

Sommaire

INTRODUCTION	10
BIBLIOGRAPHIE	14
CHAPITRE I. PRESENTATION DE L'ETUDE ET BIBLIOGRAPHIE.....	16
I. PRESENTATION DU LASER MEGAJOULE (LMJ).....	18
II. ENDOMMAGEMENT ET MECANISMES, CAS PARTICULIER DE LA SILICE	21
II.1. <i>Endommagement laser et mécanismes : généralités</i>	21
II.2. <i>Endommagement laser et mécanismes : cas particulier de la silice</i>	23
III. LUMINESCENCE ET ETAT DE L'ART	25
III.1. <i>Généralités sur la luminescence de la silice</i>	25
III.2. <i>Défauts structuraux de la silice.....</i>	26
III.3. <i>Etat de l'art sur la luminescence des défauts de la silice</i>	37
BIBLIOGRAPHIE	55
CHAPITRE II : SPECTROSCOPIE DES DEFAUTS DE LA SILICE CALCULEE <i>AB INITIO</i>	60
INTRODUCTION	62
I. LES « CLUSTERS »	64
II. CONSTRUCTION DES CLUSTERS SUR LA BASE DE CRISTAUX	65
II.1. <i>La β-cristobalite idéale</i>	65
II.2. <i>L'α-quartz</i>	66
III. LES DEFAUTS DE SURFACE QUE L'ON PEUT ATTENDRE.....	68
IV. CALCULS SPECTROSCOPIQUES DES DEFAUTS DE SURFACE NATIFS	71
IV.1. <i>Défaut NBOHC.....</i>	71
IV.2. <i>Défaut « silanone ».....</i>	79
IV.3. <i>Défaut « dioxasilirane ».....</i>	81
IV.4. <i>Défaut « ODC(II) »</i>	82
V. CALCULS SPECTROSCOPIQUES DE DEFAUTS ISSUS DE REORGANISATION DU RESEAU.....	83
V.1. <i>Défaut « ODC(I) »</i>	83
V.2. <i>Défaut « ion interstitiel O_2^- ».....</i>	84
V.3. <i>Défaut « centre E_δ' »</i>	86
BIBLIOGRAPHIE	89

CHAPITRE III : DEMARCHE EXPERIMENTALES.....	94
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	96
<i>I.1. Polissage des échantillons</i>	96
<i>I.2. Nettoyage des échantillons</i>	99
<i>I.3. Réalisation des différents dommages.....</i>	103
II. EXPERIENCE DE LUMINESCENCE	121
<i>II.1. Expérience de luminescence avec un spectrofluorimètre.....</i>	122
<i>II.2. Expérience de luminescence en microscopie confocale.....</i>	123
<i>II.3. Expérience de luminescence en microscopie confocale en fonction de la température.....</i>	135
BIBLIOGRAPHIE	138

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX A TEMPERATURE AMBIANTE ET DISCUSSION.....	142
--	------------

I. RESULTATS OBTENUS SUR LA SILICE VIERGE	144
II. RESULTATS OBTENUS SUR LES INDENTATIONS	147
III. RESULTATS OBTENUS SUR LES DOMMAGES LASER.....	153
IV. DISCUSSION	158
BIBLIOGRAPHIE	166

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS EXTERNES SUR LA LUMINESCENCE.....	170
---	------------

I. ETUDE DE LA LUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	172
<i>I.1. Silice vierge.....</i>	173
<i>I.2. Indentations</i>	175
<i>I.3. Dommages laser</i>	180
<i>I.4. Analyse des résultats.....</i>	184
II. ETUDE DE LA LUMINESCENCE SUR DES PIECES ACIDEES.....	187
<i>II.1. Silice vierge</i>	188
<i>II.2. Indentations</i>	191
<i>II.3. Analyse des résultats</i>	197
III. ETUDES COMPLEMENTAIRES DES DEFAUTS	198
<i>III.1. Influence de la durée d'irradiation sous excitation à 325 nm</i>	198
<i>III.2. Vieillissement des échantillons</i>	208
<i>III.3. Mesures de durée de vie</i>	217
BIBLIOGRAPHIE	227

DISCUSSION ET PERSPECTIVES	231
ANNEXE : MESURES DE DUREES DE VIE DE LUMINESCENCE	239
I. PRINCIPE	239
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	240

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Introduction

La signature du traité d’interdiction complète des essais nucléaires, en 1996 par la France, impose l’arrêt des essais nucléaires au centre d’expérimentation du pacifique. Le programme Simulation est alors mis en place et c’est le Commissariat à l’Energie Atomique (CEA), en particulier la Direction des Applications Militaires (DAM), qui a la charge de ce projet. Ce programme doit garantir notre force de dissuasion nucléaire, c’est-à-dire la fiabilité et la sûreté des têtes nucléaires sur le long terme, et se compose de trois volets que sont la physique des armes, la simulation numérique et la validation expérimentale. Le volet “Physique des Armes” consiste à développer des modèles prédictifs afin de modéliser l’ensemble des phénomènes physiques qui entrent en jeu lors du fonctionnement d’une arme nucléaire. Il doit aussi permettre de trouver les valeurs des paramètres physiques qui interviennent dans les modèles. Le deuxième volet concerne la simulation numérique. Il s’agit de reproduire par le calcul les différentes étapes de fonctionnement d’une arme à partir des modèles développés dans le premier volet. Pour cela, il est nécessaire d’avoir une puissance de calcul importante, c’est-à-dire 20 000 fois supérieure à celle disponible en 1996. Un supercalculateur TERA a été conçu, fabriqué et installé par la société BULL et se situe en Ile-de-France. Sa capacité de calcul est de 1 pétaflops, ce qui correspond à un million de milliards d’opération à la seconde. Enfin, le dernier volet de ce programme concerne la validation expérimentale des modèles. Dans ce volet, deux installations vont jouer un rôle majeur. La première est la machine de radiographie Airix. Il s’agit d’un puissant générateur de rayons X. Il permet de sonder des matériaux en mouvement très rapide (vitesse de l’ordre du km/s). Il sert notamment à étudier la phase non nucléaire de fonctionnement d’une arme. La deuxième installation est le Laser MégaJoule [1]. Il est implanté sur le site du Centre d’Etudes Scientifiques et Techniques d’Aquitaine et entre dans ce programme comme la validation expérimentale des différents modèles numériques développés concernant les phénomènes physiques mis en jeu dans le fonctionnement des armes. Cette installation est un laser de puissance et a pour équivalent le National Ignition Facility (NIF) [2] situé en Californie (USA) sur le site du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). Ces lasers ont pour but final de recréer les

[1] M.L. André, “Status of the LMJ project”, in *Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference, Proc. of SPIE* **3047** (1996) 38

[2] W.H. Lowdermilk, “Status of the National Ignition Facility project”, in *Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference, Proc. of SPIE* **3047** (1996) 16

conditions thermodynamiques de température et de pression nécessaires pour parvenir à la fusion thermonucléaire. Pour que la réaction de fusion se produise, il faut déposer sur une cible une énergie de l'ordre de 2.10^6 Joules en quelques nanosecondes.

Le LMJ est composé de quelques 10 000 optiques qui permettent d'amplifier, de transporter et de focaliser le faisceau jusqu'à la cible. L'intense flux nécessaire à la fusion peut provoquer des endommagements sur les optiques. Lors de tirs successifs, les endommagements vont croître de façon exponentielle [3] et les optiques vont devoir être remplacées puisque les propriétés de transmission du faisceau sont fortement affectées. Les composants les plus affectés par ce problème sont les cristaux doubleur et tripleur de fréquence et les optiques en silice de fin chaîne. L'endommagement des optiques en silice peut avoir plusieurs sources :

- La présence de surintensités dans le faisceau laser qui conduira à l'autofocalisation du faisceau dans le matériau [4].
- La présence de contaminants de surface qui soit particulaires [5] ou moléculaires [6].
- Enfin la présence de défauts intrinsèques au matériau se situant soit en surface, sous-surface ou dans le volume de l'optique.

C'est ce troisième volet qui va nous intéresser particulièrement. La présence de défauts ponctuels dans la silice est connue depuis longtemps [7] et la présence des fractures sous surfaciques laissées par le polissage, reconnue comme étant à l'origine de l'endommagement laser des optiques en silice [8]. Pourtant, le démarrage de l'endommagement laser n'est pas bien connu, notamment en ce qui concerne les objets qui permettent l'amorçage c'est-à-dire l'absorption du rayonnement.

[3] M.A. Norton et al., "Growth of laser initiated damage in fused silica at 351 nm", in *Laser induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE* **4347** (2001) 468

[4] Hervé Bercegol, "Endommagement laser nanoseconde en surface de la silice vitreuse", Mémoire présenté pour l'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Bordeaux 1, 2009

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

[6] Thèse Karelle Bien-Aimé, "Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser MégaJoule", thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.

[7] D.L. Griscom, "Nature of defects and defect generation in optical glasses", in *Radiation Effects in Optical Materials, Proc. of SPIE* **541** (1985)

[8] N. Bloembergen, "Role of cracks, pore and absorbing inclusions on laser damage threshold at surfaces of transparent dielectrics", *Appl. Opt.* **12** (1973) 661

L'objectif de cette thèse est de déterminer quels sont les défauts ponctuels présents à la surface de la silice ainsi que dans les microfractures sous surfaciques et de relier la présence de ces défauts à des mécanismes d'absorption pouvant expliquer le démarrage de l'endommagement laser de la silice en régime nanoseconde. Pour parvenir à cet objectif, une étude spectroscopique sera effectuée. Des premières mesures ont mis en évidence la présence d'une luminescence "anormale" autour de 510 nm dans de la silice indentée (création d'un réseau de microfractures). Cependant très peu de publications rapportent la présence de cette bande. Des luminescences semblables ont été observées dans des publications où la silice a été endommagée laser, irradiée en cathodoluminescence ou aux rayons γ (forte énergie). Au vu des ces différentes observations, la spectroscopie de luminescence sera le moyen de caractérisation privilégié de cette étude. Pour connaître les conditions d'apparition de cette luminescence, des indentations et des dommages laser seront étudiés en parallèle. La réalisation d'indentations à la surface de la silice crée des fractures mécaniques facilement repérables et semblables aux fractures créées lors du procédé de polissage. Les dommages laser, qui correspondent à la fin du processus d'endommagement laser, devraient présenter un signal de luminescence différent. La silice vierge de tout dommage sera également étudiée et servira de point de départ à l'étude puisque, au vu de la littérature, la silice n'est pas sensée présenter une luminescence à la longueur d'onde d'excitation de 325 nm. L'étude de chaque objet (silice vierge, indentations et dommages laser) devrait nous permettre de remonter à l'ensemble du mécanisme de l'endommagement laser, c'est-à-dire de l'amorçage à l'endommagement.

Pour répondre au mieux à notre objectif, ce manuscrit sera organisé comme suit. Le chapitre 1 sera consacré au contexte de l'étude. Il présentera le Laser MégaJoule ainsi que la localisation et les fonctions des différentes optiques qui concernent cette étude. On parlera aussi de l'origine et des mécanismes de l'endommagement laser. Une présentation des défauts présents dans la silice et susceptibles d'être responsable de l'endommagement laser sera faite. Enfin une étude bibliographique concernant la luminescence de la silice sera détaillée comme point de départ des travaux suivants.

Le chapitre 2 présentera des calculs numériques *ab initio* réalisés sur des défauts que l'on peut rencontrer dans la silice fracturée.

Le chapitre 3 concertera la présentation de notre démarche expérimentale. Nous nous attarderons sur la préparation de ces échantillons, notamment sur le surfaçage et le nettoyage de ces échantillons puisque ces deux procédés joueront un rôle important dans la suite de l'étude. La suite de ce chapitre sera consacrée aux différents moyens de caractérisation utilisés et comprendra une description du fonctionnement de chaque appareil utilisé ainsi que la calibration de l'appareillage lorsque cela est nécessaire. Les codes de calculs utilisés pour les simulations numériques seront indiqués.

Les résultats des différentes expériences seront présentés dans les chapitres 4 et 5. Pour une meilleure analyse, les résultats seront traités en fonction de la caractérisation faite. Le chapitre 4 sera donc consacré aux expériences de luminescence à température ambiante et aux cartographies obtenues. Une discussion concernant les bandes de luminescence et les défauts associés sera faite. Le chapitre 5 portera sur les résultats de luminescence obtenus en fonction de différents facteurs (température, acidage...) pouvant influencer sur la luminescence. Des caractérisations supplémentaires seront aussi reportées : stabilité de la photoluminescence (photoblanchiment) ou encore durée de vie. Sur la base des calculs faits au chapitre 2, nous émettrons enfin des hypothèses quant à la nature des défauts qui conduisent à l'endommagement laser.

Bibliographie

- [1] M.L. André, “Status of the LMJ project”, in Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference, *Proc. of SPIE* **3047** (1996) 38
- [2] W.H. Lowdermilk, “Status of the National Ignition Facility project”, in *Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference*, *Proc. of SPIE* **3047** (1996) 16
- [3] M.A. Norton et al., “Growth of laser initiated damage in fused silica at 351 nm”, in *Laser induced Damage in Optical Materials*, *Proc. of SPIE* **4347** (2001) 468
- [4] Hervé Bercegol, “Endommagement laser nanoseconde en surface de la silice vitreuse”, Mémoire présenté pour l’Habilitation à Diriger des Recherches, Université Bordeaux 1, 2009
- [5] Thèse Stéphanie Palmier, “Etude de la pollution particulaire d’une chaîne laser de puissance”, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007
- [6] Thèse Karelle Bien-Aimé, “Impact de l’environnement sur l’endommagement laser des optiques de silice du Laser MégaJoule”, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.
- [7] D.L. Griscom, “Nature of defects and defect generation in optical glasses”, in *Radiation Effects in Optical Materials*, *Proc. of SPIE* **541** (1985)
- [8] N. Bloembergen, “Role of cracks, pore and absorbing inclusions on laser damage threshold at surfaces of transparent dielectrics”, *Appl. Opt.* **12** (1973) 661

Chapitre I. Présentation de l'étude et bibliographie

Dans ce chapitre, nous présenterons le contexte de l'étude. Nous commencerons par décrire le Laser MégaJoule. Ensuite, nous parlerons de l'endommagement laser et des mécanismes. Et nous nous intéresserons au cas particulier de la silice. Dans ce cas particulier, nous nous focaliserons sur les défauts ponctuels présents dans la matrice puisque ce sont des précurseurs privilégiés pour l'endommagement laser. Nous terminerons ce chapitre par un état de l'art sur la luminescence des défauts de la silice, qu'elle soit sous forme vitreuse, de film ou de nanoparticules

CHAPITRE I. PRESENTATION DE L'ETUDE ET BIBLIOGRAPHIE.....	16
I. PRESENTATION DU LASER MEGAJOULE (LMJ).....	18
II. ENDOMMAGEMENT ET MECANISMES, CAS PARTICULIER DE LA SILICE	21
II.1. <i>Endommagement laser et mécanismes : généralités</i>	21
II.2. <i>Endommagement laser et mécanismes : cas particulier de la silice</i>	23
III. LUMINESCENCE ET ETAT DE L'ART	25
III.1. <i>Généralités sur la luminescence de la silice</i>	25
III.2. <i>Défauts structuraux de la silice.....</i>	26
III.3. <i>Etat de l'art sur la luminescence des défauts de la silice</i>	37
BIBLIOGRAPHIE	55

I. Présentation du laser MégaJoule (LMJ)

Le LMJ [9] doit permettre de recréer les conditions thermodynamiques de température et de pression que l'on peut observer lors du fonctionnement d'une arme. Il s'agit de créer par confinement inertiel la fusion thermo-nucléaire entre des atomes de deutérium et de tritium, tous deux isotopes de l'hydrogène, placé dans une micro-capsule d'or et mise à température cryogénique. Pour réaliser cette fusion, le mélange équimolaire de deutérium et de tritium doit être porté à une densité $\rho \approx 100 \text{ g/cm}^3$ et à une température $T \approx 50 \times 10^6 \text{ K}$ pendant un temps très court (de l'ordre de la nanoseconde). L'énergie requise avoisine 2 MJ et est déposée sur la cible en quelques nanosecondes. La géométrie utilisée est celle de l'attaque indirecte. Il s'agit d'irradier les parois internes de la capsule. La lumière laser incidente est convertie en rayonnement X. C'est par la production de ce rayonnement X que l'énergie pourra être déposée sur la cible. La production de cette énergie est assurée par 240 faisceaux laser répartis en 30 chaînes de 8 faisceaux. Au début de la chaîne, l'impulsion laser a une énergie de 1J à la sortie du pilote et va passer dans différents sous système qui lui permettra d'obtenir à la fin de la chaîne une énergie de 8 kJ. La focalisation des 30 chaînes sur la cible permettra d'atteindre l'énergie de 2MJ. Le LMJ est composé de différents sous-ensembles qui ont, chacun, une fonction bien précise pour obtenir le faisceau nécessaire à réaliser la fusion.

Les différents sous systèmes qui composent une chaîne laser sont décrits dans la suite :

- Le pilote crée l'impulsion laser. Il permet également de mettre en forme spatialement (section carrée de 40 mm²), temporellement (durée d'impulsion de 20 ns) et spectralement (longueur d'onde de 1053 nm et nommé 1ω) le faisceau. C'est dans ce sous-ensemble que la synchronisation entre tous les faisceaux est faite. Avant injection dans le filtre spatial de transport (FST), le faisceau passe dans le module préamplificateur qui porte son énergie du faisceau à environ 1 Joule.
- Dans la section amplificatrice (SA), le faisceau est agrandi pour obtenir une taille de 40 cm x 40 cm grâce au FST puis amplifié par 4 passages successifs dans deux amplificateurs composés de plaques de verres dopées Néodyme pompées par lampe flash. Le filtrage spatial de cavité (FSC) permet d'éliminer les modulations spatiales à

[9] M.L. André, "Status of the LMJ project", in *Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference, Proc. of SPIE* **3047** (1996) 38

haute fréquence spatiale. A la sortie de cette section (lentille L4), le faisceau a une énergie d'environ 20 kJ à 1ω .

- La section de transport permet d'amener le faisceau par un jeu de six miroirs (MT1 à MT6 sur la Figure 1) jusqu'au système de conversion de fréquence. Il distribue aussi l'ensemble des faisceaux de manière symétrique autour de la chambre.
- le système de conversion de fréquence (SCF) et de focalisation est composé de cristaux de KDP (dihydrogénophosphate de potassium) qui doublent puis triplent la fréquence du faisceau pour arriver à la longueur d'onde de 351 nm nommé 3ω . C'est la longueur d'onde qui permet d'obtenir un dépôt d'énergie plus efficace. Le réseau focalisant 3ω focalise et pointe le faisceau sur la cible. Le faisceau possède donc les caractéristiques suivantes : une longueur d'onde à 3ω , une durée d'impulsion de 3 ns et une fluence de l'ordre de 10 à 14 J/cm².
- Le nez de chambre est composé des hublots de chambre 3ω en limite de vide et de la lame de phase. Cette dernière permet de mettre en forme la tache focale dont les dimensions sont 600 x 1200 μm .
- Enfin on trouve la chambre d'expérience. Cette chambre est mise sous un vide poussé (10^{-6} millibars) et abrite la cible (quelques millimètres) au centre de cette sphère. On y retrouve également tous les équipements nécessaires à la caractérisation des faisceaux (positionnement, diagnostics plasmas,...).

La Figure 1 représente schématiquement une chaîne laser du LMJ. On trouve aussi les différents matériaux constituant les optiques.

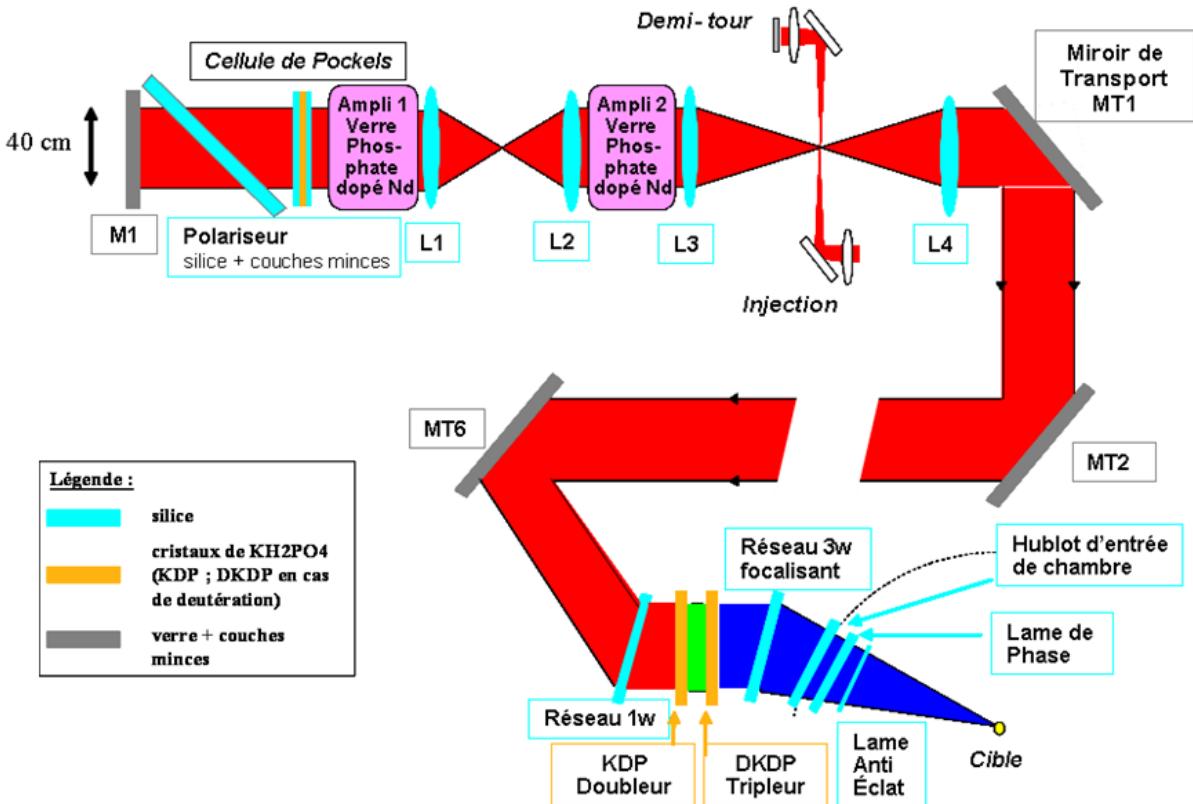


Figure 1: Représentation schématique d'une chaîne laser sur le LMJ.

Afin de valider les différentes options technologiques prises pour réaliser le LMJ, un prototype à l'échelle 1 a été réalisé. Il s'agit de la Ligne d'Intégration Laser (LIL) [10]. Elle permet aussi d'identifier les différents problèmes que l'on pourra rencontrer sur le projet LMJ. Notre étude portera sur les optiques en silice (en bleu turquoise sur la Figure 1) de fin de chaîne. La silice a été choisie pour ses qualités optiques, notamment son excellente transparence aux longueurs d'onde utilisées et sa haute tenue au flux [11]. Ce prototype a permis de mettre en évidence le problème de l'endommagement laser sur les optiques en silice de fin de chaîne [12]. Il est nécessaire de comprendre au mieux ce phénomène puisque le bon fonctionnement de l'installation dépend de la tenue au flux des optiques en silice. Dans le prochain paragraphe, nous allons donc aborder l'endommagement laser et ses mécanismes, d'une part de façon générale puis ramener au cas particulier de la silice. Nous décrirons aussi les défauts ponctuels qui peuvent être à l'origine de l'endommagement laser.

[10] N.A. Fleurot, A. Adolf, M. André, J.L. Bruneau, M. Novaro, P. Philippe, F. Kovacs, B. Le Garrec, J.M. Di Nicola, J.P. Leidinger, "The Ligne d'Integration Laser (LIL) : construction status and first 1-w light early results", *Proc. of SPIE*, **4948** (2003) 418

[11] A. M. Rubenchik, M.D. Feit, "Initiation ,growth and mitigation of UV-laser-induced damage in fused silica", *Proc. of SPIE*, **4679** (2002) 79

[12] H. Bercegol, P.R. Bouchut, L. Lamaignère, B. Le Garrec, G. Razé, "The impact of laser damage on the lifetime of optical components in fusion lasers", *Laser induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE*, **5273**, 312

II. Endommagement et mécanismes, cas particulier de la silice

II.1. Endommagement laser et mécanismes : généralités

L'endommagement laser est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation matérielle des optiques, entraînant une dégradation de leurs fonctions optiques [13]. On définit par « endommagement laser » toute modification irréversible du composant induite de façon non intentionnelle. Des exemples d'endommagement laser sur différents matériaux sont donnés sur la Figure 2.

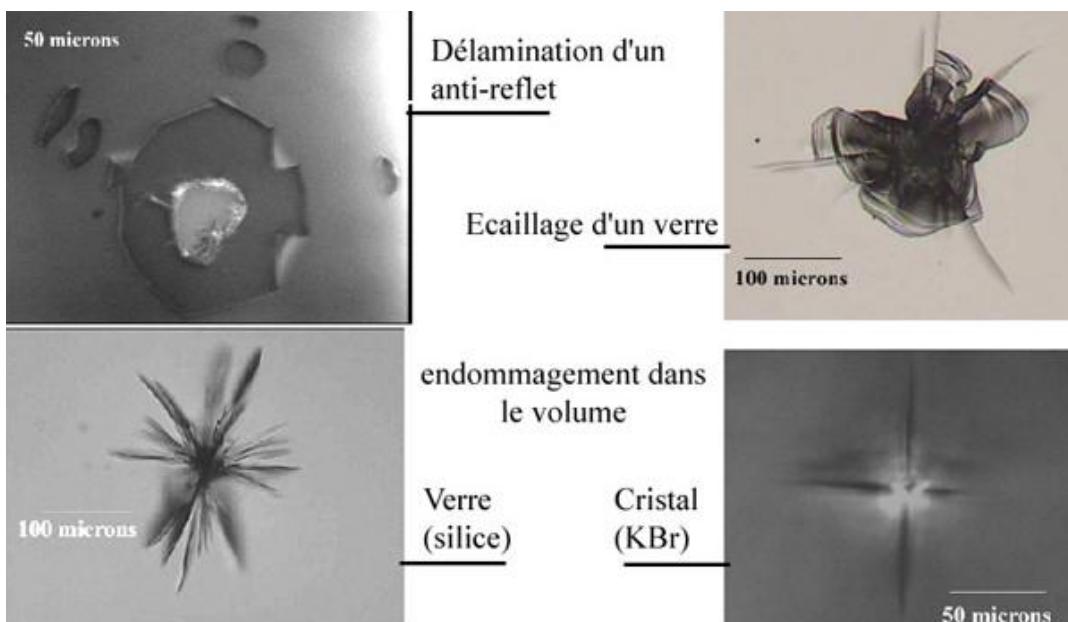


Figure 2 : Observations de différents endommagements laser [source : Institut Fresnel].

Les mécanismes et les valeurs énergétiques pouvant conduire à ces effets sont fortement liés aux paramètres d'irradiation qui sont : la longueur d'onde, la durée d'irradiation, la taille du faisceau et les caractéristiques énergétiques du faisceau. Concernant les caractéristiques du faisceau, il faut faire la différence entre les lasers continus et les lasers impulsionnels. Dans le cas des lasers continus, c'est la puissance moyenne qui devra être prise en compte. Pour les lasers impulsionnels, plusieurs paramètres doivent être pris en compte suivant leur valeur : puissance crête, énergie par impulsion ou puissance moyenne. La durée d'irradiation, le nombre de tirs cumulés et la fréquence des tirs entrent également en jeu. Enfin dans certains cas, il faut prendre en compte le sens de propagation du faisceau. On parlera alors de face

[13] L. Gallais, "Métrologie de l'endommagement laser", *Technique de l'ingénieur*, R 6 738

avant pour la face d'entrée du faisceau et de face arrière pour la face de sortie. Ces deux faces peuvent avoir un comportement différent vis-à-vis du flux laser notamment lors de la formation d'un plasma. Ce dernier se propagera dans l'air dans le cas de la face avant alors qu'il se propagera dans le matériau dans le cas de la face arrière.

Pour conduire à l'endommagement laser des optiques, il existe 2 types de mécanismes [14]. Le premier mécanisme concerne les effets thermiques. Cet effet provient de l'absorption du rayonnement par le matériau ou des défauts du matériau. Il se produit lorsque le matériau est irradié soit par un laser continu, soit, dans le cas d'un laser pulsé, si les durées d'impulsion sont longues (ms, μ s ou ns) ou si le taux de répétition des pulses est élevé (10 – 100 MHz). Le deuxième type de mécanisme qui peut être responsable de l'endommagement laser concerne les effets électromagnétiques qui surviennent lorsque le champ électrique devient suffisamment intense pour arracher des électrons du réseau (absorption multi photonique, passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction).

Les matériaux utilisés présentent un seuil de fluence d'endommagement laser en volume de l'ordre de la centaine de J/cm^2 [15] tandis qu'en surface celui-ci est environ dix fois moindre. Il est donc admis que des défauts précurseurs situés à la surface du matériau sont responsables de l'endommagement laser. En effet les surfaces peuvent présenter des défauts ou autres irrégularités qui vont pouvoir absorber le rayonnement. Voici une liste non exhaustive de "défauts" pouvant être responsable de l'absorption et éventuellement de l'endommagement :

- Présence d'une fine couche absorbante : espèces carbonées, eau adsorbée (eau présente en surface), molécules aromatiques...
- Présence de contaminants : poussières, traces de nettoyage...
- Présence de rayures de polissage, fractures sous surfaciques...

Des études sur les optiques en silice ont montré que, lors de l'amélioration des procédés de polissage au cours des ans, la densité de dommage par unité de surface pour fluence (énergie déposée par unité de surface) donnée a été diminuée [16,17], comme le montre la Figure 3.

[14] R.M. Wood, "Laser-Induced Damage of optical materials", Institute of Physics, ISBN 0 7503 0845 1

[15] L. D. Merkle, N. Koumakalis and M. Bass, "Laser induced bulk damaged in SiO_2 at 1.064 , 0.532 and 0.355 μm " *J. App. Phys.* **55** (1984) 772

[16] J. Néauport, D. Valla, J. Duchesne, P. Bouchut, L. Lamaignère, J. Bigarre, N. Daurios, "Building high-damage-threshold surfaces at 351 nm", *Optical Fabrication, Testing and Metrology; Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 131

[17] T.I. Suratwala, P.E. Miller, J.D. Bude, W.A. Steele, N. Shen, M.V. Monticelli, M.D. Feit, T.A. Laurence, M.A. Norton, C.W. Carr, L.L. Wong, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surface", *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2010) 416

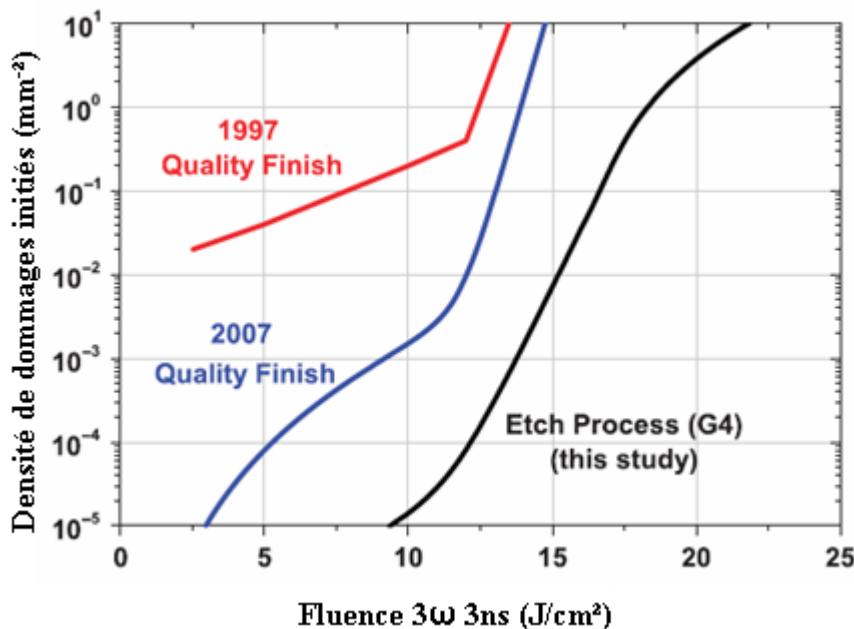


Figure 3 : Evolution de la densité de dommages initiés (mm^{-2}) en fonction de la fluence à 3ω (351 nm) et du procédé de polissage utilisé [17].

II.2. Endommagement laser et mécanismes : cas particulier de la silice

Lors de l'endommagement laser, plusieurs mécanismes vont être mis en jeu et dépendent tout d'abord du matériau étudié et de ses paramètres :

- Le coefficient d'absorption,
- La conductivité thermique,
- La diffusivité thermique,

Ainsi que de différents paramètres liés au laser :

- La longueur d'onde λ du laser,
- L'intensité I ,
- S'il s'agit d'une émission continue ou impulsionnelle ; si l'on est en régime impulsif, les paramètres intervenants sont la durée d'impulsion τ , la fluence F et la fréquence des tirs.

Pour qu'il y ait endommagement laser du matériau, plusieurs conditions doivent être réunies :

1. Tout d'abord, il faut qu'il y ait absorption de l'énergie incidente par des électrons de la bande de valence ou des électrons provenant de défauts situés dans la bande interdite du matériau. Si l'intensité de l'onde incidente est suffisamment élevée, il peut y avoir une absorption multiphotonique. C'est première étape est nommée phase d'amorçage.
2. Au bout d'un certain temps, la densité d'électron atteinte permet la création d'un plasma électronique proche de la surface (de l'ordre de 10 μm) du matériau. Il s'agit de la phase de chauffage.
3. Le dépôt d'énergie à la surface peut provoquer l'échauffement du matériau jusqu'à atteindre sa température de vaporisation. Lorsque la température dépasse celle de vaporisation du matériau, ce dernier va subir des changements importants de ses propriétés électroniques [18]. Pendant cette phase, la pression générée dans le matériau est importante (de l'ordre de plusieurs GPa) et va donc soit comprimer le matériau soit agrandir des défauts (tel que des fractures). On a donc création de dommages irréversibles à la surface du matériau. C'est la phase de destruction.

Comme le matériau n'est pas parfait (exempt de tous défauts structuraux et dommages liés à sa fabrication), l'endommagement laser vient de la présence de défauts précurseurs présents à la surface. Les défauts précurseurs de l'endommagement peuvent être de deux types :

- les défauts externes comme la pollution de type particulaire ou moléculaire
- les défauts propres à la surface de la silice ; on y trouve les microfractures sous surfaciques ou SSD pour SubSurface Damage, les rayures et les polluants liés au polissage (Oxyde de Cérium par exemple).

Bloembergen a montré que la présence de rayures et SSD peut créer des augmentations locales de l'intensité du champ électrique du faisceau laser. Ces élévations peuvent faire diminuer d'un facteur 2 à 5 le seuil d'endommagement laser [19]. D'autres travaux ont permis de montrer le lien entre la présence de rayures à la surface et l'endommagement laser de la silice [20]. Pour bien comprendre ce lien entre la présence des rayures et l'endommagement, il est nécessaire de mesurer la densité de dommages/cm². Pour la réaliser, le matériau a été

[18] D.G. Hicks, T.R. Boehly, J.H. Eggert, J.E. Miller, P.M. Celliers, G.W. Collins, "Dissociation of Liquid Silica at High Pressures and Temperatures", *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 25502

[19] N. Bloembergen, "Role of cracks, pore and absorbing inclusions on laser damage threshold at surfaces of transparent dielectrics", *Appl. Opt.* **12** (1973) 661

[20] A. Salleo, F.Y. Genin, J. Yoshiyama, "Laser induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches", *Proc. of SPIE*, **3244** (1998) 341

irradié à différentes fluences et le nombre d'endommagements présents à la surface a été compté. Les défauts structuraux peuvent créer des états absorbant le rayonnement incident et provoquer des endommagements laser. Le prochain paragraphe détaille ces différents défauts pour savoir si certains peuvent être responsables de l'endommagement laser.

III. Luminescence et état de l'art

III.1. Généralités sur la luminescence de la silice

La silice est caractérisée par une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap d'énergie E_g de 9 eV. La Figure 4 présente un schéma général des différentes façons d'exciter et de produire la luminescence dans la silice. Dans le gap de la silice, on choisit de prendre un défaut possédant un état fondamental S_0 , deux états excités singulet S_1 et S_2 et un état excité triplet T_1 .

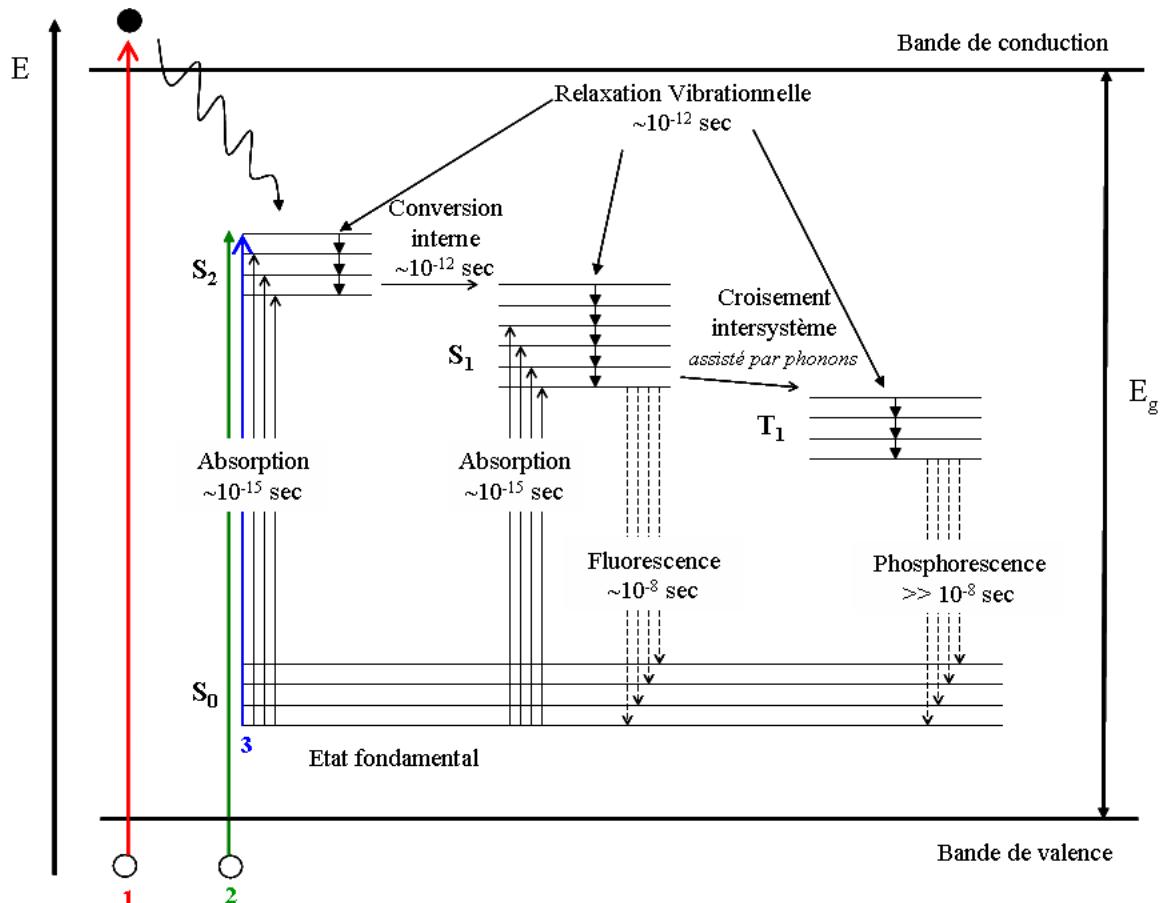


Figure 4 : Représentation des absorptions et des émissions possibles dans la silice (d'après [21]).

L'excitation de la luminescence dans celle-ci peut se produire dans les cas suivants :

- Soit par passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (flèche rouge 1 sur la Figure 4) : cas n°1.
- Soit par passage d'un électron de la bande de valence vers l'état singulet S2 du défaut présent dans le gap (flèche verte 2 sur la Figure 4) : cas n°2.
- Soit par passage d'un électron du niveau fondamental S0 du défaut vers un état singulet S2 de ce défaut (flèche bleue 3 sur la Figure 4) : cas n°3.

L'émission se produit :

- Pour le cas n°1, par une désexcitation non radiative vers l'état singulet S2 qui se désexcite par conversion interne vers l'état singulet S1. A partir de l'état S1, deux chemins de désexcitation sont possibles :
 - soit par une transition $S1 \rightarrow S0$ qui provoque de la fluorescence,
 - soit par une transition $S1 \rightarrow T1$ (mécanisme de phosphorescence).
- Pour les cas n°2 et 3, par une désexcitation non radiative de l'état S2 vers S1 pour provoquer la fluorescence par une transition $S1 \rightarrow S0$. S1 peut aussi se désexciter non radiativement sur T1 et induire une transition $T1 \rightarrow S0$.

III.2. Défauts structuraux de la silice

La silice SiO_2 peut se trouver sous deux formes : cristalline ou vitreuse. La variété cristalline, ou encore appelée quartz, est composée de tétraèdres SiO_4 dont l'atome de silicium occupe le centre, comme le montre la Figure 5. La liaison O-Si-O forme un angle de 109.5° .

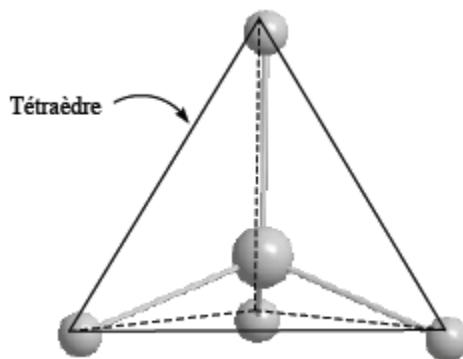


Figure 5 : Elément de base du réseau atomique de la silice : un tétraèdre avec au centre l'atome de silicium et aux sommets les atomes d'oxygène [22].

Le réseau cristallin est bâti à l'aide de ces tétraèdres qui sont joints par les sommets. L'entité structurelle est composée de 3 tétraèdres SiO_4 , comme le montre la Figure 6. Dans le quartz la liaison Si-O-Si qui lie deux tétraèdres forme un angle de 144° .

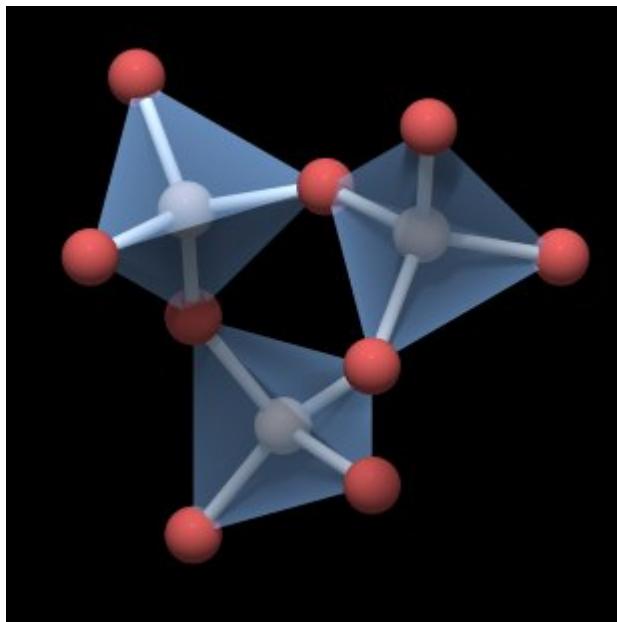


Figure 6 : Entité structurelle du quartz [23].

Le composé étudié dans ce manuscrit est la silice vitreuse (ou amorphe). Elle ne possède qu'un ordre à courte distance, c'est-à-dire que l'on va retrouver les tétraèdres SiO_4 mais le nombre de tétraèdres joints par les sommets sera supérieur à 3. Ceci signifie que sur les échantillons étudiés, la silice ne forme pas un réseau périodique et présente une structure désordonnée sur une grande distance comme le montre la Figure 7.

[22] B. Tortech, "Effets des radiations sur les fibres dopées Erbium : Influence de la composition", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne et Vrije Universiteit Brussel, 2008
[23] http://www.quartzpage.de/gen_struct.html

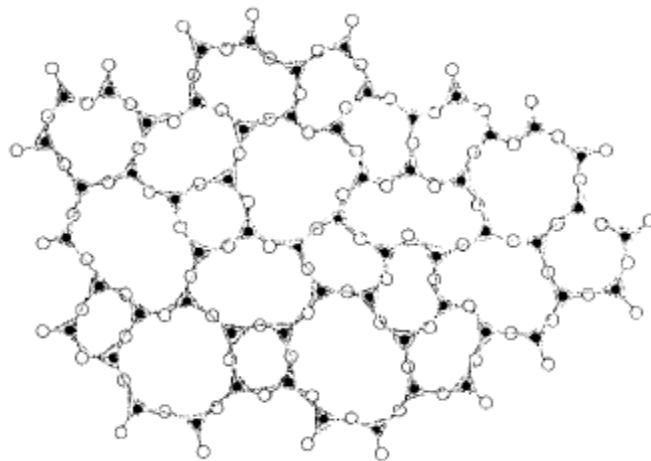


Figure 7 : Représentation dans le plan du réseau de la silice vitreuse [24].

La silice n'est pas un matériau parfait et présente donc des défauts structuraux. La liste des défauts présentés, par la suite, n'est pas exhaustive et se limite aux défauts qui nous intéressent particulièrement, c'est-à-dire ceux pouvant être impliqués dans des mécanismes d'interaction laser-matière, aux longueurs d'onde allant du proche IR au proche UV.

✓ **Les centres E'** [25]

Ce défaut est un centre déficient en oxygène qui possède un électron non apparié présenté Figure 8. Les atomes de silicium ont une hybridation sp^3 et sont liés à trois atomes d'oxygène. La symbolique utilisée pour représenter ce défaut est la suivante : $\equiv Si \bullet$ où \equiv représente les trois liaisons Si-O et \bullet représente l'électron non apparié.

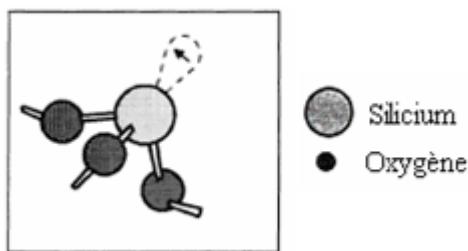


Figure 8 : Représentation schématique du centre E' (d'après [25]).

Dans le verre de silice, il existe quatre variantes des centres E' qui sont les centres E'_α , E'_β , E'_δ et E'_γ . La variante E'_α n'est stable qu'en dessous de 200K [25]. Les centres E'_β ,

[24] Zarzycki, "Le verre et l'état vitreux", Ed. Masson 1982

[25] L. Skuja "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

représentés Figure 9, sont dus à un proton piégé dans une lacune d'oxygène avec un électron non apparié du Si orienté à l'opposé de la lacune d'oxygène. Ce défaut aurait peut être une bande d'absorption à 5,4 eV (229,6 nm).

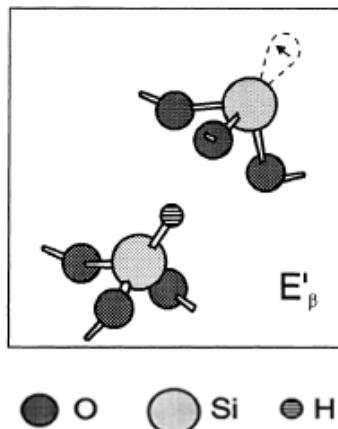


Figure 9 : Représentation schématique des centres E'_{β} [25].

Les centres E'_{δ} sont des clusters de Si formés de 5 atomes avec l'électron du silicium central délocalisé sur les 4 autres atomes de Si [26], comme la montre la Figure 10. Cependant Skuja dit qu'il n'y a pas de données prouvant que ces centres existent bien dans le verre.

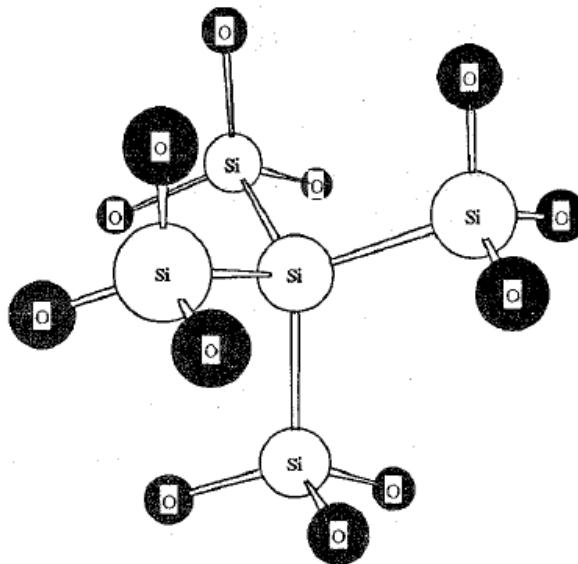


Figure 10 : Représentation schématique des centre E'_{δ} [26]

Les centre E'_{δ} pourraient avoir une émission autour de 2,25 eV (550 nm).

[26] J.R. Chavez, S.P. Karna, K. Vanheusden, C.P. Brothers, R.D. Pugh, B.K. Singaraju, W.L. Warren, R.A.B. Devine, "Microscopic structure of the E'_{δ} center in amorphous SiO_2 : A first principles quantum mechanical investigation", *IEEE Transactions on nuclear Science*, **44**, N° 6 (1997) 1799

Enfin les centres E'_γ , présentés Figure 11 sont formés par deux atomes de silicium proches voisins. Chaque silicium est lié à trois oxygènes. Plusieurs représentations sont possibles en fonction des orientations des atomes de silicium voisins.

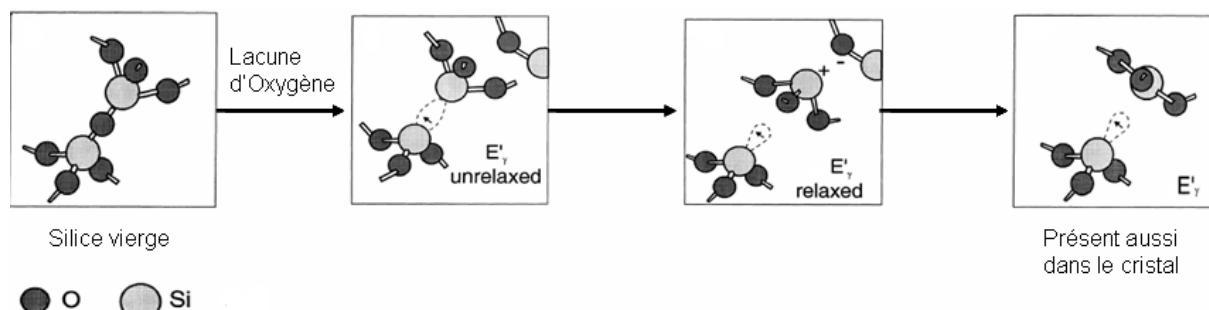


Figure 11 : Représentation schématique des différents états des centres E'_γ [25].

Les défauts de type E'_γ ont une bande d'absorption caractéristique à 5,8 eV (213,8 nm) qui est peut être due à une bande de transfert de charge entre deux atomes de silicium.

Pour les défauts E' , aucune luminescence n'a été observée.

✓ **Les défauts ODC (Oxygen Deficient Center).**

On trouve deux types de défaut ODC : les ODC(I) et les ODC(II).

➤ **Les défauts ODC(I) [27].**

Les ODC(I), présentés Figure 12, sont dus à des lacunes d'oxygène électriquement neutres et diamagnétiques. Il s'agit d'une liaison covalente entre deux atomes de silicium chacun relié à trois atomes d'oxygène et qui se note : $\equiv\text{Si-Si}\equiv$. Ces défauts possèdent une bande d'absorption, appelée bande E, à 7,6 eV (163 nm). Cette bande disparaît lorsque l'échantillon est oxydé. Ces défauts peuvent être facilement créés pendant la fabrication par dépôt sous vide des verres, notamment ceux contenant du chlore. Le modèle présenté ci-dessous (Figure 12) est communément admis par la communauté scientifique et associé à la bande E d'absorption.

[27] G. Pacchionni, L. Skuja and D. L. Griscom “Defects in SiO_2 and Related Dielectrics : Science and Technology”, NATO Science Series

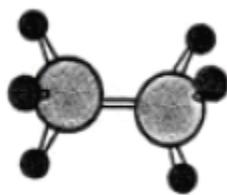


Figure 12 : Représentation schématique du défaut ODC(I) [22].

Sous excitation à 7.6 eV (163 nm), mais de faible puissance, des bandes de luminescence ont été observées mais sont caractéristiques des défauts ODC (II) présentés ci-dessous.

➤ Les défauts ODC(II) [28].

Ce sont des atomes de silicium dicoordinés, =Si: ou le symbole : correspond à une paire d'électrons non-liants et sont représentés sur la Figure 13.

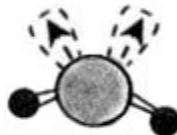


Figure 13 : Représentation schématique du défaut ODC(II) [22].

Le schéma énergétique présenté sur la Figure 14 nous montre les différentes bandes d'absorption et d'émission concernant les ODC II. Ce modèle est proposé par Skuja [25].

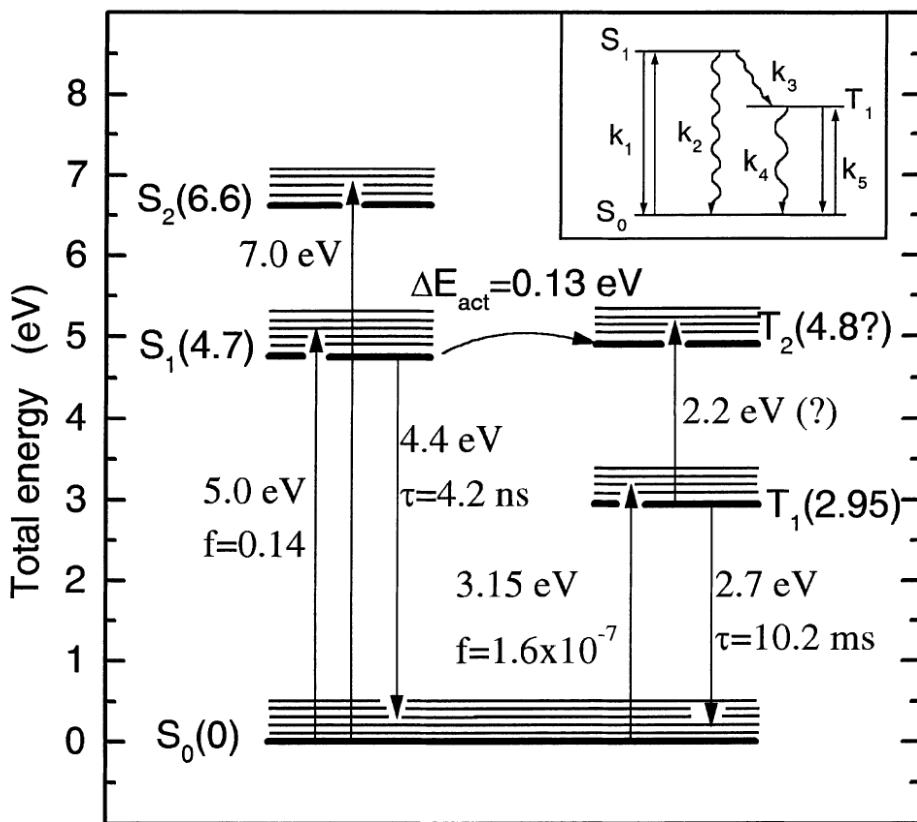


Figure 14 : Bandes d'absorption et bandes d'émission des défauts ODC(II). La figure présente l'état fondamental S_0 et les états excités S_1 , S_2 , T_1 et T_2 . Les estimations des termes d'énergie purement électroniques (zéro phonon) sont données entre parenthèses. A côté des flèches, sont indiqués le maximum d'énergie pour les bandes d'absorption et d'émission, les temps de décroissance de la radiation τ et les forces d'oscillateur f . ΔE est l'énergie d'activation thermique qu'il faut pour obtenir la conversion du singulet vers le triplet [25].

[28] R. A. B Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryhée "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley and Sons

L'absorption à 5 eV (247,9 nm) correspond à une transition singulet S_0 – singulet S_1 (Figure 14). Deux bandes d'émission sont alors possibles : une émission à 4,4 eV (281,7 nm) possédant un temps de déclin τ de 4,2 ns et une à 2,7 eV (459,2 nm) avec un temps de déclin long de 10,2 ms. Ces temps de déclin permettent d'attribuer la luminescence à 4,4 eV (281,7 nm) à la transition du singulet S_1 vers l'état singulet S_0 tandis que l'émission à 2,7 eV (459,2 nm) sera attribuée à la transition entre le niveau triplet T_1 vers l'état fondamental S_0 .

Une absorption à 3,15 eV (393,6 nm) est aussi possible et correspond à la transition $S_0 \rightarrow T_1$ mais cette transition est peu probable puisque la force d'oscillateur f est très faible ($1,6 \times 10^{-7}$) comparée au 0,14 pour la transition $S_0 - S_1$. L'émission en résultant sera elle aussi très faible. Cependant, les propriétés spectroscopiques de ce défaut ne sont pour le moment pas totalement validées par l'ensemble des auteurs. Le défaut ODC(II) est toujours soumis à discussion.

L'absorption autour de 7 – 7,6 eV (163,1 – 177,1 nm) n'est pas clairement attribuée aux défauts ODC(II). Elle pourrait être due à une forte interaction entre les deux types de défauts : ODC(I) et ODC(II), représentés sur la Figure 15. Mais cela semble fort peu probable puisqu'il faudrait la présence des deux défauts au même endroit. De plus il semblerait que cette absorption serait due uniquement aux ODC(I), en accord avec les calculs *ab initio* qui donnent une forte absorption autour de 7,3 eV et présentés dans le chapitre suivant.

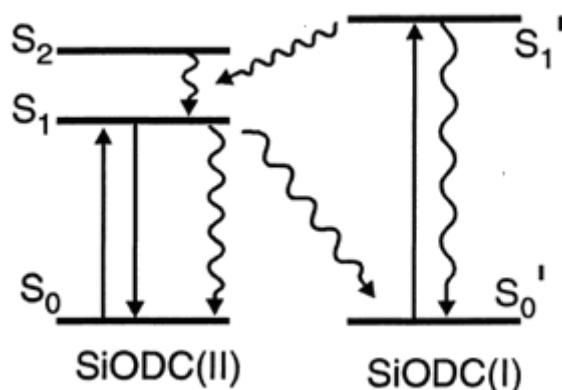


Figure 15 : Schéma des transitions possibles entre ODC(I) et ODC(II) après excitation dans la bande d'absorption à 7,6 eV des ODC(I) ($S_0' \rightarrow S_1'$) Les flèches droites correspondent aux transitions optiques et les flèches ondulées correspondent aux transitions non radiatives [25].

✓ **Les défauts NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center) [29,30].**

Ce défaut, présenté Figure 16, consiste en un trou piégé dans une orbitale 2p d'un oxygène n'ayant qu'une seule liaison avec un atome de silicium dans le verre.

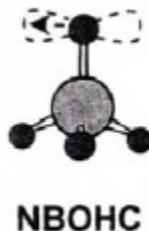


Figure 16 : Représentation schématique du défaut NBOHC [22].

L'absorption à 2 eV (620 nm) et la photoluminescence à 1,9 eV (652,5 nm) se produisent par transfert de charge dans le NBOHC entre l'orbitale 2p π non liante et à moitié pleine de l'atome d'oxygène non liant (noté n_L) et la paire libre d'une orbitale 2p d'un des atomes d'oxygène (notés n_y et n_L sur la Figure 17). La durée de vie relativement longue de la photoluminescence (environ 20 μ s) est conforme avec un transfert de charge entre les états dont le recouvrement est faible.

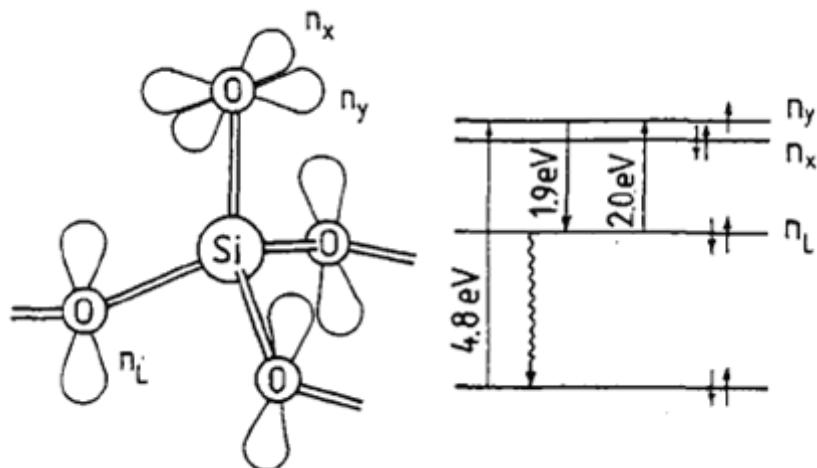


Figure 17 : Schéma des niveaux d'énergie pour expliquer les transitions optiques dans les NBOHC [30]. n_L correspond à l'atome d'oxygène non liant et n_x et n_y correspondent à la paire libre

[29] D.L. Griscom, "Nature of defects and defect generation in optical glasses", in *Radiation Effects in Optical Materials, Proc. Of SPIE* **541** (1985)

[30] L. Skuja "Section 2. Point defects in silica glass: luminescence and optical absorption. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO_2 ", *J. Non-Cryst. Sol.* **179** (1994) 51

Il existe trois façons de créer un NBOHC dans le verre : (i) la rupture d'une liaison silicium oxygène ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O}\cdot\cdot\text{Si}\equiv$), (ii) le piégeage d'un trou par un oxygène non pontant préexistant ($\equiv\text{Si-O}^- + \text{h}^+ \rightarrow \equiv\text{Si-O}\cdot$) ou (iii) la radiolyse d'un groupement hydroxyle préexistant ($\equiv\text{Si-OH} \rightarrow \equiv\text{Si-O}\cdot + \text{H}^0$).

✓ **Les Self Trapped Excitons (STE)**

Il s'agit d'un exciton (électron apparié à un trou) piégé dans le réseau et fortement localisé. Ce défaut est connu pour avoir une émission radiative autour de 2,25 eV en dessous de 150 K. Au dessus de 150 K, ce défaut voit son émission fortement diminuée ou éteinte [31].

Cette liste est non exhaustive et seuls les principaux défauts ont été présentés notamment les défauts qui présentent une luminescence puisque c'est cette technique de caractérisation qui sera utilisée pour déterminer les défauts présents à la surface de nos échantillons.

Les défauts présents dans la silice vont jouer un rôle important dans les propriétés spectroscopiques, en particulier pour la luminescence, du matériau. La Figure 18 montre l'ensemble des bandes d'absorption et d'émission des défauts décrits au paragraphe II.2.b ainsi que les corrélations entre les bandes d'absorption et les bandes d'émission [25]. Cette figure pourra nous être utile afin d'attribuer au mieux les bandes que nous détecterons par la suite mais quelques précautions sont à prendre puisque tout n'est pas correctement justifié.

[31] A. Trukhin, "Excitons in SiO_2 : a review", *J. Non-Cryst. Sol.* **149** (1992) 32

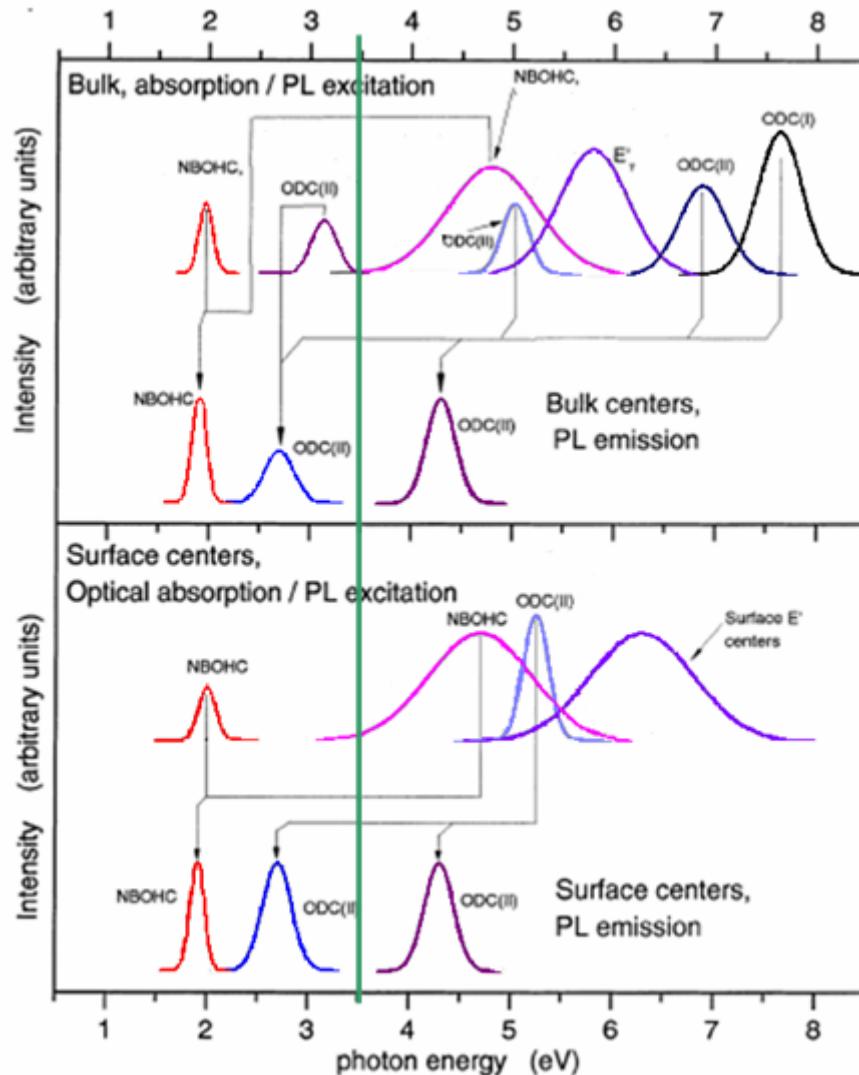


Figure 18 : Bandes d'absorption et d'émission des principaux défauts de la silice (d'après [25]) ; La bande verte représente l'énergie utilisée sur le Laser MégaJoule.

Maintenant que les différents défauts sont présentés aussi bien d'un point de vue structural que spectroscopiquement, nous allons aborder la bibliographie des défauts de la silice.

III.3. Etat de l'art sur la luminescence des défauts de la silice

Dans ce paragraphe, nous étudierons tous types de défauts qui ont pu être créés dans la silice : du dommage laser en passant par des échantillons irradiés aux rayons X ou aux rayons γ . Nous nous intéresserons aussi bien à la silice massive (vitreuse) que sous forme de nano-objets. Pour commencer, des études concernant l'endommagement laser dans la silice sont présentées puisque ces études sont celles les plus proches du sujet que nous allons traiter dans l'ensemble de ce manuscrit.

III.3.a. Luminescence de la silice endommagée par laser

Les publications [32] et [33] traitent des défauts de la silice suite à un endommagement à 355 nm (3,49 eV) qui est la longueur d'onde utilisée pour le laser MégaJoule.

Pour ce faire, les auteurs ont utilisé un laser Nd :YAG émettant à 355 nm. La durée des impulsions laser pour réaliser l'endommagement est de 7,5 ns et la fluence est de 40 J/cm². La longueur d'onde d'excitation utilisée pour la fluorescence est de 351 nm (3,53 eV) provenant d'un laser à argon continu.

Sur le spectre de la silice non endommagée, montré Figure 19, on peut remarquer la présence d'une faible luminescence autour de 521 nm (2,37 eV). Pour la silice endommagée, les spectres obtenus sont composés de trois bandes situées à 440 nm (2,8 eV), 560 nm (2,21 eV) et 650 nm (1,9 eV) et sont présentés Figure 19 pour la publication [32] et Figure 20 pour la publication [33].

La bande de luminescence de la silice non endommagée est cependant beaucoup moins intense que celles des bandes de luminescence obtenues pour les endommagements.

[32] M. R. Kozlowski, C. L. Battersby, S.G. Demos, "Luminescence investigation of SiO₂ surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination", In *Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE*, **3902** (2000)

[33] S.G. Demos, L. Sheenan, M. R. Kozlowski, "Spectroscopic investigation of SiO₂ surfaces of optical materials for high power lasers", In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V, Proc. of SPIE*, **3933** (2000)

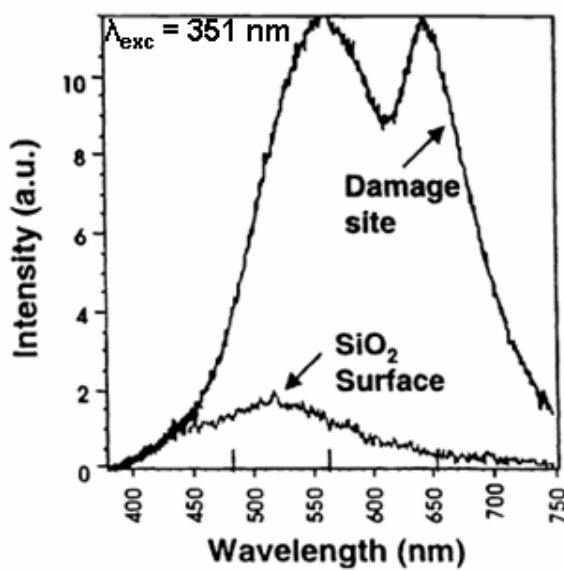


Figure 19 : Spectre de photoluminescence mesuré pour une silice non endommagée et pour un site endommagé pour une excitation à 351 nm [32].

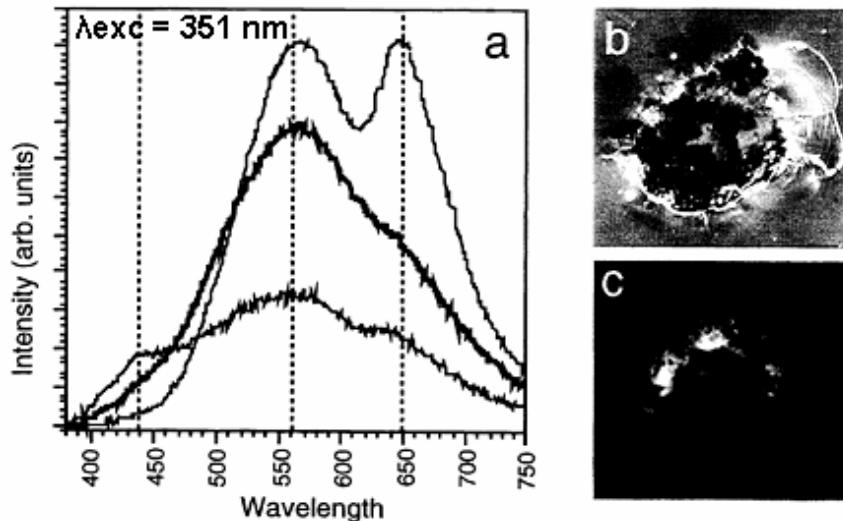


Figure 20 : a) Spectre d'émission de trois points différents provenant du même site d'endommagement sous excitation à 351 nm ; b) Site d'endommagement vu en lumière diffusée ; c) Image d'émission du même site endommagé [33].

La bande à 440 nm dans la silice est attribuée aux ODC(II).

La bande à 650 nm (1,9 eV) est attribuée aux NBOHC qui sont associées à des ruptures de liaisons Si-O-Si, et dont la structure chimique est : $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$.

La luminescence centrée sur 521 nm présente dans la silice non endommagée (Figure 19) n'est pas expliquée par les auteurs mais ils supposent que cette bande pourrait être due à de la contamination.

La bande à 560 nm (2,21 eV) est attribuée à plusieurs objets possibles:

- Soit à des SiO_x avec $0 < x < 2$ produits par le plasma créé lors de l'absorption par le défaut de l'irradiation à 351 nm (3,53 eV) [34],
- Soit à des clusters de Si [35],
- Soit à des nanoparticules cristallines de Si dont le diamètre est proche du nanomètre [36],
- Soit à des STE (self trapped excitons : excitons piégés) pour des températures basses ($T < 150\text{K}$) : hypothèse qui n'a pas été retenue par les auteurs, la luminescence de ces défauts étant généralement éteinte à température ambiante de la silice.

Dans les trois premiers cas retenus, on remarque qu'il s'agit de sous stœchiométrie locale par rapport à SiO_2 .

III.3.b. Luminescence de la silice irradiée par des rayons γ

Les auteurs des travaux présentés dans ce paragraphe se sont intéressés aux défauts créés dans la silice de grande pureté (comme celle utilisée au cours de cette thèse). Différents échantillons de silice seront utilisés et classés suivant leur teneur en oxygène. Les échantillons ont été synthétisés à partir de SiCl_4 en utilisant la méthode CVD (Chemical Vapour Deposition) sous plasma avec l'utilisation de différents mélanges de gaz (Ar , O_2 , $\text{Ar} + \text{O}_2$) et différentes pression partielle d'oxygène. Lorsque les échantillons sont synthétisés sous Ar , avec une faible pression partielle d'oxygène ($< 2\%$), la teneur en OH est inférieure à 1 ppm. Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente (5 et 15%), la teneur en OH est d'environ 3 ppm. Cependant quand la pression partielle en oxygène augmente, la teneur en chlore diminue (de 12000 à 400 ppm). Lorsque l'on utilise l'oxygène comme gaz pour réaliser le

[34] R. Carrius, R. Fisher, E. Holzenkämpfer, J. Stuke , "Photoluminescence in the amorphous system SiO_x ", *J. of Appl. Phys.* **52**, N°6 (1981) 4241

[35] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, Y. Ohki., "Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO_2 ", *J. Appl. Phys.* **80** N°6 (1996) 3513

[36] G. Ghislotti et al, "Visible light from silicon implanted and annealed SiO_2 layers", *J. Electrochemical Society* **144** N°6 (1997) 2196

plasma dans un ratio $O_2 : SiCl_4 = 1 : 1$, la teneur en chlore est de l'ordre de 300 ppm et la teneur en OH est de 3 ppm. L'ensemble de ces échantillons sont des échantillons déficients en oxygène. Pour obtenir un échantillon en excès d'oxygène, la synthèse se fait avec un mélange $Ar + O_2$.

La première publication [37] porte sur l'étude des défauts créés sous irradiation gamma. Les spectres d'absorption et de photoluminescence ont été mesurés. Les spectres d'absorption des différents échantillons, cités au dessus, montrent que pour l'échantillon possédant un excès d'oxygène, une bande d'absorption autour de 3,8 eV est présente, comme le montre la Figure 21.

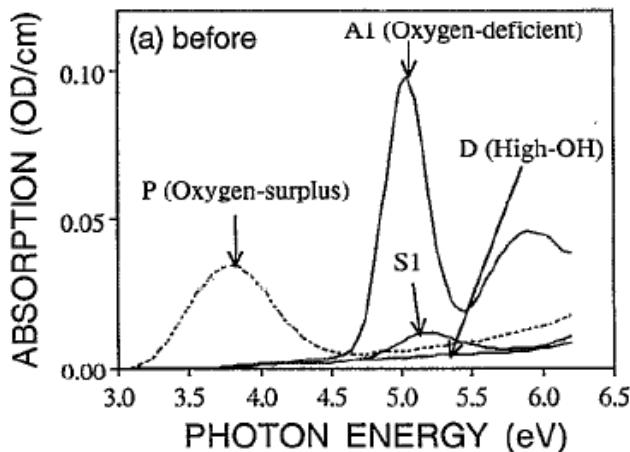


Figure 21 : Spectre d'absorption obtenu pour différents échantillons avant irradiation [37].

Cette bande d'absorption est attribuée par les auteurs à la présence de liaison peroxy [38] ($O_3 \equiv Si-O-O-Si \equiv O_3$). Concernant les autres échantillons, notamment celui déficient en oxygène, la bande d'absorption est située autour de 5 eV et est attribuée aux lacunes d'oxygène (ODC). Après irradiation par des rayons gamma, les bandes d'absorption sont modifiées et plus intenses dans la région 4-6 eV. Dans cette région, les deux défauts responsables de l'absorption sont les ODC (5 eV) et les centres E' (5,8 eV). Les spectres de photoluminescence réalisés sous excitation à 5.0 eV (248 nm) sur un échantillon déficient en oxygène montrent, avant irradiation, la présence de deux bandes : une à 2,7 eV et une à 4,3 eV. Après irradiation, on retrouve ces deux bandes plus la présence d'une bande à 1,9 eV.

[37] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, Y. Ohki, "Points defects in high purity silica induced by high-dose gamma irradiation", *J. Appl. Phys.* **75** N°3 (1994) 1372

[38] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, "Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica", *J. Appl. Phys.* **65** N°12 (1989) 4672

Pour voir la bande à 2,25 eV apparaître, la fenêtre temporelle de mesure a dû être diminuée (comprise entre 100 et 300 ns alors que pour les autres bandes elle était de 0 à 10 ms). Les bandes à 2,7 et 4,3 eV sont attribuées aux ODC. La bande à 1,9 eV est quant à elle attribuée aux NBOHC. La bande à 2,25 eV apparaît dans plusieurs échantillons irradiés mais son attribution n'a pas été discutée.

Dans une autre publication [39], Sakurai *et al.* tentent d'expliquer la présence de la bande verte (2.25 eV). Les mêmes échantillons (déficient ou avec excès d'oxygène et irradiés par de rayons gamma) sont utilisés. Les longueurs d'onde d'excitation pour réaliser les mesures de photoluminescence sont les suivantes : 488 nm (2,54 eV), 532 nm (2,33 eV) et 266 nm (4,66 eV). Des mesures à basse température et de durée de vie ont également été réalisées. Sous excitation à 2,33 eV et à 300 K, les spectres de luminescence obtenus sur l'échantillon avec excès d'oxygène montrent une bande centrée à 2,24 eV avec une largeur de 0,19 eV. La durée de vie de cette bande est estimée à environ 300 ns. La largeur et la durée de vie de cette bande « verte » sont respectivement plus fine et plus longue que celles obtenues pour un échantillon déficient en oxygène (largeur de 0,44 eV et durée de vie de 20-30 ns) [37]. A basse température (20 K), le spectre obtenu pour l'échantillon avec un excès d'oxygène montre la présence d'une bande supplémentaire à 2,07 eV et de largeur 0,19 eV comme le montre la Figure 22. On peut également voir une forte augmentation de l'intensité de la bande à 2,24 eV et la durée de vie de cette bande devient plus longue (800 ns).

[39] Y. Sakurai, K. Nagasawa, “Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass”, *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377

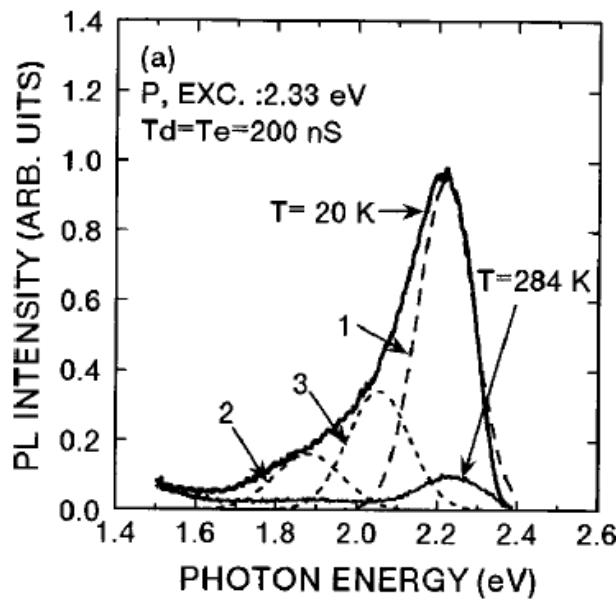


Figure 22 : Spectre de photoluminescence sous excitation à 2.33 eV d'un échantillon avec excès d'oxygène et irradié gamma [39].

Pour connaitre l'origine de la bande à 2,24 eV, des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont été faites sur l'échantillon présentant un excès d'oxygène. Les spectres obtenus ont montré la présence des centres suivants : NBOHC ($O_3\equiv Si-O:$), E' ($O_3\equiv Si:$) et radicaux peroxy ($O_3\equiv Si-O-O:$). De plus la présence de la bande d'absorption à 3,8 eV dans les échantillons possédant un excès d'oxygène tend à montrer que la bande à 2,25 eV pourrait être due à la présence de radicaux peroxy. Les auteurs confirment l'attribution de la bande à 2,25 eV, avec une largeur de 0.4 eV et une durée de vie de 25 ns, aux centres E'_δ tandis que la bande à 2,25 eV, avec une largeur de 0,19 eV et une durée de vie de 300 ns, est due aux radicaux peroxy (POR) [40].

III.3.c. Fractoluminescence dans des verres de silice [41].

Des expériences de luminescence sur des fractures ont été faites. Contrairement aux expériences précédentes, ici les auteurs ont observés la luminescence des fractures au moment même où cette fracture a été créée. C'est ce que l'on appelle de la fractoluminescence.

[40] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Radial distribution of some defect-related optical absorption and PL bands in silica glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* **277** (2000) 82

[41] Y. Kawaguchi, S. Yamamoto, "Mechanically and optically stimulated luminescence spectra of silica glass : the role of defects on photoradiation", *Radiation Protection Dosimetry* **65**, N°1-4. (1996) 409

Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 23 :

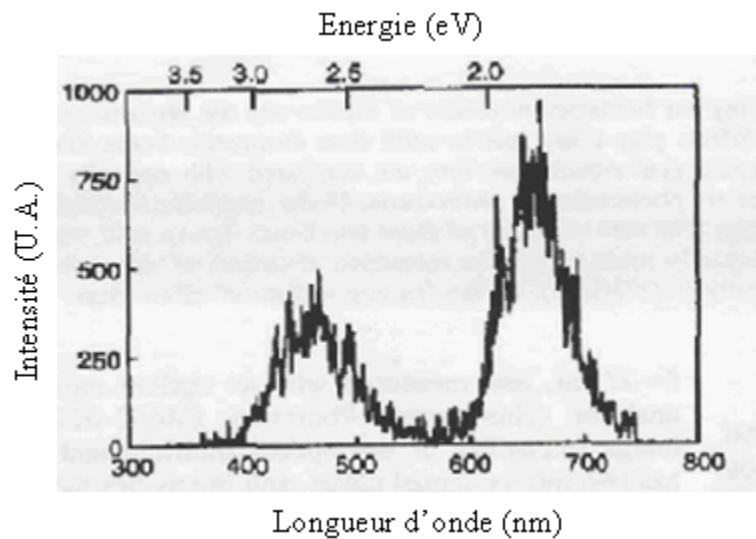


Figure 23 : Spectre de luminescence obtenu par stimulation mécanique (fracture) [41].

Les auteurs ont aussi effectué le spectre de luminescence de la silice. Ce spectre a été obtenu sous excitation à 6,42 eV (193 nm). Le spectre obtenu est présenté à la Figure 24.

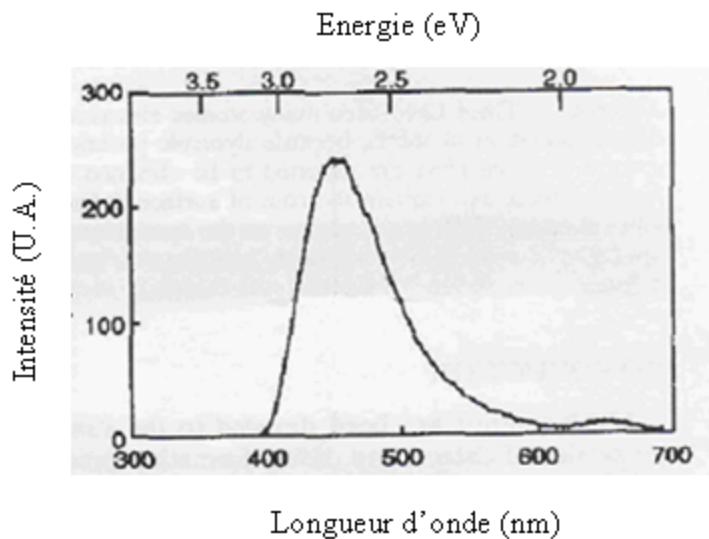


Figure 24 : Spectre de luminescence obtenu sur la silice sous excitation à 6,42 eV (193 nm) [41].

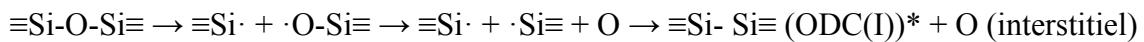
Ce que l'on remarque c'est que les deux mêmes bandes sont présentes ; une à 450 nm (2,75 eV) et l'autre à 650 nm (1,90 eV). Ces bandes sont attribuées aux mêmes espèces que pour la stimulation optique. La durée de vie totale de cette luminescence est de 100 ms. Le temps de décroissance de la bande à 450 nm est de 10 ms et celle à 650 nm a un temps de décroissance de 17 μ s. Ces deux temps de décroissance sont en accord avec ceux que l'on trouve dans la

littérature. En effet, dans la revue faite par Skuja [25], la durée de vie donnée pour la luminescence à 440 nm (2.80 eV) est de 10.2 ms et celle donnée pour la bande à 650 nm (1.90 eV) est comprise entre 10 et 20 μ s.

Les similitudes entre les deux spectres présentés suggèrent une même origine de la luminescence entre les deux méthodes de stimulation. Lors d'une fracture d'un verre de silice, la rupture de liaisons Si-O est des liaisons se brisent et des défauts peuvent être créés et excités à la surface de la fracture. En cassant des liaisons Si-O, des NBOHC peuvent être créées au niveau de la fracture (création instantanée au cours la fracture) de la façon suivante :



De plus, une rupture successive de liaison Si-O et une reconstruction de la surface au voisinage de deux centres E' peut créer un ODC ainsi qu'un atome d'oxygène interstitiel :



D'après la Figure 15, ODC(I)* relaxerait vers un ODC(II), qui relaxerait par une transition $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ lente.

III.3.d. Luminescence de la silice irradiée par rayons X [42].

Dans cette publication, les spectres de luminescence ont été enregistrés en utilisant, comme source d'excitation, les rayons X. La gamme de températures se situait entre 70 à 450 K. Le spectre de luminescence obtenu à basse température est présenté sur la Figure 25. On peut voir qu'à basse température, la bande de luminescence est large et donc complexe dans la gamme du visible (400 – 700 nm). Cette bande s'étend du visible à assez loin dans la gamme des UV (280 – 400 nm). Cette luminescence à 80 K est associée aux excitons piégés (STE : Self Trapped Excitons). La forte diminution de la luminescence avec l'augmentation de la température confirme cette attribution aux STE. La continuité de la bande dans l'UV est, d'après les auteurs, vraisemblablement due à la luminescence d'ODC.

[42] A.N. Trukhin, K.M. Golant, "Absorption and luminescence in amorphous silica synthesized by low-pressure plasmachemical technology", *J. Non-Cryst. Sol.* **353** (2007) 530

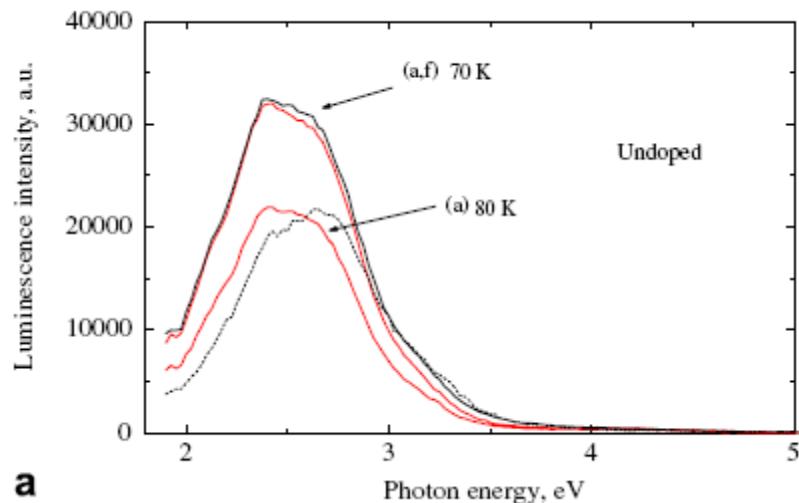


Figure 25 : Luminescence excitée par rayons X à basse température : (a) : silice fabriquée par dépôt chimique en phase vapeur utilisant un plasma (Plasma Chemical Vapour Deposition) ; (f) : silice fondue. En pointillé, spectre de luminescence d'une silice à faible teneur en groupement hydroxyl [42].

La Figure 26 montre le spectre de luminescence obtenu à température ambiante. La luminescence due aux STE est d'intensité fortement diminuée. Seule la luminescence liée aux défauts ODC contribuent au spectre. Deux bandes sont donc visibles : une bleue à 2,7 eV (459,2 nm) et une dans l'UV très bruitée (proche de 4 eV). Les auteurs pensent qu'il s'agit de défauts ODC(II) modifiés par la présence de chlore (le chlore est présent pour la synthèse de la silice).

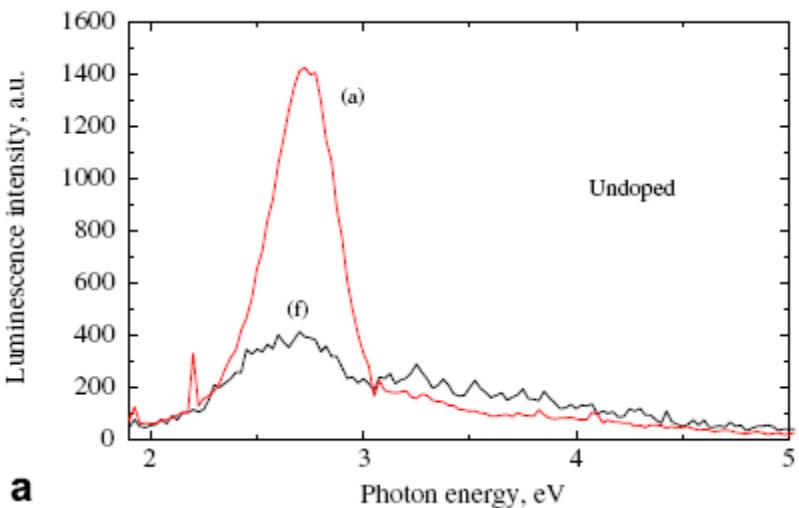


Figure 26 : Spectre de luminescence à température ambiante : (a) : silice fabriquée par dépôt chimique en phase vapeur utilisant un plasma (Plasma Chemical Vapour Deposition) ; (f) silice fondue [42].

III.3.e. Cathodoluminescence sur différents verres de silice [43].

Deux types d'échantillons ont été observés en cathodoluminescence (l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons qui conduit à l'émission de lumière visible). Il s'agit de silice amorphe hydratée (concentration en groupements OH proche de 200 ppm) et de silice amorphe anhydre (concentration en groupements OH inférieur à 5 ppm). Le faisceau d'électrons utilisé pour les mesures a une énergie de 30 keV et un courant de 0,25 μ A en incidence normale. L'auteur regarde l'évolution du spectre d'émission en fonction du temps d'irradiation à deux températures (à 295 K et 5 K). Les spectres obtenus sont donnés sur la Figure 27.

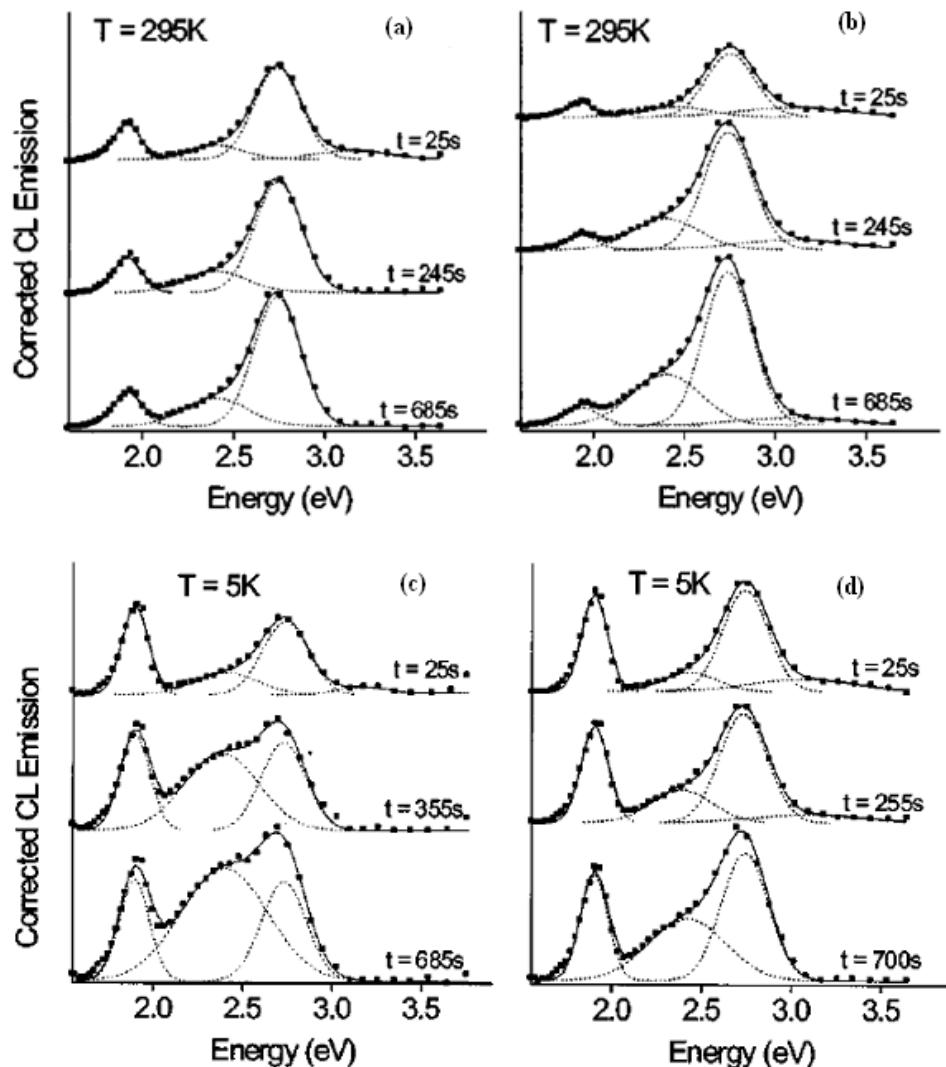


Figure 27 : Spectres de cathodoluminescence obtenus : (a) sur la silice hydratée à 295 K ; (b) sur la silice anhydre à 295 K ; (c) sur la silice hydratée à 5 K ; (d) sur la silice anhydre à 5 K [43].

[43] M.A. Stevens Kalceff, "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide", *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674

L'auteur indique l'ensemble des paramètres de décomposition des spectres (Figure 28), ce qui nous sera très utile dans la suite de ce manuscrit. Nous comparerons par la suite ces valeurs à celles obtenues dans le cadre de ce travail.

SiO ₂ anhydre et amorphe		SiO ₂ hydratée et amorphe	
Position (eV)	Largeur (eV)	Position (eV)	Largeur (eV)
295 K			
1,92 ± 0,01	0,19 ± 0,02	1,91 ± 0,01	0,17 ± 0,02
2,40 ± 0,02 ^c	0,35 ± 0,01 ^a	2,40 ± 0,01 ^c	0,35 ± 0,01 ^a
	0,44 ± 0,04 ^b		0,39 ± 0,04 ^b
2,75 ± 0,01	0,31 ± 0,02	2,73 ± 0,01	0,30 ± 0,01
3,10 ± 0,05 ^c	0,59 ± 0,02	3,13 ± 0,03 ^d	0,65 ± 0,06
5 K			
1,89 ± 0,01	0,18 ± 0,02	1,88 ± 0,02	0,17 ± 0,02
2,43 ± 0,03	0,36 ± 0,01 ^a	2,40 ± 0,01	0,30 ± 0,02 ^a
	0,42 ± 0,10 ^b		0,51 ± 0,12 ^b
2,74 ± 0,01	0,29 ± 0,01	2,72 ± 0,01	0,31 ± 0,01
3,09 ± 0,02 ^c	0,70 ± 0,02	3,18 ± 0,01 ^{d,e}	0,70 ± 0,02

^aFaisceau défocalisé, largeur constante pendant l'irradiation avec l'erreur expérimentale

^bFaisceau focalisé, augmentation monotone de la largeur pendant l'irradiation

^cMulti composantes possibles

^dAtténuation rapide pendant l'irradiation

^eObservée uniquement sous irradiation focalisée

Figure 28 : Tableau des paramètres de décomposition donné par l'auteur [43].

Concernant l'attribution des bandes de luminescence, l'auteur donne un tableau (Figure 29) dans lequel il identifie les différents défauts pouvant être responsable de la luminescence de chaque bande.

Position (eV) (Largeur)		Identification
295 K	5K	
1,92 (0,19)	1,89 (0,18)	Dans les deux types d'échantillons, NBOHC (Liaison Si-O comme précurseur). Dans les échantillons hydrogénés, NBOCH (avec liaison Si-OH comme précurseur). Composante rapide associée à la liaison OH, atténuation rapide pendant irradiation.
2,40 (0,35-0,44)	2,40 (0,3-0,5)	Dans les deux cas, composantes multiples quand forte irradiation. Recombinaison radiative des STE.
2,74 (0,30)	2,73 (0,30)	Dans les deux cas, ODC (centre déficient en oxygène et/ou défaut Si coordiné deux fois comme précurseur and défaut induit pendant irradiation). Dans les deux cas, une rapide atténuation est observée à 5 K pendant la phase initiale de l'irradiation avec un faisceau défocalisé.
~3,10 (~0,70)	~3,10 (~0,70)	(Emission faible et large). Dans les deux cas, centre (Al-M+), rapidement atténué pendant l'irradiation. Dans l'échantillon anhydre, possible contribution des ODC.

Figure 29 : Tableau des identifications de chaque bande de luminescence selon l'auteur [43].

III.3.f. Luminescence pour d'autres formes de silice (nano-objets).

✓ Nanoparticules de silicium.

Dans la publication [44], les échantillons sont des verres de silice possédant des nanoparticules cristallines de silicium avec deux types de structure différentes : une monocouche avec un excès d'atomes de Si et une composée de trois couches chacune ayant une concentration différente en atome de Si. La source d'excitation est une lampe Xe à 313 nm (3,96 eV).

[44] K. Sato, N. Kishimoto, K. Hirakuri, "White luminescence from silica glass containing red/green/blue luminescent nanocrystalline silicon particles", *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 104305

Le spectre de luminescence, présenté Figure 30, fait apparaître trois bandes :

- 460 nm – 2,69 eV (bleue),
- 550 nm – 2,25 eV (verte),
- 800 nm – 1,54 eV (rouge).

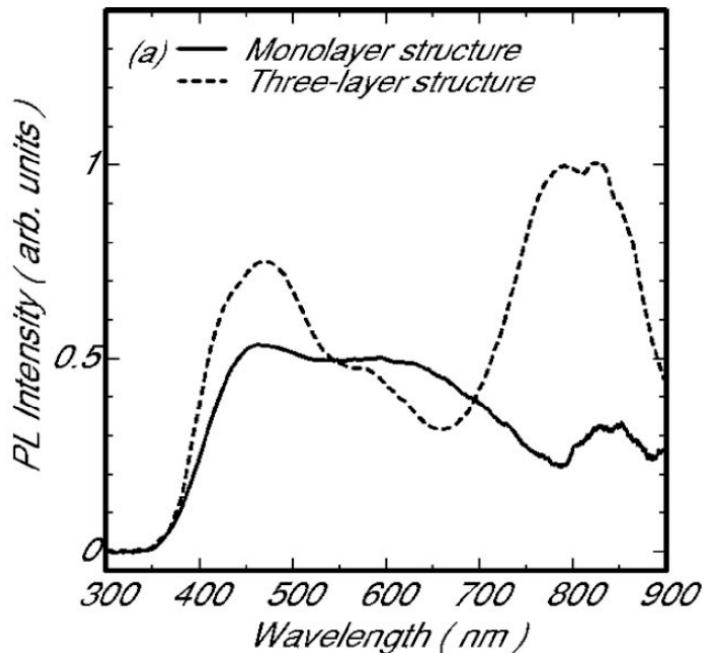


Figure 30 : Spectre de luminescence des échantillons de silice ; en trait plein, le spectre correspondant à la structure monocouche et en pointillé celui correspondant à la structure à trois couche [44].

Chaque bande correspond à une taille de nanoparticules. Les auteurs attribuent la bande bleue aux particules dont la taille est de 1,9 nm, la verte à des nanoparticules de 2,2 nm et la luminescence rouge à des nanoparticules de 3,0 nm. L'attribution de chaque taille de nanoparticule à une bande de luminescence est basée sur l'effet de taille quantique (quantum size effect). Cet effet est dû à la recombinaison radiative, de l'infrarouge au visible, de paires électron-trou dans la bande interdite.

Dans la publication [45], les échantillons sont des poudres de silice constituées de nanoparticules de 7 nm et 15 nm non mélangées ensemble mises en granules. Les sources d'excitation utilisées pour la photoluminescence sont un laser ArF pulsé à 193 nm – 6,4 eV (20 ns) et un laser Nd :YAG pulsé à 266 nm – 4,66 eV (8 ns). Les spectres font apparaître trois bandes dans les gammes spectrales bleue, verte et rouge.

[45] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, Y.-T. Chen, “Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO_2 nanoparticles induced by 6.4 eV ArF laser light”, *Phys. Rev. B* **62**, No 7 (2000) 4733

La bande verte pointe à 2,37 eV (523 nm). Elle est attribuée à des espèces hydrogénées : $\equiv\text{Si}-\text{H}$.

La bande rouge pointe à 1,9 eV (652,5 nm) pour une excitation à 193 nm (6,4 eV). Quand on excite à 266 nm (4,66 eV), cette bande se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées. Les auteurs expliquent que ce décalage est du à l'existence de deux bandes l'une à 1,9 eV (652 nm) et l'autre à 1,79 eV (693 nm). Ces deux bandes seraient attribuées respectivement à des NBOHC de volume et des NBOHC de surface [46]. Mais seuls les NBOHC de volume apparaissent pour une excitation à 193 nm (6,4 eV).

La bande bleue émet à 2,8 eV (443 nm) et apparaît être un épaulement de la bande à 2,37 eV (523 nm). Elle apparaît uniquement pour une excitation à 193 nm (6,4 eV). Cette bande est attribuée à une émission résultant d'une relaxation radiative d'un Self Trapped Exciton. Les auteurs proposent comme explication que les NBOHC et les espèces hydrogénées seraient excités par la relaxation d'excitons libres produits par un processus à deux photons. Les excitons libres peuvent être auto-piégés. Cette bande bleue n'est pas observée pour une excitation à 4,66 eV (266 nm) puisque l'énergie totale de 2 photons (9,32 eV) n'est pas suffisante pour créer des excitons libres.

✓ **Nano-objets de silice [47].**

La photoluminescence est induite par un laser He-Cd avec une excitation à 325 nm (3,81 eV). Les spectres de photoluminescence présentés sur la Figure 31, ont été faits sur différents types de nanostructures de silice dont les images en microscopie sont montrées sur la Figure 32.

[46] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, Y.-T. Chen, "The photoluminescence from hydrogen-related species in composites of SiO_2 nanoparticles", *Appl. Phys. Letters* **75**, (1999) 778

[47] Q. We, G. Meng, X. An, Y. Hao, L. Zang, "Synthesis and photoluminescence of aligned straight silica nanowires on Si substrate", *Solid State Communications* **138** (2006) 325

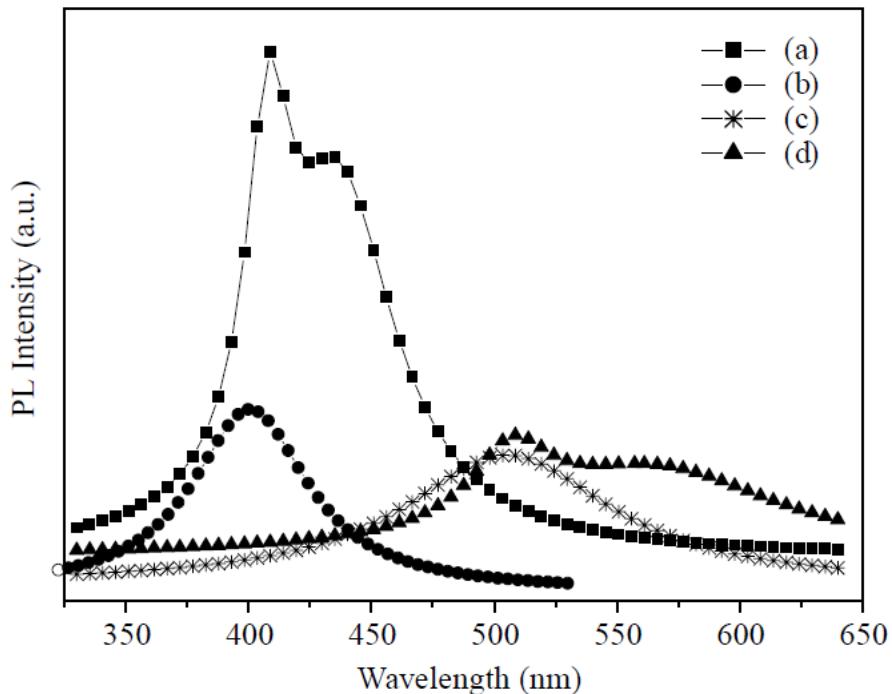


Figure 31 : Spectres de luminescence pour différentes nanostructures de silice (a) Nano fils de silice (b) Nano fleurs de silice (c) Nano fils de silice (d) Nano fils de silice alignés, d'après [47].

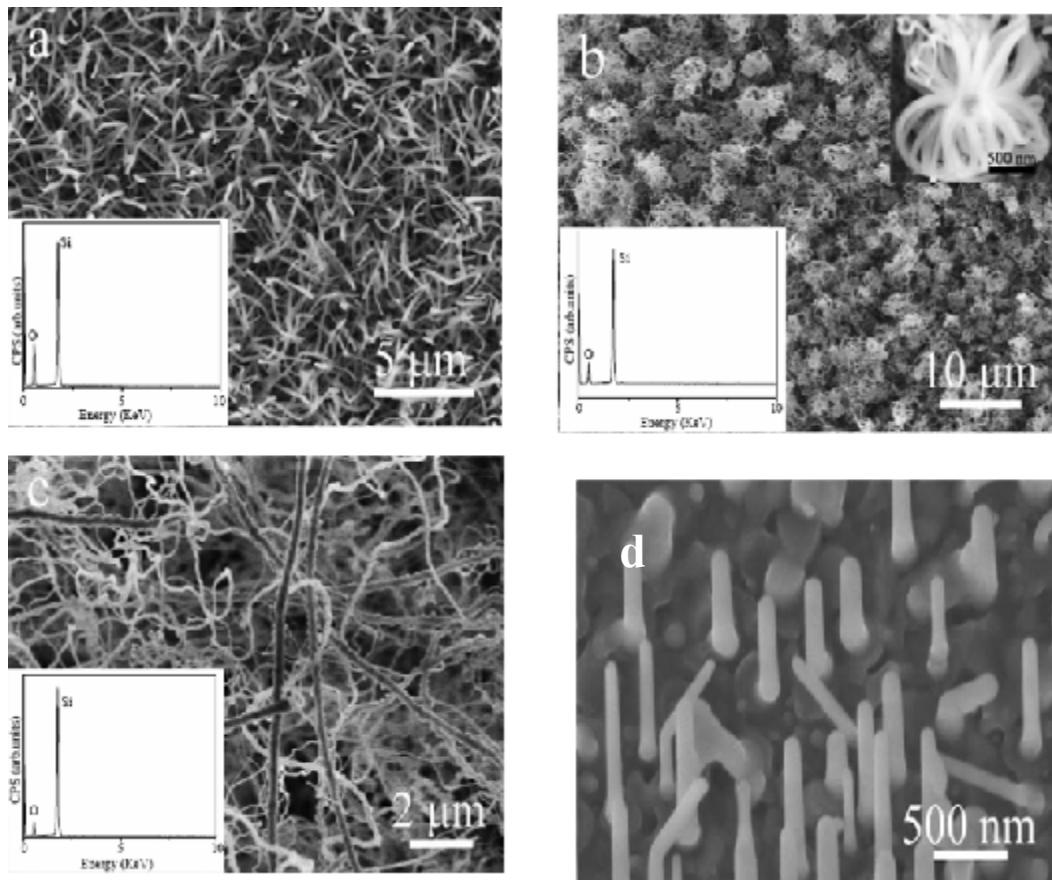


Figure 32 : Différentes nanostructures de la silice : (a) Nano fils de silice désordonnés ; (b) Nano fleurs de silice ; (c) Nano fils de silice déposés à basse température ; (d) Nano fils alignés un peu partout [47].

La position des bandes de luminescence est :

- Nano fils de silice désordonnés (Figure 32 (a)) : 2 pics de photoluminescence à 410 (3,02 eV) et 430 nm (2,88 eV).
- Nano fleurs de silice (Figure 32 (b)) : émission bleue à 400 nm (3,1 eV).
- Nano fils de silice déposés à basse température (Figure 32 (c)) : pic de photoluminescence à environ 500 nm (2,48 eV).
- Nano fils alignés un peu partout (Figure 32 (d)) : 2 bandes à 510 nm (2,43 eV) et 560 nm (2,21 eV).

L'émission autour de 500 nm (2,48 eV) des nano fils de SiO_x , avec x compris entre 1 et 2, peut être attribuée à des défauts déficients en oxygène (ODC) [48]. L'émission autour de 566 nm (2,19 eV) provient des STE confinés dans des tétraèdres SiO_4 [49].

Le Tableau 1 réunit l'ensemble des défauts ponctuels de la silice suggérés dans la littérature, avec leur bandes d'absorption et d'émission, ce pour différentes variétés de silice ou ayant subi un traitement particulier.

[48] G.W. Meng, X.S. Peng, Y.W. Wang, C.Z. Wang, X.F. Wang, L.D. Zhang, "Synthesis and photoluminescence of aligned SiO_x nanowire arrays", *App. Phys. A*, **76** (2003) 119

[49] K.H. Lee, C. Lofton, K. Kim, W.-S. Seo, Y. Lee, M.-H. Lee, W. Sigmund, "Photoluminescence from amorphous silica nanowires synthesized using $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ and $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{Si}$ substrates", *Sol. Sta. Com.* **131** (2004) 687

Tableau 1 : Récapitulatif des différents défauts ponctuels de la silice avec leur énergie d'absorption, leur énergie d'émission et des défauts luminescents dans différents types de silice.

Excitation	Absorption	Emission	Matériaux	Défauts
	5,8 eV / 213 nm	Aucune		E'γ
	6 eV - 6,3 eV / 206 - 196 nm	Aucune		E' surface
	7,6 eV / 163 nm	Aucune		Bande E ODC(I)
	5 eV / 247,9 nm	4,4 eV / 281,7 nm 2,7 eV / 459,2 eV		B2 - B2α = ODC(II)
	5,16 eV / 240,2 nm			B2β = ODC(II)
	3,15 eV / 400 nm	Très faible		Transition S0 ->T1
	7 - 7,6 eV / 177,1 - 163 nm			ODC(I)- ODC(II)
	2 eV / 610 nm 4,8 eV / 258 nm	1,9 eV / 650 nm		NBOHC
Laser Ar 355 nm		2,38 eV - 521 nm	Silice non endommagée	Inconnu
		2,91 eV - 440 nm	Silice endommagée	ODC(II)
		1,91 eV - 650 nm	Silice endommagée	NBOHC
		2,21 eV - 560 nm	Silice endommagée	SiO _x x<2 Clusters de Si Nanoparticules de Si STE T<150K
Laser Excimère 193 nm		2,75 eV - 450 nm	Silice irradiée laser Fractoluminescence	ODC(II)
		1,91 eV - 650 nm	Silice irradiée laser Fractoluminescence	NBOHC
Rayons X, 45 kV, 15 mA		large bande autour de 2,5 eV - 496 nm	Silice basse température (70 et 80 K)	STE
		2,7 eV - 460 nm et bande dans l'UV	Silice à 295 K	ODC(II) modifiés par la présence de Cl
Cathodo-luminescence 30 KeV, 0,25 μA		1,92 eV - 645 nm	Silice hydratée et non hydratée à 295 K et à 5 K	NBOHC
		2,40 eV - 517 nm		STE
		2,74 eV - 452 nm		ODC
		3,10 eV - 400 nm		Forme ODC ou centre de

				type Al-M ⁺
Lampe Xe 313 nm		2,69 eV - 460 nm	Nanoparticules de silice	$\varnothing = 1,9$ nm
		2,25 eV - 551 nm		$\varnothing = 2,2$ nm
		1,54 eV - 805 nm		$\varnothing = 3,0$ nm
Laser Nd :YAG 532 nm		1.9 eV - 652 nm	Silice avec excès d'oxygène et irradiée gamma	NBOHC
		2.07 eV - 459 nm		
		2.24 eV - 554 nm		Radicaux peroxy
Laser He/Cd 325 nm		1.9 eV - 652 nm	Silice irradiée gamma	NBOHC
		2.2 eV - 563 nm		Centre E'δ
		3,02 eV / 410 nm 2,88 eV / 430 nm	Nanofils de silice désordonnés	
		3,1 eV / 400 nm	Nanofleurs de silice	
		2,48 eV / 500 nm	Nanofils de silice déposés à basse température	Défauts déficients en Oxygène
		2,43 eV / 510 nm	“sparsed aligned nanowires”	Défauts déficients en Oxygène
		2,21 eV/ 560 nm		STE confinés dans tétraèdres SiO ₄

Bibliographie

- [9] M.L. André, “Status of the LMJ project”, in *Solid state lasers for application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference, Proc. of SPIE* **3047** (1996) 38
- [10] N.A. Fleurot, A. Adolf, M. André, J.L. Bruneau, M. Novaro, P. Philippe, F. Kovacs, B. Le Garrec, J.M. Di Nicola, J.P. Leidinger, “The Ligne d’Integration Laser (LIL) : construction status and first 1-w light early results”, *Proc. of SPIE*, **4948** (2003) 418
- [11] A. M. Rubenchik, M.D. Feit, “Initiation ,growth and mitigation of UV-laser-induced damage in fused silica”, *Proc. of SPIE*, **4679** (2002) 79
- [12] H. Bercegol, P.R. Bouchut, L. Lamaignère, B. Le Garrec, G. Razé, “The impact of laser damage on the lifetime of optical components in fusion lasers”, *Laser induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE*, **5273**, 312
- [13] L. Gallais, “Métrologie de l’endommagement laser”, *Technique de l’ingénieur*, **R 6 738**
- [14] R.M. Wood, “Laser-Induced Damage of optical materials”, Institute of Physics, ISBN 0 7503 0845 1
- [15] L. D. Merkle, N. Koumakalis and M. Bass, “Laser induced bulk damaged in SiO₂ at 1.064, 0.532 and 0.355 μm” *J. App. Phys.* **55** (1984) 772
- [16] J. Néauport, D. Valla, J. Duchesne, P. Bouchut, L. Lamaignère, J. Bigarre, N. Daurios, “Building high-damage-threshold surfaces at 351 nm”, *Optical Fabrication, Testing and Metrology; Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 131
- [17] T.I. Suratwala, P.E. Miller, J.D. Bude, W.A. Steele, N. Shen, M.V. Monticelli, M.D. Feit, T.A. Laurence, M.A. Norton, C.W. Carr, L.L. Wong, “HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surface”, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2010) 416
- [18] D.G. Hicks, T.R. Boehly, J.H. Eggert, J.E. Miller, P.M. Celliers, G.W. Collins, “Dissociation of Liquid Silica at High Pressures and Temperatures” *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 25502
- [19] N. Bloembergen, “Role of cracks, pore and absorbing inclusions on laser damage threshold at surfaces of transparent dielectrics”, *Appl. Opt.* **12** (1973) 661
- [20] A. Salleo, F.Y. Genin, J. Yoshiyama, “Laser induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches”, *Proc. of SPIE*, **3244** (1998) 341
- [21] M. Cannas, “Luminescence properties of point defects in silica”

[22] B. Tortech, "Effets des radiations sur les fibres dopées Erbium : Influence de la composition", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne et Vrije Universiteit Brussel, 2008

[23] http://www.quartzpage.de/gen_struct.html

[24] Zarzycki, "Le verre et l'état vitreux", Ed. Masson 1982

[25] L. Skuja "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

[26] J.R. Chavez, S.P. Karna, K. Vanheusden, C.P. Brothers, R.D. Pugh, B.K. Singaraju, W.L. Warren, R.A.B. Devine, "Microscopic structure of the E_δ center in amorphous SiO_2 : A first principles quantum mechanical investigation", *IEEE Transactions on nuclear Science*, **44**, N° 6 (1997) 1799

[27] G. Pacchionni, L. Skuja and D. L. Griscom "Defects in SiO_2 and Related Dielectrics : Science and Technology", NATO Science Series

[28] R. A. B Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryhée "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley and Sons

[29] D.L. Griscom, "Nature of defects and defect generation in optical glasses", in *Radiation Effects in Optical Materials, Proc. Of SPIE* **541** (1985)

[30] L. Skuja "Section 2. Point defects in silica glass: luminescence and optical absorption. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO_2 ", *J. Non-Cryst. Sol.* **179** (1994) 51

[31] A. Trukhin, "Excitons in SiO_2 : a review", *J. Non-Cryst. Sol.* **149** (1992) 32

[32] M. R. Kozlowski, C. L. Battersby, S.G. Demos, "Luminescence investigation of SiO_2 surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination", In *Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proceedings of SPIE*, **3902** (2000)

[33] S.G. Demos, L. Sheenan, M. R. Kozlowski, "Spectroscopic investigation of SiO_2 surfaces of optical materials for high power lasers", In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V, Proceedings of SPIE*, **3933** (2000)

[34] R. Carrius, R. Fisher, E. Holzenkämpfer, J. Stuke , "Photoluminescence in the amorphous system SiO_x ", *J. of Appl. Phys.* **52**, N°6 (1981) 4241

[35] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, Y. Ohki., "Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO_2 ", *J. Appl. Phys.* **80** N°6 (1996) 3513

[36] G. Ghislotti et al, "Visible light from silicon implanted and annealed SiO_2 layers", *J. Electrochemical Society* **144** N°6 (1997) 2196

[37] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, Y. Ohki, "Points defects in high purity silica induced by high-dose gamma irradiation", *J. Appl. Phys.* **75** N°3 (1994) 1372

[38] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, "Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica", *J. Appl. Phys.* **65** N°12 (1989) 4672

[39] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass", *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377

[40] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Radial distribution of some defect-related optical absorption and PL bands in silica glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* **277** (2000) 82

[41] Y. Kawaguchi, S. Yamamoto, "Mechanically and optically stimulated luminescence spectra of silica glass : the role of defects on photoradiation", *Radiation Protection Dosimetry* **65**, N°1-4. (1996) 409

[42] A.N. Trukhin, K.M. Golant, "Absorption and luminescence in amorphous silica synthesized by low-pressure plasmachemical technology", *J. Non-Cryst. Sol.* **353** (2007) 530

[43] M.A. Stevens Kalceff, "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide", *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674

[44] K. Sato, N. Kishimoto, K. Hirakuri, "White luminescence from silica glass containing red/green/blue luminescent nanocrystalline silicon particles", *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 104305

[45] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, Y.-T. Chen, "Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO_2 nanoparticles induced by 6.4 eV ArF laser light", *Phys. Rev. B* **62**, No 7 (2000) 4733

[46] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, Y.-T. Chen, "The photoluminescence from hydrogen-related species in composites of SiO_2 nanoparticles", *Appl. Phys. Letters* **75**, (1999) 778

[47] Q. We, G. Meng, X. An, Y. Hao, L. Zang, "Synthesis and photoluminescence of aligned straight silica nanowires on Si substrate", *Sol. Sta. Com.* **138** (2006) 325

[48] G.W. Meng, X.S. Peng, Y.W. Wang, C.Z. Wang, X.F. Wang, L.D. Zhang, "Synthesis and photoluminescence of aligned SiO_x nanowire arrays", *App. Phys. A*, **76** (2003) 119

[49] K.H. Lee, C. Lofton, K. Kim, W.-S. Seo, Y. Lee, M.-H. Lee, W. Sigmund, "Photoluminescence from amorphous silica nanowires synthesized using $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ and $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{Si}$ substrates", *Sol. Sta. Com.* **131**

L'origine de l'endommagement est depuis plusieurs années attribuée à la présence de microfractures sous surfaciques laissées par le procédé de surfacage des optiques. Il existe aussi des défauts structuraux présents dans la silice qui peuvent aussi être responsables de l'endommagement. Afin de déterminer quels sont ces défauts, la spectroscopie de luminescence a été de nombreuses fois utilisée puisque c'est un moyen de caractérisation non destructif et que les défauts luminescents sont bien étudiés dans la littérature.

L'état de l'art sur la luminescence de la silice révèle la présence de 2 défauts connus qui sont :

- *les Centres déficients en oxygène (ODC(II)) qui émettent autour de 450 nm (2,75 eV) même si l'attribution de cette luminescence par ce défaut reste à vérifier.*
- *et les Oxygènes non liants (NBOHC) qui eux émettent à 650 nm (1,9 eV).*

Cependant l'apparition d'un défaut émettant autour de 550 nm (2,25 eV) pose problème. En effet, son attribution fait toujours débat et plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette bande :

- *Les STE dont la luminescence est connue sous 150 K mais est faible à température ambiante.*
- *La présence de particules de type SiO_x avec $1 < x < 2$*
- *Ou encore la présence de clusters d'atomes de Si.*

Dans cette étude, la spectroscopie de luminescence sera le moyen de caractérisation privilégié. Nous avons vu que le procédé de surfacage laissait des microfractures sous surfaciques qui sont responsables de l'endommagement. Cependant, ces microfractures ne sont pas détectables par les méthodes de microscopie traditionnelle. L'idée est donc de créer des fractures modèles en réalisant des indentations qui simulerait les rayures et les microfractures produites lors du polissage. Une étude sur les dommages laser devrait nous permettre de remonter au mécanisme de l'endommagement laser.

Le prochain chapitre sera consacré aux calculs ab initio de la spectroscopie des défauts trouvés dans la silice.

Chapitre II : Spectroscopie des défauts de la silice calculée *ab initio*

Calculs réalisés par Pierre Grua du CEA/CESTA. Les calculs concernant les NBOHC ont été réalisés en collaboration avec Laurent Ducasse et Frédéric Castet de l'ISM.

Dans ce chapitre, des calculs numériques montrant la formation de défauts possibles au sein de la silice au cours d'une fracture, puis des calculs ab initio portant sur les niveaux d'énergie de ces différents défauts présents dans la silice seront présentés. Ces calculs nous permettront, dans la suite de l'étude, d'étayer les hypothèses formulées pour expliquer l'origine des spectres de luminescence observés. Ils seront donc une aide fondamentale pour la discussion sur l'attribution les différents défauts que nous rencontrerons.

CHAPITRE II : SPECTROSCOPIE DES DEFAUTS DE LA SILICE CALCULEE <i>AB INITIO</i>	60
INTRODUCTION	62
I. LES « CLUSTERS »	64
II. CONSTRUCTION DES CLUSTERS SUR LA BASE DE CRISTAUX	65
II.1. <i>La β-cristobalite idéale</i>	65
II.2. <i>L'α-quartz</i>	66
III. LES DEFAUTS DE SURFACE QUE L'ON PEUT ATTENDRE	68
IV. CALCULS SPECTROSCOPIQUES DES DEFAUTS DE SURFACE NATIFS	71
IV.1. <i>Défaut NBOHC</i>	71
IV.1.a. Molécule SiO ₄ H ₃	71
IV.1.b. Molécule Si ₄ O ₄ H ₉	76
IV.1.c. Liaison pendante sur un atome d'oxygène porté par un morceau de β-cristobalite	77
IV.2. <i>Défaut « silanone »</i>	79
IV.3. <i>Défaut « dioxasilirane »</i>	81
IV.4. <i>Défaut « ODC(II) »</i>	82
V. CALCULS SPECTROSCOPIQUES DE DEFAUTS ISSUS DE REORGANISATION DU RESEAU	83
V.1. <i>Défaut « ODC(I) »</i>	83
V.2. <i>Défaut « ion interstitiel O₂⁻ »</i>	84
V.3. <i>Défaut « centre E_δ['] »</i>	86
BIBLIOGRAPHIE	89

Introduction

Les codes du type « semi-empiriques » présentent l'avantage d'être beaucoup plus rapides que les codes « *ab initio* », parfois dans un rapport supérieur à 10^4 . Le succès des codes semi-empiriques est certainement dû à cette rapidité, mais leur fiabilité désastreuse pour les prédictions spectroscopiques, du moins à notre avis, nous a plutôt orientés vers l'utilisation des codes « *ab initio* ». Par exemple MOPAC, code « semi-empirique » très utilisé, ne permet pas d'obtenir des longueurs de liaisons correctes pour certaines molécules très bien connues lorsque celles-ci comportent des atomes de silicium (aussi bien par les méthodes AM1, PM3 que PM6 [50,51,52]). Une méthode semi-empirique appelée ZINDO [53] permet en principe de calculer le spectre d'absorption de molécules en configuration d'interaction. Tout comme pour MOPAC, nous n'avons pu simuler de façon satisfaisante le comportement de molécules bien caractérisées sur le plan expérimental.

Afin de tester les outils de dynamique moléculaire dont nous disposons, surtout d'évaluer leurs possibilités en spectroscopie, nous avons choisi des molécules très simples dont la géométrie et le spectre d'absorption ont été obtenus expérimentalement. Il s'est tout d'abord agi de passer en revue un certain nombre de molécules construites à partir d'atomes Si, O et H, dans un état neutre ou éventuellement ionisées. Le choix des atomes Si et O est évident puisque ce sont les constituants de la silice, par contre celui de l'hydrogène est en fait relié directement à la construction des modèles, et non pas à l'étude de la présence d'eau ou de radicaux OH. Les atomes d'hydrogène ne seront utilisés que pour saturer les liaisons apparaissant à la périphérie des clusters. Cette pré-étude nous a dirigés vers l'utilisation des codes *ab initio* ORCA [54], et GAUSSIAN [55]. Les calculs avec GAUSSIAN ont été

[50] A. Komornicki and J. W. McIver, Rapid Geometry Optimization for Semiempirical Molecular Orbital Methods, *Chem. Phys. Lett* **10**, (1971) 303

[51] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.P. Stewart, “AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model”, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985) 3902.

[52] J.P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method”, *J. Comp. Chem.* **10**, (1989) 209

[53] (a) J. Ridley, M.C. Zerner, “An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines”, *Theor. Chim. Acta* **32**, (1973) 111.
(b) A.D. Bacon, M.C. Zerner, “An Intermediate Neglect of Differential Overlap Theory for Transition Metal Complexes: Fe, Co, and Cu Chlorides”, *Theor. Chim. Acta* **53**, (1979) 21.
(c) W.P. Anderson, W.D. Edwards, M.C. Zerner, “Calculated Spectra of Hydrated Ions of the First Transition-Metal Series”, *Inorg. Chem.* **25**, (1986) 2728.

[54] ORCA, développé par le groupe du Prof. Frank Neese, *Lehrstuhl fuer Theoretische Chemie, Institut fuer Physikalische und Theoretische Chemie, Universitaet Bonn (Germany)*. theochem@thch.uni-bonn.de

réalisés en collaboration avec Frédéric Castet et Laurent Ducasse de l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux I-CNRS). La construction des molécules initiales, dont la géométrie doit être optimisée par ces outils *ab initio*, a été effectuée à l'aide du logiciel commercial ChemBioOfficeUltra [56] par des calculs « semi-empiriques ».

Quant à l'utilisation des codes de calcul *ab initio*, soulignons qu'il existe un choix très large de fonctionnelles de la densité ainsi que de bases de fonctions permettant de construire les orbitales moléculaires. Le choix de la fonctionnelle de la densité et des bases de fonctions nous a paru avoir un impact modéré sur le calcul de géométrie, par contre ce choix devient absolument essentiel pour le calcul des propriétés spectrales. Nous avons réalisé tous les calculs avec le même couple *fonctionnelle de la densité-base de fonction*, aussi bien pour les calculs d'optimisation de la géométrie que celui des propriétés d'absorption/émission. Cette démarche vise à donner une certaine crédibilité à la modélisation. Rappelons qu'il est en pratique possible de réaliser des calculs en ajustant ses options au cas par cas et de les adapter en fonction du résultat escompté. La fonctionnelle de la densité qui nous a paru avoir la meilleure fiabilité pour un coût en temps de calcul raisonnable se nomme B3LYP [57], elle a été couplée à la base TZV(P) [58] avec le code ORCA et à la base cc-pVTZ [59,60] avec GAUSSIAN. Ces choix sont adoptés aussi bien pour le calcul d'optimisation de la géométrie que celui des propriétés spectroscopiques dans le domaine visible-proche UV.

Les spectres d'absorption sont calculés à partir des moments de transition dipolaire électrique en utilisant le module de TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory). Pour les

[55] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr. ,J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A., *Gaussian 98, Revision A.8*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[56] info@cambridgesoft.com

[57] OrcaManual_2_8_0, Frank Neese, theochem@thch.uni-bonn.de, la fonctionnelle B3LYP/G a été utilisée, où le « G » signifie « comme dans Gaussian »

[58] A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr”, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2571.

[59] T.H. Dunning, Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.

[60] D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr, “Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 3. The atoms aluminum through argon”, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1358.

molécules chargées électriquement, il s'est avéré nécessaire d'adoindre des fonctions diffuses 6-311++G(2d,2p) aux fonctions standard de la base TZV [61].

Les différentes simulations de spectres d'absorption que nous avons pu effectuer nous ont apporté des informations utiles pour orienter les investigations. En particulier, les objets sans liaisons pendantes, non chargés et de nombre quantique de spin S=0 (singulets) ne donnent généralement lieu à aucune transition optique significative dans le domaine allant de l'IR au proche UV ($\hbar\omega < 6\text{eV}$). La recherche de la configuration des défauts concernera donc plutôt des objets présentant au moins l'une des singularités ci-dessus. D'autre part, les outils de calcul dont nous disposons ne décrivent que les transitions électroniques « permises », leur intensité étant exprimée par des forces d'oscillateur. Il s'agit d'une difficulté primordiale, qui rend la comparaison des spectres calculés aux spectres expérimentaux très délicate. On citera comme exemples le spectre d'absorption du dioxygène, dont l'essentiel est constitué par des transitions « interdites » dans la gamme spectrale visible-proche UV, ou celui du ODC(II).

I. Les « clusters »

Les travaux de modélisation des défauts de la silice peuvent être abordés par deux voies très différentes. La première, a priori la plus naturelle dans le contexte de la physique du solide, consiste à considérer une zone de matériau délimitée par des frontières fictives auxquelles on applique des conditions aux limites périodiques. Cette approche est très bien adaptée par exemple aux calculs de structure de bandes, de spectres de phonons, ou à d'autres grandeurs pouvant être reliées aux propriétés macroscopiques du solide. Pour ce qui est des défauts, on risque, par cette méthode, d'introduire des artefacts dus à la périodicité que l'on impose, et dont le poids sera d'autant plus important que la zone de matériau est petite, c'est à dire comporte peu de mailles élémentaires du cristal. Nous avons choisi une deuxième voie, celle des clusters, à laquelle on pourrait reprocher un manque de représentativité lié à la petitesse de l'objet étudié en regard de la situation réelle. Il est cependant légitime de considérer que

- les défauts ne sont pas corrélés à la structure périodique dans le cas d'un cristal,
- la structure à grande échelle à laquelle est rattaché le défaut a une incidence du second ordre,

[61] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, “Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions”, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.

- l'essentiel de leurs propriétés spectroscopiques électroniques est lié au caractère très localisé des perturbations des orbitales induites par le défaut.

Une autre raison qui nous oriente vers l'approche clusters, est que nous nous intéressons exclusivement aux défauts de surface.

II. Construction des clusters sur la base de cristaux

Les défauts sont généralement associés à une configuration atomique particulière, se démarquant de la structure régulière des cristaux polymorphes de SiO₂. Le support du défaut doit être évidemment représentatif de conditions plausibles. Il est donc préférable de former les clusters à partir de réseaux cristallins connus, qui représentent la silice amorphe à petite échelle. On donne ici les exemples de deux formes cristallines qui peuvent être utilisées pour construire les clusters.

II.1. La β -cristobalite idéale

La structure cristalline dite « β -cristobalite idéale » est la plus simple à construire et peut être utilisée comme support pour les défauts. Le terme « idéale » correspond essentiellement à une simplification un peu sévère concernant les liaisons Si-O-Si qui sont considérées rectilignes, comme le montre la Figure 33. Précisons que cette forme de silice ne peut être utilisée que comme point de départ d'un calcul en dynamique moléculaire *ab initio*, et en aucun cas servir directement à la spectroscopie.

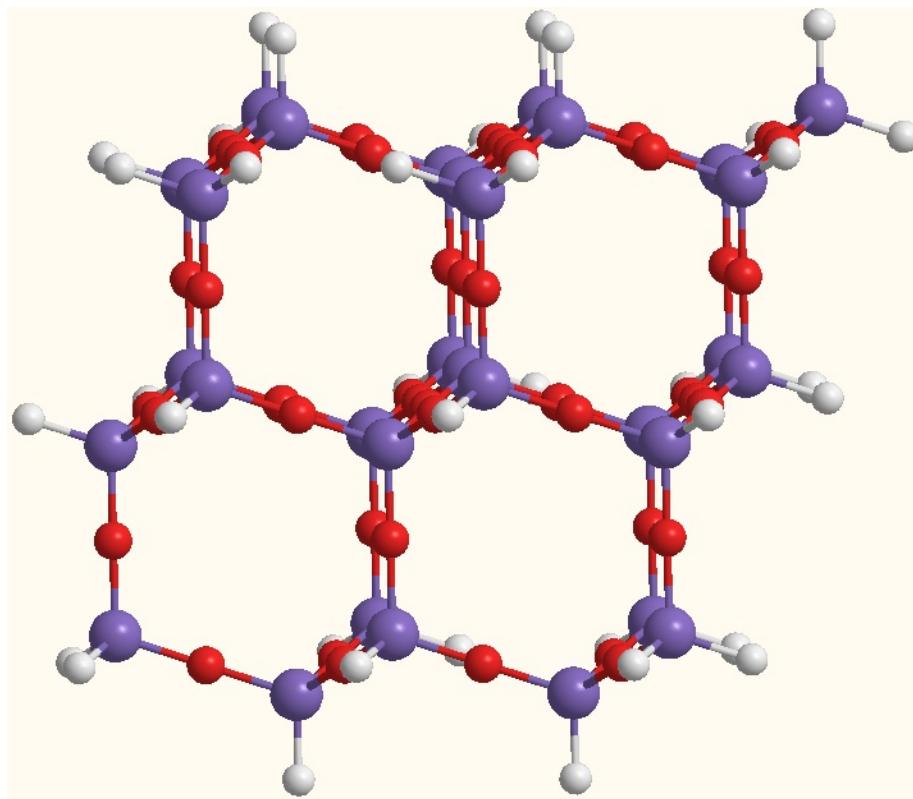


Figure 33. Morceau de α -cristobalite idéale ; les atomes de silicium sont représentés en bleu et ceux d'oxygène en rouge, les liaisons Si-O-Si sont rectilignes et la densité est égale à celle de la silice vitreuse. Les liaisons périphériques sont saturées par des atomes d'hydrogène représentés en blanc. La structure est formée à partir d'un assemblage de cycles Si-O hexagonaux.

II.2. L' α -quartz

La maille élémentaire [62] de l' α -quartz est de type hexagonal et comporte trois unités SiO_2 . Le réseau cristallin est généré par translations de la maille élémentaire selon les trois vecteurs du réseau direct \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , où \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 forment un angle de 120° , \mathbf{a}_3 est perpendiculaire à \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , avec $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$, $|\mathbf{a}_3| = c$ ($a = 4.91304 \text{ \AA}$, $c = 5.40463 \text{ \AA}$). Le volume d'une maille vaut $V = (\sqrt{3}/2) a^2 c$, soit $1.13 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$. Dans un repère orthonormé, on a

$$\mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{a}_2 = \begin{bmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{a}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix},$$

[62] M.E. Striefler and G.R. Barsch, “Lattice dynamics of α -quartz”, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 4553.

et les paramètres permettant de construire la maille élémentaire sont donnés dans le Tableau 2. La Figure 34 montre la juxtaposition de 4 mailles dont 3 sont obtenues à partir de translations d'une maille de départ selon les vecteurs a_1 , a_2 et a_3 . Sur la Figure 35a on a représenté un morceau d' α -quartz, pouvant être regardé comme un assemblage de spirales (Figure 35b et Figure 35c).

Tableau 2 : Coordonnées (x_1, x_2, x_3) des 9 atomes constituant la maille élémentaire de l' α -quartz dans le repère (a_1, a_2, a_3), données dans la référence [62]. Une barre au dessus d'un symbole indique la prise en compte du complémentaire de la variable par rapport à 1, avec $u = 0,4698, x = 0,4145, y = 0,2662, z = 0,1189$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
atome	Si	Si	Si	O	O	O	O	O	O
x_1	u	0	\bar{u}	x	y	\bar{y}	\bar{x}	$y-x$	$x-y$
x_2	0	u	\bar{u}	y	x	$x-y$	$y-x$	\bar{x}	\bar{y}
x_3	0	$2/3$	$1/3$	z	$2/3-z$	$z+2/3$	$1/3-z$	$z+1/3$	\bar{z}

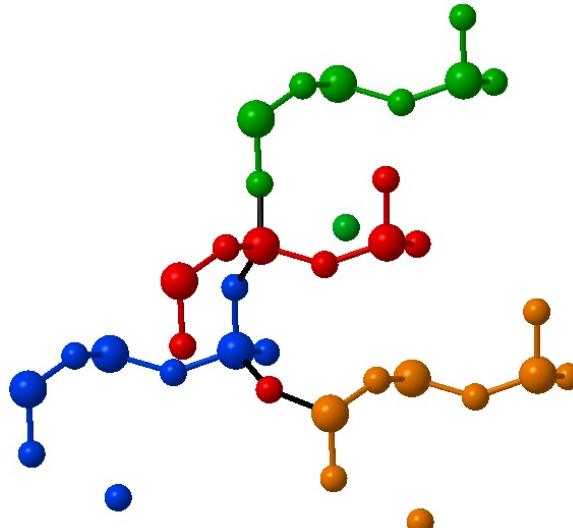


Figure 34. Assemblage de 4 mailles élémentaires ; la maille de départ est représentée en rouge, les mailles représentées en bleu, vert et marron, ont respectivement été translatées selon les vecteurs a_1 , a_2 et a_3 .

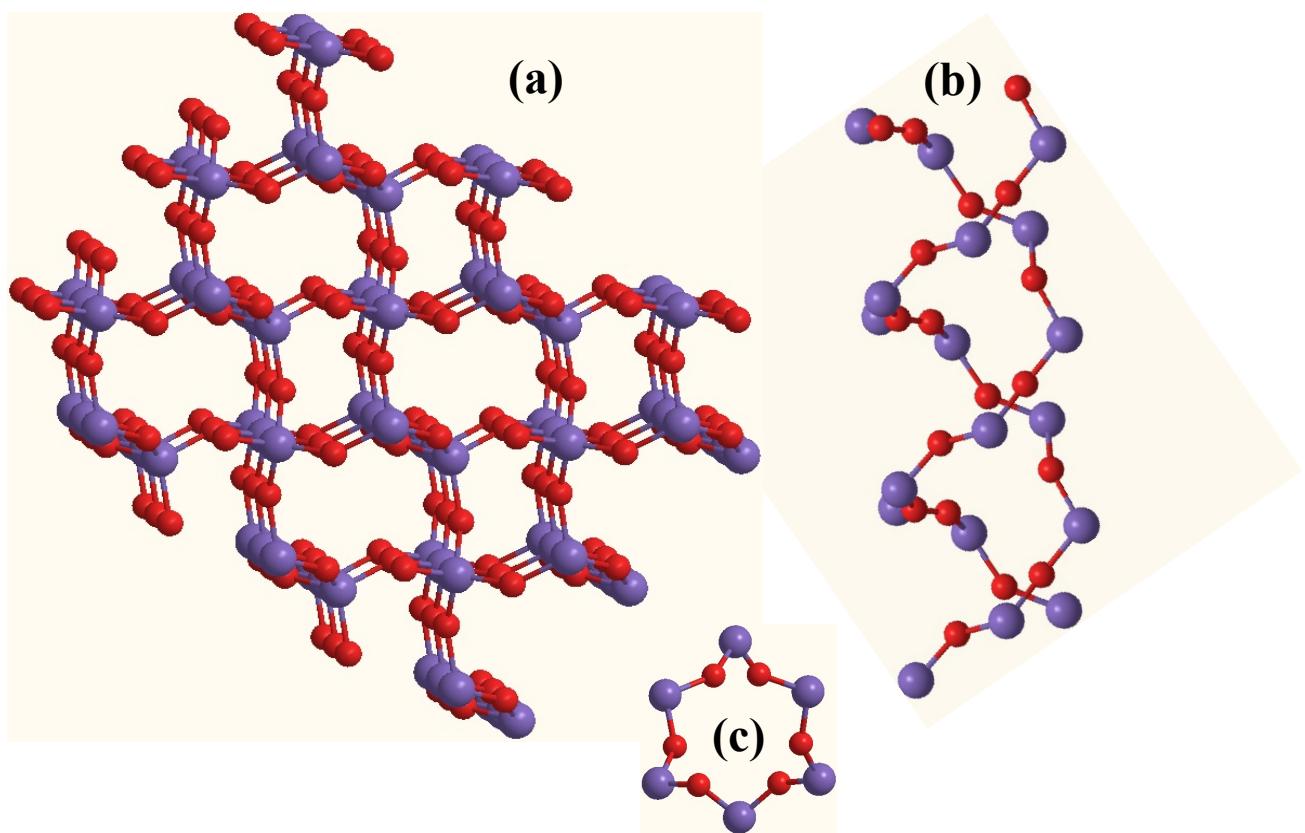


Figure 35. Morceau d' α -quartz ; vue globale (a), le réseau d'atomes de silicium peut être construit par un assemblage des spirales montrées en (b), en (c) elles sont vues selon leur axe de révolution.

III. Les défauts de surface que l'on peut attendre

Comme il a été rapporté dans le chapitre I, la littérature sur les défauts de la silice amorphe est très abondante, et il se doit de préciser que les articles sont très majoritairement consacrés aux défauts des types ODC et NBOHC, et qui plus est, le plus souvent considérés comme des singularités de volume et non de surface. Afin de réaliser une estimation grossière de la nature et de la diversité des défauts que l'on peut attendre au niveau des surfaces de fractures, il nous a semblé utile de simplement « couper par la pensée un morceau de silice numérique ». Pour ce faire, il faut tout d'abord disposer d'un modèle de silice amorphe destiné à être utilisé à petite échelle, c'est-à-dire impliquant un nombre d'atomes réduit, dans le sens où ce nombre est insuffisant pour laisser apparaître le caractère amorphe du matériau. En fait, la structure de la silice amorphe s'apparente à celle d'un quartz qui aurait été construit avec des mailles élémentaires légèrement déformées et de façon aléatoire, ceci conduisant à un matériau de densité inférieure à celle du cristal parfait. Notons que la β -cristobalite ne peut être la structure cristalline apte à générer la silice amorphe, puisque ces deux matériaux sont

pratiquement de même densité. En accord avec ces principes, nous avons donc « coupé » un morceau de quartz (Figure 36).

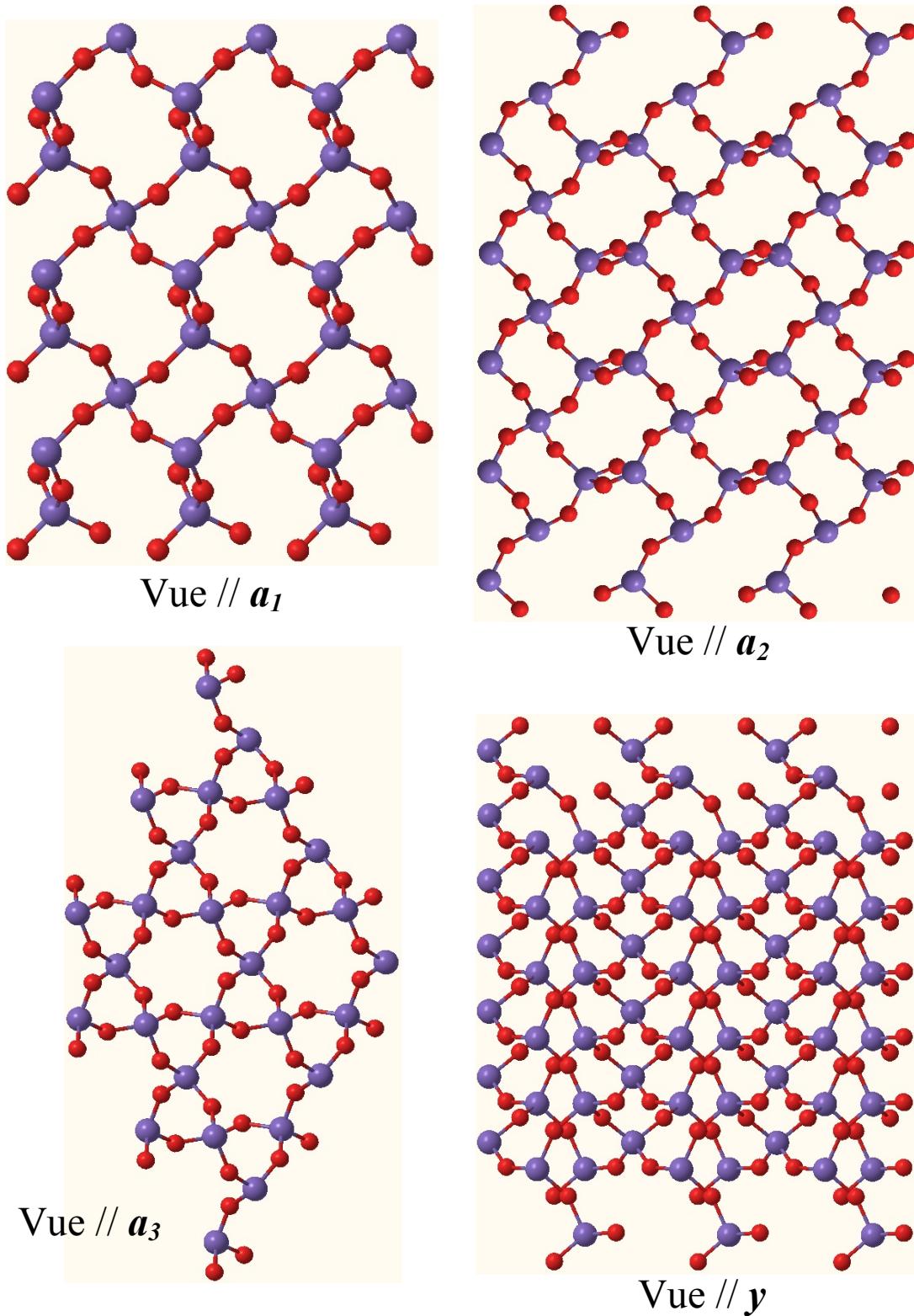


Figure 36. Vues du cristal de quartz selon les trois directions des vecteurs a_1 , a_2 , a_3 , et de l'axe des y.

Les défauts ainsi générés sont représentés sur la Figure 37. Ces défauts, comprenant en particulier les NBOHC et les ODC(II), sont par exemple décrits dans l'article de revue de Skuja [63] ; on voit également apparaître des centres E' ($\equiv\text{Si}\cdot$), des groupes dioxasilirane ($=\text{Si}=\text{O}_2$) et silanone ($=\text{Si}=\text{O}$). L'orientation du plan de coupe choisi est arbitraire, mais cependant ne coïncide avec aucune direction caractéristique du cristal, ce qui aurait été plus représentatif d'un clivage que d'une fracture.

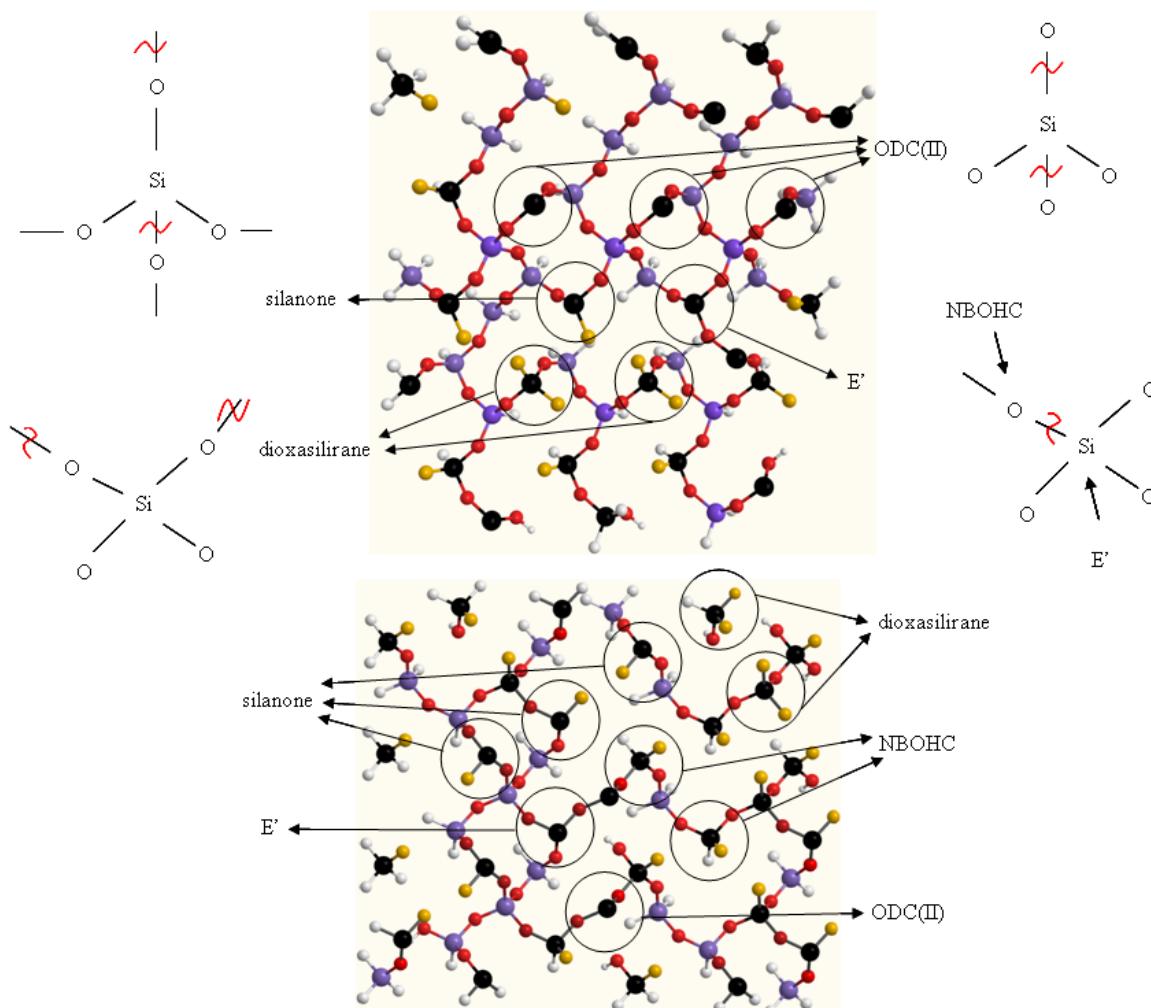


Figure 37. Défauts générés sur les surfaces d'une fracture par simple rupture des liaisons à cheval sur un plan d'orientation arbitraire. Les figures du haut et du bas correspondent aux surfaces au préalable en contact. Les oxygènes non pontants sont représentés en jaune et les atomes de silicium sièges d'une irrégularité en noir. Pour le silanone, la liaison du Si avec l'oxygène non pontant doit devenir double grâce à l'électron non apparié sur le silicium, et pour le dioxasilirane, une liaison entre les deux oxygènes non pontants doit naturellement apparaître. Les positions occupées par des atomes d'hydrogène (représentés en blanc) correspondent à la conformation régulière du cristal.

[63] L. Skuja “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16.

IV. Calculs spectroscopiques des défauts de surface natifs

Dans une situation réelle, après fracture il y a généralement une reconstruction des surfaces pour laquelle deux voies sont possibles. Dans le cas de fractures sous-surfaciques non débouchantes, la reconstruction sera limitée à une réorganisation de certaines liaisons de façon à minimiser l'énergie du système. Par contre, dans le cas de fractures débouchantes, c'est-à-dire que la surface communique avec l'air libre, en sus de la réorganisation de liaisons, des modifications plus drastiques peuvent intervenir, comme la fixation d'atomes d'hydrogène pouvant donner naissance à des radicaux OH, l'oxydation du matériau, ou encore l'introduction d'une pollution.

Les défauts que l'on considère ici comme étant associés aux surfaces sont ceux énumérés dans le paragraphe précédent sous leur forme native, sans qu'il y ait eu de rupture de liaison supplémentaire ni d'apport d'atomes extérieurs.

IV.1. Défaut NBOHC

Le défaut communément appelé Non Bridging Oxygen Hole Center est très fréquemment observé dans les expériences de luminescence de la silice vitreuse, que sa surface soit intacte (polissage optique), endommagée par laser ou indentée par une pointe en diamant. Ce défaut est bien caractérisé dans le sens où il existe un consensus à propos de sa structure atomique et de ses propriétés spectrales [63]. Afin de tester l'influence de la structure à laquelle est rattaché le défaut, plusieurs modèles atomiques ont été proposés.

IV.1.a. Molécule SiO_4H_3

La molécule SiO_4H_3 est le modèle le plus simple que l'on puisse envisager pour décrire le défaut NBOHC (Figure 38), dont le modèle structurel est $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$. L'état fondamental est de type doublet en raison de la présence d'un seul électron non apparié. La géométrie de la molécule est optimisée selon la procédure décrite dans l'introduction de ce chapitre. Les distances Si-O sont de 1,65 Å si les atomes d'oxygène sont liés à un hydrogène et de 1,68 Å pour l'oxygène non pontant. Cette molécule comporte 49 électrons, les niveaux d'énergie des orbitales associées, issus d'un calcul avec ORCA, sont reportés dans le Tableau 3. Les 26

orbitales de plus basse énergie correspondent aux niveaux de cœur, les orbitales $20\uparrow$ à $23\downarrow$ décrivent les 4 paires d'électrons isolées (*lone pairs* dans la littérature anglo-saxonne) localisées sur les atomes d'oxygène ; l'électron non apparié occupe naturellement l'orbitale de plus haute énergie.

Le calcul de TD-DFT permet l'obtention du spectre d'absorption sous la forme d'une série de transitions possibles, caractérisées par leur énergie et une force d'oscillateur. Les résultats obtenus à l'aide des codes ORCA et GAUSSIAN, en utilisant l'approximation de Frank-Condon, sont montrés sur la Figure 39. On constate que les nombres de transitions dans la fenêtre spectrale étudiée sont identiques, et on remarquera l'excellent accord concernant la position énergétique des transitions, quant aux forces d'oscillateur, elles sont très proches mis à part pour la transition à 4.9 eV.

Afin de mieux appréhender les mécanismes d'absorption, nous avons représenté quelques orbitales calculées avec ORCA (Figure 40). La Figure 40 (a) montre deux orbitales typiques des niveaux profonds, d'extension spatiale relativement réduites et peu propices au couplage à d'autres orbitales. Les Figure 40 (b, c, d) montrent les couples d'orbitales dominants dans les trois transitions à 2,1, 3,6 et 4,9 eV, on voit clairement que le recouvrement d'orbitales intervient sur l'oxygène non pontant.

Pour pouvoir comparer ces résultats aux données expérimentales, il est nécessaire, pour une transition liée directement à une bande de luminescence, d'optimiser la géométrie dans l'état excité correspondant. Ceci a pu être réalisé pour la transition à 2,1 eV obtenue avec ORCA (2,04 eV pour GAUSSIAN). L'énergie de la transition a été réduite de 0,2 eV, ce qui est conforme aux valeurs expérimentales relatives à un pic de luminescence, comprises entre 1,85 et 1.95 eV [63]. La force d'oscillateur est quant à elle environ deux fois plus petite que ce qu'il est déduit de l'expérience [63]. Concernant les transitions à environ 4,9 eV obtenues par le calcul, elles peuvent être considérées compatibles avec l'expérience, en effet le NBOHC est connu pour être fortement absorbant autour de 4,8 eV [63]. En revanche, la transition autour de 3,5 eV est absente de la littérature, du moins si elle devait être considérée comme faisant partie du spectre d'excitation de la luminescence du NBOHC. Précisons que les spectres d'excitation et d'absorption ne sont pas nécessairement confondus, il n'est a priori pas exclu que l'absorption à 3,5 eV crée des états excités aptes à se relaxer par des voies non radiatives.

Notons également que dans la référence [64], un pic d'absorption autour de 3,6 eV a été mis en évidence pour un échantillon de silice présentant un excès d'oxygène, ce qui doit favoriser la formation du NBOHC.

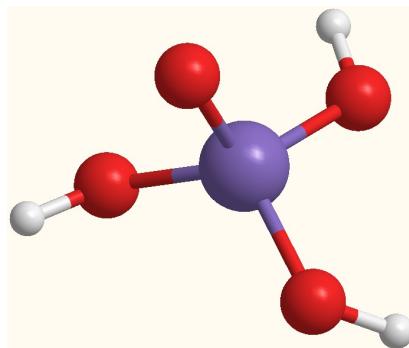


Figure 38. Modèle minimal pour le défaut NBOHC.

Tableau 3 : Liste des orbitales associées aux 49 électrons de la molécule SiO_4H_3 ; l'abréviation « lp » signifie « lone pair ».

	Nb N°	Energie (eV) occup (spin \uparrow)	orbitale	Nb occup (spin \downarrow)	Energie (eV)	orbitale
0	1	-1802,33	Si (1s)	1	-1802,34	Si (1s)
1	1	-522,06	O (1s)	1	-521,42	O (1s)
2	1	-521,39	O (1s)	1	-521,33	O (1s)
3	1	-521,15	O (1s)	1	-521,13	O (1s)
4	1	-521,11	O (1s)	1	-521,11	O (1s)
5	1	-145,98	Si (2s)	1	-145,98	Si (2s)
6	1	-101,34	Si (2p)	1	-101,35	Si (2p)
7	1	-101,34	Si (2p)	1	-101,35	Si (2p)
8	1	-101,32	Si (2p)	1	-101,33	Si (2p)
9	1	-28,75	O (2s)	1	-28,61	O (2s)
10	1	-27,94	O (2s)	1	-27,83	O (2s)
11	1	-27,71	O (2s)	1	-27,68	O (2s)
12	1	-26,95	O (2s)	1	-25,20	O (2s)
13	1	-16,46	Si(sp3)-O	1	-16,40	Si(sp3)-O
14	1	-15,04	Si-O-H	1	-14,97	Si-O-H

[64] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa and Y. Hama, “Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO_2 with oxygen vacancy”, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1337

15	1	-14,93	Si-O-H	1	-14,92	Si-O-H
16	1	-12,32	Si-O	1	-11,71	Si-O
17	1	-11,68	Si-O	1	-11,13	Si-O
18	1	-10,99	Si-O	1	-10,55	Si-O
19	1	-10,60	Si-O	1	-10,53	Si-O
20	1	-10,48	O (lp)	1	-9,79	O (lp)
21	1	-9,94	O (lp)	1	-9,63	O (lp)
22	1	-9,93	O (lp)	1	-9,42	O (lp)
23	1	-9,40	O (lp)	1	-8,71	O (lp)
24	1	-9,12	élec non app	0	-5,14	
25	0	-0,21		0	-0,18	

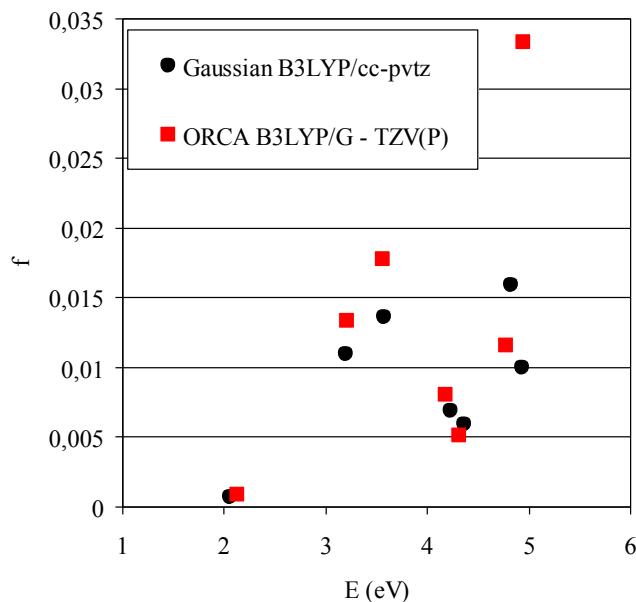
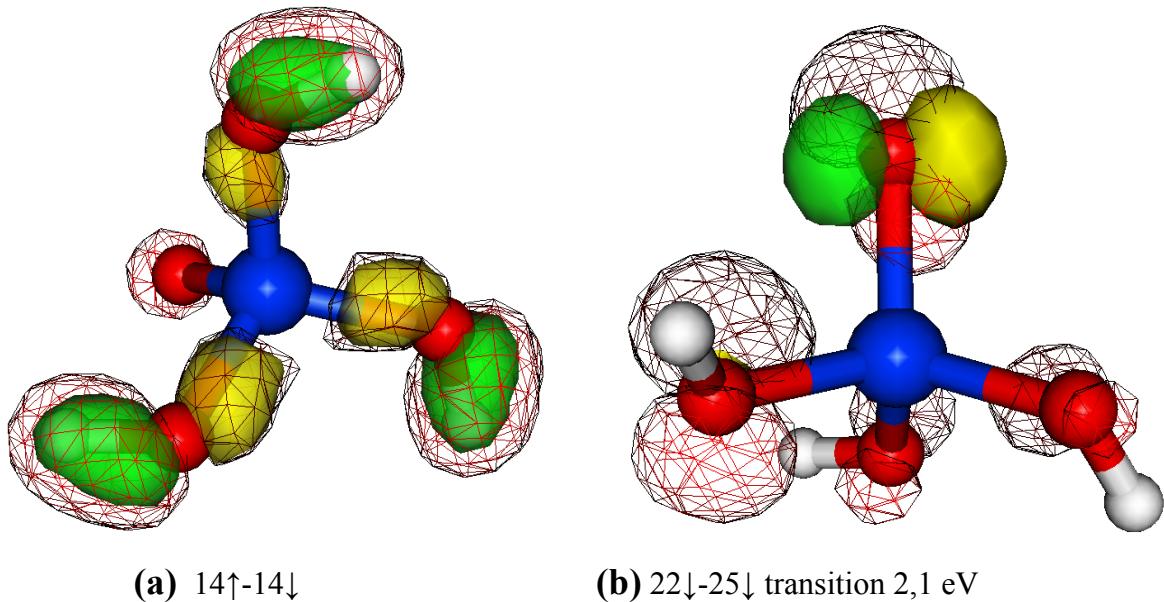


Figure 39 : Spectres d'absorption calculés à l'aide des codes Gaussian et ORCA.

Les succès de la modélisation dans la restitution de la bande de luminescence à 1,9 eV et de la bande d'excitation à 4,9 eV nous amènent à nous poser des questions sur la bande d'absorption à 3,5 eV prédictive par les calculs :

- S'agit-il d'un artefact, qui plus est pratiquement identique pour les deux résultats issus des codes ORCA et GAUSSIAN, et n'utilisant pas les mêmes options ?
- Existe-t-il une lacune expérimentale importante sur les propriétés d'absorption du NBOHC ?

La problématique apparaissant à propos de cette bande d'absorption à 3,5 eV est d'une importance majeure dans le contexte de l'endommagement laser des optiques de fin de chaîne réalisées en silice, en particulier pour les hublots de la chambre d'expérience qui transmettent des flux de photons à 3ω , dont l'énergie est de 3,53 eV. Dans la gamme spectrale visible-proche UV, la plupart des expériences relatives aux mécanismes d'absorption des défauts de la silice sont réalisées de façon indirecte, ce en raison du très faible niveau de l'absorption. Le dépôt d'énergie dans la matière est plutôt mis en évidence par l'intermédiaire des spectres d'excitation des bandes de luminescence, méthode qui, rappelons le, ne garantit pas la détection systématique de toutes les bandes d'absorption.



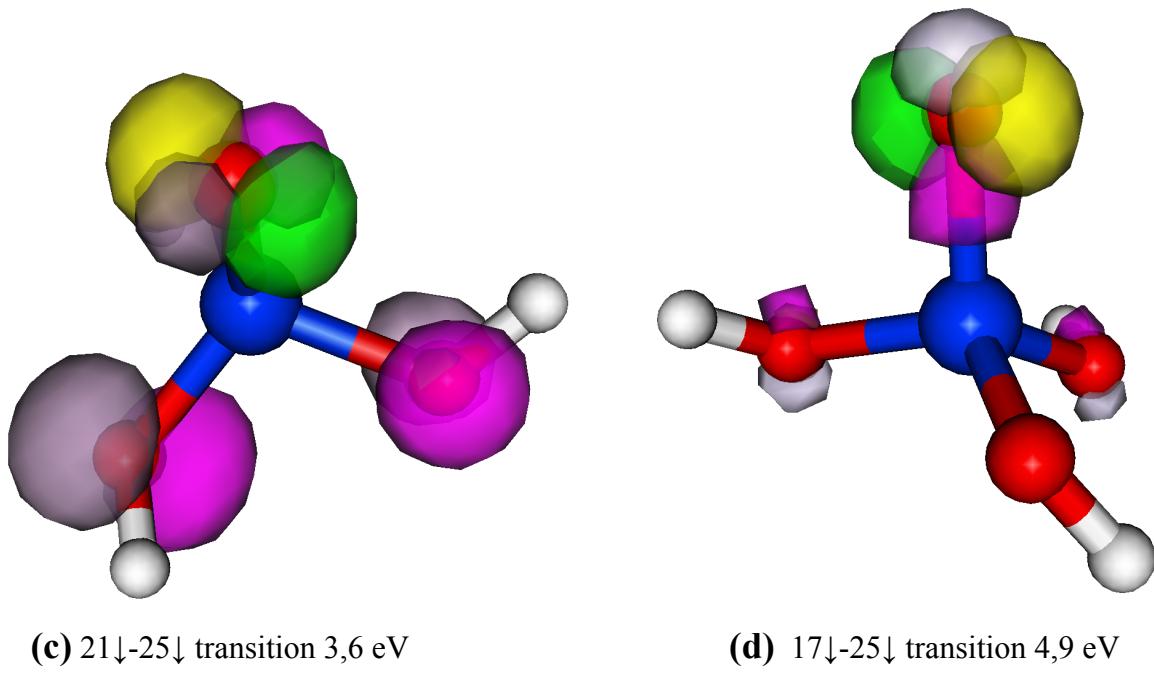


Figure 40. Orbitales du NBOHC. Les paires de couleurs jaune-vert, violet-gris et rouge-noir (grille) désignent les parties positives et négatives des fonctions d'onde, la numérotation est celle du Tableau 3. La figure (a) représente le niveau profond 14 pour les spins « up » et « down », les figures (b), (c) et (d) montrent les niveaux 22-25, 21-25 et 17-25, respectivement associés aux transitions à 2,1 eV, 3,6 eV, et 4,9 eV. Pour les trois transitions, on voit que le recouvrement d'orbitales intervient sur l'oxygène non pontant.

IV.1.b. Molécule $Si_4O_4H_9$

La représentation du NBOHC par la molécule $\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_9$ permet de tester l'influence de l'environnement du défaut. Les calculs ont été réalisés avec ORCA et les résultats spectroscopiques sont montrés sur la Figure 42 où l'on peut voir également les forces d'oscillateur pour la molécule SiO_4H_3 . Le calcul pour la molécule $\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_9$ conduit aussi à des transitions autour de 2 eV, 3,5 eV et 5 eV, rassemblées en 3 groupes. On peut remarquer que le cumul des forces d'oscillateur au sein de chaque groupe conduit à des propriétés d'absorption équivalentes pour les deux molécules.

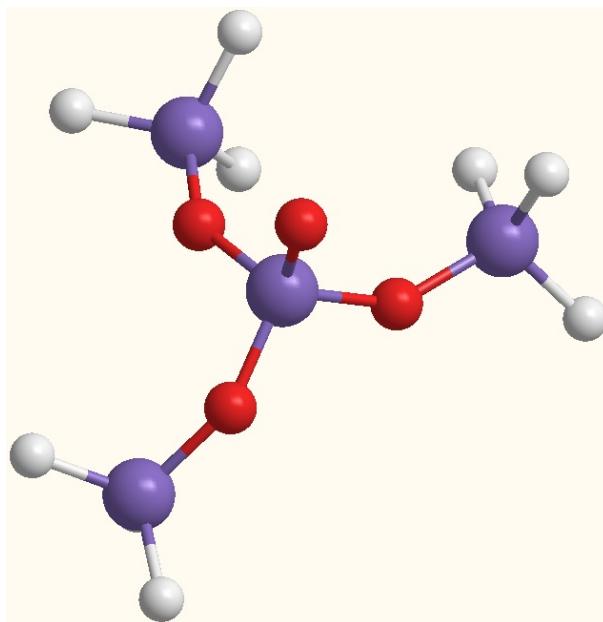


Figure 41. La configuration atomique autour de l'atome Si central présente des similitudes avec un NBOHC de surface.

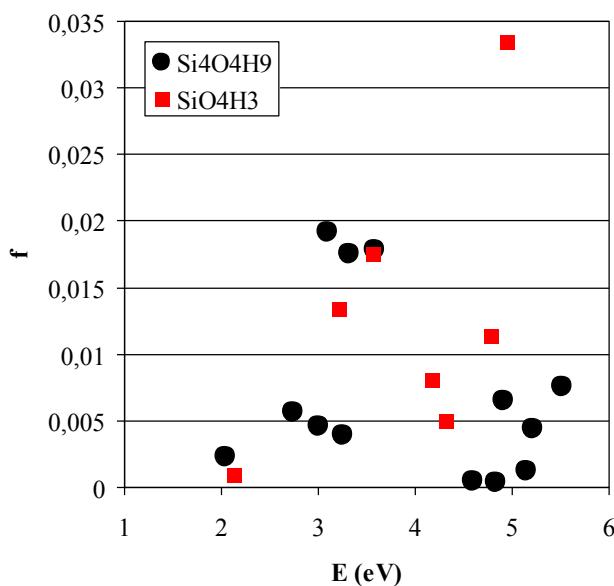


Figure 42. Spectres d'absorption calculés avec ORCA pour les molécules Si₄O₄H₉ et SiO₄H₃.

IV.1.c. Liaison pendante sur un atome d'oxygène porté par un morceau de β -cristobalite

L'intérêt de ce modèle (Figure 43) est de voir si le fait que le défaut soit lié à une carcasse rigide modifie ses propriétés spectrales. Nous ne présenterons ici que les résultats de calculs réalisés avec GAUSSIAN par Frédéric Castet et Laurent Ducasse, car les calculs avec ORCA

n'ont pas donné de résultat physiquement satisfaisant. Actuellement, nous n'avons pas d'explication claire de cet échec. Peut-être est-ce dû à la non activation de certaines options qui deviennent indispensables dès que le nombre d'atomes dépasse une certaine valeur ? Notons que le temps de calcul avec GAUSSIAN a été de 10 jours CPU, alors que le calcul avec ORCA n'a pris que 2 jours... Les spectres montrés sur la Figure 44 sont du même type que ceux de la Figure 42, mais on note un renforcement de la dispersion des transitions lorsque le nombre d'atomes augmente. Les caractéristiques des transitions autour de 2 eV et 3,5 eV sont équivalentes dans les 3 cas présentés sur la Figure 44 ; néanmoins, dans le cas de la β -cristobalite, la force d'oscillateur pour les transitions autour de 5 eV tend à s'amenuiser. Ce résultat nous paraît discutable car il semble qu'apparaissent des effets de délocalisation excessifs sur l'électron non apparié. En fait la partie de la β -cristobalite complètement saturée ne devrait pas être réactive à des transitions de moins de 8 eV, en d'autres termes ne devrait pas rendre possible la délocalisation de l'électron non apparié sur une part importante de la molécule. De fait, la constatation de la dispersion des énergies de transition et du lissage des forces d'oscillateur nous ont incité à construire des modèles de défauts à partir de molécules de tailles modérées, voire minimales.

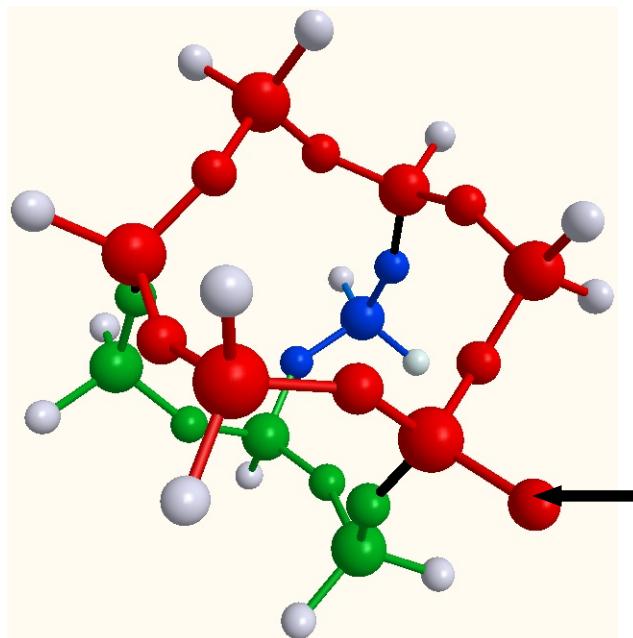


Figure 43. Défaut NBOHC indiqué par une flèche sur un morceau de β -cristobalite ($\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{H}_{15}$) dans lequel on peut distinguer 4 cycles à 6 atomes de silicium.

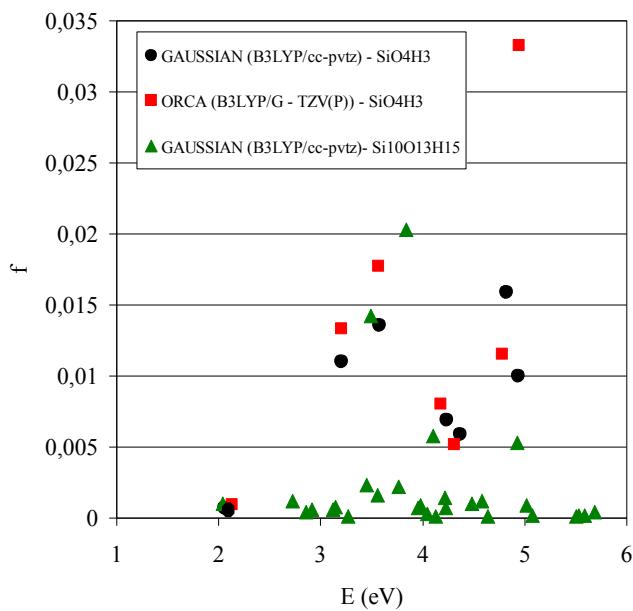


Figure 44. Comparaison des forces d'oscillateur de transitions électroniques calculées pour les molécules SiO_4H_3 avec ORCA et GAUSSIAN et $\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{H}_{15}$ avec GAUSSIAN.

IV.2. Défaut « silanone »

Nous avons modélisé ce type de défaut par la molécule SiO_3H_2 . Après optimisation de la géométrie, tous les atomes de cette molécule se situent dans le même plan (Figure 45). Le spectre d'absorption d'un groupe silanone a été calculé avec ORCA, les forces d'oscillateur des différentes transitions sont reportées sur la Figure 46. Le seul point expérimental trouvé dans la littérature pour l'absorption [63,65] est une transition à 5,65 eV, ayant une force d'oscillateur de 0,05. On voit que le résultat des calculs est en excellent accord avec l'expérience (Figure 46).

[65] L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas, "Bright visible luminescence in silica nanoparticles", *J. Phys. Chem.* (2011) DOI: 10.1021/jp204350u

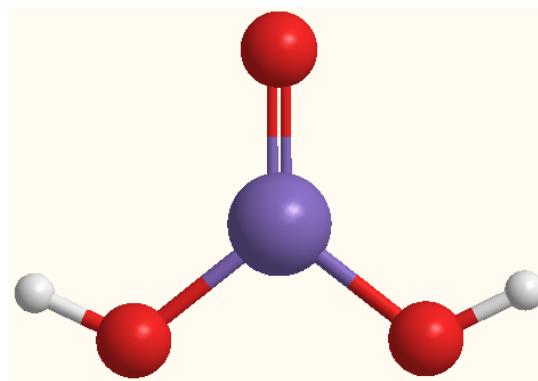


Figure 45. Molécule SiO_3H_2 représentant les défauts du type « groupe silanone ».

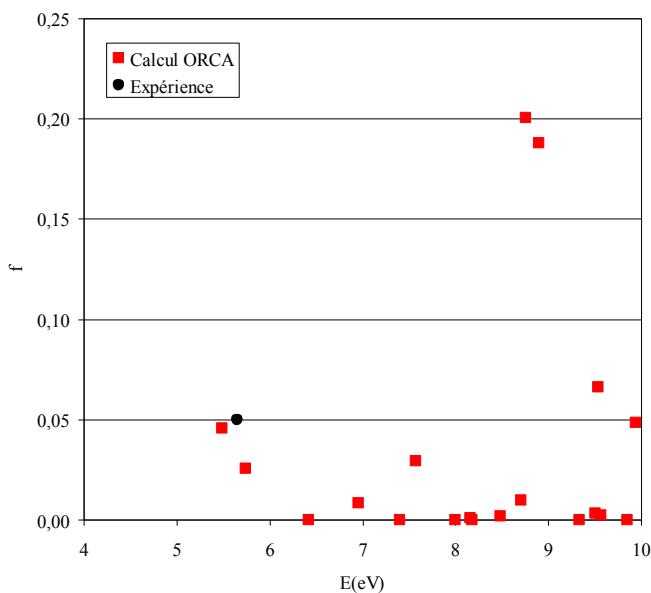


Figure 46. Spectre d'absorption d'un groupe silanone calculé avec ORCA, avec lequel figure le seul point expérimental trouvé dans la littérature.

Des auteurs [66] montrent l'existence de deux luminescences rapides autour de 1,6 et 2,31 eV consécutives à une excitation à 5,65 eV. Des études expérimentales de molécules oxyhydrides ($\text{O}=\text{Si}(\text{R})_2\dots$ avec R qui peut être H, CH_3 ou SiH_3) ont montré l'existence d'une luminescence autour de 1,6 – 2,3 eV pour une excitation à 3,5 eV

[66] A.S. Zyubin, A.M. Mebel, S.H. Lin, Y.D. Glinka, “Photoluminescence of silanone and dioxasilyrane groups in silicon oxides: a theoretical study”, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 9889

IV.3. Défaut « dioxasilirane »

Il s'agit d'un objet qui est répertorié dans la catégorie des défauts non luminescents, et pour lequel la littérature est extrêmement pauvre. Le dioxasilirane a été modélisé par la molécule SiO_4H_2 . Les positions énergétiques des deux transitions de plus basse énergie obtenues par le calcul avec ORCA sont de 3,35 eV et 5,24 eV, ce qui est en assez bonne adéquation avec les valeurs expérimentales de 3,0 eV et 5,0 eV [63]. Par contre, les forces d'oscillateur calculées sont typiquement un ordre de grandeur plus faibles que celles fournies par la référence [63]. Expérimentalement, la formation de ce défaut [67] a été caractérisée par deux absorptions à 3,2 et 5,2 eV pour des forces d'oscillateur faible (de l'ordre de 10^{-3}). Des précédents calculs [66,⁶⁸] prédisent une possible émission entre 1,6 et 2,3 eV, mais aucune expérience ne confirme ces calculs.

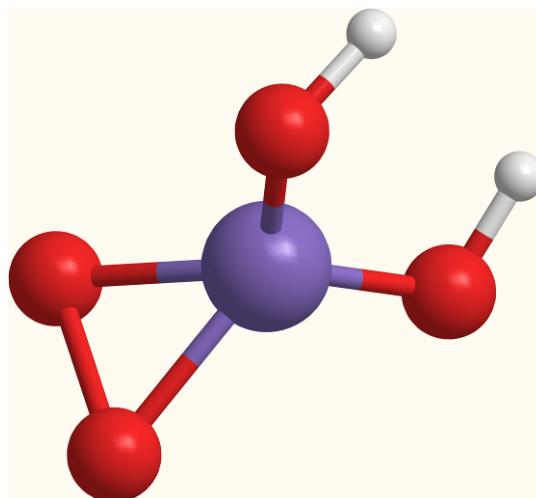


Figure 47. Molécule SiO_4H_2 représentant les défauts du type « dioxasilirane ».

[67] V.A. Radzig, “Chapter 7 Point defects on the silica surface: Structure and reactivity”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 231

[68] A.M. Mebel, A.S. Zyubin, M. Hayashi, S.H. Lin, “Chapter 4 *Ab Initio* Calculations of Electronic Transitions and Photoabsorption and Photoluminescence Spectra of Silica and Germania Nanoparticles”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 67

IV.4. Défaut « ODC(II) »

Comme il a été précisé dans le Chapitre I [63], le processus d'excitation-luminescence du ODC(II) se décompose en plusieurs étapes : tout d'abord une transition singulet-singulet, puis une phase où l'état excité singulet se transforme en un état triplet (*inter system crossing*, voir par exemple la référence [69]), et enfin une phase de luminescence associée à une transition triplet-singulet. Nous avons en premier lieu calculé le spectre d'absorption de la molécule modèle $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6$ (Figure 48) à laquelle on a imposé une distance de 4,4 Å entre les deux atomes de silicium extérieurs, ce qui correspond à la configuration rencontrée dans le quartz. Le spectre qui est présenté sur la Figure 49 est en très bon accord avec les données expérimentales. Nous avons également réalisé des calculs similaires en faisant varier la distance imposée aux deux atomes de silicium, ce qui a eu pour effet de moduler à la fois les énergies de transition et les forces d'oscillateur associées.

Relativement à la phase de luminescence, il nous fallait connaître les énergies du système dans les états singulet et triplet. La différence d'énergie entre l'état fondamental du ODC(II), qui est un singulet, et l'état triplet de plus basse énergie est, d'après le calcul réalisé avec ORCA, égale à 2,9 eV. Cette valeur peut correspondre à la bande de luminescence associée à la transition triplet-singulet, qui est considérée se situer autour de 2,7 eV [63].

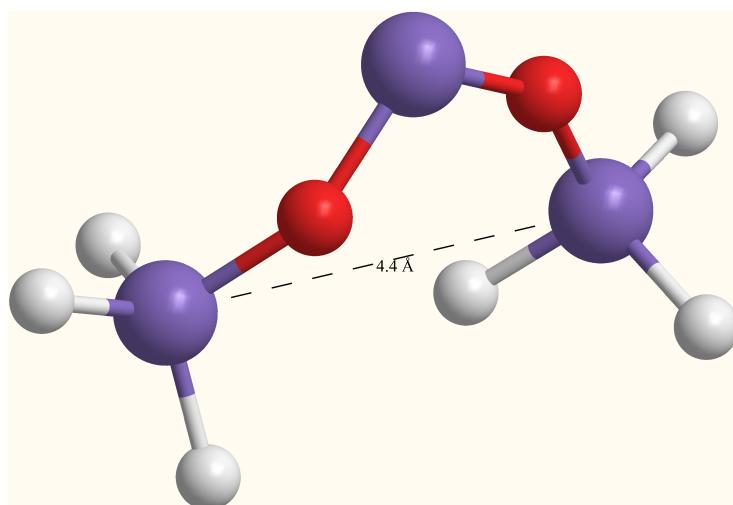


Figure 48. Défaut ODC(II) modélisé par une molécule $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6$ à laquelle on a imposé une distance de 4,4 Å entre les deux atomes de silicium extérieurs.

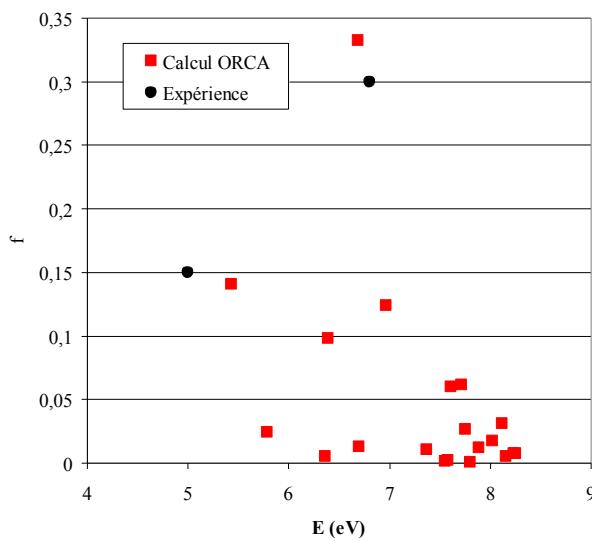


Figure 49. Spectre d'absorption du ODC(II) calculé avec ORCA, comparé aux valeurs expérimentales.

V. Calculs spectroscopiques de défauts issus de réorganisation du réseau

V.1. Défaut « ODC(I) »

Le défaut ODC(I) consiste en une simple lacune en oxygène qui a pu donner lieu à une liaison Si-Si après déformation du réseau. On a utilisé la molécule $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$ pour modéliser ce défaut (Figure 50). Ce défaut a pour état fondamental un état singulet et ne comporte ni liaison pendante ni charge électrique, on peut par conséquent s'attendre à des énergies de transitions électroniques relativement élevées. Le calcul de TD-DFT réalisé avec ORCA donne effectivement une énergie de transition de 7,34 eV avec une force d'oscillateur de 0,21, ce qui est en excellent accord avec les valeurs admises dans la littérature. D'autres transitions voisines de celle à 7,34 eV ont été aussi obtenues, mais avec des forces d'oscillateur beaucoup plus faibles.

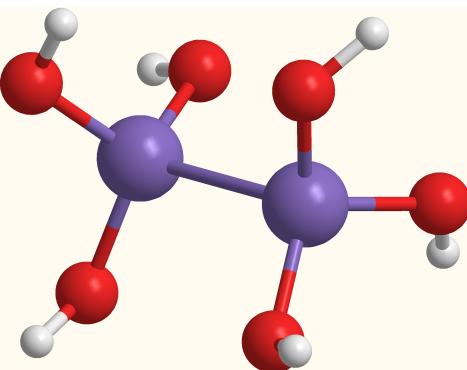


Figure 50. Molécule $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$ représentant le défaut ODC(I).

V.2. Défaut « ion interstitiel O_2^- »

Le rôle éventuel de l'ion interstitiel O_2^- dans le dépôt d'énergie laser au sein du matériau ainsi que relativement aux mécanismes de luminescence a fait débat [70,71] et reste un sujet ouvert. Il est important de noter que des études ont été consacrées à l'ion O_2^- sous forme interstitielle dans des cristaux ioniques alcalins [72], ces matériaux procurant un support stabilisateur pour la molécule de dioxygène porteuse d'une charge négative. Les cristaux NaCl, KCl et KBr avaient été préparés spécialement pour ces études en les faisant croître sous une atmosphère d'oxygène. Sachant que la silice a un caractère iono-covalent, il n'est pas exclu qu'un mécanisme similaire se produise dans un endommagement par laser ou dans une indentation, les ions O_2^- pouvant provenir aussi bien de l'air que du matériau lui-même. Les travaux de Rolfe *et al.* [72,73,74] ont mis en évidence des propriétés spectroscopiques de l'ion O_2^- dépendant faiblement du cristal le supportant, aussi bien pour l'absorption que pour la luminescence. L'exemple de l'absorption dans un cristal de NaCl est montré sur la Figure 51 issue de la référence [75].

[70] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, “Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band”, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9407.

[71] L.N. Skuja, A.N. Trukhin, “Comment on “Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band””, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 3909.

[72] J. Rolfe, F. R. Lipsett, and W. J. King, “Optical absorption and luminescence of oxygen in alkali halide crystals”, *Phys. Rev.* **123** (1961) 447

[73] J. Rolfe, “Low-Temperature Emission Spectrum of O_2^- in Alkali Halides”, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1664

[74] M. Ikezawa and J. Rolfe, “Zero-phonon transitions in O_2^- , S_2^- , Se_2^- , and SeS^- molecules dissolved in alkali halide crystals”, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 2024

[75] J. Rolfe, “First excited state of the O_2^- ion”, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 2643

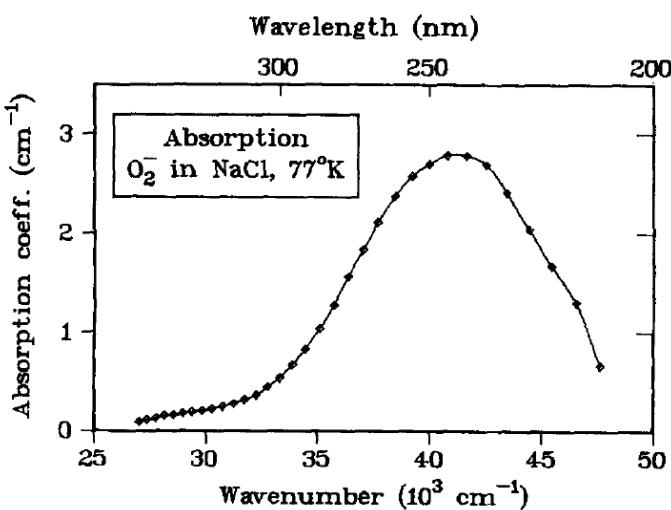


Figure 51. Spectre d'absorption d'un cristal de NaCl recevant les ions O_2^- .

Le maximum de l'absorption se situe à une énergie de photons de 5,15 eV, ce qui correspond bien à ce que nous avons calculé avec le code ORCA. En effet, nous avons obtenu les trois transitions suivantes : 3,8 eV, 4,4 eV et 5,2 eV, avec des forces d'oscillateur respectivement de 0,0025, 0,021 et 0,120. Un spectre d'absorption tel que celui montré sur la Figure 51 présente des valeurs significatives autour de 325 nm, c'est-à-dire à la longueur d'onde d'excitation pour nos expériences de luminescence. Les expériences de Rolfe *et al.* ont mis en évidence une bande de luminescence associée à l'ion O_2^- , de structure complexe, et dont le maximum se situe entre 520 nm et 560 nm, ce qui serait compatible avec le pic à 2,2 eV souvent observé dans la silice vitreuse. Nous avons rencontré quelques difficultés pour calculer la position des bandes de luminescence que l'on peut attendre de l'ion O_2^- . En particulier, l'optimisation de la géométrie dans les états excités n'a pu aboutir en raison d'un problème de croisement de niveaux, ce qui est relativement fréquent lors de cette opération [57]. En fait, des études numériques équivalentes ont déjà été réalisées [76]. La Figure 52 montre les énergies potentielles calculées pour l'état fondamental et le premier état doublet excité [76] ; c'est entre ces deux états que s'effectue la transition luminescente à 2,2 eV, depuis le minimum de l'énergie potentielle de l'état $A\ ^2\Pi_u$ vers le point de croisement de la courbe associée à l'état $X\ ^2\Pi_g$.

[76] K. M. Ervin, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons and W. C. Lineberger, “The Only Stable State of O_2^- Is the $X\ ^2\Pi_g$ Ground State and It (Still!) Has an Adiabatic Electron Detachment Energy of 0.45 eV”, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 8521

Notons que l'article de Guzzi *et al.* [64] montre un pic de luminescence à 3,16 eV, et que ces auteurs l'ont attribué à l'ion O_2^- . Cette hypothèse paraît très douteuse au regard des travaux de Rolfe *et al.* Par contre, il est tout à fait légitime de proposer l'ion O_2^- comme objet luminescent à 2,2 eV dans la silice.

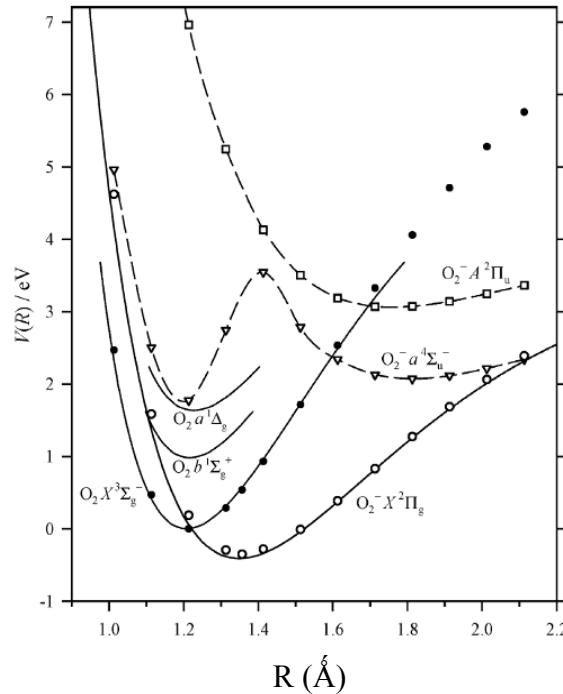


Figure 52. Energies potentielles calculées pour l'état fondamental de la molécule de dioxygène ($O_2 X^3\Sigma_g^-$, \bullet), pour l'état fondamental de l'ion O_2^- ($O_2^- X^2\Pi_g$, \circ), et pour les états excités de l'ion O_2^- ($O_2^- a' 4\Sigma_u^-$, ∇ - et $O_2^- A' 2\Pi_u$, \square -), correspondant aux deux premières transitions électroniques [76].

V.3. Défaut « centre E'_δ »

Le centre E'_δ consiste en un cluster de 5 atomes de silicium, portant une charge positive. Ce centre peut d'une certaine façon être considéré comme un complémentaire aux ions interstitiels O_2^- . Le centre E'_δ a été plusieurs fois évoqué par différents auteurs (voir par exemple la référence [77] et les citations incluses). Deux transitions électroniques luminescentes aux énergies de 1,75 et 2,2 eV ont été attribuées par Nishikawa *et al.* [77] au

[77] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa and Y. Ohki, “Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO_2 ”, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 15.

centre du type E'_δ . Précisons que cette attribution était justifiée par l'existence de centres E'_δ dans les échantillons, et dont la densité, mesurée par RPE, montrait une bonne proportionnalité à l'intensité de la bande de luminescence à 2,2 eV. En toute rigueur, on ne peut exclure que ces bandes de luminescence soient dues à d'autres centres non identifiés.

Nous avons choisi de modéliser ce centre par l'ion moléculaire $\text{Si}_5\text{H}_{12}^+$ qui est dans un état doublet (Figure 53). Le calcul effectué avec ORCA a donné les transitions électroniques et forces d'oscillateur montrées sur la Figure 54. Les transitions à 2,25 eV et 2,38 eV, qui rappellent le correspondent ici à une absorption, peuvent dériver vers des valeurs plus faibles dans le processus de relaxation, et produire des bandes de luminescence autour de 2,1 eV et 2,23 eV. Quant aux deux autres bandes intenses à 1,98 eV et 1,88 eV, elles risquent, si elles existent, de se mélanger à la luminescence des NBOHC's.

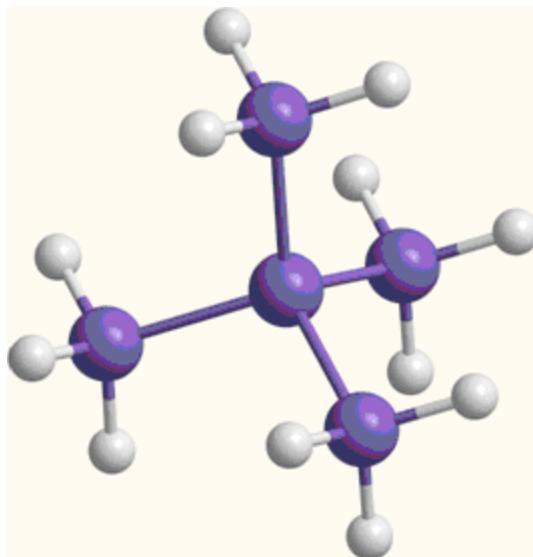


Figure 53. Ion moléculaire $\text{Si}_5\text{H}_{12}^+$ modélisant le centre E'_δ .

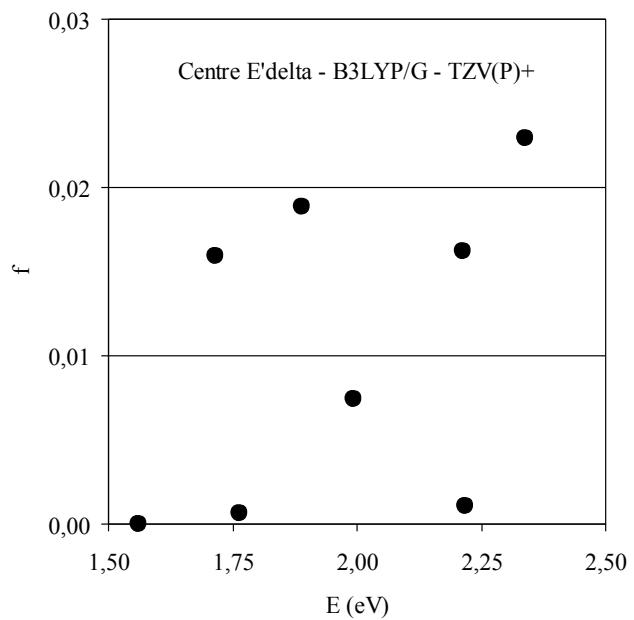


Figure 54. Forces d'oscillateur des transitions électroniques calculées avec ORCA pour les centres E'_δ .

Bibliographie

[50] A. Komornicki and J. W. McIver, Rapid Geometry Optimization for Semiempirical Molecular Orbital Methods, *Chem. Phys. Lett* **10**, (1971) 303

[51] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.P. Stewart, “AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model”, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985) 3902.

[52] J.P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method”, *J. Comp. Chem.* **10**, (1989) 209

[53] (a) J. Ridley, M.C. Zerner, “An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines”, *Theor. Chim. Acta* **32**, (1973) 111.
(b) A.D. Bacon, M.C. Zerner, “An Intermediate Neglect of Differential Overlap Theory for Transition Metal Complexes: Fe, Co, and Cu Chlorides”, *Theor. Chim. Acta* **53**, (1979) 21.
(c) W.P. Anderson, W.D. Edwards, M.C. Zerner, “Calculated Spectra of Hydrated Ions of the First Transition-Metal Series”, *Inorg. Chem.* **25**, (1986) 2728.

[54] ORCA, développé par le groupe du P^r Frank Neese, *Lehrstuhl fuer Theoretische Chemie, Institut fuer Physikalische und Theoretische Chemie, Universitaet Bonn (Germany)*.
theochem@thch.uni-bonn.de

[55] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A., *Gaussian 98, Revision A.8*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[56] info@cambridgesoft.com

[57] OrcaManual_2_8_0, Frank Neese, theochem@thch.uni-bonn.de, la fonctionnelle B3LYP/G a été utilisée, où le « G » signifie « comme dans Gaussian »

[58] A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr”, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2571.

[59] T.H. Dunning, Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.

[60] D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr, “Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 3. The atoms aluminum through argon”, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1358.

[61] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, “Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions”, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.

[62] M.E. Striefler and G.R. Barsch, “Lattice dynamics of α -quartz”, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 4553.

[63] L. Skuja “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16.

[64] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa and Y. Hama, “Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO₂ with oxygen vacancy”, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1337

[65] L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas, ”Bright visible luminescence in silica nanoparticles”, *J. Phys. Chem.* (2011) DOI: 10.1021/jp204350u

[66] A.S. Zyubin, A.M. Mebel, S.H. Lin, Y.D. Glinka, “Photoluminescence of silanone and dioxasilirane groups in silicon oxides: a theoretical study”, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 9889

[67] V.A. Radzig, “Chapter 7 Point defects on the silica surface: Structure and reactivity”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 231

[68] A.M. Mebel, A.S. Zyubin, M. Hayashi, S.H. Lin, “Chapter 4 *Ab Initio* Calculations of Electronic Transitions and Photoabsorption and Photoluminescence Spectra of Silica and Germania Nanoparticles”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 67

[69] B. Valeur, *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH (2002).

[70] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, “Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band”, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9407.

[71] L.N. Skuja, A.N. Trukhin, “Comment on “Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band””, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 3909.

[72] J. Rolfe, F. R. Lipsett, and W. J. King, “Optical absorption and luminescence of oxygen in alkali halide crystals”, *Phys. Rev.* **123** (1961) 447

[73] J. Rolfe, “Low-Temperature Emission Spectrum of O₂⁻ in Alkali Halides”, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1664

[74] M. Ikezawa and J. Rolfe, “Zero-phonon transitions in O₂⁻, S₂⁻, Se₂⁻, and SeS⁻ molecules dissolved in alkali halide crystals”, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 2024

[75] J. Rolfe, “First excited state of the O₂⁻ ion”, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 2643

[76] K. M. Ervin, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons and W. C. Lineberger, “The Only Stable State of O_2^- Is the $X\ ^2\Pi_g$ Ground State and It (Still!) Has an Adiabatic Electron Detachment Energy of 0.45 eV”, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 8521

[77] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa and Y. Ohki, “Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO_2 ”, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 15.

Les calculs ab initio s'appuyant sur des techniques et des bases de fonctions récentes ont permis de restituer les caractéristiques spectroscopiques de défauts connus avec une précision acceptable, le plus souvent du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale. Ceci concerne bien sûr les défauts faisant l'objet d'un consensus au sein de la communauté scientifique, comme le NBOHC ou les ODC(I) et (II). Pour les défauts dont les caractéristiques spectroscopiques sont mal voire totalement inconnues, ou dont les hypothèses d'attribution de bandes de luminescence ne sont pas validées, les calculs ab initio fournissent des informations permettant de guider les interprétations.

Comme on a pu se rendre compte dans le chapitre I, et comme on le verra dans nos résultats expérimentaux, les spectres de luminescence de la silice sont complexes d'une part en raison de la présence d'un nombre de bandes important, dont la position et la largeur peuvent fluctuer (ces paramètres dépendent du type de silice et des sites étudiés, éventuellement de la température, ainsi que de la dispersion rencontrée dans la littérature), et d'autre part de la grande disparité des durées de vie, traduisant des mécanismes allant de la fluorescence rapide (nanoseconde) jusqu'à la phosphorescence (plusieurs millisecondes). La modélisation peut apporter une aide à la fois sur les formes des spectres et sur les aspects temporels, puisqu'une première estimation de la durée de vie des bandes de luminescence peut être faite sur la base des forces d'oscillateur des transitions électroniques. Notons, de plus, les simulations numériques ont permis de souligner que plusieurs objets luminescents, de natures différentes, peuvent émettre à des longueurs d'onde très voisines, ce qui suggère certaines précautions lors de l'interprétation des spectres expérimentaux.

Le prochain chapitre détaillera l'ensemble de la démarche expérimentale, c'est-à-dire la préparation des échantillons et les différentes techniques de spectroscopie de luminescence utilisées.

Chapitre III : Démarches expérimentales.

Dans cette partie, les démarches expérimentales utilisées au cours de cette étude seront développées.

Dans un premier temps, pour comprendre et identifier l'origine de l'endommagement laser dans les optiques en silice, il est important de décrire les opérations de fabrications mises en jeu de ces pièces en silice et notamment le procédé de polissage permettant d'obtenir les optiques installées dans les chaînes du LMJ. Le nettoyage de ces optiques sera également décrit. Cette étape est importante puisque la luminescence de la silice étant faible, il nous faut être sûr que ce que l'on observe soit effectivement le signal dû aux défauts de la silice et non des artefacts induits par un nettoyage mal maîtrisé.

Dans un deuxième temps, l'ensemble des appareillages utilisés pour la caractérisation des défauts et des dommages sera décrit. Il s'agit de comprendre comment chaque appareil fonctionne, en particulier, par les descriptifs de mesure de luminescence et notamment comment les échantillons sont excités et comment est récoltée la luminescence. Lorsque l'appareil utilisé nécessite une calibration pour obtenir les bons signaux, la méthode pour obtenir cette calibration sera également décrite.

CHAPITRE III : DEMARCHE EXPERIMENTALES.....	94
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	96
<i>I.1. Polissage des échantillons</i>	96
<i>I.2. Nettoyage des échantillons</i>	99
<i>I.3. Réalisation des différents dommages.....</i>	103
I.3.a. Indentations.	103
I.3.b. Réalisation des dommages laser.	115
II. EXPERIENCE DE LUMINESCENCE.	121
<i>II.1. Expérience de luminescence avec un spectrofluorimètre.....</i>	122
<i>II.2. Expérience de luminescence en microscopie confocale.....</i>	123
II.2.a. La microscopie confocale.	123
II.2.b. Description de l'appareillage utilisé pour les expériences de luminescence	127
II.2.c. Calibration des appareils.....	128
<i>II.3. Expérience de luminescence en microscopie confocale en fonction de la température.....</i>	135
BIBLIOGRAPHIE	138

I. Préparation des échantillons.

Les pièces utilisées en fin de chaîne du Laser MégaJoule sont des optiques de 40 cm de coté et d'épaisseur entre 5 et 10 cm. Ces pièces étant difficiles à manipuler du fait de leur dimension, nous avons donc demandé de petits échantillons de diamètre 50 mm ou 10 mm suivant les expériences menées par la suite. Ces échantillons ont été polis de la même façon que les pièces pleine taille. Ils seront ensuite nettoyés en utilisant les mêmes produits lessiviels. Enfin ils seront soit laissés vierges de tout dommage ou alors endommagés par indentation ou par laser.

I.1. Polissage des échantillons

Les échantillons que nous allons utiliser sont des échantillons de silice provenant du fournisseur CORNING. La référence utilisée est la suivante : 7980 [78]. L'utilisation de cette référence plutôt qu'une autre vient du fait qu'il s'agit de celle utilisée pour les optiques installées sur le LMJ. Il s'agit d'une silice amorphe, synthétique et très pure. Concernant les impuretés présentes dans le verre, le fabriquant annonce que la concentration en groupements OH est de l'ordre de 800 à 1000 ppm (en masse) et que la concentration des autres impuretés est inférieure à 1000 ppb [78]. Cette silice possède un indice de réfraction de 1,476089 à 355 nm. La Figure 55 présente le spectre de transmission de la silice étudiée. La figure 2 présente, quant à elle, le spectre d'absorption de celle-ci dans la gamme spectrale 200 – 800 nm.

[78] http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_hpfs_Standard_ProductSheet.pdf

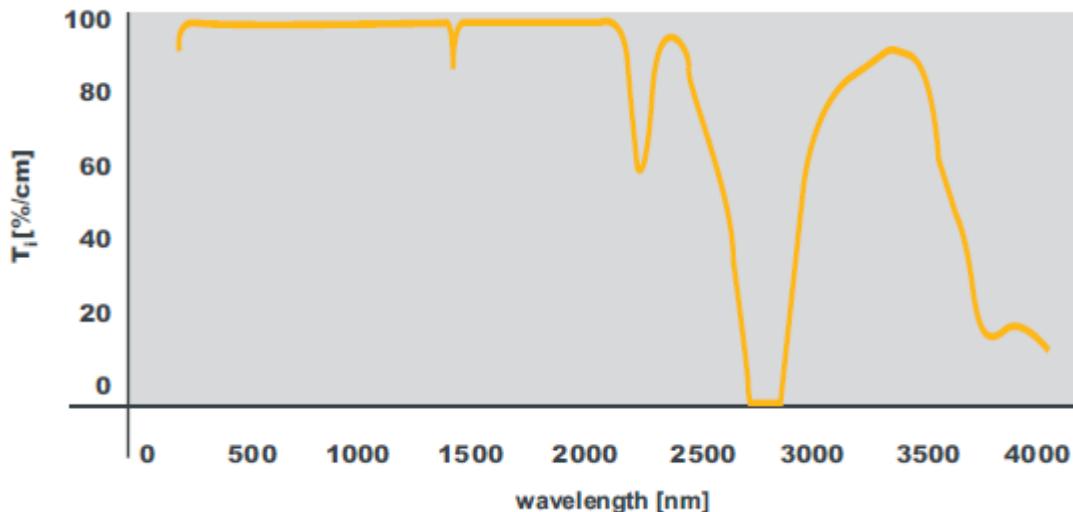


Figure 55 : Spectre de transmission de la silice CORNING 7980 [78].

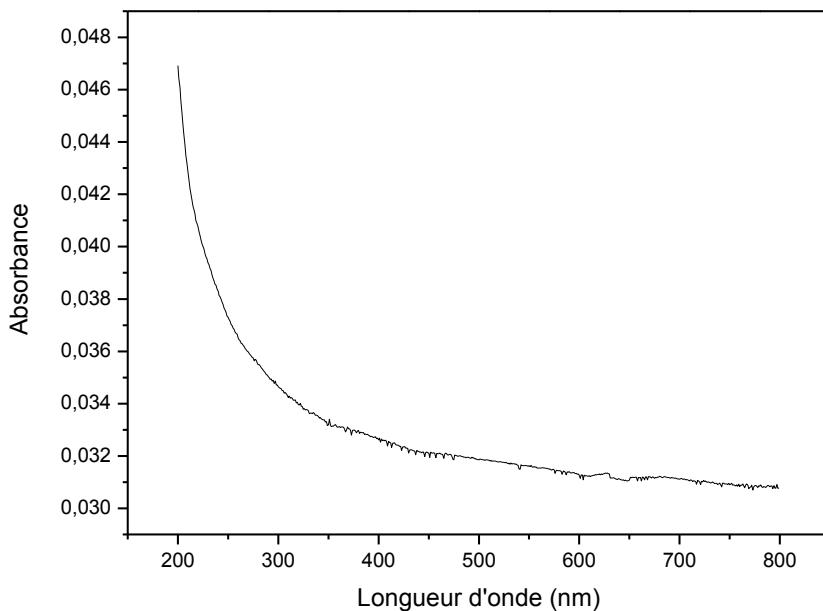


Figure 56 : Spectre d'absorption de la silice CORNING 7980.

Les échantillons de silice utilisés sont des échantillons de diamètre 50 mm et d'épaisseur 5 mm. Des échantillons de diamètre 10 mm et d'épaisseur inférieure à 5 mm ont également été utilisés. Pour obtenir ces échantillons, un carottage dans un échantillon de diamètre 50 mm a été réalisé. Les échantillons utilisés sont polis puis superpolis (ou polissage de finition). La rugosité mesurée à la surface, après l'étape de polissage de finition, est de l'ordre de 0,3 nm. Pour obtenir cette qualité de surface, plusieurs étapes sont nécessaires : l'ébauchage, le doucissage, le polissage.

Tout d'abord la première étape est celle de l'ébauchage des pièces et consiste, à partir d'un bloc matière, à obtenir la forme demandée (dans notre cas des disques de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur). La première étape consiste à scier les blocs de matière à l'aide de scies diamantées puis de rectifier la pièce avec une meule diamantée. La côte des pièces obtenue à la fin de cette étape est supérieure à la côte demandée afin de pouvoir continuer à polir. La taille des abrasifs utilisés est de 100 μm . C'est cette étape qui crée les fractures sous surfaciques responsables de l'endommagement laser. Ces fractures pourront être supprimées pour certaines ou rebouchées avec les étapes suivantes.

Après l'ébauchage, nous allons avoir plusieurs étapes de doucissage. A chaque étape, la taille des grains de la poudre abrasive diminue (de 100 à 10 μm) ce qui va nous permettre de diminuer la rugosité de surface ainsi que de réduire au fur et à mesure le nombre de fractures sous surfaciques. Il permet aussi d'améliorer la planéité de la pièce.

Après ces différentes étapes de doucissage, les échantillons vont être polis à l'aide d'une poudre d'oxyde de cérium mise en suspension (la taille des grains diminue alors jusqu'à 1 μm). A la fin du processus, la pièce est enfin transparente.

L'étape finale consiste à obtenir le polissage de finition. Pour obtenir ce polissage, plusieurs procédés sont possibles : attaque chimique de la surface, polissage de la surface en diminuant la taille des particules jusqu'au nanomètre... A la fin de ces deux étapes de polissage, la rugosité de surface devient très faible et il n'est normalement plus possible de détecter la moindre rayure ou fracture à la surface. La pièce a la qualité finale requise en termes de rugosité de surface, planéité et tenue au flux laser.

Nos échantillons ont donc été superpolis par la société SESO [79]. La gamme de polissage utilisée est proche de celle des pièces pleine taille en terme de qualité de surface (rayures, piqûres...) et en terme de tenue au flux.

Nous avions vu, dans le chapitre I, que des pollutions liées au procédé de polissage pouvaient être en partie responsables de l'endommagement laser en créant des centres absorbants à la

[79] J-J. Fermé, D. Valla, N. Ferriou-Daurios, J. Néauport, V. Beau, "LIL fused lenses and thin flat plates production", *Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 35

surface. Des analyses chimiques par ICP-AES, de tranches successives d'un échantillon de silice dissoutes dans un mélange HF/HNO₃, nous permettent d'avoir accès au taux de polluants laissés par le procédé en fonction de l'épaisseur érodée du matériau [80]. La Figure 57 montre l'évolution de la concentration de certains polluants en fonction de l'épaisseur érodée du matériau.

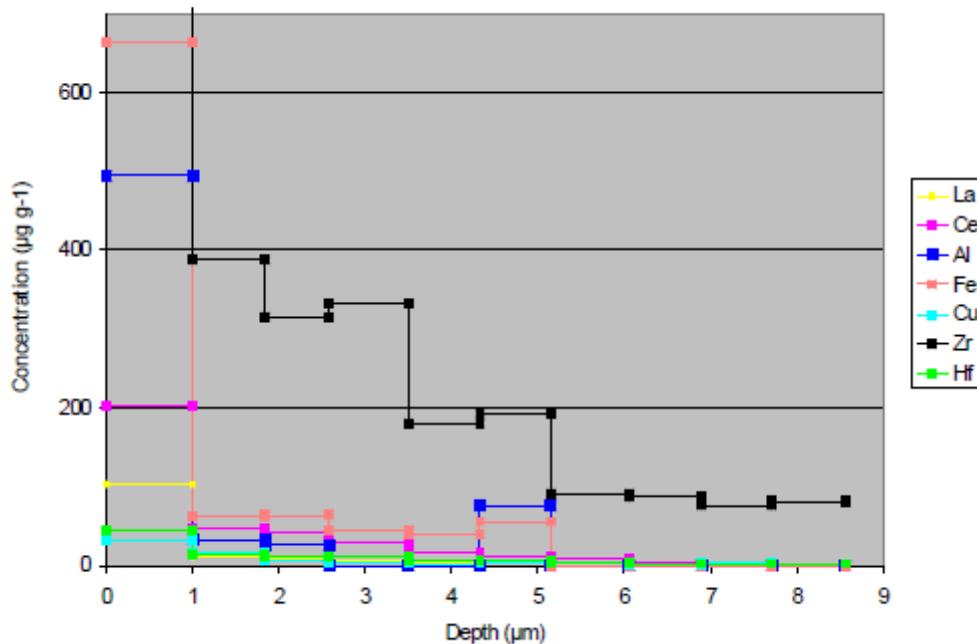


Figure 57 : Polluants présents à la surface des échantillons

I.2. Nettoyage des échantillons

Le nettoyage des échantillons est une étape importante dans la préparation de ces derniers. L'objet de notre étude est de déterminer la luminescence des défauts de la silice polie. Il convient de bien nettoyer les échantillons pour ne pas induire de signaux parasites liés à la présence de polluants ou contaminants. De plus, la luminescence de la silice est très faible ce qui fait du nettoyage une étape importante.

Deux types de procédés de nettoyage sont possibles selon des protocoles définis par le CEA. Le premier est un nettoyage par aspersion. Il consiste à mettre les échantillons dans une

[80] J. Néauport, L. Lamaignère, H. Bercegol, F. Pilon, J.-C. Birolleau, "Polish-induced contamination of fused-silica optics and laser induced damage density at 351 nm", *Opt. Express*, **13**, N°25 (2005) 10163

enceinte en inox dont une photo est montrée sur la Figure 58. Les échantillons sont fixés à l'aide d'une boucle de serrage et sont maintenus sur des porte-échantillons à l'intérieur de l'enceinte. Un lavage à l'aide d'un produit lessiviel (RBS 50) puis un rinçage à l'eau déionisée sont effectués grâce à des gicleurs rotatifs [81]. A la fin du cycle de nettoyage, les échantillons sont sortis de la machine et laissés sur le porte-échantillon sous le flux laminaire de la salle blanche pendant environ une heure afin qu'ils sèchent (cela évite de faire tomber des gouttes d'eau, restées entre l'échantillon et la boucle de serrage, sur la surface et d'avoir des traces de gouttes séchées). Cette méthode est utilisée pour nettoyer les échantillons de pleine taille. L'ensemble de cette séquence est automatisé grâce à une programmation préalable de la machine.



Figure 58: Machine à aspersion.

La deuxième est une méthode à base d'ultrasons par trempage. Elle consiste à tremper les échantillons dans quatre bacs successifs contenant différents bains pendant cinq minutes. La Figure 59 est une photographie de cette machine de nettoyage.

[81] Thèse Karel Bien-Aimé, « Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser MégaJoule », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.



Figure 59 : Machine de nettoyage à ultra son.

Le premier bain est un mélange d'un produit lessiviel basique concentré avec de l'eau déionisée (mélange 1% en volume de produit lessiviel pour 99% en volume d'eau). Ce bain est porté à une température de 54°C. Le deuxième bain est un mélange entre un organo-acide dans les mêmes concentrations que pour le produit lessiviel basique et l'eau déionisée également à la température de 54°C. Enfin les deux derniers bains d'eau déionisée sont portés tous les deux à une température de 60°C. Le bain basique sert à nettoyer, à proprement parler, les échantillons. Le bain acide permet de neutraliser la base. Le premier bain d'eau déionisée permet de neutraliser l'acide tandis que le deuxième permet le séchage de l'échantillon en vidant l'eau lentement. Cette technique permet d'éviter les coulures à la surface de l'échantillon.

C'est cette dernière technique que nous allons privilégier puisque nos échantillons sont de petites tailles et contrairement au nettoyage en machine à aspersion, cette méthode permet d'éviter les traces de coulures laissées par le support échantillon.

La question que l'on peut désormais se poser ici est : est-ce que le nettoyage a fonctionné afin de ne pas introduire de luminescence parasite due à la présence de polluants.

Afin de vérifier l'absence de traces à la surface de nos échantillons, nous avons utilisé la diffusion de la lumière à la surface de l'échantillon. Pour se faire, nous avons placé nos échantillons sur un banc d'endommagement laser et nous les avons irradiés avec un laser Hélium – Néon de très faible puissance couplé à une caméra. Le laser utilisé sert à positionner correctement l'échantillon avant une campagne d'endommagement. La Figure 60 montre la présence d'objets diffusants à la surface d'un échantillon de diamètre 10 mm.

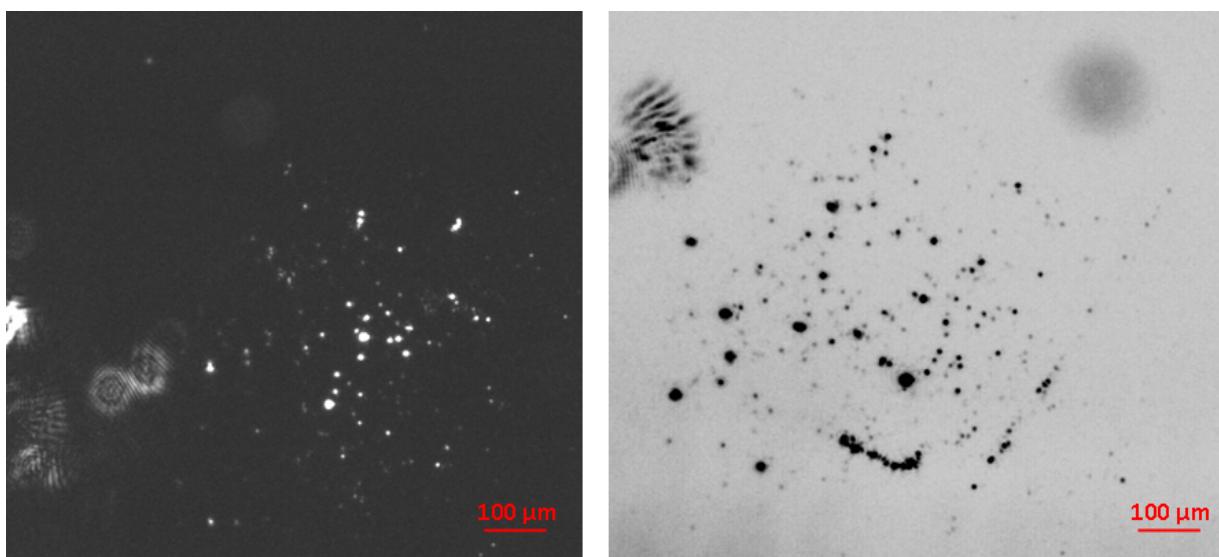


Figure 60 : Photographie d'objets diffusants présentes à la surface des échantillons.

Plusieurs analyses ont été réalisées afin de savoir si ce que nous observions était des particules ou alors des petits trous. Les premières mesures en rugosimétrie interférentielle ont été effectuées. Ces analyses ont montré la présence de particules de 25 nm de hauteur sur 10 nm de largeur. Certaines de ces particules peuvent être inférieures à 10 nm. D'autres, au contraire, peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns. Afin de connaître la nature de ces particules, des analyses en microRaman ont été faites. Le spectre obtenu est présenté à la Figure 61.

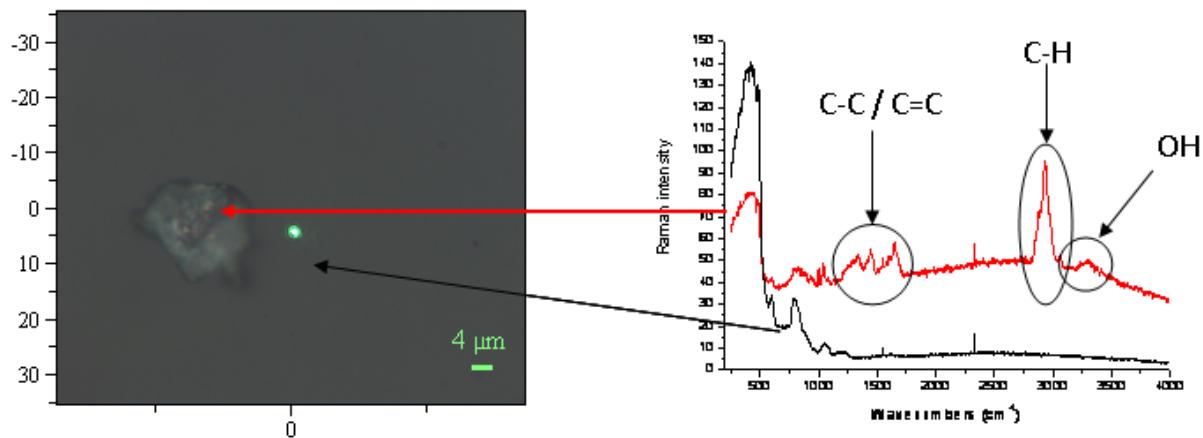


Figure 61 : Image en microscopie optique et spectres de la particule et de la silice vierge autour de cette particule. Le point vert indique la position du laser lors de l'analyse de la silice vierge.

Ces analyses montrent que le spectre de la particule analysée (en rouge), comparé au spectre de la silice vierge (en noir), présente différentes bandes supplémentaires. Ces bandes supplémentaires sont attribuées à des liaisons C-C, C=C, C-H et O-H. La différence d'intensité entre les deux spectres indique la présence de luminescence provenant de cette particule.

Suite à ces observations, nous avons de nouveau nettoyé les échantillons selon la procédure précédente en la couplant avec un nettoyage dans l'éthanol sous ultrasons. Suite à ce nettoyage, nous n'avons plus observé ces particules.

Les échantillons de diamètre 50 mm n'ont jamais présenté ce problème.

Nous avons donc montré l'importance du nettoyage afin d'observer la luminescence réelle des défauts présents dans la silice. Nous allons maintenant détailler les différents endommagements réalisés sur nos échantillons.

I.3. Réalisation des différents dommages.

I.3.a. Indentations.

La réalisation d'indentations à la surface de la silice a été choisie comme endommagement mécanique puisque les fractures créées sont semblables à celles résultant du procédé de

polissage. En effet, il a été montré que les fractures générées peuvent avoir des orientations différentes [82] par rapport à la surface :

- Orientation parallèle : ce sont les fractures latérales,
- Orientation perpendiculaire et semi-circulaire : il s'agit des fractures radiales,
- Orientation en forme de cône appelé fracture conique ou cône de Hertz.

Les fractures les plus observées sont les latérales et les coniques [83]. Nous avons donc choisi de réaliser des fractures coniques par indentation en utilisant des pointes sphéro-coniques.

- ✓ Réalisation (En collaboration avec Stéphane Jouannigot du Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (LCTS)).

Les indentations ont été réalisées avec des pointes sphéro-coniques en diamant de diamètre 20 μm . La Figure 62 représente schématiquement une pointe sphéro-conique. L'appareil utilisé est un nanoindenteur NanoTest NT-600 de chez Micro Materials Ltd (Wrexham, Great Britain).

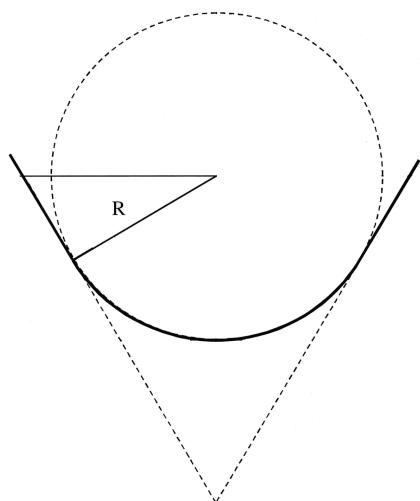


Figure 62 : Schéma représentant une pointe sphéro-conique (R est le rayon de la pointe).

L'appareil [84] a une architecture horizontale (voir Figure 63) et la pièce maîtresse est un pendule libre de pivoter grâce à un pivot sans frottement sur lequel se trouve la pointe.

[82] B.R. Lawn, “Microfracture beneath point indentations in brittle solids”, *J. of Materials Science*, **10** (1975) 113

[83] 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”, *J. Non-Cryst. Sol.* **352** (2006) 5601

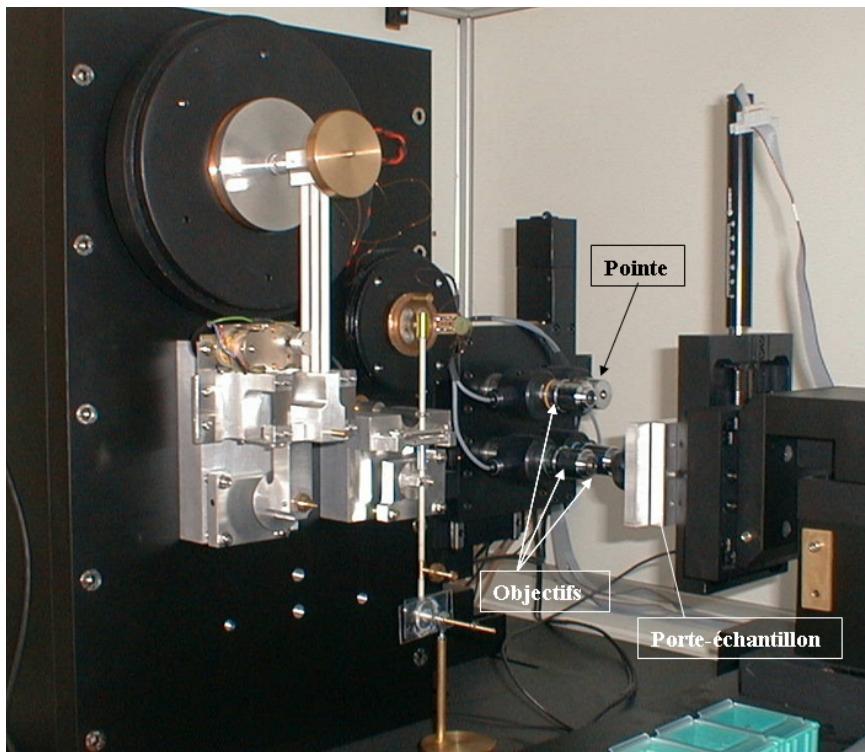


Figure 63 : Photographie du nanoindentateur utilisé.

Le pendule, et donc la pointe, sont mis en mouvement par un ensemble bobine/aimant permanent, qui applique et mesure la force. Le déplacement de la pointe est mesuré grâce à une capacité électrique constituée de deux plaques en regard et parallèles, l'une fixe, l'autre solidaire du pendule. Un infime déplacement de cette dernière entraîne une variation de la capacité et permet de mesurer le déplacement de la pointe. Charge et déplacement de la pointe sont mesurés en continu au cours de l'essai.

Pour réaliser ces essais, les échantillons sont collés sur la face arrière grâce à une résine thermocollante sur un plot porte-échantillon en aluminium. Pour se faire, ce plot est chauffé à 100°C puis la résine est appliquée et l'échantillon y est posé. Lors du refroidissement du plot porte-échantillon, la résine durcit et colle l'échantillon. Pour décoller l'échantillon, il suffit de faire le processus inverse. Les traces de résine se dissolvent avec un peu d'acétone.

Une fois l'échantillon mis en place, il est observé avec le microscope de l'appareil (plusieurs grossissements disponibles) afin de choisir la zone d'indentation. Les essais peuvent être programmés soit individuellement soit par séries selon une matrice. La précision du

[84] Anthony C. Fisher-Crips, "Nanoindentation", Mechanical Engineering Series, Springer 2002, N° ISBN 0-387-95394-9

positionnement est de 1 μm (corrélation entre la position visée et la position effectivement indentée).

Avant d'effectuer les essais, plusieurs calibrations sont effectuées. Le dispositif d'application et de mesure de la charge est calibré, ainsi que le dispositif de mesure du déplacement de la pointe. Le positionnement de la pointe est également calibré. Enfin la complaisance de l'appareil est déterminée afin de corriger la mesure du déplacement de la pointe (le déplacement dû à la déformation de la machine est retranché au déplacement mesuré pour déterminer l'enfoncement réel de la pointe dans le matériau).

Les essais s'effectuent automatiquement une fois le programme lancé.

Plusieurs paramètres sont réglables comme :

- La force que l'on souhaite appliquer sur l'échantillon,
- La vitesse d'application de la charge,
- Le temps de maintien de la charge maximale.

Une étude avait été menée au CEA pour déterminer la charge nécessaire à la formation de fracture [81]. En effet, Karel Bien-Aimé avait montré que pour obtenir des fractures coniques lors de l'indentation, il est nécessaire d'appliquer une charge minimale comprise entre 1,1 N et 1,2 N. La probabilité d'obtenir alors une fracture conique passe de 0% à 70% comme le montre la Figure 64.

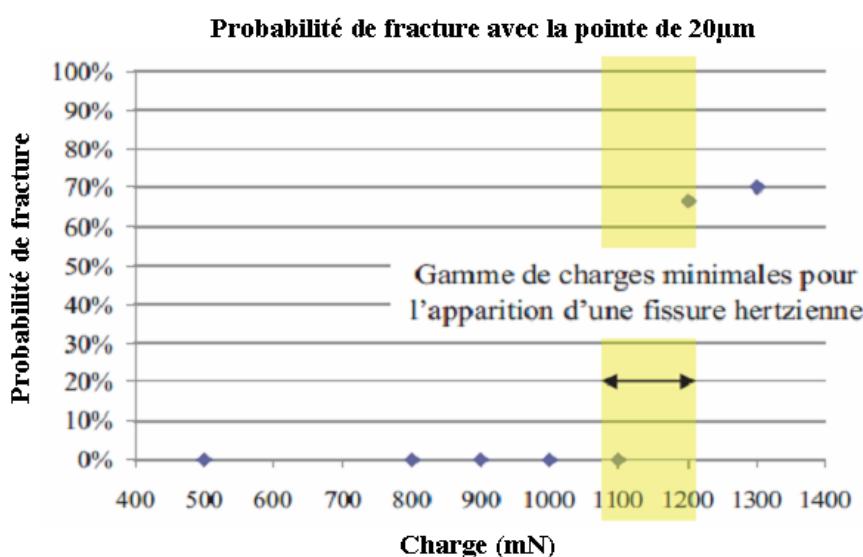


Figure 64 : Probabilité de fracturation avec la pointe de 20 μm [81]

Cependant l'obtention des fractures coniques n'étant pas systématique dans cette gamme de charge et l'indenteur utilisé lors de cette étude [81] ne permettant pas d'atteindre de charge supérieure à 1,3 N, nous avons donc utilisé l'indenteur précédemment décrit qui permet d'atteindre de plus fortes charges ainsi que de les maintenir. Ces nouvelles conditions expérimentales devraient nous permettre d'obtenir systématiquement des fractures coniques.

Les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude sont :

- Une charge appliquée de 1,5 N,
- Une vitesse d'application de la charge de 2000 mN/s,
- Un temps d'application de la charge maximale de 60 s.
- L'espacement entre chaque indentation est de 150 µm pour éviter que les fractures produites par une indentation n'interagissent avec les fractures de la voisine.

Une fois ces indentations analysées en luminescence, elles subiront un acidage. En effet, elles seront trempées dans un mélange 80 % HF / 20 % HNO₃ en volume pendant une minute. L'attaque de la silice vitreuse par une solution d'acide fluorhydrique peut être décrite par la réaction globale [85]:



L'épaisseur de matière enlevée est de 0,6 µm. De part le caractère amorphe du matériau, l'acidage dans un bain HF tamponné HNO₃ permet de réaliser un enlèvement matière de façon isotrope [86,87]. Il permet de révéler les défauts de fabrication, comme les rayures, en ouvrant les fractures non débouchantes [80].

✓ Caractérisation

La Figure 65 montre une matrice d'indentation réalisée sur cet appareil, suivant les conditions expérimentales détaillées précédemment.

[85] G.A.C.M Spierings, "Review: Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions", *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 6261

[86] D. Monk, D. Soane, R. Howe, "Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. I. Experimental observations", *J. Electrochem. Soc.* **141** N°1 (1994) 264

[87] D. Monk, D. Soane, R. Howe, "Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. II. Modeling", *J. Electrochem. Soc.* **141** N°1 (1994) 270

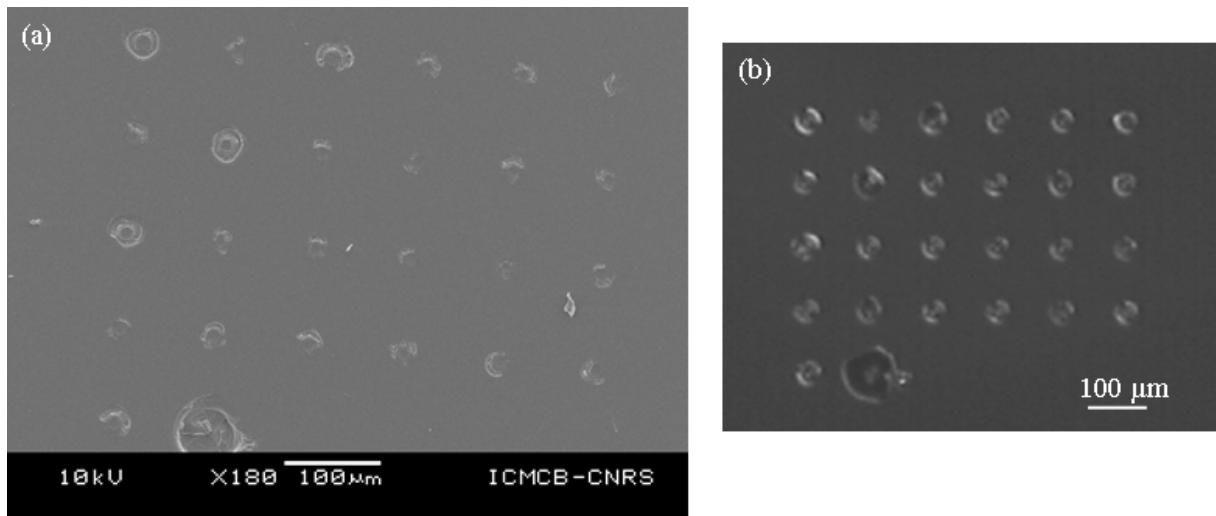


Figure 65 : Matrice d'indentations de diamètre 20 μm et d'espacement 100 μm . (a) Image faite en microscopie électronique à balayage. (b) Image faite en microscopie Nomarski.

Il est important de noter que malgré des conditions expérimentales identiques, les indentations ne sont jamais les mêmes (plus ou moins fracturées) comme le montre la Figure 66.

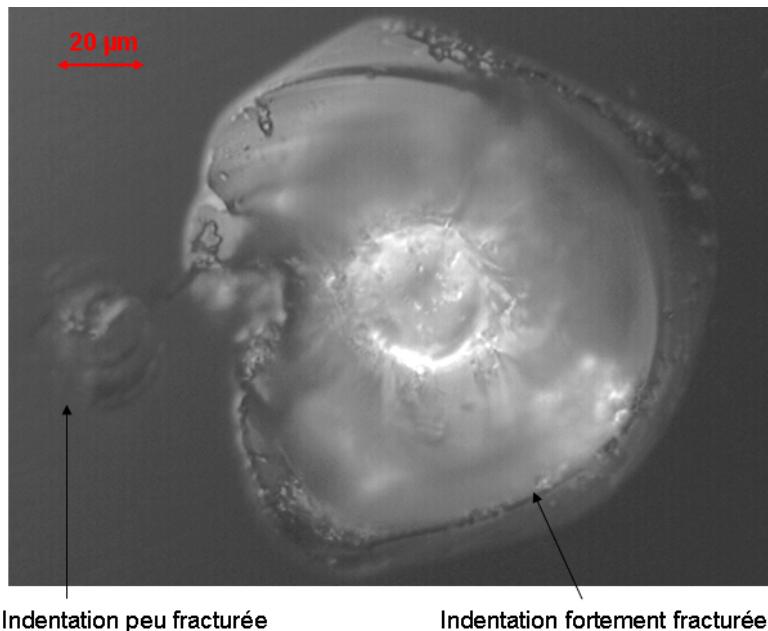


Figure 66 : Image obtenue avec un microscope Nomarski montrant à gauche une indentation peu fracturée et à droite une indentation fortement fracturée. Les deux indentations sont faites dans les mêmes conditions.

En effet, Ma et al. [88] ont montré que lorsque les fractures sous surfaciques (SSD) sont nombreuses, il y a plus d'indentations présentant des écailles que dans le cas d'un échantillon

[88] B. Ma, Z. Shen, P. He, F. Sha, C. Wang, B. Wang, Y. Ji, H. Liu, W. Li, Z. Wang, "Evaluation and analysis of polished fused silica subsurface quality by the nanoindenter technique", *App. Opt.* **50**, N°9 (2011) C279

présentant moins de SSD. Il arrive même que des indentations puissent être « explosées ». La Figure 67 montre la différence entre l'échantillon 1 présentant peu de SSD et l'échantillon 2 ayant beaucoup plus de SSD. Les échantillons 1 et 2 se différencient par leur procédé de polissage, ce qui entraîne une différence au niveau de la SSD.

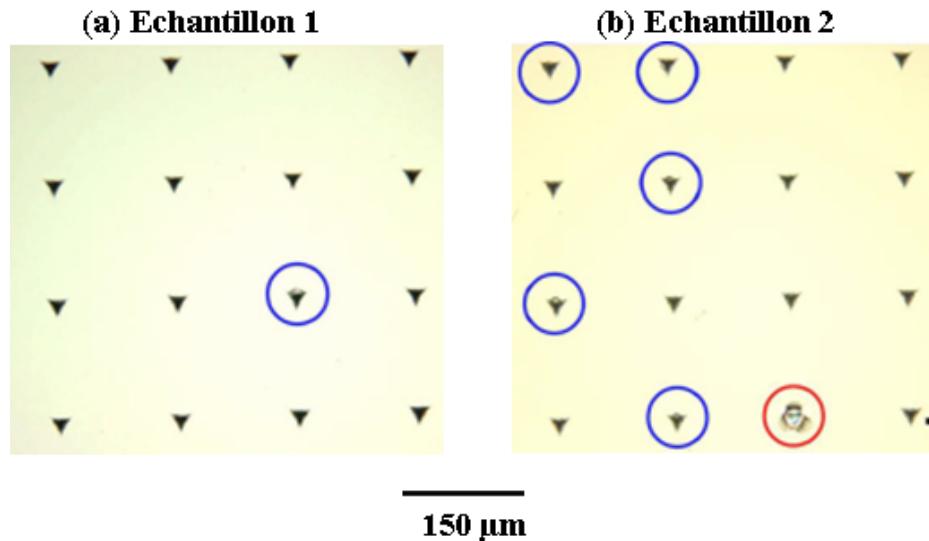


Figure 67 : Images des indentations réalisées sur les deux échantillons avec la même force. (a) une seule indentation présente une écaille entourée en bleu. (b) Cinq indentations sont cassées, entourées en bleu, et une indentation est explosée, entourée en rouge [88].

La Figure 68 montre schématiquement l'apparition et la propagation des différents types de fractures. Elle montre les différences observées en fonction de la charge ou de la décharge de la force appliquée. Les fractures médiennes tout comme la zone de déforme plastique (en noir) et occasionnellement les fractures en cône de Hertz se produisent pendant la charge (schéma (a), (b) et (c)). Les fractures radiales et les fractures latérales se produisent pendant le cycle de la décharge (schéma (d), (e) et (f)). L'encart en haut indique les positions de chaque diagramme sur la courbe charge-déplacement [89].

[89] M.V. Swain, J.T. Hagan, “Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (1976) 2201

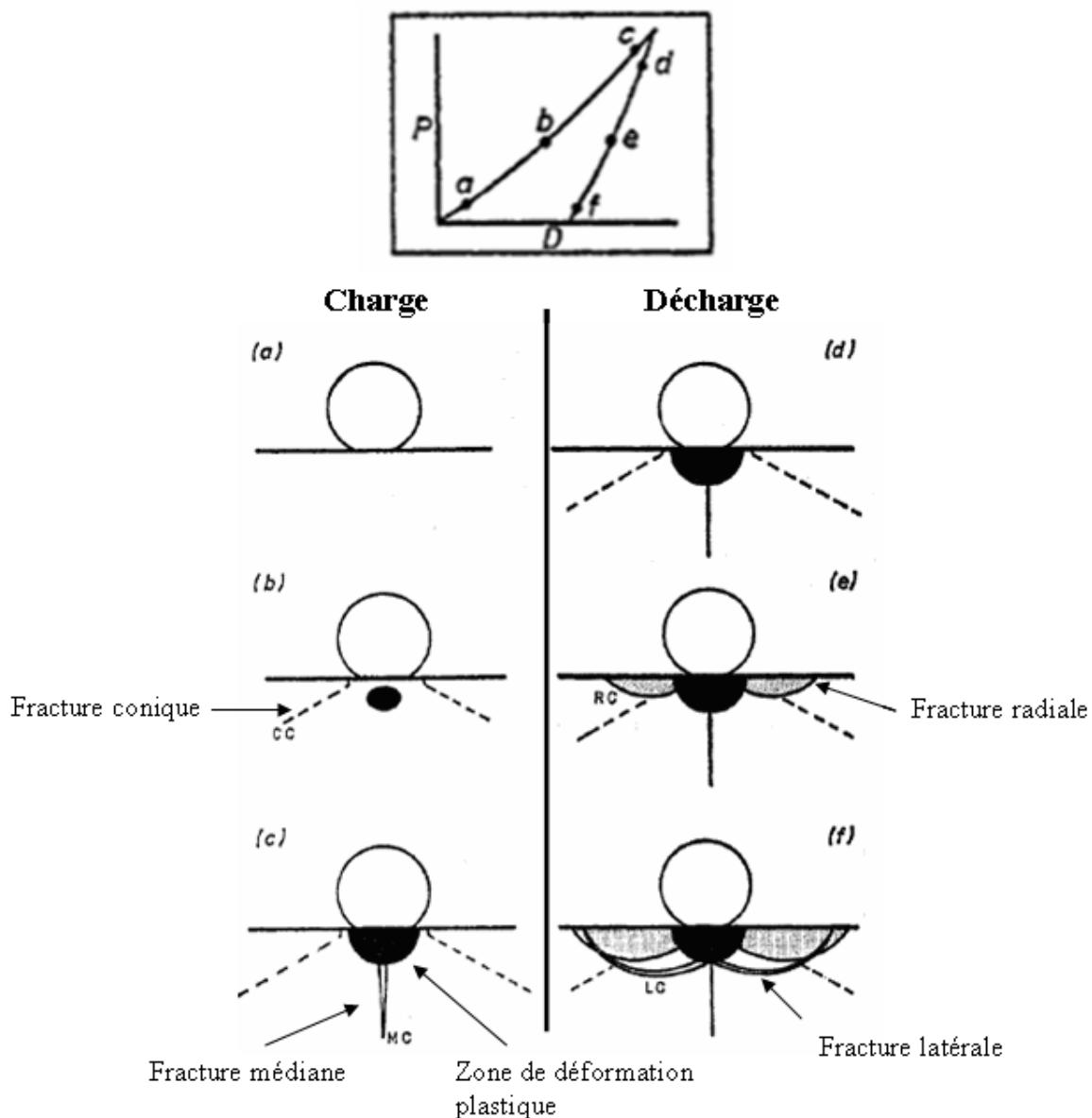


Figure 68 : Représentation schématique des la fracturation se produisant pendant la charge et la décharge d'une petite pointe sphérique [89].

La Figure 69 montre une image en microscopie électronique à balayage d'une indentation. On peut voir quelques fractures radiales mais les fractures les plus présentes en surface sont les fractures latérales. On ne peut pas voir les fractures coniques puisqu'elles sont sous la surface. Les fractures coniques ont pu être observées en microscopie confocale de luminescence. Cette technique sera décrite dans le paragraphe II.2.a. Une image obtenue par cette technique est montrée à la Figure 70.

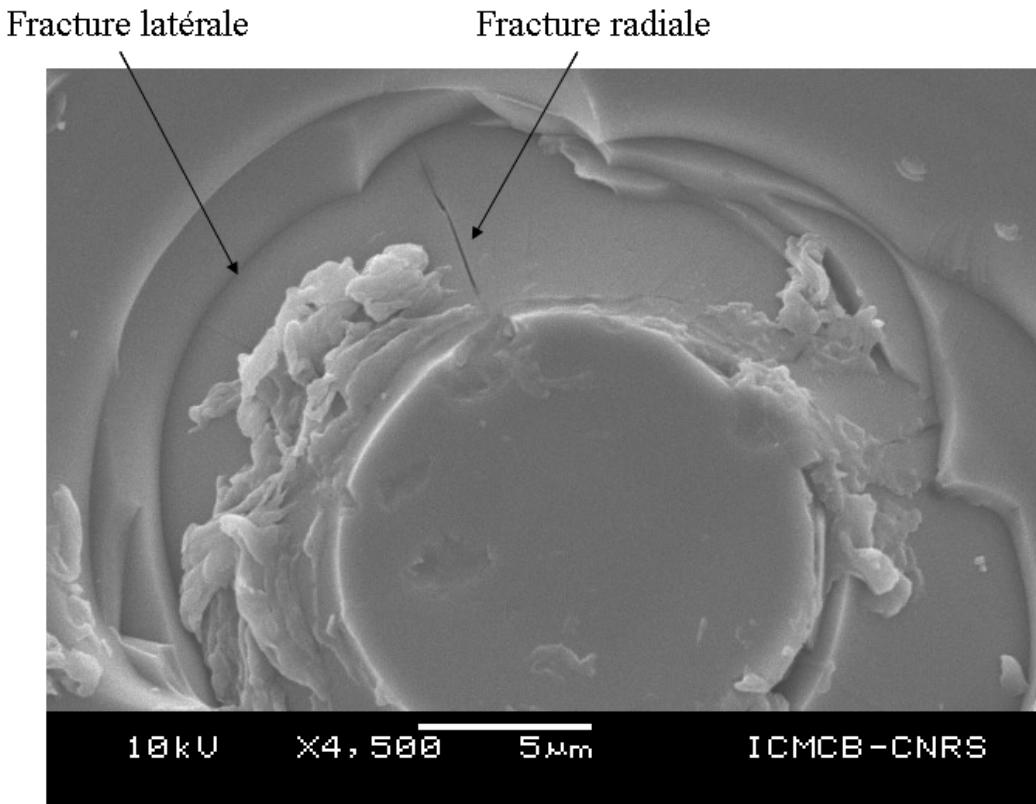


Figure 69 : Image en microscopie électronique d'une indentation.

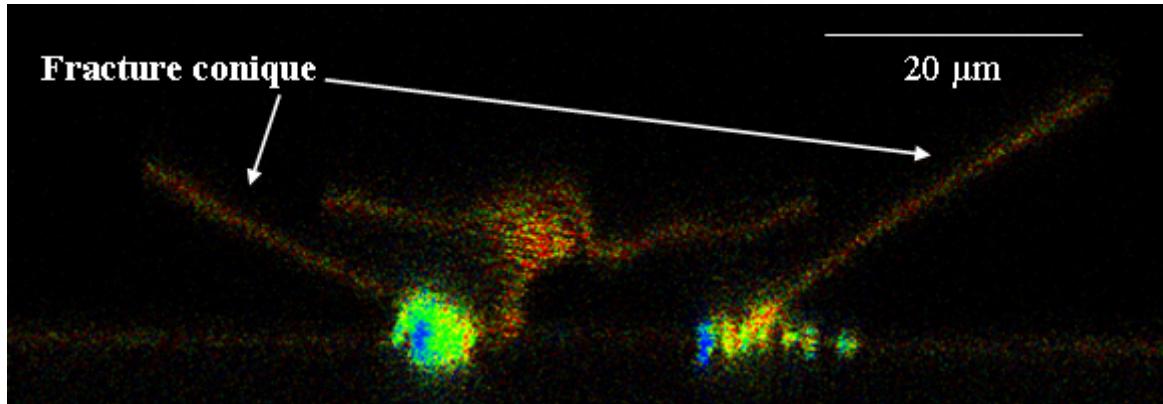


Figure 70 : Image en microscopie confocale de luminescence des fractures coniques obtenues pour une indentation sur le microscope confocal Picoquant Microtime 200.

Sur la Figure 69, on remarque aussi une empreinte ronde creusée puis un rebord et ensuite on a de nouveau des fractures à différents niveaux pour retrouver la surface en accord avec la Figure 68 (f).

Des images en profilométrie optique montrent que les indentations ont une profondeur autour de 1,20 μm et que l'on est bien en présence d'une cuvette au centre avec une légère remontée sur les bords. Une image obtenue en profilométrie est présentée Figure 71.

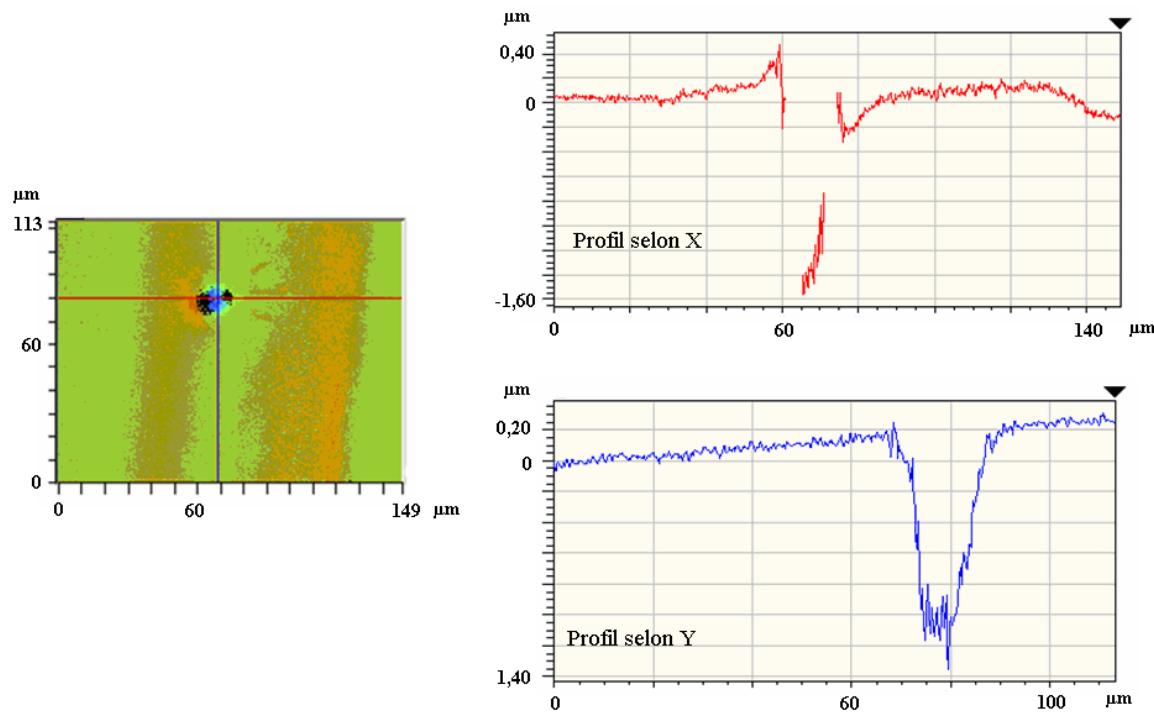


Figure 71 : Vue en profilométrie optique d'une indentation.

Des images supplémentaires ont été prises sur des indentations acidées afin de voir l'évolution de la morphologie des indentations, c'est-à-dire l'observation de fractures fermées ou non débouchantes non résolues en microscopie confocale. La Figure 72 montre une image MEB d'une matrice d'indentation acidée. On peut remarquer que toutes les indentations n'ont pas le même aspect. Pour cela, nous comparerons sur la Figure 73 l'indentation notée 1 et celle notée 2.

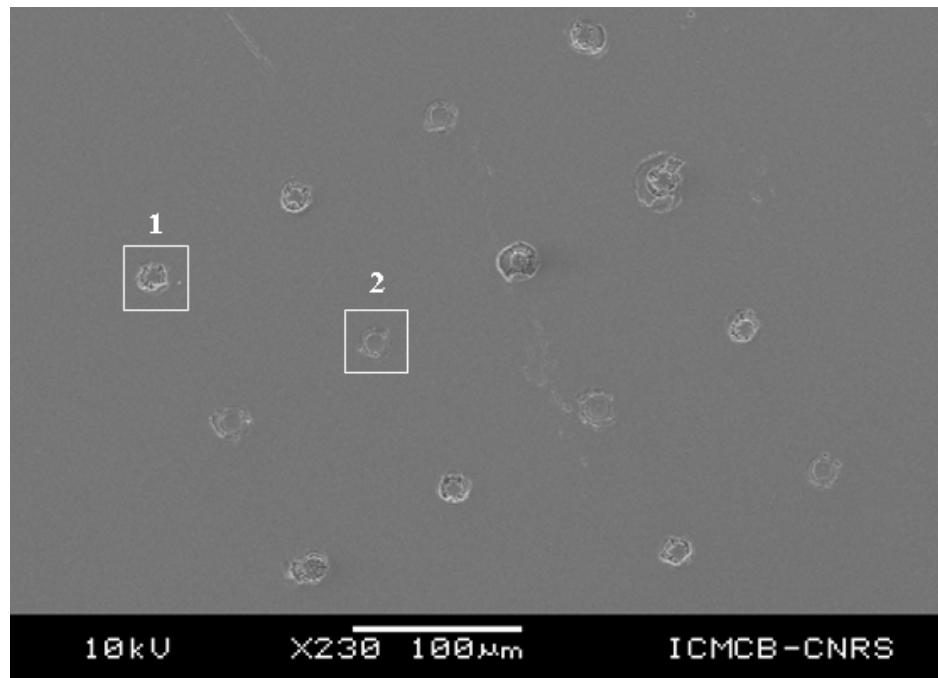


Figure 72 : Image MEB d'une matrice d'indentations après acidage. Les indentations 1 et 2 seront observées.

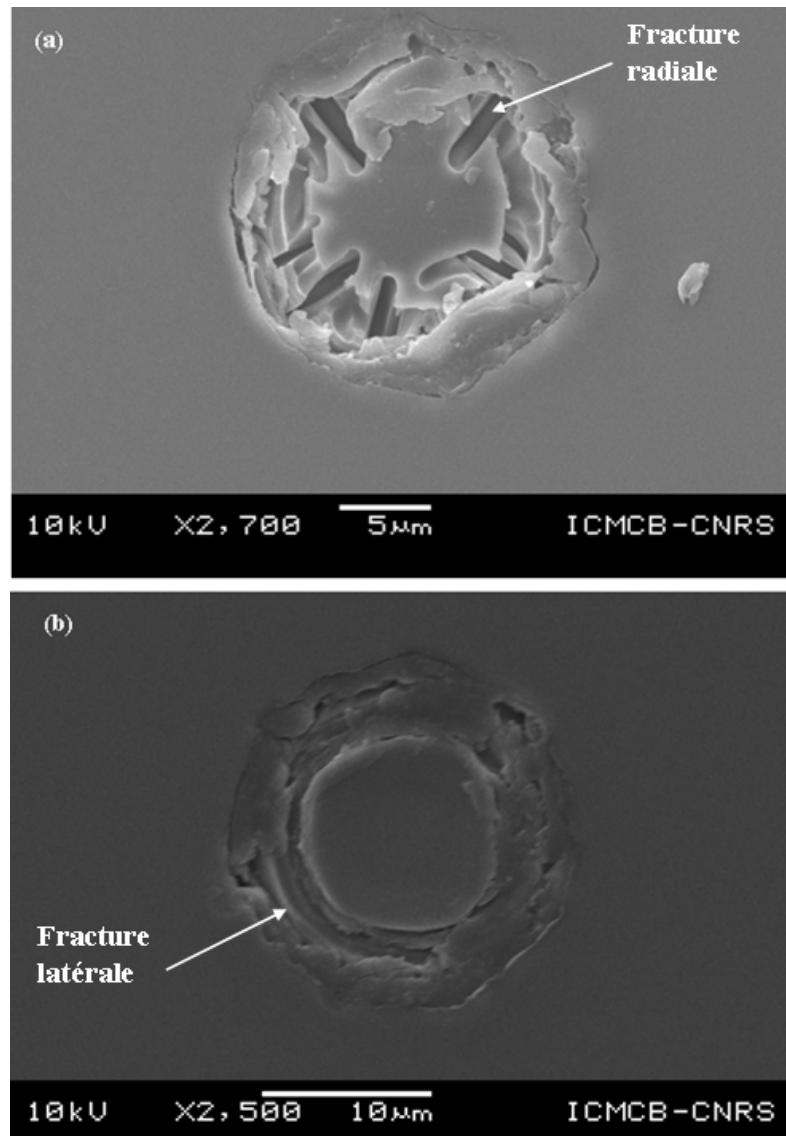


Figure 73 : Image MEB des indentations après acidage (a) : 1 et (b) : 2.

Les deux indentations conservent un pourtour sphérique mais on peut remarquer des différences notables entre les deux images. En effet, sur l'indentation 1, l'acidage a fortement ouvert les fractures radiales et « lissé » les fractures latérales. Sur l'indentation 2, l'effet de l'acidage a été de lisser les fractures latérales ne révélant pas de fractures radiales. On peut donc supposer qu'il ne devait pas y avoir de fractures radiales avant l'acidage. Il sera donc important, dans la suite de l'étude, de déterminer les zones d'étude du matériau avec précision. Les zones les plus représentatives seront retenues pour illustrer les propriétés du matériau.

1.3.b. Réalisation des dommages laser.

- ✓ Réalisation (Collaboration avec Thierry Donval du Laboratoire de Métrologie Optique (LMO) du CEA/CESTA)

Ces endommagements ont été réalisés sur le banc LUTIN du CEA-CESTA dont le schéma de fonctionnement est donné Figure 74.

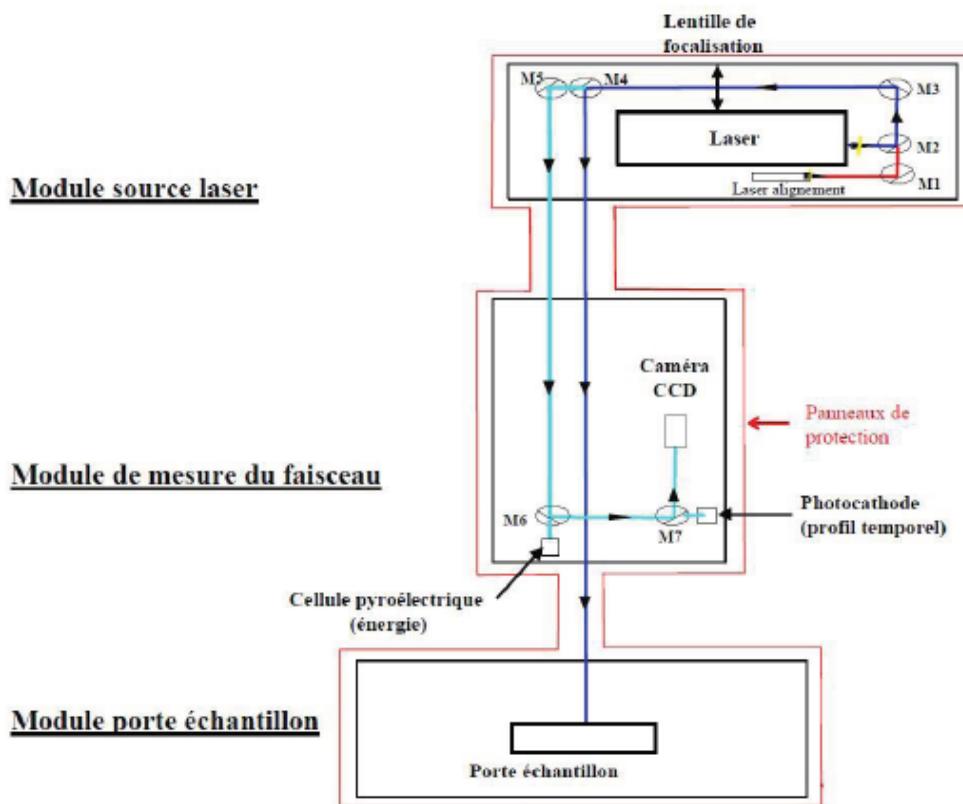


Figure 74 : Schéma de fonctionnement du banc LUTIN.

Ce banc est composé de trois modules qui sont : le module source laser, le module mesure du faisceau et le module porte-échantillon. Nous nous intéresserons uniquement au module source laser par la suite.

La source utilisée est un laser Cohérent Infinity, Nd : YAG impulsif dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur d'onde utilisée : 351 nm (3ω),
- Durée d'impulsion : 2,5 ns,
- Diamètre du faisceau : 6 mm,
- Fréquence de répétition : 10 Hz,
- Fluence (énergie déposée par unité de surface) : entre 1 et 40 J/cm².

Il s'agit d'un banc de tests de tenue au flux laser. Plusieurs procédures peuvent être utilisées pour réaliser ces tests. Trois procédures correspondent à une approche statistique. Chaque procédure permet d'obtenir des informations différentes sur les propriétés de tenue au flux des matériaux. On trouve donc :

- Le « 1-on-1 » qui est le test le plus simple à réaliser. Il s'agit d'effectuer un tir laser sur un site à une fluence donnée. Ce test est défini par la norme ISO 11254-1 [90]. Plusieurs sites vont être illuminés à la même fluence. Cette opération sera répétée à différentes fluences afin d'obtenir une probabilité d'endommagement. On associe donc une fluence à la formation d'un dommage. Ce test permet de déterminer un seuil fonctionnel pour le LMJ.
- Le « S-on-1 » est défini par la norme ISO 11254-2 [91]. Dans ce cas, plusieurs sites sont irradiés par des tirs répétés à une fluence constante. On renouvelle la série de tirs sur un grand nombre de sites en modifiant la fluence. La probabilité d'endommagement est donnée pour chaque fluence par le rapport entre le nombre de sites endommagés et le nombre total de sites testés.
- Le « R-on-1 » consiste à tirer sur un site en augmentant progressivement la fluence jusqu'à l'obtention d'un dommage. En répétant cette procédure, on détermine la probabilité cumulée d'endommagement du matériau.

La Figure 75 schématise ces trois procédures.

[90] "Determination of laser induced threshold on optical surfaces – part 1 : 1-on-1", Norme ISO 11254-1, 2000
[91] "Determination of laser induced threshold on optical surfaces – part 2 : S-on-1", Norme ISO 11254-2, 2001

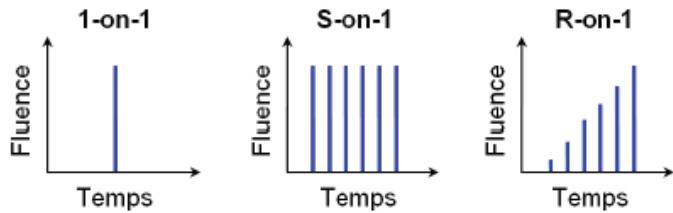


Figure 75 : Représentation schématique de l'énergie vue par site pour les différentes procédures de test : « 1-on-1 », « S-on-1 » et « R-on-1 » [92].

Une dernière procédure a été mise en place pour obtenir une approche globale de l'endommagement laser. La procédure utilisée est :

- Le « raster scan » [93] qui permet d'irradier une grande surface de façon quasi uniforme, à une fluence donnée, en balayant l'échantillon de tirs successifs comme le montre la Figure 76. Le but de cette procédure est de simuler un faisceau de grande dimension par recouvrement des zones de tirs. Ce test permet d'accéder aux faibles probabilités d'endommagement.

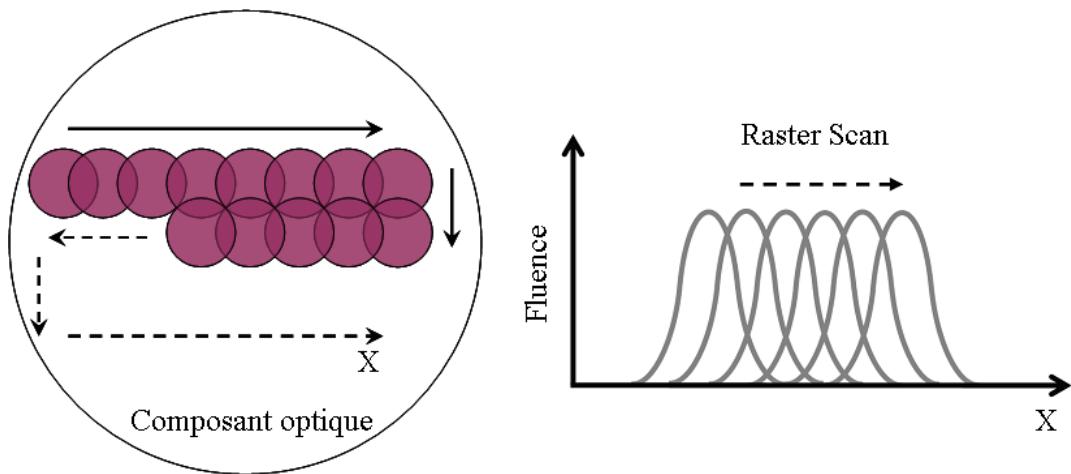


Figure 76 : Représentation schématique de la procédure de « Raster Scan ». L'ensemble de la surface de l'échantillon est irradié par recouvrement du faisceau laser. La fluence totale reste la même au cours de la procédure.

Le seuil d'endommagement laser de nos matériaux a été détecté en utilisant la procédure « S-on-1 ». Les dommages ont été réalisés pour des valeurs allant de 1,5 à 2 fois la valeur du seuil déterminé précédemment et la fluence mesurée est de 22 J/cm^2 . Les dommages, dont nous

[92] Thèse Anne Hildenbrand, “Etude de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde”, thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, 2008

[93] L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J.C. Poncetta, H. Bercegol, “An accurate and repeatable well characterized measurement of laser damage density of optical materials”, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 103105

aurons besoin, sont faits sur une zone de 30 mm de long et 6 mm de large. Le pas entre chaque dommage est de 600 μm comme le montre la Figure 77 pour un échantillon de diamètre 50 mm.

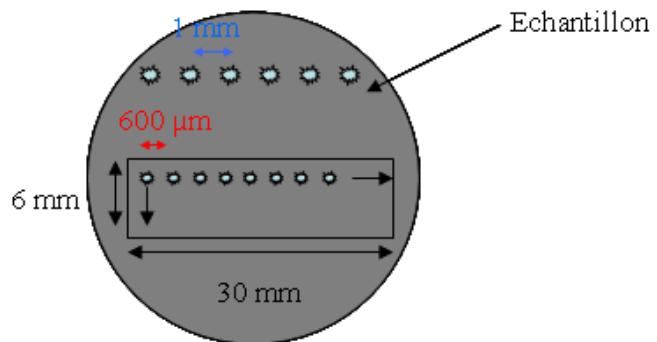


Figure 77 : Schéma explicatif de la procédure d'endommagement sur échantillon de diamètre 50 mm.

Pour les échantillons de silice de diamètre 10 mm nécessaires pour les expériences en température, les endommagements seront faits à une fluence de 22 J/cm^2 et espacés de 1 mm.

✓ Caractérisations

La Figure 78 montre une image en microscopie optique d'un dommage laser.

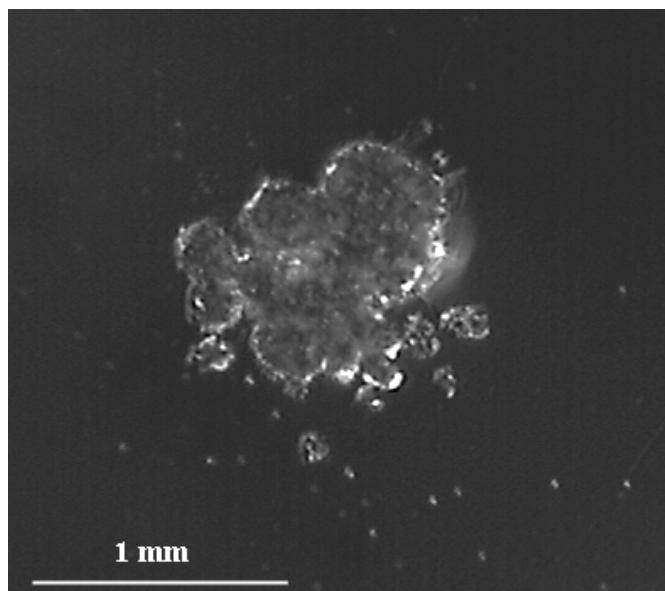


Figure 78 : Image en microscopie optique d'un dommage laser fait à une fluence comprise entre 30 et 40 J/cm^2 à 3 ω .

Les dommages laser se présentent sous forme de cratères qui peuvent être isolés, constitués de deux cratères ou de plusieurs cratères comme le montre la Figure 79 issus des travaux du Laurence Livermore National Laboratory (LLNL) sur l'endommagement de la silice.

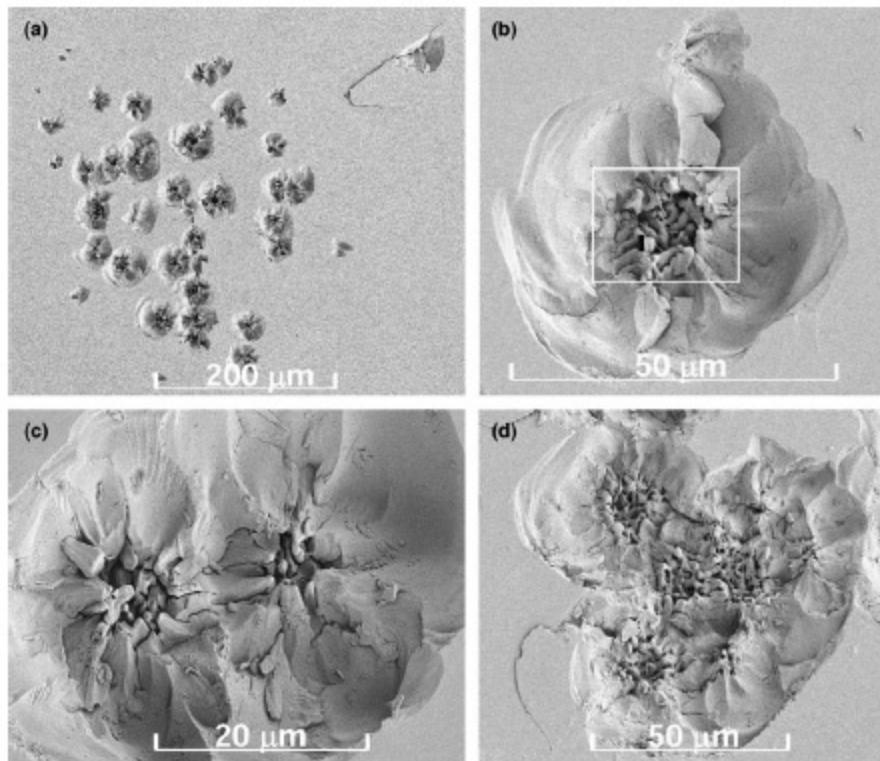


Figure 79 : (a) image en microscopie à balayage d'une région endommagée. Les dommages peuvent être constitués: (b) de cratères isolés, (c) de deux cratères, (d) de plusieurs cratères [94].

On remarque donc que la morphologie des dommages est très chaotique notamment au centre des dommages. La taille des dommages dépend également du nombre de tirs effectués ainsi que de la fluence utilisée pour effectuer ces tirs. La Figure 80 montre une image MEB d'un dommage et sa mesure en profilométrie.

[94] J. Wong, J.L. Ferriere, E.F. Lindsey, D.L. Haupt, I.D. Hutcheon, J.H. Kinney, "Morphology and microstructure in fused silica induced by high fluence ultraviolet 3ω (355 nm) laser pulses", *J. Non-Cryst. Sol.* **352** (2006) 255

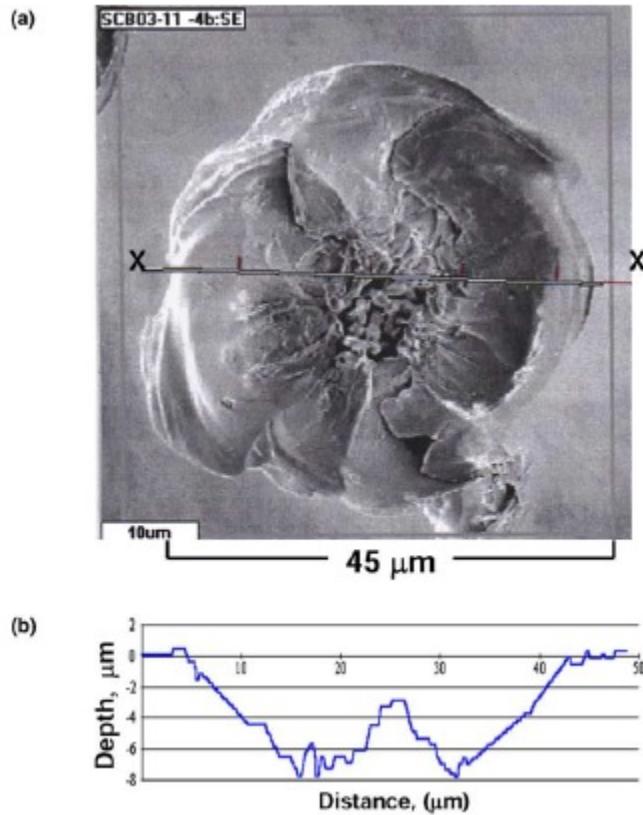


Figure 80 : (a) Image MEB d'un dommage. (b) Mesure de profilométrie sur ce dommage [94].

Il ne s'agit pas ici d'une structure bien définie comparativement aux indentations vues précédemment. La profondeur d'un cratère de 45 μm de largeur est d'environ 8 μm. Si l'on grossit le centre des cratères, on peut remarquer une partie fondu et une partie fibreuse qui mettent en évidence une explosion thermique suivie d'une trempe depuis l'état liquide comme le montre la Figure 81.

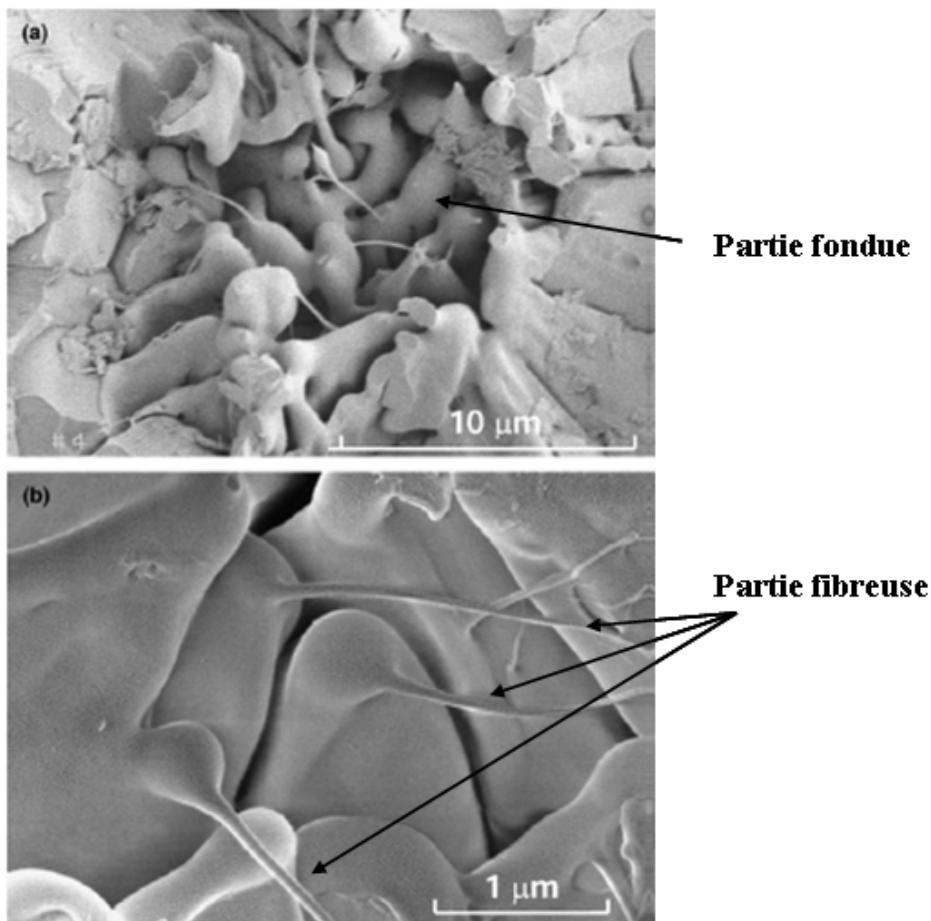


Figure 81 : Image en microscopie électronique à balayage à fort grossissement du centre d'un cratère de la Figure 79 montrant (a) la partie fondu et (b) la partie fibreuse [94].

On ne peut donc pas identifier de zones de fractures radiales ou latérales, comme dans le cas des indentations. Les différentes zones observées peuvent donc produire des signaux de luminescence différents. Ces différences de morphologies seront donc à prendre en compte lors de l'analyse des résultats de luminescence.

Maintenant que les échantillons ont été préparés et décrits, le paragraphe suivant présente les différentes techniques expérimentales permettant de faire la spectroscopie de luminescence et utilisées au cours de l'étude.

II. Expérience de luminescence.

Il existe deux façons de réaliser les expériences de luminescence. La première concerne les analyses macroscopiques de divers échantillons et la deuxième sera plus adaptée à des objets

de taille microscopique. Les expériences macroscopiques concerneront des échantillons de grande taille (cristaux, verres) ou des poudres et possédant un rendement de luminescence assez fort puisque la zone d'analyse correspond à une fente rectangulaire de 3 mm de haut et de largeur variable de 0,1 mm à quelques mm. Pour les échantillons dont les objets analysés sont de taille microscopique, nous allons utiliser la microscopie confocale de luminescence.

II.1. Expérience de luminescence avec un spectrofluorimètre.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre Fluorolog 3 de chez Jobin Yvon. Le schéma de fonctionnement de cet appareil est donné sur la Figure 82.

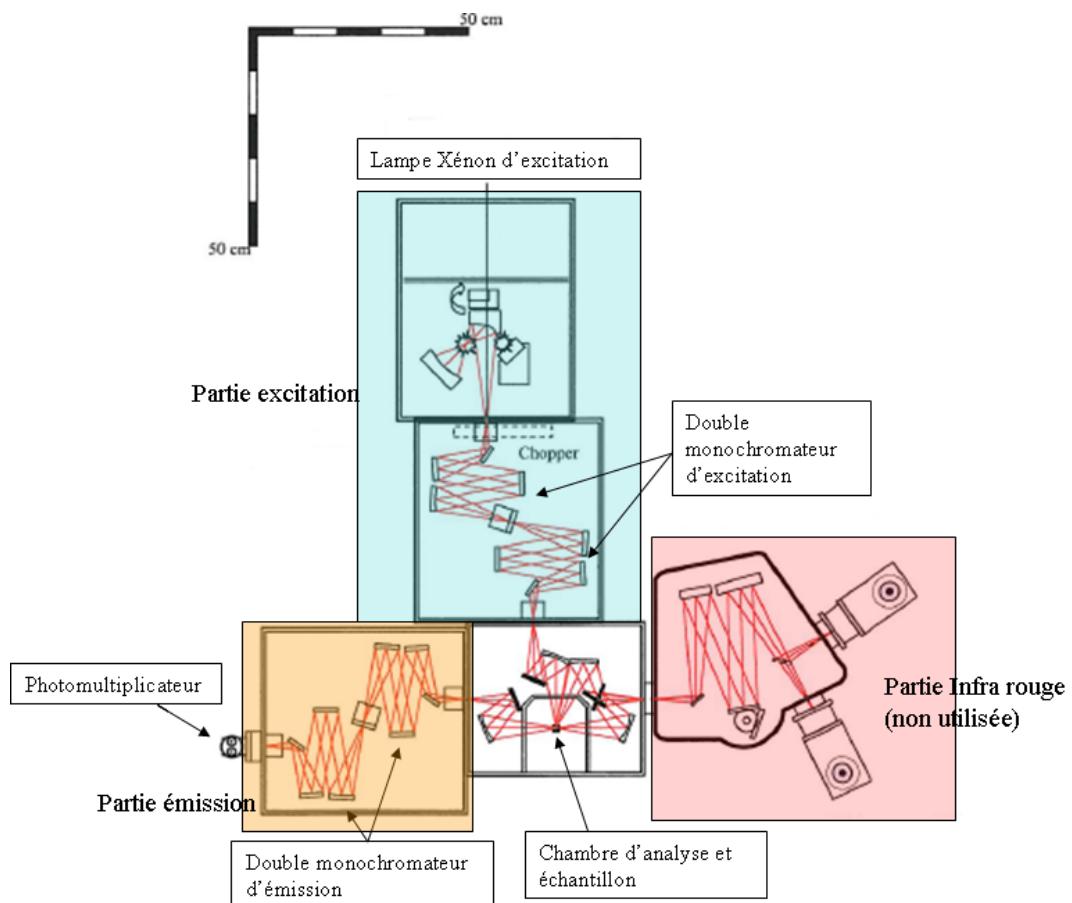


Figure 82 : Schéma de fonctionnement du spectromètre Fluorolog 3

La source d'excitation est une lampe Xénon 400 W. La longueur d'excitation est sélectionnée aux moyens des monochromateurs. Les réseaux présents dans les doubles monochromateurs permettent de nettoyer la lumière incidente (éjection de la lumière parasite, c'est-à-dire celle

qui n'est pas à la longueur d'onde voulue). La lumière est amenée et focalisée sur l'échantillon au moyen de miroirs et lentilles. La luminescence émise est collectée sur un photomultiplicateur. La surface analysée sur l'échantillon peut être ajustée aux moyens de différentes fentes. Dans notre cas, elle sera de 1 mm * 3 mm. Pour obtenir une intensité de luminescence maximale, l'échantillon doit être placé avec un angle de 40° par rapport à la lumière incidente afin d'éviter la réflexion spéculaire (normale) à 45°. Ce type d'appareillage permet aussi d'obtenir les spectres d'excitation des matériaux. Cet appareillage a été calibré grâce à des standards (poudre fortement luminescente dans une gamme spectrale) et sera utilisé pour obtenir les spectres de référence de certains matériaux qui seront pris pour réaliser la calibration du spectromètre de microscopie confocale présenté par la suite. Les inconvénients de cet appareil sont :

- Tout d'abord qu'il n'est pas conçu pour analyser des défauts de taille micrométrique (indentations).
- Il est difficile de positionner le point focal sur un défaut exactement. Il faut donc que la densité de défauts par mm² soit élevée pour obtenir le signal du défaut et non pas de son environnement.

Au vu de ces inconvénients pour étudier de petits objets, nous allons donc utiliser la microscopie confocale pour réaliser les expériences de luminescence. Le principe de la microscopie confocale et la description de l'appareil utilisé sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II.2. Expérience de luminescence en microscopie confocale.

II.2.a. La microscopie confocale.

Le principe de la microscopie confocale a été proposé en 1957 par Minsky [95]. Il s'agit d'éclairer la surface par un faisceau laser et non plus par de la lumière blanche comme en microscopie classique. L'avantage d'utiliser un laser à la place d'une lampe vient du fait que la lumière est monochromatique, d'une part, et d'autre part que la finesse du faisceau laser permet d'améliorer la résolution dans le plan puisqu'il y aura moins de diffusion. La lumière émise par le faisceau, en bleu sur la Figure 83, est concentrée par une lentille et balaie la

[95] M. Minsky, "microscopy apparatus", 1957, US Patent

surface. Un diaphragme est positionné devant le détecteur, dans le plan focal conjugué au plan focal de l'objectif. Ainsi, seuls les photons provenant du plan focal, en bleu sur la Figure 83, passent par le diaphragme et participent à la formation de l'image.

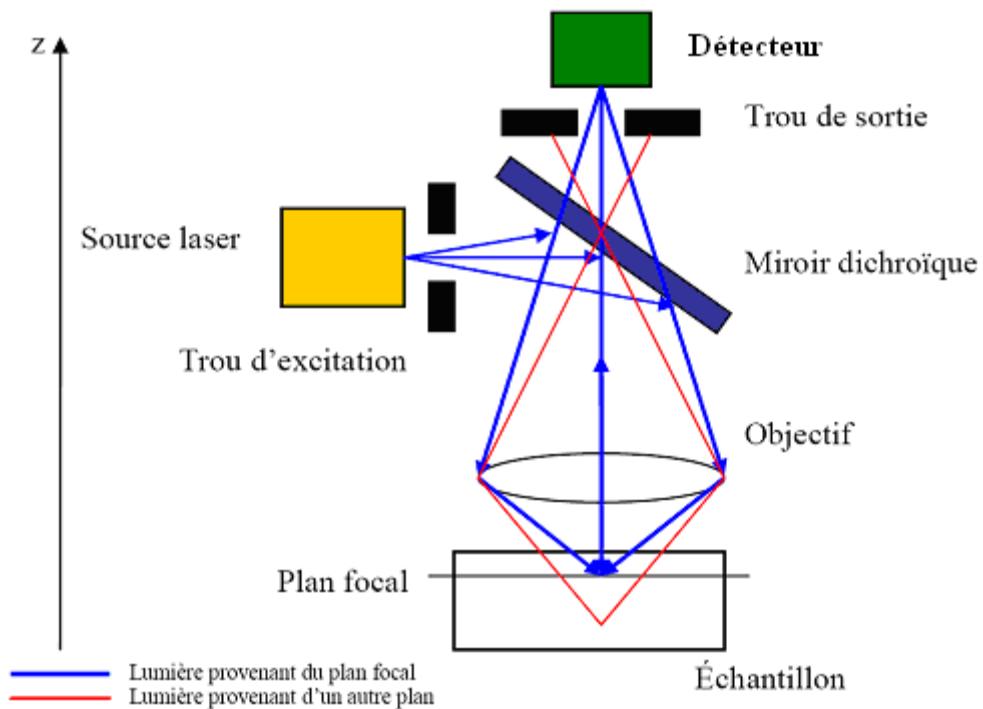


Figure 83 : Schéma de principe du microscope confocal.

La microscopie confocale permet donc d'obtenir des images plus nettes que d'autres types de microscopie puisque seule la luminescence provenant du plan focal étudié est collectée (élimination de l'"out-of-focus" : lumière émise par les plans adjacents, en rouge sur la Figure 83, et qui contribue à rendre floue l'image), comme le montre la Figure 84.

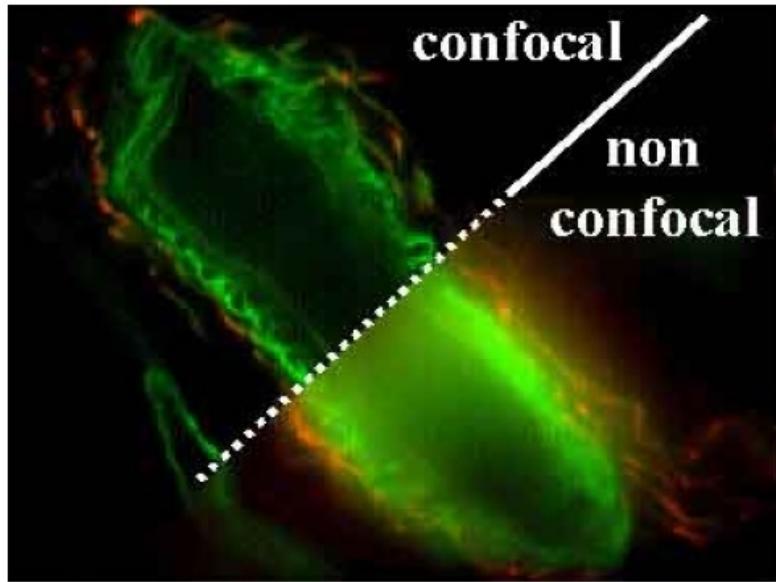


Figure 84 : Comparaison d'une image prise en microscopie confocale et d'une image prise en microscopie à épi-fluorescence d'une bactérie [96].

Ce type de microscopie permet surtout de réaliser des images avec des sections optiques qui après reconstitution donnent des images en trois dimensions.

La résolution dans le plan (résolution latérale) est donnée par la formule suivante :

$$r_{\text{latérale}} = \frac{0,61 \lambda_0}{NA_{\text{Obj}}}$$

Cette résolution peut aussi être appelé rayon d'Airy qui correspond au

rayon de la figure de diffraction. Le diamètre du disque d'Airy est aussi égal à l'ouverture du trou de sortie ou pinhole. La résolution suivant l'axe z est donnée par la formule suivante :

$$r_{\text{axiale}} = \frac{2 \lambda_0 n}{(NA_{\text{Obj}})^2}$$

Dans ces formules, λ_0 est la longueur d'onde du laser d'excitation, NA_{Obj} est l'ouverture numérique de l'objectif et n est l'indice de réfraction du milieu. On voit donc que pour avoir la meilleure résolution possible, il faut que l'ouverture numérique de l'objectif soit la plus grande possible [96].

La résolution latérale maximale théorique que l'on peut atteindre est de 150 nm. La résolution axiale maximale que l'on peut atteindre est de 300 nm. C'est valeur on a été obtenue pour un

[96] Extrait du cours “Microscopie à épi-fluorescence et microscopie confocale : des bases à la pratique”, <http://www.bic.u-bordeaux2.fr/>

appareil commercial, le LEICA DMR TCS SP2 AOBS pour une excitation de 405 nm et un objectif 63x.

L'ouverture du trou de sortie va aussi avoir un impact sur l'image formée. Pour obtenir l'image la plus nette possible, l'ouverture du pinhole doit être de 1 unité Airy. Cette unité d'Airy dépend donc de la longueur d'onde utilisée ainsi que de l'ouverture numérique de l'objectif, comme le montre la Figure 85.

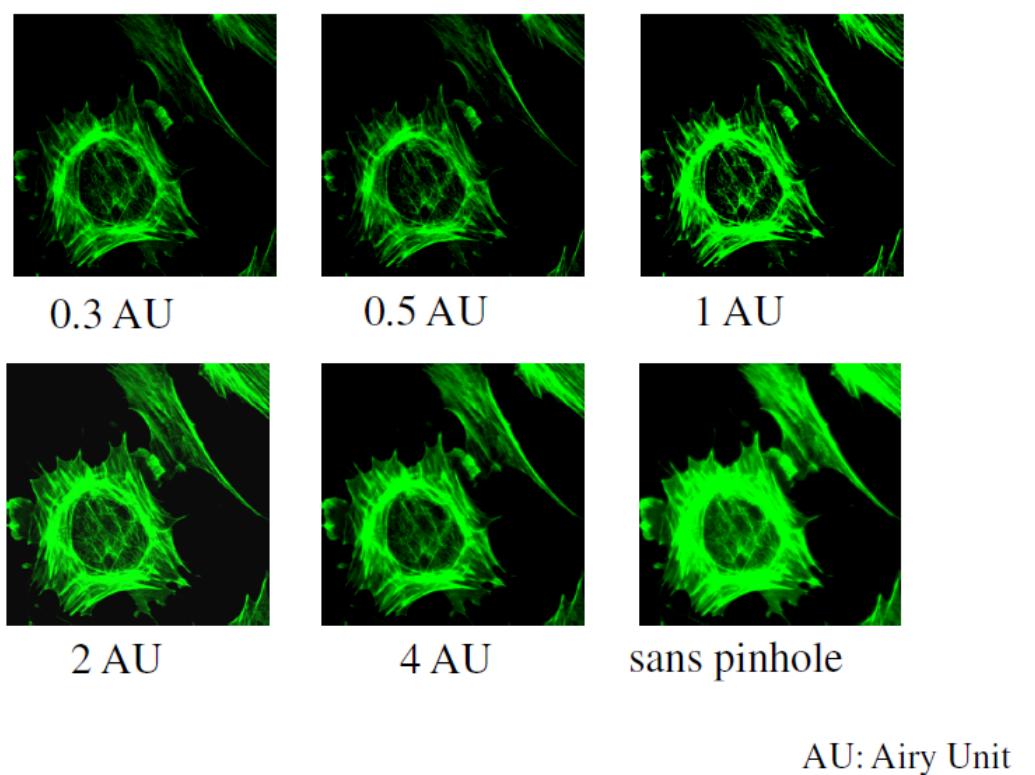


Figure 85 : Effet de l'ouverture du trou de sortie (pinhole) sur la netteté de l'image d'une cellule [96].

Mais en le fermant l'intensité de luminescence diminue. Un compromis est donc nécessaire entre image nette et intensité de luminescence pour obtenir les spectres.

Dans cette thèse, nous avons utilisé le principe de cette microscopie couplé à un spectromètre Raman pour faire les expériences de luminescence, c'est-à-dire qu'à la place du détecteur, un spectromètre est installé pour nous permettre d'obtenir des spectres de luminescence. Cet appareillage est décrit dans le paragraphe suivant.

II.2.b. Description de l'appareillage utilisé pour les expériences de luminescence

(Collaboration avec David Talaga de l’Institut des Sciences Moléculaires (ISM)).

L’appareillage utilisé est un spectromètre LABRAM HR-800 qui permet de faire de l’imagerie Raman haute résolution, mais on peut également travailler en luminescence. Plusieurs laser sont couplés à ce spectromètre, ce qui nous permet d’avoir accès à différentes longueurs d’onde allant de l’UV (325 nm) à l’infrarouge (1064 nm). L’ensemble de l’étude est faite en utilisant le laser UV à 325 nm. Cette longueur d’onde a été choisie par rapport à la longueur d’onde utilisée sur le LMJ. Etant donné que la longueur d’onde 351 nm n’était pas disponible sur l’appareillage, nous en avons sélectionné une qui soit la plus proche possible de celle du LMJ. Le schéma de principe du spectromètre, utilisé avec le laser UV, est présenté sur la Figure 86.

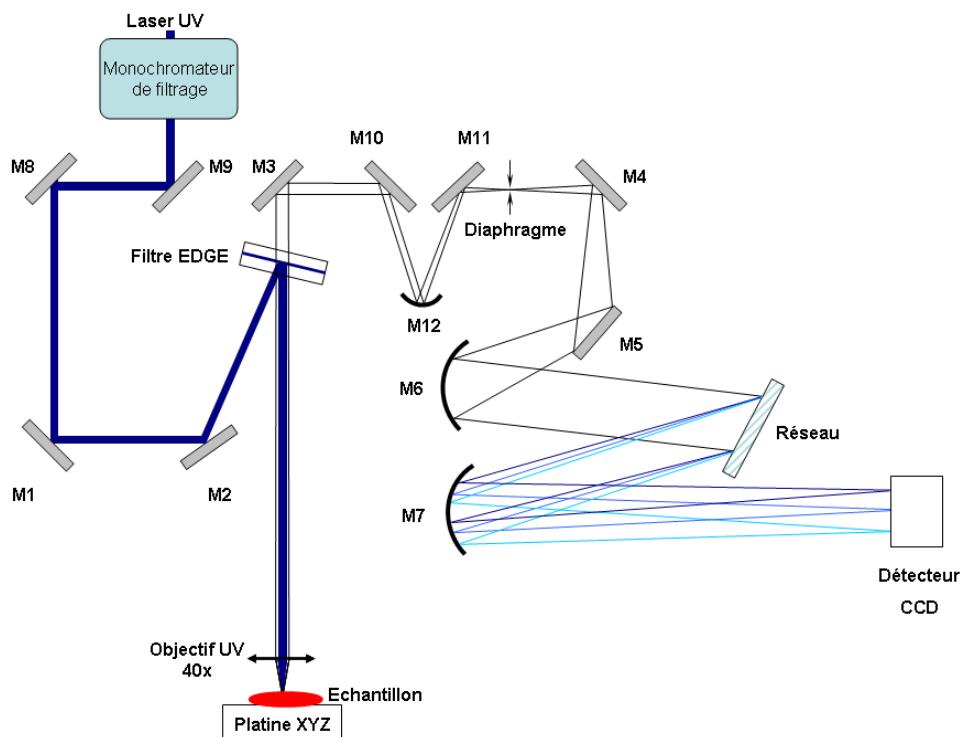


Figure 86 : Schéma de principe du spectromètre de l’ISM. Les miroirs M1 à M12 permettent de transporter les faisceaux laser et le signal de luminescence. Le filtre EDGE est utilisé pour séparer le faisceau exciteur du signal de luminescence en rejetant le premier. Le réseau et le détecteur CCD permettent de définir la résolution du spectromètre.

Le laser UV (325 nm – 3,81 eV) est envoyé dans le spectromètre et passe, tout d’abord par un monochromateur de filtrage. Il s’agit d’un filtre qui permet de purifier le faisceau exciteur

de longueurs d'onde parasites ainsi que de réduire ou d'augmenter la puissance du laser (de 10 mW sans filtre à 1 μ W avec un filtre "D4"). Le faisceau exciteur est transporté jusqu'au filtre EDGE. Ce filtre permet d'envoyer le faisceau exciteur sur l'échantillon puis il est focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif UV 40x. La platine permet de se déplacer dans les trois directions. La lumière émise ainsi que celle réfléchie repartent vers le filtre EDGE qui ne laissera passer que la lumière émise par l'échantillon. Différents miroirs permettent de transporter l'ensemble de la lumière émise par l'échantillon. Le diaphragme permet de séparer la lumière du plan focal analysé, de celle émise par les autres plans. Le réseau à grand nombre de traits (environ 600 traits par mm) permet d'améliorer la résolution spectrale. Le contrôle de la focalisation à la surface de l'échantillon se fait grâce au laser. Lorsque le laser est focalisé sur la surface du matériau, la tâche laissée par celui-ci doit être la plus petite possible. En effet, plus on se rapproche de la surface, plus la taille de la tâche diminue et lorsque l'on passe sous la surface du matériau, la taille augmente de nouveau. Dans les conditions expérimentales utilisées, la taille de la tâche focale sur l'échantillon est de 1 μ m et la profondeur de matériau analysée sera de quelques dizaines de microns.

Si on applique les formules pour connaître la résolution axiale et latérale à cet équipement, c'est-à-dire avec λ_0 égal à 325 nm, l'ouverture numérique de l'objectif 40x UV égal à 0,40 et l'indice de la silice qui vaut 1,46, on trouve que la résolution latérale est de 495 nm et la résolution axiale est de 6 μ m. Dans ces conditions, nous ne pourrons faire des cartographies avec un pas de 1 μ m minimum suivant les axes x et y. Nous ne ferons pas de cartographies en 3D puisque la résolution est supérieure à la profondeur de nos dommages, en particuliers pour les indentations.

II.2.c. Calibration des appareils.

L'appareil présenté au paragraphe précédent étant destiné à faire des expériences de spectroscopie de diffusion micro Raman, nous avons dû le calibrer pour faire les expériences de luminescence. Il s'agit d'obtenir la courbe de réponse du spectromètre. C'est une étape importante puisqu'elle contribue à éliminer toutes les luminescences intrinsèques au dispositif de mesure (réseaux, filtres, miroirs...) qui pourraient parasiter le signal résultant des échantillons. La gamme spectrale que doit couvrir cette calibration s'étend de 350 nm à

800 nm, qui correspond à la fenêtre d'intérêt de la silice [97]. La résolution spectrale de la calibration est 1 nm. Pour réaliser cette calibration, plusieurs solutions ont été envisagées et essayées.

La première solution envisagée était de faire la calibration avec des poudres luminescentes. Trois poudres (un silicate dopé Mn^{2+} et Eu^{2+} : nommée « pourpre » puisqu'il présente une bande d'émission dans le bleu due à l' Eu^{2+} et une bande dans le rouge due aux ions Mn^{2+} , une poudre de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopé avec des ions Eu^{2+} : nommée « bleu-vert » et la dernière est une poudre de YAG dopé Ce^{3+} : nommée « jaune ») dont les émissions sont bien connues et vont nous servir de référence. Ces poudres, lors de leur émission, couvrent l'ensemble de la gamme spectrale étudiée c'est-à-dire tout le domaine du visible et notamment les longueurs d'onde d'émission des défauts attendus (450 nm pour les ODC, 550 nm pour le défaut à déterminer et 650 nm pour les NBOHC, cf. chapitre I paragraphe III.2).

Les spectres pour la calibration ont été faits dans les conditions d'analyse suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm,
- Puissance du laser : 10 μ W,
- Ouverture de la fente trou : 300 μ m.

Les spectres obtenus sur le spectrofluorimètre Fluorolog 3 (cf. paragraphe II.1) sont comparés aux spectres obtenus en microscopie confocale de luminescence Labram HR 800 (détails au paragraphe II.2.b). Le Fluorolog 3 a été lui aussi calibré à partir de standards de luminescence. Ces spectres sont présentés sur la Figure 87. Ces spectres ont été normalisés chacun par rapport au point le plus intense afin de pouvoir les comparer. L'attribution des spectres se fait par rapport à la couleur de l'émission et aussi par rapport à l'appareillage utilisé. Par exemple “jaune Labram” correspond à la luminescence obtenue avec le spectromètre de microscopie confocale (cf. paragraphe II.2.b) de la poudre de YAG dopé Ce^{3+} .

[97] L. Skuja, “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

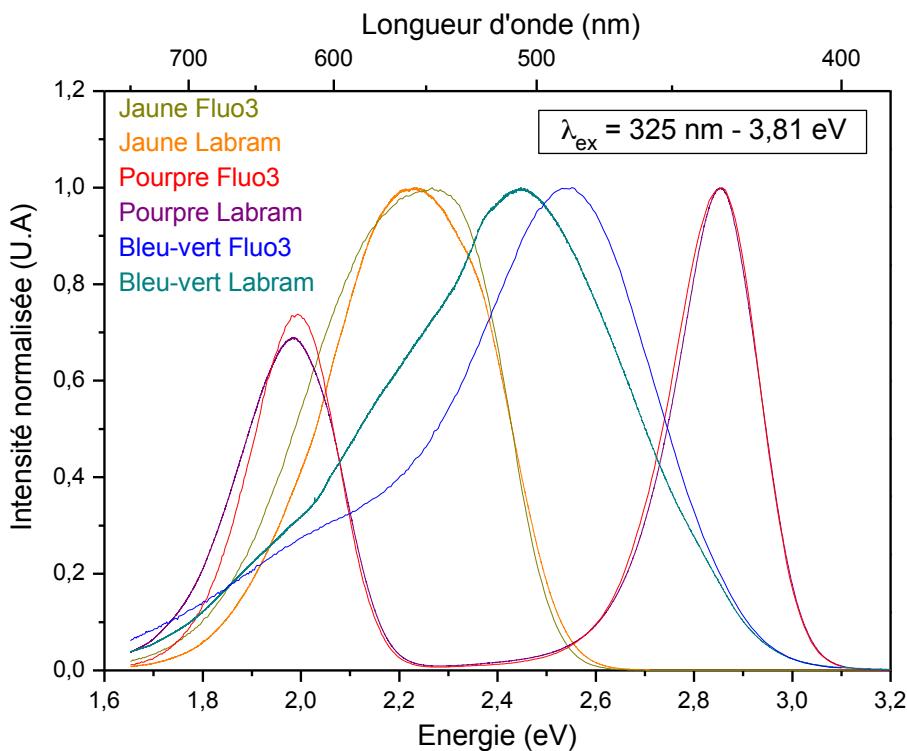


Figure 87 : Comparaison des émissions des différentes poudres de référence sous excitation à 325 nm (3,81 eV).

La courbe de réponse de l'appareillage est donnée par l'Équation 1.

$$\text{Équation 1 : Courbe de réponse de l'appareil} = \frac{\text{Spectres corrigés obtenus sur le Fluorolog 3}}{\text{Spectres obtenus sur le Larbam HR 800}}$$

La courbe de réponse avec les trois poudres a été obtenue mais en l'appliquant aux spectres obtenus, il s'est avéré que cette correction n'était pas valable vers les hautes longueurs d'onde puisqu'il est difficile de faire coïncider les trois fonctions de corrections nécessaires pour faire la fonction de correction globale. De plus, dans le rouge, les détecteurs sont de moins en moins adaptés (il faut utiliser un détecteur infrarouge).

Cette calibration à partir des poudres de référence étant inadéquate, nous avons décidé d'utiliser deux verres de référence : le premier est un verre contenant du Mn^{2+} et le second est un verre dopé au Cu^+ . Le verre dopé au manganèse était déjà disponible. Le verre dopé au cuivre a dû être fabriqué afin d'obtenir l'émission souhaitée sous excitation à 325 nm. Les deux verres utilisés possèdent la même matrice vitreuse à savoir $0,96 \text{ LaMgB}_5\text{O}_{10} - 0,04 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Cette matrice est réalisée à partir du mélange de trois poudres : La_2O_3 , MgO et

B_2O_3 . Pour obtenir la composition finale, le mélange est réalisé avec un excès de B_2O_3 puisqu'il s'agit d'un élément volatil au cours de la fusion. Pour monter à la température de fusion qui est de 1200°C , deux paliers à 120°C et 350°C ont été nécessaires. Une fois à température de fusion, le mélange reste 30 min à cette température pour s'assurer de la fusion de tous les composés. Après, le verre est coulé sur une plaque en laiton.

Les spectres ont été obtenus à sur le Labram HR 800 dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm,
- Puissance du laser : $100 \mu\text{W}$,
- Ouverture de la fente trou : $300 \mu\text{m}$.

La comparaison entre les spectres obtenus sur le Fluorolog 3 et ceux obtenus sur le Labram HR 800 est présentée Figure 88. De même que pour les poudres, les spectres ont été normalisés en leur point le plus intense afin de les comparer.

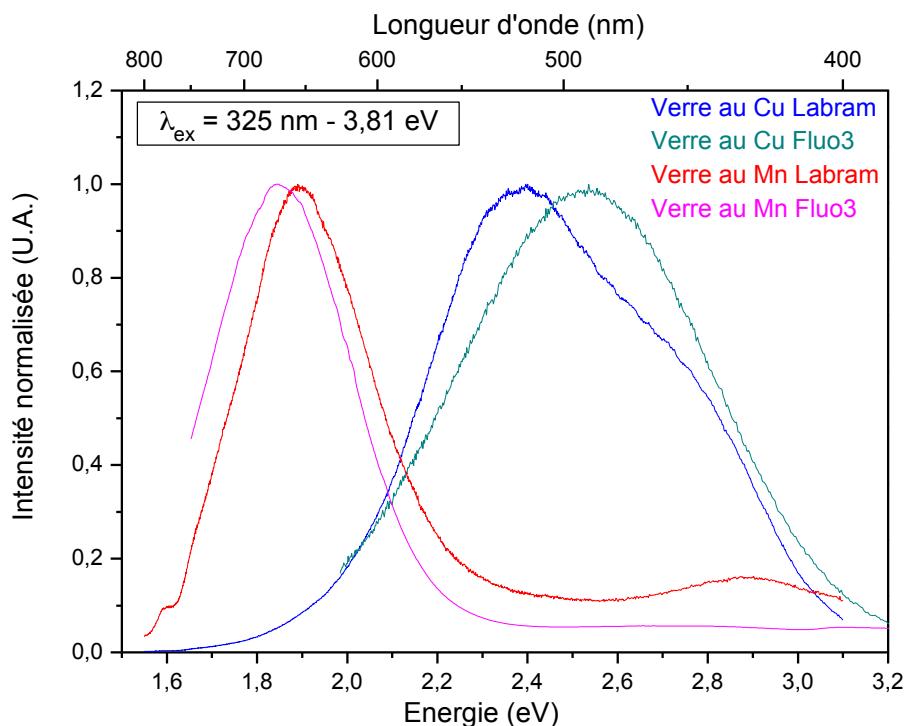


Figure 88 : Comparaison des spectres d'émission des verres dopés au Cu_2O et au Mn^{2+} sous excitation à 325 nm.

En utilisant l'Équation 1, on obtient la courbe présentée sur la Figure 89.

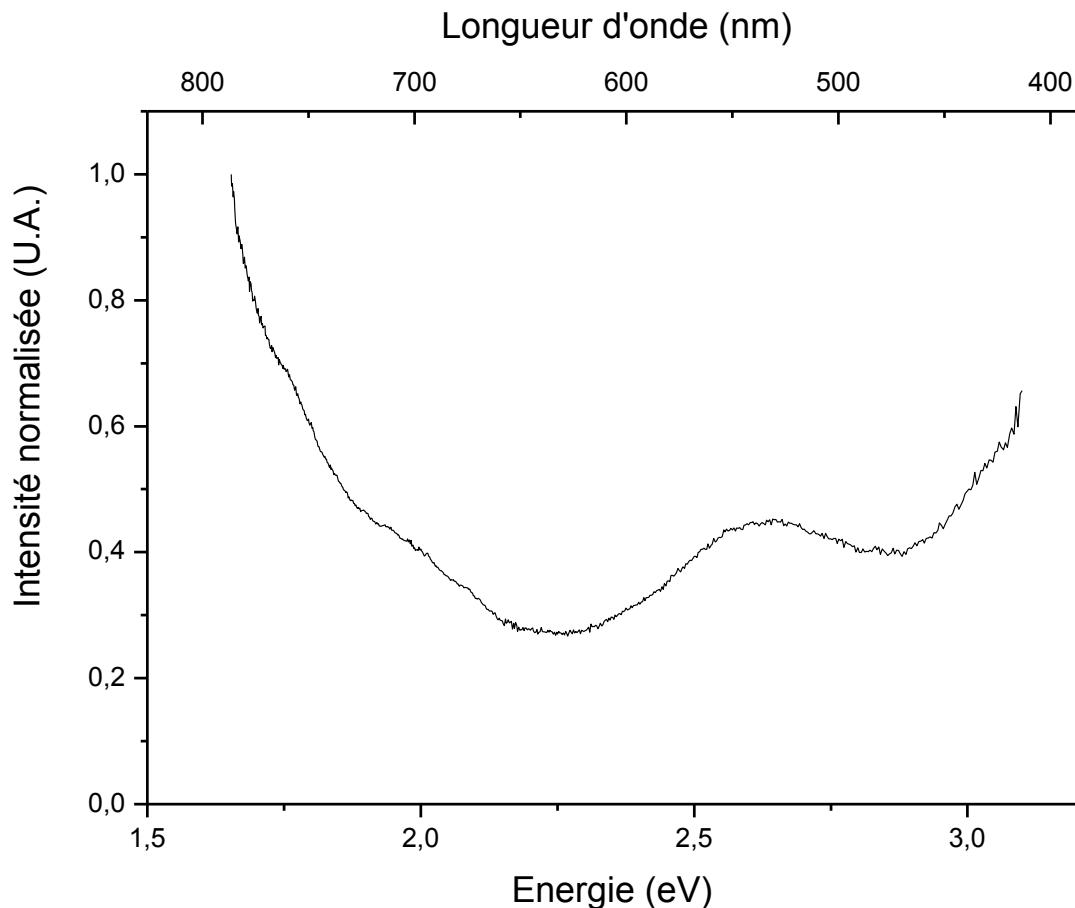


Figure 89 : Courbe de réponse de l'appareil obtenue à partir des verres dopés au Cu_2O et Mn^{2+} .

Il faut savoir que la calibration ne fonctionne que pour une configuration donnée du spectromètre c'est-à-dire pour une longueur d'onde d'excitation et un réseau donné. Pour chaque modification du spectromètre, la calibration est donc à refaire. Les calibrations avec poudres ou avec les verres étant inadéquate pour les premières et trop étroite en gamme spectrale pour les deuxièmes, nous avons décidé de faire les calibrations au moyen d'une lampe étalon dont le signal a été introduit directement dans le spectromètre. Il s'agit d'une lampe au tungstène (lampe W) dont la courbe de calibration est fournie par le fabricant. Cette façon d'obtenir la courbe de réponse de l'appareillage est donc plus facile à mettre en œuvre et couvre l'ensemble du domaine spectral étudié. Pour obtenir le spectre de la lampe sur le spectromètre confocal, l'ouverture du diaphragme a dû être réduite au minimum ($5 \mu\text{m}$) afin d'éviter la saturation du détecteur.

La comparaison du spectre obtenu sur l'appareillage avec le spectre donné par le fabricant est donnée Figure 90.

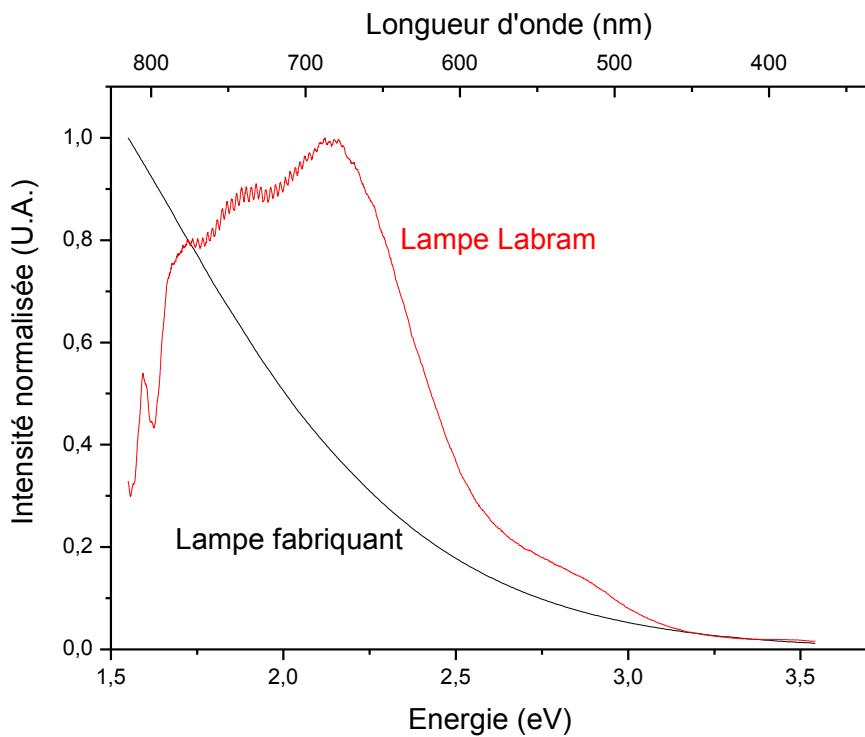


Figure 90 : Comparaison des spectres d'émission de la lampe W.

On peut donc voir que les deux courbes sont assez différentes notamment dans le rouge et le proche infrarouge. Les oscillations que l'on peut voir sur la courbe rouge sont dues au réseau et n'auront pas d'effets sur le spectre final. En effet, il y a compensation de ces oscillations par la correction puisqu'elle aussi les présente. De plus l'expérience montre que ces oscillations sont fixes.

La courbe de réponse de l'appareillage est obtenue en utilisant l'Équation 1 et est présentée Figure 91.

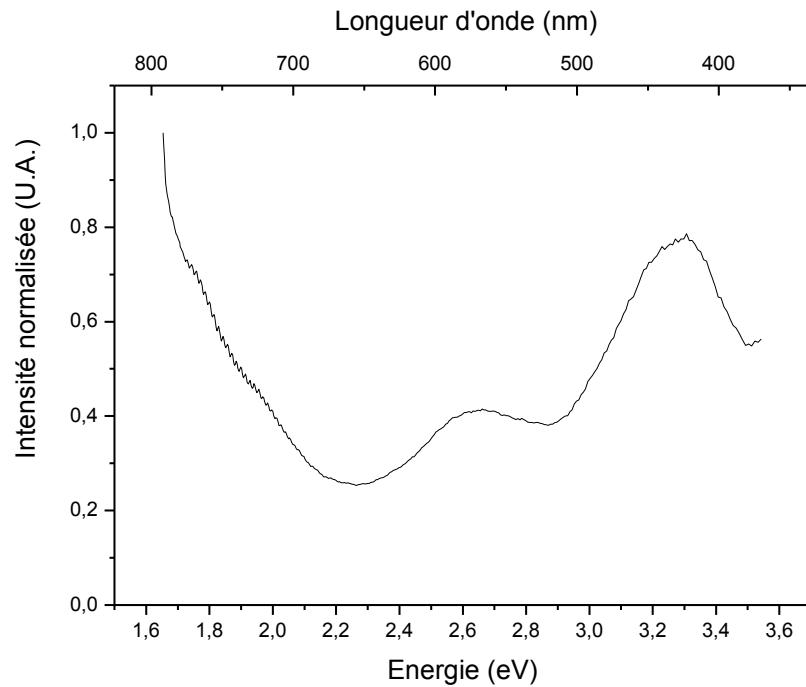


Figure 91 : Courbe de réponse du spectromètre Labram HR800 obtenue à partir de la lampe W.

Si on compare cette fonction de correction avec celle obtenue avec les verres, on peut remarquer qu'elles sont similaires comme le montre la Figure 92. L'avantage de la calibration avec la lampe est que l'on peut parvenir à obtenir la courbe de correction pour des énergies supérieures à 3,2 eV. En effet, nous verrons, par la suite, la présence d'une bande autour de 3,10 – 3,15 eV. Il est donc nécessaire d'aller au-delà de 3,2 eV.

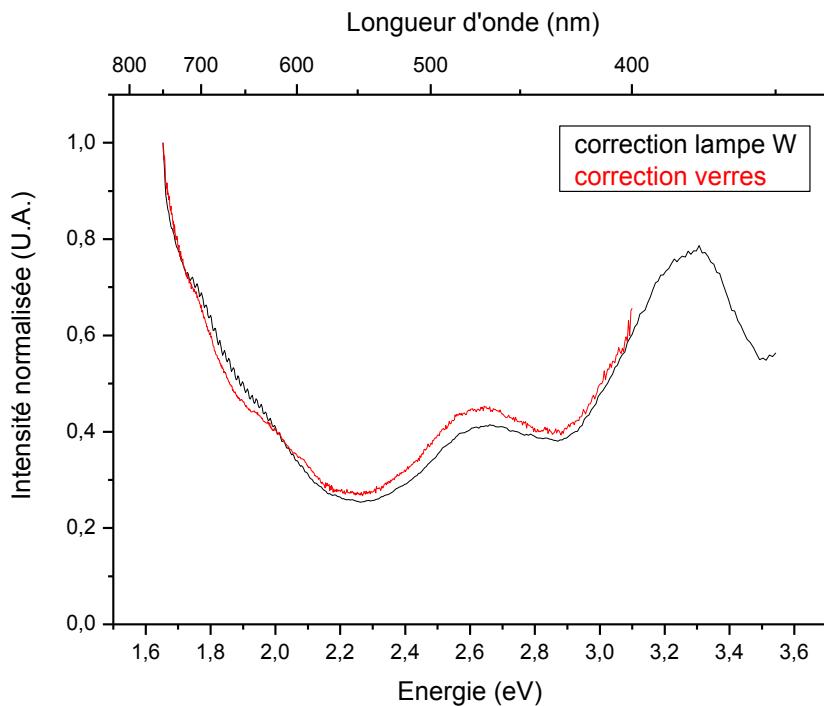


Figure 92 : Comparaison des fonctions de corrections obtenues avec la lampe W et les verres luminescents.

Par la suite, tous les spectres obtenus par cet appareillage seront corrigés par cette courbe de réponse obtenue avec la lampe W.

II.3. Expérience de luminescence en microscopie confocale en fonction de la température.

L'appareil utilisé est le même que celui utilisé pour les expériences à température ambiante (cf. paragraphe II.2.b.ii). Pour pouvoir effectuer ces mesures en température (augmentation de la température de -180°C à 20°C), l'échantillon est placé dans une platine hermétique dans laquelle circule un flux d'azote liquide, comme le montre la Figure 93. Ce flux est contrôlé automatiquement. La température à laquelle nous souhaitons effectuer chaque mesure est donc contrôlée.

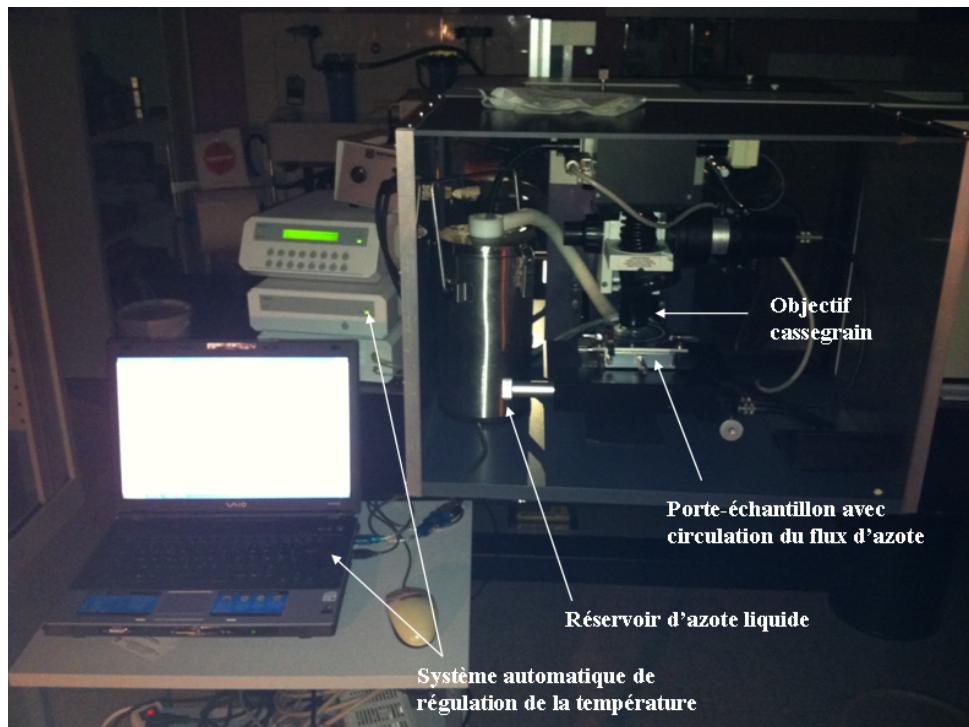


Figure 93 : Photographie du montage pour les expériences en température.

Avant d'effectuer chaque spectre, un temps d'attente de 5 minutes est nécessaire pour la stabilisation de la température, afin d'avoir la température souhaitée sur l'échantillon. Pour éviter la condensation à l'intérieur de la platine, une purge est effectuée pendant 10 minutes à 40°C sous flux d'azote liquide. De même que pendant la mesure, un flux d'azote liquide souffle au dessus de la fenêtre de la platine pour la condensation. L'objectif utilisé est un objectif « cassegrain » 10 x. La position de l'échantillon doit être contrôlée tout au long de la descente et de la montée en température à cause du phénomène de dilatation thermique du matériau. Le fonctionnement de l'appareil reste le même que celui décrit dans le paragraphe II.2.b.ii. Ce changement d'objectif et l'introduction d'une fenêtre de saphir entre l'échantillon et l'objectif nous oblige à refaire la courbe de réponse de l'appareil. La fenêtre en saphir a été utilisée afin d'éviter toute luminescence parasite due à la fenêtre en quartz précédemment installée sur la platine. Cette calibration a été faite en utilisant la lampe tungstène et suivant la méthode décrite au paragraphe précédent. La Figure 94 présente la courbe de réponse obtenue pour cette configuration de l'appareillage.

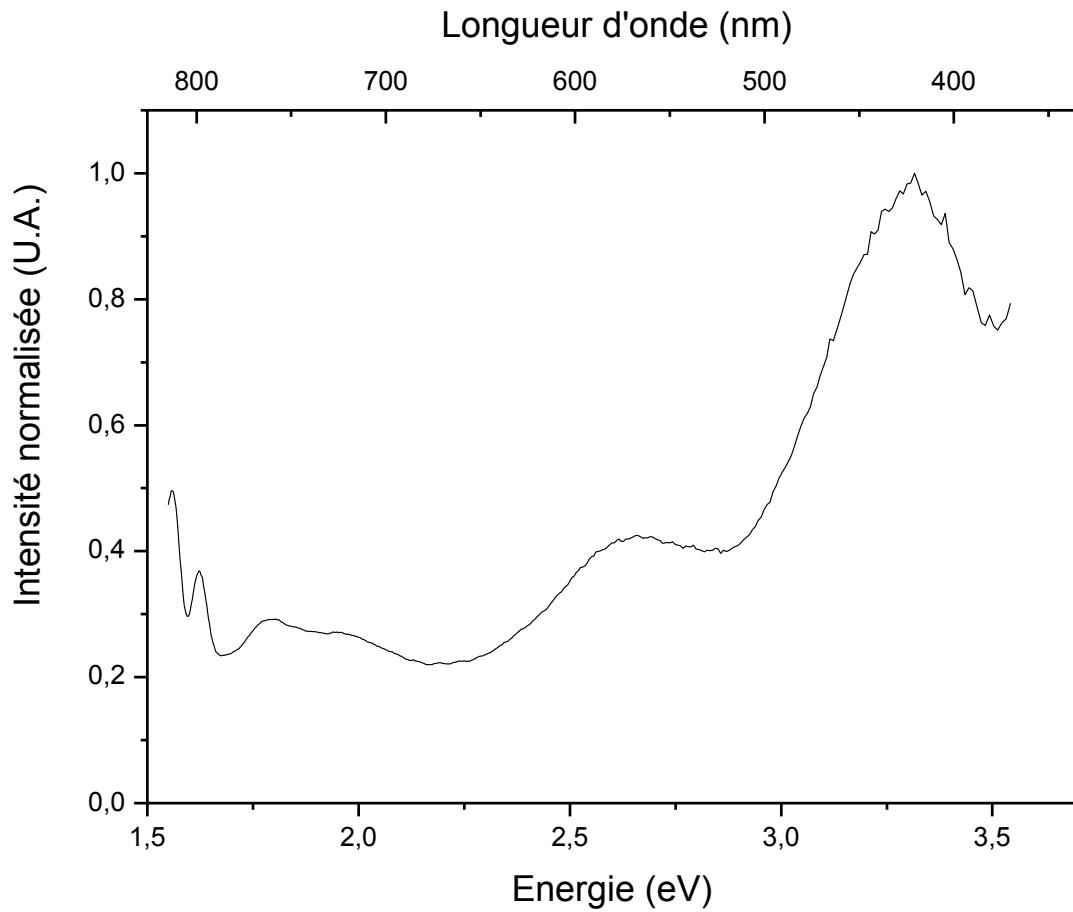


Figure 94 : Courbe de réponse de l'appareillage de l'ISM obtenue à partir de la lampe W pour les expériences de luminescence en température.

Tous les spectres acquis dans cette configuration et présentés dans les parties suivantes seront donc corrigés de cette fonction.

Bibliographie

[78] http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_hpfs_Standard_Product_Sheet.pdf

[79] J-J. Fermé, D. Valla, N. Ferriou-Daurios, J. Néauport, V. Beau, “LIL fused lenses and thin flat plates production”, *Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 35

[80] J. Néauport, L. Lamaignère, H. Bercegol, F. Pilon, J.-C. Birolleau, “Polish-induced contamination of fused-silica optics and laser induced damage density at 351 nm”, *Opt. Express*, **13**, N°25 (2005) 10163

[81] Thèse Karelle Bien-Aimé, « Impact de l'environnement sur l'endommagement laser des optiques de silice du Laser MégaJoule », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.

[82] B.R. Lawn, “Microfracture beneath point indentations in brittle solids”, *J. of Materials Science*, **10** (1975) 113

[83] 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”, *J. Non-Cryst. Sol.* **352** (2006) 5601

[84] Anthony C. Fisher-Crips, “Nanoindentation”, Mechanical Engineering Series, Springer 2002, N° ISBN 0-387-95394-9

[85] G.A.C.M Spierings, “Review: Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions”, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 6261

[86] D. Monk, D. Soane, R. Howe, “Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. I. Experimental observations”, *J. Electrochem. Soc.* **141** N°1 (1994) 264

[87] D. Monk, D. Soane, R. Howe, “Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. II. Modeling”, *J. Electrochem. Soc.* **141** N°1 (1994) 270

[88] B. Ma, Z. Shen, P. He, F. Sha, C. Wang, B. Wang, Y. Ji, H. Liu, W. Li, Z. Wang, “Evaluation and analysis of polished fused silica subsurface quality by the nanoindenter technique”, *App. Opt.* **50**, N°9 (2011) C279

[89] M.V. Swain, J.T. Hagan, “Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (1976) 2201

[90] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces – part 1 : 1-on-1”, Norme ISO 11254-1, 2000

[91] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces – part 2 : S-on-1”, Norme ISO 11254-2, 2001

- [92] Thèse Anne Hildenbrand, “Etude de l’endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde”, thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, 2008
- [93] L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J.C. Poncetta, H. Bercegol, “An accurate and repeatable well characterized measurement of laser damage density of optical materials”, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 103105
- [94] J. Wong, J.L. Ferriere, E.F. Lindsey, D.L. Haupt, I.D. Hutcheon, J.H. Kinney, “Morphology and microscrtuture in fused silica induced by high fluence ultraviolet 3ω (355 nm) laser pulses”, *J. Non-Cryst. Sol.* **352** (2006) 255
- [95] M. Minsky, “microscopy appartus”, 1957, US Patent
- [96] Extrait du cours “Microscopie à épi-fluorescence et microscopie confocale : des bases à la pratique”, <http://www.bic.u-bordeaux2.fr/>
- [97] L. Skuja, “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

La silice vitreuse composera l'ensemble des échantillons de cette thèse. Avant d'être observée en luminescence, la silice doit être mise en forme (échantillon de diamètre 50 mm ou 10 mm) en utilisant un procédé d'ébauchage et de surfacage qui permettent d'obtenir des échantillons d'une très bonne planéité et rugosité de surface. Cette étape est importante puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'état de surface est responsable de la plus ou moins bonne tenue au flux des optiques. De plus, le nettoyage des surfaces est une étape obligatoire pour l'obtention de bons résultats en luminescence puisque la moindre trace à la surface peut engendrer une luminescence parasite. La description de la réalisation des indentations et des dommages a été faite. L'ensemble des expériences mises en place pour la caractérisation des échantillons par luminescence ainsi qu'une explication de leur fonctionnement ont été présentés. L'utilisation de la microscopie confocale couplée au spectromètre Raman a nécessité la calibration de l'appareil, c'est-à-dire l'obtention de la fonction de correction de l'appareil. L'ensemble des spectres présentés par la suite seront corrigés par cette fonction.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux à température ambiante et discussion.

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à la température ambiante sera développé. Les luminescences de chaque type d'échantillon (silice vierge, indentations et dommages laser) ainsi que de la répartition spatiale des défauts structuraux seront développés. Suite à l'analyse des différents résultats obtenus, plusieurs hypothèses d'attribution des bandes de luminescence seront formulées.

Dans un but de clarification, les dénominations suivantes seront utilisées pour désigner les différents sites étudiés :

- *Pour les indentations :*
 - *A l'intérieur : $I_{ind\ 1}$, $I_{ind\ 2}$, $I_{ind\ 3}$...*
 - *A la limite : $L_{ind\ 1}$, $L_{ind\ 2}$, $L_{ind\ 3}$...*
 - *A l'extérieur : $E_{ind\ 1}$, $E_{ind\ 2}$, $E_{ind\ 3}$...*
- *Pour les dommages laser :*
 - *A l'intérieur : $I_{dl\ 1}$, $I_{dl\ 2}$, $I_{dl\ 3}$...*
 - *A la limite : $L_{dl\ 1}$, $L_{dl\ 2}$, $L_{dl\ 3}$...*
 - *A l'extérieur : $E_{dl\ 1}$, $E_{dl\ 2}$, $E_{dl\ 3}$...*

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX A TEMPERATURE AMBIANTE ET DISCUSSION.....	142
I. RESULTATS OBTENUS SUR LA SILICE VIERGE	144
II. RESULTATS OBTENUS SUR LES INDENTATIONS	147
III. RESULTATS OBTENUS SUR LES DOMMAGES LASER.....	153
IV. DISCUSSION	158
BIBLIOGRAPHIE	166

L'état de l'art sur la luminescence des défauts de la silice recense la présence de différentes bandes de luminescence centrées autour de 1,9 eV, 2,25 eV, 2,65 et 3,10 eV à température ambiante et pour différentes techniques (photoluminescence avec excitation par laser, cathodoluminescence avec excitation par faisceaux d'électrons multi-keV). Nous observerons systématiquement la silice vierge, les indentations et les dommages laser en microscopie confocale sous excitation laser à 325 nm. Le spectromètre utilisé est celui présenté dans le chapitre II paragraphe II.2.b. Pour chaque échantillon, les conditions expérimentales seront rappelées. Dans ce paragraphe, nous montrerons les différents résultats obtenus, nous les comparerons avec ceux de la littérature puis nous les analyserons notamment à l'aide de modèles numériques.

I. Résultats obtenus sur la silice vierge

Tout d'abord, nous allons étudier la silice vierge de tout dommage. Cette étude permettra de travailler par comparaison avec un échantillon de référence (silice vierge) étant donné que les luminescences observées seront faibles. Les spectres de luminescence ont été obtenus à partir des cartographies de luminescence permettant ainsi de voir la répartition spatiale des défauts.

Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,81 eV)
- Domaine de longueur d'onde étudié : 400 nm (3,1 eV) – 730 nm (1,7 eV)
- Puissance du laser : 100 μ W (filtre D2)
- Objectif UV 40x,
- Ouverture du diaphragme : 300 μ m
- Accumulation pendant 30 s par point (taille du spot laser 2 μ m).

Le spectre de luminescence obtenu pour la silice vierge est montré sur la Figure 95.

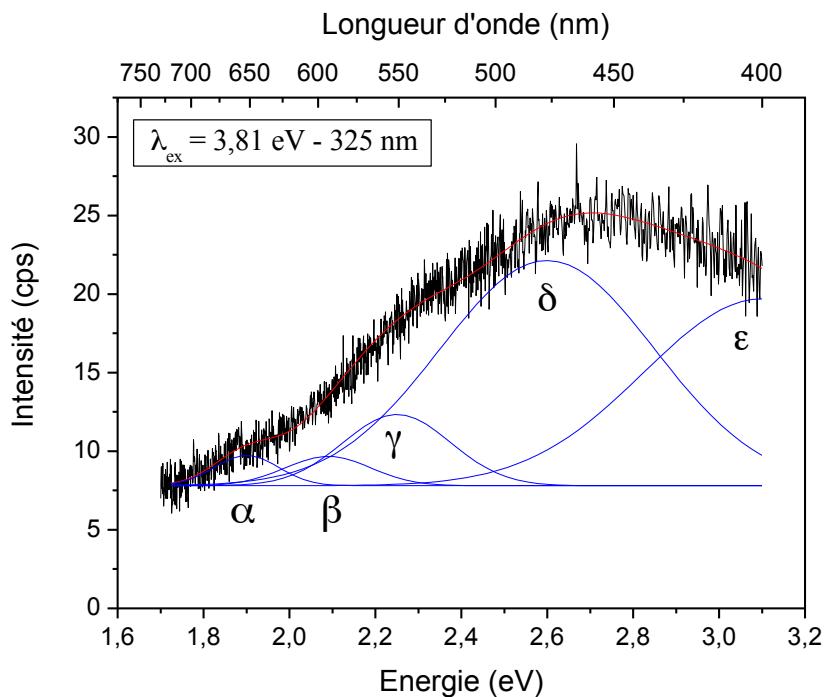


Figure 95 : Spectre de photoluminescence obtenu pour la silice vierge sous excitation à 3,81 eV (325 nm).
En noir: données expérimentales; **En rouge :** ajustement global du signal, **en bleu :** composantes gaussiennes du signal.

Sous excitation à 3,81 eV, la silice vierge produit une bande d'émission large centrée autour de 2,75 eV (450 nm) d'une intensité très faible. Cette largeur est en fait liée à la nature multi composantes de la bande observée. Pour une analyse plus fine, le signal expérimental a été décomposé en utilisant des fonctions gaussiennes. Compte tenu de la bibliographie, on répertorie l'ensemble des luminescences de défauts attendues en décomposant le spectre avec cinq bandes centrées sur 1,90 eV, sur 2,10 eV, sur 2,25 eV, sur 2,63 eV et 3,18 eV. Les valeurs des paramètres obtenus pour les décompositions sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour la silice vierge
(* Intégrale de l'aire sous chacune des bandes)

	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface*
Bande α	1,90	0,19	0,54
Bande β	2,10	0,18	0,51
Bande γ	2,25	0,25	1,24
Bande δ	2,63	0,50	8,35
Bande ϵ	3,22	0,50	9,26

Ces cinq bandes de luminescence ont été attribuées. La bande à 3,22 eV peut être attribuée à plusieurs objets qui sont :

- La présence d'alumine à la surface [98,99,100],
- La présence de clusters de Si [101,102],
- La présence de l'espèce O_2^- [103],
- La présence de germanium [104], d'étain ou encore de plomb.

La bande à 2,65 eV est le plus souvent considérée être induite par les défauts ODC(II) [100,105,106] (centre déficient en oxygène).

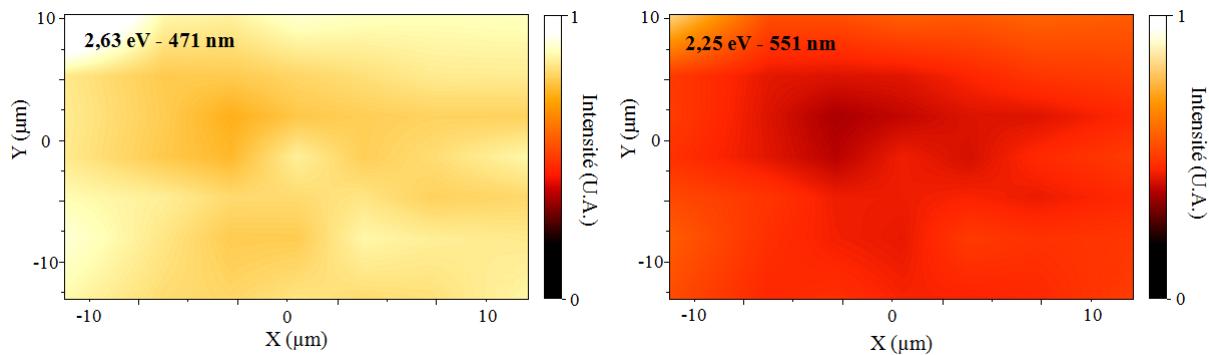
La bande à 2,25 eV a déjà été observée par ailleurs mais son interprétation est toujours sujette à controverse. En effet, Nishikawa *et al.* [107] l'attribue à la présence de clusters de Si. Trukhin et Golant [108] expliquent que cette bande peut être due à la présence d'excitons auto-piégés (STE : Self Trapped Excitons). Cette bande peut aussi être due à la présence d'espèces sous-stoichiométriques SiO_x ($1 < x < 2$) [109].

La bande à 1,90 eV est connue pour être liée aux défauts NBOHC [100,105,106,107] (présence d'un oxygène non liant).

- [98] K. Ramseyer, J. Mullis, "Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of α -quartz", *Am. Min.* **75** (1990) 791
- [99] M.A. Stevens-Kalceff, J. Wong, "Distribution of defects induced in fused silica by ultraviolet laser pulses before and after treatment with a CO_2 laser", *J. App. Phys.* **97** (2005) 113519
- [100] M.A. Stevens Kalceff, "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide", *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674
- [101] X. Yang, X.L. Wu, S.H. Li, H. Li, P.K. Chu, G.G. Siu, "Origin of the 370 nm luminescence in Si oxide nanostructures", *App. Phys. Lett.* **86** (2005) 201906
- [102] Z. Shen, C. Wu, Q. Lu, X. Zhang, X.-J. Wu, "Luminescence in $Si/SiO_2/Si$ structure formed by oxygen implantation", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, N°12 (2007) 4272
- [103] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, "Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band", *Phys. Rev. B*, **35**, N°17 (1987) 9407
- [104] L.N. Skuja, A.N. Trukhin, "Comment on "Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band", *Phys. Rev. B*, **39**, N°6 (1989) 3909
- [105] L. Skuja "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16
- [106] M. R. Kozlowski, C. L. Battersby, S.G. Demos, "Luminescence investigation of SiO_2 surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination", In *Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE* **3902** (2000)
- [107] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, Y. Ohki, "Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO_2 ", *J. Appl. Phys.* **80** N°6 (1996) 3513
- [108] A.N. Trukhin, K.M. Golant, "Absorption and luminescence in amorphous silica synthesized by low-pressure plasmachemical technology", *J. Non-Cryst. Sol.* **353** (2007) 530
- [109] R. Carrius, R. Fisher, E. Holzenkämpfer, J. Stuke, "Photoluminescence in the amorphous system SiO_x ", *J. of Appl. Phys.* **52**, N°6 (1981) 4241

Enfin, la bande à 2,10 eV a été très peu vue. Skuja [110] a montré que, dans la silice broyée sous atmosphère inerte, une bande de luminescence à deux composantes était observée (1,93 eV et 1,98 eV, sachant que l'émission du défaut NBOHC dans le volume émet à 1,93 eV). Il suggère donc que cette bande pourrait être attribuée à des NBOHC de surface. Dans le cas d'échantillons irradiés par des rayons γ , Sakurai [111] suggère quant à lui, que cette bande est liée à la présence de nanoparticules cristallines de Si.

Des cartographies de luminescence ont été faites à la surface de la silice vierge (Figure 96). La taille de la zone analysée est de 20 μm x 20 μm avec un pas de 3 μm .



**Figure 96 : Cartographies de luminescence obtenues sur la silice vierge sous excitation à 3,81 eV.
(a) cartographie pour l'émission à 2,65 eV, (b) cartographie pour l'émission à 2,25 eV.**

Nous pouvons observer que la distribution en intensité associée des défauts à 2,65 et 2,25 eV est assez homogène. L'émission du défaut à 2,65 eV est prédominante mais à ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas conclure si ceci est dû au fait que la concentration de ce défaut est plus importante ou si sa probabilité d'émission est supérieure à celle du défaut à 2,25 eV.

II. Résultats obtenus sur les indentations

Sur la base des cinq bandes identifiées sur la silice vierge, on étudie dans cette partie la luminescence de défauts créés mécaniquement dans (site I_{ind}) et autour d'une indentation (limite : site L_{ind} et extérieur : site E_{ind}).

[110] L. Skuja “Section 2. Point defects in silica glass: luminescence and optical absorption. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO_2 ”, *J. Non-Cryst. Sol.* **179** (1994) 51

[111] Y. Sakurai, K. Nagasawa, “Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass”, *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377

La Figure 97 montre une image de microscopie optique en transmission de l'indentation que nous allons étudier. On peut donc voir une empreinte circulaire et un ensemble de fractures partant du centre de l'indentation. Trois sites seront principalement regardés. Le site I_{ind} se trouve au centre de l'indentation. Les sites $E_{ind\ 1}$ et $E_{ind\ 2}$ se trouvent, respectivement, au bord et en dehors de l'indentation. En effet, il est important de voir si l'on retrouve dans ces zones éloignées de la région de contact de l'indenteur la formation de défauts luminescents par propagation d'une fracture.

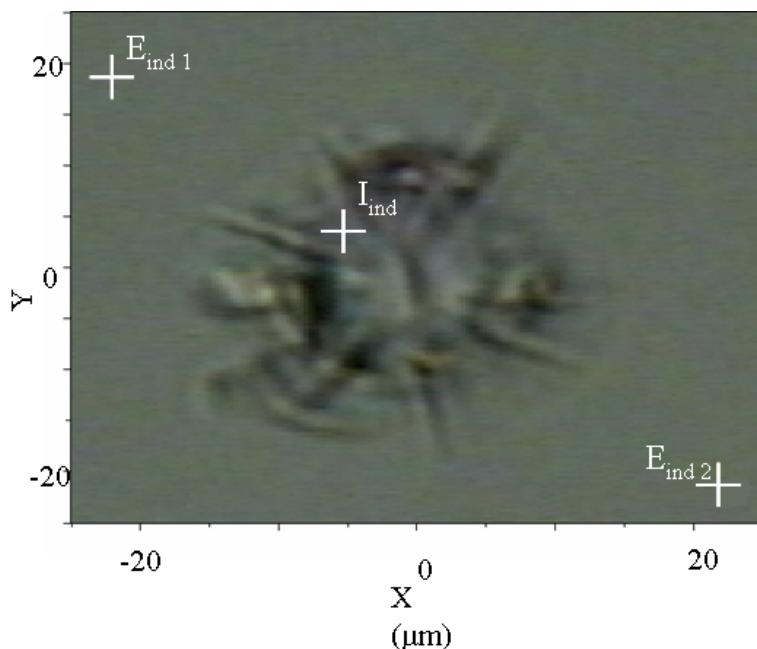
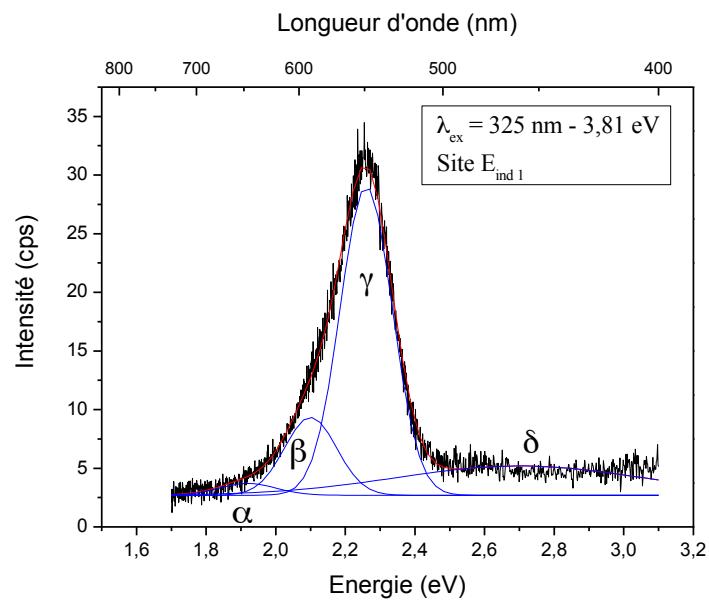


Figure 97 : Image de microscopie en transmission pour une indentation.
Les trois sites I_{ind} , $E_{ind\ 1}$ et $E_{ind\ 2}$ sont les points étudiés.

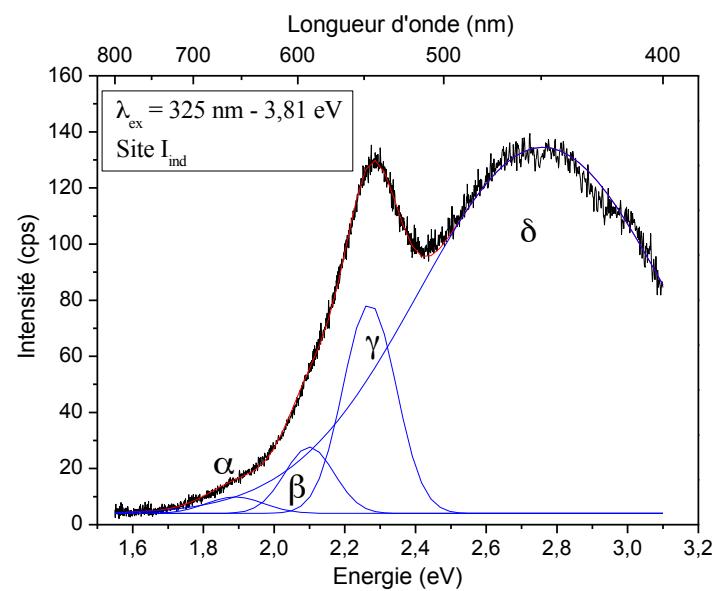
Les spectres de luminescence obtenus pour les sites I_{ind} , $E_{ind\ 1}$ et $E_{ind\ 2}$ ont été enregistrés selon les conditions ci-dessous et sont présentés sur la Figure 98.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

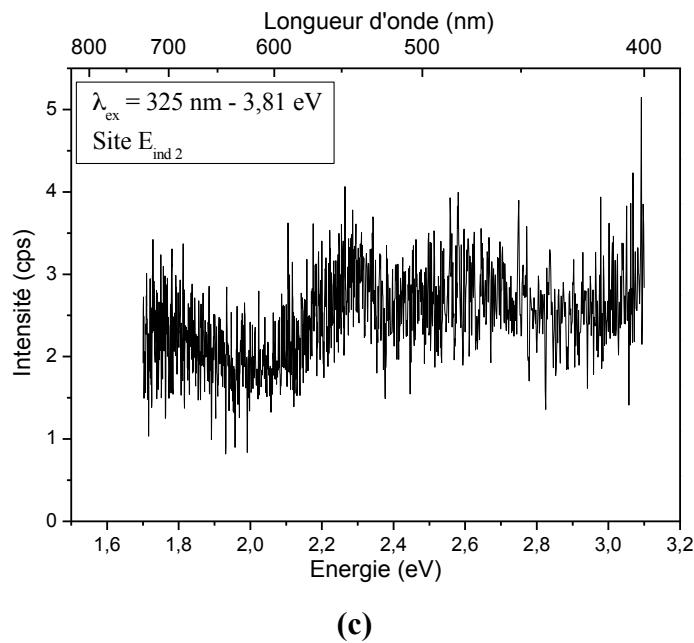
- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,81 eV),
- Domaine de longueur d'onde étudié : 400 nm (3,1 eV) – 730 nm (1,7 eV),
- Puissance du laser : 10 μW (filtre D3),
- Objectif : UV 40x,
- Ouverture du diaphragme : 300μm,
- Durée d'acquisition : 5 s par spectre.



(a)



(b)



(c)

Figure 98 : Spectres de photoluminescence sous excitation à 3,81 eV (325 nm) (a) site E_{ind} 1, (b) site I_{ind} , (c) site E_{ind} 2. En noir : données expérimentales, en rouge : ajustement global du signal, en bleu : composantes gaussiennes du signal.

Globalement, compte tenu de la puissance plus faible délivrée par le laser, les spectres sont beaucoup plus intenses sauf pour le site E_{ind} . Comme pour la silice vierge, les spectres des sites I_{ind} et E_{ind} 1 ont été décomposés avec des fonctions gaussiennes (sauf pour le site E_{ind} 2 puisque le signal est de l'ordre du bruit de fond). Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 5. Pour le site I_{ind} , i.e. dans l'indentation, et pour le site E_{ind} 1, i.e. à l'extérieur de l'indentation, le spectre se décompose en quatre bandes de luminescence : la première est centrée autour de 1,90 eV (653 nm), la deuxième à 2,1 eV (590 nm), la troisième à 2,25 eV (551 nm) et la quatrième à 2,75 eV (450 nm). Cette dernière bande est très faible pour le site E_{ind} 1. La surface de cette bande est de 114,51 dans le cas du site I_{ind} alors qu'elle est de 2,19 pour le site E_{ind} 1. On a donc une très forte augmentation de l'intensité de la bande à 2,75 eV lorsque la mesure est effectuée dans l'indentation plutôt qu'à sa périphérie.

Tableau 5 : Paramètres obtenus pour la décomposition des spectres réalisés sur les sites I_{ind} et E_{ind} 1.

	Site	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	I_{ind}	1,89	0,15	1,18
	E_{ind} 1	1,92	0,16	0,20
Bande β	I_{ind}	2,10	0,14	4,15
	E_{ind} 1	2,10	0,15	1,24
Bande γ	I_{ind}	2,27	0,15	14,03
	E_{ind} 1	2,26	0,15	4,95
Bande δ	I_{ind}	2,76	0,70	114,51
	E_{ind} 1	2,70	0,70	2,19

Au regard des spectres de la Figure 98, il semblerait qu'au cœur des indentations il y ait plus de défauts associés à la bande δ , le plus souvent attribuée aux ODC(II). On peut également observer que l'émission centrée à 2,25 eV est plus fine que dans la silice vierge. Cette bande et celle du défaut à 2,10 eV apparaissent en certains points à l'extérieur de l'indentation (site $E_{ind\ 1}$) où l'étude de la surface en microscopie optique ne révèle pourtant rien. L'intensité est supérieure à celle observée dans la silice vierge. Ceci nous indique que l'altération du matériau ne se limite pas seulement à l'indentation mais s'étend autour de cette dernière probablement sous la surface. Il est intéressant de noter que la bande à 2,25 eV est largement dominante à l'extérieur de l'indentation. On retrouve donc les quatre bandes observées dans la silice vierge. Ces bandes sont en général plus intenses et la bande à 2,25 eV est plus fine que dans la silice vierge.

Pour avoir une meilleure connaissance de la répartition spatiale des défauts, des cartographies de luminescence sont faites sur une zone de 40 μm x 40 μm avec un pas de 2 μm . Nous pouvons voir sur la Figure 99, l'évolution de répartition des défauts pour trois émissions.

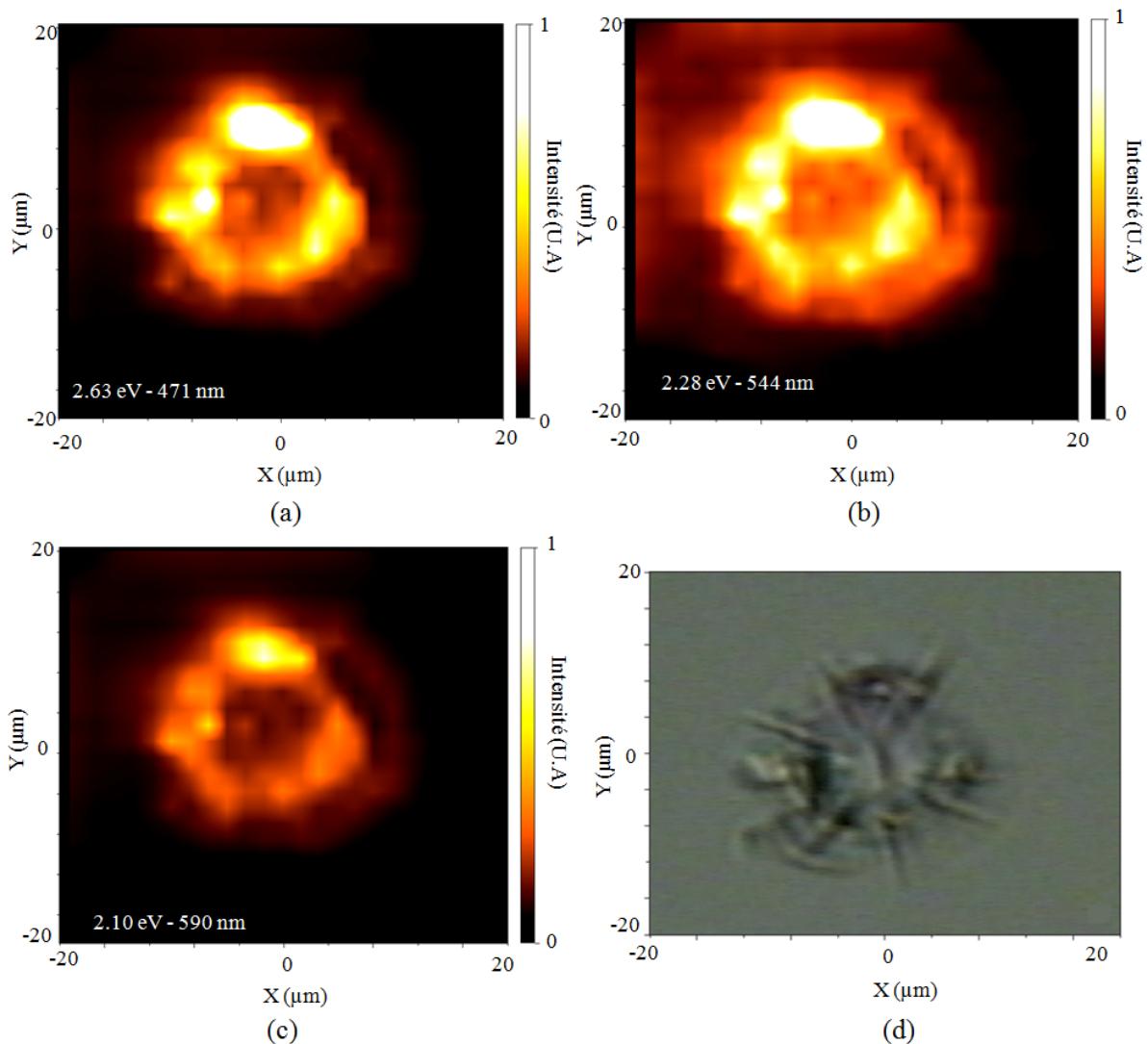


Figure 99 : Cartographies de photoluminescence obtenues sur les indentations sous excitation à 3,81 eV (325 nm) ; (a) émission à 2,25 eV, (b) émission à 2,75 eV, (c) cartographie pour l'émission à 2,10 eV, (d) image de microscopie optique en transmission de l'indentation étudiée.

La plupart des défauts sont concentrés aux bords de l'indentation. Le défaut à 2,25 eV semble être le défaut le plus étendu dans l'indentation car on note également sa présence assez loin du site central. Ces défauts sont probablement produits par la surface et les fractures sous surfaciques qui se sont formées pendant la création de l'indentation.

III. Résultats obtenus sur les dommages laser.

Une étude similaire à été réalisée sur les dommages laser et les conditions expérimentales de spectroscopie de luminescence utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour les indentations au paragraphe précédent. On aura globalement un niveau d'intensité supérieur à la silice vierge.

La Figure 100 montre une image de microscopie en transmission de la zone étudiée d'un dommage laser. Contrairement aux indentations, les dommages laser n'ont pas une forme régulière et ressemblent plus à des cratères. Ici, seule une partie du dommage est visible. La zone gris clair à gauche de l'image correspond à la surface de l'échantillon (silice vierge). Pour ce dommage, quatre points seront analysés et notés site I_{dl1} , I_{dl2} , L_{dl} et E_{dl} . Le site I_{dl1} et le site I_{dl2} se situent dans une partie endommagée (craquelée) du dommage. Lors de l'acquisition, le site I_{dl2} semblait cependant moins fracturé que le site I_{dl1} . Le site L_{dl} est situé au bord du dommage laser et le site E_{dl} à l'extérieur du dommage.

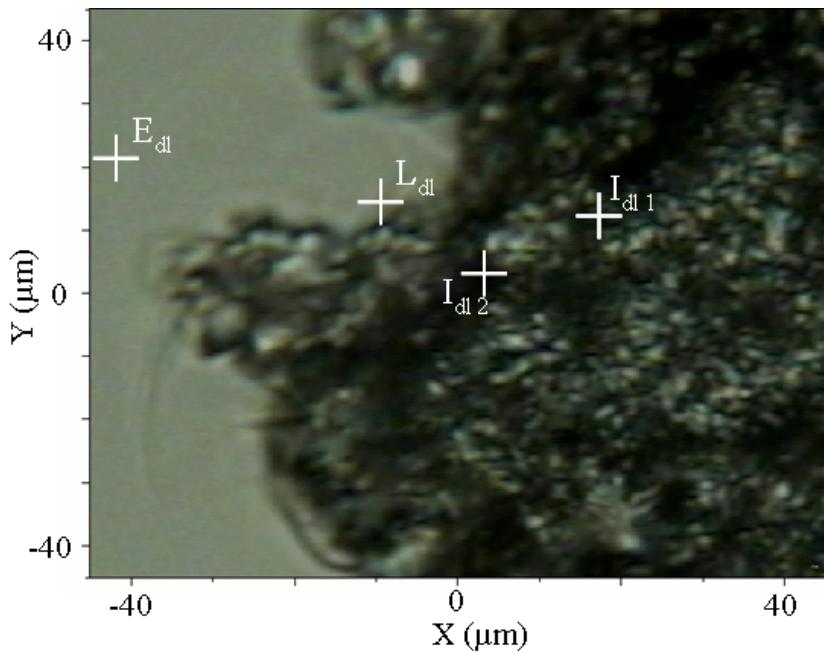
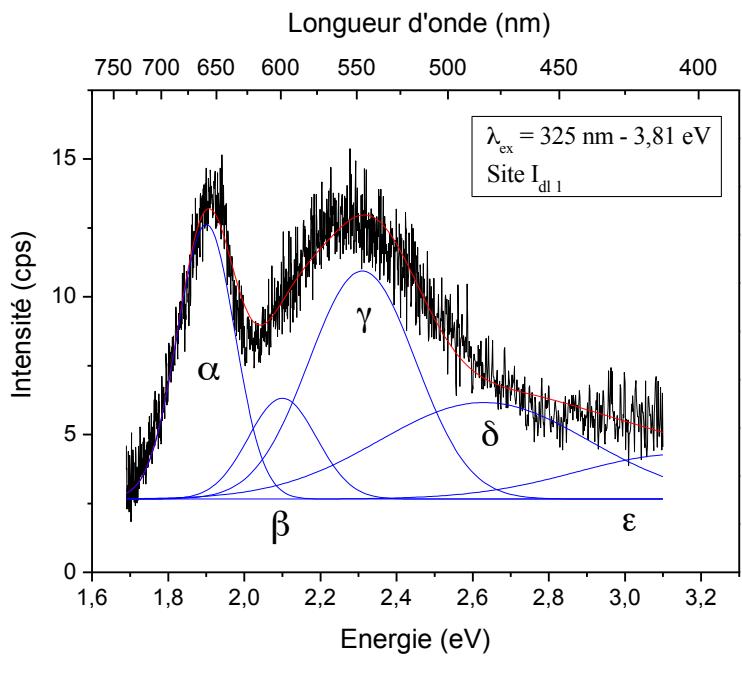


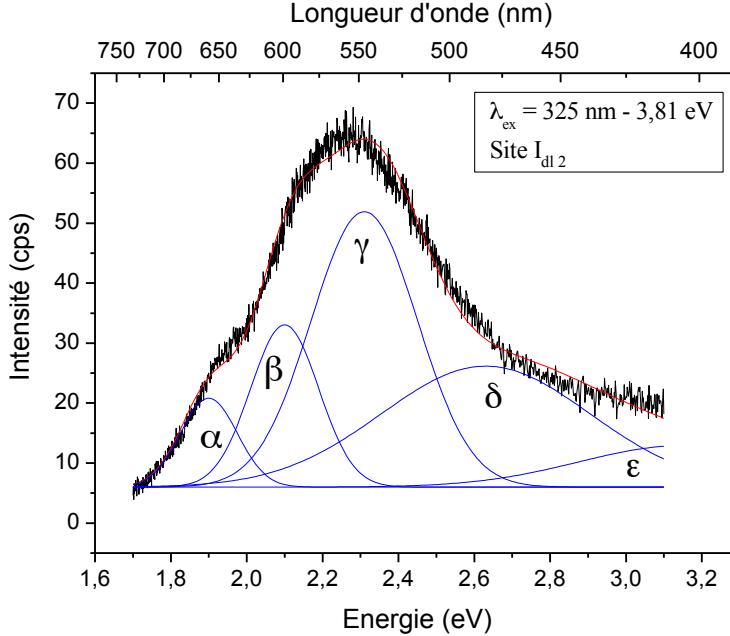
Figure 100 : Image de microscopie en transmission pour un dommage laser. Les trois sites I_{dl1} , I_{dl2} , L_{dl} et E_{dl} sont les points étudiés.

Les spectres de photoluminescence obtenus en chaque point sont donnés sur la Figure 101. L'allure des spectres obtenus est différente des spectres observés sur la Figure 98. Les paramètres obtenus lors de ces décompositions sont donnés dans le Tableau 6. Les positions

et les largeurs à mi-hauteur obtenues concordent pour certaines bandes avec celles de la littérature [100,107] notamment celles obtenues pour les sites $I_{dl\ 1}$ et $I_{dl\ 2}$. Pour les trois sites, les spectres se décomposent avec cinq bandes de luminescence. La première bande est centrée à 1,90 eV (656 nm), la seconde à 2,13 eV (582 nm), la troisième à 2,30 eV (539 nm), la quatrième à 2,60 eV (476 nm) et la cinquième autour de 3,15 eV (393 nm).



(a)



(b)

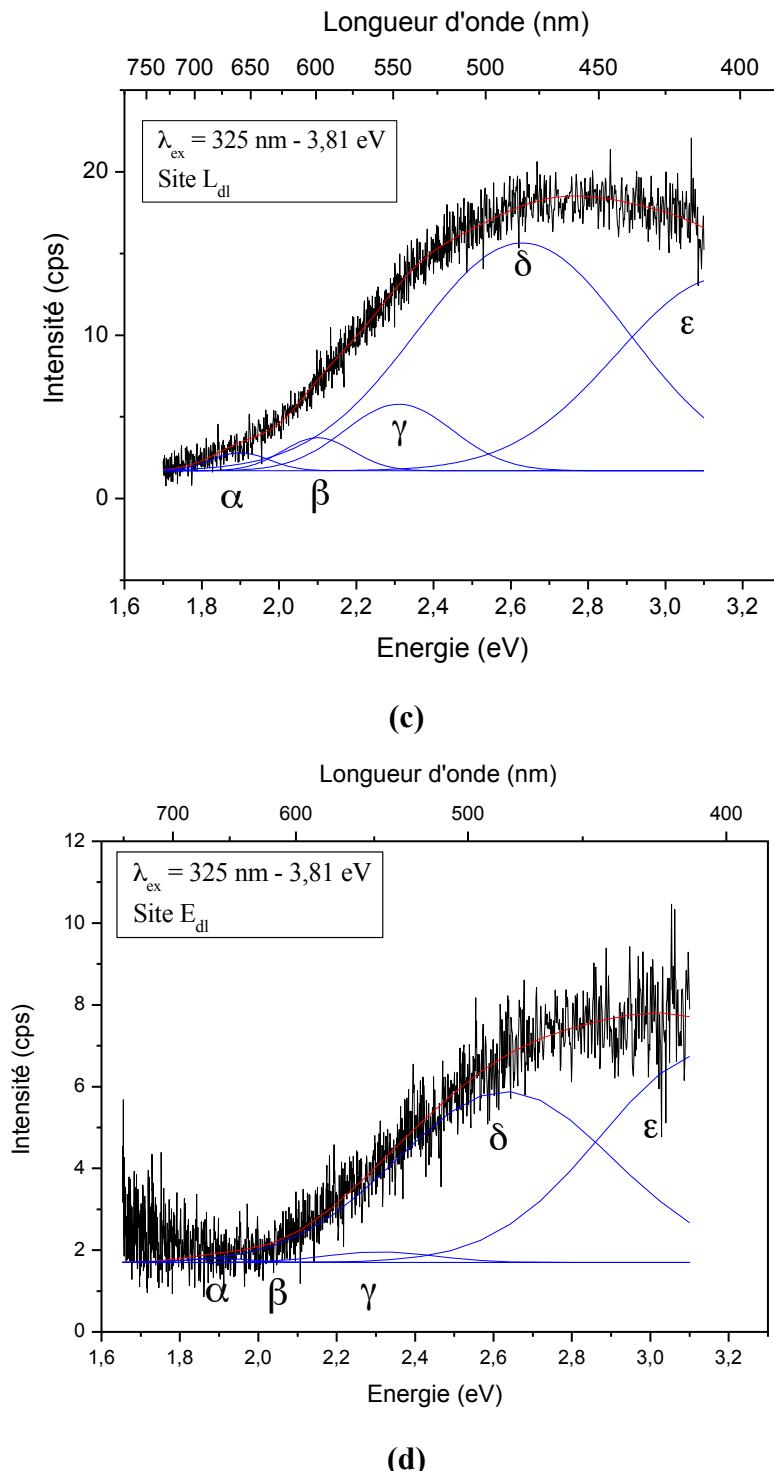


Figure 101 : Spectres de photoluminescence pour le dommage laser sous excitation à 3,81 eV (325 nm) : (a) site I_{dl1} , (b) site I_{dl2} , (c) site L_{dl} , (d) site E_{dl} . En noir : données expérimentales, en rouge : ajustement global du signal, en bleu : Composantes gaussiennes du signal.

La décomposition obtenue pour le site L_{dl} est semblable à celle obtenue pour la silice vierge (Figure 95) ainsi que pour le site E_{dl} . Il est à noter que les largeurs des bandes obtenues dans les dommages laser sont identiques à celle obtenues pour la silice vierge. Cependant il est impossible de comparer précisément les intensités relatives des bandes entre la silice vierge et

les dommages laser puisque le volume analysé est différent dans les deux cas (la focalisation se fait à la surface du matériau et dans le cas des dommages nous sommes en présence d'un cratère donc on est en dessous du point de focalisation comme le montre la Figure 102).

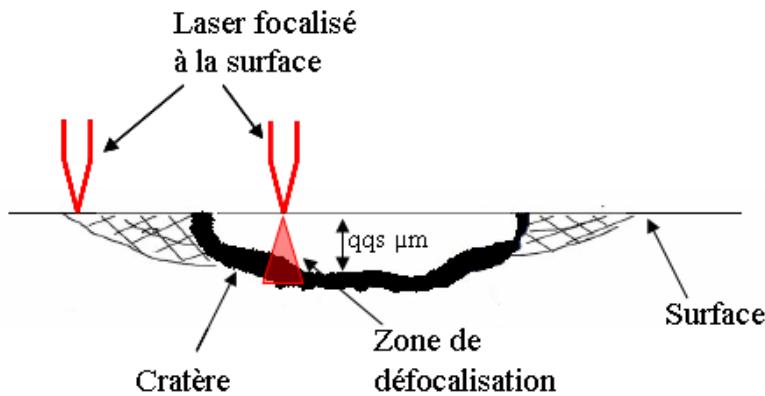


Figure 102 : Schéma montrant la différence de volume analysé entre la surface de l'échantillon et le fond du cratère lorsque la focalisation est faite à la surface.

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour le dommage laser pour les sites I_{dl1} , I_{dl2} et L_{dl} et E_{dl} .

	Site	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	I_{dl1}	1,90	0,15	1,87
	I_{dl2}	1,90	0,15	2,79
	L_{dl}	1,90	0,15	0,20
	E_{dl}	1,90	0,15	0,02
Bande β	I_{dl1}	2,10	0,18	0,82
	I_{dl2}	2,10	0,18	6,10
	L_{dl}	2,10	0,18	0,45
	E_{dl}	2,10	0,18	0,001
Bande γ	I_{dl1}	2,31	0,28	2,90
	I_{dl2}	2,31	0,28	16,11
	L_{dl}	2,31	0,28	1,43
	E_{dl}	2,31	0,28	0,09
Bande δ	I_{dl1}	2,63	0,55	2,41
	I_{dl2}	2,63	0,55	13,90
	L_{dl}	2,63	0,55	9,61
	E_{dl}	2,63	0,55	2,88
Bande ϵ	I_{dl1}	3,15	0,55	1,12
	I_{dl2}	3,15	0,55	4,77
	L_{dl}	3,15	0,55	8,15
	E_{dl}	3,15	0,55	3,53

En résumé, comme pour la silice vierge, la bande à 3,15 eV, plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour interpréter la bande à 3,15 eV : présence d'alumine [98,99,100], de clusters de silicium [101,102], d'ions O_2^- [103], ou encore de germanium [104]. Encore une

fois, il est d'usage d'attribuer la bande à 2,63 eV aux ODC(II) [105]. La bande à 2,25 eV est encore non attribuée et sa présence est notable dans les trois sites étudiés tout comme la bande à 2,10 eV. Comme précédemment, nous assignerons la bande à 1,9 eV aux NBOHC [105].

La Figure 103 présente les cartographies de luminescence pour trois des émissions enregistrées, obtenues pour le dommage laser. La zone analysée est de 90 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ avec un pas de 4 μm . Celle-ci vont permettre de visualiser la répartition moyenne des défauts dans le dommage et à l'extérieur de celui-ci, en s'affranchissant en moyenne des effets de relief.

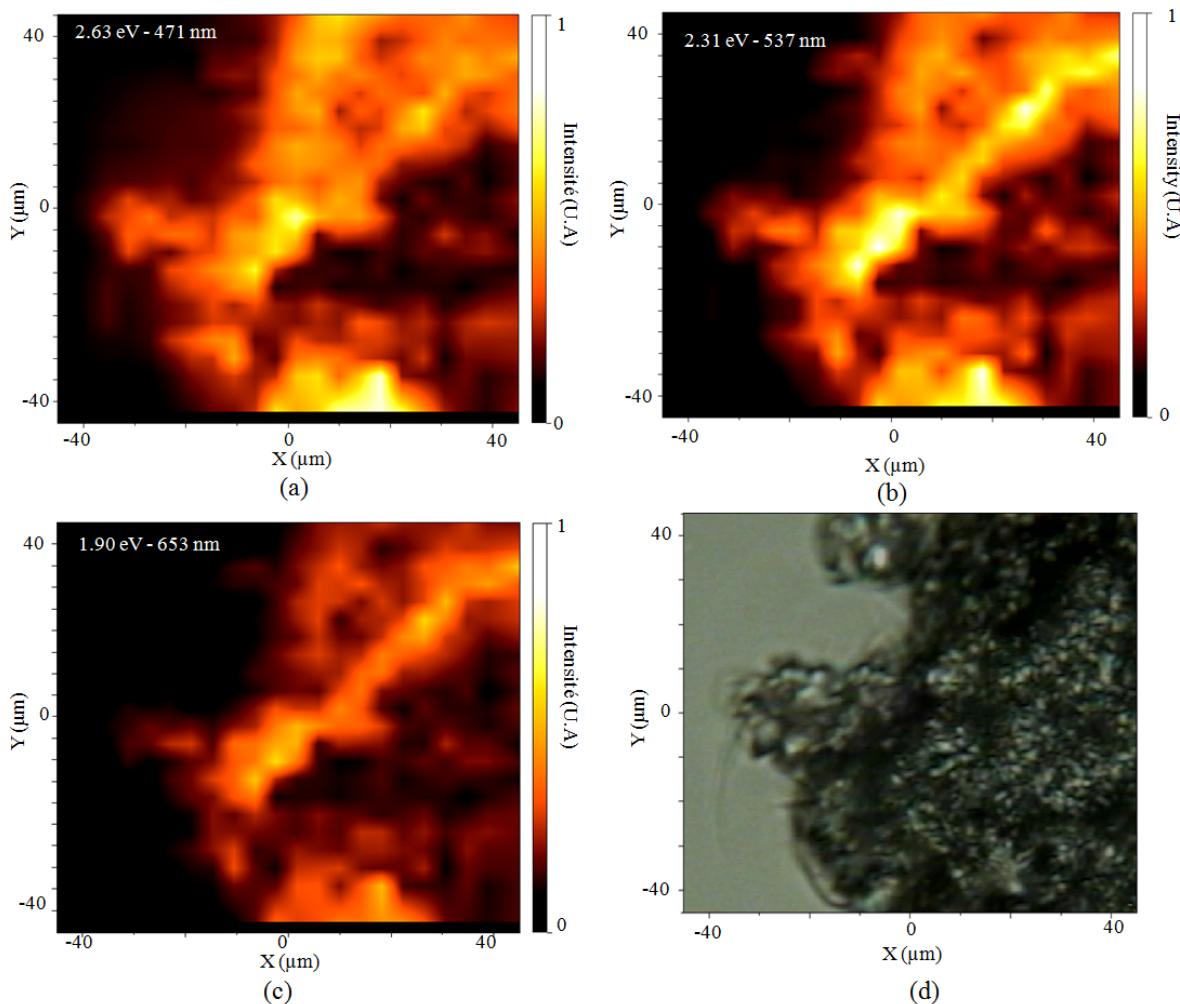


Figure 103 : Cartographies de photoluminescence obtenues sur le dommage laser sous excitation à 3,82 eV (325 nm) : (a) cartographie pour l'émission à 2,25 eV, (b) cartographie pour l'émission à 2,75 eV, (c) cartographie pour l'émission à 1,89 eV, (d) image de microscopie en transmission pour l'indentation.

On peut voir que le défaut à 1,89 eV est localisé dans le dommage laser contrairement au défaut à 2,25 eV qui est localisé à l'intérieur et sur les bords du dommage, et au défaut à 2,75 eV qui est présent jusqu'à plus de 20 μm du bord du dommage.

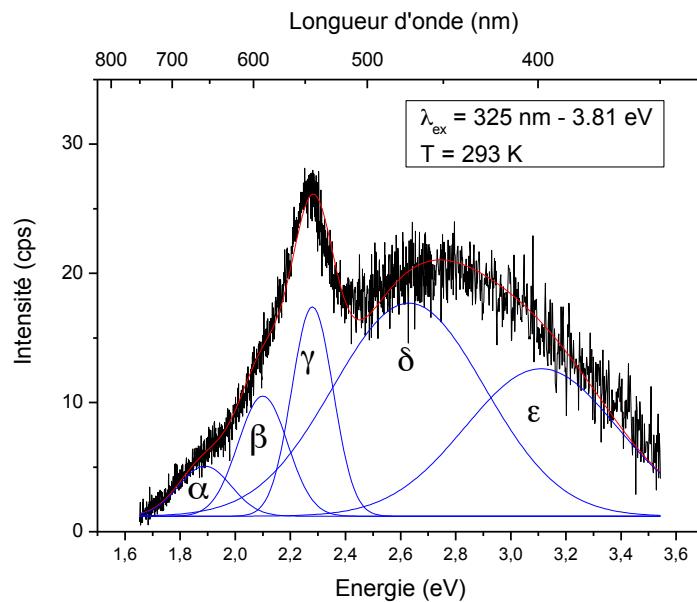
IV. Discussion

A travers les trois études précédentes et compte tenu du choix assumé d'effectuer toutes les décompositions de chaque série avec des largeurs de bandes identiques, on peut voir certaines différences entre les spectres obtenus sur la silice vierge, les indentations et les dommages laser. Si la silice vierge émet sous la forme d'une large bande multi composantes, identique quelque soit la zone d'analyse, des répartitions spectrales variables ont été enregistrées sur les zones indentées ou ayant subi des dommages laser. Le Tableau 7 récapitule l'ensemble des bandes présentes dans chaque échantillon ainsi que la largeur spectrale de chaque bande.

Tableau 7 : Récapitulatif des bandes présentes dans les différents échantillons et de leur largeur.

	Silice Vierge Position ; Largeur à mi- hauteur	Indentations Position ; Largeur à mi- hauteur	Dommages laser Position ; Largeur à mi- hauteur
Bande α	1,90 eV ; 0,15 eV	1,89-1,92 eV ; 0,15 eV	1,90 eV ; 0,15 eV
Bande β	2,10 eV ; 0,20 eV	2,10 eV ; 0,15 eV	2,10 eV ; 0,18 eV
Bande γ	2,25 eV ; 0,25 eV	2,26-2,27 eV ; 0,15 eV	2,31 eV ; 0,27 eV
Bande δ	2,63 eV ; 0,56 eV	2,70-2,76 eV ; 0,70 eV	2,63 eV ; 0,50 eV
Bande ϵ	3,22 eV ; 0,55 eV	-	3,15 eV ; 0,55 eV

Le tableau ci-dessus souligne l'absence de la bande à 3,10 eV dans les indentations. Lors des premières expériences sur les indentations, nous avions utilisé une fenêtre spectrale trop réduite qui n'a pas permis de mesurer correctement cette bande. Lorsque l'on a élargi la fenêtre spectrale d'analyse, on a pu voir que cette bande est bien présente dans les indentations comme le montre la Figure 104.



La bande autour de 2,65 eV est attribuée au défaut ODC(II) par un grand nombre d'auteurs [105], mais il convient de préciser que la position énergétique de cette émission du ODC(II), telle qu'on la trouve dans la littérature, se situe plutôt vers 2,7-2,8 eV. On peut remarquer que dans tous les échantillons traités, cette bande est toujours à peu près au même niveau d'intensité que la bande à 3,1 eV. C'est aussi la bande la plus large, avec celle à 3,1 eV, ce qui indique probablement la présence d'une très grande variété de géométries locales des défauts associés. Le temps d'émission généralement mesuré pour cette bande est très long, de l'ordre de 10 ms [105]. Elle est donc habituellement attribuée à une transition du premier état triplet vers l'état singulet fondamental ($T_1 \rightarrow S_0$). On peut donc concevoir qu'une excitation à 3,5 eV permet la transition inverse ($S_0 \rightarrow T_1$), un maximum de la bande d'excitation pour cette émission à 2,65 eV étant signalé par Skuja à 3,15 eV pour cette transition [105]. La force d'oscillateur associée est naturellement très faible puisqu'il s'agit d'une transition interdite de spin. Pour le moment, aucun calcul ne confirme cette absorption autour de 3,15 eV pourtant observée expérimentalement. Skuja propose un schéma énergétique qui permet de rendre compte des spectres d'émission de ce défaut ODC(II) [105]. Cet auteur montre également que les défauts ODC(II) sont formés lors d'un recuit à partir de centres E' initialement formés dans des dommages créés en surface du matériau [105]. On peut donc penser que les défauts ODC(II) sont le résultat d'un vieillissement des centres E'. De plus, cet effet est observé en surface ce qui peut nous questionner sur la participation éventuelle de O_2 à ce mécanisme.

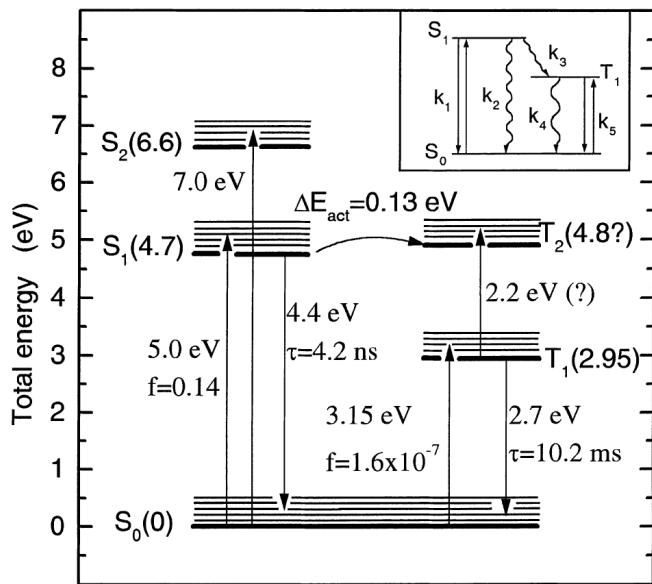


Figure 105 : Bandes d'absorption et bandes d'émission des défauts ODC(II). La figure présente l'état fondamental S_0 et les états excités S_1 , S_2 , T_1 et T_2 . Les estimations des termes d'énergie purement électroniques (zéro phonon) sont données entre parenthèses. À côté des flèches, sont indiqués le maximum d'énergie pour les bandes d'absorption et d'émission, les temps de décroissance de la radiation τ et les forces d'oscillateur f . ΔE est l'énergie d'activation thermique qu'il faut pour obtenir la conversion du singulet vers le triplet [105].

La bande à 3,1 eV largement présente dans les deux types de défauts sauf dans les fractures sous la surface de l'indentation, n'est pas attribuée de façon claire dans la littérature et peut avoir plusieurs origines. La première origine proposée est la présence d'un défaut de type ODC(II) autour d'un atome de germanium voire d'étain dans des verres de silice dopés par ces éléments, ce qui entraînerait une luminescence autour de 3,1 eV plutôt que 2,7 eV pour une énergie d'excitation également plus élevée autour de 3,7 eV [8,112]. Ces mêmes auteurs montrent d'ailleurs une corrélation entre l'énergie de couplage spin-orbite des électrons de valence p des atomes de silicium et de germanium et les temps de déclin mesurés pour cette émission mettant en jeu dans les deux cas une transition $T_1 \rightarrow S_0$ ($\tau \sim 10,2$ ms pour l'émission à 2,7 eV attribuée à Si-ODC(II) et $\tau \sim 110\mu\text{s}$ pour l'émission à 3,1 eV attribuée à Ge-ODC(II), atome de germanium dicoordiné avec deux oxygènes voisins). Cependant l'implication du germanium n'est pas claire d'après la publication de Meinardi *et al.* [113]. En effet, les auteurs comparent les spectres de luminescence obtenus pour des échantillons avec et sans germanium et montrent une faible différence entre les deux spectres avec dans les deux cas la

[112] L. N. Skuja, A. N. Trukhin and A. E. Plaudis, "Luminescence in germanium-doped glassy SiO_2 " *Phys. Status Solidi A* **84** (1984) K153

[113] F. Meinardi and A. Paleari, "Native and radiation-induced photoluminescent defects in SiO_2 : Role of impurities", *Phys. Rev. B* **58** (1998) 3511

présence de la bande à 3,1 eV de façon proéminente. Par ailleurs, les contrôles effectués par le CEA montrent que les impuretés (Al, Sn, Pb ou Ge) sont présentes dans les surfaces analysées mais en très faible quantité (Al, Sn < 1 ng, Pb < 5 ng). Enfin, le fait que l'intensité de cette bande augmente, comme celle des autres bandes, dans les différents dommages (indentations et dommages laser) par rapport à la silice vierge montre bien qu'elle est liée à la présence de défauts qui sont créés au moment des endommagements. Skuja lui-même [8] cite les travaux de Bagratashvili *et al.* [114] qui ont émis l'hypothèse que cette bande d'émission observée à la surface de différentes silices pouvait être la signature de la transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ des défauts Si-ODC(II) de surface. Des modifications de géométrie locale résultant de la position en surface du défaut auraient conduit à un décalage des niveaux d'énergie par rapport au défaut Si-ODC(II) de bulk, et donc une énergie maximum d'excitation décalée à 3,7 eV pour une émission maximum à 3,1 eV. Par ailleurs, ce décalage pourrait expliquer la différence des durées de vie entre la bande d'émission à 2,7 eV et celle à 3,1 eV.

Sans remettre en question la signature des défauts ODC(II) de surface, il nous paraît que cette dernière interprétation permet difficilement d'expliquer le pourquoi de deux géométries vraiment distinctes signées par deux bandes d'émission bien distinctes. On peut donc se poser la question de l'influence de l'air ambiant, et notamment du dioxygène sur la géométrie du défaut ODC(II) en surface du matériau. Or, en surface de la silice, des molécules O_2 pourraient effectivement se stabiliser auprès de défauts ODC(II), grâce à la formation de liaisons de type donneur-accepteur, qui ont été évoquées dans la littérature [115] pour donner une molécule de dioxygène piégée dans un défaut ODC(II) qu'on pourrait noter (ODC(II)- O_2). On trouve des exemples de ce type de liaison formée par O_2 adsorbé sur SnO_2 selon un pont $Sn \cdots O-O$ avec transfert d'un électron de Sn^{2+} vers O_2 , ce qui forme O_2^- , appelé pont superoxyde. On connaît aussi également les mécanismes de transport de O_2 sur les ions ferreux de l'hémoglobine avec fixation de O_2 sur Fe^{2+} et transfert d'un électron depuis l'ion ferreux sur O_2 et modification sensible de la géométrie du site du fer. A la surface de la silice, le silynène de ODC(II) peut réagir comme le carbéne dans l'état singule, tout d'abord en tant qu'accepteur, puis en tant que donneur [116]. Ainsi le doublet donneur du silynène peut être délocalisé vers l'orbitale π^* acceptrice de O_2 , alors que l'orbitale π de O_2 est donneuse vis-à-

[114] V.N. Bagratashvili, S.I. Tsypina, V.A. Radtsig, A.O. Rybaltovskii, P.V. Chervov, S.S. Alimpiev, Y.A. Simanovskii, "Inhomogeneous nature of UV absorption bands of bulk and surface oxygen-deficient centers in silica glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* **180** (1995) 221

[115] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, "Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica", *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9959

[116] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, "Chimie Organique; 1: Structure des molécules", Ediscience/ McGraw-Hill (1976)

vis de l'orbitale de valence vide du silynène, pour former un complexe modifiant ainsi la géométrie locale autour de l'atome de silicium.

Concernant la bande à 1,9 eV, tous les auteurs s'accordent pour l'attribuer aux NBOHC [105,110]. Il faut souligner que cette bande est pratiquement l'unique élément de spectroscopie sur la silice pour lequel l'accord entre l'expérience et son interprétation, par les modèles *ab initio*, est quasiment parfait. Comme il a été montré au chapitre II, les codes de calcul *ab initio* permettent de restituer la spectroscopie de cette bande avec une excellente précision, ce en utilisant la méthode TD-DFT, ainsi que les plus récentes bases de fonctions servant à construire les fonctions d'onde. Notamment, pour la molécule modèle SiO_4H_3 , l'énergie d'excitation directe obtenue par l'approximation de Frank-Condon est de 2,04-2,1 eV, et en optimisant la géométrie de l'état excité, on obtient une énergie d'émission de 1,85-1,95 eV. Cette bande semble varier en intensité indépendamment de toutes les autres dans les différentes observations des indentations et des dommages laser. Elle a une intensité importante dans les dommages laser alors qu'elle est faible dans les indentations et la silice vierge. On peut noter dans l'article de Kalceff [100] que cette bande est présente en même temps que la bande large à 2,6 eV dans la silice irradiée par un faisceau d'électrons de 30 keV. C'est aussi le cas dans l'article de Nishikawa [107] après irradiation aux rayons γ d'une silice déficiente en oxygène. Par contre, elle paraît d'intensité assez faible lorsqu'elle est observée pour une longueur d'onde d'excitation similaire dans la silice dopée O_2 puis endommagée sous rayons γ . Dans cette étude, on voit que cette bande est d'intensité relativement modérée auprès d'une bande fine à 2,25 eV lorsqu'on l'observe au niveau d'une indentation, alors qu'elle a une intensité très marquée auprès d'une bande large à 2,25 eV lorsqu'on la mesure dans le dommage laser. Ce dernier point est relativement étonnant si l'on tient compte du fait que la silice apparaît globalement réduite dans le dommage laser (SiO_x , avec $x < 2$) lorsqu'elle est observée par XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) [117]. Cependant en XPS cette réduction n'est observée qu'en extrême surface ; qu'en est-il en dessous puisque la profondeur sondée dans notre expérience de micro-luminescence est beaucoup plus importante (plusieurs micromètres). Par ailleurs, le matériau est altéré de façon beaucoup plus drastique au cours de l'endommagement laser : atomisation, fusion,

[117] 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", *App. Opt.* **48** N°12 (2009) 2228

compaction... Il est donc difficile d'interpréter la signature importante des défauts NBOHC dans le dommage laser.

Terminons par les bandes à 2,25-2,31 et 2,1 eV. Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que dans les différents sites analysés, ces deux bandes ont leurs intensités qui évoluent de façon inverse aux bandes à 2,6 et 3,1 eV. Il est intéressant de noter que quasiment ces deux seules bandes apparaissent loin de l'indentation (Site $E_{ind,1}$). En ce qui concerne la bande γ , on l'observe bien en surface du dommage laser, où l'on est certain que le matériau est déficient en oxygène (liaisons rompues puis éjection de O_2 ou de O_2^-), ce qui favorise la formation de clusters de silicium ou de SiO_x . Ces derniers peuvent donc contenir de nombreux centres E_δ' dont la signature luminescente autour de 2,3 eV est observée par de nombreux auteurs dans des silices sous-stoechiométriques [111]. Il est intéressant de noter que les études XPS [117] ont démonté l'existence de Si réduit à l'état Si^{3+} et Si^0 dans le dommage laser ; or si l'on considère un défaut E_δ' parfait (Figure 106) on voit que les nombres d'oxydation des atomes périphériques du défaut sont proches de 3 alors que celui de l'atome de Si central est proche de 0.

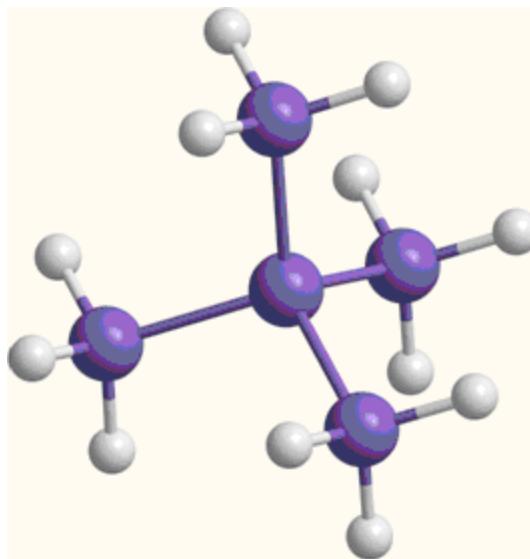


Figure 106 : Schéma représentant le défaut E_δ' .

Les calculs portant sur l'ion moléculaire $Si_5H_{12}^+$ (chapitre II) suggèrent l'existence d'une transition possible dans le domaine 2,25-2,38 eV qui pourrait expliquer une émission du défaut dans ce domaine d'énergie, sans toutefois démontrer l'existence d'une excitation possible autour de 3,5 eV.

Par contre la fracture mécanique n'a pas eu pour effet la réduction de la silice initialement parfaitement stoechiométrique (voir la modélisation du chapitre II). Or, nous observons là

aussi une bande à 2,25 eV beaucoup plus fine que dans le dommage laser. On peut noter l'article traitant de la silice élaborée en présence d'un excès de dioxygène puis irradiée aux rayons γ montre l'existence de cette bande fine, que les auteurs corrèlent à l'existence de défauts paramagnétiques de type peroxy ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$) [118]. La finesse de cette bande dans l'indentation resterait donc à corrélérer à la conservation de la stoechiométrie en oxygène du matériau. L'implication de défauts de type dioxasilirane n'est peut-être pas à écarter compte tenu des résultats du calcul du chapitre II montrant l'existence d'une excitation possible à 3,35 eV, et les calculs des articles [119,120] prédisant une émission entre 2,05 et 2,3 eV. Par ailleurs, Sakurai [111] a comparé, pour une même excitation à 3,5 eV, les durées de vie correspondant à cette émission selon qu'elle est étroite ou plus large. La durée de vie pour la bande étroite, en milieu suroxydé, est de l'ordre de 800 ns, alors qu'elle est de 25-30 ns lorsque la bande est large en milieu sous stoechiométrique.

Un article évoque la possibilité que la bande à 2,1 eV soit due à des NBOHC de surface [110]. Or les ratios de l'intensité de la bande à 2,1 eV sur celle de la bande à 1,9 eV semblent totalement erratiques d'un endroit à un autre de la silice vierge, indentée ou endommagée laser. On peut noter également que seul l'article traitant de la silice suroxydée irradiée par rayons γ démontre l'existence de cette bande [121]. On peut alors se poser la question de savoir si celle-ci est passée inaperçue dans les spectres publiés pour différents types de silice sous-stoechiométriques et endommagées selon différents modes opératoires (irradiée par des faisceaux d'électrons, déficiente en oxygène et irradiée par des rayons γ ...). Jusqu'à présent, cette bande n'a en tout cas pas été interprétée dans la littérature. Compte tenu de la bibliographie et des calculs présentés dans le chapitre II, quelques hypothèses peuvent être avancées. Tout d'abord on rappelle, comme le montre la Figure 106, que le défaut E' porte globalement une charge + et a été obtenu par éjection d'atomes d'oxygène, probablement sous forme de O_2 et d'un ion O_2^- qui viendrait neutraliser électriquement le défaut. Certains auteurs ont en effet évoqué un rôle possible de l'ion interstitiel O_2^- dans les cristaux ioniques [103,104]. La silice amorphe étant de caractère iono-covalent, il n'est pas exclu d'y rencontrer des mécanismes équivalents de « capture » des ions O_2^- . Relativement à cette approche, les

[118] Y. Sakurai, “Photoluminescence band near 2.2 eV in γ -irradiated oxygen-deficient silica glass”, *J. Non-Cryst. Sol.* **342** (2004) 54

[119] J.L. Gole, F.P. Dudel, D. Grantier, D.A. Dixon, “Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter”, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 2137

[120] A.M. Mebel, A.S. Zyubin, M. Hayashi, S.H. Lin, “Chapter 4 *Ab Initio* Calculations of Electronic Transitions and Photoabsorption and Photoluminescence Spectra of Silica and Germania Nanoparticles”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 67

[121] Y. Sakurai, “Photoluminescence band near 2.2 eV in γ -irradiated oxygen-deficient silica glass”, *J. Non-Cryst. Sol.* **342** (2004) 54

résultats des travaux de Rolfe *et al.* [122] dont l'objet des études est l'ion O_2^- piégé dans des réseaux de cristaux d'alcalino-halogénures ont été mentionnés dans le chapitre II. Ces auteurs ont observés une émission centrée autour de 2,2 eV, et les calculs effectués par différents auteurs convergent pour montrer l'existence d'une excitation possible dans le domaine 3,2-3,8 eV. Cet ion interstitiel pourrait donc être le défaut émetteur à 2,1 eV dans les dommages laser, associé au défaut E' . En ce qui concerne l'indentation, en l'absence d'une attribution sûre du défaut émetteur à 2,25 eV, on ne peut ignorer une possible émission de défauts de type silanone, compte tenu des observations en photoluminescence publiées sur des molécules oxyhydrides avec un groupement silanone [119,123].

Une dernière hypothèse concernant la bande autour de 2,25-2,3 eV peut enfin être envisagée. Il s'agit des défauts STE qui ne sont normalement luminescents que jusqu'à 150 K, bien que les auteurs pensent les avoir observés à plus haute température [108]. Des mesures de luminescence en faisant varier la température seront réalisées pour valider ou invalider cette hypothèse.

[122] J. Rolfe, "Low-Temperature Emission Spectrum of O_2^- in Alkali Halides", *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1664
[123] J.L. Gole, D.A. Dixon, "Potential role of silanones in the photoluminescence-excitation, visible-photoluminescence-emission, and infrared spectra of porous silicon", *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12002

Bibliographie

[98] K. Ramseyer, J. Mullis, “Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of α -quartz”, *Am. Min.* **75** (1990) 791

[99] M.A. Stevens-Kalceff, J. Wong, “Distribution of defects induced in fused silica by ultraviolet laser pulses before and after treatment with a CO₂ laser”, *J. App. Phys.* **97** (2005) 113519

[100] M.A. Stevens Kalceff, “Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide”, *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674

[101] X. Yang, X.L. Wu, S.H.Li, H. Li, P.K. Chu, G.G. Siu, “Origin of the 370 nm luminescence in Si oxide nanostructures”, *App. Phys. Lett.* **86** (2005) 201906

[102] Z. Shen, C. Wu, Q. Lu, X. Zhang, X.-J. Wu, “Luminescence in Si/SiO₂/Si structure formed by oxygen implantation”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, N°12 (2007) 4272

[103] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, “Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band”, *Phys. Rev. B*, **35**, N°17 (1987) 9407

[104] L.N. Skuja, A.N. Trukhin, “Comment on “Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band”, *Phys. Rev. B*, **39**, N°6 (1989) 3909

[105] L. Skuja “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

[106] M. R. Kozlowski, C. L. Battersby, S.G. Demos, “Luminescence investigation of SiO₂ surfaces damaged by 0.35 mm laser illumination”, In *Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE* **3902** (2000)

[107] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, Y. Ohki., “Visible photoluminescence from Si clusters in γ -irradiated amorphous SiO₂”, *J. Appl. Phys.* **80** N°6 (1996) 3513

[108] A.N. Trukhin, K.M. Golant, “Absorption and luminescence in amorphous silica synthesized by low-pressure plasmachemical technology”, *J. Non-Cryst. Sol.* **353** (2007) 530

[109] R. Carrius, R. Fisher, E. Holzenkämpfer, J. Stuke, “Photoluminescence in the amorphous system SiO_x”, *J. of Appl. Phys.* **52**, N°6 (1981) 4241

[110] L. Skuja “Section 2. Point defects in silica glass: luminescence and optical absorption. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO₂”, *J. Non-Cryst. Sol.* **179** (1994) 51

[111] Y. Sakurai, K. Nagasawa, “Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass”, *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377

[112] L. N. Skuja, A. N. Trukhin and A. E. Plaudis, “Luminescence in germanium-doped glassy SiO_2 ” *Phys. Status Solidi A* **84** (1984) K153

[113] F. Meinardi and A. Paleari, “Native and radiation-induced photoluminescent defects in SiO_2 : Role of impurities”, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 3511

[114] V.N. Bagratashvili, S.I. Tsypina, V.A. Radtsig, A.O. Rybaltovskii, P.V. Chervov, S.S. Alimpiev, Y.A. Simanovskii, “Inhomogeneous nature of UV absorption bands of bulk and surface oxygen-deficient centers in silica glasses”, *J. Non-Cryst. Sol.* **180** (1995) 221

[115] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, “Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica”, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9959

[116] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, “Chimie Organique; 1: Structure des molécules”, Ediscience/ McGraw-Hill (1976)

[117] 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”, *App. Opt.* **48** N°12 (2009) 2228

[118] Y. Sakurai, “Photoluminescence band near 2.2 eV in γ -irradiated oxygen-deficient silica glass”, *J. Non-Cryst. Sol.* **342** (2004) 54

[119] J.L. Gole, F.P. Dudel, D. Grantier, D.A. Dixon, “Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter”, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 2137

[120] A.M. Mebel, A.S. Zyubin, M. Hayashi, S.H. Lin, “Chapter 4 *Ab Initio* Calculations of Electronic Transitions and Photoabsorption and Photoluminescence Spectra of Silica and Germania Nanoparticles”, *Thin film and Nanostructures*, **34** (2007) 67

[121] Y. Sakurai, “Photoluminescence band near 2.2 eV in γ -irradiated oxygen-deficient silica glass”, *J. Non-Cryst. Sol.* **342** (2004) 54

[122] J. Rolfe, “Low-Temperature Emission Spectrum of O_2^- in Alkali Halides”, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1664

[123] J.L. Gole, D.A. Dixon, “Potential role of silanones in the photoluminescence-excitation, visible-photoluminescence-emission, and infrared spectra of porous silicon”, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12002

Dans ce chapitre, nous avons pu détecter une luminescence sur différents types d'échantillons (silice vierge, indentations et dommages laser). Les spectres obtenus sont différents pour chaque échantillon analysé. Mais la décomposition de ces spectres montre la présence des cinq mêmes bandes de luminescence centrées sur 1,9, 2,1, 2,3, 2,65 et 3,1 eV. Deux de ces bandes sont attribuées de façon certaines par l'ensemble des auteurs : la bande à 1,9 eV qui correspond au défaut NBOHC et la bande à 2,65 eV au défaut ODC. Concernant les trois autres bandes, ces dernières sont toujours sujettes à discussion. La bande à 3,1 eV semble être corrélée avec la bande à 2,65 eV et pourrait être attribuée à un défaut de type ODC lié à une impureté (Ge, Sn, Pb ou Al...). La deuxième hypothèse envisagée est celle de la présence d'ions O_2^- prisonniers dans la structure de la silice. Plusieurs hypothèses ont été formulées concernant la bande à 2,3 eV. De la discussion précédente, il s'avère que trois types de défauts sont susceptibles d'expliquer cette bande. Il pourrait s'agir de défauts de type centre E' , de peroxydes venant de l'évolution des défauts NBOHC et des centres E' , ou encore des STE. La bande à 2,1 eV étant corrélée à la bande à 2,3 eV, il semblerait que celle-ci puisse être un centre E_δ' .

Dans le prochain chapitre, de nouvelles expériences seront présentées afin de valider ou non certaines hypothèses formulées dans ce chapitre. Il s'agira d'étudier l'effet de la température sur la luminescence des défauts présents. L'étude du vieillissement des échantillons sera abordée ainsi que d'autres expériences.

Chapitre V : Etude de l'influence de différents facteurs externes sur la luminescence

Ce chapitre abordera, tout d'abord, les résultats de luminescence obtenus en fonction de la température sur les trois types d'échantillon. L'étude de la luminescence de pièces ayant subi un acidage sera également faite. Il s'agit de déterminer quel défaut peut être responsable de l'endommagement laser puisqu'il a été montré que les pièces acidées présentent une densité de dommage par cm^2 plus faible pour une même fluence de tir que les pièces non acidées. Enfin les effets du vieillissement des échantillons ainsi que son comportement sous irradiation seront étudiés.

Comme dans le chapitre précédent, les dénominations suivantes seront utilisées, pour désigner les différents sites étudiés :

- *Pour les indentations :*
 - *A l'intérieur : $I_{ind\ 1}$, $I_{ind\ 2}$, $I_{ind\ 3}$...*
 - *A la limite : $L_{ind\ 1}$, $L_{ind\ 2}$, $L_{ind\ 3}$...*
 - *A l'extérieur : $E_{ind\ 1}$, $E_{ind\ 2}$, $E_{ind\ 3}$...*
- *Pour les dommages laser :*
 - *A l'intérieur : $I_{dl\ 1}$, $I_{dl\ 2}$, $I_{dl\ 3}$...*
 - *A la limite : $L_{dl\ 1}$, $L_{dl\ 2}$, $L_{dl\ 3}$...*
 - *A l'extérieur : $E_{dl\ 1}$, $E_{dl\ 2}$, $E_{dl\ 3}$...*

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS EXTERNES SUR LA LUMINESCENCE.....	170
I. ETUDE DE LA LUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	172
<i>I.1. Silice vierge.....</i>	173
<i>I.2. Indentations</i>	175
<i>I.3. Dommages laser</i>	180
<i>I.4. Analyse des résultats.....</i>	184
II. ETUDE DE LA LUMINESCENCE SUR DES PIECES ACIDEES.....	187
<i>II.1. Silice vierge</i>	188
<i>II.2. Indentations</i>	191
<i>II.3. Analyse des résultats</i>	197
III. ETUDES COMPLEMENTAIRES DES DEFAUTS	198
<i>III.1. Influence de la durée d'irradiation sous excitation à 325 nm</i>	198
<i>III.2. Vieillissement des échantillons</i>	208
<i>III.3. Mesures de durée de vie.....</i>	217
BIBLIOGRAPHIE	227

I. Etude de la luminescence en fonction de la température

L'extinction thermique de la luminescence correspond à la diminution de son intensité lorsque la température augmente. Généralement, un accroissement de la température résulte en une décroissance du rendement quantique de la luminescence et de sa durée de vie, parce que les processus non-radiatifs liés à l'agitation thermique (vibrations du réseau dont l'amplitude est directement reliée à la population de phonons) sont plus efficaces pour les hautes températures. Les états excités se désexcitent par ces transitions non radiatives vers des états de plus basse énergie. L'extinction de la luminescence peut être quasiment complète même à température ambiante. Inversement, en abaissant la température jusqu'à des niveaux cryogéniques, l'accroissement de l'intensité de la luminescence peut être d'un facteur supérieur à 10^3 , comme il a été observé pour les STE [124].

Les études en température montrent, dans la littérature, des effets divers sur l'évolution des bandes de luminescence associées aux défauts de la silice vitreuse qui nous intéresse. Les bandes centrées autour de 1,90 et 2,25 eV devraient voir leur intensité lumineuse augmenter lors de la diminution de la température [125,126], si la longueur d'onde est de 260 nm. Concernant la bande autour de 2,7 eV, son évolution dépend à priori de la longueur d'onde d'excitation. En effet, pour certaines longueurs d'onde UV (241, 256 et 266 nm) l'intensité de cette bande augmente quand la température augmente tandis que pour d'autres (355 nm), l'intensité diminue lors de l'augmentation de la température [127]. En revanche, pour une excitation dans l'UV à 248 nm, la bande à 3,10 eV devrait voir son intensité diminuer lorsque la température diminue [128].

Dans cette étude, il s'agit d'analyser la luminescence à basse température afin de répondre à l'hypothèse suivante : la bande à 2,25 eV peut-elle être attribuée à la présence de défauts STE.

[124] C. Itoh, T. Suzuki, N. Itoh, "Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO_2 ", *Phys. Rev. B* **41** N°6 (1990) 3794

[125] L. Vaccaro, M. Cannas, R. Boscaino, "Phonon coupling of non-bridging oxygen hole center with the silica environment: Temperature dependence of the 1.9 eV emission spectra", *J. of Lumin.* **128** (2008) 1132

[126] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass", *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377

[127] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Excitation energy dependence of the photoluminescence band at 2.7 and 4.3 eV in silica glass at low temperature", *J. Non-Cryst. Sol.* **290** (2001) 189

[128] M. Leone, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, "Low temperature photoluminescence spectroscopy relationship between 3.1 and 4.2 eV bands in vitreous silica", *J. Non-Cryst. Sol.* **216** (1997) 105

En effet, ces défauts sont connus pour présenter une luminescence autour de cette énergie mais avec une forte extinction thermique. Certains auteurs ont montré que ce défaut, particulièrement détectable à 150 K, pouvait être encore observé dans certains cas à température ambiante [129,130]. Comme dans le paragraphe précédent, l'étude portera sur des échantillons de silice vierge, des indentations et des dommages laser. Les résultats obtenus seront d'abord présentés, puis nous les comparerons avec les résultats de la littérature et enfin nous ferons une analyse de nos résultats.

I.1. Silice vierge

Le détail de cette expérience est donné dans le chapitre II au paragraphe II.3. L'échantillon est refroidi à 93 K (température de l'azote liquide) avant d'être réchauffé jusqu'à 293 K. Les mesures ont été effectuées tous les 20 K (rampe de montée avant chaque palier de 1 K/min). Avant de faire la mesure, 5 minutes d'attente sont nécessaires pour la stabilisation de la température. Notons qu'il est difficile d'analyser la même position en chaque point de mesure du fait de la dilatation thermique de l'échantillon. Les températures données dans ce paragraphe sont celles affichées sur la sonde du porte-échantillon.

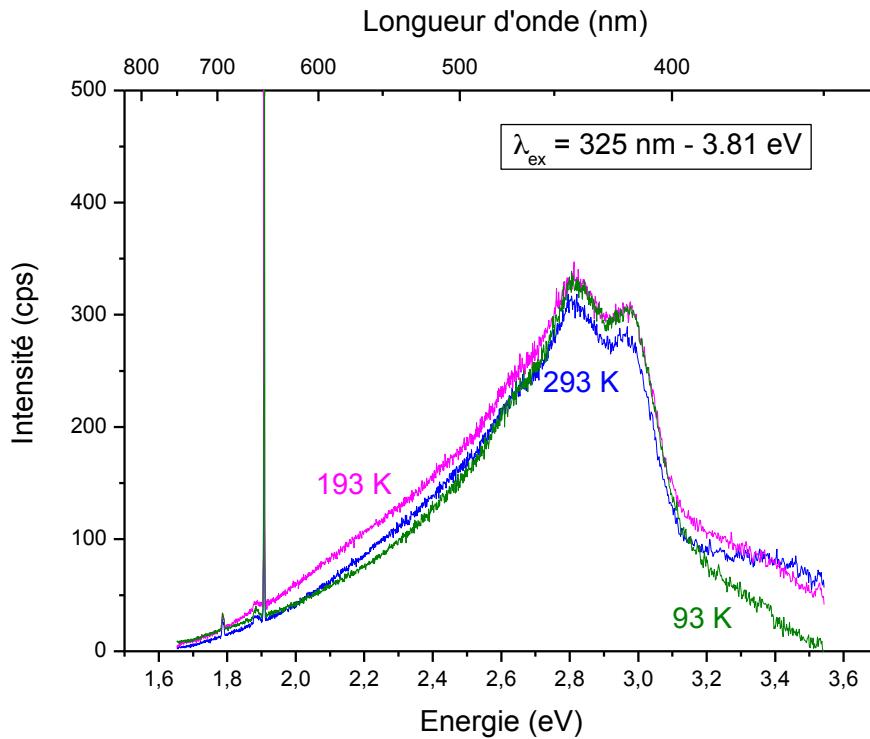
Les conditions d'acquisition des spectres sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm,
- Emission entre 1,65 eV (750 nm) – 3,55 eV (350 nm),
- Puissance du laser : 10 mW (pas de filtre) ce qui correspond à une intensité du laser d'environ $7,9 \cdot 10^4$ W/cm²
- Objectif Cassegrain 25x,
- Ouverture du diaphragme : 300 µm.
- Durée d'acquisition : 15 s par spectre et 2 accumulations

[129] M.A. Stevens Kalceff, “Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide”, *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674

[130] A.N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H.-J. Fitting, I.A. Tale, “Silicon dioxide thin film luminescence in comparison with bulk silica”; *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998) 114

Trois des spectres de luminescence obtenus sont montrés sur la Figure 107.



Les spectres obtenus présentent plusieurs contributions : deux bandes étroites ainsi qu'une ou plusieurs composantes larges. Cependant, les spectres de la Figure 107 ne ressemblent en rien au spectre de la silice vierge montré sur la Figure 108. Il s'avère que dans ce cas, nous sommes en présence d'un artefact de mesure et que les spectres obtenus ne sont donc pas exploitables. Malgré les faibles taux de réjection des réseaux et en raison de la faible absorption du matériau, une partie du flux de la source est détectée par la CCD.

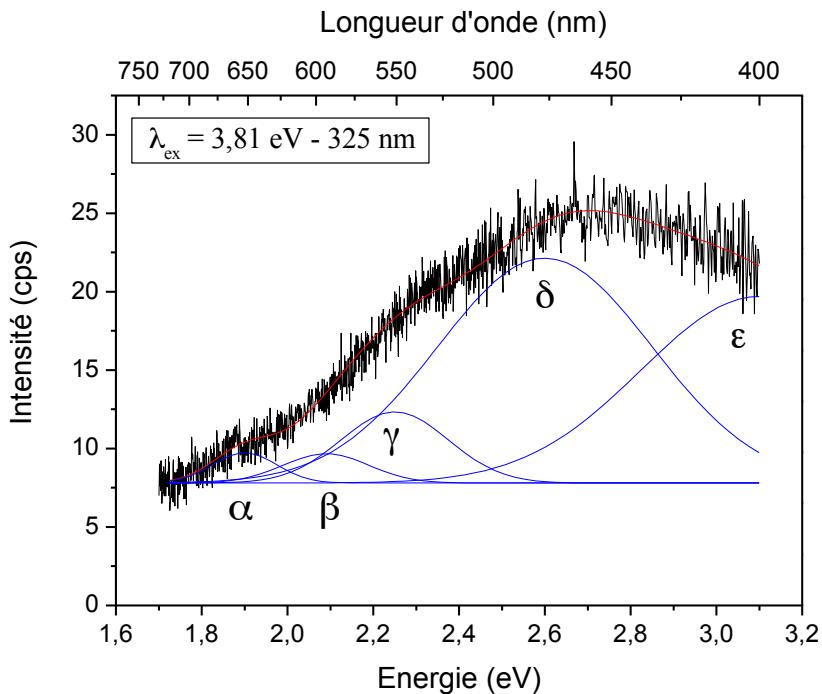


Figure 108 : Spectre de photoluminescence obtenu pour la silice vierge sous excitation à 3,81 eV (325 nm).
En noir : données expérimentales ; En rouge : décomposition du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

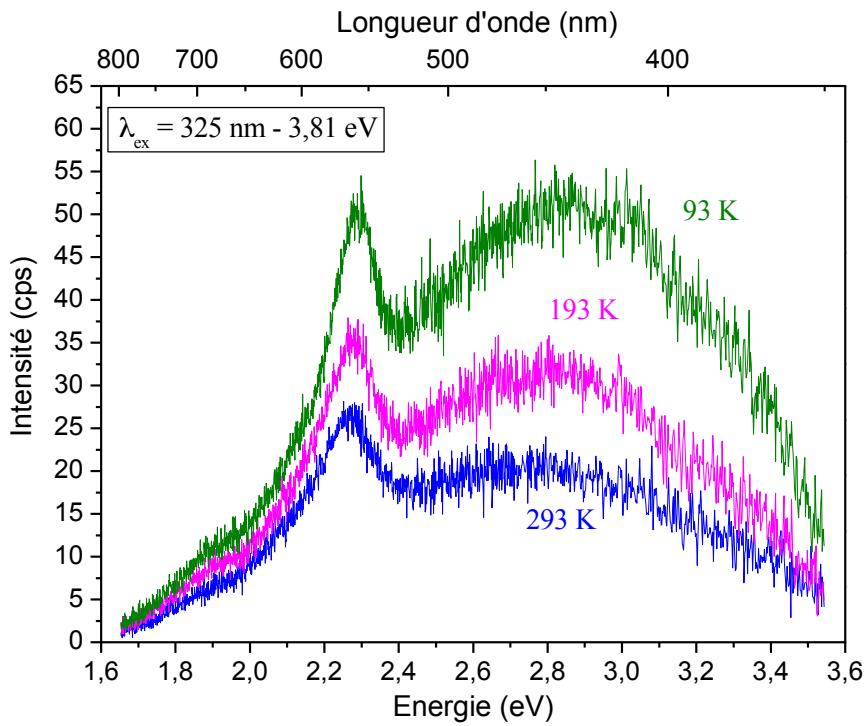
I.2. Indentations

Le protocole utilisé est le même que celui utilisé pour la silice vierge au paragraphe précédent. Par rapport à la Figure 3 du Chapitre III, le site analysé se situe à l'intérieur de l'indentation (site I_{ind}).

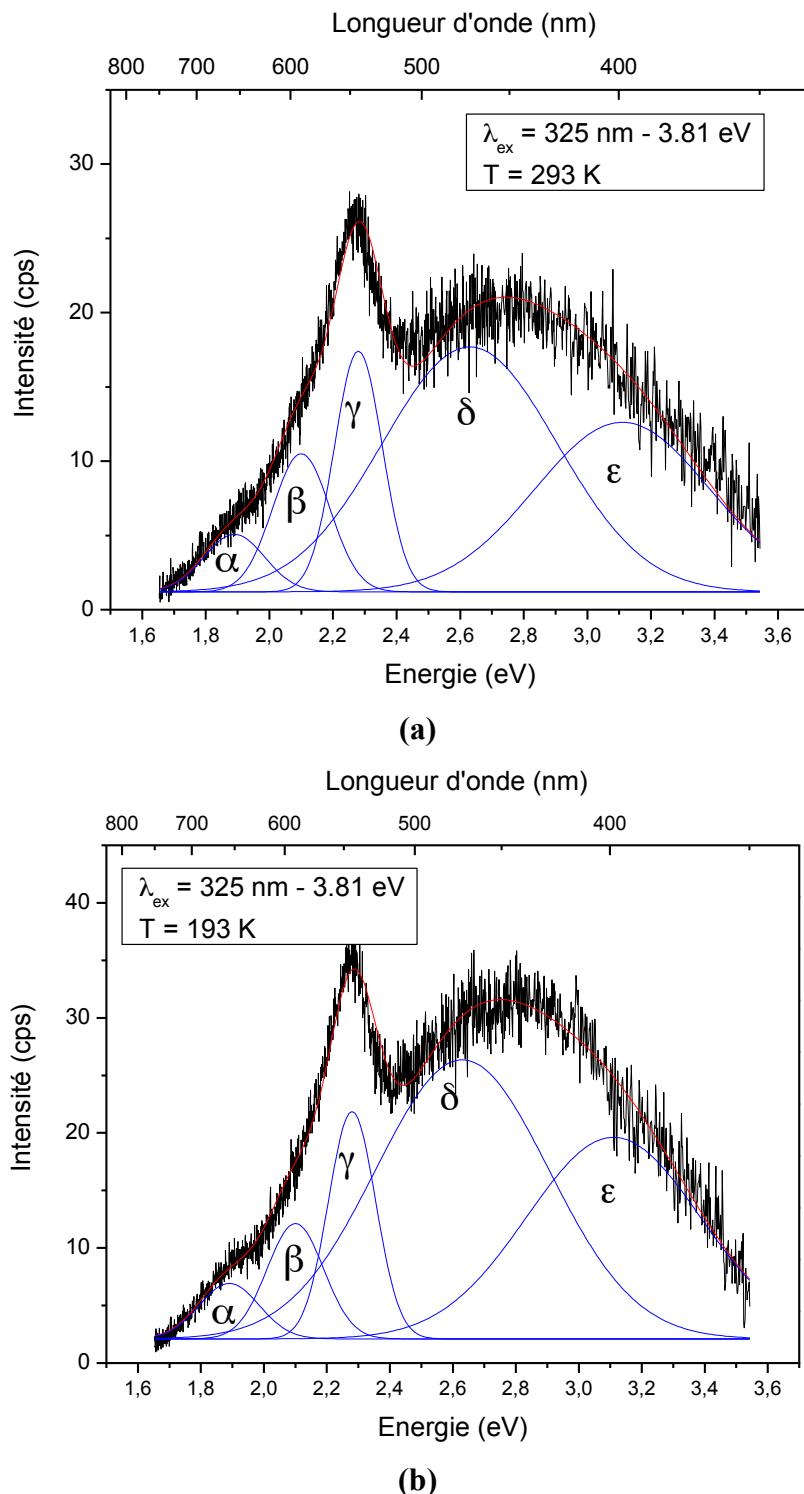
Les conditions d'acquisition des spectres sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm,
- Emission entre 1,65 eV (750 nm) – 3,55 eV (450 nm),
- Puissance du laser : 1 mW (filtre D1),
- Objectif Cassegrain 40x,
- Ouverture du diaphragme : 300 μm .
- Durée d'acquisition : 15 s par spectre.

Trois des spectres de luminescence obtenus sont montrés sur la Figure 109.



Les spectres obtenus sont bien représentatifs de la luminescence des défauts et présentent deux contributions : une bande étroite ainsi qu'une composante large comme pour les spectres obtenus dans le chapitre IV. La Figure 109 révèle une augmentation globale de l'émission avec la diminution de la température. On observe aussi une modification des rapports d'intensité entre la bande à 2,25 eV et la composante large autour de 2,75 eV. Pour identifier les défauts présents, les spectres ont été décomposés avec des fonctions gaussiennes. Les résultats de la décomposition sont présentés sur la Figure 110.



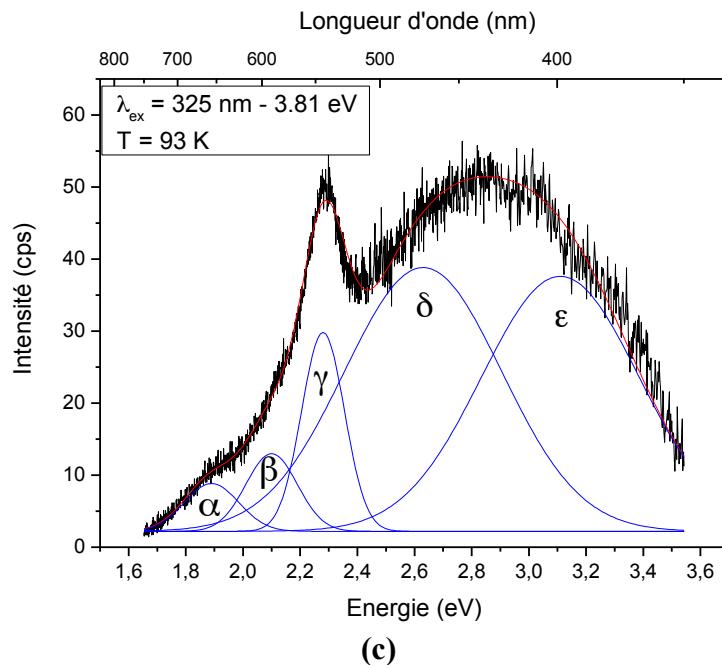


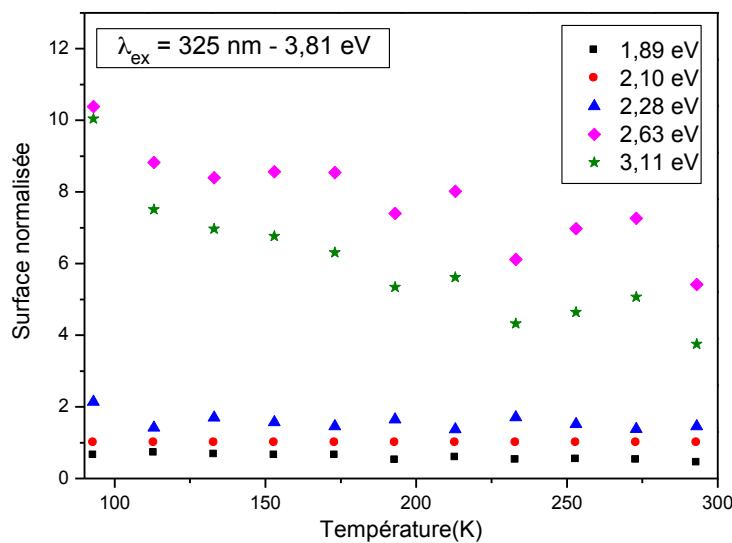
Figure 110 : Spectres de photoluminescence sous excitation à 3,81 eV (325 nm) obtenu sur une indentation (site de type I_{ind}). (a) 293 K. (b) 193 K. (c) 93 K. En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

Dans le cas présent et au vu des résultats obtenus à température ambiante, les spectres ont été enregistrés sur un domaine plus large de façon à prendre en compte la bande au-delà de 3 eV. La résultante de la décomposition est donnée par la courbe rouge et les différentes fonctions gaussiennes utilisées sont représentées par les courbes en bleu. L'ensemble des paramètres de l'ajustement est reporté dans le Tableau 8. Pour obtenir des résultats homogènes, les positions et les largeurs des bandes ont été fixées par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature [129].

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus à 293 K, 193 K et 93 K.

	Température	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	293 K	1,89	0,19	0,92
	193 K	1,89	0,19	1,15
	93 K	1,89	0,19	1,58
Bande β	293 K	2,10	0,18	2,10
	193 K	2,10	0,18	2,26
	93 K	2,10	0,18	2,43
Bande γ	293 K	2,28	0,15	3,05
	193 K	2,28	0,15	3,71
	93 K	2,28	0,15	5,19
Bande δ	293 K	2,63	0,55	11,37
	193 K	2,63	0,55	16,72
	93 K	2,63	0,55	25,24
Bande ϵ	293 K	3,11	0,55	7,87
	193 K	3,11	0,55	12,07
	93 K	3,11	0,55	24,40

Les spectres de la Figure 110 montrent qu'il a bien été nécessaire d'introduire une cinquième bande à 3,10 eV. On remarque une augmentation de l'intensité de la bande à 3,10 eV lorsque la température diminue. Il en est de même pour la bande à 2,65 eV. Concernant les trois autres bandes, peu d'évolution est à noter. Nous avons donc tracé l'évolution de la surface normalisée par rapport à la bande à 2,10 eV en fonction de la température. Cette bande a été choisie puisqu'elle est la seule à rester stable par rapport au changement de température. Cette évolution est présentée Figure 111.

**Figure 111 : Evolution de la surface normalisée de chaque bande en fonction de la température.**

La bande à 3,10 eV ne suit pas le comportement vu dans la littérature [128]. Cependant, pour cette bande notre longueur d'onde d'excitation n'est pas la même que celle utilisée (248 nm) par les auteurs [128]. Sous excitation à 325 nm, la bande à 2,65 eV suit le comportement décroissant déjà signalé dans la littérature pour des excitations à 355 nm et 375 nm [127,131]. La bande à 2,25 eV évolue très peu en intensité avec la diminution de la température ce qui écarte l'hypothèse que le défaut responsable de cette luminescence serait le STE. Concernant la bande à 2,10 eV, Sakurai [126] montre qu'à 20 K cette bande est présente mais diminue très fortement en intensité à température ambiante. Cependant les acquisitions jusqu'à 90 K, dans notre cas ne sont pas suffisantes pour illustrer ce comportement. Aucune explication de l'origine de cette bande n'est donnée. L'hypothèse de nanoparticules cristallines de Si reste envisageable. Enfin, La bande à 1,9 eV, attribuée aux défauts NBOHC, montre ici un comportement relativement stable en intensité et largeur de bande. Ce résultat n'est pas contradictoire avec la faible diminution d'intensité observée par Vaccaro *et al.* pour une largeur de bande pratiquement constante au-delà de 100 K et pour une excitation à 574 nm [125].

I.3. Dommages laser

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles utilisées dans le paragraphe précédent. Les spectres ont été obtenus dans une zone inférieure à la dizaine de μm^2 et correspondent un site I_{dl} sur la Figure 6 du chapitre III.

La Figure 112 présente trois des spectres obtenus en fonction de la température. On peut observer la présence de trois composantes centrées sur 1,9, 2,25 et 3,00 eV. De fortes variations sont observées et on peut remarquer l'augmentation des bandes à 1,9 et 3,00 eV lors de la diminution de la température. La bande à 2,25 eV ne semble pas fortement affectée par la température (aux erreurs de mesure près).

[131] L. Skuja, "Direct singlet-to-triplet optical absorption and luminescence excitation band of the twofold-coordinated silicon center in oxygen-deficient glassy SiO_2 ", *J. Non-Cryst. Sol.* **167** (1994) 229

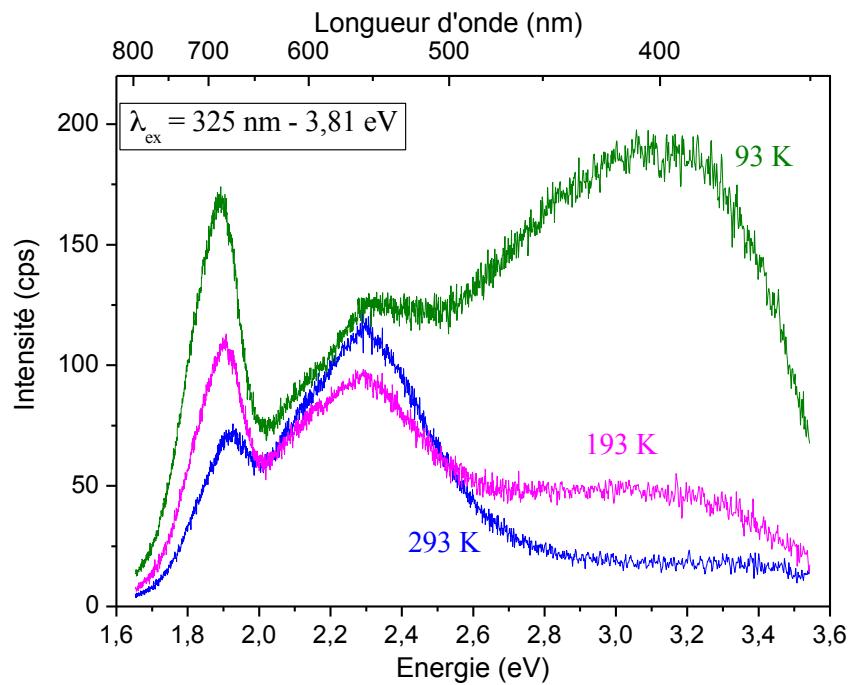
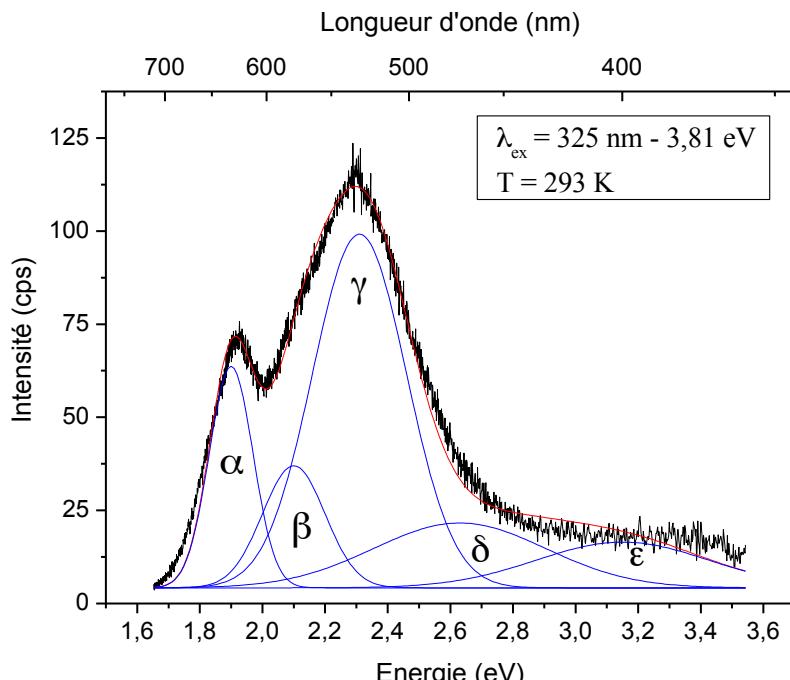


Figure 112 : Comparaison des spectres d'émission obtenus sous excitation à 325 nm pour différentes températures.

La Figure 113 présente la décomposition des spectres aux températures de 293, 193 et 93 K.



(a)

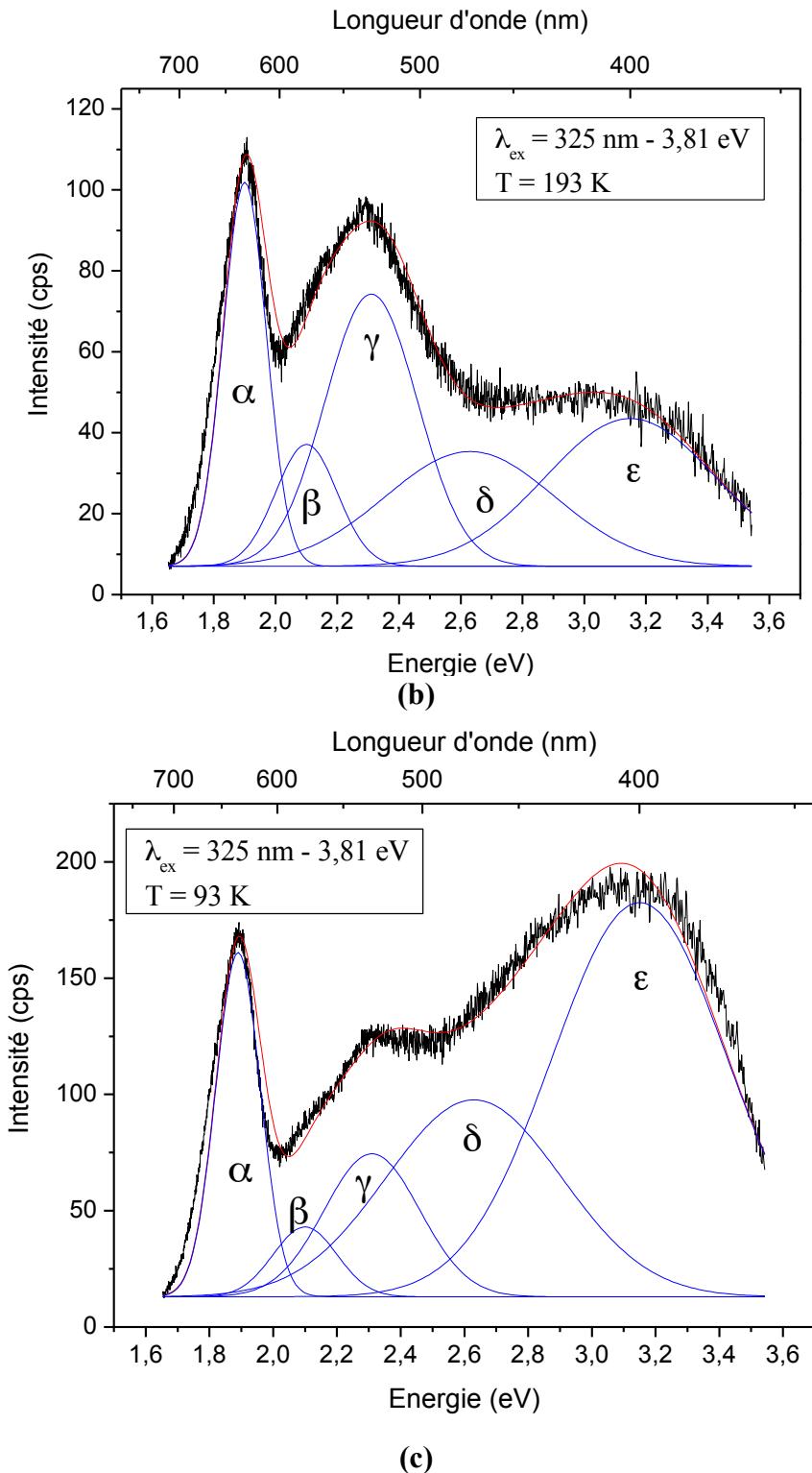


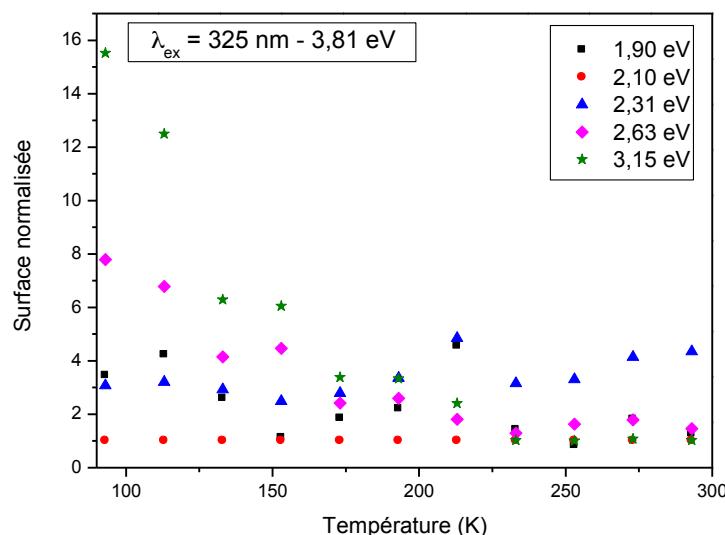
Figure 113 : Spectres de photoluminescence pour le dommage laser sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) 293 K. (b) 193 K. (c) 93 K. En noir : données expérimentales ; en rouge : ajustement global du signal ; en bleu : composantes gaussiennes du signal décomposé.

Chaque spectre a été décomposé avec des fonctions gaussiennes. Les paramètres obtenus lors des ajustements sont donnés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour les différentes températures.

	Température	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	293 K	1,90	0,14	10,43
	193 K	1,90	0,14	16,55
	93 K	1,90	0,14	25,99
Bande β	293 K	2,10	0,20	8,22
	193 K	2,10	0,20	7,54
	93 K	2,10	0,20	7,53
Bande γ	293 K	2,31	0,30	35,71
	193 K	2,31	0,30	25,29
	93 K	2,31	0,30	23,12
Bande δ	293 K	2,63	0,55	12,00
	193 K	2,63	0,55	19,54
	93 K	2,63	0,55	58,63
Bande ϵ	293 K	3,15	0,55	8,46
	193 K	3,15	0,55	25,16
	93 K	3,15	0,55	116,82

On retrouve les positions des bandes déjà recensées à température ambiante avec des largeurs comparables. On note une augmentation des bandes à 3,15 eV et 2,63 eV lors de la diminution de la température. Les bandes à 2,31 et 2,10 eV semblent peu voire pas du tout affectées par le changement de température. Enfin, La bande à 1,90 eV augmente légèrement avec la diminution de la température. L'ensemble de ces observations est reporté sur la Figure 114 où est tracée la surface normalisée (par rapport à la bande à 2,10 eV qui est relativement stable) en fonction de la température.


Figure 114 : Evolution de la surface normalisée de chaque bande en fonction de la température.

Nous pouvons donc voir que la bande à 3,15 eV est la plus affectée par le changement de température puisque sa surface est divisée par 15 lorsque la température s'accroît de 93 K jusqu'à 293 K. La bande à 2,63 eV voit quand à elle sa surface divisée par 4 lors de l'augmentation de la température. Enfin, la surface de la bande à 2,31 eV semble légèrement augmenter avec la température tandis que celle de la bande à 1,90 eV semble diminuer très faiblement quand la température augmente.

I.4. Analyse des résultats

Les décompositions des spectres montrent l'existence des mêmes bandes de luminescence que celles présentes dans les expériences à température ambiante, aussi bien pour les dommages laser que pour les indentations, et il n'apparaît pas de composantes supplémentaires dans le signal enregistré. D'autre part, les largeurs demeurent pratiquement constantes dans tous les cas, vu qu'il n'a pas été nécessaire de les faire évoluer pour améliorer la qualité des décompositions.

Concernant l'évolution de la bande autour de 2,65 eV, Sakurai [127] montre que l'évolution de cette bande suit l'augmentation de la température pour certaines longueurs d'onde d'excitation (241, 256 et 266 nm) tandis qu'elle diminue (lorsque la température augmente) pour une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. De même, Skuja [131] montre que l'intensité de la bande à 2,65 eV diminue lorsque la température augmente sous excitation à 375 nm, mais que sous excitation à 248 nm le comportement inverse se produit. Lorsque l'on excite dans l'UV (248 nm – 5 eV), on réalise une transition de l'état singulet S_0 vers l'état singulet S_1 . Si l'on diminue la température, la réémission de S_1 vers S_0 prend de l'ampleur. Si la température augmente avec les vibrations de réseau, le niveau T_2 étant à la même énergie que S_1 , on va alors transférer de l'énergie de S_1 vers T_2 (Boltzmann) puis on aura une transition non radiative de T_2 vers T_1 et enfin l'émission de T_1 vers S_0 . Lorsque la température augmente, l'émission à 2,7 eV augmente.

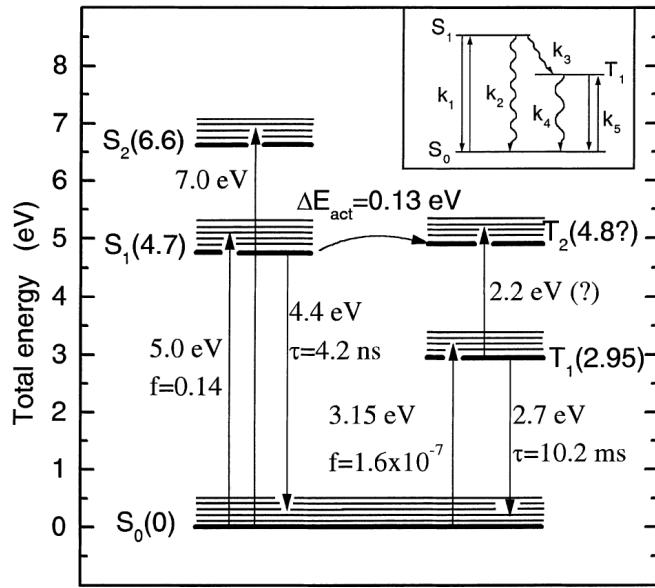


Figure 115 : Bandes d'absorption et d'émission des défauts ODC(II). S₀ est l'état fondamental ; S₁, S₂, T₁ et T₂ sont les états excités. Les estimations des termes d'énergie purement électroniques (zéro phonon) sont données entre parenthèses. A côté des flèches, sont indiqués le maximum d'énergie pour les bandes d'absorption et d'émission, les temps de décroissance de la radiation τ et les forces d'oscillateur f . ΔE est l'énergie d'activation thermique qu'il faut pour obtenir la conversion du singulet vers le triplet [132].

Lors d'une excitation à 355 nm, soit 3,5 eV, la transition se fait directement du niveau S₀ au niveau T₁. L'émission observée à 2,7 eV correspond à la réémission directe de T₁ vers S₀. Pour ce type de schéma excitation-émission, l'intensité de luminescence augmente quand la température diminue. Ici, cette variation est assez sensible vu la durée de vie longue du niveau T₁. Cette longue durée de vie du niveau T₁ peut notamment conduire, comme le souligne Skuja [132], à une ionisation du défaut.

Concernant l'évolution de la bande à 3,15 eV, Leone [128] montre que, sous excitation à 248 nm, l'intensité de luminescence de la bande à 3,1 eV augmente lorsque la température augmente ce qui est contraire à nos observations. Il en est de même dans la publication de Kohketsu [133] pour une excitation à 240 nm (5,17 eV). Ces deux auteurs ont attribué cette bande à un atome de silicium dicoordiné et entouré de deux oxygènes (défaut de type ODC(II)). Les hypothèses évoquées au chapitre précédent sont :

[132] L. Skuja “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide”, *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16

[133] M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe, M. Yamane, “Photoluminescence centers in VAD SiO₂ Glasses sintered under reducing or oxidizing atmospheres”, *Jap. J. Appl. Phys.* **28** N°4 (1989) 615

- La présence de O_2^- [134].
- Cette bande pourrait être due à un nouveau centre déficient en oxygène [135] ou bien un complexe de transfert de charge O_2^- - ODC⁺(II). Nous avons suggéré au chapitre IV l'existence d'un défaut (ODC⁺(II), O_2^-) avec un transfert de charge entre un ODC(II) et un O_2 en contact.

Dans notre cas, la longueur d'onde d'excitation utilisée est proche de la longueur d'onde d'émission du défaut. Pour une excitation dans l'UV (248 nm – 5 eV), ce qui correspond à une absorption intrinsèque de ODC(II) dans le défaut (ODC(II), O_2), il semble que l'activation thermique pourrait privilégier le transfert vers le niveau T_1 du défaut ODC(II). Il est normal d'observer ici un comportement pour une excitation à 355 nm puisque l'on raisonne, comme pour la bande à 2,65 eV, sur un système à deux niveaux.

Sous excitation à 325 nm, le comportement de la bande à 2,28 eV (pour les indentations) ou 2,31 eV (pour les dommages laser) est à peu près constant pour les indentations ou montre une légèrement augmentation avec la température dans le cas des dommages laser. Une des hypothèses avancées pour expliquer cette bande est la présence du défaut STE. Si tel était le cas, la bande à 2,28 eV (2,31 eV pour les dommages) devrait augmenter lorsque la température diminue et notamment être fortement présente en dessous de 150 K. L'hypothèse d'attribution de la bande à 2,28 eV aux STE sera donc ici rejetée.

La bande à 2,3 eV large (celle présente dans la silice vierge et les dommages laser) inclut peut être la bande à 2,10 eV sans que personne ne l'ait remarquée. Une seule étude en température a été faite dans la littérature. Kalceff [129] montre la luminescence entre 350 et 800 nm (bandes à 1,9, 2,4, 2,7 et 3,1 eV) après une irradiation aux rayons γ , qu'il compare pour des températures de 5 K et 298 K. Ces résultats obtenus à différentes températures ne peuvent être utilisés pour notre étude, puisqu'on ne connaît pas les états d'excitation dans lequel se trouvent initialement les défauts irradiés aux rayons γ .

Concernant la bande à 2,25 eV étroite et la bande à 2,10 eV, l'influence de la température sur ces deux bandes n'est à notre connaissance traitée que dans un seul article [126], où l'excitation utilisée est de 2,33 eV. Dans cet article, l'auteur montre que 2,33 eV correspond à

[134] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, "Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band", *Phys. Rev. B*, **35**, N°17 (1987) 9407

[135] Y. Sakurai, "The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass", *J. Non-Cryst. Sol.* **271** (2000) 218

une bande d'excitation et d'absorption spécifique de la bande à 2,25 eV et à une queue d'absorption spécifique au défaut luminescent à 1,9 eV. L'étude est donc celle d'une luminescence directe d'où le comportement classique en température : l'intensité augmente lorsque la température diminue pour les deux bandes. Cependant une forte augmentation des deux bandes est observée à 20 K ce qui est beaucoup plus bas que la température utilisée pour nos mesures (93 K).

Dans les indentations, la bande à 1,90 eV ne présente pas, dans cette étude, une évolution notable en fonction de la température. Dans les dommages laser, la surface de cette bande tend à augmenter légèrement lorsque la température diminue. Vaccaro [125] a montré que, pour une même longueur d'excitation, l'évolution de la bande à 1,90 eV était d'augmenter quand la température diminue et ce fortement jusqu'à 4 K. Il est difficile de dire si nos observations sont conformes à celle publiée par Vaccaro puisque nous nous arrêtons à 93 K. Il est possible que nous ne soyons pas descendu suffisamment en température. Cependant la légère augmentation vue sur les dommages laser tend à montrer un accord avec cette publication. Le défaut responsable de cette luminescence est donc le NBOHC.

II. Etude de la luminescence sur des pièces acidées

Dans ce paragraphe, les pièces analysées ont subi un acidage de la surface. L'intérêt de cette opération est de savoir s'il y a une modification de la luminescence de la surface, des indentations et des dommages laser qui permettrait d'expliquer la meilleure tenue au flux laser des échantillons acidés [136,137,138] comme le montre la Figure 116. Sur cette figure, la courbe noire montre l'amélioration de la tenue au flux notamment après acidage des optiques.

[136] J. Néauport, D. Valla, J. Duchesne, P. Bouchut, L. Lamaignère, J. Bigarre, N. Daurios, "Building high-damage-threshold surfaces at 351 nm", *Optical Fabrication, Testing and Metrology; Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 131

[137] T.I. Suratwala, P.E. Miller, J.D. Bude, W.A. Steele, N. Shen, M.V. Monticelli, M.D. Feit, T.A. Laurence, M.A. Norton, C.W. Carr, L.L. Wong, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surface", *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2010) 416

[138] J. Yoshiyama, F. Genin, A. Salleo, I. Thomas, M. Kozlowski, L. Sheehan, I. Hutcheon, D. Camp, "Effects of polishing, etching, cleaving and water leaching on the UV laser damage of fused silica"; *Proc. of SPIE* **3244** (1998) 331

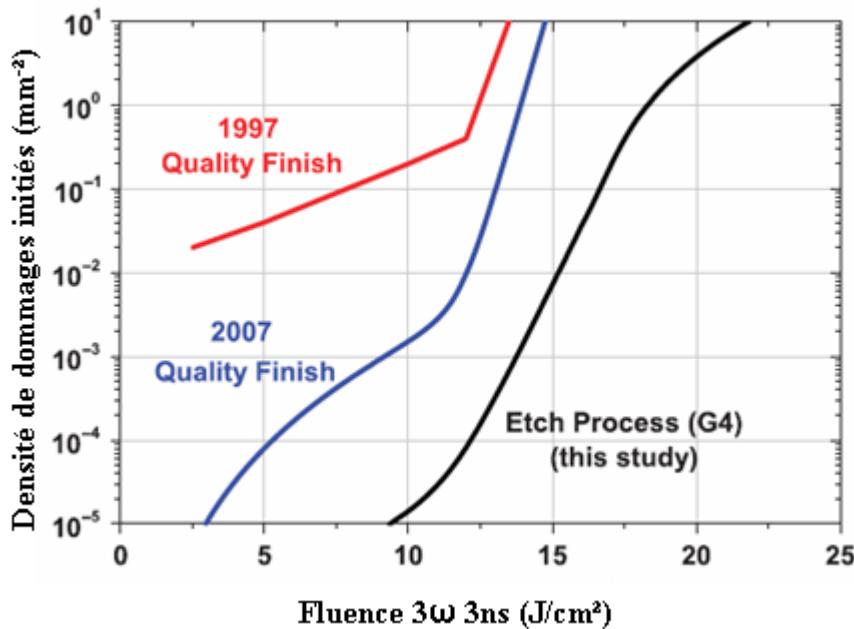


Figure 116 : Evolution de la densité de dommage par mm^{-2} en fonction de la fluence à 3ω (351 nm) et du procédé de polissage utilisé [137].

Les auteurs de cet article ont montré qu'après acidage des pièces, la luminescence de ces dernières diminuait au fur et à mesure de la durée de l'acidage. Cependant aucun spectre de luminescence n'a été enregistré au cours des acidages. Si modification de la luminescence il y a, cela nous permettra peut être d'identifier un défaut susceptible d'être responsable de l'endommagement laser.

II.1. Silice vierge

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les spectres sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,85 eV),
- Emission entre 1,65 eV (750 nm) – 3,5 eV (350 nm),
- Puissance du laser : 100 μW (filtre D2),
- Objectif 40X UV,
- Ouverture du diaphragme : 300 μm ,
- Durée d'acquisition : 30 s par spectre.

Il s'agit des mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour obtenir le spectre de la silice vierge présenté sur la Figure 95 du Chapitre IV.

Le spectre de luminescence obtenu est présenté sur la Figure 117.

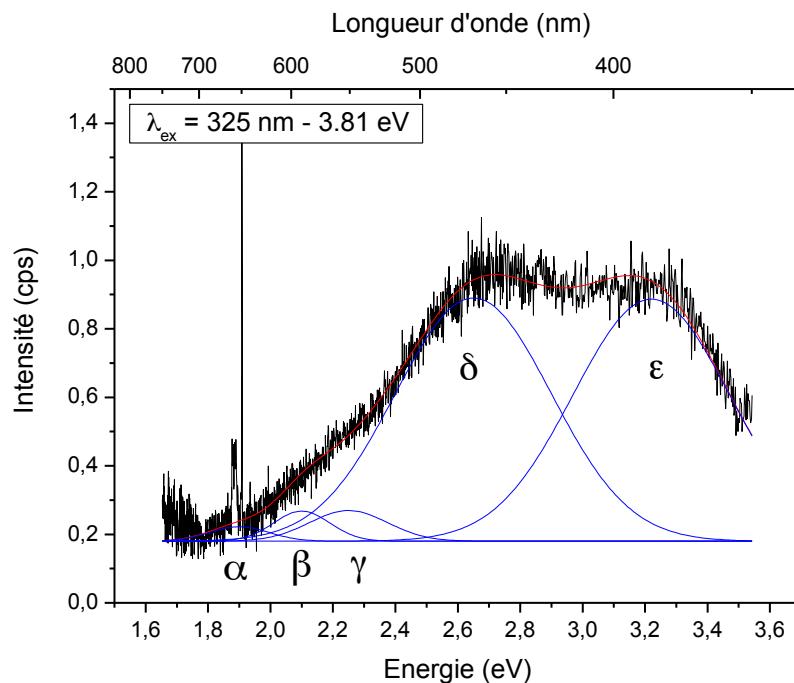


Figure 117 : Spectre de photoluminescence obtenu pour la silice vierge acidée sous excitation à 3,81 eV (325 nm). En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal décomposé.

Sous excitation à 3,85 eV, la silice vierge produit une large bande de luminescence autour de 2,75 eV (450 nm). Le signal expérimental a été décomposé en utilisant des fonctions gaussiennes. Cette décomposition montre l'existence de cinq bandes centrées sur 1,90 eV, sur 2,10 eV, sur 2,25 eV, sur 2,65 eV et 3,22 eV. Les valeurs des paramètres obtenus pour les décompositions sont données dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres obtenus pour la décomposition des spectres obtenus pour la silice vierge.

	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	1,90	0,19	0,01
Bande β	2,10	0,18	0,02
Bande γ	2,25	0,25	0,028
Bande δ	2,65	0,50	0,44
Bande ϵ	3,22	0,50	0,44

Les cinq bandes de luminescence vues sur les pièces non acidées sont toujours présentes et notamment les deux bandes principales à 2,65 et 3,22 eV. La Figure 118 montre la comparaison des spectres de luminescence obtenus sur de la silice vierge et sur de la silice

vierge acidée. On remarquera que, pour des conditions expérimentales identiques, l'intensité lumineuse est fortement diminuée après acidage. Cette forte diminution de l'intensité n'est pas un phénomène de diffusion. Après la procédure d'acidage, la rugosité est un peu moins bonne que sur des pièces non acidées mais les constantes optiques ne sont que très peu impactées. En effet, elle est de 0,23 nm avant acidage et passe à 0,33 nm après. Cependant cette valeur reste dans les spécifications de qualités optiques données pour la fabrication des optiques du Laser MégaJoule.

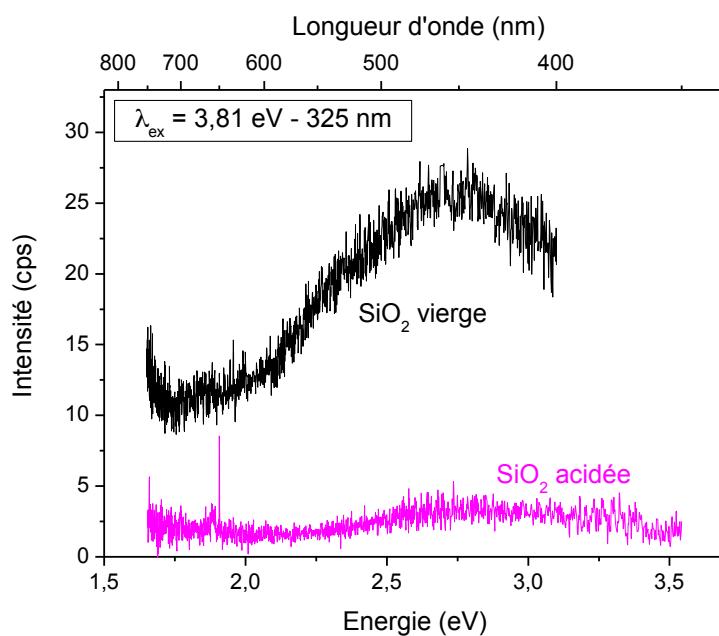


Figure 118 : Comparaison des spectres de luminescence entre une pièce acidée et une pièce non acidée.

Le Tableau 11 compare les surfaces obtenues dans chacun des cas afin de voir si une bande est plus affectée qu'une autre par l'acidage. On obtient la même forme de spectre que pour la silice vierge, l'acidage n'a apparemment rien modifié au niveau de la proportion des défauts, du point de vue qualitatif.

Tableau 11 : Comparaison des surfaces obtenues pour chacune des bandes de luminescence pour la silice non acidée et acidée.

	Surface silice non acidée	Surface silice acidée
Bande α	0,54	0,01
Bande β	0,51	0,02
Bande γ	1,24	0,028
Bande δ	8,35	0,44
Bande ε	9,26	0,44

Par contre, le nombre de défauts ODC(II) et (ODC(II)-O₂) responsables des émissions les plus fortes à 2,65 et 3,22 eV est fortement réduit. On peut en conclure que la majeure partie des défauts de ce type est bien localisée à la surface de la silice vierge polie.

II.2. Indentations

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les spectres et les cartographies sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,85 eV),
- Emission entre 1,7 eV (730 nm) – 3,1 eV (400 nm),
- Puissance du laser : 0,1 mW (filtre D1),
- Objectif 40X UV,
- Ouverture du diaphragme : 300µm,
- Durée d'acquisition : 2 s par spectre.

Un changement dans les conditions d'acquisition a été nécessaire, notamment un changement de puissance du laser. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales que pour les indentations fraîches à température ambiante, nous n'avions plus de signal de luminescence. De façon à pouvoir enregistrer un signal analysable, il a été nécessaire d'augmenter la puissance du laser d'un facteur 100. Malgré cela, les maxima atteints restent de l'ordre de 30 cps. La diminution du temps d'analyse est due au fait que la zone à analyser est beaucoup plus grande que pour une indentation non acidée (presque le double) et donc le temps total d'analyse est fortement augmenté.

La Figure 119 montre une image de microscopie en transmission de l'indentation non acidée (a) et de l'indentation acidée (b) que nous allons étudier. On peut remarquer qu'après acidage, les fractures radiales sont beaucoup moins visibles. Par contre, la marque correspondant au cône de Hertz semble plus prononcée après acidage.

Trois sites seront principalement regardés. Le site I_{ind} se trouve dans l'indentation, le site L_{ind} se trouve au bord de l'indentation et le site E_{ind} se trouve entre l'indentation et le cône de Hertz. Il s'agit de la forme de la fissure qui se propage sous la surface de l'échantillon lorsque

la charge exercée par la pointe est supérieure à une valeur critique. A partir de cette valeur, un cercle de fracture se forme à la surface de l'échantillon et situé à l'extérieur de la zone de contact. Un acidage révèle cette structure (Figure 119 (b)). On peut observer un deuxième cercle à un peu plus de 20 μm du centre de l'indentation qui correspond à la zone où des fractures sous-surfaciques ont été détectée sur la Figure 99 du chapitre précédent.

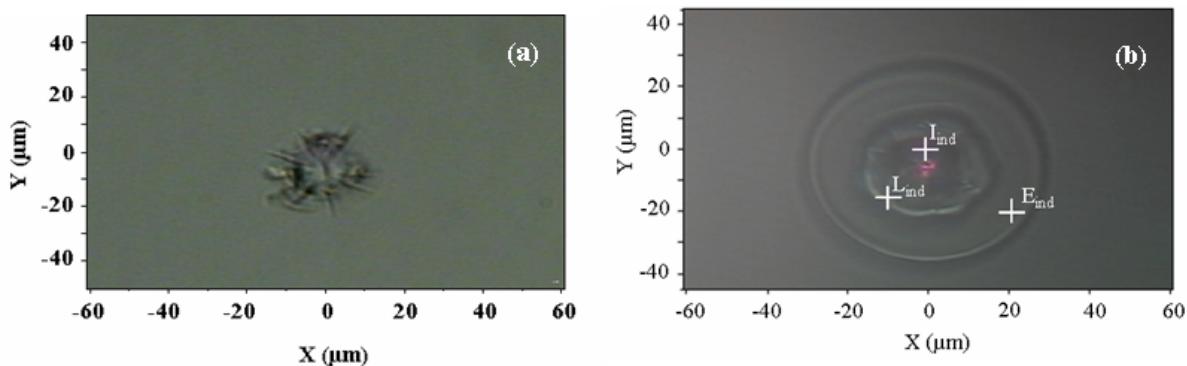
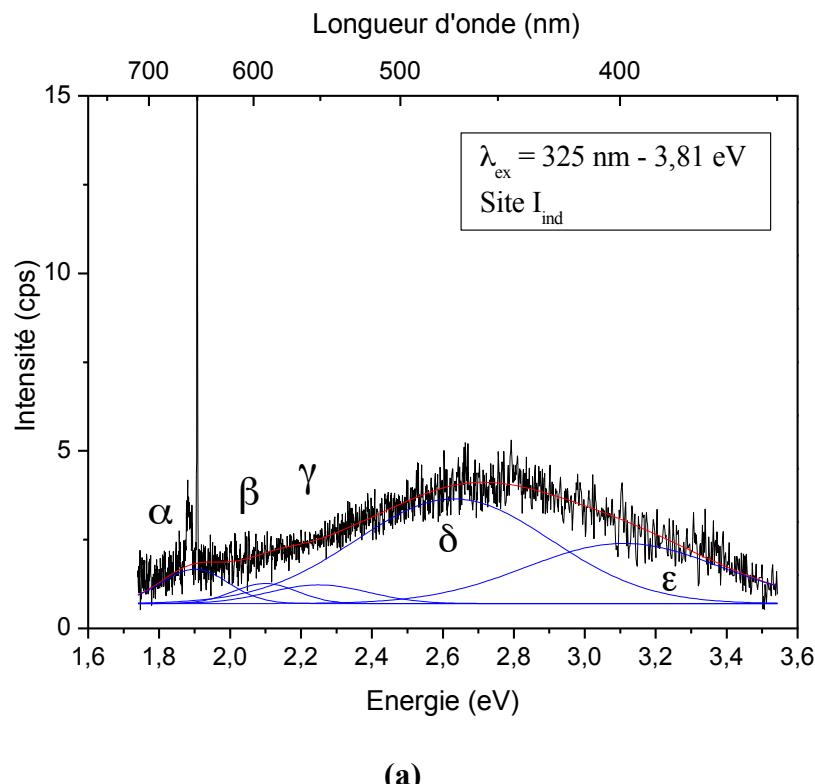


Figure 119 : Image de microscopie en transmission pour une indentation ; (a) avant acidage ; (b) après acidage. Les trois sites I_{ind} , L_{ind} et E_{ind} sont les points étudiés.

Les spectres de luminescence obtenus pour les sites I_{ind} , L_{ind} et E_{ind} sont présentés sur la Figure 120.



(a)

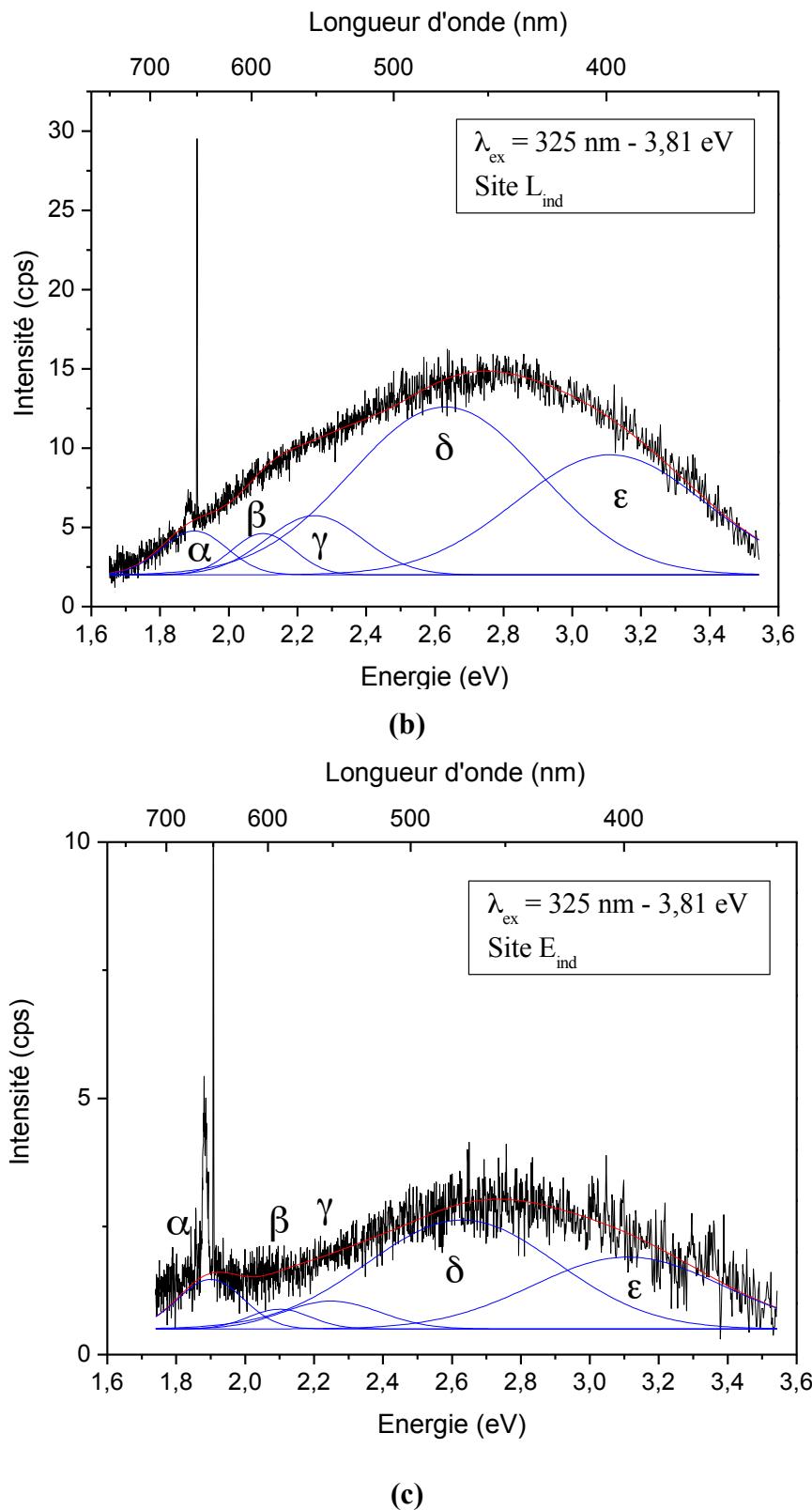


Figure 120 : Spectres de photoluminescence pour les indentations acidées sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) Site I_{ind} . (b) Site L_{ind} . (c) Site E_{ind} . En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

A noter que le temps écoulé entre la réalisation des indentations et le moment où celles-ci ont été acidées est insuffisant pour que le vieillissement des indentations soit sensible. Nous

avons vérifié que la bande à 2,25 eV fine était encore visible avant acidage. Les spectres ont à nouveau été décomposés. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le Tableau 12. Pour le site I_{ind} , i.e. à l'intérieur de l'indentation, le site L_{ind} , i.e. au bord de l'indentation, et pour le site E_{ind} , i.e. à l'extérieur de l'indentation dans le cône de Hertz, le spectre se décompose en quatre ou cinq bandes de luminescence, les deux principales étant comme pour la silice vierge la bande à 2,63 et celle à 3,11 eV.

La forte diminution d'intensité de toutes les bandes conforte le fait que la majorité des défauts, responsables des luminescences observées, est concentrée en surface des pièces. Malgré tout, le niveau de signal reste plus élevé que sur la silice vierge acidée.

Tableau 12 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour les différents sites.

	Site	Position (eV)	Largeur (eV)	Surface
Bande α	I_{ind}	1,90	0,19	0,23
	L_{ind}	1,90	0,19	0,66
	E_{ind}	1,90	0,19	0,23
Bande β	I_{ind}	2,10	0,18	0,13
	L_{ind}	2,10	0,18	0,59
	E_{ind}	2,10	0,18	0,09
Bande γ	I_{ind}	2,25	0,28	0,18
	L_{ind}	2,25	0,28	1,31
	E_{ind}	2,25	0,28	0,19
Bande δ	I_{ind}	2,63	0,55	2,03
	L_{ind}	2,63	0,55	7,30
	E_{ind}	2,63	0,55	1,46
Bande ϵ	I_{ind}	3,11	0,55	1,17
	L_{ind}	3,11	0,55	5,23
	E_{ind}	3,11	0,55	0,97

On peut remarquer dans ces décompositions que l'on retrouve les mêmes bandes que sur les pièces non acidées. Cependant il semblerait quand même que la bande à 2,25 eV soit affectée par l'acidage puisque sa surface est inférieure à celle de la bande à 1,9 eV pour le site I_{ind} et le site E_{ind} . De plus, ce défaut ne « ressort » plus du spectre comme c'est le cas sur les indentations non acidées comme le montre la Figure 121. On peut également remarquer qu'après acidage, la largeur de la bande à 2,25 eV augmente pour avoir une largeur comparable à celle observée dans la silice vierge et les dommages laser.

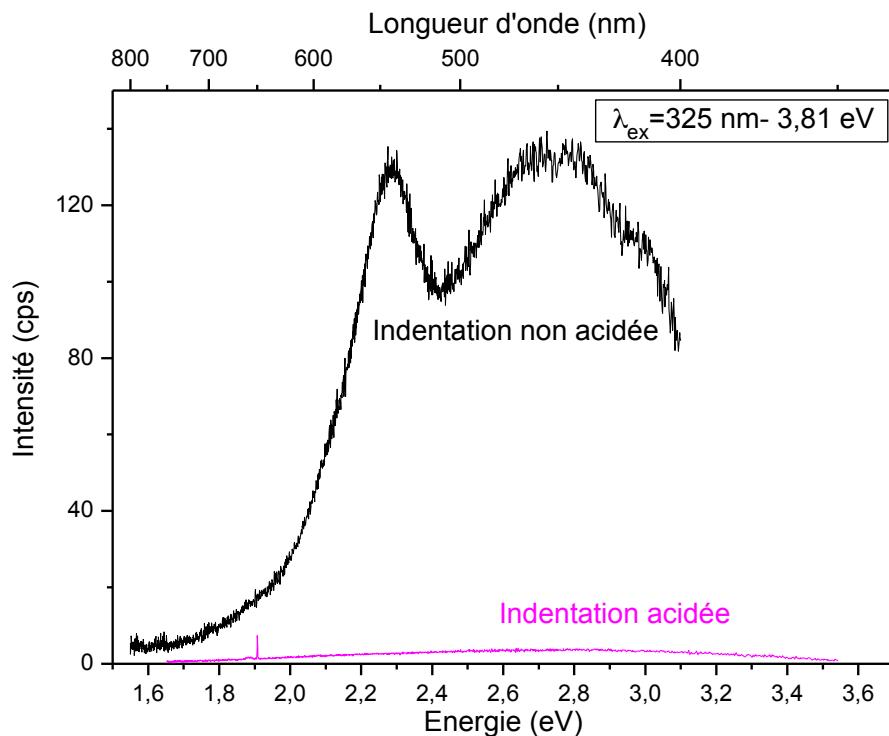


Figure 121 : Comparaison des spectres de luminescence obtenus pour une indentation acidée et non acidée remis à niveau (puissance du laser 10 μ W et durée d'acquisition de 2 s). Le site étudié se situe à l'intérieur de l'indentation (site I_{ind}).

La Figure 122 présente les cartographies de luminescence, pour trois des cinq émissions, obtenues pour les indentations acidées. La zone analysée est de 42 μ m x 42 μ m avec un pas tous les 3 μ m.

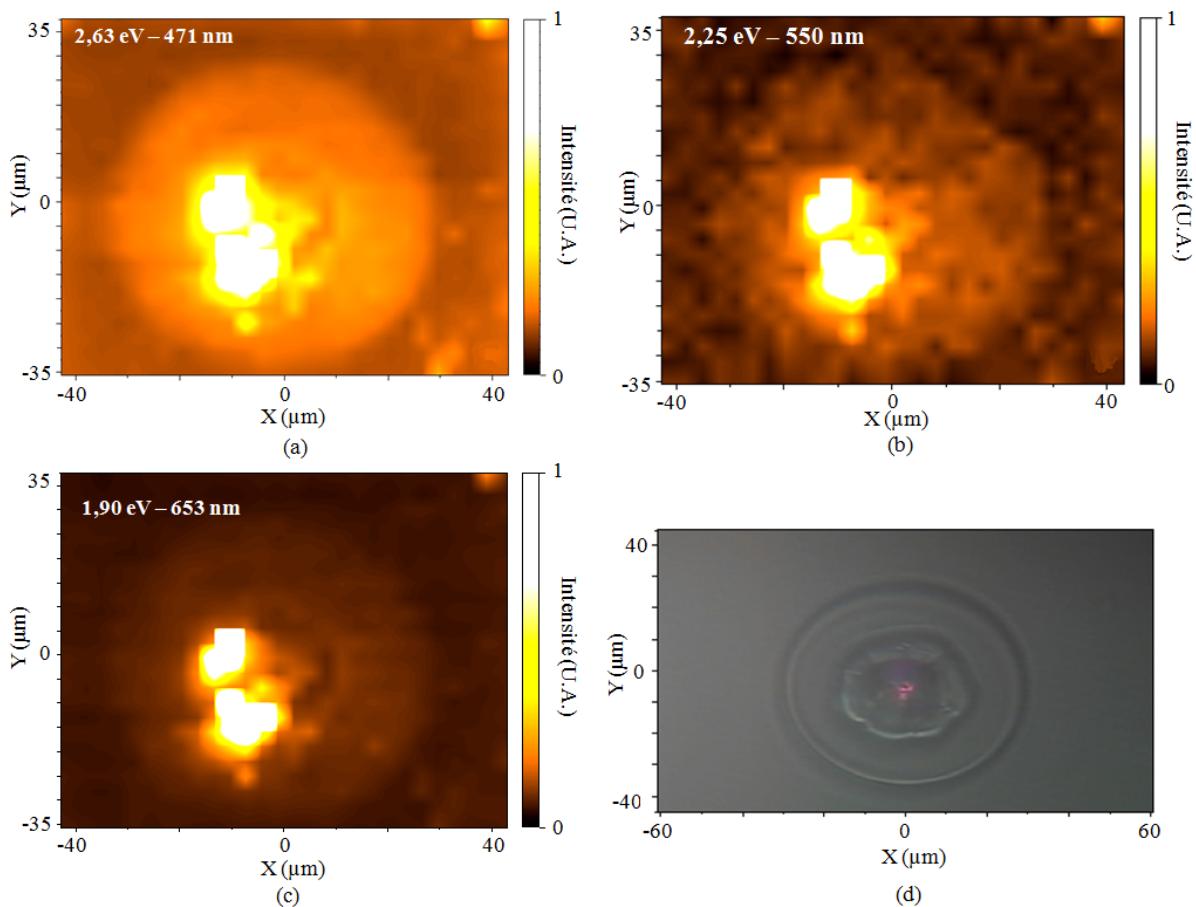


Figure 122 : Cartographies de photoluminescence obtenues sur les indentations sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) : cartographie pour l'émission à 2,75 eV. (b) : cartographie pour l'émission à 2,25 eV. (c) : cartographie pour l'émission à 1,89 eV. (d) : image de microscopie en transmission pour l'indentation acidée.

On peut voir que le défaut à 2,63 eV est le plus étendu dans l'indentation acidée. Ce défaut est aussi présent à l'extérieur de l'indentation jusqu'à la marque laissée par le cône de Hertz. Concernant les luminescences associées à 2,25 eV et à 1,90 eV, elles sont très faiblement détectées et sont surtout observées dans l'indentation.

Si l'on compare la Figure 5 du Chapitre III et la Figure 122 ci-dessus, on peut remarquer que la bande à 2,65 eV est présente uniquement à l'intérieur de l'indentation non acidée alors que lorsque celle-ci est acidée, cette bande devient plus intense et elle est aussi présente à l'extérieur des indentations. Concernant la bande à 2,25 eV, celle-ci était la plus intense pour les indentations non acidées ainsi que la bande la plus étendue (présente hors de l'indentation). Dans les indentations acidées, l'intensité de cette bande est très faible et est présente uniquement dans l'indentation. Enfin concernant la bande à 1,9 eV, il semblerait que cette bande soit majoritairement présente dans l'indentation qu'elle soit acidée ou non.

Après acidage, le défaut à 2,25 eV est le plus affecté et est principalement localisé en surface des échantillons.

II.3. Analyse des résultats

La première chose que l'on peut remarquer après acidage est la forte diminution de l'intensité globale du signal de luminescence. En effet, pour la silice vierge acidée, l'intensité lumineuse est diminuée par 6 dans les mêmes conditions expérimentales que pour la silice vierge non acidée. Dans le cas des indentations acidées et à l'intérieur de celles-ci, le signal de luminescence est diminué par 10 même si les conditions sont quelques peu différentes (le laser était 10 fois plus intense dans le cas des indentations acidées et l'accumulation seulement de 2 s, ce qui signifie que pour des conditions identiques le signal de luminescence de l'indentation acidée est 40 fois plus faible que celui d'une indentation non acidée). On peut en conclure que l'abrasion des défauts de surface dans l'indentation n'a pas suffi pour retrouver le niveau de luminescence de la silice vierge.

Maintenant si l'on s'intéresse aux différentes bandes de luminescence, on peut voir que certaines sont plus affectées que d'autres par l'acidage, notamment pour les indentations. La bande à 2,25 eV est la plus affectée des bandes puisque, après acidage, elle tombe au même niveau que la bande à 2,10 eV et s'élargit comme la bande à 2,3 eV de la silice vierge.

Les bandes à 2,65 eV et à 3,10 eV deviennent majoritaires dans l'indentation ainsi qu'en dehors tandis qu'elles étaient présentes dans les mêmes proportions que la bande à 2,25 eV dans l'indentation non acidée et très faiblement présente en dehors de cette même indentation. On peut donc supposer que toute une zone de surface étendue autour de l'indentation était le siège de fractures sous-surfaciques qui ont été « ouvertes » lors de l'acidage. L'action oxydante de l'acide ou de O₂ a pu amener les défauts, à l'origine de la luminescence à 2,10 et 2,25 eV observée pour une fracture sous-surfacique, à évoluer vers des défauts de type ODC(II) et (ODC(II)-O₂).

III. Etudes complémentaires des défauts

Une chose importante dans cette étude est de vérifier la stabilité du matériau. En effet, vu sa faible luminescence, il ne faudrait pas altérer le matériau pas de trop fortes irradiations laser au cours des mesures de luminescence. Il est nécessaire de trouver un compromis entre intensité de luminescence, puissance du laser sur le matériau et durée d'exposition du matériau sous le laser pour acquérir le signal. De plus, un grand soin doit être donné au stockage des échantillons afin d'éviter toute contamination parasite.

III.1. Influence de la durée d'irradiation sous excitation à 325 nm

III.1.a. Indentations

Cette étude est importante pour connaître l'évolution des défauts en fonction du temps pendant lequel ils sont irradiés. Il est aussi important de voir si après irradiation, les luminescences persistent dans le temps.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les spectres et les cartographies sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,85 eV),
- Emission entre 1,6 eV (775 nm) – 3,1 eV (400 nm),
- Puissance du laser : 10 μ W (filtre D3),
- Objectif 40X UV,
- Ouverture du diaphragme : 300 μ m,
- Durée d'acquisition : 1 s par spectre.

La durée d'acquisition est plus courte que pour les mesures effectuées au chapitre IV. En effet, il a été nécessaire de diminuer cette durée afin d'avoir un plus grand nombre de point de mesure. Les spectres ont été enregistrés toutes les 15 secondes. Ce temps correspond au temps qu'il faut au réseau pour se déplacer afin de réaliser les deux fenêtres spectrales. On remarquera sur la Figure 123 qu'il faut environ 250 s pour ne plus voir la bande étroite à

2,25 eV. Pour des durées d'acquisition d'un temps total moyen de 45 s pour réaliser un spectre (comme cela était le cas dans le chapitre IV et V §I), les spectres obtenus sont donc fiables.

Les spectres obtenus pour différents temps d'irradiation sont présentés sur la Figure 123.

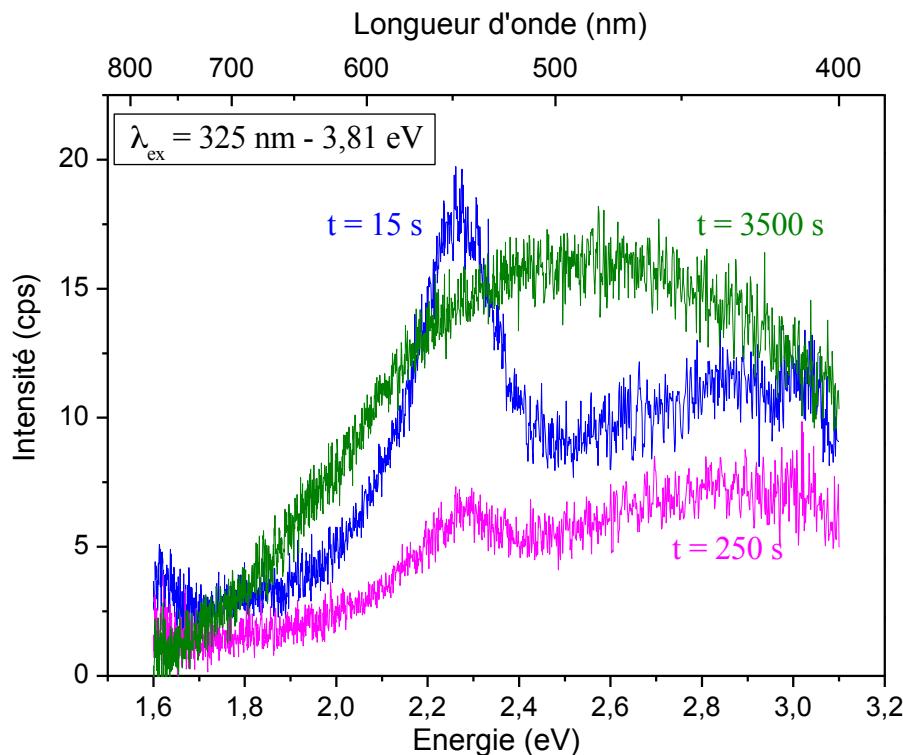
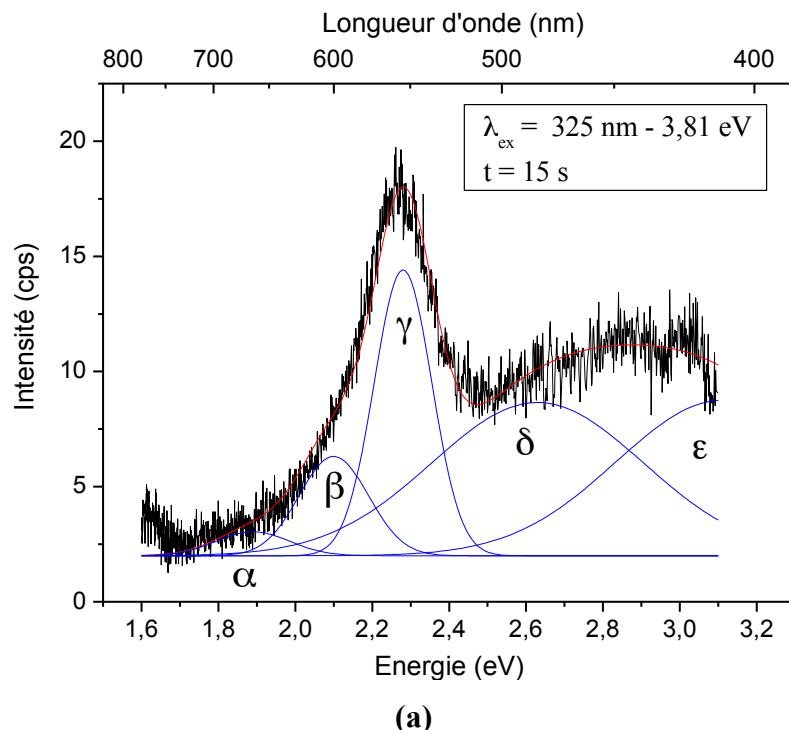
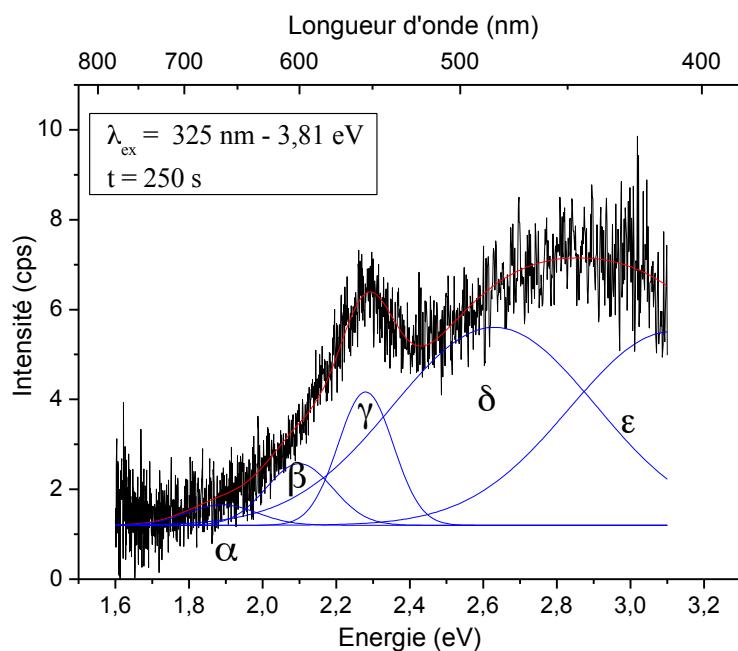


Figure 123 : Comparaison des spectres de luminescence obtenus sur une indentation en fonction du temps d'irradiation.

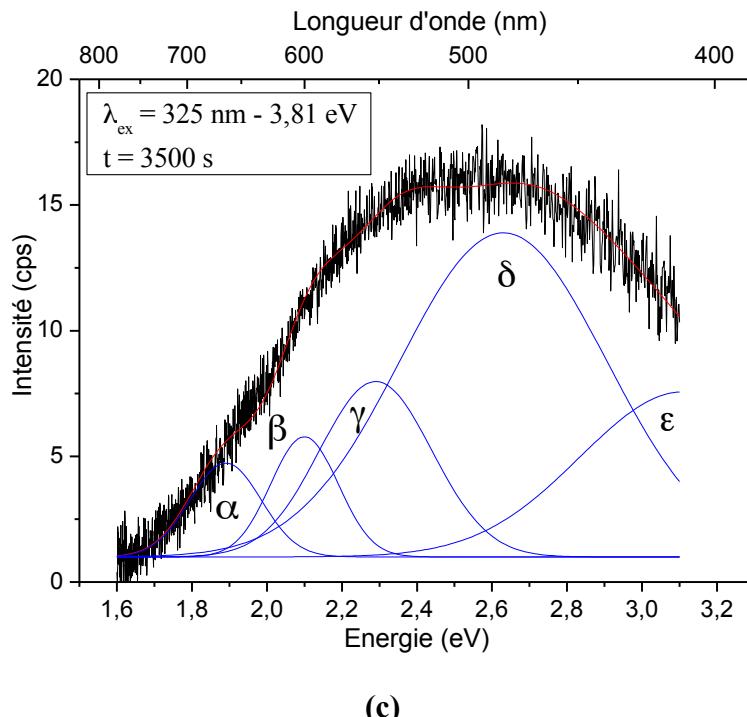
Dans le cas présent, on analyse un site de type I_{ind} , c'est-à-dire que l'on se trouve dans l'indentation. A $t = 15$ s, on doit donc retrouver le signal de luminescence obtenu sur le site I_{ind} dans le chapitre IV. Dans le cas présent, on a bien, en effet, la présence de deux composantes, la première étroite à 2,25 eV et la deuxième plus large autour de 2,9 eV. Lorsque la durée d'irradiation augmente, on remarque une diminution de la bande étroite à 2,25 eV au profit de la bande large. Enfin, après une heure d'irradiation, il n'y a plus qu'une seule bande très large. On observe aussi une diminution globale d'intensité du spectre à 250 s puis une augmentation. Les spectres ont été décomposés avec des fonctions gaussiennes. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 13.



(a)



(b)



(c)

Figure 124 : Spectres de photoluminescence pour une indentation sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) temps d'irradiation 15 secondes. (b) temps d'irradiation 250 secondes. (c) temps d'irradiation 3500 secondes. En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

Pour les trois temps d'irradiation choisis, les spectres se décomposent avec 5 bandes de luminescence centrées sur 1,89, 2,10, 2,28, 2,63 et 3,11 eV.

Tableau 13 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour les différents temps d'irradiation.

	Durée d'exposition	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface	Surface normalisée / ε (x 10)
Bande α	15 s	1,89	0,19	0,25	0,54
	250 s	1,89	0,19	0,11	0,37
	3500 s	1,89	0,19	0,89	1,96
Bande β	15 s	2,10	0,18	0,97	2,09
	250 s	2,10	0,18	0,31	1,04
	3500 s	2,10	0,18	1,08	2,37
Bande γ	15 s	2,28	0,15	2,33	5,01
	250 s	2,28	0,15	0,56	1,88
	3500 s	2,29	0,30	2,62	5,78
Bande δ	15 s	2,63	0,55	4,59	9,87
	250 s	2,63	0,55	3,04	10,24
	3500 s	2,63	0,55	8,89	19,62
Bande ε	15 s	3,11	0,55	4,65	10
	250 s	3,11	0,55	2,97	10
	3500 s	3,11	0,55	4,53	10

On retrouve donc dans ces décompositions les différentes bandes présentes dans les indentations et la silice vierge. On peut aussi remarquer que, lorsque le temps d'irradiation est long, les bandes de luminescence s'élargissent, notamment la bande à 2,28 eV et que la bande à 2,63 eV augmente d'un facteur 3 après 3500 s d'irradiation.

Si l'on suppose une certaine fluctuation dans le temps de l'intensité délivrée par le laser, on peut considérer que la bande à 3,10 eV est à peu près d'intensité constante et normaliser les intensités des autres bandes par rapport à celle-ci (Tableau 13).

Durant les 250 premières secondes, les intensités des bandes α , δ et ε restent constantes, tandis que celles de β et surtout γ diminuent. Entre 250 et 3500 s, l'intensité de la bande δ augmente et les intensités des bandes β et γ reviennent à leur niveau initial mais avec un élargissement de la bande γ . On doit donc interpréter la disparition des bandes β et γ durant les 250 premières secondes. On peut imaginer que l'absorption de la lumière par le matériau conduit à une transformation des défauts responsables des émissions β et γ . De nouveaux défauts sont formés et ne présentent pas de signature sur les spectres, comme les défauts E' par exemple. Si l'on devait interpréter la légère baisse de l'émission des $(ODC(II)-O_2)$ comme un véritable effet et non comme une diminution de la fluence du laser, on pourrait dire que cette réorganisation dégage de la chaleur, ou qu'une partie des niveaux des défauts absorbent une partie de la lumière sans émettre.

Entre 250 et 3500 s, on observe la formation progressive des défauts émetteurs couplés O_2^- et E_δ' (émetteurs β et γ déjà observés sur le dommage laser, mais aussi dans la silice sous-stoechiométrique irradiée par des rayons γ). Le rapport des intensités pour ces deux émissions (~2,5) est d'ailleurs très proche de celui qu'on observe dans les dommages laser, renforçant bien l'hypothèse formulée au Chapitre IV selon laquelle un défaut E_δ' chargé positivement est associé à un ion O_2^- à proximité. On observe simultanément une forte augmentation de l'émission à 2,63 eV. Il est à noter que le rapport des intensités des bandes δ et ε est alors de 1,9, ce qui est très proche du rapport également observé dans le dommage laser. Or, on constate en même temps une augmentation de l'émission à 1,9 eV plutôt intense dans les dommages laser. Sans pouvoir dans l'immédiat définir un scénario complet, il est tout de même intéressant de constater qu'une irradiation en continu du matériau à 325 nm, à faible intensité (quelques W/cm^2) comparée à celle utilisée sur le LMJ (quelques GW/cm^2), conduit

à la transformation de défauts observés dans les fractures en surface, et sous la surface, en défauts de signature identique à celle des dommages laser !

III.1.b. Dommages laser.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les spectres et les cartographies sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,81 eV),
- Emission entre 1,6 eV (775 nm) – 3,1 eV (400 nm),
- Puissance du laser : 10 μ W (filtre D3),
- Objectif 40X UV,
- Ouverture du diaphragme : 300 μ m,
- Durée d'acquisition : 10 s par spectre.

Les spectres ont été enregistrés toutes les 45 secondes. Ce temps correspond au temps qu'il faut au réseau pour se déplacer afin de réaliser les deux fenêtres spectrales avec la durée d'acquisition utilisée.

Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 125. Le site étudié est à comparer avec le site $I_{dl\ 1}$ de la Figure 100 du chapitre IV. On doit donc retrouver, pour le temps $t = 45$ s, un spectre équivalent à celui obtenu pour le site $I_{dl\ 1}$ (cf. Figure 101. (a) du Chapitre IV).

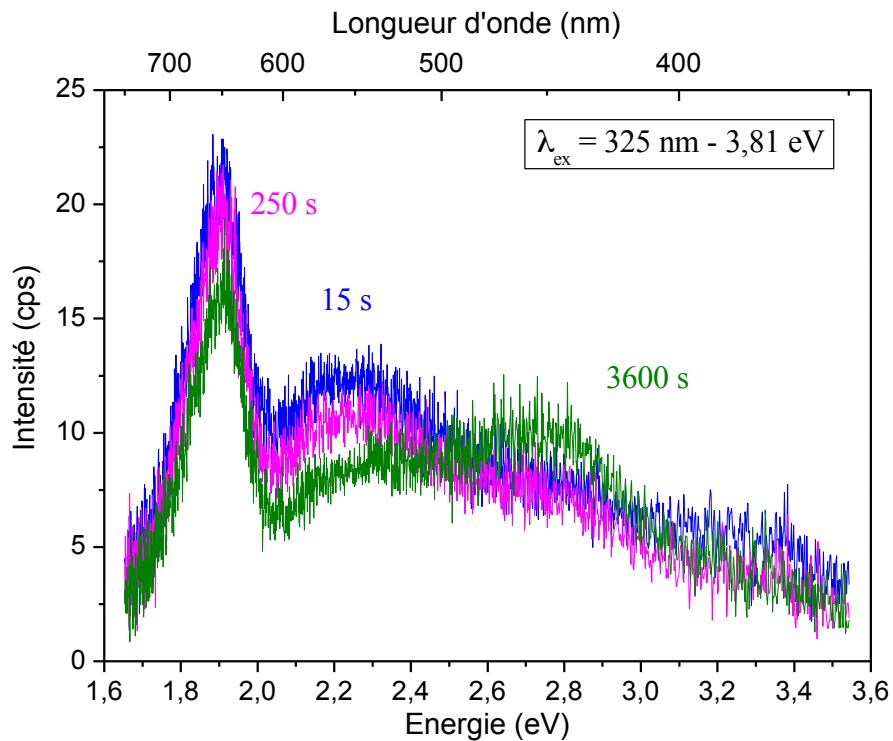
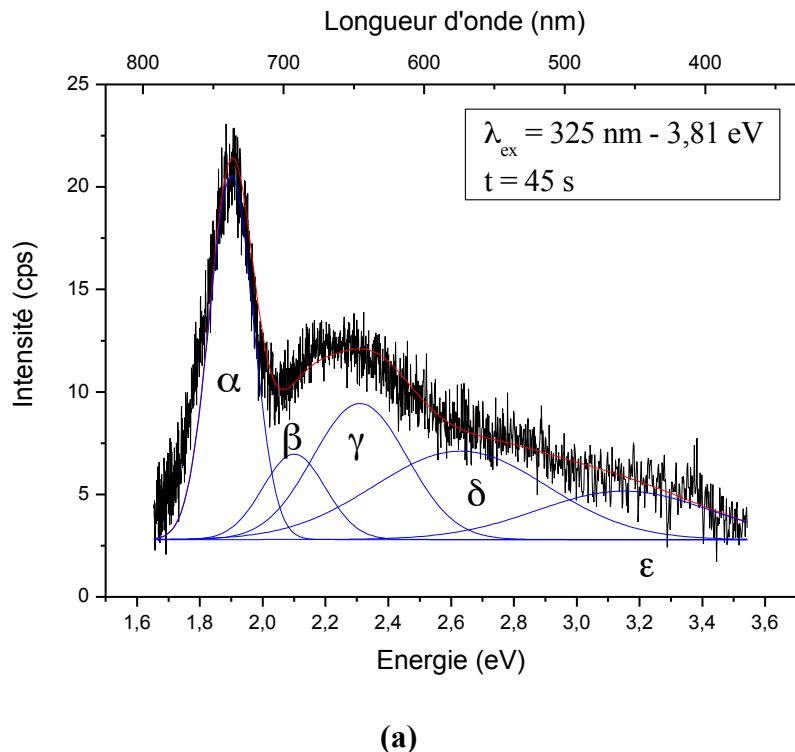


Figure 125 : Comparaison des spectres de luminescence obtenus sur un dommage laser en fonction du temps d'irradiation.

La Figure 125 montre que l'irradiation de l'échantillon a peu d'effet sur les allures et intensités globales des spectres. On note aussi une petite augmentation de l'intensité autour de 2,7 eV pour la durée d'irradiation de 3600 s. En contre partie, il y a une légère diminution de l'intensité des bandes à 1,9 eV et 2,25 eV. Nous allons décomposer les spectres pris aux temps de 45 s, 250 s et 3600 s. Ces décompositions sont présentées sur la Figure 126.



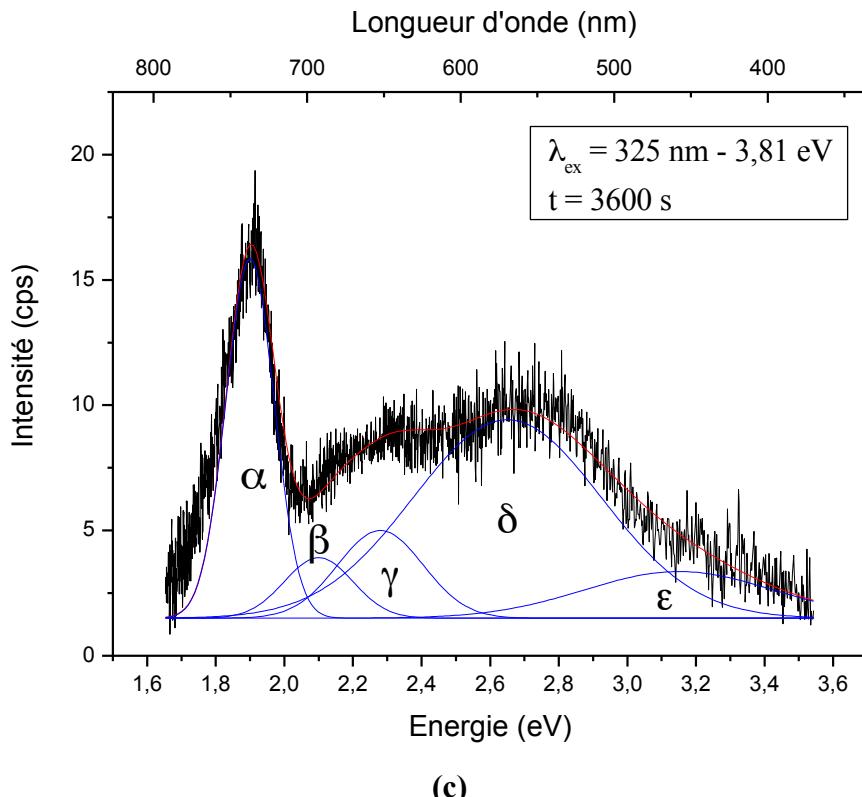


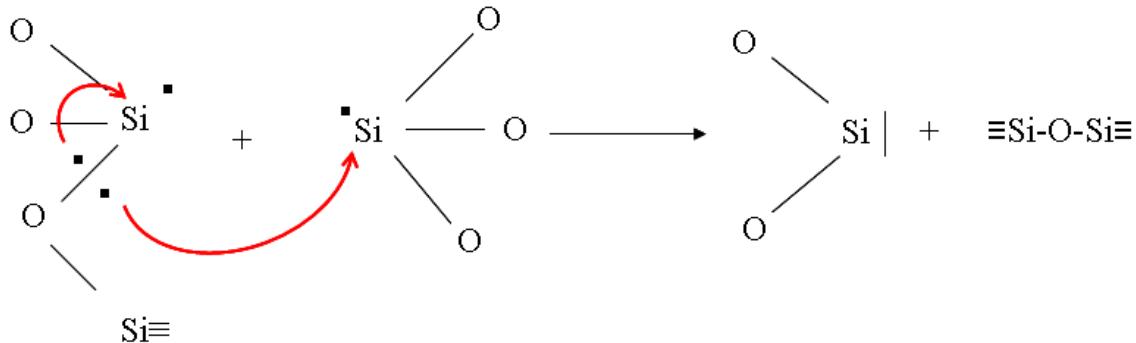
Figure 126 : Spectres de photoluminescence pour un dommage laser sous excitation à 3,81 eV (325 nm).
(a) temps d'irradiation 45 secondes. (b) temps d'irradiation 250 secondes. (c) temps d'irradiation 3600 secondes. En noir : données expérimentales ; En rouge : décomposition du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

Les spectres ont été décomposés avec des fonctions gaussiennes. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau 14. Pour les trois temps d'irradiation choisis, les spectres se décomposent avec cinq bandes de luminescence centrées sur 1,9, 2,10, 2,31, 2,63 et 3,15 eV, dont la position et la largeur ne varie pas avec le temps.

Tableau 14 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres obtenus pour les différents temps d'irradiation d'une indentation.

	Durée d'irradiation	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface	Surface normalisée / ϵ
Bande α	45 s	1,90	0,14	3,11	1,91
	250 s	1,90	0,14	3,07	2,16
	3600 s	1,90	0,14	2,52	1,97
Bande β	45 s	2,10	0,20	1,04	0,64
	250 s	2,10	0,20	1,00	0,70
	3600 s	2,10	0,20	0,60	0,47
Bande γ	45 s	2,31	0,30	2,49	1,59
	250 s	2,31	0,30	2,25	1,58
	3600 s	2,28	0,25	1,10	0,86
Bande δ	45 s	2,63	0,55	2,97	1,82
	250 s	2,63	0,55	3,54	2,49
	3600 s	2,65	0,55	5,46	4,37
Bande ϵ	45 s	3,15	0,55	1,63	1
	250 s	3,15	0,55	1,42	1
	3600 s	3,15	0,55	1,28	1

On peut donc remarquer que l'ensemble des bandes obtenues au paragraphe III du Chapitre IV sont bien présentes ici. A fluctuation d'énergie constante, on peut donc supposer que les intensités des bandes α , β et ϵ sont constantes. Dans ce cas, la diminution de l'intensité rayonnée dans la bande γ accompagnée par une augmentation dans la bande δ peut être interprétée comme une transformation des centres E' vers des défauts ODC(II). L'évolution de défaut E' en défauts ODC(II) sous traitement thermique a été signalée par Skuja [132] qui propose ce type de mécanisme :



On peut supposer que les défauts E' évoluent d'une façon similaire. L'indentation irradiée pendant 3500 s conduit à un spectre de luminescence similaire à celui observé dans les dommages laser. On peut donc suspecter que si l'on continue à irradier cette indentation alors on observerait également une transformation progressive des E' en défauts ODC(II). On assiste ici à un vieillissement des défauts E' en défauts ODC(II) sous irradiation proche UV. Quelques ions O_2^- semblent rester piégés en grande partie dans le matériau car l'intensité de la

bande β diminue très peu. Les défauts NBOHC émettant à 1,9 eV ne semblent, quant à eux, pas du tout affectés par cette irradiation prolongée.

III.1.c. Résumé des résultats

L'évolution du spectre de luminescence en fonction de la durée d'exposition au laser est intéressante pour les indentations. En effet, on peut voir qu'au fur et à mesure que cette durée augmente, la bande à 2,25 eV tend à être englobée dans un spectre large. Si on décompose ces spectres, on s'aperçoit que la bande à 2,65 eV augmente et que la bande à 2,25 eV diminue et s'élargit. Pour les dommages laser, on constate peu de changements, sauf pour la bande à 2,7 eV qui augmente alors que la bande à 2,3 eV diminue lorsque la durée d'exposition augmente.

III.2. Vieillissement des échantillons

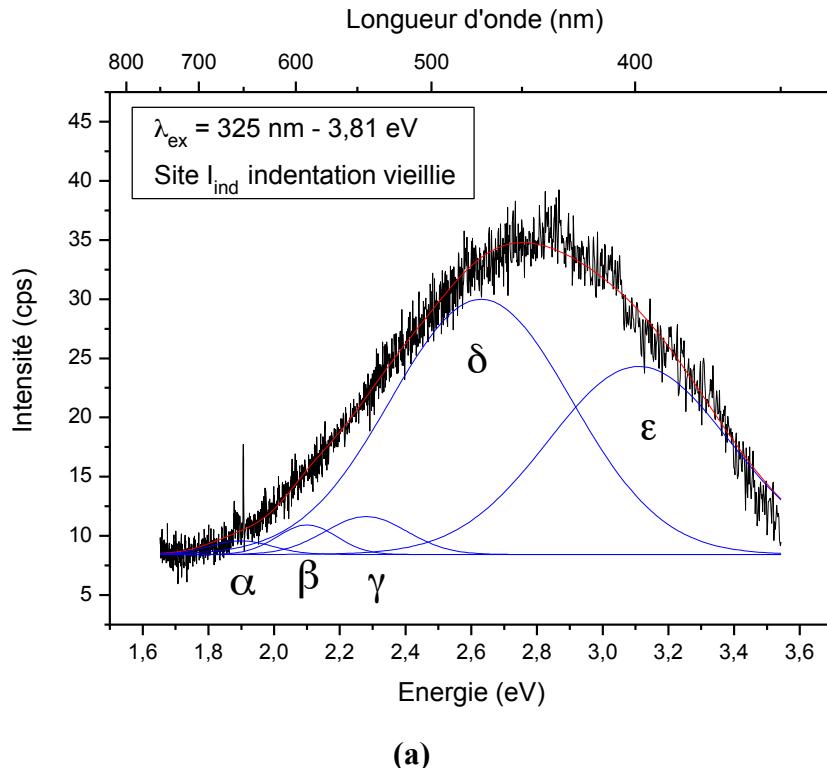
Nous comparerons les signaux de luminescence obtenus pour les indentations vieillies ou récentes.

III.2.a. Etude des indentations du Chapitre IV deux ans après avoir été réalisées

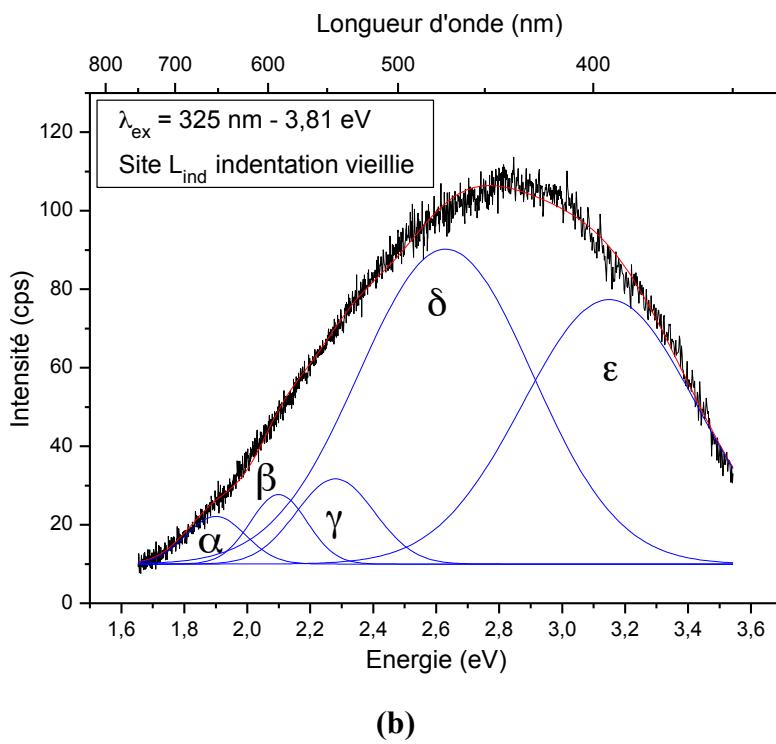
Les conditions expérimentales utilisées sont mêmes que celles de l'étude initiale et sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 325 nm (3,81 eV),
- Domaine de longueur d'onde étudié : 350 nm (3,54 eV) – 750 nm (1,65 eV),
- Puissance du laser : 100 μ W (filtre D2),
- Objectif : UV 40x,
- Ouverture du diaphragme : 300 μ m,
- Durée d'acquisition : 5 s par spectre.

La figure montre les spectres et les décompositions sur trois sites d'une indentation dite « vieille » : I_{ind} , L_{ind} et E_{ind} , deux ans après sa fabrication et stockée dans une boite. Cette boite a été stockée à l'air.



(a)



(b)

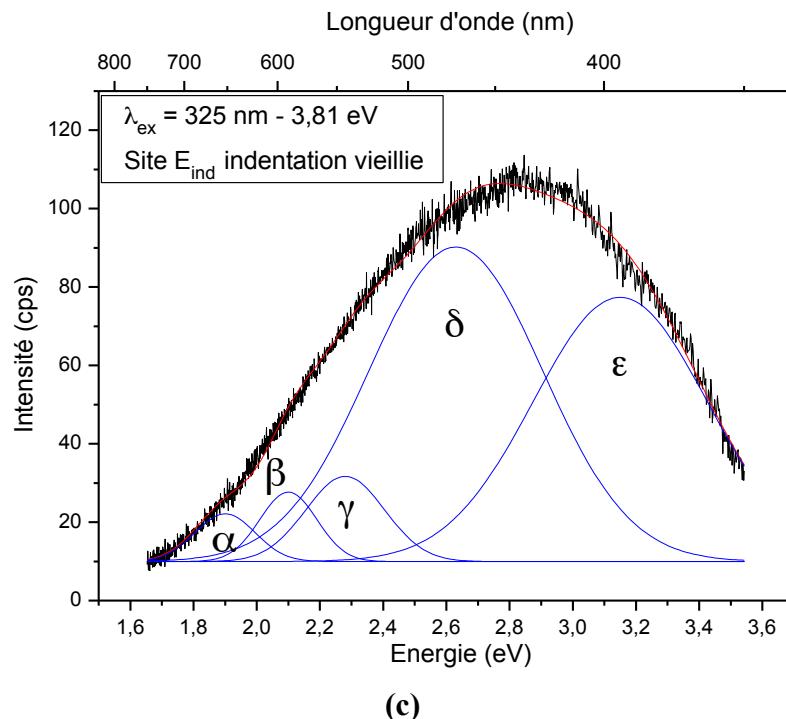


Figure 127 : Spectres de photoluminescence sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) Site I_{ind} . (b) Site L_{ind} . (c) Site E_{ind} . En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

Comme pour tous les spectres présentés précédemment, les spectres des sites I_{ind} , L_{ind} et E_{ind} ont été décomposés avec des fonctions gaussiennes. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 15. Les spectres se décomposent en cinq bandes de luminescence : la première est centrée autour de 1,90 eV (653 nm), la deuxième à 2,10 eV (590 nm), la troisième à 2,28 eV (543 nm), la quatrième à 2,63 eV (471 nm) et la cinquième à 3,15 eV (394 nm).

Tableau 15 : Paramètres obtenus pour la décomposition des spectres réalisés sur le site I_{ind} , le site L_{ind} et le site E_{ind} .

	Site	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	I_{ind}	1,90	0,19	0,27
	L_{ind}	1,90	0,19	2,89
	E_{ind}	1,90	0,19	2,90
Bande β	I_{ind}	2,10	0,18	0,56
	L_{ind}	2,10	0,18	3,99
	E_{ind}	2,10	0,18	4,00
Bande γ	I_{ind}	2,28	0,25	1,00
	L_{ind}	2,28	0,25	6,80
	E_{ind}	2,28	0,25	6,81
Bande δ	I_{ind}	2,63	0,55	14,86
	L_{ind}	2,63	0,55	55,29
	E_{ind}	2,63	0,55	55,32
Bande ε	I_{ind}	3,15	0,55	10,95
	L_{ind}	3,15	0,55	46,45
	E_{ind}	3,15	0,55	46,48

On peut donc remarquer que l'ensemble des bandes vues précédemment sont présentes, la bande γ étant devenue une bande large caractéristique des défauts E_δ . Maintenant, si l'on compare les spectres obtenus ici avec ceux présenté sur la Figure 98 du Chapitre IV, on peut noter de fortes différences. En effet, sur les spectres présentés dans le Chapitre IV, on peut voir une bande étroite autour de 2,25 eV avec une largeur de 0,15 eV. Dans le cas des spectres de la Figure 127, on peut voir que cette bande est d'intensité très faible et sa largeur a augmenté passant ainsi de 0,15 eV à 0,25 eV. Les spectres ainsi obtenus ressemblent à ceux obtenus pour la silice vierge présentés Figure 95 du Chapitre IV.

Le vieillissement des indentations a produit le même effet que l'irradiation, et l'on peut imaginer un scénario d'évolution des défauts identique au cours du temps. Simplement, on peut voir, en plus, qu'avec le temps et en présence du dioxygène de l'air, une fraction des ODC(II) a pu se transformer en (ODC(II)-O₂) car la bande à 3,15 eV revient au même niveau que la bande à 2,63 eV.

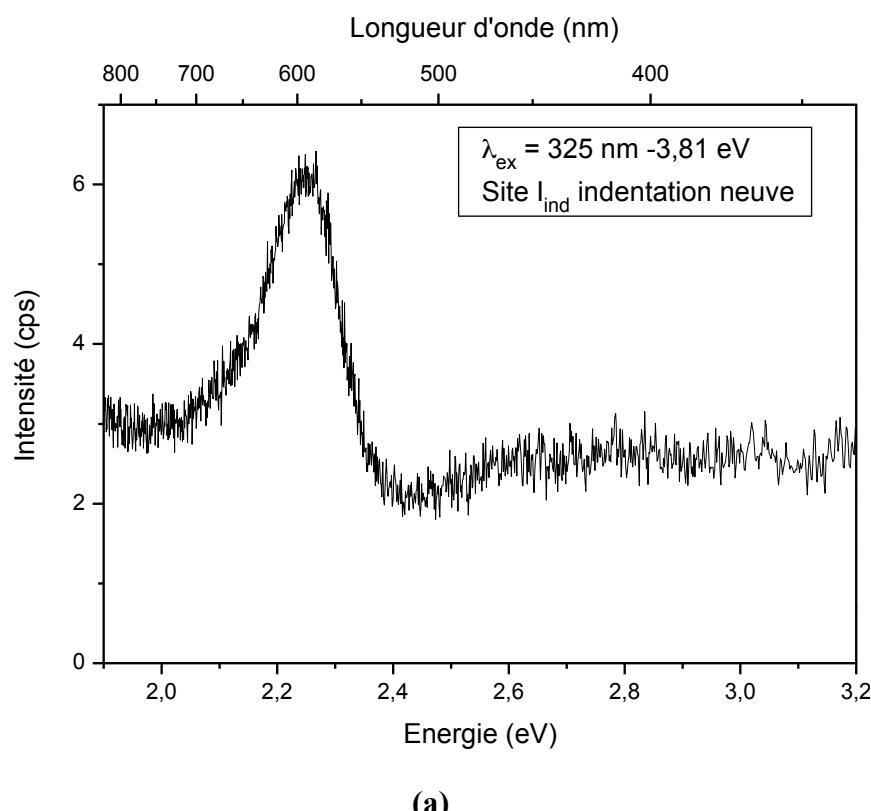
III.2.b. Etude d'une indentation le lendemain de sa réalisation.

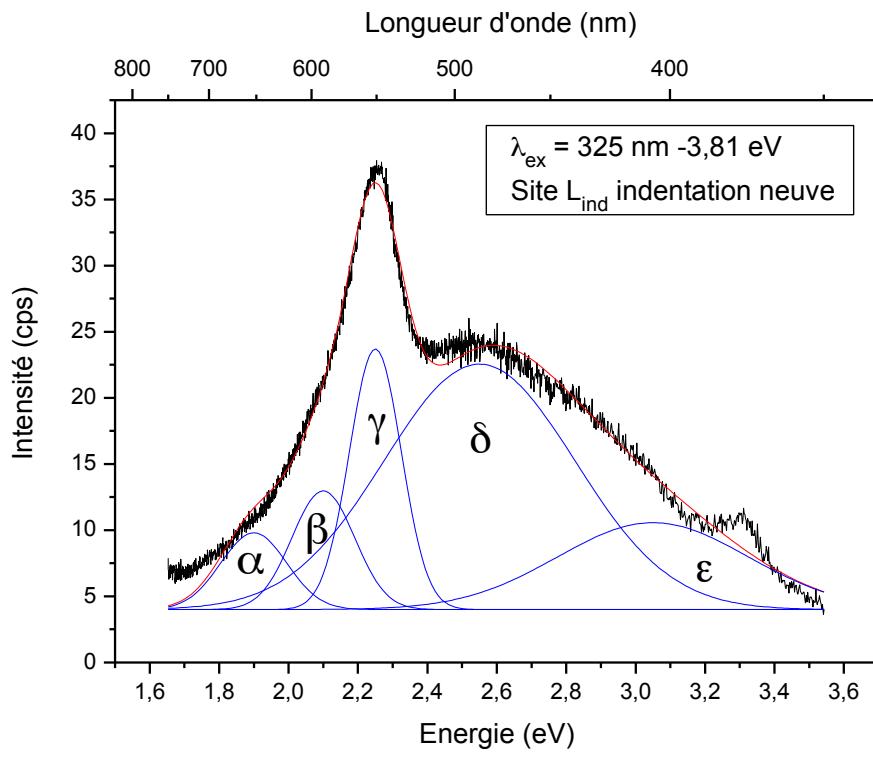
Des indentations ont été refaites afin de vérifier si le temps modifie la luminescence émise par le défaut. Les mesures de luminescence ont été effectuées le lendemain de la réalisation soit

plus rapidement que pour les mesures du chapitre IV (les mesures avaient été effectuées 3 mois après la réalisation des indentations).

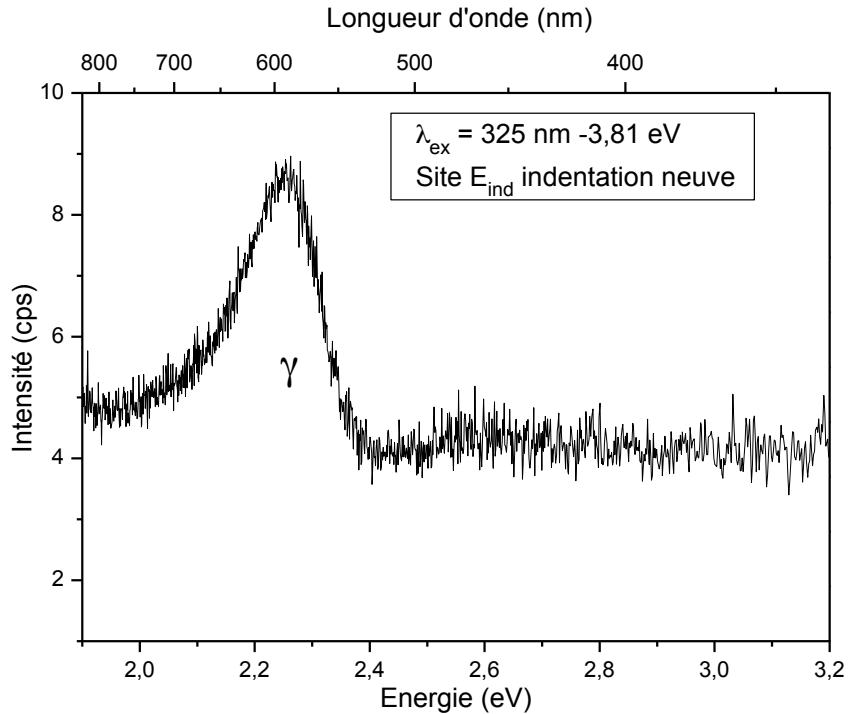
Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles utilisées dans le paragraphe précédent.

La Figure 128 présente les spectres de luminescence obtenus à différents endroits de l'indentation.





(b)



(c)

Figure 128 : Spectres de photoluminescence sous excitation à 3,81 eV (325 nm). (a) Site I_{ind} . (b) Site L_{ind} . (c) Site E_{ind} . En noir : données expérimentales ; En rouge : ajustement global du signal ; En bleu : Composantes gaussiennes du signal.

On retrouve sur la Figure 128 (a) et surtout (c) des profils identiques à ce qui a été vu dans les fractures dites sous-surfaciques. Le spectre du site L_{ind} , conforme au type de spectre obtenu au chapitre IV, a été décomposé avec des fonctions gaussiennes (Tableau 16). On remarque l'existence de la bande étroite à 2,25 eV dans les trois cas et surtout à l'extérieur de l'indentation ce qui confirme les expériences menées au Chapitre IV.

Tableau 16: Paramètres obtenus pour la décomposition des spectres réalisés sur le site I_{ind} , le site L_{ind} et le site E_{ind} de l'indentation « fraîche ».

	Site	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Surface
Bande α	L_{ind}	1,90	0,19	1,38
Bande β	L_{ind}	2,10	0,18	2,02
Bande γ	L_{ind}	2,25	0,15	3,70
Bande δ	L_{ind}	2,55	0,55	12,78
Bande ε	L_{ind}	3,05	0,55	4,52

On retrouve toujours les cinq mêmes bandes avec des largeurs comparables à celles trouvées dans le paragraphe I.2 du chapitre IV. On note toutefois une différence au niveau des rapport d'intensité de la bande δ /bande ε par rapport à la Figure 110 (a) de ce même chapitre. L'indentation fraîche possède en surface plus de défauts ODC(II) que de défauts (ODC(II)-O₂) et au bout de trois mois la seule évolution observée est celle de ODC(II) vers (ODC(II)-O₂). La Figure 129 montre la comparaison faite entre une indentation « fraîche » et une indentation dite « vieille » (2 ans après la réalisation).

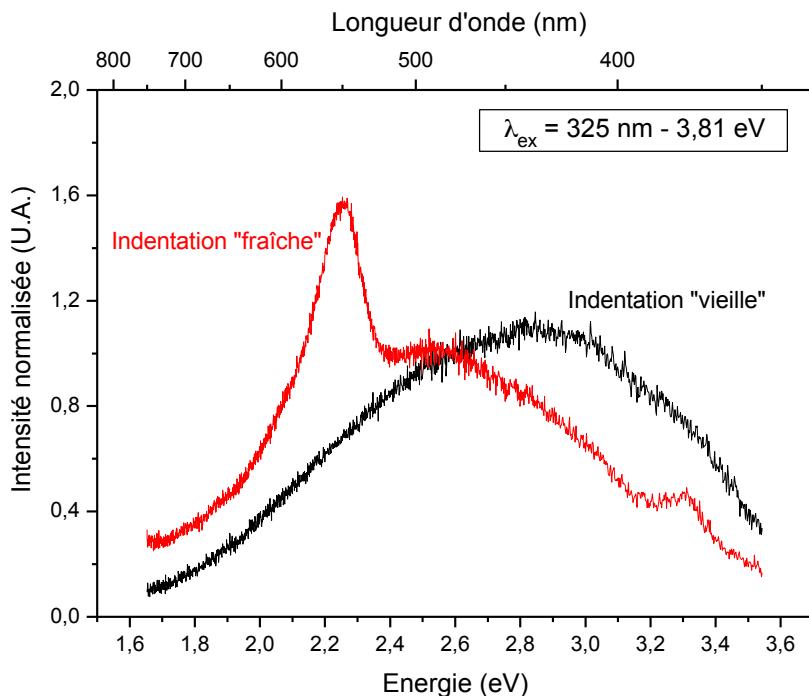


Figure 129 : Comparaison des spectres de luminescence pour une indentation « vieille » et une indentation « fraîche ».

On peut donc remarquer que pour une indentation dite « fraîche » on voit bien une bande autour de 2,25 eV qui s'éteint dans une indentation dite « vieille » alors que le spectre s'apparente à celui obtenu sur la silice vierge. Il existe également une différence notable au niveau de l'intensité de la bande α qui globalement voit son intensité fortement diminuée par rapport aux bandes δ et ϵ . On est en droit de se demander si le vieillissement sous air n'affecte pas également les défauts NBOHC. Il aurait été intéressant d'étudier le vieillissement des dommages laser où ils sont nombreux pour voir s'ils sont aussi affectés. La Figure 130 montre cette comparaison entre silice vierge et indentation dite « vieille ».

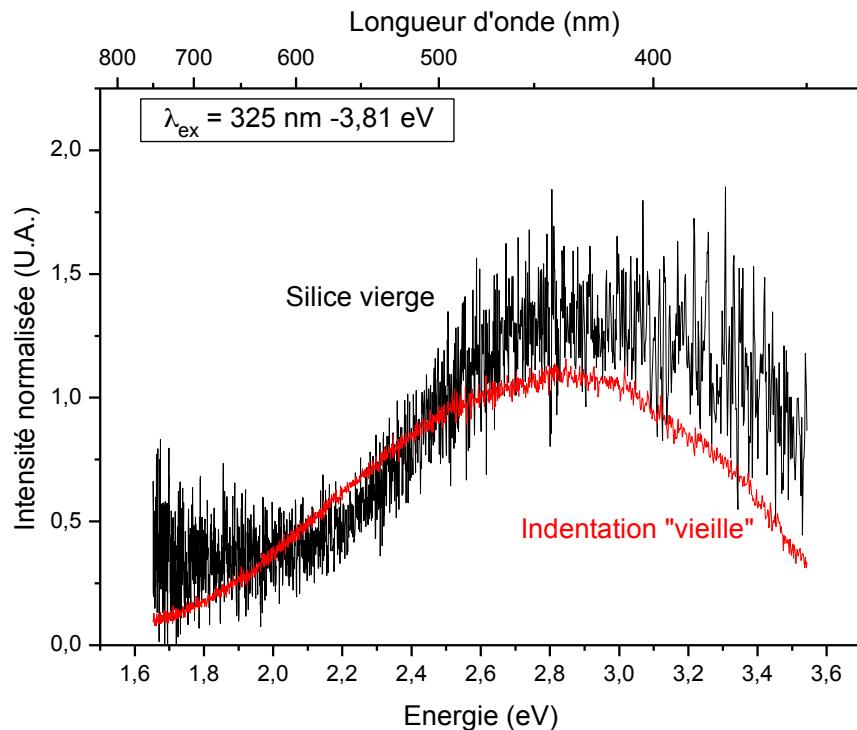


Figure 130 : Comparaison entre le spectre obtenu pour la silice vierge et le spectre normalisé obtenu pour une indentation dite « vieille »

Compte tenu des résultats présentés dans le paragraphe III.1 de ce chapitre, on peut donc supposer que c'est la partie UV-A de la lumière naturelle qui a transformé, sous O₂, les défauts des indentations en défauts similaires à ceux présents dans la silice vierge.

III.3. Mesures de durée de vie

L'utilisation de la microscopie confocale de luminescence résolue en temps pour étudier les défauts précurseurs de l'endommagement laser est motivée par le fait que des transitions optiques actives impliquées dans l'absorption induisant le processus d'endommagement laser sont nécessairement luminescents, même si cette luminescence est d'intensité très faible. Les durées de vie de luminescence observées résultent d'une compétition entre les transitions radiatives et les transitions non radiatives. Les défauts connus de la silice ont des durées de vie comprises entre 2 ns et quelques ms ; seulement les NBOHC avec une durée de vie de 13 μ s et les ODC(II) avec une durée de vie de 10 ms sont excités à ou en dessous de 3,5 eV. L'enregistrement des durées de vie de luminescence permet de déterminer les transitions entre différents états du matériau et de prévoir s'il s'agit de transitions permises (singulet – singulet) ou interdites (singulet – triplet) ou de discuter sur le dépeuplement du niveau excité en fonction de l'environnement. Les mesures, présentées ici, sont couplées à la microscopie confocale et permettent d'obtenir des cartographies de la répartition des durées de vie et de pouvoir les corrélérer aux cartographies de luminescence obtenues dans le chapitre précédent. Elles ne permettent, dans cette configuration, que d'accéder aux temps courts entre 1 et 15 ns. Les mesures aux temps courts et l'allure de la courbe de déclin (linéaire, exponentielle, multi exponentielles...) nous donnent des informations complémentaires pour mieux caractériser les défauts étudiés.

III.3.a. Indentations.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les cartographies de durées de vie et les histogrammes de répartition de durées de vie sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 385 nm (3,22 eV),
- Filtre d'émission : 405 Long Pass (gamme spectrale analysée : 405 – 800 nm),
- Intensité du laser : 1025 nW,
- Durée de l'impulsion : 6 ps,
- Objectif 100X,
- Ouverture du diaphragme : 50 μ m,

- Durée d'acquisition : 2,4 ms par pixel,
- Taille de l'image en pixel : 310 x 310 avec 1 pixel = 0,08 μm x 0,08 μm .

La Figure 131 montre une cartographie de luminescence en fonction de la durée de vie des défauts luminescents.

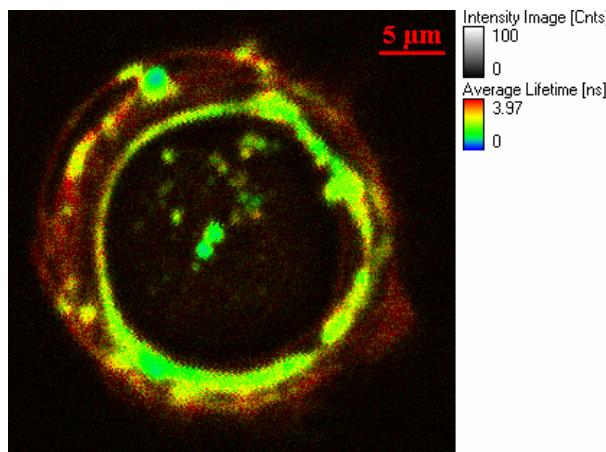


Figure 131 : Cartographie de luminescence obtenue sur une indentation en fonction de la durée de vie des espèces luminescentes.

On retrouve, dans la répartition des zones de luminescence sur la cartographie Figure 131, la morphologie de l'indentation décrite Figure 3 du Chapitre III.

La Figure 132 est la courbe de répartition des durées de vie correspondant à la Figure 131 pour une longueur d'onde d'excitation de 385 nm (3,22 eV). L'obtention de cette courbe est explicitée dans l'annexe de description du dispositif expérimental.

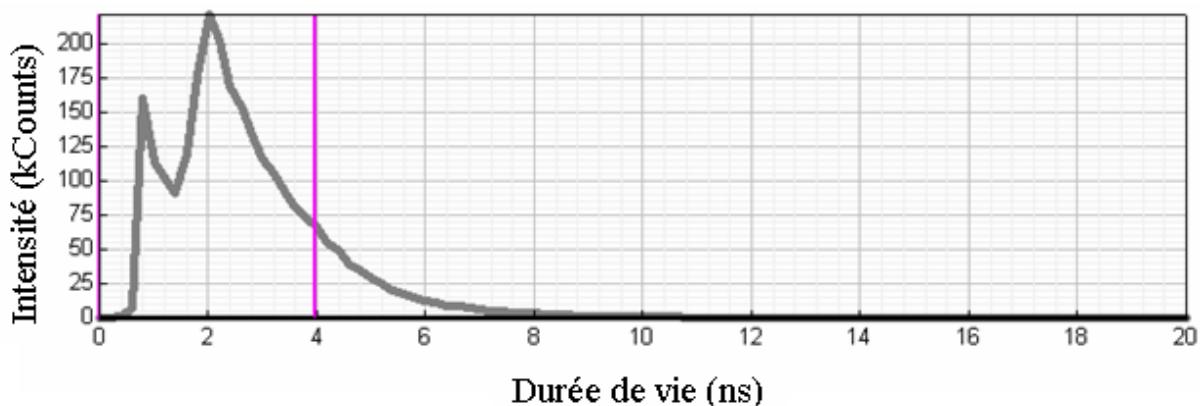


Figure 132 : Distribution des durées de vie pour l'indentation analysée. Les lignes roses correspondent aux valeurs prises pour la légende de la Figure 131.

On enregistre une luminescence très rapide. L'émission globale est composée de deux désexcitations avec deux durées de vie centrées sur 1 et 2 ns. La présence de la durée de vie courte (1 ns) étant localisée au niveau des fractures de l'indentation, nous avons voulu exclure la présence d'une pollution potentielle. Nous avons donc rincé l'échantillon d'abord avec de l'éthanol puis du méthanol. La cartographie obtenue est présentée sur la Figure 133. Il s'agit de la même indentation que celle analysée sur la Figure 131.

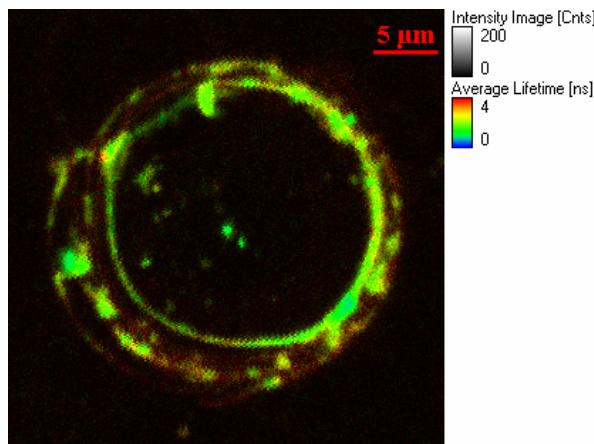


Figure 133 : Cartographie de luminescence obtenue sur une indentation en fonction de la durée de vie des espèces luminescentes après nettoyage de l'échantillon.

La Figure 134 montre la courbe de répartition des durées de vie obtenue sur l'indentation après nettoyage.

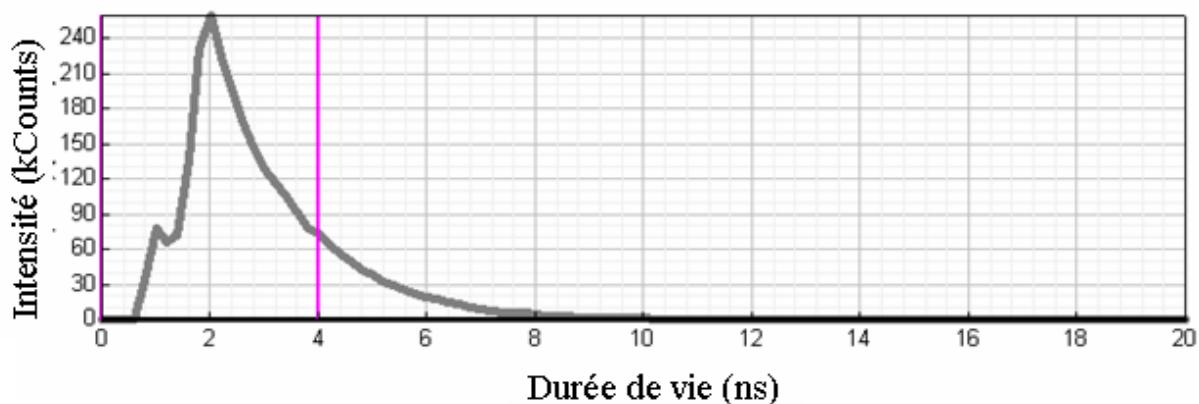


Figure 134 : Distribution des durées de vie pour l'indentation analysée après nettoyage. Les lignes roses correspondent aux valeurs prises pour la légende de la Figure 133.

On peut voir que le nettoyage des pièces a fait diminuer la luminescence qui a une durée de vie de l'ordre de 1 ns. On conserve toujours une composante de l'ordre de 2 ns.

Nous avons aussi réalisé une coupe suivant le plan XZ. La cartographie obtenue est présentée sur la Figure 135. Cette cartographie a été faite avant le nettoyage.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les cartographies de durées de vie et les histogrammes de répartition de durées de vie sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 385 nm (3,22 eV),
- Filtre d'émission : 405 Long Pass (gamme spectrale analysée : 405 – 800 nm),
- Intensité du laser : 915 nW,
- Durée du pulse : 6 ns,
- Objectif 100X,
- Ouverture du diaphragme : 50 μ m,
- Durée d'acquisition : 2,4 ms par pixel,
- Taille de l'image en pixel : 310 x 190 avec 1 pixel = 0,15 μ m x 0,15 μ m.

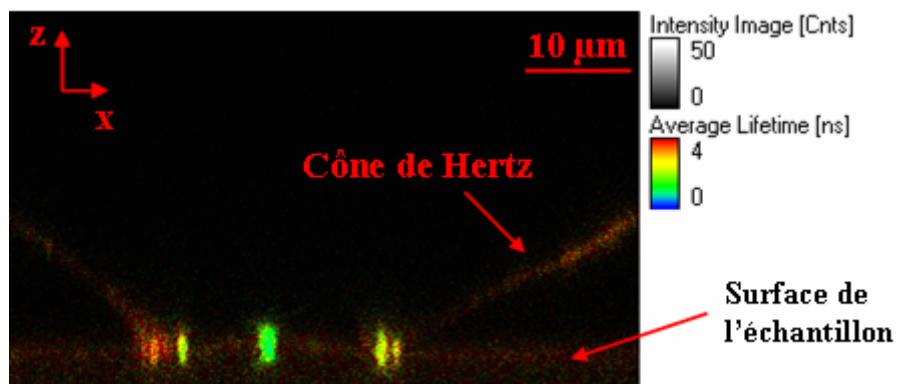


Figure 135 : Cartographie de luminescence obtenue sur une indentation en fonction de la durée de vie des espèces luminescentes ; coupe suivant XZ.

Comme pour les autres cartographies, la courbe de répartition des durées de vie est présentée sur la Figure 136.

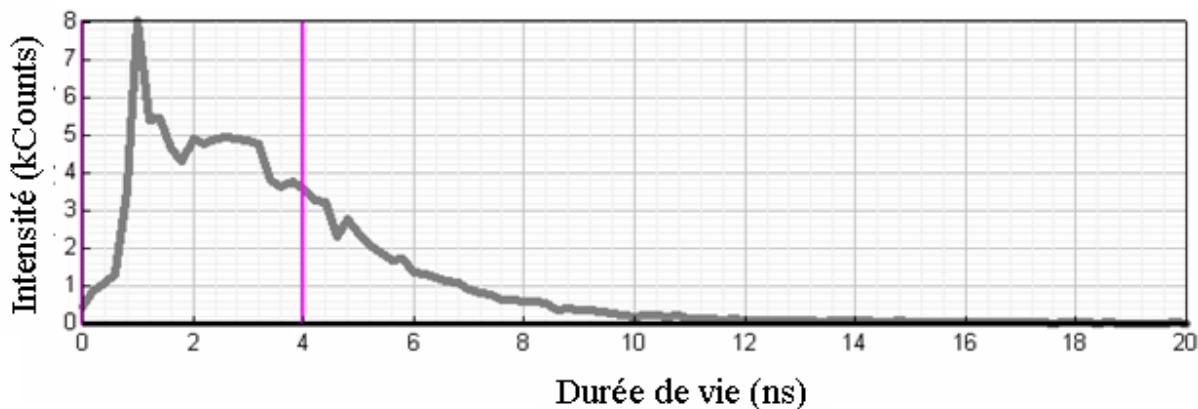


Figure 136 : Distribution des durées de vie pour l'indentation analysée. Les lignes roses correspondent aux valeurs prises pour la légende de la Figure 135.

Les durées de vie centrées autour de 1 ns sont dues à la pollution comme on a pu le constater sur la Figure 132. On peut également voir que l'on a principalement des durées de vie autour de 2 – 4 ns avec malgré tout la présence de durées de vie plus « longues » (6 -8 ns).

III.3.b. Dommages laser.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les cartographies de durées de vie et les histogrammes de répartition de durées de vie sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 385 nm (3,22 eV),
- Filtre d'émission : 405 Long Pass (gamme spectrale analysée : 405 – 800 nm),
- Intensité du laser : 1147 nW,
- Durée du pulse : 6 ns,
- Objectif 100X à immersion à huile,
- Ouverture du diaphragme : 50 μm ,
- Durée d'acquisition : 2,4 ms par pixel,
- Taille de l'image en pixel : 338 x 338 avec 1 pixel = 0,12 μm x 0,12 μm .

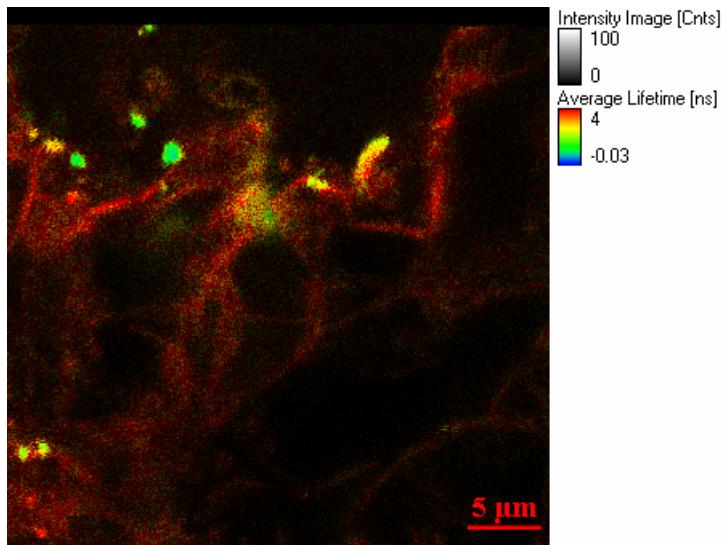


Figure 137 : Cartographie de luminescence obtenue sur une partie d'un dommage laser en fonction de la durée de vie des espèces luminescentes.

La Figure 138 présente la distribution des durées de vie pour le dommage présenté ci-dessus.

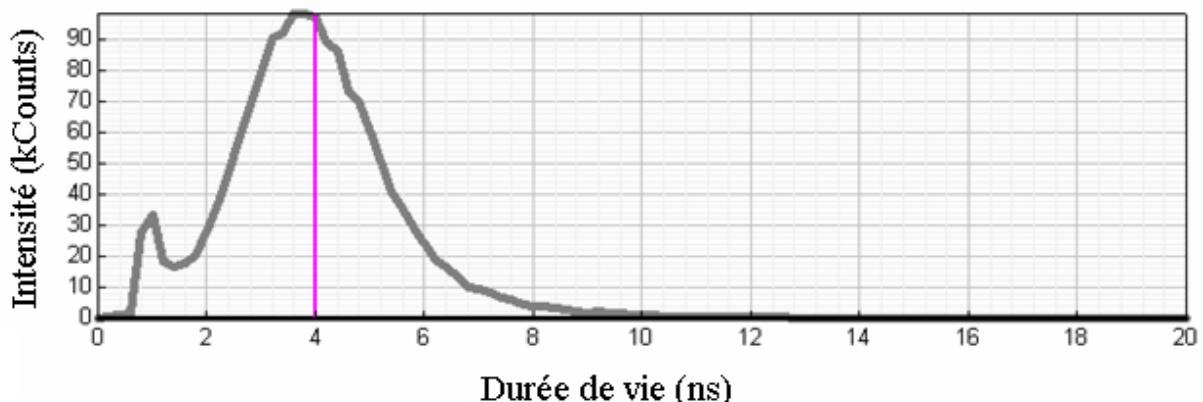


Figure 138 : Distribution des durées de vie pour le dommage laser. Les lignes roses correspondent aux valeurs prises pour la légende de la Figure 137.

On peut remarquer la présence de deux durées de vie de l'ordre de 1 ns et 4 ns. La première était aussi présente dans les indentations. La deuxième est plus longue que celle trouvée dans les indentations.

Une cartographie suivant le plan XZ (le plan XY correspond à la surface) a été réalisée. Elle est présentée sur la Figure 139.

Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les cartographies de durées de vie et les histogrammes de répartition de durées de vie sont les suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 385 nm (3,22 eV),
- Filtre d'émission : 405 Long Pass (gamme spectrale analysée : 405 – 800 nm),
- Intensité du laser : 1173 nW,
- Durée du pulse : 6 ns,
- Objectif 100X à immersion à l'huile,
- Ouverture du diaphragme : 50 μ m,
- Durée d'acquisition : 1,20 ms par pixel,
- Taille de l'image en pixel : 512 x 120 avec 1 pixel = 0,15 μ m x 0,15 μ m.

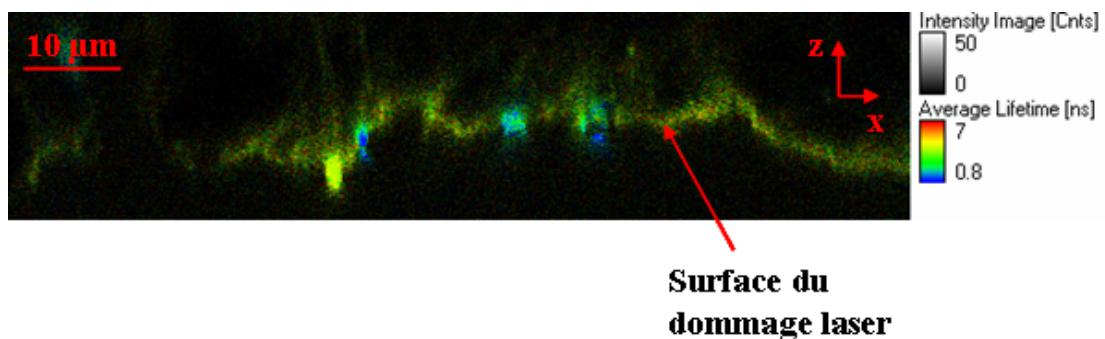


Figure 139 : Cartographie de luminescence obtenue sur un dommage laser en fonction de la durée de vie des espèces luminescentes ; coupe suivant XZ.

La courbe de répartition de durée de vie pour la coupe selon XZ est montrée sur la Figure 140.

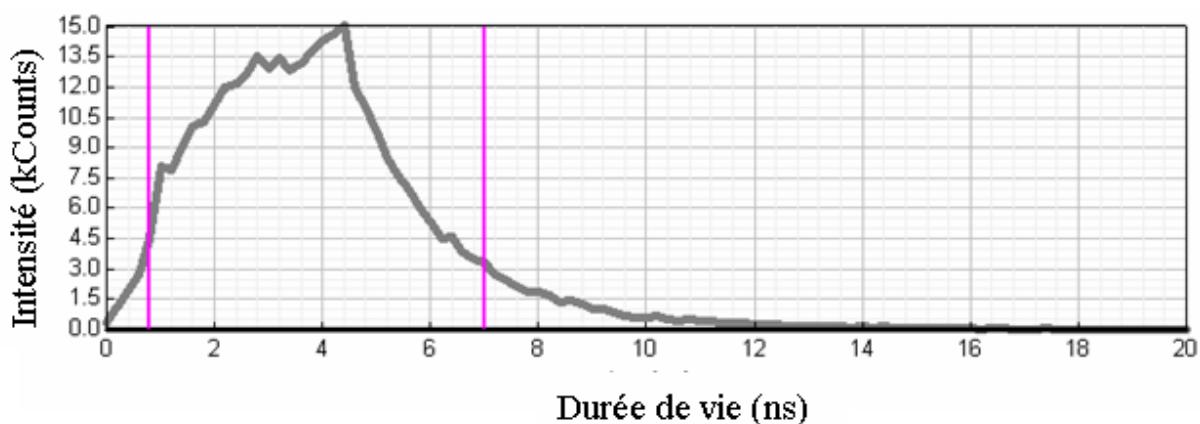


Figure 140 : Distribution des durées de vie pour le dommage laser analysé. Les lignes roses correspondent aux valeurs prises pour la légende de la Figure 139.

On peut voir sur cette courbe une large répartition des durées de vie comprise contrairement à celle observée dans le plan XY à la Figure 138.

III.3.c. Analyse des résultats

La littérature exclut, à priori, que ces durées de vie puissent être attribuées aux bandes à 1,9, 2,3, 2,65 eV [132]. Concernant la bande à 3,1 eV, peu de données sur la durée de vie de cette bande existent. Sakurai [139] a caractérisé deux bandes de luminescence autour de 3,1 eV : une à 3,08 eV avec une durée de vie de 100 μ s et une à 3,15 eV avec une durée de vie de 10 μ s. Par ailleurs, compte tenu de l'intensité mise en jeu dans ces expériences (intensité d'un pulse : 57,3 MW/cm²), il semble difficile d'envisager une absorption multi-photonique qui pourrait induire une émission bleue de faible durée de vie, telle que la luminescence bleue signalée par Trukhin [140] pour une excitation autour de 7 eV dans les verres de silice déficients en oxygène. Cette luminescence bleue (2,7 eV) est effectivement, dans ce cas, associée à une durée de vie de 3,6 ns. A notre connaissance, un seul article [141] traite la durée de vie de la bande à 2,10 eV. Celle-ci serait alors de 24 ns, ce qui est conforme au calcul que l'on peut faire compte tenu de la force d'oscillateur correspondant à la transition associée des O₂⁻. Cette durée de vie pourrait, cependant, être réduite s'il existe de nombreux mécanismes de désexcitation non radiative compétitifs. Seules des mesures de durée de vie à très basses températures permettraient de préciser ce point.

D'autres hypothèses sont envisageables pour expliquer la présence de ces faibles durées de vie :

- Une luminescence à 2,10 eV qui ne serait pas due aux O₂⁻. Le seul candidat probable pourrait être le dioxasilirane mais Vaccaro [142] cite des auteurs qui donnent une échelle autour de la microseconde pour une transition triplet – singulet.
- La présence d'une impureté organique. Mais on peut se poser la question de savoir comment cette impureté aurait pénétré à l'intérieur des fractures coniques.

Ces deux hypothèses sont à rejeter. En effet, d'autres auteurs ont également mesuré une durée de vie très courte de l'ordre de 1 – 2 ns [143,144]. Laurence *et al.* ont réalisé ces mesures sous

[139] Y. Sakurai, "The 3,1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass", *J. Non-Cryst. Sol.* **271** (2000) 218

[140] A. N. Trukhin, "Luminescence of polymorph crystalline and glassy SiO₂, GeO₂: A short review", *J. Non-Cryst. Sol.* **355** (2009) 1013

[141] A.F. Zatsepin, E.A. Buntov, H.-J. Fitting1, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, "Low-temperature luminescence of SiO₂ films implanted with Sn⁺ ions" http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101049.pdf

[142] L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas, "Bright visible luminescence in silica nanoparticles", *J. Phys. Chem.* (2011) DOI: 10.1021/jp204350u

excitation à 400 nm contre 250 nm pour la deuxième publication. Ils ont montré que pour des indentations faites à 2 N possédant des fractures coniques jusqu'à 10 μm sous la surface, une luminescence rapide apparaît avec une forte intensité au niveau de la surface de l'indentation et avec une intensité beaucoup plus faible à la surface polie de la silice et dans les fractures internes du cône de Hertz. Ces observations sont en accord avec ce que nous observons à la Figure 135. Ces fractures profondes n'ont pas été en contact avec l'indenteur, ce qui exclut une contamination due à l'indenteur pour expliquer cette luminescence rapide. Pour une indentation faite à 0,5 N formant une couche de silice densifiée sous la surface, la luminescence rapide ne se situe qu'à la limite de l'indentation. Les décompositions des courbes de déclin montrent la présence de quatre composantes allant de 0,04 ns à 5 ns. Les auteurs pensent que cela signifie qu'il y a une distribution de durées de vie plutôt que seulement quatre durées de vie. Des mesures de durée de vie complémentaires faites à l'intérieur de dommages laser montrent la présence d'une luminescence lente correspondant à la présence des NBOHC [145]. Ils ont également montré qu'après un acidage ou un traitement thermique à 750 °C de la pièce acidée, l'intensité de la luminescence courte disparaît presque complètement. D'autre part, ils montrent une corrélation claire entre les zones où l'intensité de cette luminescence à courte durée de vie est forte (notamment sur les bords de l'indentation) et la production de dommage laser résultant d'une absorption importante à 350 nm. En contre partie, il n'y a aucune corrélation avec la composante lente de la luminescence. Cependant, leurs mesures n'étant pas résolues spectralement, les auteurs ne se prononcent pas sur l'énergie de cette bande d'émission à courte durée de vie. Watanabe *et al.* pensent qu'il s'agit d'une luminescence bleue autour de 2,65 eV, sortant à la même énergie que le défaut ODC(II) répertorié avec une durée de vie de 10 ms.

Nos mesures effectuées, dans des conditions similaires à celle de la référence [143] sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature et montrent l'importance de focaliser de prochaines études sur l'identification du défaut à l'origine de cette courte durée de vie de luminescence. En l'absence d'une calibration spectrale effectuée sur le spectromètre utilisé,

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

[144] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, "Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica", *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9959

[145] EPAPS Document N° E-APPLAB-94-084915 for absorption estimates, identification of a fused silica point defect in surface flaws, and additional information on materials and methods

nous sommes, aujourd'hui, dans l'incapacité de préciser quelle bande de luminescence peut être associée à cette courte durée de vie.

Bibliographie

- [124] C. Itoh, T. Suzuki, N. Itoh, "Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO_2 ", *Phys. Rev. B* **41** N°6 (1990) 3794
- [125] L. Vaccaro, M. Cannas, R. Boscaino, "Phonon coupling of non-bridging oxygen hole center with the silica environment: Temperature dependence of the 1.9 eV emission spectra", *J. of Lumin.* **128** (2008) 1132
- [126] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass", *J. Appl. Phys.* **86**, N°3 (1999) 1377
- [127] Y. Sakurai, K. Nagasawa, "Excitation energy dependence of the photoluminescence band at 2.7 and 4.3 eV in silica glass at low temperature", *J. Non-Cryst. Sol.* **290** (2001) 189
- [128] M. Leone, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, "Low temperature photoluminescence spectroscopy relationship between 3.1 and 4.2 eV bands in vitreous silica", *J. Non-Cryst. Sol.* **216** (1997) 105
- [129] M.A. Stevens Kalceff, "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide", *Phys. Rev. B*, **57**, N°10 (1998) 5674
- [130] A.N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H.-J. Fitting, I.A. Tale, "Silicon dioxide thin film luminescence in comparison with bulk silica"; *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998) 114
- [131] L. Skuja, "Direct singlet-to-triplet optical absorption and luminescence excitation band of the twofold-coordinated silicon center in oxygen-deficient glassy SiO_2 ", *J. Non-Cryst. Sol.* **167** (1994) 229
- [132] L. Skuja "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. Non-Cryst. Sol.* **239** (1998) 16
- [133] M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe, M. Yamane, "Photoluminescence centers in VAD SiO_2 Glasses sintered under reducing or oxidizing atmospheres", *Jap. J. Appl. Phys.* **28** N°4 (1989) 615
- [134] M. Guzzi, M. Martini, M. Mattaini, F. Pio, G. Spinolo, "Luminescence of fused silica: Observation of the O_2^- emission band", *Phys. Rev. B*, **35**, N°17 (1987) 9407
- [135] Y. Sakurai, "The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass", *J. Non-Cryst. Sol.* **271** (2000) 218

[136] J. Néauport, D. Valla, J. Duchesne, P. Bouchut, L. Lamaignère, J. Bigarre, N. Daurios, "Building high-damage-threshold surfaces at 351 nm", *Optical Fabrication, Testing and Metrology; Proc. of SPIE*, **5252** (2004) 131

[137] T.I. Suratwala, P.E. Miller, J.D. Bude, W.A. Steele, N. Shen, M.V. Monticelli, M.D. Feit, T.A. Laurence, M.A. Norton, C.W. Carr, L.L. Wong, "HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surface", *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2010) 416

[138] J. Yoshiyama, F. Genin, A. Salleo, I. Thomas, M. Kozlowski, L. Sheehan, I. Hutzcheon, D. Camp, "Effects of polishing, etching, cleaving and water leaching on the UV laser damage of fused silica"; *Proc. of SPIE* **3244** (1998) 331

[139] Y. Sakurai, "The 3,1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass", *J. Non-Cryst. Sol.* **271** (2000) 218

[140] A. N. Trukhin, "Luminescence of polymorph crystalline and glassy SiO₂, GeO₂: A short review", *J. Non-Cryst. Sol.* **355** (2009) 1013

[141] A.F. Zatsepин, E.A. Buntov, H.-J. Fitting1, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, "Low-temperature luminescence of SiO₂ films implanted with Sn⁺ ions"
http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101049.pdf

[142] L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas, "Bright visible luminescence in silica nanoparticles", *J. Phys. Chem.* (2011) DOI: 10.1021/jp204350u

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

[144] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, "Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica", *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9959

Dans ce chapitre, nous avons pu voir les différentes évolutions des cinq bandes de luminescence observées. Si les bandes à 2,10 et 2,25-2,31 eV semblent relativement stables lors de la variation de température, la bande à 1,90 eV semble, dans les dommages laser, augmenter légèrement quand la température augmente et être relativement stable dans les indentations. Les bandes à 2,63 et 3,15 eV voient leurs intensités diminuer fortement quand la température augmente.

Nous avons aussi pu mettre en évidence que la bande étroite à 2,25 eV dans les indentations était sensible à différents facteurs : irradiation prolongée sous excitation à 325 nm, acidage, ou vieillissement naturel. En effet, dans les trois cas de figure, cette bande diminue fortement en intensité et possède une largeur de bande plus importante, du même ordre de grandeur que celle de la bande à 2,31 eV détectée dans la silice vierge et les dommages laser. Cette diminution et cet élargissement de bande sont accompagnés par une augmentation de l'intensité de la bande à 2,63 eV.

Les mesures de durée de vie sur les indentations et les dommages laser montrent la présence d'une durée de vie courte, de l'ordre de 2-4 ns, à ce stade, non expliquée.

Discussion et perspectives

Cette étude a permis de mettre en relief un phénomène remarquable : la photoluminescence des fractures de la silice amorphe, excitée par des photons mono énergétiques (laser) et d'énergie très inférieure à la largeur de la bande interdite du matériau, présente un spectre multi composantes s'étageant sur un domaine spectral relativement étendu. En effet, quelque soit l'échantillon de silice analysé, cinq bandes de luminescence sont observées :

- α : 1,90 eV ;
- β : 2,10 eV ;
- γ : 2,25 – 2,31 eV ;
- δ : 2,65 eV ;
- ε : 3,10 eV.

Rappelons que les expériences ont été réalisées avec des niveaux d'intensité laser interdisant les transitions multi photoniques, ce qui exclut la possibilité de promotion d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Or, les caractéristiques spectrales de nos signaux de photoluminescence sont identiques à celles obtenues lors d'expériences de cathodoluminescence, pour lesquelles l'excitation est produite par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de plusieurs keV, permettant des transitions électroniques des couches profondes vers la bande de conduction.

Il faut aussi noter que le niveau d'intensité obtenu pour les indentations et les dommages laser est beaucoup plus élevé que celui pour la silice vierge. Les indentations se différencient cependant dans leur spectre d'émission par la finesse de la bande γ à 2,28 eV comparée à celle observée sur la silice vierge et les dommages laser.

Dans cette conclusion, nous porterons l'accent sur l'évolution de l'intensité des cinq bandes en fonction de la nature des différents défauts de surface de la silice et de l'action de différents facteurs extérieurs, visant à interpréter l'amorçage d'un endommagement. Nous finirons par quelques perspectives et proposerons notamment des expériences complémentaires à mener par la suite pour vérifier nos hypothèses.

Il est important de rappeler que la bande δ à 2,65 eV est clairement attribuée par tous les auteurs à l'émission des défauts ODC(II). Cette bande est présente sur toutes les surfaces

vierges polies ou endommagées, ceci quelque soit le procédé d'endommagement, mais avec des intensités variables. Une durée de vie très longue, d'environ 10 ms, est généralement mesurée pour cette émission correspondant à une transition de l'état triplet T_1 vers l'état fondamental S_0 des défauts ODC(II). Ces derniers peuvent être créés à partir de centres E' après un recuit et on peut donc penser qu'ils se forment après un vieillissement au contact de l'air des centres E' . Sous excitation continue à 325 nm, l'intensité de cette bande diminue quand la température augmente ce qui est conforme à ce que Skuja et Sakurai ont observé. De plus, la variation d'intensité observée avec la température est assez sensible.

Concernant la bande ε à 3,10 eV, on constate qu'elle évolue de la même façon que la bande à 2,65 eV. En effet, elle est présente dans l'ensemble des échantillons étudiés à température ambiante même si son intensité est parfois plus faible que celle de la bande à 2,65 eV. Les mesures en température montrent une forte diminution de son intensité quand la température augmente. A l'instar de certains auteurs, nous pensons que le défaut responsable de cette luminescence est un défaut de type ODC(II) de surface couplé au dioxygène de l'air que nous avons noté (ODC(II)-O₂). L'ensemble des deux bandes à 2,65 eV et 3,10 eV devient majoritaire dans les indentations acidées et les indentations vieillies, comme en surface de la silice vierge polie. Cependant, l'irradiation en continu à 325 nm ne semble avoir aucun effet sur cette bande.

La bande α à 1,9 eV est attribuée par l'ensemble de la communauté au défaut NBOHC. De plus, l'observation d'une émission à 1,9 eV et d'une absorption possible à 3,5 eV, jamais mise en évidence auparavant, dans les calculs *ab initio* peut expliquer ce que l'on observe. Cette bande est fortement présente au centre des dommages laser et très peu visible dans les indentations et sur la silice vierge. Les mesures en température ne montrent pas une forte évolution de cette bande en fonction de la température sur les différentes surfaces étudiées.

Terminons par les bandes à 2,10 et 2,25-2,31 eV. Ces deux bandes évoluent de façon parallèle dans l'ensemble des échantillons. Comme nous l'avons souligné, la bande à 2,25 eV est beaucoup plus fine dans les indentations que dans la silice vierge ou les dommages laser. Il semblerait que cette bande fine soit corrélée à une conservation de la stoechiométrie en oxygène du matériau lors de la création de fractures dans une indentation. Dans les dommages laser, cette bande centrée à 2,3 eV est plus large et pourrait être due à la présence de cluster de

Si ou à la présence d'espèce SiO_x ($1 < x < 2$) qui peuvent contenir de nombreux défauts E_δ' . La bande à 2,10 eV pourrait être alors attribuée dans le dommage laser à la présence de l'ion interstitiel O_2^- qui vient compenser la charge positive du défaut E_δ' . Les mesures en température montrent que celle-ci n'a aucune influence sur l'intensité de ces deux bandes, ce qui nous a permis d'exclure l'hypothèse selon laquelle le défaut responsable de cette luminescence serait le STE.

Une des raisons pour laquelle l'hypothèse de la luminescence des STE's avait été envisagée est étroitement liée à la situation décrite au premier paragraphe. La création d'un STE nécessite en premier lieu l'existence d'une paire électron-trou liée, c'est-à-dire un simple exciton. Les processus habituels conduisant à la formation d'un exciton dans la silice sont soit l'absorption multi photonique, soit l'ionisation par impact ; aucun de ces deux processus ne peut être impliqué dans nos expériences.

Ceci sous-entend qu'il existe peut-être une troisième voie de promotion des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, qui pourrait consister en un quasi-continuum d'états dans la bande normalement interdite. Par rapport à cette supposition, rappelons que les calculs spectroscopiques par des méthodes *ab initio* ont donné des résultats satisfaisants en ce qui concerne les défauts bien répertoriés, mais que dans chaque calcul réalisé il s'agissait de transitions vers les premiers états excités. Cependant, dès que les états excités appartiennent aux états de Rydberg, il est bien connu que les méthodes *ab initio* que nous avons utilisées perdent beaucoup en fiabilité. Ceci peut avoir un impact sur les calculs impliquant plusieurs défauts voisins sur une surface. En d'autres termes, une question importante apparaît : une densité surfacique de défauts élevée peut-elle générer un continuum d'états entre les bandes de valence et de conduction ? Le comportement des bandes à 2,1-2,3 eV en fonction de la température peut être dû au fait que si elles sont liées à un même défaut, n'autorisant pas d'autres transitions pouvant entrer en compétition avec celles-ci, les transitions radiatives à ces énergies restent pratiquement la seule voie de relaxation possible. Cette situation est tout à fait adaptée au centre E_δ' .

Par contre une évolution de ces bandes a été observée lors d'un acidage, d'un vieillissement à l'air et d'une irradiation continue à 325 nm. Dans le cas des indentations acidées, on a pu remarquer :

- Une forte diminution globale de l'intensité de la bande à 2,25 eV qui devient inférieure à celle de la bande à 1,9 eV. Cette bande à 2,25 eV s'élargit et se décale pour avoir la signature des défauts E_δ' observés dans les dommages laser.
- Parallèlement, son intensité diminue corrélativement à l'augmentation de la bande à 2,63 eV attribuée aux défauts ODC(II).

Compte tenu de l'évolution des défauts à l'origine des bandes β et γ dans les indentations vers des défauts signant les émissions β et γ des dommages laser ou de la silice vierge, on peut supposer l'existence de paires d'ions (E_δ^{+} -O₂) piégées dans les fractures avec des géométries bien définies (ce qui peut expliquer la finesse de la bande γ dans les indentations). On peut donc constater que le traitement des indentations par l'irradiation du matériau, le vieillissement ou l'acidage conduit à une modification des défauts de surface et de sous surface pour donner des défauts de signature identique à ceux observés dans la silice vierge ou les dommages laser, soit essentiellement des défauts ODC(II) et (ODC(II)-O₂). Au vu de ces résultats, on peut supposer que la partie UV-A de la lumière, en présence du dioxygène de l'air ambiant permet de transformer les défauts des indentations en défauts similaires à ceux présents en surface de la silice vierge résultant de l'opération de polissage.

Les durées de vie qui ont été mesurées sont courtes par rapport à la durée de vie associée à la seule émission spontanée entre des états discrets, ce qui implique que les transitions non radiatives ont un poids important. Ces expériences ont été réalisées en excitant la photoluminescence avec un laser picoseconde (6 ps), focalisé sur un spot où l'intensité atteint 0,1 GW/cm². On pourrait penser que ce comportement quasi-métallique a résulté d'un échauffement local du matériau. Cependant, ce fait reste très difficile à établir. En s'appuyant sur des modèles simples, il est possible de donner des estimations des niveaux de température atteints si l'on suppose connues les densités de défauts et leur section efficace d'absorption. Même en majorant ces paramètres, mais en restant compatible avec les données de la littérature pour ce qui est des forces d'oscillateur et des largeurs des bandes d'absorption, il est difficile d'obtenir un échauffement de plus de quelques dizaines de K. Pour un défaut de type donné, les possibilités de configurations étant beaucoup moins importante à la surface d'une fracture que dans le *bulk*, il est possible qu'en raison d'une largeur effective plus réduites, les sections efficaces d'absorption des défauts de surface soient nettement plus élevées que dans le reste du matériau. Précisons que la littérature ne fournit quasiment aucune

information sur ce sujet. Une autre interprétation des durées de vie courtes peut être donnée par l'existence d'un continuum d'états entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans ce cas, l'information apportée par la luminescence se résumerait à la manifestation d'une interaction laser matière, et non pas à l'attribution du phénomène d'endommagement à un type de défaut particulier.

Cette étude est en relation avec les phénomènes d'endommagement de pièces optiques de silice rencontrés sur les lasers de forte puissance, comme le NIF ou le Laser MégaJoule. Lors de la création de fractures mécaniques résultant de l'opération de polissage, certaines vont se propager sous la surface du matériau. Ces fractures, dites sous surfaciques, ont une signature particulière en luminescence puisqu'elles sont caractérisées par une bande étroite à 2,25 eV d'intensité majoritaire. En effet, après acidage (qui a pour effet d'ouvrir les fractures) d'une même indentation, on peut remarquer une diminution de l'intensité de cette bande et une augmentation de sa largeur. L'effet oxydant de l'acide et/ou du dioxygène de l'air a pu transformer les défauts à l'origine de cette luminescence caractéristique en défauts observés dans la silice vierge, c'est-à-dire en ODC(II) et (ODC(II)-O₂). Ces défauts présents dans les fractures sous surfaciques présentent aussi une évolution en présence d'un rayonnement UV et tendent à se transformer dans les défauts cités précédemment. Il semblerait donc que les défauts présents dans les fractures sous surfaciques aient un rôle à jouer dans le mécanisme d'endommagement laser puisque ce défaut montre une forte évolution. De plus, il a été montré qu'après acidage, les pièces montrent une meilleure tenue au flux laser. La luminescence à durée de vie courte observée au niveau des défauts fortement absorbant pourrait être à l'origine de l'endommagement laser. Parmi les défauts répertoriés, les calculs suggèrent que seuls le NBOHC et l'ion O₂⁻ ont des forces d'oscillateur suffisamment importantes pour permettre une absorption d'énergie laser significative. Or, les auteurs de l'article [146] montrent qu'il n'y a pas de luminescence rapide là où il y a des NBOHC. On suspecte donc que les ions O₂⁻ sont à l'origine de l'amorçage de l'endommagement laser.

Des études de vieillissement sur les dommages laser auraient permis d'en savoir un peu plus sur le comportement du défaut NBOHC qui ne montre pas d'évolution suivant les conditions

¹⁴⁶ T.A. Laurence, J.D. Bude, N. Shen, T. Feldman, P.E. Miller, W.A. Steele, T. Suratwala, "Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws", *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 151114

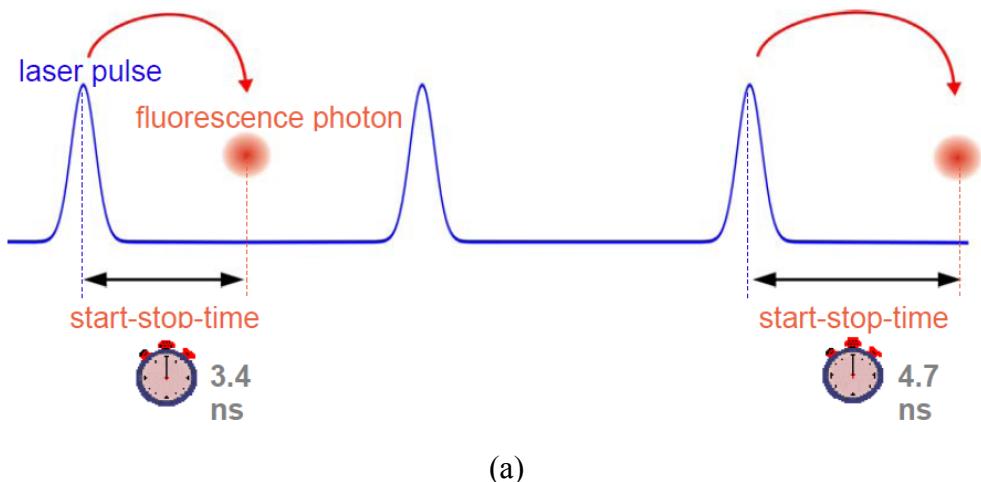
expérimentales étudiées (acidage, irradiation). Une étude des indentations après endommagement laser aurait été la bienvenue pour compléter l'évolution des défauts. Enfin l'étude en température devrait être étendue sur une gamme de températures plus large c'est-à-dire de 4 K jusqu'à 1200 K (très peu de publications montrent des mesures pour des températures supérieures à 300 K, pour une seule la température atteint 1000 K). Enfin, l'identification de la bande d'émission associée à la durée de vie très courte permettrait de compléter le scénario proposé.

Annexe : Mesures de durées de vie de luminescence

Afin de mesurer les durées de vie de nos espèces luminescentes, nous avons utilisé la technique de comptage de photon unique corrélé dans le temps ou “Time-Correlated Single Photon Counting” (TCSPC) [147].

I. Principe

C'est une technique indirecte qui consiste à mesurer le temps de retard de détection d'un photon unique par rapport à l'impulsion d'excitation. Pour obtenir le déclin de fluorescence, il faut construire l'histogramme du nombre de photons comptés en fonction de leur temps de retard par rapport au pulse d'excitation. Un grand nombre de mesures est nécessaire pour obtenir cet histogramme (reconstruction statistique) puisque dans 98% des cas, pour une impulsion d'excitation il n'y a pas de photon détecté). Il est en revanche extrêmement rare d'avoir plusieurs photons détectés pour une même impulsion d'excitation. La Figure 141 donne le principe général de cette technique.



[147] W. Becker, “Advanced Time-Correlated Single photon Counting Technique”, *Springer Series in Chemical Physics*, ISBN 978-3-540-26047-9

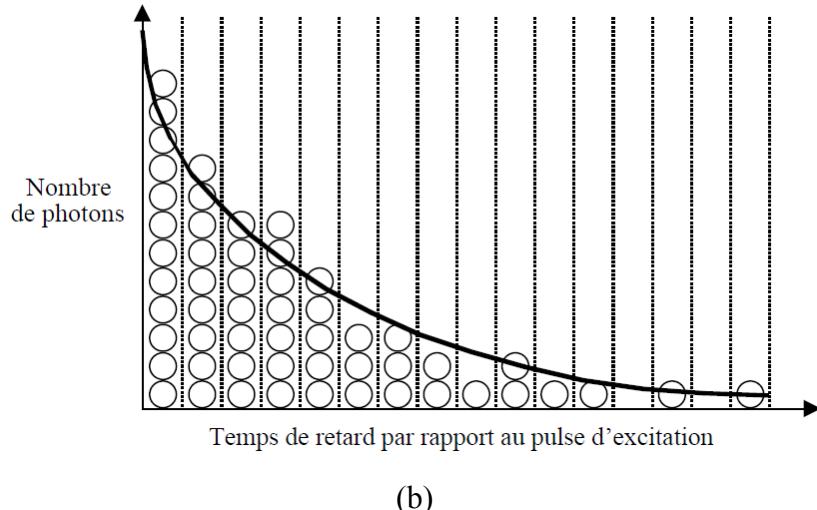


Figure 141 : (a) : Principe général de la technique du comptage de photon unique [148] ; (b) Histogramme du nombre de photons comptés en fonction du temps de retard par rapport au pulse d'excitation : courbe du déclin de fluorescence [149].

Le déclin de fluorescence correspond à la probabilité qu'une espèce excitée au temps 0 le soit encore au temps t .

II. Dispositif expérimental.

L'appareillage utilisé est un microscope confocal Picoquant Microtime 200 équipé d'une carte d'acquisition TCSPC PicoHarp 300 et de deux détecteurs de photons uniques MPD SPADs.

Le laser d'excitation est un laser Ti-Sa doublé dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur d'onde : 385 nm,
- Durée d'impulsion : 6 ps
- Taux de répétition : 4.76 MHz.

Le schéma de fonctionnement du spectromètre est donné à la Figure 142.

[148] M. Wahl, Time-Correlated Single photon counting”, Technical Note, PicoQuant GmbH

[149] Thèse D. Tramier, “Imagerie des déclines de fluorescence pour l'étude de la dynamique et des interactions de macromolécules en cellules vivantes”, thèse de doctorat, Université de Paris 6, 2001

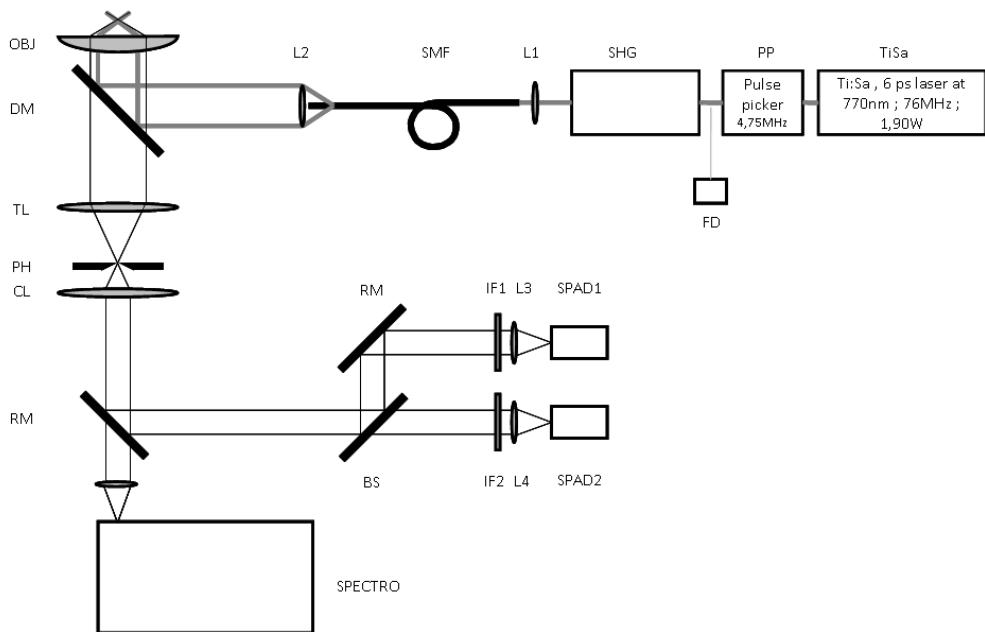


Figure 142 : Schéma de fonctionnement du spectromètre de mesure de durée de vie.

Le laser est injecté dans un sélecteur d'impulsions fonctionnant à 4.76 MHz. Il passe ensuite dans un générateur de seconde harmonique pour obtenir la longueur d'onde de 385 nm. Le faisceau est injecté dans l'objectif du microscope (100X, UPLSAPO, O.N. 1.4) par réflexion à 90° sur un séparateur de faisceau spectralement plat (DM : 80% Transmission / 20% Réflexion). L'émission est collectée par transmission à travers ce séparateur de faisceau nettoyée de la diffusion du laser par un filtre interférentiel (HQ405LP, Chroma) avant d'être focalisé sur le pinhole de diamètre 50µm.