$$n_B = n_{B0} e^{-\sigma_{abs}\frac{I}{\hbar\omega}t}$$

$$n_\pi = \frac{n_{B0}\sigma_{abs}}{\sigma_i - \sigma_{abs}} \left[e^{-\sigma_{abs}\frac{I}{\hbar\omega}t} - e^{-\sigma i \frac{I}{\hbar\omega}t} \right]$$

$$n_i = n_{B0} \left[\frac{\sigma_{abs} e^{-\sigma_i \frac{I}{\hbar\omega}t} - \sigma_i e^{-\sigma_{abs}\frac{I}{\hbar\omega}t}}{\sigma_i - \sigma_{abs}} + 1 \right]$$

L'élévation en température est donnée par l'équation 5-25.

Équation 5-25

$$T = T_0 + \frac{n_{B0}\sigma_e\hbar\omega}{C_v}\left[-\frac{\sigma_i+\sigma_{abs}}{\sigma_i\sigma_{abs}} - \frac{\sigma_{abs}-\sigma_i e^{-\sigma_i\frac{I}{\hbar\omega}t}}{\sigma_{abs}\sigma_i} - \frac{\sigma_{abs}e^{-\sigma_i\frac{I}{\hbar\omega}t}}{{\sigma_i}^2-\sigma_i\sigma_{abs}} + \frac{\sigma_i e^{-\sigma_{abs}\frac{I}{\hbar\omega}t}}{\sigma_i\sigma_{abs}-{\sigma_{abs}}^2} + \frac{I}{\hbar\omega}t\right]$$

La section efficace d'ionisation est donnée par la relation $\sigma_i = 7{,}9.10^{-18}\frac{n}{Z^2}\left(\frac{\omega_n}{\omega}\right)^3$. Cette formule est utilisée en général pour des atomes où n est le niveau d'énergie de l'atome que nous prenons égal à 1, Z est la charge que nous prenons égal à 1 et l'énergie d'ionisation est donné par $E = \hbar\omega_n$.

Cependant, l'ordre de grandeur donnée par cette relation permet de dire que σ_i ($\approx 10^{-22}$ m²) est très supérieur à σ_{abs} ($\approx 10^{-26}$ m²). Dans ce cas, le taux d'ionisation final sera essentiellement contrôlé par la valeur de σ_{abs}. Nous pouvons le voir sur la figure 5-9 qui illustre l'élévation de température en fonction de la fluence d'irradiation pour une impulsion en créneau de 2,5 ns. La courbe verte correspond à une valeur de $\sigma_i = 10^{-22}$ m², la courbe rouge à $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{2}$ m² et la courbe bleue à $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{4}$ m². Il n'y a pas de différence importante entre les trois courbes.

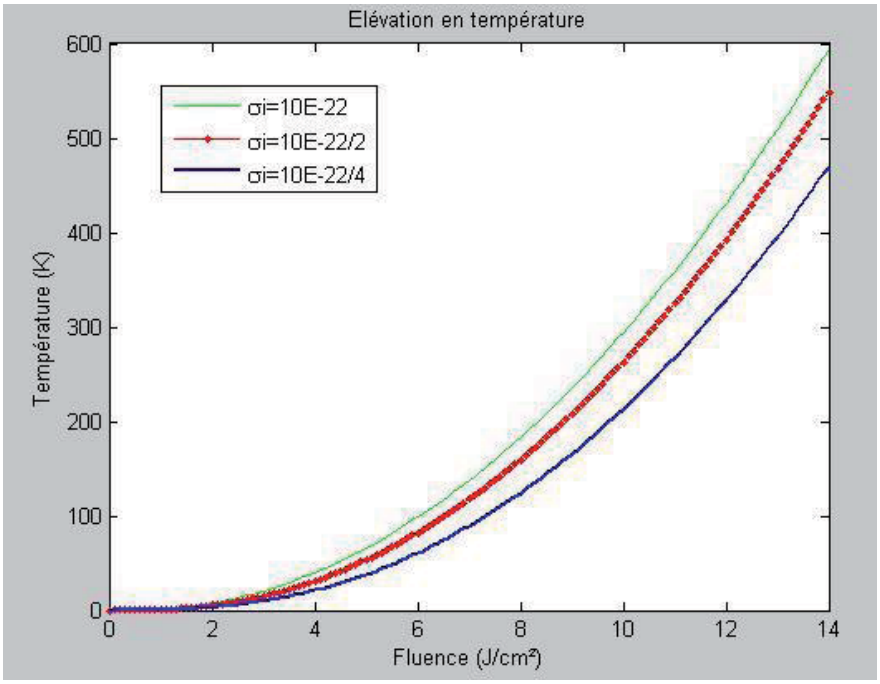


Figure 5-9: Elévation de température en fonction de la fluence d'irradiation pour une impulsion en créneau de 2,5 ns- courbeverte $\sigma_i = 10^{-22}$ m², courbe rouge $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{2}$ m², courbe bleue $\sigma_i = \frac{10^{-22}}{4}$ m²

L'élévation de température calculée à 5, 8 et 11 J/cm² est supérieure à la température de vaporisation du butanal (75°C), ce qui explique le nettoyage.

L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) est un autre processus pouvant conduire à l'ionisation. Dans ce cas, deux molécules sont excitées avec une énergie hν. Puis, une des deux molécules se désexcite, elle redescend à l'état fondamental et donne son énergie à l'autre qui passe ainsi à un niveau d'énergie 2 hν, ce qui permettrait alors l'ionisation.

Cependant, le processus d'absorption séquentielle à deux photons permet à lui seul d'expliquer l'élévation de température suffisante pour conduire à la vaporisation du produit. La prise en compte de processus supplémentaires ne peut être que plus favorable.

5.1.3 Conclusion

Pour expliquer la dégradation de la tenue au flux laser induite par la présence de contaminants surfaciques de type phtalates, différentes hypothèses ont été évoquées.

Le modèle d'un effet lentille résultant d'une déformation du film sous l'influence de la force electro-optique a été réfuté par les calculs.

Par ailleurs, l'absorption du faisceau laser par les phtalates génère une élévation très faible de température. Dans le cas d'un produit absorbant, ce dernier est vaporisé. En résumé, lorsqu'un produit organique est présent sur la surface de la silice :

- s'il n'est pas absorbant, ce dernier n'est pas affecté et la silice non plus (en dehors d'effet morphologique mis en évidence au chapitre 4.).
- s'il est absorbant l'élévation en température permet le nettoyage du produit organique et la silice n'est pas affectée (en dehors d'effet morphologique mis en évidence au chapitre 4.).

Par conséquent, l'hypothèse que nous avions envisagé au départ, de création d'un dommage, à cause de l'élévation locale de température de la matière organique, permettant la vaporisation de la silice par restitution la chaleur par une loi de diffusion de la chaleur, est écartée. Compte tenu des molécules organiques rencontrées dans les environnements contaminants et pour nos épaisseurs de contamination organique, un tel processus n'est pas envisageable.

En conclusion, nous montrons dans ce chapitre qu'au vu des hypothèses évoquées, et pour des quantités de contaminants surfaciques représentatifs des conditions de fonctionnement de la chaîne laser, il n'est pas possible d'endommager avec la contamination seule. Ainsi, en l'absence d'interaction avec les défauts précurseurs de sous-surface de la silice, la contamination organique ne crée pas l'endommagement de la silice.

La prochaine partie est dédiée à l'étude du couplage entre la contamination et les défauts initiateurs que sont les micro-fractures sous surfaciques vis-à-vis de l'endommagement laser.

5.2 En présence de couplage avec les défauts initiateurs

Dans le premier chapitre, nous avons décrit les principaux mécanismes d'endommagement laser connus. Dans le cadre de cette étude, et en ce qui concerne nos conditions expérimentales, à savoir les paramètres d'irradiation laser et le type d'échantillons utilisés pour nos expériences, certains de ces mécanismes ne sont pas concevables. En effet, concernant les défauts absorbants, les procédés de fabrication des échantillons utilisés dans cette étude (qui sont les mêmes que ceux pour les composants optiques échelle 1 présents sur la chaîne laser) tendent à limiter au maximum la quantité de particules absorbantes. Cette quantité de défauts absorbants est extrêmement faible, non mesurable. Ainsi comme très peu de défauts de ce type sont présents dans les optiques, ils ne peuvent statistiquement pas être responsables des densités de dommages mesurées. De même, les spécifications pour l'approvisionnement de la matière première tendent à limiter la présence de bulles et inclusions. Afin d'expliquer quel peut être l'impact de la contamination chimique sur le processus d'endommagement laser de la silice, il est important de décrire plus précisément le mécanisme admis à l'heure actuelle. Sur la silice irradiée à 351 nm, la majorité des endommagements observés sont attribués à la présence de micro fractures[14-19]. Le terme Sub-Surface Damage (SSD) est utilisé par la communauté scientifique. Le polissage d'une optique en silice est une succession d'étapes d'usinage qui ont pour but d'améliorer son état de surface et sa planéité par rapport à une spécification. L'ébauchage, le doucissage, le polissage et la finition se suivent. Ces étapes créent des défauts sous surfaciques qui s'apparentent à des micro-fractures de différents types. Elles sont dues notamment à l'action de grains abrasifs durs utilisées pendant les phases d'ébauchage et de doucissage pour l'enlèvement de matière de la silice, qui est un matériau fragile. Ces micro-fractures s'étendent généralement de quelques micromètres à quelques centaines de microns sous la surface en fonction du type d'abrasif utilisé et des conditions expérimentales de fabrication, telles que la pression et la vitesse par exemple[101,102,103,104,105]. A la fin du processus, la dernière étape dite de polissage permet de diminuer la quantité de défauts sous surfaciques. L'action physico-chimique du polissage crée en surface une couche de polissage dite de Beilby, bouchant les fractures. Néanmoins, de nombreuses fractures sont encore présentes sous la couche de polissage comme le montre le schéma de la figure 5-10[106]. Cette couche amorphe est créée par une action physico-chimique composée de l'action des grains de polissage et du produit de polissage. Cette action désorganise superficiellement la structure du matériau.

[101] W. J. Rupp, "Mechanism of the diamond lapping process", Applied Optics, vol.13, p.1264, 1973
[102] P. Hed and D. F. Edwards, "Optical glass fabrication technology. 2: Relationship between surface roughness and subsurface damage", Applied Optics, vol. 26, p. 4677, 1987
[103] J. C. Randi, J. C. Lambropoulos, and S. D. Jacobs, "Subsurface damage in some single crystalline optical materials" Applied Optics, vol. 44, p. 2241, 2005
[104] T. Suratwala, L. Wong, P. Miller, M. D. Feit, J. Menapace, R. Steele, P. Davis, and D. Walmer, "Subsurface mechanical damage distributions during grinding of fused silica", Journal of Non-Crystalline Solids, vol.352, p. 5601, 2006
[105] Z. Wang, Y. Wu, Y. Dai, and S. Li, "Subsurface damage distribution in the lapping process", Applied Optics vol. 4710, p.1417, 2008
[106] S. Papernov, A. W. Schmid, "Laser induced surface damage of optical materials: Absorption sources, initiation, growth, and mitigation", Proc. of SPIE vol.7132, 71321J-1, 2008

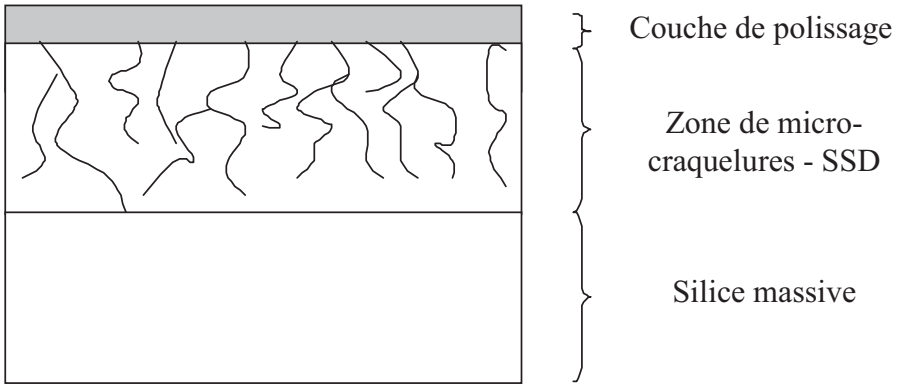


Figure 5-10: Schéma des défauts sous-surfaciques

Les défauts de sous surface créés sont suspectés être potentiellement responsables de l'endommagement de la silice. Le mécanisme décrit ci-dessous n'est pas encore complètement établi. Le modèle est en cours de confrontation avec des résultats expérimentaux. Ces micro-fractures sous surfaciques sont le siège d'états quantiques de surface localisés sur la paroi de la fracture qui permettent une absorption linéaire importante et localisé du flux laser. L'énergie de ces états quantiques se situe dans la bande interdite du matériau et les transitions électroniques à un seul photon vers la bande de conduction sont possibles. La première phase d'absorption conduit à la création d'un plasma qui va modifier les indices optiques des différents milieux environnants. De plus, des surintensités très importantes de l'onde laser peuvent être induites en fonction de la largeur et de l'inclinaison de la fracture ou de la polarisation de l'onde laser. Un important dépôt d'énergie surfacique se produit, permettant le chauffage local de la silice jusqu'à la température de vaporisation. L'échauffement est limité par conduction thermique. Au cours de cette deuxième phase, l'onde laser incidente peut être totalement absorbée ou réfléchie, l'énergie déposée se traduisant par l'apparition de champs de pression de l'ordre du GPa qui compriment la silice et étendent les fractures.

L'un des comportements typiques de l'endommagement de la silice à 351 nm est l'apparition systématique des dommages en face de sortie du faisceau. Ce comportement s'explique très bien avec la phénoménologie décrite ci-dessus. En effet, le dépôt d'énergie laser est associé à une onde de vaporisation se propageant dans la direction opposée au flux laser. Si l'énergie est déposée sur la face d'entrée, l'onde va alors se propager dans l'air et ceci n'aura aucun impact ou un impact très faible sur le matériau.

Comme nous l'avions précisé au chapitre 3.2.4, les dommages des substrats contaminés comme pour les lames propres et étuvés apparaissent sur la face de sortie du composant optique. Par conséquent, nous en avons déduit que la contamination avait pour rôle une accentuation du processus d'endommagement habituel de la silice puisque le même type de dommages est observé mais dans des proportions plus importantes. Cette constatation est corroborée par les conclusions de l'étude sur les tests de tenue au flux laser qui ont démontré que la contamination organique favorisait l'endommagement de la silice en décalant de

quelques J/cm² le seuil d'apparition des fortes densités de dommages. Pour expliquer ce constat expérimental, différentes hypothèses sont à l'étude dans cette section.

Le postulat de départ s'appuie sur une interaction entre les fractures sous surfaciques et la contamination. Afin de le vérifier, des fractures modèles ont été créées, puis nous avons comparé leur comportement sous flux laser en absence et en présence de contamination. Il fallait donc vérifier qu'en présence de fractures modèles, une dégradation de la tenue au flux laser était également observée. Vu le grand nombre d'étapes pour la fabrication d'un optique, il y a une importante zoologie de tailles et de morphologies de fractures. Il a été montré que les fractures générées peuvent être latérales, radiales ou coniques[107,108]. Les fractures latérales sont des fissures parallèles à la surface de la lame (Figure 5-11 (a)). Les fractures radiales sont des fissures semi-circulaires perpendiculaires à la surface de la lame (Figure 5-11 (b)). Les fractures coniques sont des fissures en forme de cône (Figure 5-11 (c)).

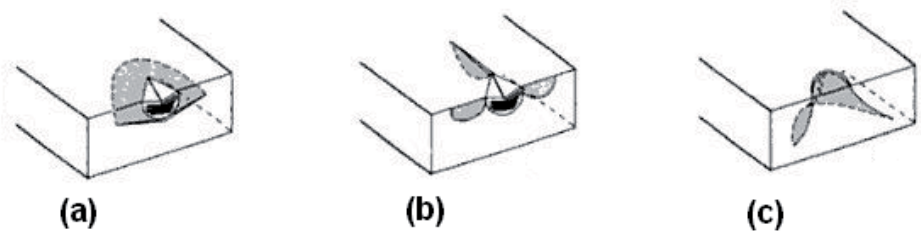


Figure 5-11: Schéma[109] des différents types de fractures (a) latérales, (b) radiales, (c) coniques

Les fractures les plus fréquemment observées sont latérales et coniques[110], c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de réaliser des fractures modèles coniques.

5.2.1 Etude en présence de fractures modèles

➢ ***Théorie de la fracture de Hertz dans les matériaux fragiles isotropes***

Il a été montré que les indenteurs (pointes) sphériques permettaient de faire des indentations coniques aussi appelées hertziennes[111]. Elles portent ce nom car Heinrich Hertz fut le premier à s'intéresser à l'apparition de ces fractures. La théorie de Hertz décrit de façon générale le champ de contraintes et de déformations générées par le contact entre deux surfaces elliptiques quelconques. Lors d'une pré étude, nous avons appliqué cette théorie afin de valider le bon déroulement de l'expérience et la validité de nos indentations. Le cadre dans lequel nous l'avons utilisé à savoir un contact bille/plan est un cas particulier de cette théorie pour lequel le rayon d'une des sphères est infini.

[107] B. R. Lawn, "Microfracture beneath point indentations in brittle solids", Journal of materials science, vol. 10, p. 113, 1975
[108] F.Y. Génin, "Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces", Journal of optical society, vol. 18, p. 2607, 2001
[109] J. Barton, C. Guillemet, Le verre : Science et technologie, Editeur EDP Sciences, p.73
[110] T. Suratwala, L. Wong, P. Miller, M.D. Feit, J. Menapace, R. Steele, P. Davis, D. Walmer, "Sub-surface mechanical damage distribution during grinding of fused silica", Journal of non_crystalline solids, vol. 352, p. 5601, 2006
[111] H. Hertz, "Uber die Berührung fester relasticher Körpse", Journal für Reine und Angewandte Mathematik, vol. 92, p. 156, 1882

Le principe de l'indentation hertzienne consiste à amener un indenteur sphérique qui est une bille de rayon R sur le matériau et de charger jusqu'à fissuration. La chronologie des évènements est décrite sur la figure 5-12:

a) Un contact en un seul point s'établit entre l'indenteur et la surface.
b) En augmentant la charge, le point de contact se transforme en un disque. Un champ de contraintes purement élastique est créé sous l'indenteur
c) Si la charge augmente au-delà d'une valeur critique, un cercle de fissure est initié à partir d'un défaut de surface de l'échantillon situé à l'extérieur de la zone de contact. La fissure se propage en cône sous la surface avec l'augmentation de la charge.

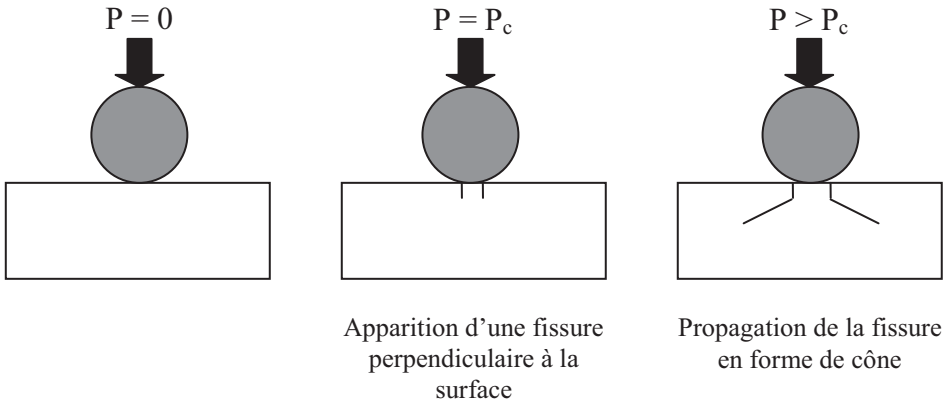


Figure 5-12: Chronologie d'apparition d'un cône hertzien

La théorie du contact élastique de Hertz s'appuie sur trois hypothèses principales :

- Les deux solides ont un comportement élastique et sont semi-infinis
- La zone de contact a une forme circulaire et son rayon est faible devant les rayons de courbure des deux surfaces
- L'indenteur est rigide : son module d'élasticité est élevé par rapport à celui du matériau indenté

La figure 5-13 représente un contact de Hertz (sphère-plan).

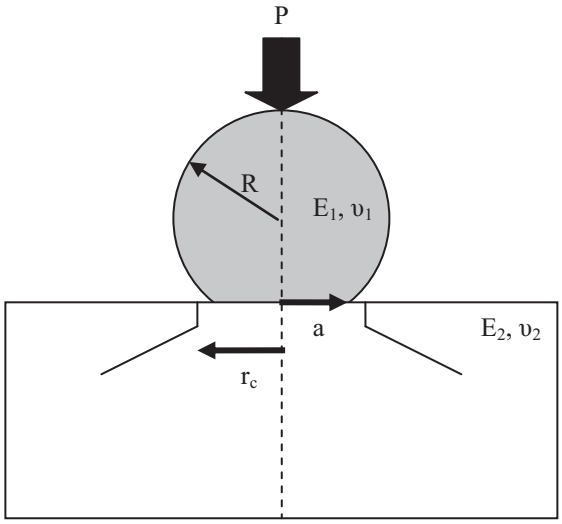


Figure 5-13: Contact de Hertz sphère/plan

Dans ce type de contact, le rayon de la zone de contact est donné par la relation :

Équation 5-26
$$a = \left(\frac{3PR^*}{4E^*} \right)^{1/3}$$

P désigne la force normale appliquée à la bille en Newtons

R* étant le rayon équivalent des sphères en contact, dans le cas d'un contact bille/plan $R^* = R$ en mètre

E* est le module d'élasticité équivalent $\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} \right) + \left(\frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$

E_1, et E_2 sont les modules de Young de l'indenteur et de l'échantillon, υ_1, υ_2 sont les coefficients de Poisson de l'indenteur et de l'échantillon.

Par ailleurs, la loi empirique d'Auerbach[112] valable pour des rayons d'indenteur entre 10 µm et 3 cm, prévoit que la charge minimale est directement proportionnelle au rayon de l'indenteur suivant la relation

Équation 5-27
$$P = AR$$

A étant un coefficient qui vaut 10^5N/m.

Cette loi nous a permis d'évaluer approximativement la force normale à appliquer pour créer des fractures coniques.

Zeng[113], Lawn[114] et Warren[115] ont montré qu'il était possible de calculer les valeurs de ténacité (en mode I) K_I du matériau indenté à partir du calcul du champ de contraintes lors

[112] G. M. C. Fisher, "The Auerbach range in the hertzian fracture of glass", Journal of Applied Physics, vol. 38, p. 1781, 1967
[113] K. Zeng, K. Breder, D.J. Rowcliff, "The hertzian stress field and formation of cone cracks – I theoretical approach " Acta Mettallurgica and Materiala, vol. 40, p. 2595, 1992
[114] B. R. Lawn "Hertzian fracture in single crystal with the diamond structure", Journal of Applied Physics, vol. 39, p. 4828, 1968

d'une indentation de type Hertz. Pour Lawn et Zeng, le calcul se fait par une intégration numérique et ne présente pas de forme analytique simple. La méthode de Warren détermine la ténacité à partir de la mesure de la charge critique d'apparition du cercle de fissure. Dans son modèle, l'indenteur et l'échantillon sont fait dans le même matériau. Warren suppose qu'il existe un défaut (fissure) de longueur c à proximité de la zone de contact comme sur le schéma de la figure 5-14.

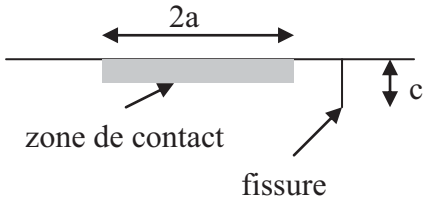


Figure 5-14: Position du défaut de longueur c

Si une série d'expériences d'indentations hertziennes avec une sphère de rayon R (de l'ordre de 25 tests) est réalisée pour différentes valeurs de charges, il existe une valeur de charge minimale pour avoir fissuration circulaire. Cette valeur peut être déterminée expérimentalement ou calculée avec une relation dépendant de a^3, E_1, E_2 et R.

➢ ***Etude préliminaire***

Les indentations sont réalisées sur nano scratch testeur de CSM Instrument placé en configuration indentation. L'indenteur sphérique diamant est placé sur un support en inox. L'ensemble est maintenu par un cantilever pour forte charge de type HL 106. L'échantillon est maintenu dans un porte échantillon fixé à la table de déplacement. La machine permet d'appliquer des charges comprises entre 10 mN et 1,3 N. Les rayons des pointes ont été choisis en fonction des charges accessibles avec le dispositif. Divers paramètres sont accessibles :

- La force appliquée sur la pointe lors du contact avec l'échantillon qui est la charge initiale F_i
- La vitesse d'application de la force de contact v_a
- La vitesse de diminution de la force de contact v_d
- La charge finale F_f
- La vitesse de chargement v_c

De plus, il est possible de programmer des matrices d'indentations en donnant la position exacte de chaque site.

Le cantilever approche de l'échantillon et lui applique la charge initiale F_i. Il charge ensuite jusqu' à la valeur de la charge final F_f à la vitesse v_c. Enfin, le cantilever se retire à la vitesse de déchargement v_d. L'enregistrement de la courbe de charge au cours du temps permet de valider le respect de ces paramètres. Les indenteurs utilisés sont des pointes sphéro-coniques en diamant présentés sur le tableau 5-6.

[115] R. Warren, "Measurement of the fracture properties of brittle solids by Hertzian indentations" Acta mettallurgica, vol.26, p.1759, 1978

Matériau	**Diamant**
Module d'Young	1 054 GPa
Coefficient de Poisson	0,1
Rayon	10 µm et 20 µm

Tableau 5-6: Propriétés mécaniques des indenteurs

Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le tableau 5-7.

Matériau	**Silice**
Module d'Young	72,7 GPa
Coefficient de Poisson	0,16
Rayon	50 mm
Epaisseur	5 mm

Tableau 5-7: Propriétés mécaniques des indenteurs

Les tests préliminaires avaient pour objectif de déterminer la charge nécessaire à la formation de fractures. Pour cette étude, les paramètres choisis sont listés dans le tableau 5-8 :

Pointe	F_i	F_f	v_a	v_c	v_d
10 µm	1 mN	100 mN à 1 N	200 mN/s	500 mN/min	200 mN/s
20 µm	1 mN	500 mN à 1,3 N	200 mN/s	1000 mN/min	200 mN/s

Tableau 5-8: Paramètres expérimentaux

Une distance minimale de 50 µm est laissée entre chaque site. Nous avons pu mettre en évidence par la suite l'importance de la vitesse de charge et de décharge sur le seuil d'apparition des fractures hertziennes. Nous avons choisi de présenter les résultats pour une vitesse de chargement élevée car ce sont ceux correspondant aux conditions expérimentales de l'étude sur l'impact sur la tenue au flux laser.

En calculant la probabilité de fracturation hertzienne pour différentes valeurs de charge et pour les deux types de pointes, la figure 5-15 montre que la valeur de charge minimale P_{min} est comprise entre 400 et 500 mN pour la pointe de 10 µm et la figure 5-16 montre qu'elle est comprise entre 1100 et 1200 mN pour la pointe de 20 µm.

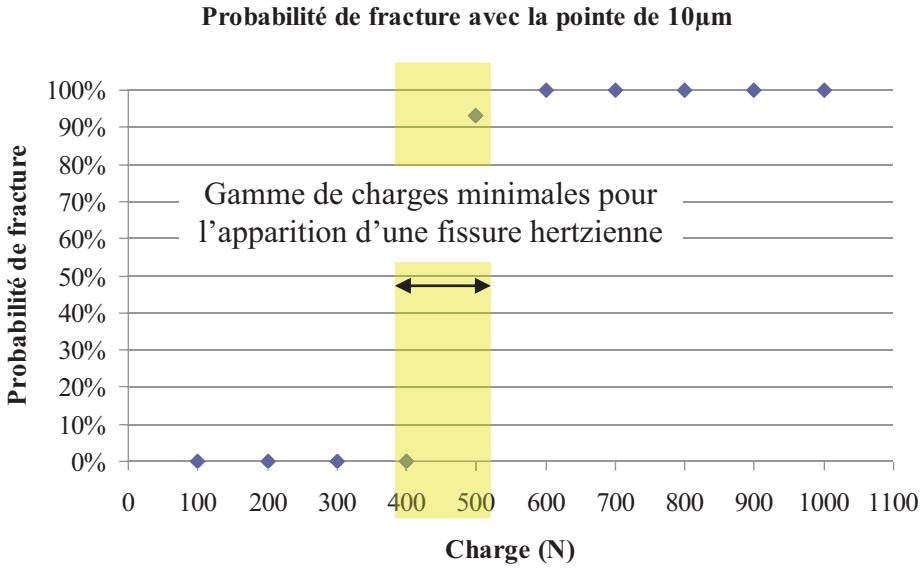


Figure 5-15: Probabilité de fracturation avec la pointe de 10 µm

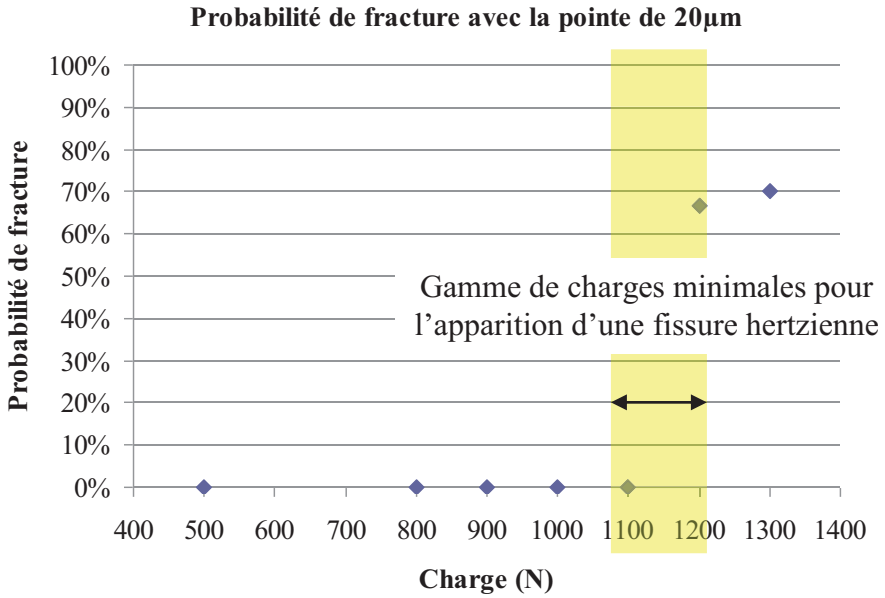


Figure 5-16: Probabilité de fracturation avec la pointe de 20 µm

Une série d'indentations pour les valeurs de charge minimale a été réalisée, observée au microscope Nomarski et comparée à des observations au microscope confocal. Le but est de pouvoir associer l'image d'un type d'empreinte au microscope à une visualisation en trois dimensions de celle-ci. Après l'observation au microscope, nous avons identifié deux types de sites :

- Les empreintes plastiques sans fractures
- Les empreintes fracturées, celles-ci ont été reclassées suivant la présence de fractures hertziennes, radiales ou d'écailles

Des photos des différents types d'indentations observées au Nomarski sont données sur la figure 5-17.

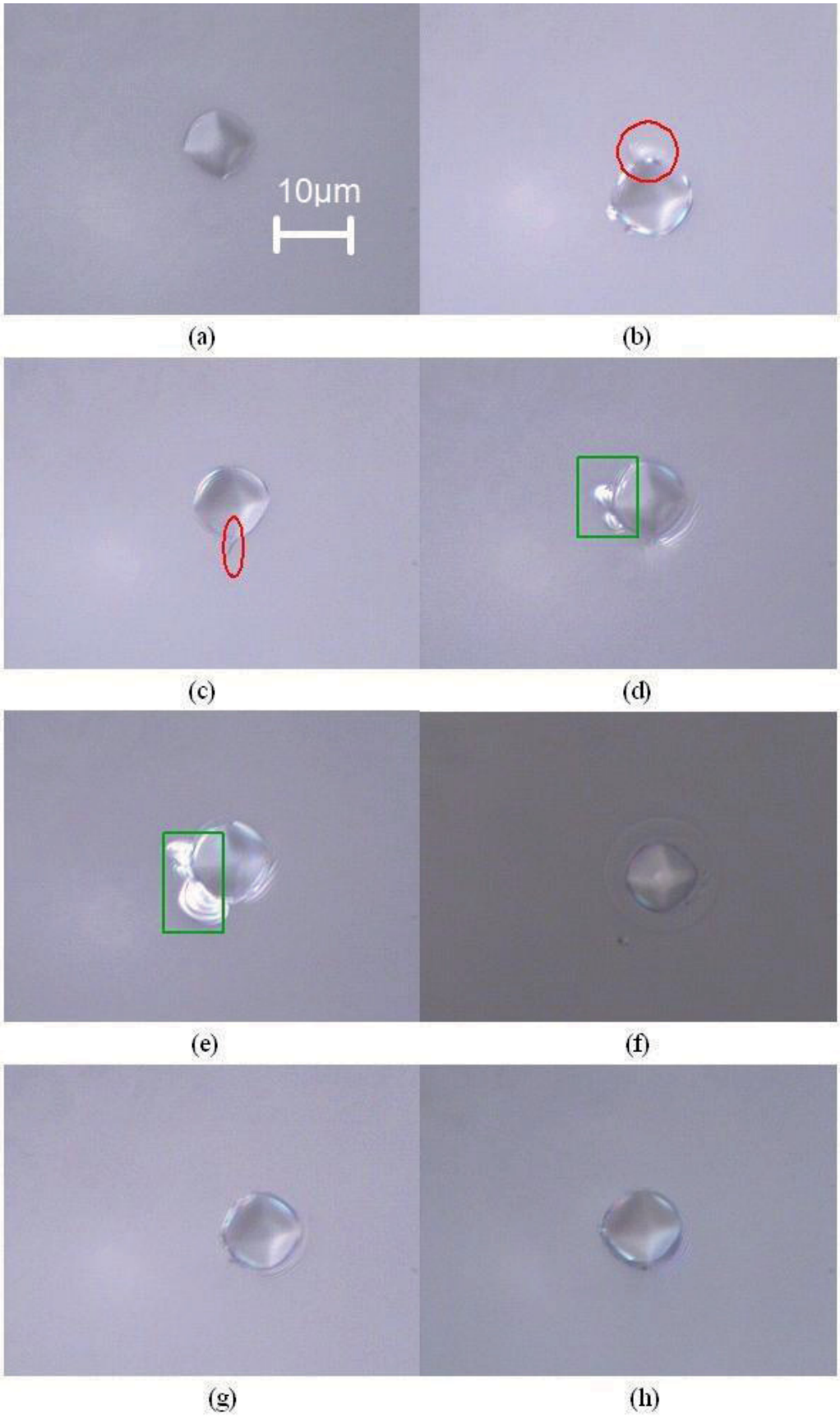


Figure 5-17: Photos des différents types d'indentations observées – (a) empreinte plastique – (b) et (c) fractures radiales – (d) et (e) fractures latérales (écailles) – (f), (g) et (h) fractures hertziennes

La photo (a) correspond à une empreinte plastique, sur les photos (b) et (c), les fractures radiales sont entourées en rouge et sur les photos (d) et (e) les écailles sont encadrées en vert. Les photos (f), (g) et (h) correspondent à des fractures hertziennes seules. Elles sont identifiables :

- soit par la présence d'un cercle situé loin de l'empreinte plastique mais ce cas est très rare
- soit par la présence d'interférences (les photos (b), (d) et (e) présentent une fracture hertzienne). Ce cas est beaucoup plus fréquent.

Le cas de la photo (f) est particulier. Le cercle de fissure apparaît loin de l'empreinte plastique. Il a été observé très rarement.

Dans les deux cas, nous avons vérifié en microscopie confocale la présence de la fracture conique. Cependant, cette vérification étant destructive à cause de la présence de liquide d'indice, les indentations testées au flux n'ont été observées qu'en microscopie optique mode Nomarski.

Le cas de la photo (f) est illustré par les photos 1a et 1b de la figure 5-18 et les cas des photos (g) et (h) sont illustrés par les photos 1a et 2b de la figure 5-18.

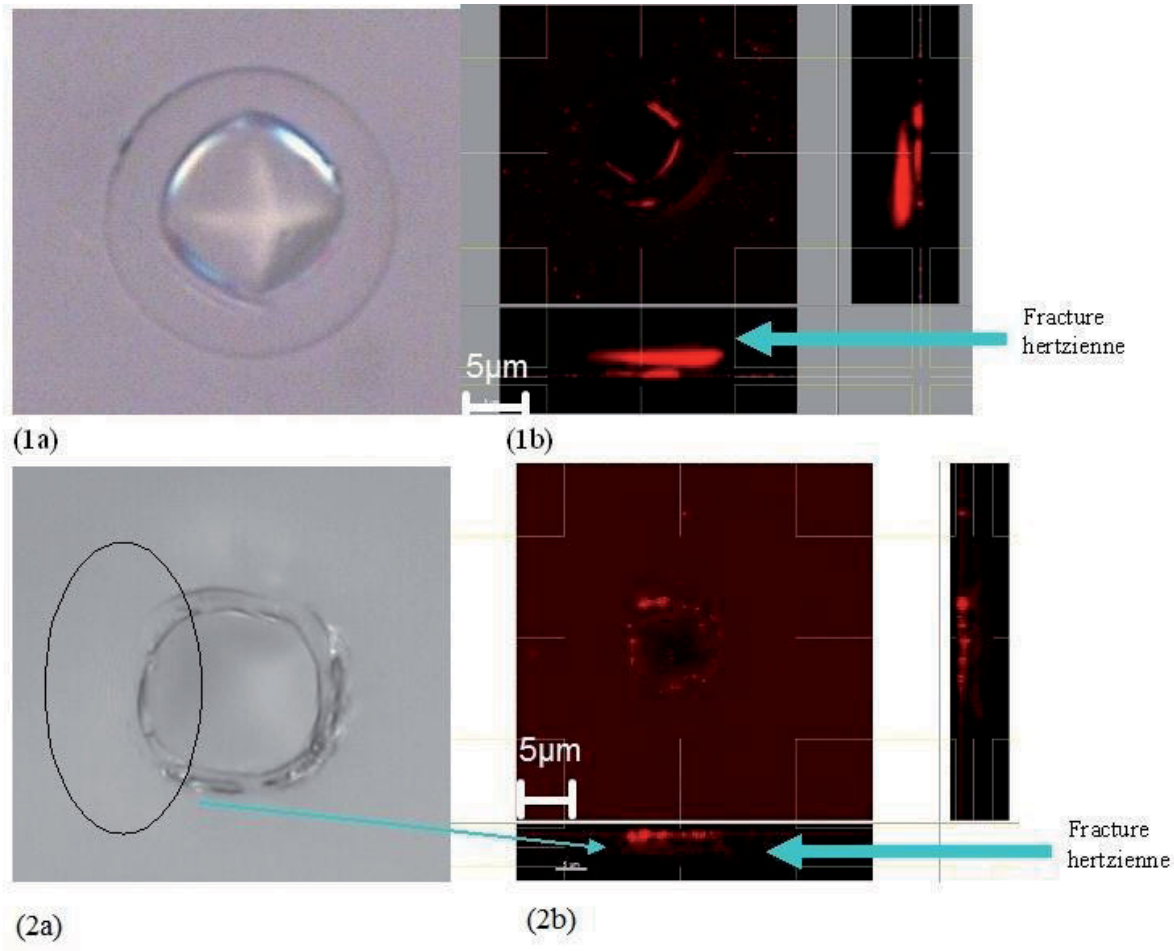


Figure 5-18: Comparaison des images au microscope Nomarski (1 a et 2a) et des images de microscopie confocale (1b et 2b) dans le cas des indentations avec fractures hertziennes

Contrairement à ce que décrit la bibliographie pour des indenteurs millimétriques, la silice à un comportement plastique dans le cas d'indenteurs micrométriques. La silice se densifie sous l'action de l'indenteur. Ceci n'est pas en accord avec la théorie du contact élastique de Hertz et demande un traitement particulier. Pour le moment, ce phénomène est très mal modélisé. Bercegol[116] a initié cette étude de notre cas particulier. Il montre qu'il existe une densité d'énergie seuil et une dimension de contact minimale permettant l'amorçage de la fracture conique. Ils dépendent du facteur d'intensité des contraintes maximal lorsque la silice est densifiée. De plus, il met en évidence l'importance de la durée de la contrainte. En effet, plus elle est courte, moins la fissure a de temps de se propager et doit donc rencontrer des K_I élevés pour se propager.

De plus, la présence de fractures radiales et d'écailles (fractures latérales) est notable sur nos indentations. En suivant précisément le cycle de chargement et de déchargement d'une indentation sphérique pour un indenteur de taille inférieur à 1 mm, Swain[117] a établi un schéma de la formation de fissure. Il décrit la formation de fissures radiales pendant la phase de déchargement à proximité de la zone de contact. De plus, à la fin du déchargement, un réseau de fissures latérales se développe, ces dernières sont responsables de la formation d'écailles.

Par ailleurs, Griffith[118] avait expliqué la fracturation des verres par la présence de microfissures critique qui vont subir des contraintes exaltées par rapport au reste du matériau. Bercegol[116] étudie le cas de différentes fissures initiales, en surface ou enfouies. Il montre que si une fissure est enfouie, elle s'ouvre en surface. Puis, que la fissure soit initialement ouverte ou se soit ouverte, elle se propage en cercle autour de l'indenteur, ensuite elle se propage dans le matériau suivant une trajectoire admise par la majorité des auteurs.

Suite à cette étude, nous avons constaté que la probabilité de fracturation était plus importante avec la pointe de 10 µm qu'avec celle de 20 µm. Etant donné que notre machine est limitée à une charge de 1,3 N, pour éviter d'indenter dans les limites de fonctionnement de l'appareil et pour assurer une probabilité de réussite maximale, nous avons choisi de réaliser des indentations avec la pointe de 10 µm.

- ***Résultats des tests de tenue au flux laser***

Comme pour les études précédentes, trois types d'échantillons ont été comparés : deux échantillons servant de référence à savoir un échantillon propre et un autre étuvé et un échantillon contaminé.

[116] H. Bercegol, "Endommagement laser nanoseconde en surface de la silice vitreuse", HDR Sciences des matériaux, Université Bordeaux 1, 2009
[117] :M. V Swain, J. T Hagan, "Indentation plasticity and ensuing fracture of glass", Journal of physics D: Applied Physics, vol. 9, p. 2201, 1976
[118] B. R. Lawn, "Fracture of brittle solids" – 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, U. K. , 1993

Pour obtenir une statistique suffisante, un grand nombre d'indentations a été fait. En effet, sur chaque échantillon, 14 sites ont été réalisés, chaque site correspond à une matrice carrée de 6 x 6 soit 36 indentations comme le montre la figure 5-19. La distance entre les matrices est de 3 mm et la distance entre les indentations d'une matrice est de 100 µm.

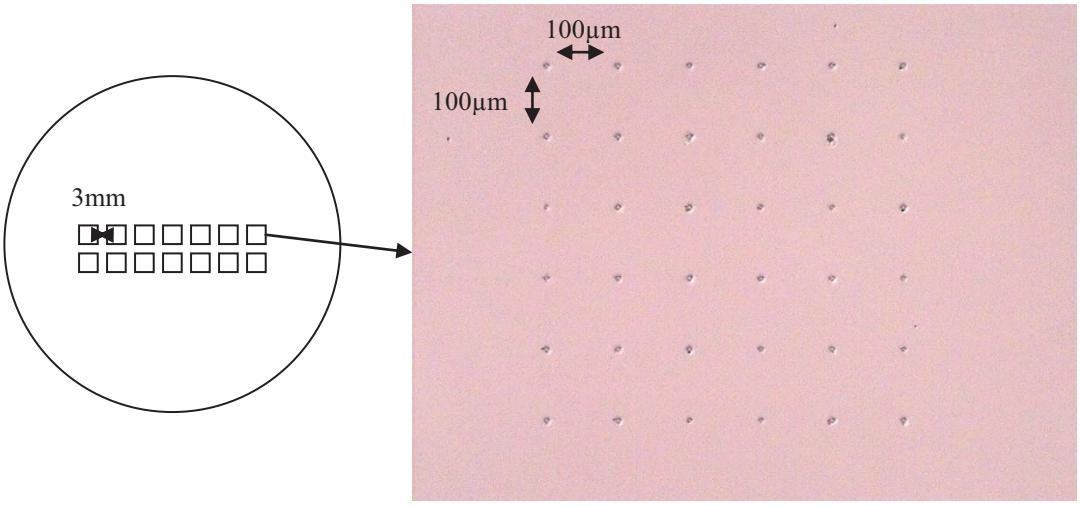


Figure 5-19: Schéma des indentations sphériques sur un échantillon de silice - photo d'une matrice d'indentations

Apres réalisation, les indentations sont observées. Cette observation se fait au microscope Nomarski Reichert. Puis à chaque étape, l'évolution des indentations est suivie. L'étape de contamination consiste à faire dégazer du polypropylène PPDWST suivant la procédure décrite au chapitre 3.2. Ce type de contamination est plus simple à mettre en œuvre que l'exposition des échantillons dans l'environnement de la chaine laser. Après avoir été étuvé ou contaminé, les échantillons sont réobservés au Nomarski. Ensuite, ils sont irradiés en monocoup et observés de nouveau au Nomarski. Enfin, les données sont dépouillées. Le protocole expérimental est décrit sur la figure 5-20.

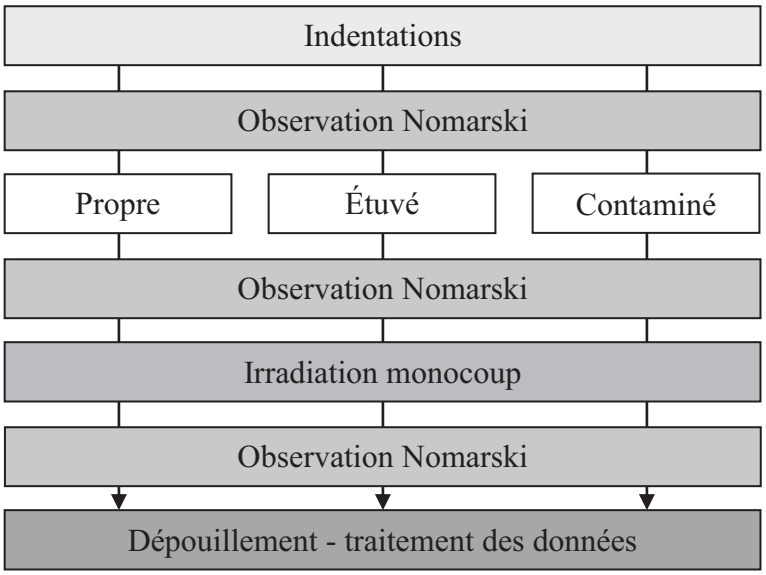


Figure 5-20: Protocole expérimental

L'objectif de la première observation est d'identifier les indentations hertziennes ainsi que les autres types d'indentations existantes. Ces observations qui avaient été au préalable couplées à des observations au microscope confocal, permettent d'associer à une photo au microscope, une visualisation en trois dimensions de l'empreinte. L'observation au microscope permet de mettre en évidence des empreintes plastiques sans fractures et des empreintes fracturées comme lors de l'étude préliminaire. Les empreintes fracturées sont reclassées suivant la présence de fractures hertziennes, radiales ou d'écailles

La figure 5-21 donne la répartition des différents types d'empreintes identifiées pour les trois types d'échantillons présentés dans cette étude.

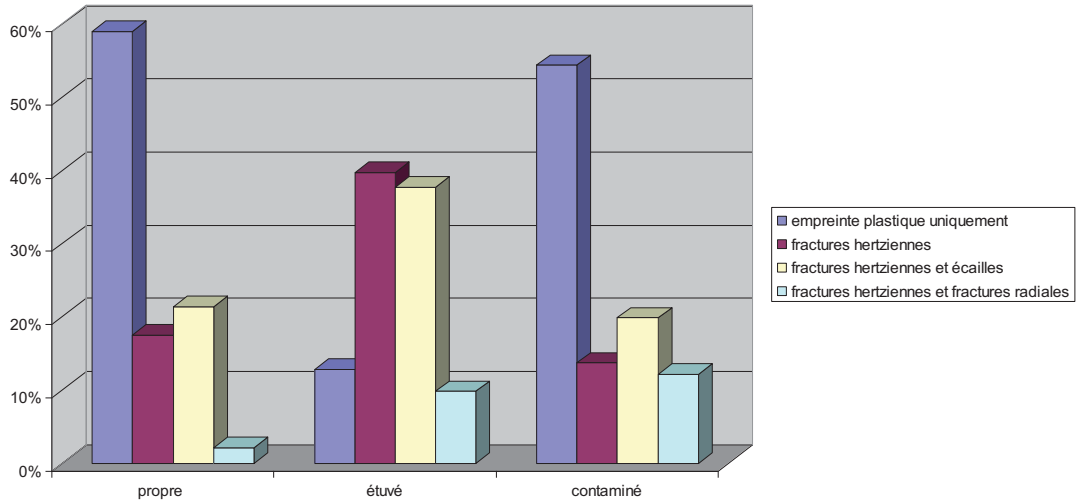


Figure 5-21: Comparaison des différents types d'empreintes pour les échantillons propre, étuvé et contaminé

Il existe une forte dispersion des données. Bien que les indentations se soient déroulées dans des conditions similaires, les échantillons ne semblent pas réagir de la même façon.

Nous avons répété l'expérience sur l'échantillon propre de référence afin de donner plus de crédit à nos résultats de tenue au flux (propre 2). L'objectif étant de vérifier qu'il n'y a pas trop de dispersion entre deux échantillons de même type (à savoir deux échantillons propres dans notre cas) et qu'ils donnent les mêmes résultats. Nous voulons nous assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'indenteur au cours du temps. C'est la raison pour laquelle ils ont été indentés en premier (propre 1) et en dernier (propre 2).

La comparaison de la répartition des différents types est donnée sur la figure 5-22, et montre des différences entre les deux échantillons propres. Il s'agit dès lors de vérifier que ces deux échantillons propres donnent les mêmes résultats de tenue au flux laser.

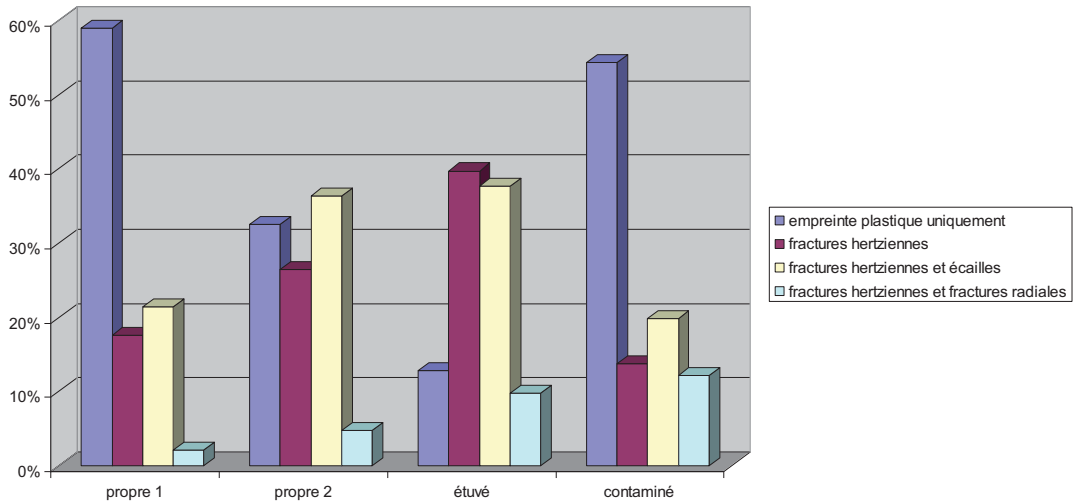


Figure 5-22: Comparaison des différents types d'empreintes pour les échantillons propres, étuvé et contaminé

L'observation Nomarski qui se fait après la préparation des échantillons, a pour but de mesurer l'évolution des indentations après stockage, étuvage ou contamination. Dans la majorité des cas, il n'y a eu aucune évolution des indentations, que les échantillons aient été stockés simplement, étuvés ou contaminés. Dans quelques cas, nous avons vu apparaître des fractures radiales (a) ou des écailles (b) comme l'illustre la figure 5-23.

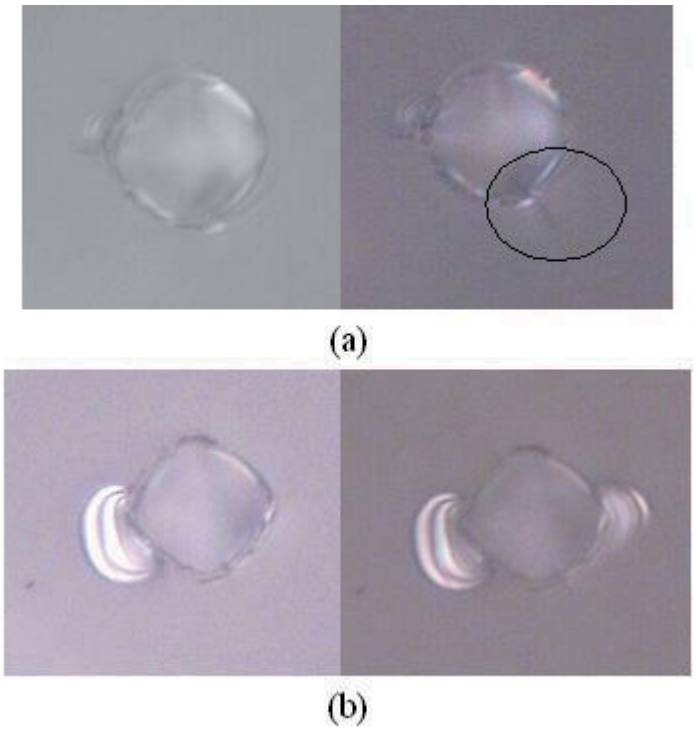


Figure 5-23: Exemple d'évolution des indentations après préparation des échantillons (étuvage ou contamination)

Des tirs laser en monocoup ont ensuite été effectués sur le banc de tenue au flux LUTIN. Les indentations étaient situées sur la face arrière. Chaque matrice d'indentations a été

irradiée par un tir laser. Les fluences de consigne étaient comprises entre 18 J/cm² et 24 J/cm². L'enregistrement du profil spatial et de l'énergie de chaque tir permet de connaître la répartition de fluence vue par la matrice. De plus, le dépointé du faisceau laser sur la matrice est mesuré afin de positionner exactement le maximum du faisceau sur la matrice. La répartition spatiale étant gaussienne de diamètre 600 µm à 1/e, les sites de chaque matrice ont vu des fluences comprises entre 0 J/cm² et le maximum de fluence. La figure 5-24 illustre ces explications.

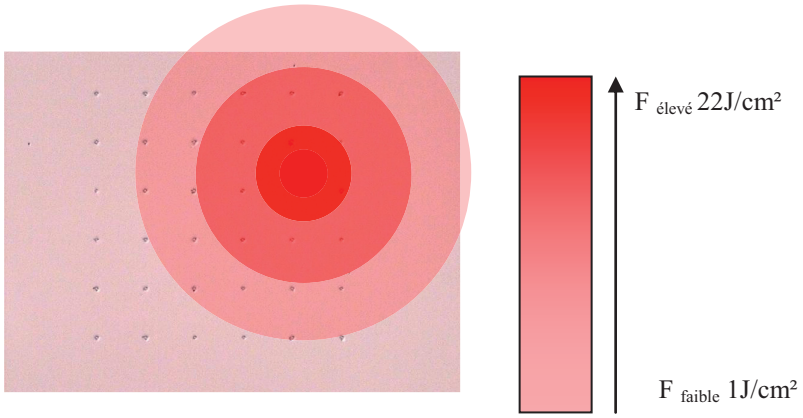


Figure 5-24: Irradiation laser sur une matrice d'indentations

L'observation après irradiation laser permet de voir l'évolution de chaque site. Différents évènements représentés sur la figure 5-25 sont alors observés. Dans certains cas, l'apparition ou la propagation d'une écaille ou d'une fracture radiale (b et d) sont observés. Dans d'autres cas, le nettoyage de l'écaille (c) est visible. Enfin, des dommages (a) apparaissent pour d'autres sites indentés.

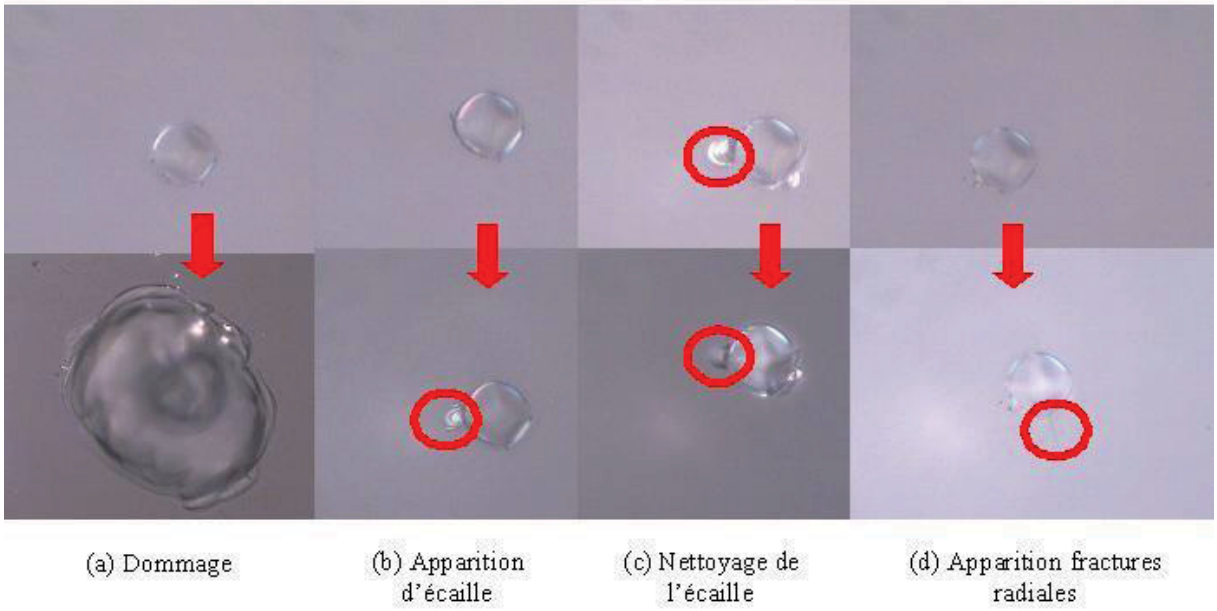


Figure 5-25: Evènements possibles suite à l'irradiation laser –(a) dommage - (b) apparition d'écaille - (c)nettoyage de l'écaille – (d) apparition de fractures radiales

Le dépouillement consiste à constituer une base de données pour laquelle l'évolution de chaque site est notée ainsi que la fluence à laquelle il a été irradié. L'ensemble des données collectées permet de tracer la probabilité d'apparition de chacun des évènements décrits ci-dessous en fonction de la fluence vue et du type initial de site. Pour éviter une forte dispersion des résultats liés au faible nombre de sites dans certaines classes de fluence, la probabilité affectée à une fluence donnée F a été calculée sur un ensemble de site ayant vu F ou F ±1J/cm². Des exemples de probabilité d'apparition d'évènements autres que l'endommagement tels que l'apparition d'écailles ou de fractures radiales, sont présentés de la figure 5-26 à la figure 5-28.

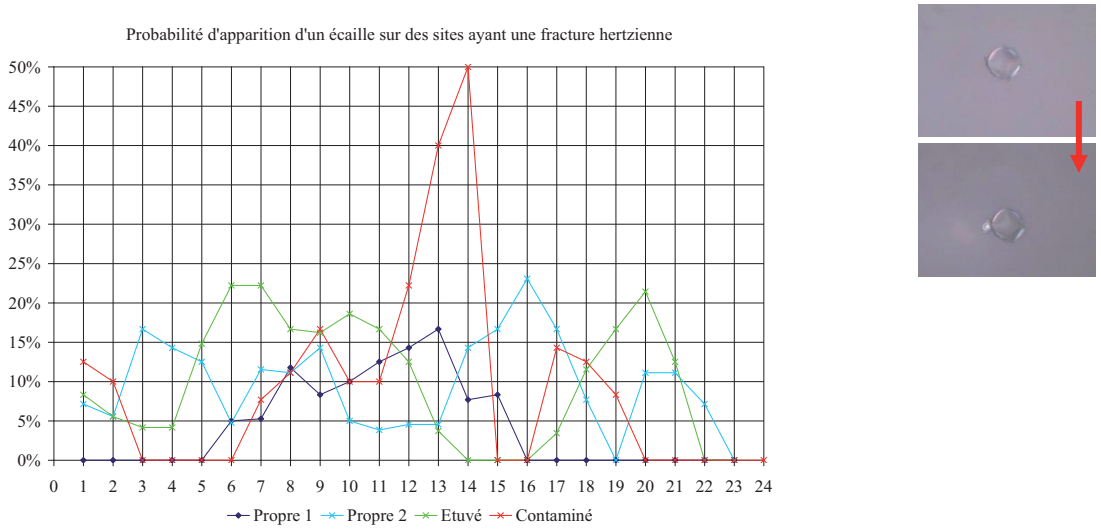


Figure 5-26: Probabilité d'apparition d'une écaille sur des sites ayant une fracture hertzienne

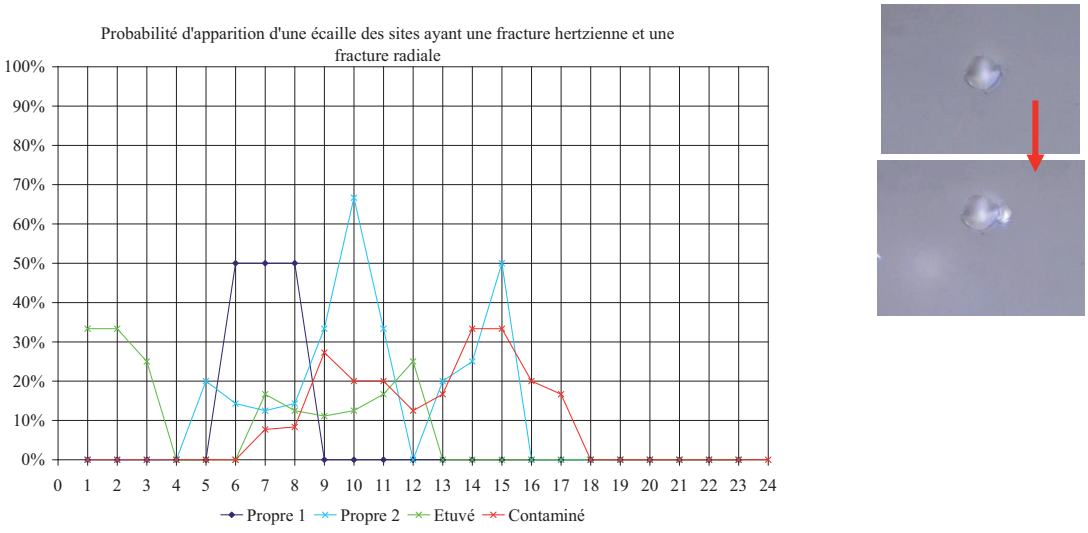


Figure 5-27: Probabilité d'apparition d'une écaille sur des sites ayant une fracture hertzienne et une fracture radiale

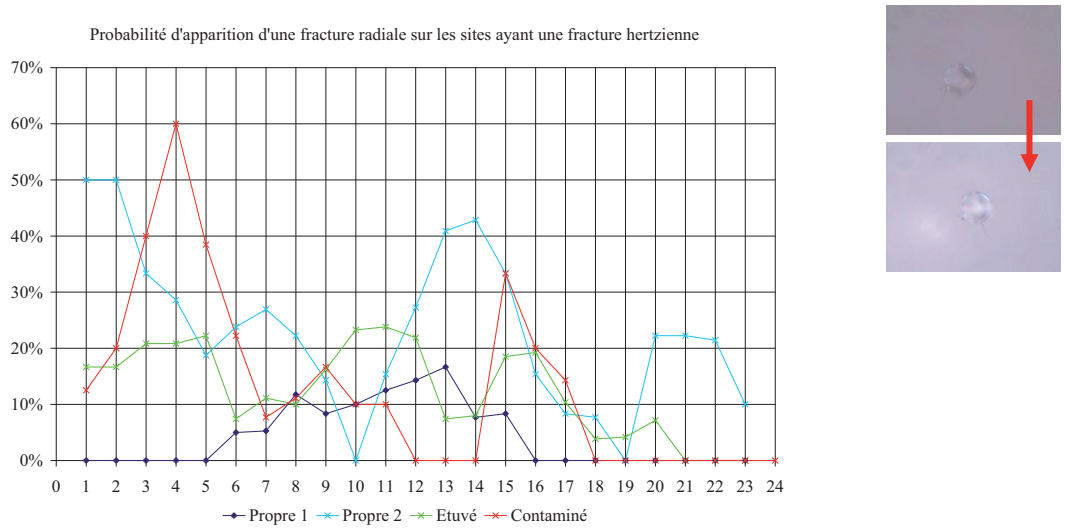


Figure 5-28: Probabilité d'apparition d'une fracture radiale sur des sites ayant une fracture hertzienne

Pour ces évènements, il n'a pas été observé de corrélation avec le niveau de fluence vue par les sites. D'ailleurs tous ces évènements avaient déjà été observés avant les irradiations laser. Il s'agit d'une évolution naturelle des sites indentés. Dans certains cas, une chute de ces évènements pour les fluences élevées mais il s'agit d'un effet de transfert lié au fait que ces évènements sont remplacés par l'évènement endommagement laser qui comme nous le verrons par la suite augmente avec la fluence.

Aucune empreinte plastique avec ou sans fractures radiales ou écailles ne s'est endommagée.

La figure 5-29 et la figure 5-30 présentent respectivement la probabilité d'endommagement de tous les sites ayant une fracture hertzienne et la probabilité d'endommagement des sites ayant uniquement une fracture hertzienne c'est-à-dire n'ayant ni écailles, ni fractures radiales.

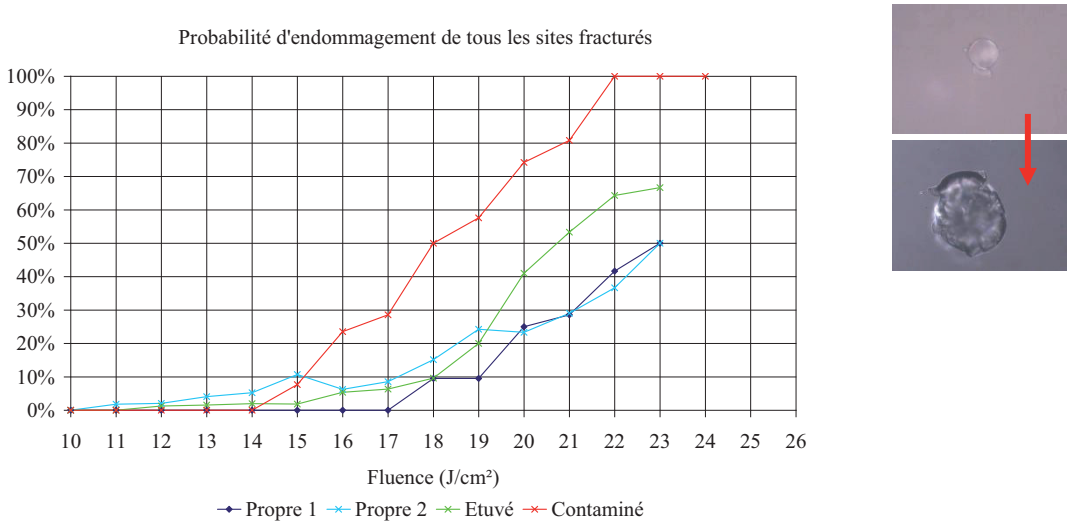


Figure 5-29: Probabilité d'endommagement des sites fracturés

L'échantillon propre 2 présente quelques différences dans la gamme de [10 J/cm² - 16 J/cm²]. Nous avons soupçonné que cela pouvait être lié au fait qu'il avait été manipulé un peu plus que le propre 1. Toutefois, comme son comportement suit celui du propre 1 à fluence supérieure à 17 J/cm², ce résultat nous a paru satisfaisant.

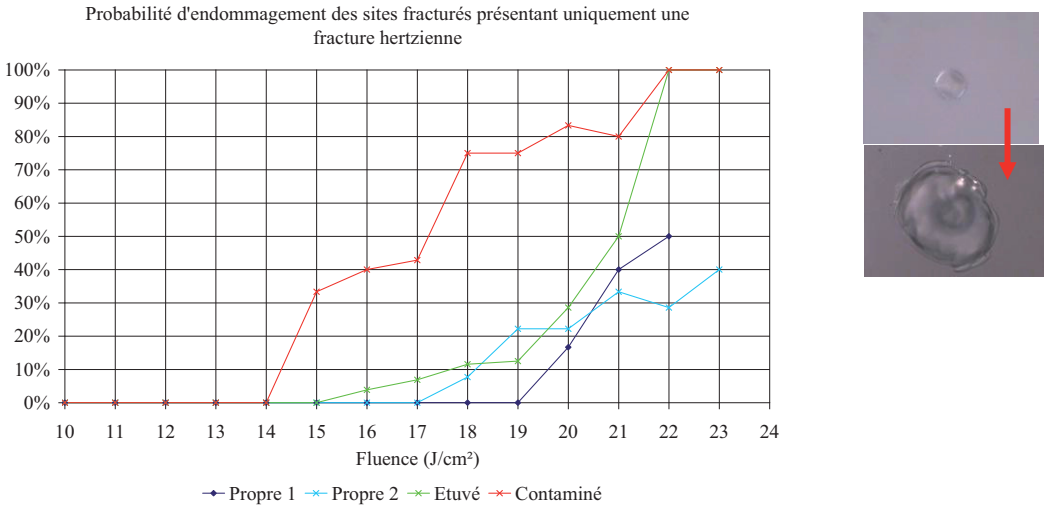


Figure 5-30: Probabilité d'endommagement des sites fracturés ne présentant ni écailles, ni fractures radiales

Plusieurs remarques et constatations peuvent être faites sur la base des deux figures précédentes:

- Les fissures hertziennes sont des sites d'amorçage de l'endommagement laser
- La probabilité d'endommagement augmente avec la fluence
- Les deux échantillons propres ont des comportements très proches. Le décalage de 2 J/cm² est faible devant le décalage entre échantillons de référence et contaminé. Ceci confirme la validité des tests de tenue au flux laser et valide qu'il n'y a pas dérive de l'indenteur
- L'échantillon étuvé se comporte comme les échantillons propres
- Pour les fluences très élevées, supérieures à 24 J/cm², il n'y a plus de différences entre les sites. Ils s'endommagent à 100% quelque que soit leur type au départ
- La probabilité d'endommagement augmente de façon significative à partir de 14 J/cm² sur l'échantillon contaminé et à partir de 17 J/cm² sur les autres échantillons de référence. Des valeurs identiques de fluence de coupure avaient été mesurées sur les courbes de densité de dommages en fonction de la fluence. La contamination accentue donc le processus d'endommagement classique sur les fissures hertziennes en abaissant la fluence de coupure.

En conclusion, le chapitre 5.1 montre que dans les configurations étudiées, l'impact de la contamination sur la tenue au flux laser est lié à une interaction avec les défauts précurseurs de l'endommagement laser. Ce chapitre confirme que la contamination par dégazage de

polypropylène PPDWST exalte le processus d'endommagement classique sur les fissures hertziennes. Etudions alors quelles peuvent être ces mécanismes.

5.2.2 Hypothèses de mécanismes d'endommagement laser en présence de SSD

Dans cette section, nous discutons théoriquement le rôle que peut jouer la contamination dans le scénario d'endommagement laser de la silice à 3ω. Nous étudions comment elle peut intervenir à différents stades du processus d'endommagement laser.

Une meilleure connaissance récente de la surface de la silice nous a conduits à envisager différents mécanismes. L'étude menée au chapitre 5.2.1 fait état de l'existence de possibles fissures critiques surfaciques ouvertes. En effet, pour de nombreux auteurs l'apparition des fractures hertziennes est expliquée par la présence de fissures critiques subissant des contraintes. H. Bercegol[116] montre que le démarrage de fractures hertziennes dans nos conditions expérimentales et les trajectoires de ces dernières sont compatibles avec l'existence de fissures ouvertes. Par ailleurs, pour les échantillons pour lesquels nous avons volontairement réalisé des indentations, les fractures sont ouvertes. Afin d'expliquer la dégradation de la tenue au flux laser sur les substrats contaminés, des hypothèses basées sur le processus d'endommagement laser en présence de micro-fractures sont évoquées. Le postulat de départ considère que la contamination s'est introduite dans les fractures débouchantes.

Par ailleurs, Palmier[1] a étudié l'influence de la pollution particulaire dans le processus d'endommagement des composants optiques sous un rayonnement laser intense. Les particules analysées sont de taille supérieure ou égale à 3 µm. Dans la zone du SCF qui nous intéresse plus spécialement, ces travaux montrent que la pollution est composée de particules organiques, minérales, métalliques et d'éclats de silice. Après irradiation, le processus majoritaire est l'élimination de ces particules. Nous avons reconsidéré ces résultats :

- Premièrement, nous nous sommes intéressés aux particules piégées par la couche de contamination qui ont été mise en évidence par les analyses AFM ; leurs dimensions sont de l'ordre de 1 à 2 µm voire moins.
- En outre, la contamination se faisant par dégazage de polypropylène, nous avons considéré le cas le plus probable de particules diélectriques de polypropylène.
- De plus, notre point de vue diffère de celui de Palmier puisque notre analyse est menée en relatif, sur les courbes de densité de dommages en fonction de la fluence d'échantillons propres par rapport à des échantillons contaminés.
- Enfin, nous étudions le rôle de ces particules dans le processus d'endommagement laser en présence de micro-fractures

Une explication plus détaillée est donnée dans la suite du document.

➢ ***Présence de polluant dans les fractures***

Nous étudions dans ce paragraphe comment la présence de contaminant dans les fractures peut modifier le mécanisme d'endommagement lié à la présence de micro-fractures. La première étape consiste donc à vérifier qu'il est possible que des espèces organiques s'introduisent dans les fractures sous-surfaciques ouvertes. Afin de vérifier qu'un produit organique liquide peut imprégner les fractures, nous avons indenté volontairement dans un produit organique fluorescent, le lucifer yellow. Le produit se trouve sur la surface de l'optique pendant les indentations. Une imagerie de fluorescence en microscopie confocale correspondant à la photo de la figure 5-31 nous permet de visualiser la fracture hertzienne.

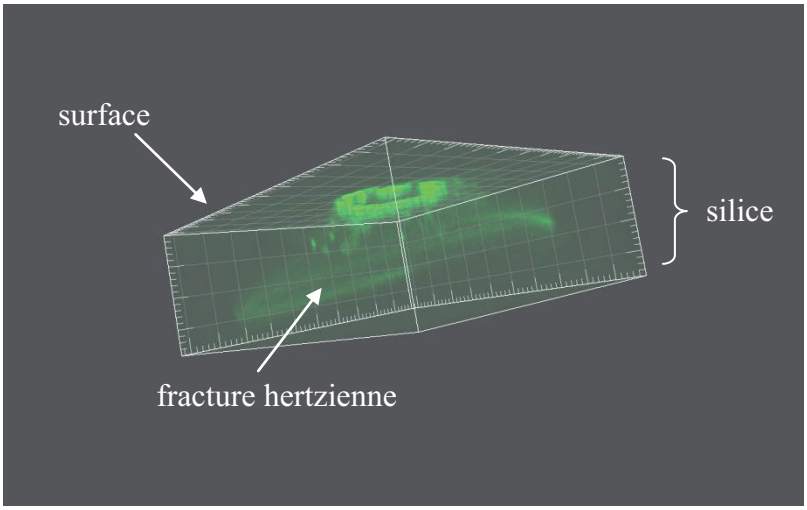


Figure 5-31: Image confocale en fluorescence d'une indentation avec fracture hertzienne

Le spectre expérimental mesuré à l'intérieur de la fracture est celui du lucifer yellow. Les indentations réalisées sans lucifer yellow ne fluorescent pas suffisamment pour être détectées avec ce dispositif dans nos conditions de mesure. Vue l'intensité de la fluorescence, nous pouvons affirmer qu'il est caractéristique du lucifer yellow dans la fissure et non pas de la fracture seule.

La photo de la figure 5-32 montre des vues de haut et en coupe d'une même indentation avec fracture hertzienne en imagerie de réflexion (en rouge) et de fluorescence (en vert). Seul le commencement de la fracture hertzienne est visible en réflexion.

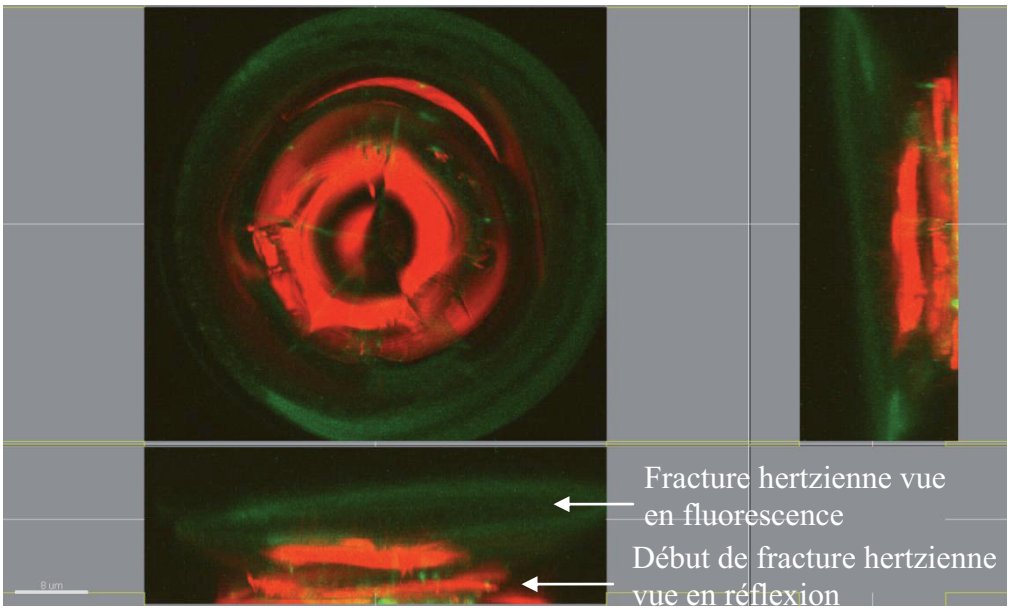


Figure 5-32: Superposition des images confocale en réflexion (rouge) et en fluorescence (vert) d'une indentation avec fracture hertzienne

Le schéma de la figure 5-33 représente les étapes (carrés bleus) du scénario d'endommagement laser lié à la présence de micro-fractures[19]. Au moment de l'écriture de ce manuscrit, ce mécanisme potentiel est en cours de confrontation avec des données expérimentales. Le schéma décrit également comment la contamination peut modifier les différentes étapes de ce processus (carrés rouges). En effet, la création d'un dommage est liée à une zone d'absorption forte très localisée. Nous savons d'ores et déjà que les parois des fractures sous-surfaciques peuvent être le siège d'états quantiques de surface. Il s'agit d'électrons localisés au voisinage de la surface et dont l'énergie est située dans la bande interdite du matériau ce qui rend possibles des transitions électroniques à un seul photon vers la bande de conduction. Cependant, la présence d'un liquide à l'intérieur de la fracture peut permettre une absorption à un ou plusieurs photons, qui peut faciliter le déclenchement du processus d'endommagement (cf. partie 1.3.2). Il est également possible de modifier le nombre et le type d'états quantiques, et de même favoriser l'endommagement laser. Ceci conduit à la création d'un plasma électronique qui va modifier les indices des milieux environnants. Il est admis qu'en fonction de la largeur de la fracture, de son inclinaison et de la polarisation de l'onde, les modifications d'indice peuvent induire des surintensités importantes de l'onde laser. Cette succession d'effets provoquerait un chauffage local de la silice jusqu'à la température de vaporisation. Dans ce cas, l'onde laser incidente est alors totalement absorbée ou réfléchie et l'énergie déposée se traduit par l'apparition de champs de pression de l'ordre du GPa qui compriment la silice et étendent les fractures. Enfin, la présence de liquide à l'intérieur de la fracture peut induire une surpression plus importante et faciliter l'extension des fractures. Les couplages que nous avons suggérés sont donc :

- L'augmentation de l'absorption dans la fracture grâce un processus d'absorption multiphotonique de la matière organique ou à la modification du nombre et du type d'états quantiques
- La modification de la pression à l'intérieur de la fracture

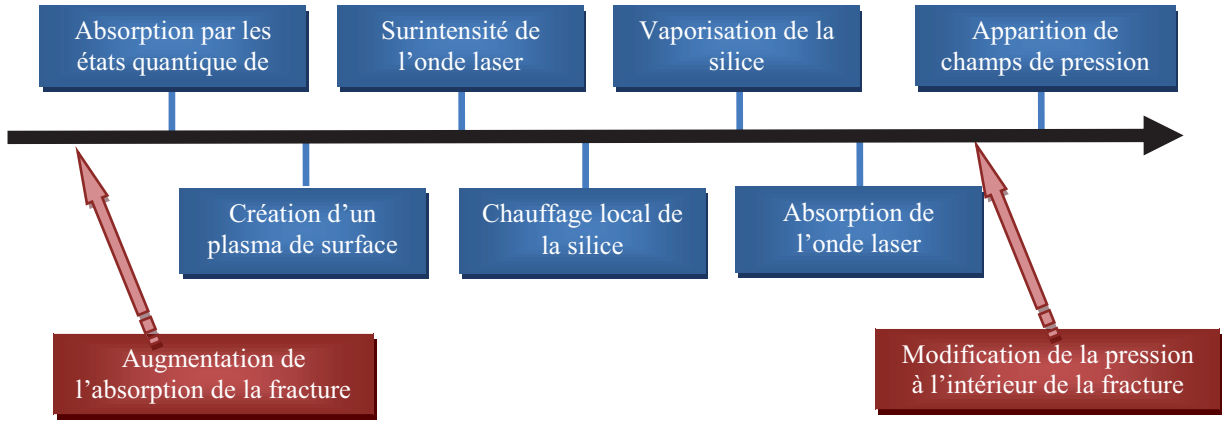


Figure 5-33: Schéma du scénario d'endommagement laser en présence de contamination

Pour chacun des couplages que nous avons proposés, des expériences complémentaires sont nécessaires pour les confirmer. Nous n'avons pas pu les réaliser à cause d'une panne de notre machine « nano scratch testeur » permettant de faire des indentations. Nous proposons l'utilisation de différents composés organiques pour faire varier l'indice de réfraction et la valeur de l'absorption dans les fractures. En outre, en réalisant des fractures non-débouchantes, il serait intéressant de comparer les comportements sous flux laser de fractures ouvertes ou fermées.

➢ ***Surintensités liées à la présence de défauts surfaciques***

Des particules micrométriques et sub-micrométriques piégées dans le film liquide ont été observées en imagerie AFM. Elles apparaissent entourées en noir sur la figure 5-34. Cet agglomérat crée des défauts géométriques en surface. Ces remarques nous ont conduits à étudier l'impact sur l'intensité laser de la présence d'objets en surface.

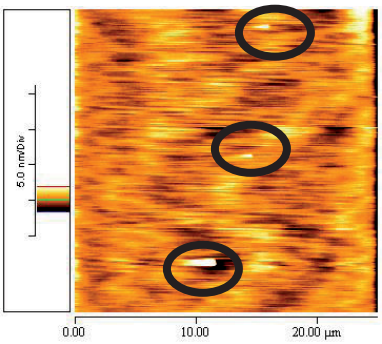


Figure 5-34: Particules piégées dans le film de contamination organique (imagerie AFM) – les particules sont entourées en noir

Compte tenu des dimensions moyennes des particules et de l'importante distribution de tailles, une dimension caractéristique de 0,5 µm a été choisie arbitrairement. De même, trois morphologies ont été étudiées : les formes triangulaire, hémisphérique et parabolique.

Ces trois formes particulières ont été choisies car nous avons considéré qu'il est possible qu'un ménisque se forme à l'interface particule-substrat, lié à la condensation de la couche de contamination. En effet, nous avions déjà souligné l'existence de traînées importantes à proximité des particules pour les mesures AFM de lames contaminées.

Pour résoudre ce problème, nous avons donc utilisé un code numérique qui résout les équations de Maxwell résolues en temps sur la base d'un schéma de Yee. Il suit l'évolution du profil temporel de l'onde en fonction de la distance de propagation. Le calcul est mené suffisamment longtemps pour que l'onde ait le temps de faire un aller-retour pendant le temps de calcul. La méthode de résolution pratiquée est un schéma aux différences finies et le maillage utilisé est régulier. Les paramètres d'entrée sont les indices des milieux traversés. Nous considérons une onde plane progressive monochromatique. La propagation se fait suivant la direction z. Le schéma de l'étude est donné sur la figure 5-35. Les conditions aux limites du domaine de calcul sont absorbantes sur les faces d'entrée (en $z=z_1$) et de sortie (en $z= z_2$), et périodiques sur les faces latérales. Le défaut est situé à la position z=5 µm, pour $0<z<5$ µm, le milieu est la silice, et pour $z>5$ µm, le milieu est le vide. Il s'agit donc d'une configuration face arrière.

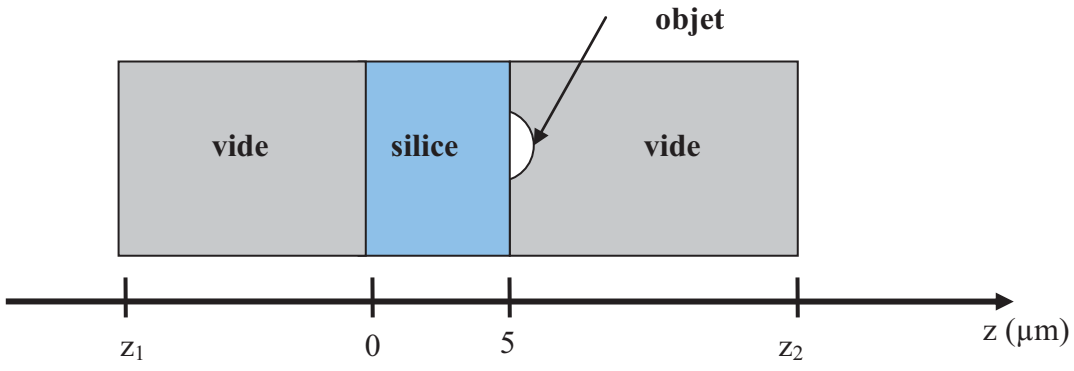


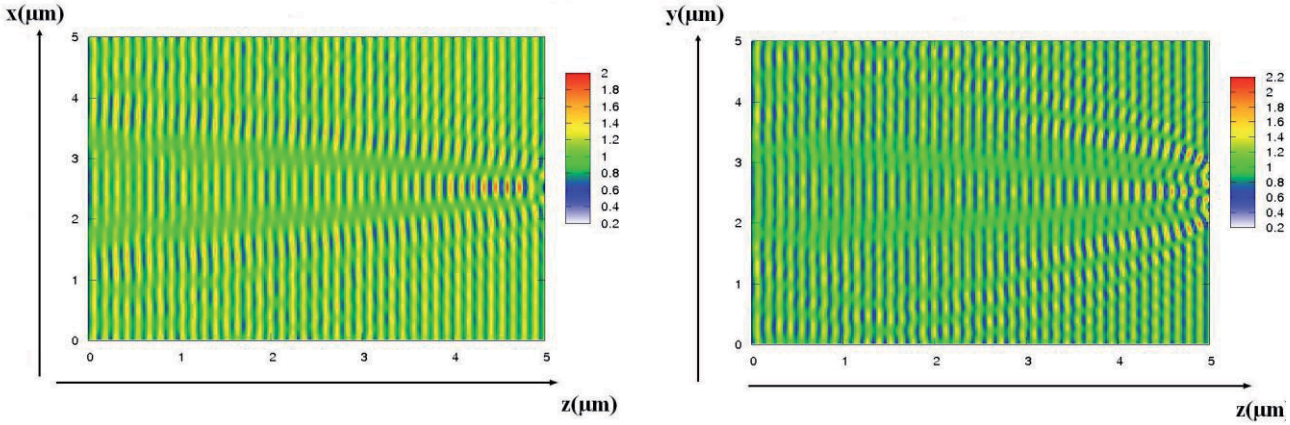
Figure 5-35: Schéma du calcul numérique

Trois morphologies de défauts ont été étudiées, les formes triangulaire, parabolique et hémisphérique pour des défauts de 0,5 µm de zone de contact avec la surface de silice.

Le bilan est dressé ci-dessous :

- Le modèle montre des résultats similaires pour les matériaux diélectriques susceptibles d'être présents (peu de dépendance avec l'indice). Une valeur typique de n = 1,48 (correspondant au polypropylène) a été prise.
- Les calculs montrent que la forme triangulaire n'induit pas de modification notable du flux d'énergie incident.
- La figure 5-36 représente le flux d'énergie dans le cas d'un défaut de forme hémisphérique pour un flux d'énergie entrant égal à l'unité, suivant les axes xz et

yz. Des surintensités maximales d'un facteur 2 sont calculées. Elles se situent à quelques micromètres sous la surface. Les surintensités induites par les interférences entre l'onde incidente et l'onde réfléchie sont de 1,4.



(a) (b)

Figure 5-36: Flux d'énergie dans le cas d'un défaut hémisphérique suivant les axes xz (a) et yz (b) L'échelle de couleur correspond au facteur de surintensité – La graduation sur les axes x, y et z est en micromètres

Ainsi, le rapport des surintensités entre une surface contaminée par un défaut sphérique de 0,5 µm de diamètre sur une surface classique sans défaut est de $\frac{2}{1,4} = 1,43$.

A titre d'exemple, les fluences réelles d'irradiation des défauts sous-surfaciques ont été recalculées avec ce facteur. Nous avons conscience des raccourcis fait par ce calcul, notamment la présence de ces objets judicieusement positionnés sur des fractures sous-surfaciques; il est présenté ici afin d'illustrer nos propos. Les résultats sont présentés sur la figure 5-37 pour le cas de la campagne n°4 (figure 3-30) de l'étude de tenue au flux laser du sous-chapitre 3.2.4. Nous constatons qu'elles se superposent de manière satisfaisante. Nous montrons ici que des surintensités modérées, liées à la présence de défauts de surface, peuvent être la cause du décalage de l'apparition des fortes densités de dommages mis en évidence dans le chapitre 3.2.4.

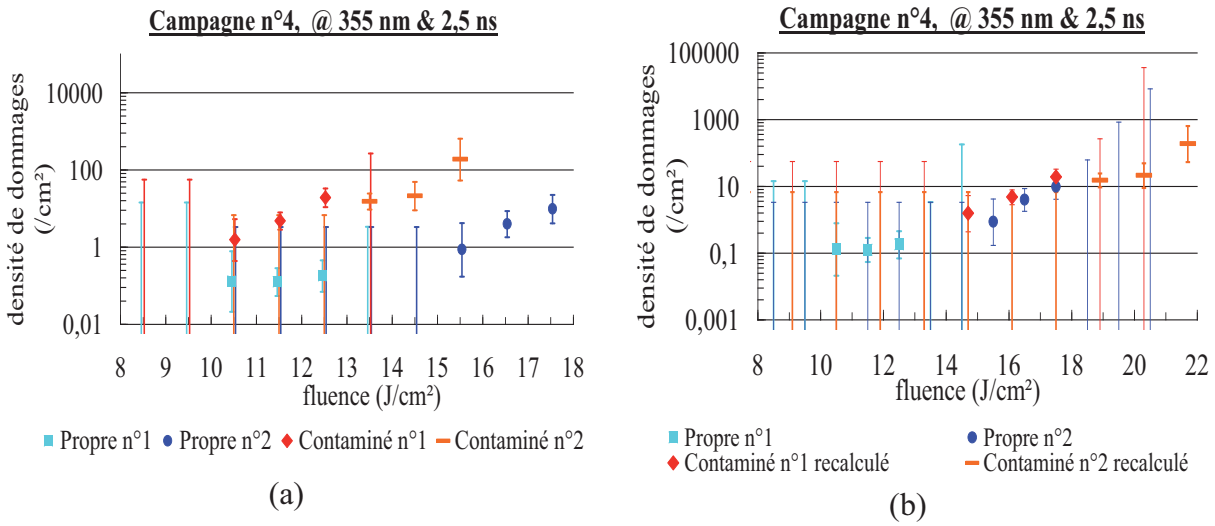


Figure 5-37: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut demi-sphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de la campagne n° 4 pour substrats non-traité du chapitre 3.2.4 - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles

De même, l'exemple du calcul des fluences réelles a été fait pour le cas de la campagne n°2 de l'étude sur la tenue au flux laser des substrats traités antireflet (figure 3-36). Ces résultats sont présentés sur la figure 5-38.

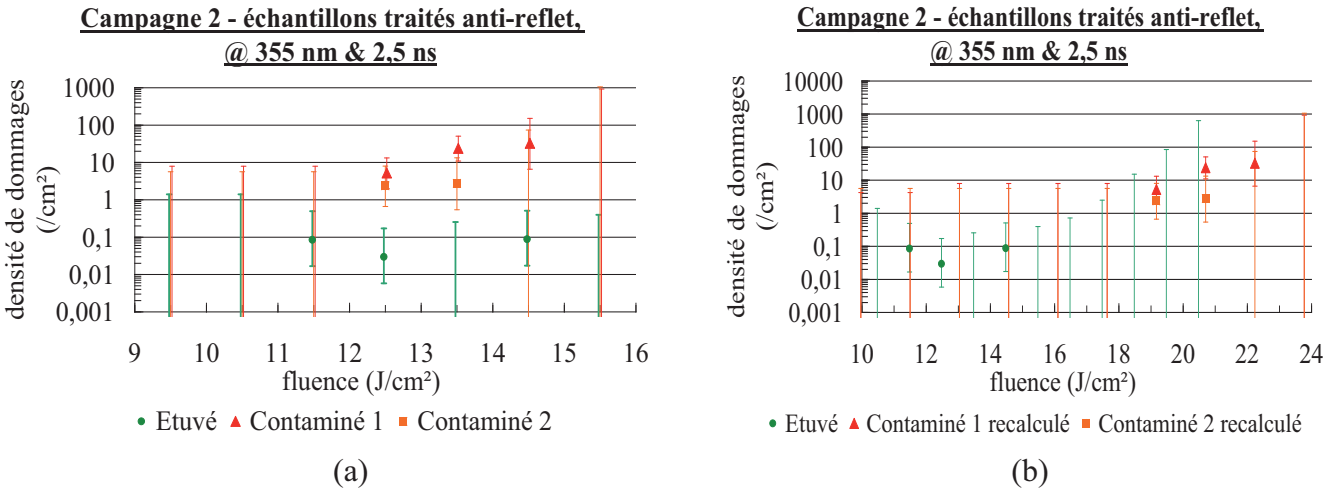


Figure 5-38: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut demi-sphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de la campagne n° 2 pour les substrats traités antireflet du chapitre 3.2.4 - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles

Nous pouvons constater que dans ces conditions, l'apparition des fortes densités de dommages sur les lames contaminées est décalée en fluence.

Enfin, les conclusions de l'étude de la présence de défauts hémisphériques ont été appliquées à l'étude sur les indentations. Les fluences ont été recalculées pour illustrer nos propos. En toute rigueur, ce mécanisme suppose la présence de particules positionnées sur les sites indentés. Ceci n'a pas été observé expérimentalement. Les résultats sont présentés sur la

figure 5-39. Dans ce cas, la fluence de coupure de la courbe correspondant aux indentations contaminées se rapproche de celles des indentations de référence.

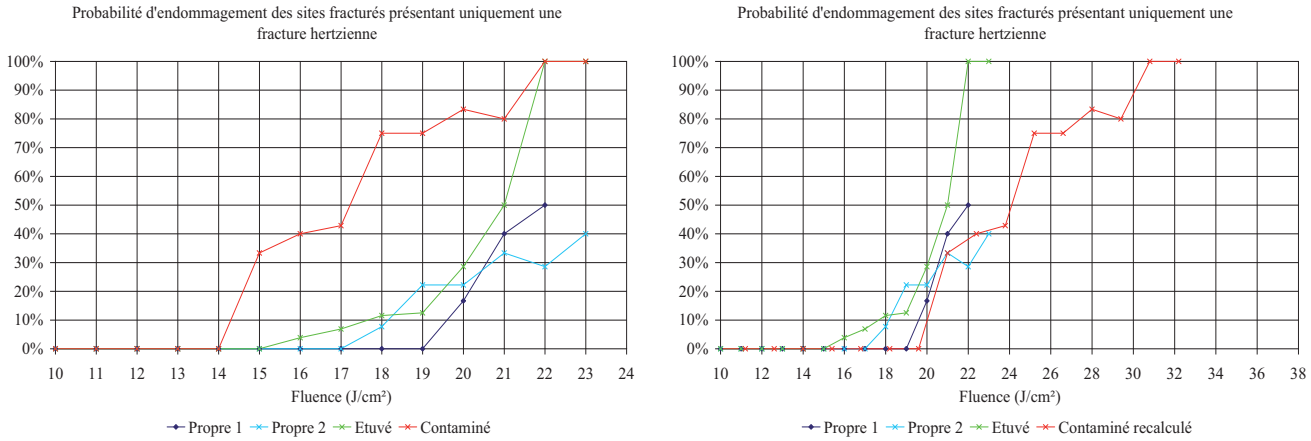
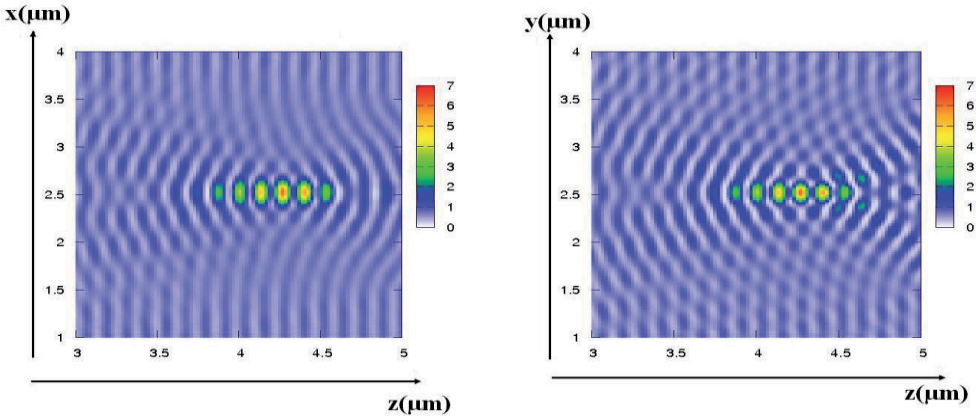


Figure 5-39: Application des résultats des calculs numériques dans le cas d'un défaut hémisphérique dans le cadre de l'étude de tenue au flux laser de fractures modèles contaminées ou non - (a) fluences d'irradiation et (b) fluences réelles

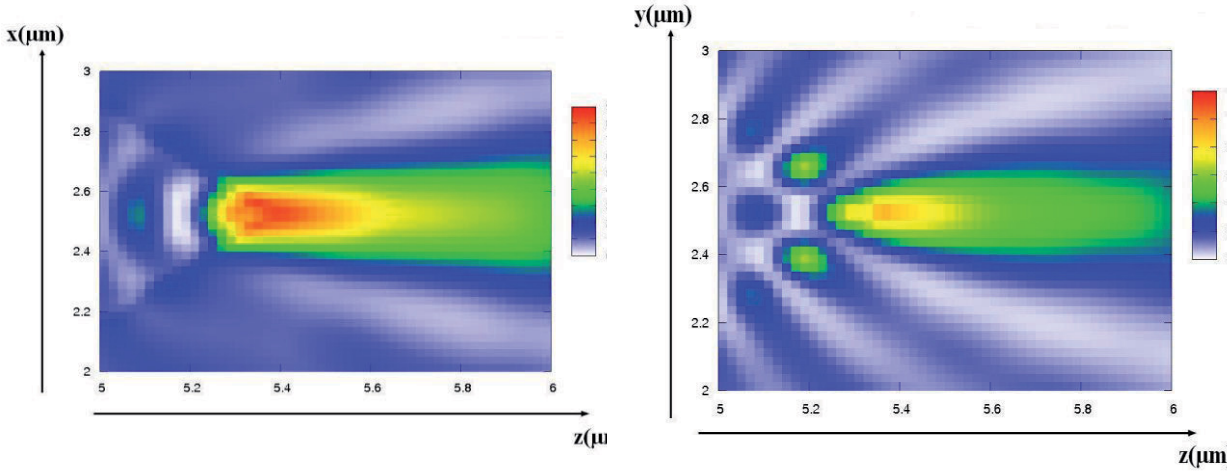
- La figure 5-40 étudie le cas d'un défaut parabolique. Un facteur de surintensité de 7 est calculé dans ce cas. Ceci induit que le rapport des surintensités entre une surface contaminée par un défaut parabolique de 0,5 µm de diamètre sur une surface classique sans défaut est de $\frac{7}{1,4} = 5$, ce qui correspond à un décalage de fluence de 10 à 50 J/cm². D'une part, la surintensité n'est pas suffisante pour permettre d'atteindre les conditions d'absorption de la silice en l'absence de défauts initiateurs sous-surfaciques. D'autre part, dans le cas d'un couplage avec les fractures sous-surfaciques, si une telle configuration était réelle, de fortes densités de dommages seraient atteintes à basse fluence et ce n'est pas le cas. Peut être qu'un défaut parabolique ne peut pas correspondre à un cas réel.



(a) (b)

Figure 5-40: Flux d'énergie dans le cas d'un défaut parabolique suivant les axes xz (a) et yz (b) L'échelle de couleur correspond au facteur de surintensité – La graduation sur les axes x, y et z est en microns

- Le calcul des surintensités dans l'air dans le cas d'un défaut demi-sphérique atteignent des facteurs 9 à 12. Elles ne sont toutefois pas suffisantes pour avoir claquage dans l'air et imaginer un scénario d'endommagement par la suite.



(a) (b)

Figure 5-41: Flux d'énergie dans l'air pour un défaut hémisphérique suivant les axes xz (a) et yz (b) L'échelle de couleur correspond au facteur de surintensité – La graduation sur les axes x, y et z est en microns

En conclusion, nous montrons, dans cette étude préliminaire, que les surintensités évaluées dans le cas de la présence de défauts surfaciques triangulaires, paraboliques ou hémisphériques ne sont pas suffisantes pour permettre d'atteindre les conditions de claquage de la silice en dehors de la présence de défauts initiateurs sous-surfaciques. En effet, les intensités atteintes au cours de nos irradiations sont comprises entre 2 et 8 GW/cm² et l'intensité doit être de l'ordre de 100 GW/cm² pour avoir une absorption de la silice sans défaut.

Cependant, bien que les surintensités ne se suffisent pas à elle-seule, cette étude suggère qu'un défaut de morphologie sphérique peut générer des surintensités suffisantes pour augmenter les fluences d'irradiation d'un facteur 1,4. Ces surintensités sont à quelques micromètres de profondeur dans la silice donc à une profondeur acceptable pour admettre qu'il y ait interaction avec les fractures sous-surfaciques dans le cas des échantillons de silice polis et dans celui des lames indentées. Ainsi, en considérant les fluences « réelles » d'irradiation dans le cas des substrats contaminés, nous avons pu mettre en évidence le bon accord entre les courbes de densité de dommages des échantillons propres et contaminés dans le cas de la silice nue et traitée antireflet. Ce résultat montre que ce mécanisme est à considérer. En effet, des données bibliographiques se rapprochent de notre cas d'étude. Un phénomène d'exaltation de l'intensité dénommé « nanojet photonique » a été mis en évidence par P. Ferrand[119]. Il montre que des microsphères de polystyrène créent des nanojets photoniques pour une longueur d'onde d'irradiation de 520 nm. Les coefficients d'exaltation de l'intensité de quelques unités à quelques dizaines dépendent de la taille de la sphère. Au cours de sa thèse, D. Grojo[120,121] propose une description théorique, basée sur des données expérimentales, des mécanismes d'enlèvement et de la réponse thermique et mécanique des matériaux lors de l'irradiation nanoseconde de particules sur des surfaces. Il montre que l'enlèvement résulte de la compétition entre différents mécanismes. Pour des fluences élevées, le mécanisme est l'ablation locale du substrat résultant de l'exaltation du champ proche optique localisé sous la particule. Ces deux références bibliographiques nous confortent dans la possibilité de ce mécanisme.

Cette étude préliminaire est également indicative de la sensibilité du facteur de surintensité à la forme des objets présents en surface. Les objets étudiés ont été choisis arbitrairement, à titre d'exemple. Il est clair qu'il existe une très grande variété de particules à la surface de nos échantillons. Une étude plus précise doit être faite pour évaluer la sensibilité à la dispersion de taille et de forme des objets.

Par ailleurs, il est important de remarquer que ce mécanisme sous-entend qu'à proximité des micro-fractures de type SSD capables de créer des dommages, se trouve potentiellement des défauts surfaciques. Afin d'apprécier cette considération, nous l'avons évalué avec un critère simple, la comparaison de la densité de dommages et de la densité de défauts. D'une part, dans les cas où nous avons clairement mis en évidence un effet de la contamination, la densité de dommage est de 20 dommages/cm² à 15 J/cm². D'autre part, les observations AFM des substrats contaminés montrent au moins une densité de 4.10^6 particules / cm². Ceci démontre qu'il n'est pas improbable que des défauts surfaciques soient présents à proximité de fractures sous surfaciques et facilitent leur endommagement. Toutefois, une analyse

[119] P. Ferrand, J. Wenger, A. Devilez, M. Pianta, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, H. Rigneault, "Direct imaging of phtonic nanojet", Optics express,vol. 16, p. 6930, 2008
[120] D. Grojo, "Mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsionel : application au nettoyage pour la microélectronique ",Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II, 2006
[121] D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte, M. Sentis, "Dynamics of particle ejection in dry laser cleaning", Proc. of SPIE, vol. 6261, 62610C, 2006

approfondie, combinant des fractures sous-surfaciques et des défauts diélectriques de surface doit être menée pour conforter ce mécanisme.

En résumé, la présence d'agglomérats piégés par une couche de contamination peut être rendue responsable de la dégradation de la tenue au flux laser observée sur les substrats contaminés par des phtalates. En créant ces surintensités, ils peuvent favoriser le processus d'endommagement classique pour des fluences d'irradiation plus faibles.

Une combinaison complexe de différents mécanismes interagissant avec les micro-fractures est très probable. En effet, les résultats de tenue au flux sur l'étude de dégazage du polypropylène PPDWST ne sont jamais identiques. Il est donc difficile de trouver un processus universel qui permette d'expliquer ces courbes de densité de dommages. Par ailleurs, la compréhension des processus d'endommagement liés à des causes intrinsèques aux optiques en silice et dans les conditions de fonctionnement de la chaîne laser est encore imparfaite. Par conséquent, il n'est pas simple de les combiner avec des causes extrinsèques liées à l'environnement.

Le dégazage de polypropylène PPDWST à la surface des optiques nues ou traitées anti-reflet s'est révélée être un facteur aggravant de l'endommagement laser. Afin de comprendre le ou les mécanismes d'endommagement laser associé, notre démarche a été de tester différentes hypothèses alimentées par des recherches bibliographiques et par les résultats des analyses chimiques et morphologiques de surface. L'objectif était de vérifier que l'application de ces théories s'accordait avec les courbes de densité de dommages.

D'une part, l'hypothèse d'un effet lentille lié à un déplacement de matière sous l'action de la force pondéromotrice n'a pas été retenue. D'autre part, le cas de l'endommagement par rupture thermo-mécanique de la silice suite à une absorption significative des composés organiques, puis transfert thermique à la silice a été étudié. L'hypothèse n'a pas été retenue car elle n'a pas donné de résultats concluants. En conclusion, nous avons démontré qu'il n'est pas possible d'endommager la silice par l'action du polluant seul. Le polluant joue donc probablement un rôle catalyseur dans le processus d'endommagement lié à la présence de défauts précurseurs de la silice. L'impact des micro-fractures sous surfaciques, qui est le plus probable sur nos lames, et les conditions d'irradiation 3 ω de la chaîne laser de puissance, est étudié.

Nous avons donc imaginé un couplage avec les fractures sous surfaciques suivant un scénario d'endommagement laser qui au moment de l'écriture de ce manuscrit, est en cours de validation expérimentale. Des fractures modèles ont été réalisées et l'impact du dégazage du polypropylène a été étudié sur ces dernières. Cette étude a démontré une diminution de la fluence d'apparition des dommages et une augmentation du pourcentage d'endommagement à une fluence donnée sur les indentations ayant été soumises à du dégazage. Des observations du même type avaient été faites sur les optiques polies (non-indentées). L'existence de possibles fractures sous surfaciques ouvertes, simulé par des indentations nous a amené à réfléchir à des variations dans le scénario d'endommagement. Après avoir démontré l'imprégnation de la contamination de surface à l'intérieur des fractures créées par indentation, nous avons proposé plusieurs mécanismes pour lesquels celle-ci intervient au cours des différentes étapes du scénario d'endommagement[83,84]. D'autre part, étant donné que les observations en AFM mettent en évidence des agglomérats en surface, nous en avons étudié l'effet sur la propagation du faisceau laser pour différentes formes géométriques de défauts. Nous montrons que des défauts sphériques de 0,5 µm de rayon peuvent induire des surintensités et augmenter les fluences réelles d'irradiation d'un facteur 1,4. Ce facteur de surintensité serait suffisant pour expliquer les différences entre les courbes de densité de dommages des lames de référence et contaminée.

Les deux processus d'endommagement en présence de contamination proposés ci-dessus demandent à être valider par des expériences complémentaires. La coexistence très vraisemblable de plusieurs mécanismes est la cause probable de la difficulté à expliquer une situation expérimentale. Cette situation est d'autant plus complexe, qu'en dehors des effets extrinsèques, les processus d'endommagement liés à des causes intrinsèques aux composants optiques ne sont pas encore parfaitement établis.

Conclusion

Le Laser MégaJoule est un dispositif destiné à simuler le fonctionnement d'une arme thermonucléaire. La Ligne d'Intégration Laser est le prototype du LMJ et est notre environnement de recherche. Il est constitué de huit faisceaux laser convertis dans le Système de Conversion de fréquence et de Focalisation d'une longueur d'onde IR à une longueur d'onde UV de 351 nm. L'endommagement laser des optiques dans ces instruments laser de puissance est un véritable verrou technologique. Les mécanismes d'endommagement laser lié à la présence de défauts intrinsèques aux optiques sont identifiés et continuent à être largement étudiés afin de les minimiser. Des causes intrinsèques sont depuis peu soupçonnées. Ainsi, la question de l'effet de la contamination particulaire sur la dégradation de la tenue au flux laser a fait l'objet de travaux récents. Le retour d'expérience sur le prototype LIL et les données bibliographiques ont amené à se poser la question de l'influence de la contamination moléculaire. L'objectif de cette thèse était de connaître l'impact de la contamination moléculaire sur l'endommagement laser des optiques en silice nues et traitées antireflet sol-gel et d'en comprendre les mécanismes. Les conditions d'irradiation laser sont une longueur d'onde de 355 nm, une durée d'impulsion de 3 ns, une fluence supérieure à 10 J/cm^2, pour une cadence de tir monocoup.

Les domaines de la microélectronique et du spatial sont très souvent incommodés par les effets de la contamination. Il est démontré qu'elle est la cause de dégradations des fonctions optiques et d'endommagement pour des lasers ayant des fréquences de tirs élevées pour des fluences relativement faibles comparées à celles observées avec des lasers de puissance en monotir. Les polluants aromatiques, siloxanes et phtalates sont responsables de pertes de transmission et de la dégradation de la fonction anti-reflet. De plus, des processus photoinduits entraînent une augmentation de l'absorption de la couche de contamination jusqu'à la rupture thermo-mécanique du matériau. Très peu d'études existent concernant l'impact de la contamination moléculaire sur les optiques dans les conditions d'irradiation des lasers de puissance (cadence monocoup et fluences élevées). Compte tenu des conditions particulières de fonctionnement, les scénarios d'endommagement laser largement admis en multicoup devraient être différents en tir monocoup.

Dans les conditions particulières de ce projet, le maintien des optiques sur de longues périodes et dans certains environnements a été jugé critique. De ce fait, la zone de conversion de fréquence de la chaîne laser et l'environnement de stockage sont suspectés d'être problématique. Des prélèvements moléculaires sur plusieurs semaines dans le SCF ont démontré la présence d'une grande diversité de molécules issues du dégazage des matériaux, et de la maintenance de la chaîne. Les résultats de ces analyses montrent le potentiel de contamination des optiques par des éléments dits condensables de la famille des phtalates. De plus, des dégradations croissantes de la tenue au flux laser ont été observées en fonction du temps d'exposition sans qu'il soit possible d'établir une corrélation avec l'accroissement du

taux de contamination. Par ailleurs, le polypropylène qui est un matériau présent dans l'environnement de stockage des optiques a aussi été regardé avec attention. L'effet du dégazage du polypropylène PPDWST ayant un fort taux de dégazage, a donc été mené. La contamination par dégazage de ce polypropylène a été faite sur des échantillons de silice. Des analyses GC-MS ont validé l'efficacité de ce mode de pollution. En outre, la microscopie à force atomique révèle l'existence d'une couche de contamination liquide plus importante sur les substrats contaminés et met en évidence des particules micrométriques à submicrométriques piégées dans le film liquide des échantillons contaminées. Enfin, l'interprétation et la comparaison des courbes de densité de dommages en fonction de la fluence dans les cas contaminés ou non montrent que :

- A basses fluences (inférieures à 10 J/cm²), la densité de dommage est faible, difficilement mesurable dans les cas de références comme dans les cas contaminé. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu mettre en évidence de différences entre les lames propres étuvés et contaminés. Pour le faire, il faudrait irradier des surfaces beaucoup plus grandes, ce qui est compliqué dans le cadre d'une étude sur de « petits » échantillons
- L'augmentation de la densité de dommage sur les échantillons contaminés est visible à partir de 11 J/cm².
- Le rapport de la densité de dommage des substrats contaminés par rapport aux substrats propres est compris entre une et trois décades à partir de 11 J/cm².
- La contamination entraîne une diminution de la fluence de coupure et par conséquent un décalage de quelques J/cm² de l'apparition des fortes densités de dommages

L'étude expérimentale précédente souligne le rôle néfaste que jouent les phtalates sur la dégradation de la tenue au flux. Le dioctylphtalate en particulier a été étudié. Pour des raisons de commodité, l'étude d'un dépôt par voie liquide a été menée dans un premier temps. Il crée sur la silice des gouttes de diamètres compris entre quelques microns et quelques centaines de microns. Les gouttes ont été irradiées dans des configurations face avant et face arrière et observées en microcopie classique et confocale avant et après irradiation. Un endommagement systématique sous les gouttes a été observé. L'absence d'effet photochimique validé par des caractérisations spectrométriques avant et après les tests de tenue au flux laser ont permis de conclure à un effet lentille des gouttes à l'origine des dommages. Un modèle basé sur l'approximation de Fresnel de la diffraction a validé les données expérimentales. Nous montrons ainsi que la morphologie de dépôt de la contamination organique plus que sa nature physico-chimique peut être un critère de dangerosité pour la tenue au flux des optiques sur les installations laser de puissance. Cependant, cette expérience n'explique pas l'augmentation de la densité de dommages liée à la contamination des phtalates par voie gazeuse puisque qu'aucune goutte microscopique n'est observée sur ces optiques.

Nous avons alors étudié d'autres hypothèses inspirées de la bibliographie et des observations expérimentales. Tout d'abord, nous savons que des gouttes microscopiques génèrent des dommages systématiques sur la silice. Nous avons donc cherché à savoir si des gouttes de ce type pouvaient se former en surface sous l'action du faisceau puis générer un dommage sous l'action du tir suivant. Le déplacement calculé n'est pas suffisant pour valider ce mécanisme. Par ailleurs, étant donné que la bibliographie a souvent mis en avant des effets d'endommagement liés à l'absorption de la matière organique, nous l'avons également étudié. Toutefois, l'élévation de température calculée n'est pas suffisante pour justifier un dommage. Par conséquent, l'hypothèse que nous avions envisagé, de création d'un dommage, à cause de l'élévation locale de température de la matière organique, permettant la vaporisation de la silice par restitution la chaleur par une loi de diffusion de la chaleur, est écartée.

Nous avons démontré qu'il n'est pas possible d'endommager la silice par l'action du polluant seul. Le polluant joue donc probablement un rôle catalyseur dans le processus d'endommagement lié à la présence de défauts précurseurs de la silice. Nous avons étudié plus précisément le couplage qui pouvait se créer avec les défauts sous-surfaciques de type fractures hertziennes. Des matrices de fractures hertziennes ont été réalisées, puis contaminées ou non. Après irradiation laser, nous constatons que la probabilité d'endommagement est croissante dans tous les cas mais à partir d'une fluence de coupure plus faible dans le cas des indentations contaminées, démontrant un effet néfaste sur la tenue au flux laser. Le décalage de fluence dû à la contamination est similaire à celui observé sur les échantillons polis.

Un premier mécanisme d'endommagement a été envisagé. Des travaux menés sur l'apparition d'indentations hertziennes sur nos substrats polis nous a permis d'avancer l'existence de possibles fractures ouvertes. En outre, pour l'étude de l'effet de la contamination sur des fractures modèles, celles-ci étaient débouchantes. Le cas de l'effet sur les fractures ouvertes a donc été étudié plus précisément. Après avoir démontré que les fractures pouvaient se remplir de contaminants liquides, nous avons pu proposer des couplages possibles avec les étapes du scénario d'endommagement lié aux micro-fractures. Il s'agit de l'augmentation de l'absorption dans la fracture et de la modification de la pression à l'intérieur de la fracture. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour les valider.

L'exploitation des images obtenues en AFM des échantillons polis permet de mettre en évidence des particules encapsulées dans la couche de contamination de surface. Ceci crée des objets géométriques en surface. L'étude de la présence de ces différentes formes géométriques a été simulée avec un code de calcul numérique. On démontre que la forme sphérique induit des surintensités suffisantes pour expliquer les différences entre les courbes de densité de dommages des échantillons pollués et ceux de référence. Ainsi, la présence d'agglomérats piégés par une couche de contamination pourrait être responsable de la dégradation de la tenue au flux laser observée sur nos substrats contaminés. En générant ces surintensités, elles favorisent le processus d'endommagement. Une étude plus précise doit être faite pour évaluer la sensibilité à la dispersion de taille et de forme des particules, ceci pouvant faire l'objet de travaux futurs.

En résumé, ce travail de thèse a permis :

- d'identifier les environnements à risque dans le cycle de vie d'une optique
- de mettre en garde contre les molécules condensables en particulier les phtalates qui sont largement présents dans les environnements à risque
- de mettre en évidence que, pour le cas d'une contamination en phase liquide, la morphologie de dépôt de la contamination organique plus que sa nature physico-chimique peut être un critère de dangerosité pour la tenue au flux des optiques
- de démontrer que la contamination organique ne permet pas seule l'endommagement de la silice, elle agit comme un catalyseur dans le processus d'endommagement lié aux fractures sous-surfaciques
- de proposer des couplages de la contamination liquide avec le mécanisme d'endommagement lié aux fractures hertziennes
- de mettre en évidence que la présence de particules piégées dans la couche de contamination organique peut générer des surintensités qui favorisent l'endommagement à des fluences plus basses

Cette étude est complexe et demande à être approfondie. En effet, d'une part, la connaissance des processus d'endommagement liés à des causes intrinsèques aux composants optiques et à la silice en particulier dans les conditions de fonctionnement LIL/LMJ, est récente et en cours de validation expérimentale. Il était donc difficile de mettre en œuvre une étude théorique de couplage des causes intrinsèques avec des causes extrinsèques liées à l'environnement. D'autre part, il est très vraisemblable que de nombreux mécanismes coexistent. Des travaux futurs doivent permettre de les identifier séparément. Les perspectives de ce travail seraient une étude plus précise de l'évolution du scénario d'endommagement en présence de micro-fractures contaminées par différents composés organiques. De même, l'analyse plus précise de la sensibilité du facteur de surintensités à la dispersion de tailles et de morphologies de particules pouvant contaminées une optique est un aspect à approfondir.

Annexes

Annexe 1 : Pression de vapeur saturante des matières organiques mesurées sur la LIL...- 175 -

Annexe 2 : Aberrations sphériques du 3ème ordre.....- 177 -

Annexe 3 : Constantes physiques des composés de surface analysés en GC-MS .....- 178 -

Annexe 4 : Spectres d'absorption des molécules organiques de la chaîne laser LIL et du dégazage du PPN' .....- 179 -

Annexe 1 : Pression de vapeur saturante des matières organiques mesurées sur la LIL

Produit	$P_{partielle}$ (Pa)	P_{vap} (Pa) [ref]	T (°C)
Octane	3.10^{-6}±3.10^{-6}	1330 [122]	20
Heptane	3.10^{-6}±5.10^{-6}	4956 [123]	21
Nonane	4.10^{-6}±3.10^{-6}	420 [122]	20
Undecane	5.10^{-6}±5.10^{-6}	100 [124]	32,6
Décane	1.10^{-5}±5.10^{-6}	100 [124]	16,7
Dodécane	5.10^{-6}±4.10^{-6}	10 [124]	18,2
Tridécane	2.10^{-6}±3.10^{-6}	10 [124]	31,5
Tetradécane	2.10^{-6}±2.10^{-6}	1 [124]	19,1
Pentadécane	2.10^{-6}±1.10^{-6}	1 [124]	30,5
Hexadécane	1.10^{-6}±9.10^{-7}	1 [124]	41,1
Eicosane	6.10^{-7}±4.10^{-7}	1 [124]	80,4
Octadécane	8.10^{-7}±6.10^{-7}	1 [124]	61,5
Heneicosane	4.10^{-7}±3.10^{-7}	1 [124]	82,3
Docosane	4.10^{-7}±4.10^{-7}	1 [124]	83,5
Tricosane	4.10^{-7}±3.10^{-7}	1 [124]	102,9
Tétracosane	5.10^{-7}±4.10^{-7}	1 [124]	115
Pentacosane	7.10^{-7}±6.10^{-7}	1 [124]	119,7
2-Ethylhexanol	2.10^{-5}±5.10^{-6}	47,8 [125]	20
2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phénol	1.10^{-6}±2.10^{-6}	1 [126]	20
Alcool benzylique	2.10^{-4}±8.10^{-5}	10 [124]	28
Isopropanol (IPA)	7.10^{-5}±4.10^{-5}	5320 [122]	23,8
3-methyl-,2-phenol butanoic acide	5.10^{-7}±5.10^{-7}	100 [124]	12,9
1-ethoxy-2-Propanol O	6.10^{-6}±3.10^{-6}	1000 [126]	25
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	1.10^{-6}±1.10^{-6}	0,00097 [127]	25
Acetic acid, butyl ester	1.10^{-5}±5.10^{-6}	1000 [124]	14
Pentanedioic acid, dimethyl ester	5.10^{-6}±1.10^{-5}	10 [124]	15
Benzaldehyde	2.10^{-4}±6.10^{-5}	100 [124]	14
1-Methoxy-2-propyl acetate (PGMEA)	5.10^{-5}±2.10^{-5}	100 [124]	36
Acetophenone	1.10^{-5}±5.10^{-6}	100 [124]	31
2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol Diisobutyrate (TXIB)	7.10^{-7}±6.10^{-7}	ND	ND
Octanal	3.10^{-6}±2.10^{-6}	266 [128]	20
Nonanal	5.10^{-6}±2.10^{-6}	100 [124]	27,4
Decanal	1.10^{-6}±1.10^{-6}	10 [124]	16
3-Hexene-2-one	1.10^{-5}±3.10^{-6}	ND	ND
Eucalyptol	3.10^{-6}±3.10^{-6}	100 [124]	48
$C_7H_{16}O_3$	5.10^{-6}±5.10^{-6}	ND	ND
Bicycloheptan-2-one, 6,6-dimethyl	5.10^{-6}±5.10^{-6}	ND	ND
Cyclohexadiene, dione-(dimethyl)	8.10^{-6}±7.10^{-6}	ND	ND
Phenylmaleic anhydride	2.10^{-5}±1.10^{-5}	ND	ND
Methyl isobutyl ketone (MIK)	9.10^{-6}±6.10^{-6}	1000 [124]	8,5
Benzène	2.10^{-5}±2.10^{-5}	11 246 [123]	21
Toluène	2.10^{-5}±2.10^{-5}	3068 [123]	21
Ethylbenzene	1.10^{-5}±4.10^{-6}	1000 [124]	21,1
o-xylène	2.10^{-5}±7.10^{-6}	1000 [124]	27
Pinène	9.10^{-6}±6.10^{-6}	1000 [124]	33
Limonène	2.10^{-6}±7.10^{-7}	100 [124]	16

[122] http://fr.wikipedia.org
[123] Data Source: "Computer Aided Data Book of Vapor Pressure, 2nd edition
[124] Handbook chemistry and physics 87th edition, D.R. Lide, 2006
[125] http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/e6150.htm
[126] http://www.ilo.org
[127] http://www.genovique.com/downloads/Benzoflex%C2%AE%20181%20MSDS.pdf
[128] http://www.sigmaaldrich.com

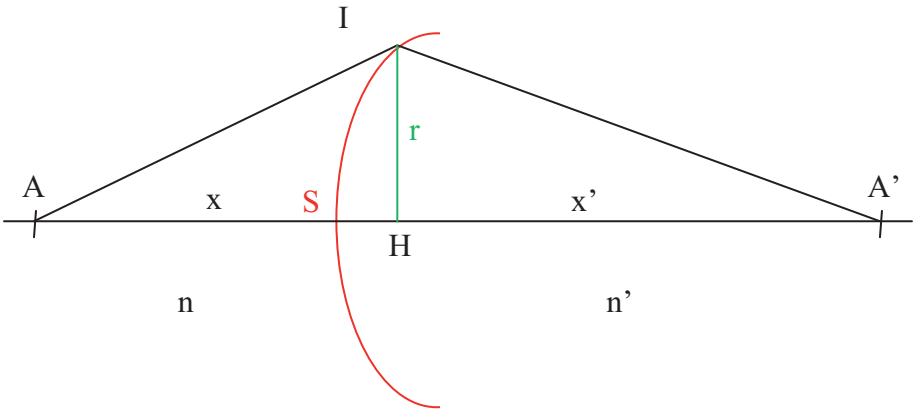
Propylbenzene C_9H_{12}	7.10^{-6}±5.10^{-6}	1000 [124]	38
3-ethyl toluène	1.10^{-5}±7.10^{-6}	1000 [124]	40,4
4-ethyl toluene	5.10^{-6}±4.10^{-6}	1000 [124]	41
1,3,5-trimethyl benzène	1.10^{-5}±5.10^{-6}	1000 [124]	43,7
2-ethyl toluène	7.10^{-6}±4.10^{-6}	1000 [124]	43
1,2,4-trimethyl benzène	4.10^{-5}±2.10^{-5}	1000 [124]	47
1,2,3-trimethyl benzene	8.10^{-6}±4.10^{-6}	1000 [124]	52
(1-butylheptyl)-benzène	6.10^{-7}±3.10^{-7}	ND	ND
$C_{10}H_{14}$	5.10^{-7}±3.10^{-7}	ND	ND
(1-pentylhexyl) - benzène	3.10^{-7}±1.10^{-7}	ND	ND
(1-propyloctyl)-benzene	6.10^{-7}±3.10^{-7}	ND	ND
(1-ethylnonyl)-benzène	4.10^{-7}±2.10^{-7}	ND	ND
(1-pentylheptyl)-benzène	1.10^{-6}±7.10^{-7}	ND	ND
(1-butyloctyl)-benzène	1.10^{-6}±6.10^{-7}	ND	ND
(1-propylnonyl)-benzène	1.10^{-6}±7.10^{-7}	ND	ND
(1-ethyldecyl)-benzène	1.10^{-6}±4.10^{-7}	ND	ND
(1-pentyloctyl)-benzène	9.10^{-7}±4.10^{-7}	ND	ND
(1-hexylheptyl)-benzène	7.10^{-7}±4.10^{-7}	ND	ND
Diisopropylnaphtalene (1)	2.10^{-6}±1.10^{-6}	ND	ND
Diisopropylnaphtalene (2)	2.10^{-6}±1.10^{-6}	ND	ND
Diisopropylnaphtalene (3,4,5,6)	910^{-6}±610^{-6}	ND	ND
Dimethylphthalate	2.10^{-7}±1.10^{-7}	1 [124]	27
Diethylphthalate	2.10^{-6}±5.10^{-7}	1 [124]	12
Dibutylphthalate	1.10^{-6}±4.10^{-7}	$1{,}33.10^{-3}$ [129]	25
Benzenebutylphthalate	1.10^{-6}±8.10^{-7}	[8.10^{-6};5.10^{-5}]	20 à 25
Dioctylphthalate	2.10^{-6}±1.10^{-6}	[8.10^{-6};5.10^{-5}]	20 à 25
Di-n-octylphthalate	1.10^{-7}±2.10^{-7}	ND	ND

ND: Non Déterminé

[129] http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/di-n-but.html

Annexe 2 : Aberrations sphériques du 3ème ordre

Pour un système optique réel focalisant, les rayons émergents du système optique ne convergent pas tous au même point, les rayons marginaux sont plus déviés et convergent plus que les rayons paraxiaux. Les premiers convergent en un point F'_m appelé foyer marginal et les seconds en un point F'_p appelé foyer paraxial. On parle d'aberration géométrique qui est l'écart entre un rayon paraxial et le rayon réel correspondant. Les composantes notées dy' et dz' caractérisent les aberrations d'une image paraxiale, elles dépendent des paramètres métriques du rayon incident. Pour la configuration des gouttes en face avant comme pour celle des gouttes en face arrière, l'aberration sphérique est la seule qui nous concerne car elle est la seule présente lorsque le faisceau se propage suivant l'axe du système optique. Pour des raisons de symétrie, le premier terme non nul du développement limité de dy' et dz' est du $3^{ème}$ ordre pour les aberrations sphériques. Pour des systèmes optiques peu ouverts (f/8), le $3^{ème}$ ordre des aberrations suffit. On montre alors dans ce cas que l'écart aberrant vaut :



Définition des notations

- dans le cas d'un dioptre sphérique

$$n'\Delta = \frac{r^4}{8} Q_x^{\,2} \left(\frac{1}{n'x'} - \frac{1}{nx} \right) + \frac{r^4 \varepsilon (n'-n)}{8 R_c^{\,3}}$$

- dans le cas d'un miroir sphérique :

$$\Delta = \frac{r^4}{4R_c} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{x} \right)^2 + \frac{r^4 \varepsilon}{4 R_c^{\,3}}$$

Avec $Q_x = n\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{x} \right) = n'\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{x'} \right)$ appelé invariant paraxial longitudinal.

Et $\overline{SA} = x$, $\overline{SA}' = x'$, ε, le coefficient d'asphérisation qui vaut 0 pour une sphère, -1 pour une parabole et est compris entre -1 et 0 pour une ellipse.

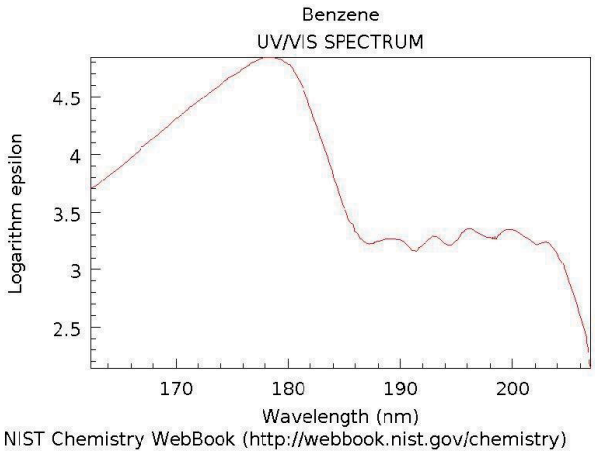
Annexe 3 : Constantes physiques des composés de surface analysés en GC-MS

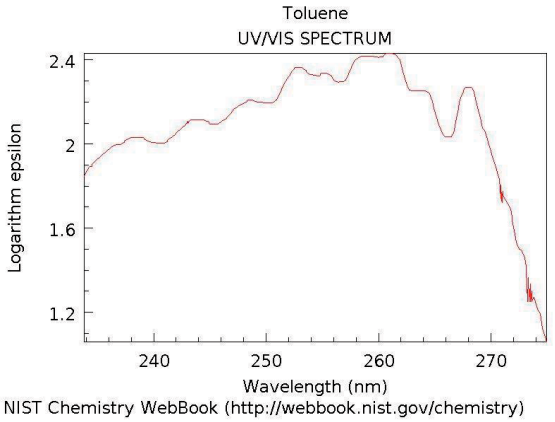
Composés	Constantes physiques
$C_{12}H_{14}O_4$ N° CAS : 84-66-2 Diethylphthalate (DEP) 1,2 benzenedicarboxylic acid, 1,2 diethyl ester	M = 222,24 g.mol^{-1}
	ρ = 1,120 g.cm^{-3} @25°C [130]
	n = 1,50 @589,3 nm – 20°C [131]
	$T_{ébullition}$ = 298° C @ 760 Torr [130]
	C_p = 357,7 J.mol^{-1}.K^{-1} @ 298,15 K
	α = 0,031 cm^{-1}
$C_{16}H_{22}O_4$ N° CAS :84-74-2 Dibuthylphthalate (DBP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-dibutyl ester	M = 278,34 g.mol^{-1}
	ρ = 1,0465 g.cm^{-3} @20°C [130]
	n = 1,492 @589,3 nm – 20°C [132]
	$T_{ébullition}$ = 340°C @ 760 Torr [130]
	C_p = 476 J.mol^{-1}.K^{-1} @298,15K
	α = 0,03 cm^{-1}
$C_{24}H_{38}O_4$ N° CAS :117-81-7 Diocthylphthalate (DOP) 1,2 Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-ethylhexyl) ester	M= 390,57 g.mol^{-1}
	ρ= 0,986 g.cm^{-3} @20°C [130]
	n = 1,4868 @589,3 – 20°C
	$T_{ébullition}$= 385°C [133]
	C_p = 704,7 J.mol^{-1}.K^{-1}
	α = 0,042 cm^{-1}
C_4H_8O N° CAS : 123-72-8 Butanal Aldéhyde butyrique	M= 72,1 g.mol^{-1}
	ρ= 1,54 g.cm^{-3} @20°C
	n = 1,384 @589,3 – 20°C
	$T_{ébullition}$= 75°C
	C_p = 164,70 J.mol^{-1}.K^{-1}
	α = 5,1 cm^{-1}

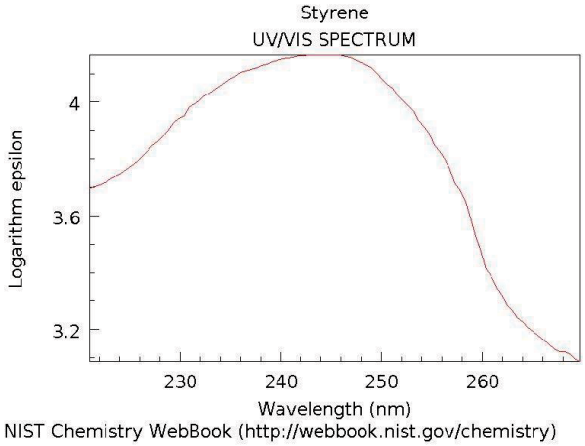
[130] Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine (US)
[131] Handy, J. A.; Journal of the American Pharmaceutical Association (1912-1977), vol.11, p. 928, 1992
[132] Reith, Heinrich; Freiberger Forschungshefte A, vol. 250, p.39, 1962
[133] International Chemical Safety Cards, data are provided by the National institute for Occupational Safety and Health

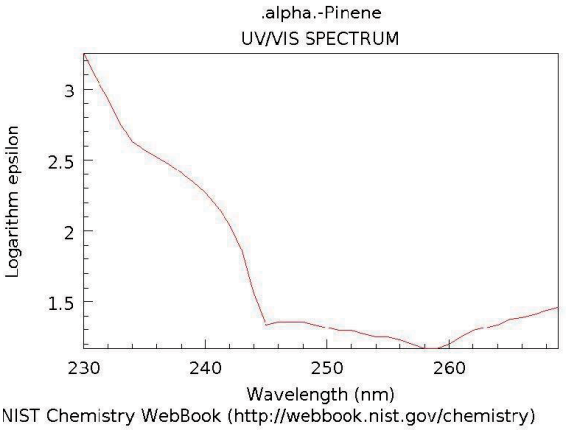
Annexe 4 : Spectres d'absorption des molécules organiques de la chaîne laser LIL et du dégazage du PPN[134,135]

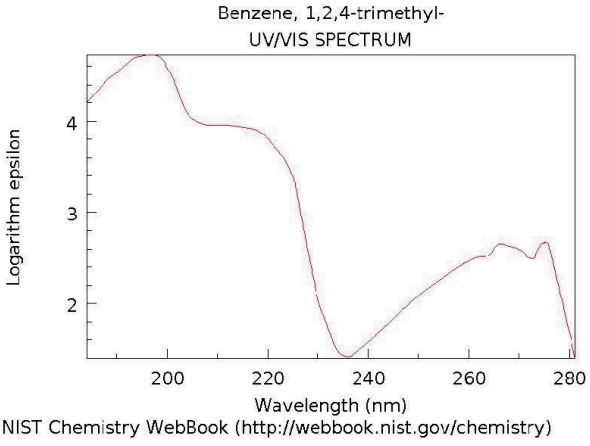
- ***Aromatiques***

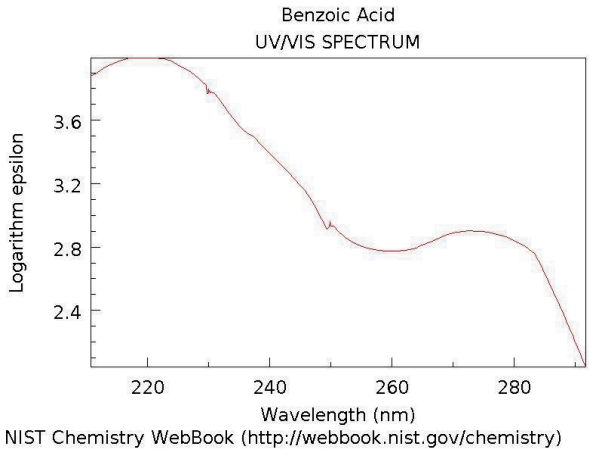




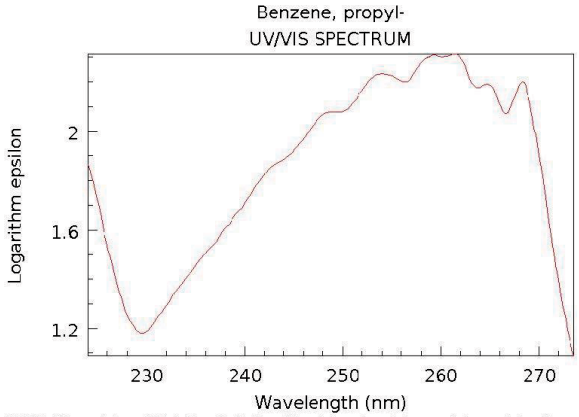




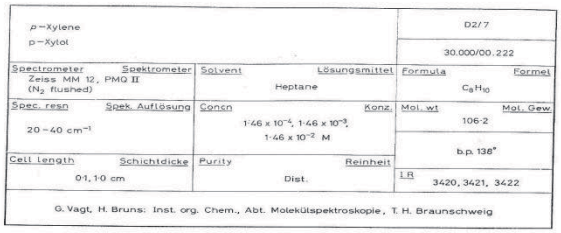


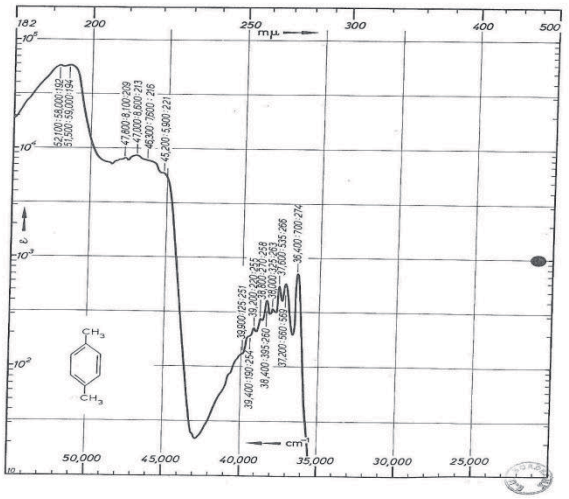


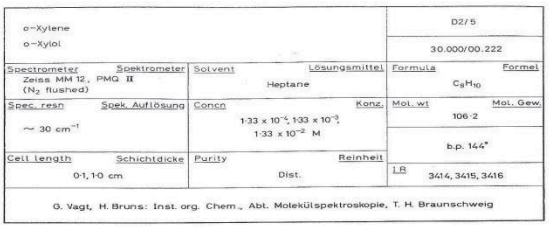
[134] Handbook of data on organic compounds (HODOC), 7 volumes, 3rd edition, CRC 1994
[135] http://webbook.nist.gov/chemistry

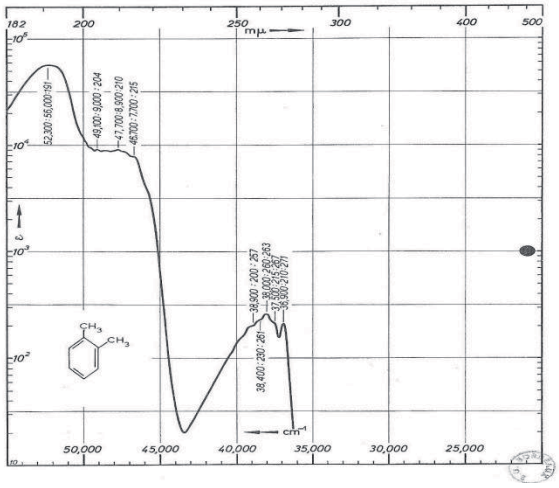


NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

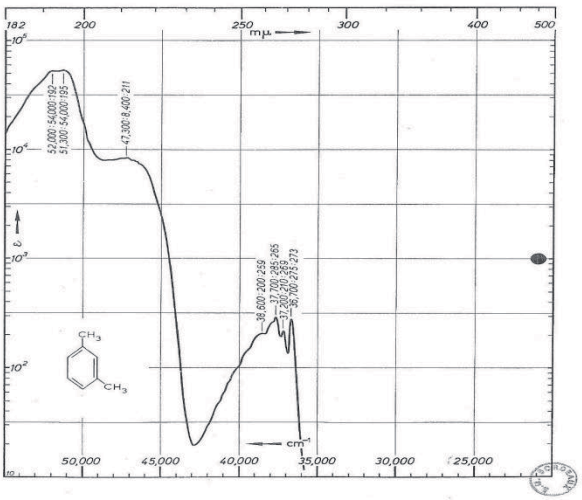




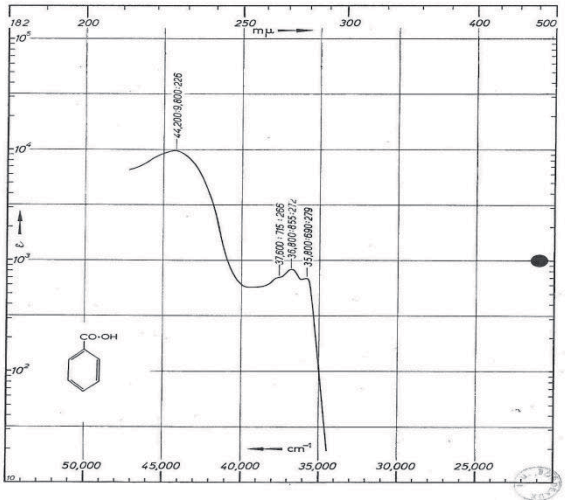




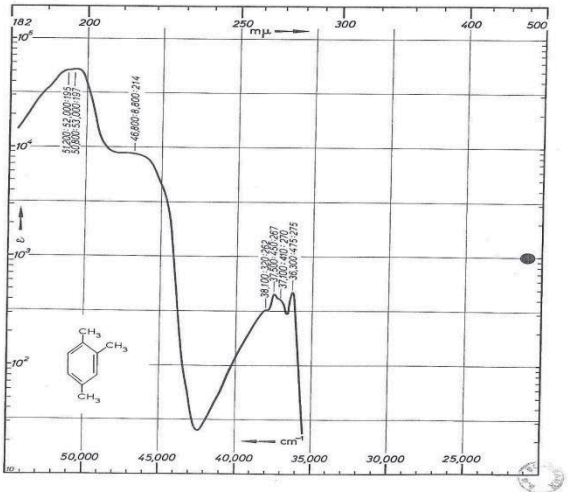
m-Xylene m-Xylol		D2/6 30.000/00.222
Spectrometer / Spektrometer Zeiss MM 12, PMQ II (N_2 flushed)	Solvent / Lösungsmittel Heptane	Formula / Formel C_8H_{10}
Spec. resn / Spek. Auflösung ~ 30 cm^{-1}	Concn / Konz. $1{\cdot}42 \times 10^{-4}$, $1{\cdot}42 \times 10^{-3}$, $1{\cdot}42 \times 10^{-2}$ M	Mol. wt / Mol. Gew. 106·2
		b.p. 139°
Cell length / Schichtdicke 0·1, 1·0 cm	Purity / Reinheit Dist.	I.R 3417, 3418, 3419
G. Vagt, H. Bruns: Inst. org. Chem., Abt. Molekülspektroskopie, T. H. Braunschweig		



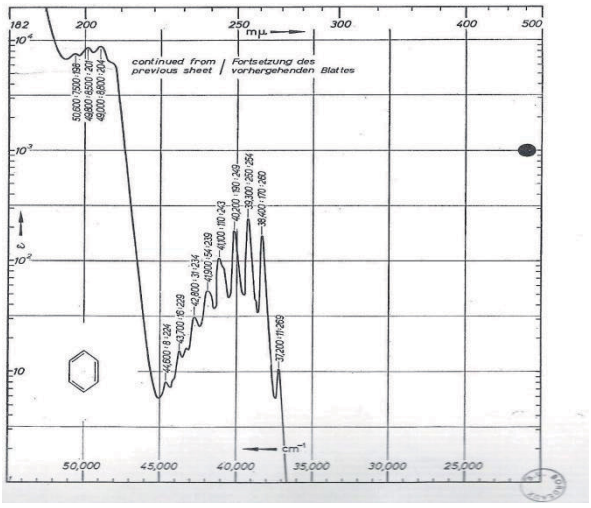
Benzoic acid Benzoesäure		D8/1 30.003/00.230
Spectrometer / Spektrometer Beckman DU	Solvent / Lösungsmittel Ethanol	Formula / Formel $C_7H_6O_2$
Spec. resn / Spek. Auflösung ≤ 200 cm^{-1}	Concn / Konz. $4{\cdot}0 \times 10^{-5}$, $4{\cdot}0 \times 10^{-4}$ M	Mol. wt / Mol. Gew. 122·1
		m.p. 122°
Cell length / Schichtdicke 1·0 cm	Purity / Reinheit Zone melted	I.R 2411, 3183, 3386
R.P. Ossorio: Inst. Quím., Madrid (see also An. R. Soc. esp. Fís. Quím. B 56 (1960) 379 — 88)		



1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene) 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)		D2/9 30.000/00.223
Spectrometer / Spektrometer Zeiss M4Q III, PMQ II (N_2 flushed)	Solvent / Lösungsmittel Hexane	Formula / Formel C_9H_{12}
Spec. resn / Spek. Auflösung 40–50 cm^{-1}	Concn / Konz. $1{\cdot}26 \times 10^{-4}$, $1{\cdot}26 \times 10^{-3}$, $1{\cdot}26 \times 10^{-2}$ M	Mol. wt / Mol. Gew. 120·2
		b.p. 169°
Cell length / Schichtdicke 0·1, 1·0 cm	Purity / Reinheit Dist.	I.R 212
G. Vagt, H. Bruns: Inst. org. Chem., Abt. Molekülspektroskopie, T. H. Braunschweig		

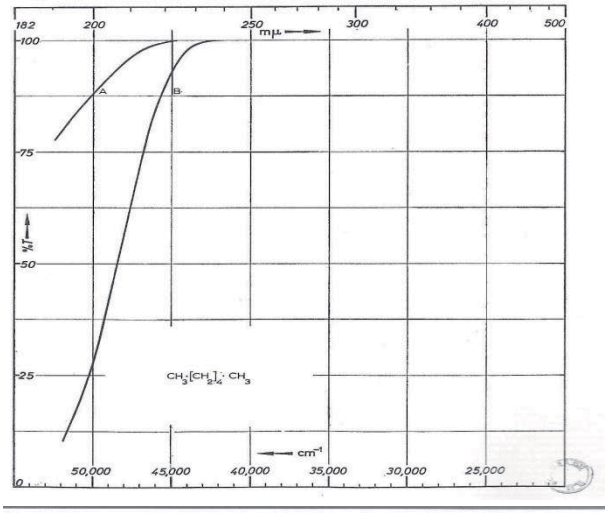


Benzene Benzol		D1/1 30.000/00.200
Spectrometer / Spektrometer Zeiss PMQ II, M4Q III (N_2 flushed)	Solvent / Lösungsmittel Hexane	Formula / Formel C_6H_6
Spec. resn / Spek. Auflösung <100 cm^{-1} at >50,000 cm^{-1} 75–27 cm^{-1} from 50,000 – 37,000 cm^{-1}	Concn / Konz. 8×10^{-5}, 10^{-4}, 5×10^{-2} M	Mol. wt / Mol. Gew. 78·1
		b.p. 80–81° n_D^{20} 1·5005–1·5015
Cell length / Schichtdicke 0·1, 1·0 cm	Purity / Reinheit Elem. anal.	I.R 1624, 5190
H.-H. Perkampus, G. Kassebeer: Inst. org. Chem., Abt. Molekülspektroskopie, T.H. Braunschweig		

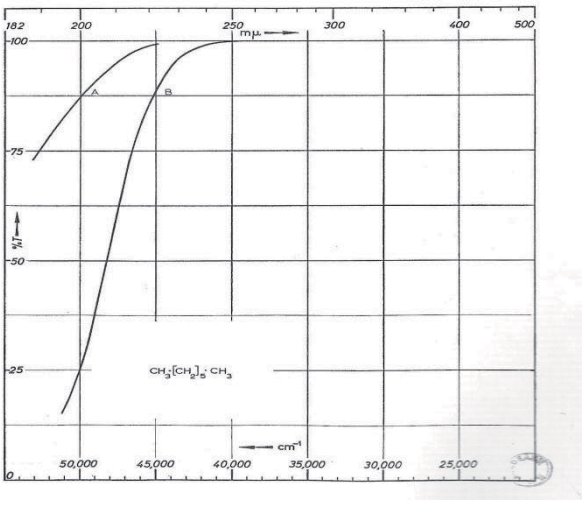


- ***Alcanes***

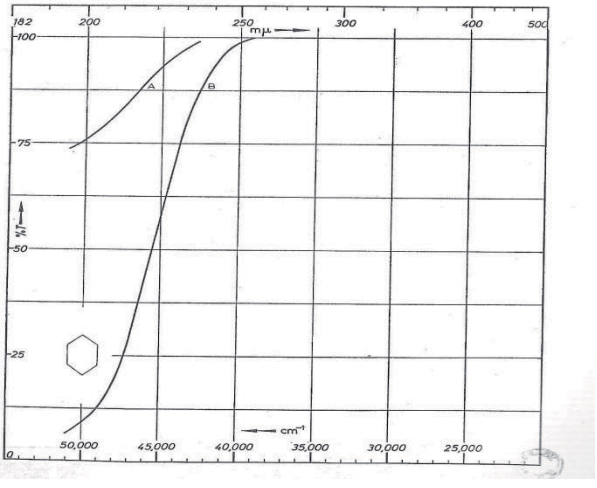
Hexane n-Hexan		M/4 00.000/00.000
Spectrometer Spektrometer A Optica CF4 (N_2 flushed) B Beckman DK2	v. Water	Formula Formel C_6H_{14}
		Mol. wt Mol. Gew. 86·2
		b.p. 68–69° d_4^{20} 0·66
Cell length Schichtdicke A 0·1 cm B 1·0 cm	Purity Reinheit Spectroscopic grade	I.R 3236
B. Hampel: E. Merck A.G., Darmstadt		



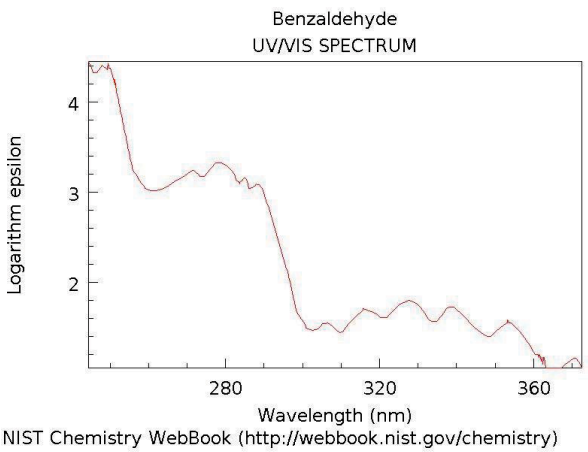
Heptane n-Heptan		M/3 00.000/00.000
Spectrometer Spektrometer A Optica CF4 (N_2 flushed) B Beckman DK2	v. Water	Formula Formel C_7H_{16}
		Mol. wt Mol. Gew. 100·2
		b.p. 97·8–98·7° d_4^{20} 0·68
Cell length Schichtdicke A 0·1 cm B 1·0 cm	Purity Reinheit Spectroscopic grade	I.R 3237
B. Hampel: E. Merck A.G., Darmstadt		

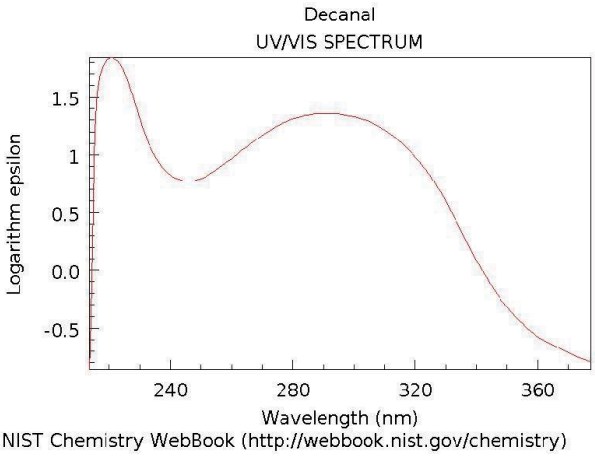


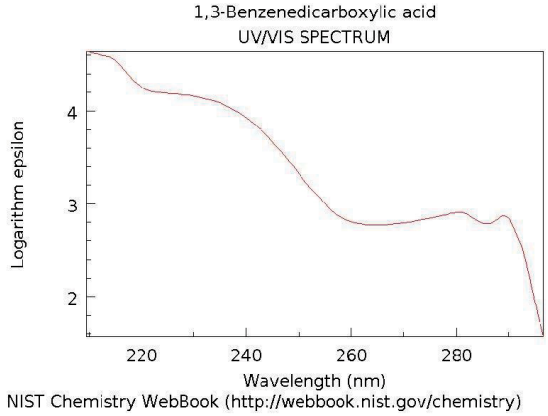
Cyclohexane Cyclohexan		M/5 00.000/00.200
Spectrometer Spektrometer A Optica CF4 (N_2 flushed) B Beckman DK2, Zeiss RPQ 20A	v. Water	Formula Formel C_6H_{12}
		Mol. wt Mol. Gew. 84·2
		b.p. 80–81° d_4^{20} 0·78
Cell length Schichtdicke A 0·1 cm B 1·0 cm	Purity Reinheit Spectroscopic grade	I.R 1289
B. Hampel: E. Merck A.G., Darmstadt		

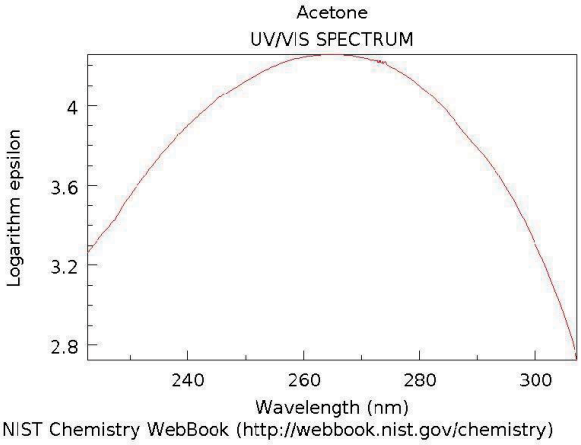


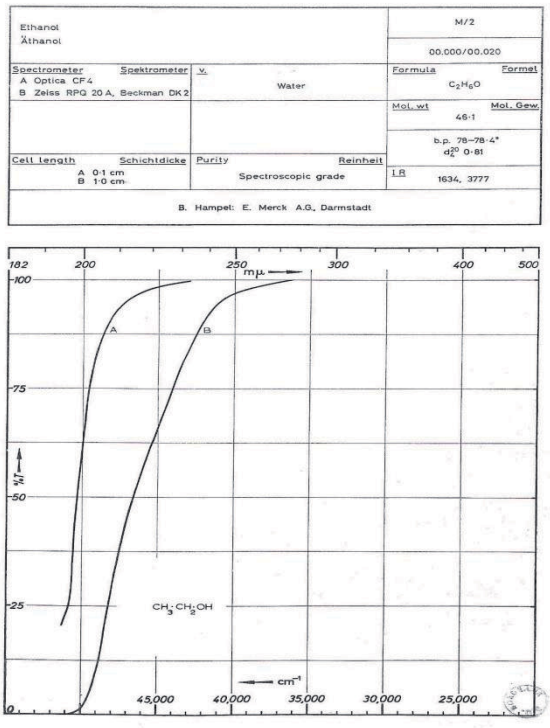
- ***Oxygénés***

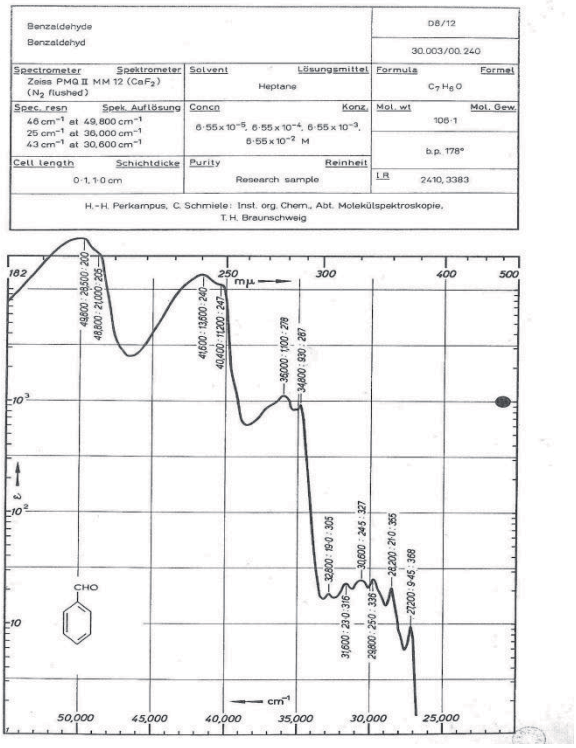

Benzaldehyde
UV/VIS SPECTRUM
Logarithm epsilon
Wavelength (nm)
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

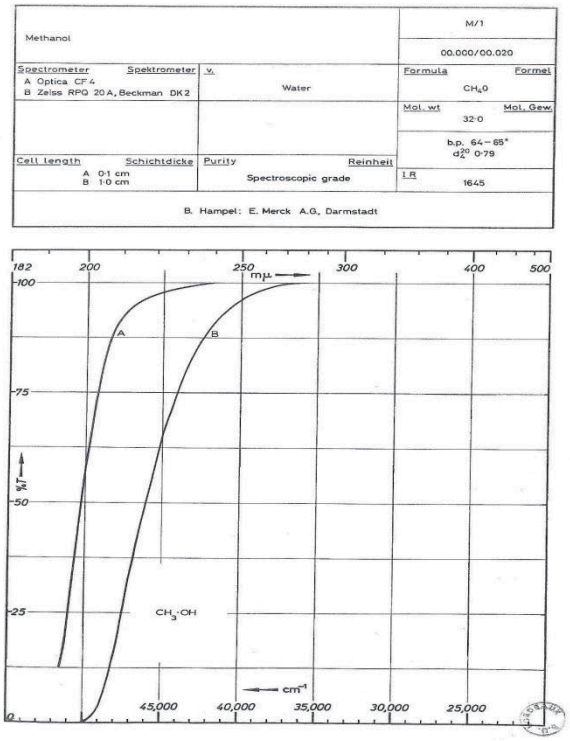

Decanal
UV/VIS SPECTRUM
Logarithm epsilon
Wavelength (nm)
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)


1,3-Benzenedicarboxylic acid
UV/VIS SPECTRUM
Logarithm epsilon
Wavelength (nm)
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

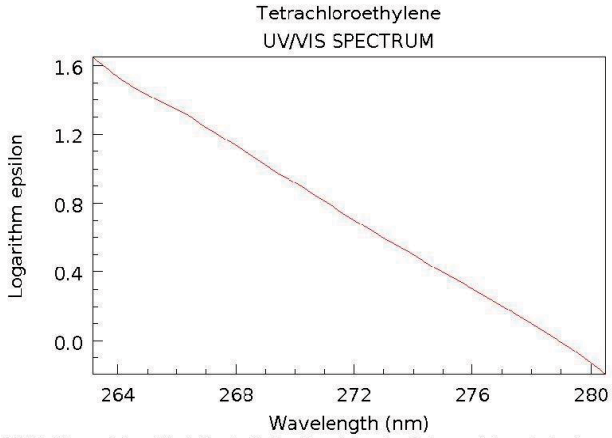

Acetone
UV/VIS SPECTRUM
Logarithm epsilon
Wavelength (nm)
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)


Ethanol
Äthanol
M/2
00.000/00.020
Spectrometer Spektrometer
A Optica CF4
B Zeiss RPQ 20 A, Beckman DK 2
v.
Water
Formula Formel
C2H6O
Mol. wt
46·1
Mol. Gew.
b.p. 78–78·4°
d20 0·81
Cell length Schichtdicke
A 0·1 cm
B 1·0 cm
Purity Reinheit
Spectroscopic grade
I.R
1634, 3777
B. Hampel: E. Merck A.G., Darmstadt
182 200 250 mμ 300 400 500
100
75
50
25
0
%T
A
B
CH3·CH2OH
cm-1
45,000 40,000 35,000 30,000 25,000


Benzaldehyde
Benzaldehyd
D8/12
30.003/00.240
Spectrometer Spektrometer
Zeiss PMQ II MM 12 (CaF2)
(N2 flushed)
Solvent Lösungsmittel
Heptane
Formula Formel
C7H6O
Spec. resn Spek. Auflösung
46 cm-1 at 49,800 cm-1
25 cm-1 at 36,000 cm-1
43 cm-1 at 30,600 cm-1
Concn Konz.
6·55 x 10-5, 6·55 x 10-4, 6·55 x 10-3,
6·55 x 10-2 M
Mol. wt
106·1
Mol. Gew.
b.p. 178°
Cell length Schichtdicke
0·1, 1·0 cm
Purity Reinheit
Research sample
I.R
2410, 3383
H.-H. Perkampus, C. Schmiele: Inst. org. Chem., Abt. Molekülspektroskopie, T.H. Braunschweig
182 250 mμ 300 400 500
40,600 : 24,600 : 200
41,800 : 21,400 : 233
41,600 : 13,800 : 240
40,400 : 11,200 : 247
38,000 : 100 : 278
34,800 : 930 : 287
32,800 : 19·0 : 305
31,600 : 23·0 : 316
30,600 : 345 : 327
29,800 : 250 : 335
28,200 : 210 : 355
21,200 : 9·45 : 368
10³
10²
10
ε
CHO
cm-1
50,000 45,000 40,000 35,000 30,000 25,000


Methanol
M/1
00.000/00.020
Spectrometer Spektrometer
A Optica CF4
B Zeiss RPQ 20A, Beckman DK2
v.
Water
Formula Formel
CH4O
Mol. wt Mol. Gew.
32·0
b.p. 64–65°
d20 0·79
Cell length Schichtdicke
A 0·1 cm
B 1·0 cm
Purity Reinheit
Spectroscopic grade
I.R
1645
B. Hampel: E. Merck A.G., Darmstadt
182
200
250
300
400
500
mμ
100
75
50
25
0
%T
A
B
CH3·OH
cm-1
45,000
40,000
35,000
30,000
25,000

- ***Chlorés***


Tetrachloroethylene
UV/VIS SPECTRUM
Logarithm epsilon
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
264
268
272
276
280
Wavelength (nm)
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Bibliographie

1. Thèse Stéphanie Palmier, “Etude de la pollution particulaire d’une chaîne laser de puissance », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007
2. S. Mainguy, I. Tovena-Pecault, B. Le Garrec, “Propagation of LIL/LMJ beam under the interaction with contamination particules”, vol. 5991, 59910G, 2005
3. M. L. André, “Status of the LMJ project,” Proc. of SPIE, vol. 3047, p. 38, 1996
4. N. A. Fleurot, A. Adolf, M. Andre, J. L. Bruneau, C. Cavailler, M. Novaro, P. Philippe, F. Kovacs, B. Le Garrec, J. M. Di Nicola, and J. P. Leidinger, “The Ligne d’Integration Laser (LIL): construction status and first 1-w light early results,”Proc. of SPIE, vol. 4948, p. 418, 2003
5. Norme NF EN ISO 14 644 -1 Salles propres et environnements maitrisés apparentés
6. I. Tovena-Pecault, Guide de l’ultra propreté, “Les lasers de puissance du CESTA contre particules et molecules”, 2008
7. L. Pepin, D. Lopez, I. Tovena, “Qualification des matériaux organiques du LMJ par dégazage contrôlé et analyse chimique des molécules dégazées”, Contamin’expert - Propreté physique et chimique des surfaces et des liquides, 2009
8. Norme IEST-STD-CC1246D Product Cleaning Levels and Contamination Program
9. A.M. Rubenchik, M.D. Feit, “Initiation, growth and mitigation of UV laser induced damage in fused silica”, Proc. of SPIE , vol. 4679 p. 77, 2002
10. N. Bloembergen, “Roles of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surface of transparent dielectric”, Applied Optics, vol. 12, p. 661, 1973
11. A. Salleo, F.Y. Genin, J.Yoshiyama, “Laser induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches”, Proc. of SPIE, vol. 3244, p. 341, 1998
12. F. Y. Genin, A. Salleo, T. V. Pistor, “Role of light intensification by cracks in optical breakdown of surfaces”, JOSA, A, vol. 18, p. 2607, 2001
13. M.A. Josse, H. Bercegol, R. Courchinoux, T. Donval, L. Lamaignère, B. Pussacq, J. L. Rullier, “Study of the evolution of mechanical defects on silica samples under laser irradiation, Proc. of SPIE, vol. 6403, 64030E-1, 2006
14. H. Bercegol, P. Grua, D. Hébert, J. P. Morreeuw, “Progress in the understanding of fracture related damage of fused silica”, Proc. of SPIE, vol.6720, p.1, 2007
15. R.W. Hopper, D.R. Uhlmann, “Mechanism of inclusion damage in laser glass”, Journal of Applied Physic, vol. 41, p. 4023, 1970
16. S. Papernov, A.W. Schmid, “Correlation between embedded single gold nanoparticles in SiO2 thin film and nanoscale crater formation induced by pulse laser interaction”, Journal of Applied Physics, vol.92, p.5720, 2002
17. J.Y Natoli, L. Gallais, B. Bertussi, “Localized pulsed laser interaction with submicronic particles embedded in silica: a method for investigating laser damage initiation”, Optics Express, vol. 11, p. 824, 2003
18. F. Bonneau, P. Combis, J.L. Rullier, “Study of UV laser interaction with gold nano-particles embedded in silica”, Applied Physic B, vol. 75, p.803, 2002
19. L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, “Laser-induced color center in silica”, Applied Physic Letter, vol. 52, p. 857, 1988
20. ISO 14644-8, Salles propres et environnements maîtrisés apparentés, classification de la contamination moléculaire aéroportée
21. I. Tovena-Pecault, “Salles propres et zones à environnement contrôlé” AFNOR, 2006
22. S. Palmier, S. Garcia, J-L. Rullier, “Method to characterize superficial particulate pollution and to evaluate its impact on optical components under a high power laser”, Optical engineering, vol. 47, 084203, 2008
23. S. Palmier, J L. Rullier, J. Capoulade, and J Y. Natoli , “Effect of laser irradiation on silica substrate contaminated by aluminium particles”, Applied Optics, vol. 47, p. 1164, 2008
24. F.Y. Genin, M. D. Feit, M. R. Koslowski, A. M. Rubenchik, A. Salleo, J. Yoshyama, “Rear-surface laser damage on 355-nm silica optics owing to Fresnel diffraction on front-surface contamination particles”, Applied Optics, vol. 39, n°21, 2000
25. T. M. Bloomstein, V. Liberman, M. Rotschild, “Contamination rates of optical surfaces at 157in the presence of hydrocarbon impurities” Proc. SPIE vol. 4691, p. 709, 2002
26. A.E. Duisterwinkle, A.T.G.M. Bastein, W. van Schaik , “Feasibility of UV cleaning of 157 nm reticles”, Microelectronic engineering, vol. 67-68, p. 3, 2003

27. R.R. Kunz, V. Libermann, “Experimentation and modeling of organc photocontamination on lithographic optics” J. Vac. Sci. Technol., vol. 18, p. 1306, 2000
28. M. Shiloh, E. Grossman, “Evaluation of siliconic paint contamination effect on optical surfaces exposed to space environment”, Proc. SPIE, vol.3427, p. 348, 1998
29. O. Gilbert, “Influence de la contamination moléculaire sur les performances des optiques”, CEA/CESTA/DEV/SEMR/LTO DO280, 2007
30. A. Pereira, “Processus physico-chimique de contamination moléculaire ”, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieur de l’Aéronautique et de l’Espace, Toulouse, 2004
31. M.M. Hill, D.J. Coleman, “Ultraviolet laser contamination of quartz optics”, Applied optics, vol. 32, p. 4174, 1993
32. K. L. Marshall, V. Rapson, “Contamination resistant sol-gel coatings for high peak power laser applications”, Optical Interference Coatings, OSA technical Digest (Optical Society of America, 2007), FB7
33. R. Chow, R. Bickel, J. Ertel, “Cleanliness validation of NIF small optics”, Proc. of SPIE, vol. 4774, 2002
34. A. L. Rigatti, D.J. Smith, W. Ansgar, S. Papernov, J. H. Kelly “Damage in fused silica spatial filter lenses on omega laser system”, LLE Review, volume 78
35. Floyd E. Hovis, Bart A. Shepherd, Christopher T. Radcliffe, Henry A. Maliborski, “Contamination damage in pulsed 1 µm laser”, Proc. of SPIE, vol.2714, p707; 1994
36. C. Scurlock, “A phenomenological study of pollution enhanced laser-induced damage in sealed lasers”, Proc. of SPIE vol. 5647, p 86, 2004
37. Chad Y. Sheng, “Effects of laser induced damage on optical windows in the presence of adhesives under simulated thermal vacuum conditions”, Proc. of SPIE, vol. 6403, 64030H, 2007
38. L. Bruel, “Environmental effect on optical component ageing” Proc. of SPIE, vol.4932, p.158, 2003
39. S. Becker, “Etude de la dégradation de couches minces de silice sous flux laser et en environnement contrôlé”, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006
40. G. Ravel, P. Bouchut, “Long term performances of very-high laser damage resistance mirrors”, Proc. of SPIE, vol. 4932, p. 170, 2003
41. G. Guehenneux, M. Veillerot, I. Tovena-Pecault, P. Bouchut, L. Delrive, “Evaluation of outgassing contamination effects on optical surfaces of the LIL”, Proc. of SPIE, vol. 5647, p. 120, 2004
42. G. Guéhenneux, Ph. Bouchut, M. Veillerot, A. Pereira, I. Tovena, “Impact of outgassing organic contamination on laser-induced damage threshold of optics. Effect of laser conditioning”, Proc. of SPIE, vol.5991, 59910F, 2005
43. A. Pereira, J-G Coutard, S. Becker, I.Tovena, P.Bouchut, G.Ravel, “Impact of organic pollution on 1064nm laser induced damage threshold of dielectric mirrors”, Proc SPIE, vol.6403, 64030I-1, 2007
44. A. Pereira, “Impact de la contamination organique sur la tenue au flux laser à 3ω des optiques du laser Mégajoule”, Rapport technique DTNM/LTS/06/235/AP
45. http://www.heraeus-quarzglas.com/en/downloads/heraeusquarzglas_1/Downloads.aspx
46. http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_hpfs_Standard_ProductSheet.pdf
47. J-J. Fermé, D. Valla, N. Ferriou-Daurios, J. Néauport, V. Beau, “LIL fused lenses and thin flat plates production”, Proc. of SPIE, vol. 5252, p.35, 2004
48. H. Floch, P. Belleville, J-J. Priotton, “Sol-gel optical coating for laser”, I, II, III, American Ceramic Society Bull., vol. 74, n°10, 11, 12, 1995
49. P. Belleville, H. Floch, “Amnonia-hardening of porous silica antireflective coatings”, Proc. of SPIE, vol. 2288, p. 25, 1994
50. P. Belleville, H. Floch, Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l’abrasion, Brevet français n°93 03 987, déposé par le CEA
51. L. A. Nafie, “Circular polarisation spectroscopy of chiral molecules”, Journal of Molecular Structure, vol. 347, p. 83, 1995
52. T. Buffeteau, B. Desbat, J.M. Turlet, “Polarization Modulation FT-IR spectroscopy of surfaces and ultra-thin films : experimental procedure and quantitative analysis”, Applied Spectroscopy, vol. 45, p. 380, 1991
53. T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez, J.M. Turlet, “Calibration procedure to derive IRRAS spectra from PM-IRRAS spectra”, Applied Spectroscopy, vol. 54, p. 1646, 2000
54. G. Nomarski, “Microinterféromètre différentiel à onde polarisées”, J. Phys. Radium, vol. 16 p. 9S-11S, 1955
55. www.lasertec.co.jp
56. www.leica-microsystems.com
57. G. Binnig, C. F. Quate, “Atomic Force Microscope”, Physical Review Letters, vol. 56, p. 930, 1986

58. M. Commandré, P. Roche, “Characterisation of optical coatings for photothermal deflexion”, Applied Optics, vol. 35 p.5021, 1996
59. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou. “Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs”, Applied Physic Letter, vol. 64, p. 3071, 1994
60. B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. Laser induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses, Phys. Review letters vol. 74, p. 2248, 1995
61. P. Grua, H. Bercegol, L. Lamaignère; J-P. Morreeuw, S. Palmier, J-L. Ruiller, B. Bertussi, D. Herbert, “Pressure field and temporal scaling for laser damage initiation on silica at 355nm”, soumis à Physical Revue Letter
62. S. Schwartz, M. D. Feit, M. R. Kozlowski, R. P. Mouser, “Current 3ω large optic test procedures and data analysis for the quality assurance of National Ignition Facility optics”, Proc. of SPIE, vol. 3578, p. 314, 1998
63. L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, “An accurate, repeatable , and well characterized measurement of laser damage density of optical materials”, Review of scientific instruments, vol. 78, 103105, 2007
64. L. Lamaignère, M. Balas, R. Courchinoux, T. Duval, J.C. Poncetta, S. Reyné, B. Bertussi, H. Bercegol, “Parametric study of laser induced damage density measurement: towards reproductibility”, soumis à Journal of Applied Physics
65. G. Guéhenneux, M. Veillerot, I. Tovena, “Evaluation of the airborne molecular contamination inside the LIL” Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A vol. 557, p. 676, 2006
66. I. Tovena, K. Bien-Aimé, A. Pereira, “Organic molecular contamination in the prototype of the future Laser MegaJoule”, communication au congrès Pharmatex 08, Dublin, 2008
67. I. Tovena-Pecault, L. Pepin, P. Kaluzny, M. Radilimanantsoa, A. Louit, “Tests de dégazage pour l’analyse du risque de contamination chimique des matériaux organiques du LMJ”, Revue des essais industriels, septembre 2008
68. L. Pepin, D. Lopez, I. Tovena-Pecault, “Qualification des matériaux organiques du LMJ par dégazage contrôlé et analyse chimique des molécules dégazées”, Contamin’expert 2009, Paris, Porte de Versailles
69. Callahan, Ma et al, Water related environnemental fate of 129 priority polluants-volume II, EPA-440/4-79-029B. Washington DC, 1979
70. Daubert, Te & Danner, Rp, Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation volume 4, Design institute of chemical engineers. Hemisphere pub. corp. New York, 1989
71. Giams et al, phthalate ester, PCB and DDT residues en gulf of Mexico atmosphere, atmosphere environment, 14:65-9, 1980
72. Howards, Ph et al, Measurement of water solubilities octanol-water partition coefficient and vapour pressures of commercial phthalates ester, Environ. Tox. Chem., 4:653-61, 1985
73. S.C. Sommer, Clean construction protocol for the National Ignition Facility Beampath and utilities, 48th Institute of environemental sciences and technologiy, Anaheim, CA April 28-May 1 2002
74. P. West, N. Starostina, « AFM image artefacts», LOT-Oriel Gruppe Europa
75. T. Pompe, A. Fery, S. Herminghaus, “Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy”, vol. 14, n°10, 1998
76. P. Carl, logiciel punias, http://punias.free.fr
77. L. Sirghi, R. Szoszkiewicz, E. Riedo, “Volume of a nanoscale water bridge” Langmuir, vol. 22, p. 1093, 2006
78. C. Mathew Mate, M. R. Lorenz, V. J. Novotry, “Atomic force microscopy of polymeric liquid films”, vol. 90, n°12, p. 7550, 1989
79. L. Chen, X. Xiaohong, M. J. Fasolka, J. W. Martin, T. Nguyen, “Effects of humidity and sample surface free energy on AFM probe – sample interactions and lateral force microscopy image contrast”, Langmuir, vol. 25, p. 3494, 2009
80. X. Xiao, L. Qian, “Investigation of humidity dependent capillary force”, Langmuir, vol. 16, p. 8153, 2000
81. M. Binggeli, “Influence of capillary condensation of water of nanotribology studied by force microscopy”, Applied Physic Letter, vol.65 , p.415, 1994
82. R. M. Pashley, J. A. Kitchener, “Surface forces in adsorbed multilayer of water on quartz”, Journal of colloids interface science, vol.71, p. 491, 1978
83. K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, “Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silica optics at 351 nm”, Optics express, publication en 2009
84. K. Bien-Aimé, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, A. Garcia, C. Belin,T. Buffeteau, L. Gallais, “Caractérisation de la contamination moléculaire dans le cadre d’une étude sur l’endommagement laser des optiques à 351nm”, communication au 9ème colloque CMOI, Nantes, 2008

85. K. Bien-Aimé, I. Tovena-Pecault, J. Néauport, E. Fargin, “Impact de la contamination moléculaire sur l’endommagement laser des optiques du future LMJ”, Communication au congrès Contamin expert - Propreté physique et chimique des surfaces et des liquides, Paris - porte de Versaille, 2009
86. K. Bien-Aimé, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, C. Belin, “Impact of outgassing organic contamination on laser induced damage of optics”, communication au congrès OptiFab – optical engineering, Rochester, 2009
87. J. Chem, Density, Refractive index, and kinematic viscosity of diesters and trimesters, American chemical society 42, 919-923 , 1997
88. J. Chem, Density, Refractive index, and kinematic viscosity of diesters and trimesters, American chemical society 42, 919-923 , 1997
89. J. Wong, J-L. Ferrieira, E-F. Lindsey, “Morphology and microstructure in fused silica induced by high fluence ultraviolet 3 ω (355 nm) laser pulses”, Journal on non-crystalline solids, vol. 352, p. 255, 2006
90. K. Awazu, “Ablation and compaction amorphous SiO2 irradiated with ArF excimer laser”, Journal of Non-Crystalline Solids vol. 337, p. 241, 2004
91. Ted A. Laurence, Jeff D. Bude, Nan Shen, Theodore Feldman, Philip E. Miller,William A. Steele, and Tayyab Suratwala, “Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws”, Applied Optics, vol.94, 151114 , 2009
92. N. Kuzuu, K. Yoshida, H. Yoshida, “Laser induced bulk damage in various types of vitreous silica at 1064, 532,355 and 266 nm: evidence of different damage mechanism between 266nm and longer wavelengths”, Applied Optics, vol. 38, p. 12, 1999
93. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, “Laser induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses”, Physical review letter vol. 74, p. 12, 1995
94. K. Bien-Aimé, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, E. Fargin, C. Labrugère, C. Belin, M. Couzi, “Laser induced damage of fused silica polished optics due to a droplet forming organic contaminant”, Applied Optics, vol. 48, p. 2228, 2009
95. K. Bien-Aimé, J. Néauport, I. Tovena-Pecault, E. Fargin, “Impact of outgassing organic contamination on laser induced damage of optics”, communication au Vème Rencontre Franco-Espagnole sur la Chimie et la Physique de l’Etat Solide, Clermont-Ferrand, 2008
96. H.M. Lai, P. T. Leung, K.L. Poon and K. Young, “Electrostrictive distortion of micrometer-sized droplet by a laser pulse”, Journal of Optical Society of America, vol.6 n°12, 1989
97. H.M. Lai, W.M. Suen and K. Young, “Microscopic derivation of the force on a dielectric fluid in an electromagnetic field” Physical Review A, vol.25 n°3, 1982
98. H.M. Lai, W.M. Suen and K. Young, “Microscopic derivation of the Helmotz Force density” Physical Review Letters, vol.47 n°3, 1981
99. Physique Théorique - Electrodynamique des milieux continus tome VIII ,Landau & Lifchitz, 1969 p 96
100. G. Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen”, Ann. d. Physik, vol. 25, p. 377, 1908
101. W. J. Rupp, “Mechanism of the diamond lapping process”, Applied Optics, vol.13, p.1264, 1973
102. P. Hed and D. F. Edwards, “Optical glass fabrication technology. 2: Relationship between surface roughness and subsurface damage”, Applied Optics, vol. 26, p. 4677, 1987
103. J. C. Randi, J. C. Lambropoulos, and S. D. Jacobs, “Subsurface damage in some single crystalline optical materials” Applied Optics, vol. 44, p. 2241, 2005
104. T. Suratwala, L. Wong, P. Miller, M. D. Feit, J. Menapace, R. Steele, P. Davis, and D. Walmer, “Subsurface mechanical damage distributions during grinding of fused silica”, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.352, p. 5601, 2006
105. Z. Wang, Y. Wu, Y. Dai, and S. Li, “Subsurface damage distribution in the lapping process”, Applied Optics vol. 4710, p.1417, 2008
106. S. Papernov, A. W. Schmid, “Laser induced surface damage of optical materials: Absorption sources, initiation, growth, and mitigation”, Proc. of SPIE vol.7132, 71321J-1, 2008
107. B. R. Lawn, “Microfracture beneath point indentations in brittle solids”, Journal of materials science, vol. 10, p. 113, 1975
108. F.Y. Génin, “Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces”, Journal of optical society, vol. 18, p. 2607, 2001
109. J. Barton, C. Guillemet, Le verre : Science et technologie, Editeur EDP Sciences, p.73
110. T. Suratwala, L. Wong, P. Miller, M.D. Feit, J. Menapace, R. Steele, P. Davis, D. Walmer, “Sub-surface mechanical damage distribution during grinding of fused silica”, Journal of non_crystalline solids, vol. 352, p. 5601, 2006
111. H. Hertz, “Uber die Berührung fester relasticher Körpse”, Journal für Reine und Angewandte Mathematik, vol. 92, p. 156, 1882

112. G. M. C. Fisher, “The Auerbach range in the hertzian fracture of glass”, Journal of Applied Physics, vol. 38, p. 1781, 1967
113. K. Zeng, K. Breder, D.J. Rowcliff, “The hertzian stress field and formation of cone cracks – I theoretical approach “ Acta Mettallurgica and Materiala, vol. 40, p. 2595, 1992
114. B. R. Lawn “Hertzian fracture in single crystal with the diamond structure”, Journal of Applied Physics, vol. 39, p. 4828, 1968
115. R. Warren, “Measurement of the fracture properties of brittle solids by Hertzian indentations” Acta mettallurgica, vol.26, p.1759, 1978
116. H. Bercegol, “Endommagement laser nanoseconde en surface de la silice vitreuse”, HDR Sciences des matériaux, Université Bordeaux 1, 2009
117. :M. V Swain, J. T Hagan, “Indentation plasticity and ensuing fracture of glass”, Journal of physics D: Applied Physics, vol. 9, p. 2201, 1976
118. B. R. Lawn, “Fracture of brittle solids” – 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, U. K. , 1993
119. P. Ferrand, J. Wenger, A. Devilez, M. Pianta, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, H. Rigneault, “Direct imaging of phtonic nanojet”, Optics express,vol. 16, p. 6930, 2008
120. D. Grojo, “Mécanismes d’enlèvement de particules par laser impulsionel : application au nettoyage pour la microélectronique ”, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II, 2006
121. D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte, M. Sentis, “Dynamics of particle ejection in dry laser cleaning”, Proc. of SPIE, vol. 6261, 62610C, 2006
122. http://fr.wikipedia.org
123. Data Source: "Computer Aided Data Book of Vapor Pressure, 2nd edition
124. Handbook chemistry and physics 87th edition, D.R. Lide, 2006
125. http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/e6150.htm
126. http://www.ilo.org
127. http://www.genovique.com/downloads/Benzoflex%C2%AE%20181%20MSDS.pdf
128. http://www.sigmaaldrich.com
129. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/di-n-but.html
130. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine (US)
131. Handy, J. A.; Journal of the American Pharmaceutical Association (1912-1977), vol.11, p. 928, 1992
132. Reith, Heinrich; Freiberger Forschungshefte A, vol. 250, p.39, 1962
133. International Chemical Safety Cards, data are provided by the National institute for Occupational Safety and Health
134. Handbook of data on organic compounds (HODOC), 7 volumes, 3rd edition, CRC 1994
135. http://webbook.nist.gov/chemistry

Résumé :

Cette thèse vise à connaître et expliquer l'impact de la contamination moléculaire sur l'endommagement laser des optiques en silice d'un laser de puissance tel que le Laser Méga Joule (LMJ). L'une des causes de l'endommagement prématuré de ces optiques est l'adsorption de polluants moléculaires ou particulaires à leur surface. Dans le contexte particulier du LMJ, nos conditions d'études laser sont des fluences supérieures à 10 J/cm², une longueur d'onde de 351 nm et une durée d'impulsion de 3 ns pour une irradiation en monocoup. Des prélèvements moléculaires, l'analyse du dégazage des matériaux, et l'identification de la contamination condensée sur les surfaces des optiques présentes dans des environnements jugés critiques, ont permis de déterminer certains polluants critiques. Des expériences de contamination contrôlée impliquant ces polluants ont alors été menées afin de comprendre et modéliser leur effet sur l'endommagement laser des optiques. Ceci nous a conduits à proposer plusieurs mécanismes supposés.

Mots clés :

• Silice • Contamination organique • Tenue au flux laser
• Laser de puissance

Title : Impact of environmental contamination on laser induced damage of silica optics in Laser MegaJoule

Abstract :

Laser induced damage impact of molecular contamination on fused polished silica samples in a context of high power laser fusion facility, such as Laser MegaJoule (LMJ) has been studied. One of the possible causes of laser induced degradation of optical component is the adsorption of molecular or particular contamination on optical surfaces. In the peculiar case of LMJ, laser irradiation conditions are a fluence of 10 J/cm², a wavelength of 351 nm, a pulse duration of 3 ns for a single shot/days frequency. Critical compounds have been identified thanks to environmental measurements, analysis of material outgassing, and identification of surface contamination in the critical environments. Experiments of controlled contamination involving these compounds have been conducted in order to understand and model mechanisms of laser damage. Various hypotheses are proposed to explain the damage mechanism.

Keywords :

• Silica • Organic contamination • Laser induced damage
• High power laser facility

2009 Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser Mégajoule Karell Bien-Aimé