

SPECTROSCOPIE DE LUMINESCENCE POUR L'ANALYSE DE VERRES SOUMIS A DES FLUX LUMINEUX INTENSES

Frank Wagner, Laurent Gallais, Jean-Yves Natoli, Mireille Commandré

Institut Fresnel, Domaine universitaire de St Jérôme 13397 Marseille Cedex 20 – France.

E-mail : Frank.Wagner@fresnel.fr, UMR CNRS 6133, Université Paul Cézanne, Université de Provence, EGIM

Résumé :

Dans cette étude, nous présentons une analyse par spectroscopie de luminescence d'endommagements induits dans de la silice par une irradiation laser de haute intensité. Un laser Nd:YAG à 1064nm, de durée d'impulsion 7 ns, est utilisé pour générer les endommagements dans des substrats d'Herasil purs et des substrats Herasil couverts d'une couche mince de silice.

La luminescence, excitée par irradiation à 244 nm, ainsi que l'absorption, sont cartographiées en 2D autour des endommagements. On observe que la silice endommagée est plus luminescente que la silice intacte. Dans le substrat pur la zone luminescente s'étend bien au-delà des cassures visibles d'un endommagement causé par plusieurs dizaines de tirs laser successifs.

Une analyse locale des spectres de luminescence sur une distance de 100 μm à partir du centre de l'endommagement permet de spécifier les changements du matériau au niveau atomique : augmentation du nombre de défauts, création de nouveaux types de défauts et densification.

Introduction :

La spectroscopie de luminescence est une technique puissante et simple à mettre en œuvre pour analyser tout genre de matériaux absorbants. Elle exploite le fait qu'un matériau, une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certaines donnent lieu à des émissions optiques (Fig. 1). Il existe diverses méthodes pour induire une excitation électronique dans un matériau par exemple en l'irradiant avec des électrons, des protons ou des photons. Dans le cas de l'analyse des verres, la manière la plus simple de générer l'excitation électronique est d'irradier le verre avec de la lumière ultraviolette, ce qui permet de travailler dans l'air.

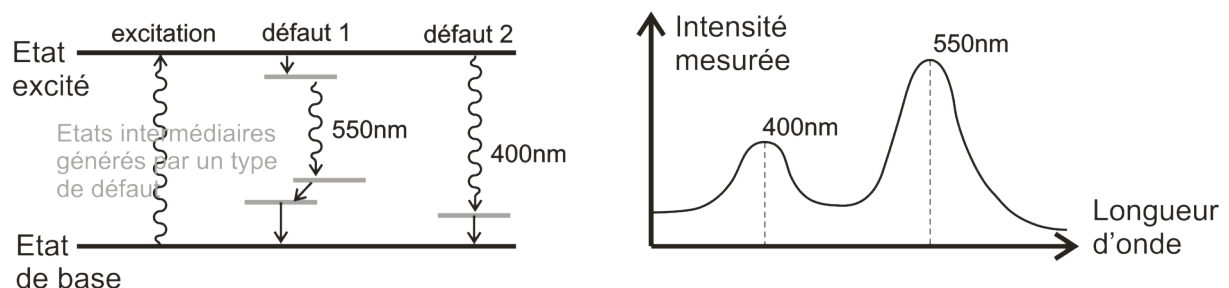


Figure 1: Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts. Les chiffres sont donnés à titre d'exemple.

Un spectre de luminescence est la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde. Trois types de données sont exploitées sur un tel spectre pour obtenir des informations sur le matériau:

- (i) la position et la largeur des pics d'émission,

- (ii) l'intensité absolue et relative des différents pics,
- (iii) les constantes de temps de l'atténuation temporelle des différents pics.

Nos mesures ont pour but de caractériser des verres qui sont soumis à des flux lumineux intenses, comme par exemple les verres présents dans les lasers de haute puissance. Malgré la transparence de ces verres aux longueurs d'ondes utilisées, on observe leur endommagement si l'intensité lumineuse dépasse un certain seuil.

Nous présentons ici des mesures spectroscopiques réalisées à proximité d'endommagements laser sur des substrats en Herasil purs et sur des substrats en Herasil recouverts d'une couche mince de silice déposée par « Dual Ion Beam Sputtering ». Nous avons réalisé des cartographies de luminescence de la région qui entoure un endommagement dans le substrat sans couche et autour d'un endommagement obtenu dans la couche mince de silice déposée sur le même substrat. La spectroscopie de luminescence nous fournit des informations sur la nature des modifications du matériau dans les environs des endommagements.

Dispositif expérimental :

Le laser pompe, qui excite le matériau à examiner, est un laser continu à 488 nm qui est doublé en fréquence pour obtenir une longueur d'onde de 244 nm. Cette dernière longueur d'onde fait partie de la bande d'absorption centré autour de 5.1 eV (243 nm) qui est à l'origine d'un signal de luminescence relativement intense dans la silice pure [1, 2]. Le faisceau est filtré pour obtenir un profil spatial proche d'une gaussienne et la lumière pompe est finalement focalisée sur 5 μm environ à la surface de l'échantillon afin d'exciter une zone très précise. La zone excitée s'étend quelques centaines de micron dans la profondeur de l'échantillon.

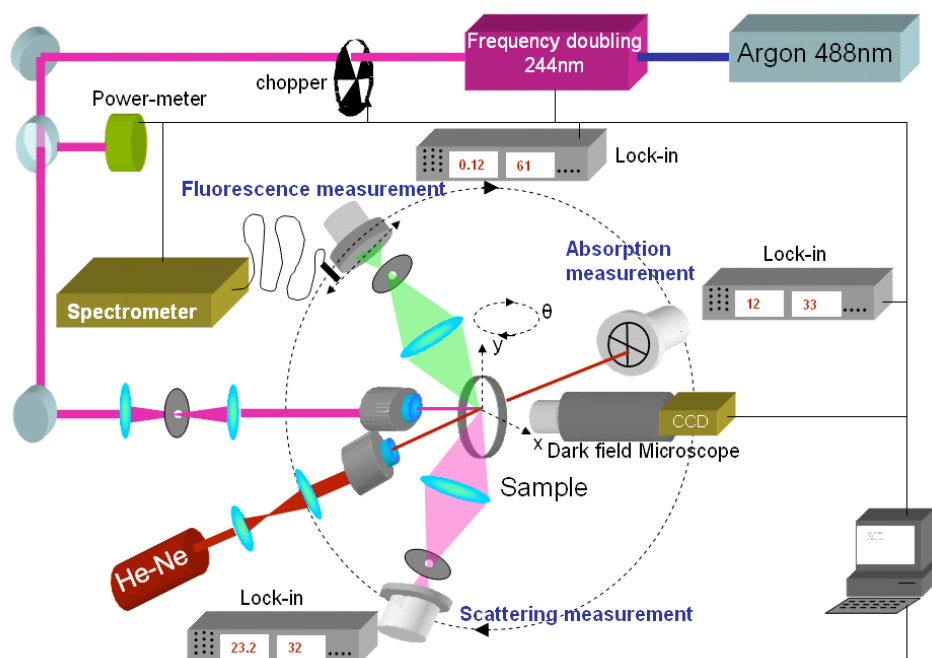


Figure 2: Dispositif expérimental d'analyse des endommagements, la mesure de diffusion n'a pas été utilisée pour l'analyse des données.

L'échantillon incliné est placé sur une table micrométrique motorisée pour permettre l'acquisition de cartographies 2D perpendiculairement au faisceau pompe. Le signal de luminescence lui est détecté par deux dispositifs. Premièrement l'intensité totale est

enregistrée par une photodiode non calibrée, et deuxièmement le spectre des longueurs d'ondes émises est enregistré par un spectromètre compact fibré et équipée d'un détecteur CCD non-refroidi. Le dispositif permet également de réaliser en simultané des mesures localisées d'absorption par photothermie [3] et des mesures de diffusion.

Le dispositif expérimental qui a été utilisé pour endommager l'échantillon de manière contrôlée a été décrit en détails dans plusieurs publications [4, 5]. Il s'agit d'une méthode à faisceau focalisé avec un diamètre de la zone irradié d'environ 10 μm .

Caractérisation des endommagements par spectroscopie de luminescence :

Dans ce travail, nous nous concentrons dans un premier temps sur l'étude d'endommagements générés par irradiation avec un laser Nd:YAG (1064 nm, 7ns, 100 J/cm²) sur deux échantillons :

Echantillon A : Silice pure de type Herasil irradiée par plusieurs dizaines de tirs laser.

Echantillon B : Couche de silice (épaisseur 200 nm) déposée sur de la silice pure de type Herasil par DIBS et irradiée par un seul tir laser.

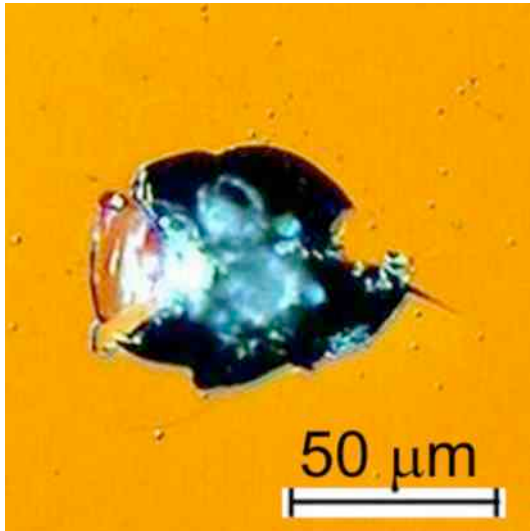
Les deux échantillons ont été caractérisés autour des endommagements créés par l'irradiation à flux intense. La figure 3 montre l'endommagement qui a été créé par plusieurs dizaines de tirs laser successifs dans l'échantillon A, et la Figure 4 montre un endommagement généré par un seul tir laser dans l'échantillon B.

Les figures 5 et 6 montrent des cartographies du signal de luminescence intégré de 350 nm à 1 μm . Les cartographies sont à la même échelle que les images de microscopie (cf. Figure 3 et 4). Les figures 7 et 8 montrent des cartographies du signal d'absorption à 244nm qui a été enregistré simultanément à la luminescence intégrée à l'aide d'un microscope photothermique [3]. Les cartographies sont à la même échelle que les images de microscope (cf. Figure 3 et 4) et les cartographies de luminescence (cf. Figure 5 et 6). Dans les cartographies la couleur blanche représente la valeur maximale et la couleur noir la valeur minimale de la mesure.

En comparant les cartographies de luminescence et les images de microscopie, nous constatons que la silice endommagée est plus luminescente que la silice intacte. Ceci est vrai pour le cas du substrat en Herasil ainsi que pour la couche déposée. On observe également que la zone luminescente peut s'étendre jusqu'à 20 μm dans le matériau non-endommagé autour de l'endommagement visible dans le cas l'endommagement multi-tir. Dans le cas de l'endommagement mono-tir, la zone luminescente est seulement légèrement plus large que les cassures visibles.

Les cartographies d'absorption à 244 nm nous apportent d'autres éléments pour notre analyse. Dans le cas du substrat sans couche, la silice endommagée est plus absorbante que la silice intacte et la forme de l'endommagement est parfaitement reproduite par la cartographie. Dans le cas du substrat avec couche par contre, l'endommagement se traduit par une baisse de l'absorption. La zone d'absorption réduite est en plus entourée par une zone où l'on distingue les formes étoilées typiques d'un décollement partiel de la couche déposée.

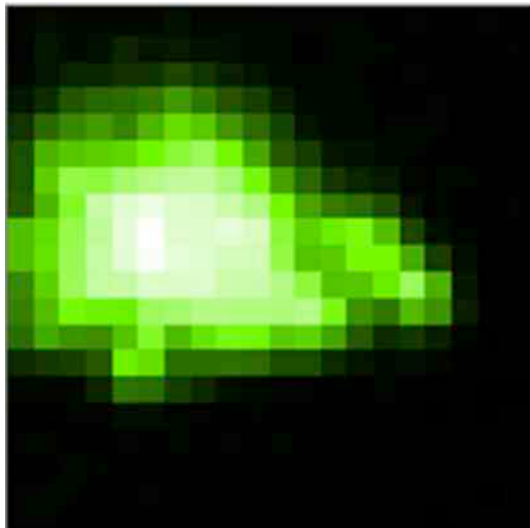
On peut donc conclure que la couche déposée est plus absorbante à 244nm que le substrat, et qu'elle a tendance à se décoller autour de l'impact. Ce dernier point est très souvent observé dans le domaine de l'endommagement laser dans des films minces [6]. En comparant les deux méthodes d'investigation, luminescence et photothermie, on peut dire que la luminescence révèle plutôt des dégâts dans la masse de l'échantillon alors que la photothermie est plus sensible aux problèmes de surfaces et d'interfaces.



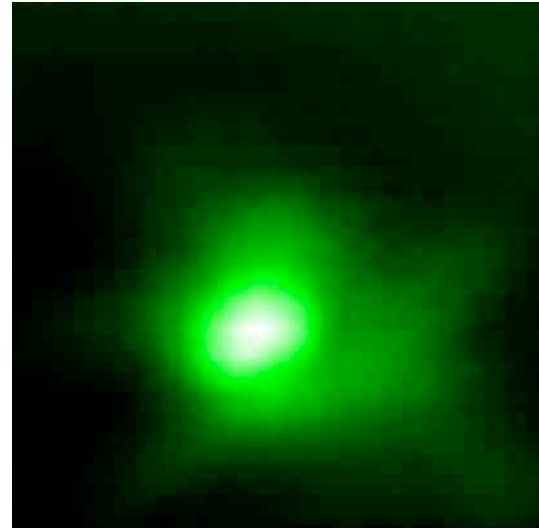
*Figure 3: Microscopie : Echantillon A
(Endommagement multi-tir, substrat en Herasil sans
couche, face avant).*



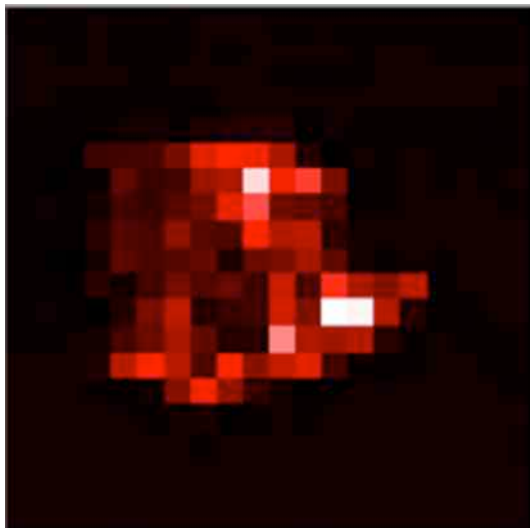
*Figure 4: Microscopie : Echantillon B
(Endommagement mono-tir, substrat en Herasil avec
couche de silice, face avant).*



*Figure 5: Luminescence intégrée. Cartographie autour
de l'endommagement multi-tir dans le substrat sans
couche de la figure 3 (même échelle que figure 3).*



*Figure 6: Luminescence intégrée. Cartographie
autour de l'endommagement mono-tir de la figure 4
(Echantillon B, même échelle que figure 4).*



*Figure 7: Absorption à 244 nm. Cartographie autour
de l'endommagement multi-tir dans le substrat sans
couche de la figure 3 (même échelle que figure 3).*



*Figure 8: Absorption à 244 nm. Cartographie autour
de l'endommagement mono-tir de la figure 4
(Echantillon B, même échelle que figure 4).*

Afin d'examiner plus en détail les modifications au niveau atomique qui génèrent la zone luminescente autour de l'endommagement du substrat Herasil, nous avons enregistré des spectres de luminescence le long d'une ligne indiquée dans la figure 9. Sur l'image de microscopie, on voit un autre endommagement à droite de l'endommagement qui a déjà été examiné à l'aide de la cartographie. Le grand endommagement est le résultat de plusieurs dizaines de tirs laser successifs alors que le petit endommagement à droite a été généré par un seul tir laser.

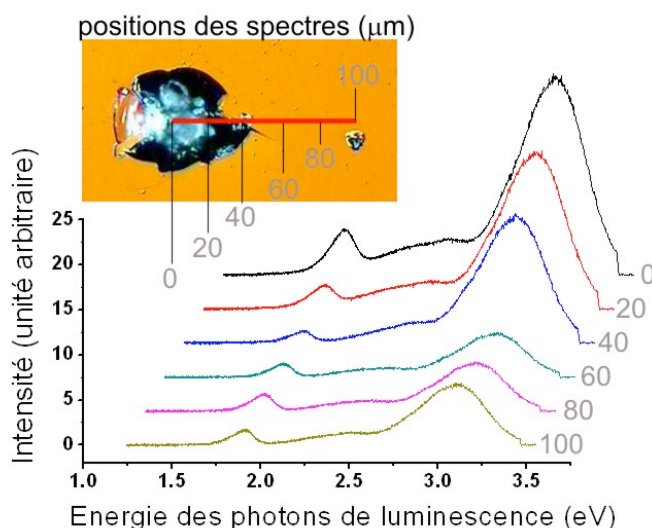


Figure 9: Spectres de luminescence le long de la ligne indiquée dans l'image de microscopie.

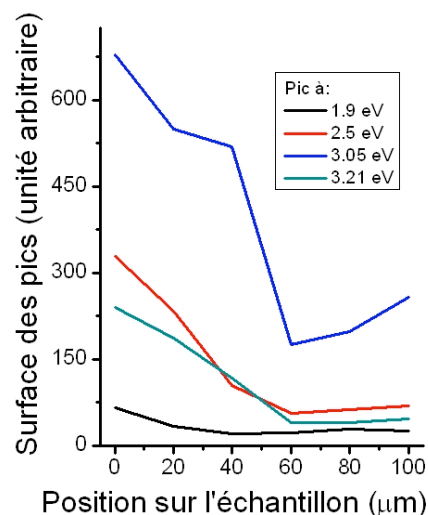


Figure 10: Surfaces des pics d'émission après déconvolution à l'aide de plusieurs fonctions gaussiennes.

La déconvolution des spectres de luminescence a été effectuée sur la base de pics gaussiens sur une échelle en Electron Volts (eV). D'après les résultats de [1], nous avons utilisé deux contributions (à 3.05 eV et 3.21 eV) pour décrire le pic principal autour de 3.1 eV (400nm) qui est attribué à des impuretés dans la silice. Le pic à 1.9 eV est mieux décrit dans la littérature car il est également observé sur de la silice très pure, qui est fabriquée par hydrolyse de flamme [7]. Cette émission est attribuée au « nonbridging oxygen hole centers » ($= Si - O \cdot$). La bande large autour de 2.5 eV n'a à notre connaissance pas encore été décrite en littérature. Dans la silice pure des bandes de luminescence autour de 2.2 eV [7] et 2.7 eV [8, 7, 2] ont été observées, mais un « fit » avec des pics à ces positions reste insatisfaisant pour décrire nos données. Même si une seule bande large autour de 2.5 eV permet d'obtenir des résultats de fits tout à fait satisfaisants ($R^2 > 0.994$ pour tous les spectres en laissant les positions des pics fixes), il est néanmoins possible que la bande entre 2.06 eV et 2.63 eV se compose de plusieurs contributions non résolues dues aux traces métalliques dans le Herasil.

Les variations que nous observons dans les spectres en fonction de la position par rapport à l'endommagement concernent surtout les intensités des différents pics :

- Comme nous avons déjà pu le constater à l'aide de la cartographie, la luminescence est plus intense dans la silice endommagée ce qui a déjà été décrit dans la littérature [9, 7]. La figure 10 montre l'évolution de l'intensité de chaque pic le long de la ligne indiquée dans la figure 9.
- Nous observons une augmentation régulière du rapport entre les surfaces des pics à 3.05 eV et 3.21 eV (cf. Figure 11). Les deux bandes étant attribuées au même défaut ponctuel dans différents environnements [1], l'augmentation du rapport 3.05/3.21 témoigne d'un changement de l'environnement des défauts à l'origine de l'émission autour de 3.1 eV. Il est probable que ce changement est causé par la densification de la silice autour des sites endommagés comme cela a pu être détecté par des mesures de spectroscopie Raman [10, 7]. Mais cette hypothèse devra être confirmée par des études complémentaires en cours.

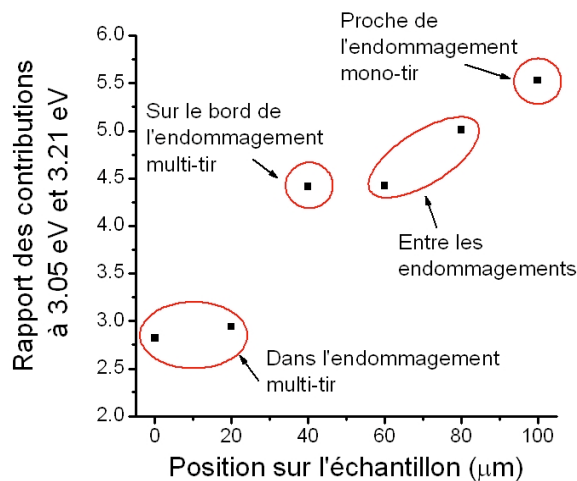


Figure 11: Surface du pic à 3.05 eV divisé par la surface du pic à 3.21 eV. Le graphique montre l'évolution de ce rapport en fonction de la position sur l'échantillon.

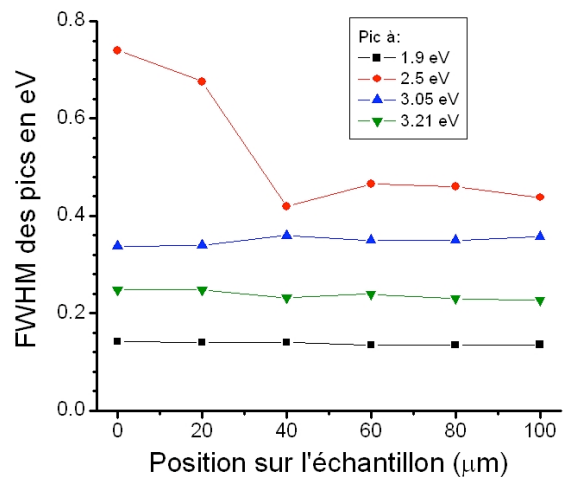


Figure 12: Largeur des pics à mi hauteur en fonction de la position sur l'échantillon.

La figure 12 montre les largeurs des différents pics à mi-hauteur pour chaque position sur la ligne indiquée sur la figure 9. Comme attendu, tous les pics qui peuvent être attribués à une transition électronique précise ont une largeur constante, car celle-ci est donnée par la durée de vie des différents niveaux électroniques. Par contre le pic à 2.5 eV qui décrit les contributions non résolues entre 2.06 eV et 2.63 eV change de largeur entre l'intérieur de l'endommagement multi-tir et les autres positions. Il est difficile de dire quel changement cette mesure reflète. Des hypothèses possibles seraient comme pour le cas du rapport 3.05/3.21 un lien avec la densification, et/ou l'apparence d'une nouvelle contribution, d'un nouveau type de défaut dans cette zone non-résolue, qui serait induit par les irradiations multiples.

Ces nouveaux résultats confirment et complètent le modèle que l'on a aujourd'hui des modifications causées par les procédés qui se déroulent lors d'un endommagement laser. Notamment il est largement accepté que la génération de défauts ponctuels et la densification sont dues aux différentes irradiations émises par le plasma (électrons, UV, rayons-X, ions), la pression que le plasma exerce et l'élévation de température proche du volume irradié [7].

Résumé et Conclusion :

En conclusion, une excitation à 244 nm permet d'observer de la luminescence sur de la silice type Herasil avec un spectromètre fibré compact équipé d'un imageur CCD non refroidi. La focalisation de la lumière pompe sur un diamètre de 5 μm environ permet de faire des cartographies de l'échantillon et ainsi d'identifier les modifications ou l'apparition de défauts structuraux dus à un endommagement laser.

Les sites endommagés présentent une luminescence bien plus forte que celle de l'Herasil sans endommagement. La luminescence s'étend pour un endommagement multi-tir jusqu'à 20 μm au delà de la limite de l'endommagement de surface.

En plus de la création de défauts ponctuels qui se traduit par une augmentation du niveau de luminescence, nous avons observé un changement dans l'environnement de certains de ces défauts. Ceci est en particulier observé pour les défauts qui causent l'émission autour de 3.1 eV. Dans l'endommagement multi-tir le pic à 3.21 eV gagne en importance par rapport au pic à 3.05 eV. Notre hypothèse, que ce changement d'environnement est dû à la densification de la silice reste à confirmer par spectroscopie Raman.

Nous avons également observé de la luminescence dans la gamme spectrale entre 2.06 eV et 2.63 eV dont la forme ne peut pas être décrite par des pics de la silice pure (2.2 eV et 2.7 eV). Par contre une seule bande large à 2.5 eV décrit bien la forme du spectre dans cette région. Le pic ainsi utilisé se compose vraisemblablement de plusieurs contributions dont au moins une est seulement présente dans l'endommagement multi-tir, ce qui s'exprime par une baisse de la largeur du pic en dehors de l'endommagement multi-tir.

Bibliographie :

- [1] A. Anedda, R. Boscaino, M. Cannas, R. Corpino, F.M. Gelardi, M. Leone, "Experimental evidence of the composite nature of the 3.1 eV luminescence in natural silica". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996. Vol 116, pp. 360-363.
- [2] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, "Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica". Physical Review B, 1999. Vol 60, pp. 9959-9964.
- [3] L. Gallais, M. Commandré, "Simultaneous absorption, scattering and fluorescence mappings for the characterization of optical coatings and surfaces". Applied Optics, 2005. Vol.
- [4] L. Gallais, J.Y. Natoli, "Optimized metrology for laser-damage measurement: application to multiparameter study". Applied Optics, 2003. Vol 42, pp. 1-12.
- [5] J.Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, C. Amra, "Laser-induced damage of materials in bulk, thin-film and liquid forms". Applied Optics, 2002. Vol 41, pp. 3156-3166.
- [6] C.J. Stolz, F.Y. Genin, "Laser Resistant Coatings", dans "Optical Interference Coatings". 2003, Springer.
- [7] S.O. Kucheyev, S.G. Demos, "Optical defects produced in fused silica during laser-induced breakdown". Applied Physics Letters, 2003. Vol 82, pp. 3230.
- [8] M. Goldberg, H.-J. Fitting, A. Trukhin, "Cathodoluminescence and cathodoelectroluminescence of amorphous SiO₂ films". Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. Vol 220, pp. 69-77.
- [9] S.G. Demos, M. Staggs, K. Minoshima, J. Fujimoto, "Characterization of laser induced damage sites in optical components". Optics Express, 2002. Vol 10, pp. 1444-1450.
- [10] J.W. Chan, T. Huser, S. Risbud, D.M. Krol, "Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses". Optics Letters, 2001. Vol 26, pp. 1726-1728.