THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Gautier, PAPON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

NANOSTRUCTURATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES ET NON-LINÉAIRES D'UN VERRE PHOTOSENSIBLE PAR LASER FEMTOSECONDE

Directeurs de recherche : Pr. Lionel Canioni, Dr. Marc Dussauze

Soutenue le : 06 décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. UTEZA, Olivier	Directeur de recherche – LP3, Université Aix Marseille
Mme DESTOUCHES, Nathalie	Professeur – Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monet
M. BOUAZAOUI, Mohamed	Professeur – PhLAM, Université de Lille 1
M. CANIONI, Lionel	Professeur – LOMA, Université Bordeaux 1
M. DUSSAUZE, Marc	Maitre de conférence – ISM, Université Bordeaux 1

REMERCIEMENT

J'ai effectué cette thèse au Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine, Je tiens à remercier M. Jean-Pierre Delville, directeur du LOMA, pour m'avoir accueilli au laboratoire pendant ces trois années.

Je tiens à remercier M. Olivier Uteza du LP3 (Marseille) pour sa participation au jury, ainsi que d'en avoir accepté la présidence.

Je suis aussi reconnaissant envers les personnes qui ont accepté de relire et corriger cette thèse, Mme. Nathalie Destouches et M. Mohamed Bouazaoui. Je les remercie de leurs remarques et leur implication dans l'élaboration finale de ce manuscrit.

J'exprime mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Lionel Canioni et Marc Dussauze, qui, pendant trois ans, ont su m'orienter, me faire avancer et m'aider à rassembler le travail effectué en un ensemble cohérent.

Je remercie Lionel Canioni de m'avoir accepté en thèse malgré un profil universitaire atypique et m'avoir fait confiance le temps que je prenne mes marques au sein du laboratoire. Son encadrement m'a permis une certaine indépendance de recherche, tout en étant toujours présent pour me recentrer le cas échéant. C'est un encadrement que je souhaite à tout étudiant en thèse. Je le remercie aussi de la compréhension dont il a fait preuve quand à mon projet d'entreprise et de m'avoir fait confiance quand à ma capacité à gérer les deux en simultané.

Je remercie Marc Dussauze de m'avoir aidé sur tous les aspects de chimie analytique de cette thèse et de m'avoir orienté dans la compréhension du verre en tant que matériau. Je lui suis très reconnaissant du temps qu'il a passé à relire et corriger les parties chimiques de cette thèse tout en me laissant toujours le choix final sur les points qui pouvait porter à controverse.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans la présence du Dr.^{2} Arnaud Royon du LOMA. Je le remercie de m'avoir supporté en tant que stagiaire inefficace avant même cette thèse. Je le remercie de m'avoir ensuite montré toutes les ficelles pour bien la mener, dont les plus importantes sont une rigueur absolue concernant les cahiers de manip' (je crains de ne toujours pas être arrivé à son niveau) et semble-t-il, de toujours

éteindre les lumières en partant de la salle de manip'. Je le remercie de ses relectures orthographiques, de son sens critique et de son amitié.

J'ai effectué cette thèse au sein d'une équipe de recherche qui, par son soutien et sa compagnie, a fait que je garderai un souvenir ému de ces trois années. Je remercie tout d'abord Josette qui a quotidiennement subi mon humour désastreux et qui décrit son pays avec une telle passion qu'elle doit surement sa bourse au ministère du tourisme libanais. Amina, qui a pour seul défaut d'avoir fini sa thèse en plein milieu de la mienne et qui ensuite part en vacance en Inde (traitre !). Matthieu Bellec qui m'a tout appris sur ses modèles théoriques et m'a permis d'en monter de nouveaux en totale contradiction. Bruno et son inoxydable bonne humeur, Patrick qui prête tout, à condition qu'on le lui ramène ensuite. Inka qui, semble-t-il, a constamment des stagiaires de licence (mais comment fait-elle ?). Nicolas qui a la courtoisie de quelques fois perdre après moi au poker. Yannick qui explique les choses les plus compliquées avec le ton le plus calme et didactique du monde et Jean-Paul qui adore Apple et considère qu'ils sont réellement supérieurs à Android. A ceux là s'ajoute des nouvelles venues à qui je souhaite autant de bons souvenirs que moi, Nadezda et Marie.

Au LOMA je remercie toutes les équipes techniques, Jacky, Sandra, Hassan, Richard et Philippe ainsi que le secrétariat, Isabelle, Annie et Laurette.

Je remercie toute l'équipe de Thierry Cardinal de l'ICMCB sans qui nous n'aurions pas de verres à irradier. Au sein de cette équipe, et en plus de Thierry, je remercie tout spécialement Kevin Bourhis qui m'a bien aidé pour y voir clair dans toute la littérature sur les raies de fluorescence.

Pour finir je tiens à remercier ma famille, qui m'a soutenue pendant toutes les années menant à cette thèse, mes parents et mon frère, et mes amis, Élisée, Simon : des amis qui durent. Enfin, je remercie Claire, elle m'a fait aimer les trains Bordeaux-Paris car faits pour aller la rejoindre.

RESUMÉ / ABSTRACT

Dans le cadre de cette thèse un verre phosphate de zinc dopé avec des cations d'argent a été irradié par laser femtoseconde. Cette irradiation induit l'apparition dans le voxel de focalisation, d'une émission de fluorescence et une génération de second harmonique au sein du verre. La fluorescence a été attribuée à la création d'agrégats fluorescents composé d'une dizaine d'atomes d'argent. Une étude spectrale a été réalisée permettant de distinguer les différents types d'agrégats générés. Par ailleurs, la génération de seconde harmonique est attribuée à la présence d'un champs électrique enterré dans la zone irradié par effet EFISH (electric field induced second harmonic). La direction et la répartition de ce champ électrique, ont été étudié optiquement et conduisent à sa représentation spatiale.

Les effets des paramètres expérimentaux, tels que le nombre d'impulsions laser, l'énergie par impulsion, la température du verre et le recuit sur les caractéristiques de la GSH et de la fluorescence, ont été étudiés. Enfin un processus global est proposé, expliquant les différentes étapes de la structuration, de la création du champ enterré par migration d'électrons à la réduction des cations d'argent et la croissance des agrégats.

In this work, a phosphate-zinc glass doped with silver ions was irradiated with a femtosecond laser. This irradiation causes the appearance of sub-micron features in the glass. Those features exhibit fluorescence and second harmonic generation. Fluorescence is linked to the aggregations of silver clusters in the glass. Second Harmonic Generation is linked to the creation of a buried electric field inducing an EFISHG effect.

Polarization and spectroscopic studies were performed on these features. Those studies allowed us to produce a three-dimensional representation of the features. A phenomenological model, from the interaction of the laser pulses with the glass, to the movement of charges enabling the buried field, is developed to explain the overall process, therefore linking the migration of the electrons to the reduction of silver ion and the cluster growth.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION Photonique, science de la lumière. 11

CHAPITRE 1 Verres & photo-structuration 13
1.1 Généralités sur les verres 14
1.2 Composition des verres 16
1.3 Structuration des verres par laser 17
1 .4 Les verres photosensibles 18
b. Bref état de l'art actuel 19
c. Phénoménologie des processus d'interaction 22
1.5 Le verre FPL : Présentation et composition 23
a. Composition 23
b. Spectre d'absorption 24
c. Indice de réfraction 26
d. Luminescence intrinsèque du verre FPL 27
1.6 Structuration du verre FPL 27
1.7 Problématique. 31

Bibliographie du Chapitre 33

CHAPITRE 2 Modèle d'interaction laser-matière 38
2.1 Absorption linéaire 38
2.2 Optique non-linéaire et absorption Non-linéaire 39
a. Optique non-linéaire 39
b. Phénomènes d'absorption non-linéaires 40
2.3 Absorption Multiphotonique 43
a. Application au dépôt d'énergie. 43
2.4 Modèle de dépôt d'énergie 44
a. Définition de la source 44
b. Forme du dépôt énergétique 46
c. Vérification du modèle 47
d. Résolution 49
e. Application 50
f. Résultats expérimentaux 52
2.5 Génération de seconde harmonique 54
a. Génération intrinsèque 54
b. L'hyperpolarisabilité moléculaire 56
c. Effet EFISHG 59
d. Rupture de centrosymétrie : cristallisation induite par irradiation laser 60
2.6 Conclusion du chapitre 61

Bibliographie du Chapitre 63

CHAPITRE 3 Micro-structuration du verre FPL : Montages expérimentaux 66
3.1 Banc de nano-structuration laser 66
a. Le Laser 67
b. Contrôle et mise en forme du faisceau 67
c. Focalisation 70
d. Déplacement de l'échantillon 71
e. Référentiels de positionnements 72

f. Imagerie ... 74
3.2 Banc d'imagerie en fluorescence et seconde harmonique ... 75
a. Imagerie en fluorescence ... 77
b. Imagerie en génération de seconde harmonique ... 78
c. Caractérisation du système d'imagerie ... 79
d. Protocole d'imagerie ... 81
e. Conclusion sur le système d'imagerie ... 81

Bibliographie du Chapitre ... 83

CHAPITRE 4 Génération de seconde harmonique dans les verres FPL ... 84
4.1 Mise en évidence de la GSH ... 85
4.2 Influence des paramètres d'écriture sur la GSH ... 87
a. Influence de la fluence et de la vitesse d'écriture ... 87
4.3 Cause de la SHG : Distinction cristallisation et EFISHG ... 92
a. Cristallisation ... 92
b. Application de la théorie de l'EFISHG au verre FPL ... 94
4.4 Étude en polarisation de la GSH ... 96
4.5 Modélisation de la GSH ... 104
a. Effet de la profondeur de champ sur la GSH ... 104
b. Modélisation du signal de GSH ... 107
c. Application et Résultats ... 109
4.6 Conclusion du chapitre ... 111

Bibliographie du Chapitre ... 113

CHAPITRE 5 Génération de fluorescence dans les verres FPL ... 114
5.1 Identification des éléments fluorescents ... 114
a. Absorption ... 114
b. Émission ... 121
5.2 Influence des paramètres d'écriture ... 123
a. Modification dépôt énergétique ... 123
5.3 Effet de la température du verre ... 128
a. Influence de la température pendant l'irradiation ... 128
b. Influence du recuit après irradiation ... 135
5.4 Conclusion et Discussion sur l'effet de la température et proposition de mécanisme de formation des espèces. ... 138

Bibliographie du Chapitre ... 140

CHAPITRE 6 Étude de la corrélation fluorescence-SHG ... 142
6.1 Imagerie corrélative d'une ligne en fluorescence et GSH ... 142
a. Géométrie de la fluorescence ... 142
b. Étude spectroscopique d'un anneau fluorescent ... 146
6.2 Hypothèse de la corrélation du champ enterré et du potentiel redox ... 148
a. Existence d'une distribution de potentiel redox. ... 148
b. Discussion de la corrélation potentiel redox – champ enterré ... 151
6.3 Conclusion du chapitre 6 ... 152

Bibliographie du Chapitre ... 153

CONCLUSION GENERALE Perspective pour le FPL et la nanostructuration ... 154

INTRODUCTION

Photonique, science de la lumière.

On considère souvent le XXième comme celui de l'électron : sa découverte, puis son exploitation a donné naissance à une partie de la physique, l'électronique, qui a révolutionné le monde. Le centre de cette révolution est le transistor, un élément capable de réguler le flux d'électron sur commande à des échelles de plus en plus petite, jusqu'à se heurter aux limites fondamentales liée à son fonctionnement, au début des années 2000.

Substitut ou complément de l'électronique, la photonique semble être appelée à devenir le domaine technologique privilégié de ce début de XXIième siècle. Devant son nom à la particule fondamentale de la lumière, le photon, cette science a déjà commencé à trouver des applications dans les télécommunications, où la fibre optique remplace de plus en plus le fil de cuivre. L'année 2009 a même vu des constructeurs comme Intel mettre au point des systèmes de câbles grand public à base de transmission de lumière (Light Peack, devenu Thunderbolt quand l'entreprise est revenu vers des câbles en cuivre pour réduire le cout de production). Si la photonique remplace le cuivre dans la transmission de l'information, elle reste en retrait lorsqu'il s'agit de stocker ou traiter l'information. Il reste encore beaucoup de verrous technologiques avant l'invention d'un équivalent optique du transistor.

La première étape consiste peut-être dans l'intégration d'éléments modificateurs du flux lumineux dans de matériaux conducteurs de lumière. La création de ces éléments, qui peuvent guider ou modifier les caractéristiques de l'onde lumineuse, ouvre une porte vers la possibilité de « circuit photonique » traitant la lumière comme les circuits électroniques traitent le courant électrique. Ces caractéristiques de transmission et de modification de la lumière par le matériau, tels que l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption, sont regroupées selon le terme de propriétés optiques linéaires et non-linéaires.

Il existe actuellement plusieurs façons de modifier localement ces propriétés, l'une d'entre elles est d'utiliser une importante quantité de lumière focalisée ; une intensité suffisamment importante pour qu'elle modifie la structure même du matériau et induise des changements pérennes. Certain lasers impulsionnels permettent d'atteindre ce niveau d'intensité et de contrôler la création de ces modifications, à condition que l'on choisisse un bon matériau. L'étude de l'interaction entre ce type de lasers, appelés lasers

femtoseconde, et une catégorie de verres conçus spécialement pour être structurés, est le sujet central de ma thèse.

Cette thèse a été effectuée dans la continuité de travaux précédents et se place dans un axe de recherche développé par l'interaction de plusieurs laboratoires au sein de l'Université de Bordeaux : le Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine (LOMA), L'Institut de Science Moléculaire (ISM) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). La dynamique de cet axe repose sur la constatation que la photonique est autant une science physique que chimique, et dont l'étude demande de fréquents ajustements, autant du point de vue matériaux que du point de vue des techniques de structuration. Ces ajustements se font sur des échelles de temps tellement courtes, qu'il est fréquent que l'augmentation de connaissance à propos d'un matériau optique induise une modification de sa formulation et de ses propriétés. Ce fut le cas plusieurs fois pendant la durée de mon travail de thèse[1].

Le premier chapitre de cette thèse aura donc pour rôle de présenter le matériau dont nous étudions la structuration. Il contient des rappels concernant la composition et les propriétés spécifiques des matériaux appelés verres. Il aborde aussi le principe de la photostructuration, avec un historique et un état de l'art actuel sur le sujet. Enfin il présente les résultats des études précédentes sur la structuration du verre FPL. Le deuxième chapitre concerne la théorie et la modélisation de l'interaction laser-matière dans le cas des verres. Il contient notamment le modèle utilisé pour calculer le dépôt d'énergie dans le verre ainsi que sa traduction en hausse de température. Le troisième chapitre contient la description et les caractéristiques des bancs d'écriture et d'imagerie utilisés. Le quatrième chapitre met en évidence l'existence d'une génération de seconde harmonique dans les verres irradiés. L'évolution de cette génération est étudiée en fonction des paramètres d'écriture, et, après sa caractérisation, nous proposons une explication quant à son origine. Le chapitre cinq concerne l'apparition de fluorescence dans les zones irradiées. La fluorescence est caractérisée et son évolution, en fonction des paramètres d'écriture, des recuits et de la température du verre lors de l'inscription, est étudiée. Un modèle quant à la nature et l'évolution des éléments fluorescents est proposé. Enfin le sixième chapitre met en évidence les liens entre la fluorescence et la génération de seconde harmonique menant à une discussion sur l'interaction entre ces deux phénomènes.

[1] Le lecteur intéressé par des aspects poussés concernant le matériau pourra se reporter sur la thèse de K. Bourhis qui est le pendant chimique de cette thèse et présente l'étude de la famille du verre utilisé.

CHAPITRE 1

Verres & photo-structuration

Dans ce chapitre nous aborderons de façon générale la photo-structuration des verres, et plus précisément celle des verres oxydes. Nous présenterons ensuite la composition vitreuse étudiée dans cette thèse : le verre nommé Femto-Photo-Luminescent (FPL). Enfin nous aborderons les problématiques auxquelles cette thèse tente de répondre.

La structuration est une modification des propriétés locales d'un matériau de façon contrôlée. La structuration peut modifier les propriétés optiques, physiques ou chimiques du matériau. La cause principale de cette modification est un dépôt d'énergie. Dans le cas de la structuration par laser, cette énergie provient du rayonnement du laser, et, pour qu'il y ait dépôt d'énergie, il faut qu'il y ait interaction entre le rayonnement incident et le matériau. Ainsi, la transparence d'un objet est directement liée à sa propriété à interagir avec la lumière visible. A l'inverse, plus il absorbe, plus il nous apparaît opaque : la totalité de la lumière le traversant étant absorbée. Lors de cette interaction, une partie ou la totalité du rayonnement laser est transmise au matériau, on dit que laser est absorbé par ce dernier.

Pour qu'il y ait structuration il faut donc que le matériau absorbe, c'est-à-dire qu'il soit opaque à la longueur d'onde considérée. De nombreux types de matériaux absorbent le rayonnement lumineux visible : la plupart des métaux ou certains semi-conducteurs, pour ne citer que deux exemples parmi beaucoup. Dans ces cas, le dépôt d'énergie se fait dès la surface et comme le dépôt d'énergie dépend de la distance à la surface selon la loi de Beer-Lambert (cf équation 1), plus la profondeur augmente, plus le dépôt est faible. Par conséquent, si une modification requiert une certaine dose d'énergie, le point de focalisation à la surface sera le premier point à atteindre la densité d'énergie suffisante donnant lieu à la photo-modification.

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) * e^{-\alpha z} \quad (1)$$

Equation 1 : Loi de Beer-Lambert décrivant l'évolution de l'intensité de la lumière incidente I de longueur d'onde λ en fonction du chemin z parcouru dans un milieu d'absorbance α.

Si on souhaite structurer non plus la surface, mais l'intérieur du matériau, il faut que le rayonnement parvienne jusqu'à la profondeur désirée sans être trop atténué. Une fois arrivé à la

profondeur désirée, il faut une interaction pour qu'il y ait une modification localisée. Dans l'absolu nous devons donc trouver un matériau transparent paradoxal qui, tout en étant homogène, puisse être opaque. Ce mécanisme est possible par des processus d'absorption non-linéaire.

Avant d'aborder la question de l'absorption non linéaire, il nous faut donc un matériau qui soit transparent dans une large gamme de longueur d'onde. Les verres en général, et plus particulièrement les oxydes sont de bons candidats car ils sont transparents dans une grande plage spectrale allant du proche ultraviolet au moyen infra-rouge (si exempts d'impuretés). De plus ce type de verre possède des caractéristiques physiques et chimiques intéressantes, telles que leur dureté, une faible conduction thermique et une résistance aux agents chimiques (sauf à l'acide fluorhydrique et à certaines bases). Enfin leur composition est très flexible, on peut facilement ajouter des éléments chimiques dans leur formule pour modifier leurs propriétés : on parle alors de dopage.

1.1 Généralités sur les verres

Bien que le verre soit connu depuis l'antiquité, la définition de ce qu'est un verre, est une question toujours sans réponse précise de la communauté scientifique. La seule définition qui fait consensus à ce jour est qu'un verre est un matériau présentant un phénomène de transition vitreuse [1].

D'un point de vue thermodynamique le verre est un solide obtenu à partir d'une phase liquide surfondue, solidifiée au point de transition vitreuse T_g.

Normalement lors du refroidissement d'un liquide, la température globale du matériau diminue jusqu'à atteindre la température de fusion T_f en dessous de laquelle il peut se solidifier. Lorsque le liquide passe en dessous de cette T_f tout en restant liquide, on le dit surfondu. Cet état surfondu permet le changement de phase du liquide vers un système plus stable : un cristal. Ce changement de phase s'accompagne d'une brusque diminution de l'enthalpie H du système. L'exemple le plus commun étant la cristallisation de l'eau liquide en cristaux glace dont la T_f est 0°C.

Si la viscosité du liquide (exprimée en Poise) est trop importante, ou le refroidissement trop rapide, la cristallisation n'a pas le temps de s'opérer en dessous de T_f et la phase de liquide surfondue demeure. Thermodynamiquement cela se décrit par l'absence de cette brusque diminution d'enthalpie. La température de la phase peut alors continuer à diminuer en restant liquide, tant qu'il n'y a pas de perturbation du système. Une fois que le système atteint la

température de transition vitreuse T_g, sa viscosité est telle qu'elle empêche tout réarrangement microscopique local. A ce moment là, la variation (la pente) de l'enthalpie change. Le matériau possède alors l'aspect extérieur d'un solide tout en ayant une structure désordonnée comparable à celle d'un liquide. Un composé possédant une telle structure, caractérisée par une absence d'ordre à moyenne et longue distance est qualifié d'amorphe[2]. Une fois dépassé le point de transition vitreuse T_g, le matériau est alors métastable et considéré comme un verre.

Pour résumer il existe trois phases stables et une phase instable. Les phases stables sont la phase liquide ($T>T_f$), la phase cristallisée ($T<T_f$) et le verre ($T<T_g$). La phase instable est celle du liquide surfondu pour $T_f>T>T_g$. D'un point de vue théorique, presque tous les matériaux peuvent être rendus amorphes et métastables, toute la difficulté expérimentale consiste à assurer un refroidissement entre T_f et T_g sans que la cristallisation n'ait lieu.

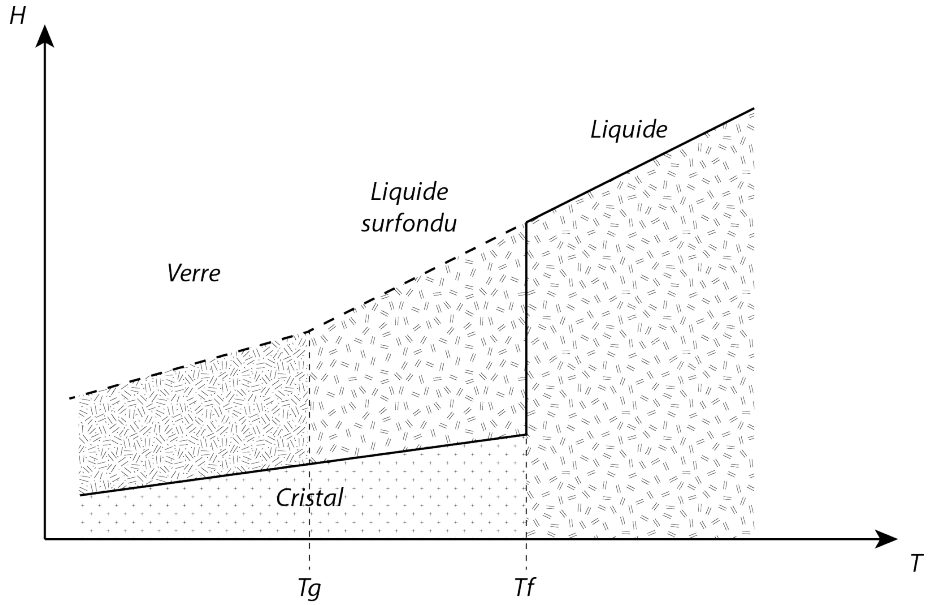


Figure 1 : Variation de l'enthalpie H lors du passage du liquide au solide, pour un verre et un cristal. Les motifs de remplissage ne représentent pas la structure réelle du matériau et ne sont là que aider à la compréhension de la figure

Cette description est très phénoménologique encore aujourd'hui car les certitudes concernant la transition vitreuse ne font pas consensus dans la communauté scientifique [2]. Ainsi en 1995 le prix Nobel de Physique Philip W. Anderson expliquait dans Science [3] :

« Le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état solide est sûrement celui de la nature du verre et de la transition vitreuse. »

[2] Du grec, littéralement « sans-forme »

1.2 Composition des verres

W.H Zachariasen publia en 1932 un article [4] qui est surement l'un des articles qui influença le plus la compréhension moderne de la structure des verres. Un verre est, de son point de vue, un solide amorphe dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. La nature des liaisons dans le verre est alors analogue à celles des cristaux, assurant une cohésion du solide. Mais, alors que dans le cas des cristaux l'arrangement des unités fondamentales est périodique, l'arrangement dans les verres est parfaitement aléatoire.

Malgré cette absence de périodicité à moyenne et longue distance, la structure est très organisée à courte distance. Ceci est essentiellement due aux contraintes liées au polyèdre atomique local [5].

A noter qu'il existe une structure entre le verre et les cristaux appelée « cristaux quasi-périodiques » mise en évidence à l'état naturel en 2009 [6], cette structure présente l'organisation ordonnée d'un cristal mais n'en possède pas la périodicité.

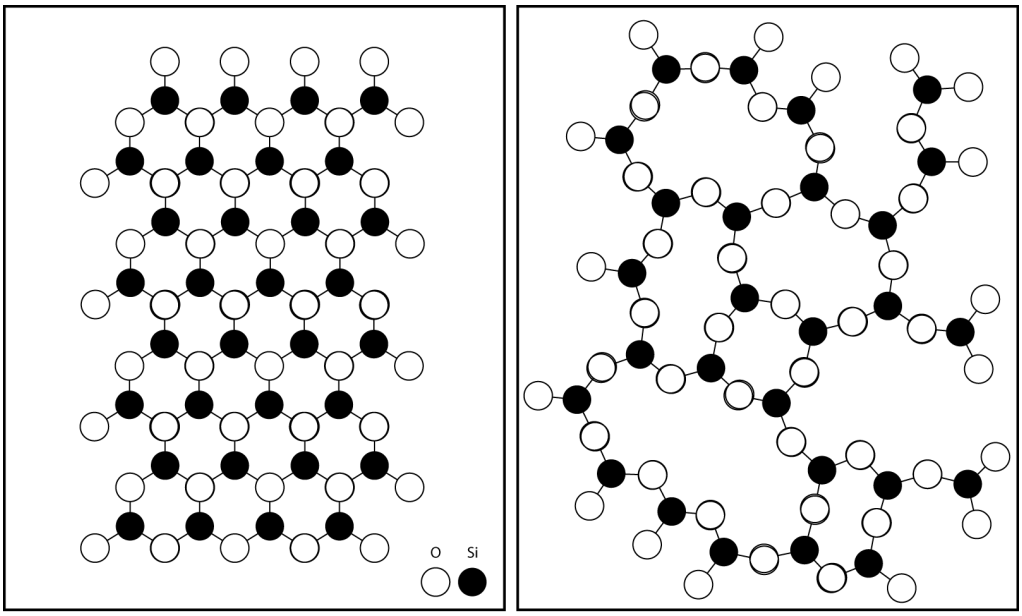


Figure 2 : Structure de Si02, en phase cristalline et vitreuse. On observe bien dans les deux cas une organisation en tétraèdre à courte échelle, composée d'un atome de silicium pour quatre d'oxygène. Mais seule la structure cristalline reproduit cette organisation sous forme périodique. Il faut noter que le quatrième oxygène est ici caché par l'atome de silicium : il se situe derrière celui-ci, dans la profondeur de la feuille.

Dans cet article de 1932, Zachariasen établit une classification des oxydes permettant la création de verres. Il classe ces oxydes selon leurs rôles à l'intérieur du réseau : les formateurs du réseau, les modificateurs et les composés intermédiaires.

Les formateurs sont des éléments capables à eux seuls de former un réseau vitreux. Les éléments les plus courants sont les oxydes de silicium (SiO_2), de bore (B_20_3), de phosphore (P_20_5), de germanium ($Ge0_2$) et d'arsenic (As_20_3). Les ions contenus dans ces oxydes sont de valence élevée (de 3 à 5) et forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Ces liaisons covalentes forment des polyèdres de différentes coordinences (3 ou 4), liés par leurs sommets, qui forment le réseau vitreux. Dans un verre uniquement formé d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont « pontants » : ils font le « pont » entre deux polyèdres.

Les modificateurs les plus courants sont les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux. Les modificateurs cassent les liaisons entre les polyèdres composant le réseau du verre : on dit qu'ils dépolymérisent le réseau vitreux. Les oxygènes qui participaient aux liaisons passent de « pontants » à « non-pontants » et possèdent donc une charge électronique excédentaire. Cette diminution de la force des liaisons au sein du verre a pour effet de le rendre moins visqueux. Ils sont utilisés, entre autres, pour faciliter l'élaboration du verre.

Les intermédiaires, ont des comportements différents suivant la composition du verre. Ils peuvent s'insérer au réseau et agir en tant qu'oxydes formateurs, ou se comporter comme des modificateurs.

Un verre est donc constitué de formateurs, auxquels on ajoute des modificateurs et éventuellement des intermédiaires.

1.3 Structuration des verres par laser

La photosensibilité est la capacité d'un élément à réagir sous l'effet de la lumière. De façon générale on peut séparer les modifications engendrées par l'interaction entre le verre et la lumière en deux catégories :

Les modifications portant sur le **réseau vitreux lui même**. On parle alors de photo-structuration **intrinsèque**.

Les modifications portant sur les **défauts, les impuretés ou les dopants** présents dans le verre. On parle alors de photo-structuration **extrinsèque**.

La photosensibilité d'un verre est une caractéristique intrinsèque de sa composition. Elle peut être une conséquence involontaire ou volontaire. Avec l'évolution de la photonique et plus particulièrement celle des lasers, la communauté scientifique a introduit la notion de photo-structuration, qui est l'exploitation volontaire de la photosensibilité du verre afin de créer des systèmes optiques actifs. Selon la taille de la modification induite, on peut parler de micro-

structuration ou nano-structuration. La photo-structuration est la modification spatialement contrôlée et volontaire des propriétés d'un matériau en utilisant sa photosensibilité.

1.4 Les verres photosensibles

a. Origines

Les premiers verres photosensibles datent de la fin des années 40 aux États-Unis. A l'époque, l'amélioration des films photographiques est un sujet de recherche important et plusieurs voies apparaissent pour régler le problème de la pérennité des supports. En effet, le « papier photo » est constitué de cristaux d'halogénure d'argent en suspension dans une fragile matrice gélatineuse protectrice souvent responsable du vieillissement prématuré des clichés photographiques.

Des ingénieurs de chez Corning et plus précisément S.D. Stookey mirent au point en 1947 [7] un verre photosensible afin de pallier la fragilité de l'émulsion photographique et d'augmenter la durée de vie du support photographique. Ce verre est un silicate alcalino-terreux dopé avec un agent photosensible (argent, or ou cuivre), un sensibilisateur optique (cérium) et un agent thermoréducteur (étain ou antimoine).

Dans les travaux de Stookey le verre est irradié par un rayonnement ultra-violet pour former une image latente. Le rayonnement UV est absorbé par les ions cérium qui s'ionisent. Des électrons sont alors éjectés des ions cérium et viennent réduire les ions Ag^+ environnants en atomes métalliques neutres Ag^0. L'information de l'image enregistrée est alors contenue dans la répartition de ces ions métalliques, mais cette image est latente car les ions Ag^0 ne produisent aucune modification visible de l'indice du verre. Pour rendre cette image latente visible, il faut traiter thermiquement le verre, le chauffer, afin que la chaleur facilite la diffusion des ions Ag^+ qui viennent s'agréger sur les Ag^0, produisant une précipitation de particules métalliques. Ces particules métalliques ont un indice différent de celui du verre et absorbent la lumière visible, formant une image visible et donc révélée.

Cette technique est à comparer à celle du papier photographique sur lequel on projette l'image provenant d'un négatif afin de venir créer une image latente dans l'émulsion photographique. Cette image latente, elle aussi formée de Ag^0, est quant à elle rendue visible par un développement chimique : on plonge le papier dans un bac rempli de « révélateur » (en fait du hydroquinone ou benzene-1,4-diol) qui va permettre la précipitation des particules métalliques.

Dans les deux cas, la révélation de l'image latente est liée à une accrétion des particules portant l'information de l'image. Mais il faut préciser que ce n'est pas l'augmentation de la taille

des particules qui permet de les « voir ». En réalité le grossissement influe sur les propriétés d'absorption des particules qui acquièrent des bandes électroniques qui absorbent dans le visible. C'est cette modification du spectre d'absorption, bien plus que leur grossissement, qui influe sur leur visibilité.

Bien que Stookey conçoit ici le premier verre photosensible abouti, nous ne parlerons pas de photo-structuration le concernant : le manque de précision de la source lumineuse ne permettait pas un contrôle spatial précis de la modification.

Il faut attendre la fin des années 1970 et Hill [8] pour voir le premier exemple de structuration dans des verres photosensibles. Dans sa publication, l'équipe canadienne montre l'apparition d'un changement d'indice de réfraction localisé de l'ordre de 10^{-4} dans des fibres optiques à base de silice fondue dopée au germanium. Cette structuration apparaît comme étant causée par la création de défauts dans la matrice vitreuse, appelés centres colorés, provoqués par deux lasers argon injectés dans la fibre. En combinant un verre photosensible et un laser argon pour produire des modifications contrôlées et spatialement localisées, Hill produisit le premier exemple de photo-structuration dans le verre.

b. Bref état de l'art actuel

Depuis Hill en 1978, la photo-structuration a beaucoup évolué et depuis la généralisation des lasers à très courtes impulsions, elle est même devenue un domaine riche en applications. De fait, l'utilisation d'impulsions femtosecondes focalisées avec des énergies de quelques centaines de nanojoules est devenue l'outil privilégié pour modifier les propriétés physiques de matériaux en trois dimensions.

La sélection d'une telle technologie dans le cadre de la photo-structuration est due à sa capacité à produire un dépôt d'énergie sur un volume inférieur aux limites classiques de diffraction, ceci par effet non-linéaire[3]. Cette technologie se développe actuellement de façon très importante et connait depuis quelques années ses premières applications industrielles. On peut ainsi retrouver des occurrences de la structuration par laser femtoseconde dans le médical, dans les technologies de la télécommunication et la biologie [9-11]. Parmi toutes les propriétés physiques susceptibles d'être modifiées, l'indice de réfraction (refractive index : RI) est le plus facile et historiquement le premier à avoir été étudié, afin de fabriquer des guides d'onde [12].

Si le régime d'impulsions très courtes a permis beaucoup d'avancées, il est important d'optimiser les conditions d'irradiations selon l'application envisagée et pour un matériau donné. Par exemple, la silice fondue (fused silica), considérée comme un verre étalon, possède trois

[3] Les effets en question sont discutés au chapitre 2.

différents régimes de réponse quand la densité d'énergie par impulsion (ou fluence) augmente, ces régimes sont résumés dans la figure 3.

A basse fluence (type 1), le changement de RI est isotrope [13], permettant la fabrication de guides d'onde [12], de réseaux [14] et de coupleurs [15]. A des niveaux de fluence intermédiaires (type 2) le changement est anisotrope [14] de par la présence de « nanoréseaux » [16], rendant possible la fabrication d'objets permettant le contrôle de polarisation [17] et de micro-réflecteurs [18]. A haute fluence (type 3), des micros-cavités, possédant un cœur à faible RI et une cosse à haut RI, sont formées [19], permettant la fabrication de mémoires optiques [20] et de cristaux photoniques [19].

La silice fondue est de loin le matériau qui a été le plus étudié dans la littérature. Néanmoins bien que son étude soit intéressante d'un point de vue fondamental, ce matériau n'est pas le plus pertinent pour la plupart des applications citées ci-dessus. De fait, pour améliorer les applications, les conditions d'irradiations et les propriétés intrinsèques du matériau doivent être optimisées de concert, de façon à produire la réponse spécifiquement désirée à l'exposition au laser femtoseconde. C'est ainsi que s'est développée une branche de la chimie des matériaux dédiée à la production de verres spécialement conçus pour être photo-structurés.

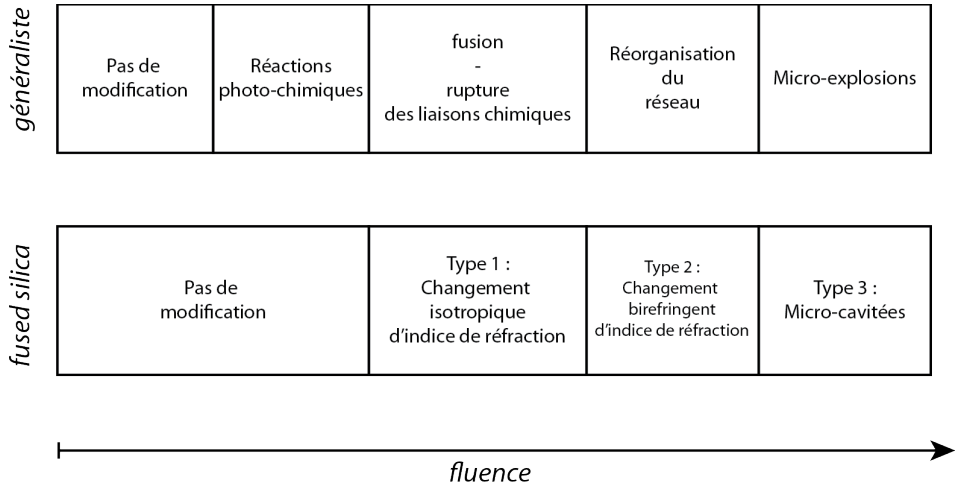


Figure 3 : Différents types de régime de réponse pour un matériau généraliste et de la silice fondue (fused silica) en fonction de la fluence d'impulsions femtoseconde. Plus la fluence du laser est importante plus les modifications induites sont importantes et non réversibles.

Les matériaux dopés avec des nanoparticules métalliques ou des ions photosensibles dans différentes matrices (verres et polymères), sont particulièrement pertinents car ils peuvent être développés pour répondre de façon optimale aux impulsions femtosecondes et diminuer le coût énergétique nécessaire pour induire les modifications. Ils peuvent être spécifiquement conçus pour exhiber une grande variation d'indice de réfraction après une irradiation laser et un

traitement thermique approprié [21]. Ils peuvent aussi montrer d'autres changements de propriétés optiques tels que l'absorption de bandes plasmons [22,23], la luminescence [24-26] et les propriétés non-linéaires optiques [27-32].

La photochimie induite par laser femtoseconde (PIL) a été montrée dans beaucoup de matériaux homogènes tels que des verres, des polymères et des cristaux. De fait, l'application de la PIL a été explorée dans une large gamme de matrices vitreuses provenant du commerce ou de développements spécifiques : Silicates [22,29,33-37], aluminosilicates aussi connus sous le nom de verre Foturan [38-40], aluminates [41,42], borates [40], aluminoborates [27] et phosphates [24,26,30,43-50]. La PIL a aussi été démontrée dans les polymères et les matrices cristallines, telles que les gélatines polymériques [51,52] et les zéolites [53-55].

Les matériaux irradiés ou structurés, peuvent être non-dopés [27] ou dopés avec des ions métalliques nobles Cu^{2+} [33,36], Ag^{+} [21,24,30,33,34,36,38,39,42,50,51,56,57] et Au^{+}[33,37], d'autres ions transitionnels métalliques tels que Fe^{3+} , Mn^{3+} [42] ou Ti^{3+}[29] ou enfin avec des terres rares : Sm^{3+} [40,58], Eu^{2+} [41] et Eu^{3+} [42,59] .

Ces matériaux montrent une réponse intrinsèque aux irradiations par laser intense. Cependant, afin d'améliorer l'interaction laser/matière, certains d'entre eux sont préparés pour obtenir de meilleures possibilités de modification par l'utilisation d'agents thermoréducteurs : par exemple l'étain et l'antimoine [33,39] ou des photo-sensibilisateurs comme le Ce^{3+} [33,38,39,57].

La PIL a aussi été produite dans des matériaux composites composés d'un matériau hôte habité de particules métalliques. Dans ces matériaux, l'interaction laser-matière peut mener à une réorganisation géométrique des particules métalliques, d'une forme sphérique à une forme oblongue. Ces particules déformées produisent ou modifient les propriétés optiques et structurelles du matériau. La déformation de particules induite par laser a été révélée avec des nanorods d'or dans des polymères [23], avec des nanoparticules d'argent dans du verre silicate [28] ou des verre soda lime [22,35,60,61], avec des nanoparticules d'or [62,63].

c. Phénoménologie des processus d'interaction

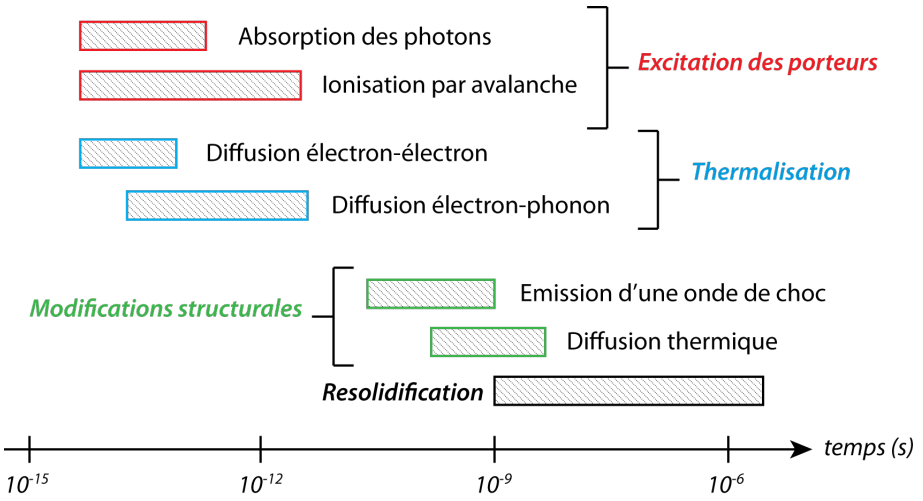


Figure 4 : Temps caractéristiques d'interaction en régime femtoseconde. On peut distinguer quatre grandes phases dans le développement de l'interaction en régime femtoseconde. La première phase consiste en une excitation des porteurs par le faisceau laser, c'est le processus de transmission de l'énergie de la lumière au matériau. La seconde phase est la thermalisation, il s'agit du transfert de l'énergie des électrons aux phonons, c'est le processus qui réchauffe le matériau. Enfin la troisième phase découle du gradient thermique induit par la thermalisation, si ce gradient trop important il déclenche des modification structurales qui peuvent être destructives dans le matériau. La dernière phase est la dissipation de la thermique et le retour à un état stable.

L'interaction de ces matériaux photosensibles avec le régime femtoseconde est un domaine particulièrement étudié actuellement. La compréhension des processus physiques mis en jeu et les temps caractéristiques associés, en sont un point crucial [9,64-67].

Bien que la théorie ne soit pas encore parfaitement claire, et doit être amendée selon les matériaux et le régime d'irradiation, il est admis dans la communauté scientifique que lorsqu'une impulsion unique de haute fluence provenant d'un laser femtoseconde interagit avec un matériau, certains des phénomènes suivants ont lieu (cf figure 4) :

Tout d'abord, l'énergie du laser est absorbée par le matériau et génère des photoélectrons. Ces électrons transfèrent ensuite leurs énergies cinétiques au réseau, produisant de la chaleur. Enfin, cette chaleur diffuse et le matériau chauffe. La fusion ou l'explosion du matériau qui s'ensuit donne respectivement, les réponses de type 1 et 3 (cf figure 3).

Ces deux régimes peuvent tous deux être obtenus avec une seule impulsion [68,69], sous-entendant que l'augmentation de température résultante n'est pas un facteur critique de ces modifications. Cependant pour que le régime de type 2 soit atteint il semble que plusieurs impulsions dans une durée courte (de l'ordre de quelques microsecondes) soient nécessaires pour qu'un effet de mémoire apparaisse [70].

En ce qui concerne les réactions photochimiques, le contrôle de l'augmentation de température due à l'accumulation impulsion après impulsion est important car c'est cette augmentation qui conditionne la diffusion des espèces chimiques, de par le gradient thermique induit [50]. Cette diffusion influe alors sur la cinétique des réactions.

Selon les matériaux et les régimes d'interactions, il peut y avoir compétition entre différents mécanismes rendant la compréhension d'une interaction entre un régime femtoseconde particulier (durée d'impulsion, fréquence, longueur d'onde et énergie par impulsion) et un verre particulier (propriétés physiques et chimiques) complexe. Il est ainsi difficile de faire des parallèles entre les effets qui ont lieu dans différents matériaux, même s'ils ont la même typologie. Dans le cadre de cette thèse nous avons donc limité le matériau étudié à un verre spécifique, connu et conçu à Bordeaux : le verre Femto-Photo-Luminescent (FPL).

1.5 Le verre FPL : Présentation et composition

a. Composition

Le verre Femto-Photo-Luminescent (FPL) est un verre de phosphate de zinc contenant de l'argent et du gallium. Le tableau 1 résume les différents constituants de ce verre ainsi que leurs fonctions. Il s'agit d'un verre d'abord développé par Belharouak & al et produit en 1999 à l'ICMCB.

Composé	Fonction	Pourcentage molaire de réactifs
P_2O_5	$Matrice\ vitreuse\ (phosphate)$	40
ZnO	$Matrice\ vitreuse\ (Oxyde\ de\ Zinc)$	55
Ag_2O	$Agent\ photosensible\ et\ stabilisateur$	x
Ga_2O_3	$Stabilisateur$	5-x

Tableau 1 : Les composants du verre FPL et leurs fonctions. La valeur x indique les variations dans les différentes compositions utilisées par le passé. Dans cette thèse, le verre FPL utilisé est composé tel que x = 4.

Ce verre appartient à la classe des verres radiophotoluminescents (RPL), le terme « radiophotoluminescence » a été introduit en 1922 par Przibram qui l'a redéfini en 1925 comme « l'émission d'un matériau originellement non luminescent sous lumière UV ou visible, mais responsable d'une émission après pré-traitement par un rayonnement ionisant ». Dans la suite de

cette thèse nous utiliserons le nom verre FPL pour désigner spécifiquement le verre RPL avec la composition citée ci-dessus et produit à l'ICMCB.

Ce verre a été spécifiquement conçu dans le but de produire un matériau pour la structuration laser. Par conséquent il devait répondre à deux critères :

- Contenir un élément photosensible qui, une fois « activé » par le laser, produit un contraste optique mesurable.

- Cet élément photosensible doit être contenu dans une matrice chimiquement stable (pas d'influence de l'éclairage normal, résistance à l'air et à l'humidité ambiante).

L'élément photosensible est l'oxyde d'argent Ag_20. L'argent, comme le cuivre et l'or, possède une structure électronique avec une couche de valence d^{10} qui font que leurs propriétés de luminescence dépendent beaucoup de leur environnement et appariement. L'or, le cuivre et l'argent étaient donc de bons candidats. Cependant l'or est difficile à introduire dans des verres en forte concentration et le cuivre, quand il est introduit dans un verre, se dismute en Cu^+ et Cu^{2+}. Seul le Cu^+ est luminescent et le Cu^{2+} possède une large bande d'absorption couvrant le visible et provoquant des phénomènes d'auto-absorption. L'argent a donc été choisi comme agent photosensible.

En ce qui concerne la matrice et reprenant le classification expliquée plus haut, les ions phosphate (P_2O_5) sont les oxydes formateurs. Ce sont des oxydes dont l'unité est le tétraèdre PO_4. . Ils forment le réseau vitreux. Un matériau vitreux de type phosphate a été choisi, en opposition aux verres silicates, car les verres phosphates sont connus pour leur capacité à pouvoir abriter des fortes concentrations d'ions argent [71].

Pour remplir le cahier des charges en terme de stabilité, on ajoute dans ce réseau structurant des oxydes de zinc modificateurs, ZnO. Le principal inconvénient des phosphates est leur capacité à être corrodé par l'eau. L'ajout de modificateurs, tels que SiO_2, TiO_2, Nb_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, PbO, ZnO, permet d'en améliorer la durabilité chimique en limitant l'influence de l'eau. Néanmoins la plupart de ces éléments sont aussi photosensibles dans des plages recouvrant celle de l'argent. Le choix a donc été fait de sélectionner de l'oxyde de zinc, dont la photosensibilité est faible, afin de simplifier la compréhension des interactions laser-verre en limitant les éléments interagissants. C'est ainsi que le verre choisi est un phosphate de zinc, de cette façon les interactions sont principalement liées à un seul élément chimique : l'argent. [72].

b. Spectre d'absorption

Dans cette partie nous étudions le spectre d'absorption de différentes compositions de verre FPL. Le coefficient d'absorption est mesuré en fonction de la longueur d'onde et représenté en figure 5.

Nous avons fait le choix de conserver le rapport P/Zn constant (c'est-à-dire la matrice « 40P2O5-55ZnO ») et de faire varier le rapport Ag/Ga. Les compositions étudiées appartiennent ainsi au système $40P_2O_5$-55ZnO-(**5-x**)Ag_2O- **x**Ga_2O_3 avec x variant de 0 à 5. (1-x) représentant le pourcentage molaire de réactifs d'argent.

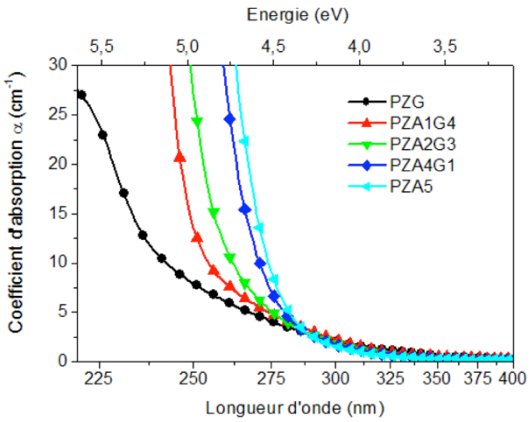


Figure 5 : Spectres d'absorption UV du verre FPL en fonction de la quantité d'argent, le courbe cyan représente un pourcentage molaire de réactif d'argent de 5%, la courbe bleu-marine représente 4%, la courbe verte 3% la courbe rouge 1% la courbe noire représente le verre sans argent. La croissance du % molaire d'argent se fait au détriment de celui du galium qui passe de 5% à 0%.On observe un déplacement du front d'absorption vers la gauche avec la hausse du % molaire d'argent.

Le verre PZG (Phosphate de Zinc et Gallium, donc sans argent) absorbe très peu. On observe le début d'un front d'absorption abrupt qui devrait converger vers 0 à environ 240 nm. On observe cependant une absorption moyenne entre 230 et 280 nm, cette absorption à été attribuée à la présence de défauts et d'impuretés en très faible quantité dans le verre, de l'ordre de quelques dizaines de ppm [72].

Pour les compositions contenant de l'argent, le spectre présente un front d'absorption très fort avec une forte saturation. Plus le pourcentage molaire d'argent augmente plus ce front se déplace vers les basses énergies (les hautes longueurs d'onde).

Nous concluons que la quantité d'argent dans le verre déplace son front d'absorption vers les hautes longueurs d'onde. Ceci est cohérent avec les propriétés photosensibles de l'ion argent injecté dans la matrice vitreuse.

Dans l'étude présentée dans cette thèse nous figeons la composition utilisée : **il s'agira toujours de FPL de composition légèrement différente à celle citée plus haut, de formule 39,0P_2O_5-53,8ZnO-5,8 Ag_2O-1,4Ga_2O_3.** Ces pourcentages permettent de maximiser la sensibilité

à la lumière tout en assurant la durabilité du verre : la composition sans gallium, bien que la plus sensible à la lumière, ayant montré une cristallisation importante à court terme (65 mois).

c. Indice de réfraction

L'indice de réfraction du verre FPL est mesuré par une technique d'ellipsométrie. L'éllipsométrie est une technique optique de mesure des propriétés des diélectriques en couche mince. Le principe est de mesurer le changement de polarisation et le déphasage des composantes du champ électromagnétique lumineux après réflexion ou transmission de la lumière par la couche mince. La nature exacte des changements est déterminée par les propriétés de l'échantillon (épaisseur, indice de réfraction …). L'ellipsométrie exploite la phase et l'état de polarisation de la lumière et permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision de l'ordre de l'angström. Néanmoins l'ellipsométrie est une technique fortement dépendante du modèle utilisé pour le calcul des résultats et par conséquent il faut déjà bien connaître la structure du matériau pour pouvoir mesurer la pertinence des résultats fournis.

L'ellipsométrie demande des échantillons composés en couches minces, homogènes et isotropes, d'épaisseur connue, allant de quelques nanomètres à quelques microns. Pour notre mesure, nous polissons un échantillon de verre FPL jusqu'à obtenir une épaisseur d'une centaine de microns. Les résultats sont représentés en figure 6.

On remarque une dispersion d'indice décroissante normale. Deux valeurs sont à noter, il s'agit de l'indice à 1030nm : 1,594 et à 515 nm : 1,607.

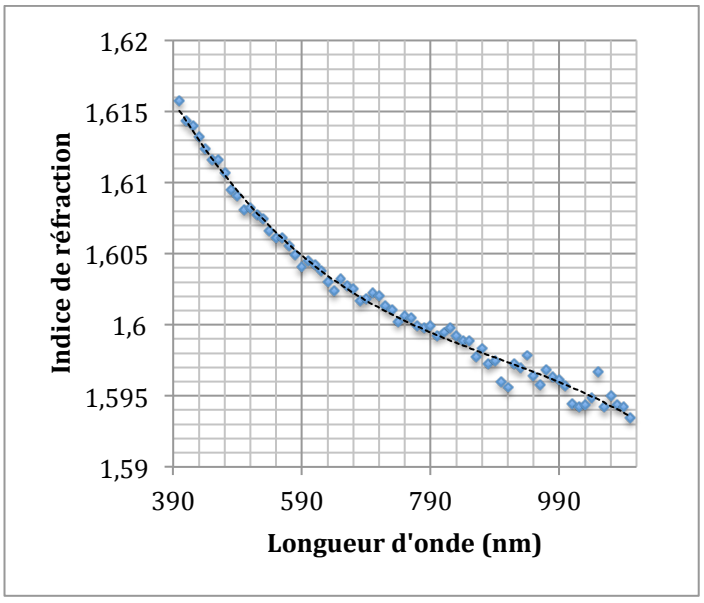


Figure 6 : Mesure par ellipsométrie de l'indice de réfraction du verre FPL en fonction de la longueur d'onde. Les points bleus représentent les mesures effectuées et la ligne noire en pointillés est une courbe d'ajustement de ces valeurs par le calcul de la moyenne.

d. Luminescence intrinsèque du verre FPL

Dans le verre PZG sans argent, aucune luminescence n'est détectée quelles que soient les conditions d'excitation, elle n'apparaît que lors de l'ajout d'argent et sa quantité augmente avec le pourcentage atomique. Il paraît alors raisonnable de supposer que la luminescence émise est liée à la présence de l'oxyde d'argent Ag_2O. Cette luminescence s'exprime par la création d'une fluorescence intrinsèque au verre, déclenchée par l'apparition de deux bandes d'absorption supplémentaires [72].

Les deux premières correspondent à celle des ions Ag^+ isolés présents dans la matrice vitreuse après l'ajout d'Ag_2O dans la composition du verre.

La seconde luminescence, à plus basse énergie, est prépondérante dans les verres FPL à haute concentration d'argent. Elle est observée pour une excitation à 260 nm et émet à 365 nm, cette bande est affectée à la transition $4d^{10} \rightarrow 4d^9\,5s$. Il faut noter que l'énergie de l'état $4d^9\,5s$ dans le cas des Ag+ est influencée par l'environnement du cation. On peut ainsi déplacer cette bande par la modification du pourcentage molaire de l'argent, ou par l'ajout de dopants différents tels que SiO_2 ou Al_2O_3. [73]

La troisième luminescence, excitable à 350 nm, émet une fluorescence située à 550 nm. Cette dernière est associée à la présence de paire Ag^+-Ag^+ dans les verres où l'argent est en grande concentration, et, est plus faible que celle des Ag^+ [74].

1.6 Structuration du verre FPL

Dans sa thèse de 2009 au LOMA[75], Dr. Bellec réalise la structuration du verre FPL en exploitant ses propriétés d'absorption linéaires et non-linéaires. Le verre FPL est irradié avec un laser femtoseconde proche infrarouge focalisé, par un objectif de microscope, sous la surface. L'irradiation est alors effectuée avec différents paramètres : taux de répétition, nombre d'impulsions et irradiance. Il est alors démontré que l'interaction laser-matière se fait par une irradiation non-linéaire à 4 photons [24]. De par la forte non-linéarité du phénomène d'absorption, l'interaction n'a lieu qu'à l'intérieur du voxel de focalisation, permettant d'effectuer un dépôt d'énergie en trois dimensions dans le verre.

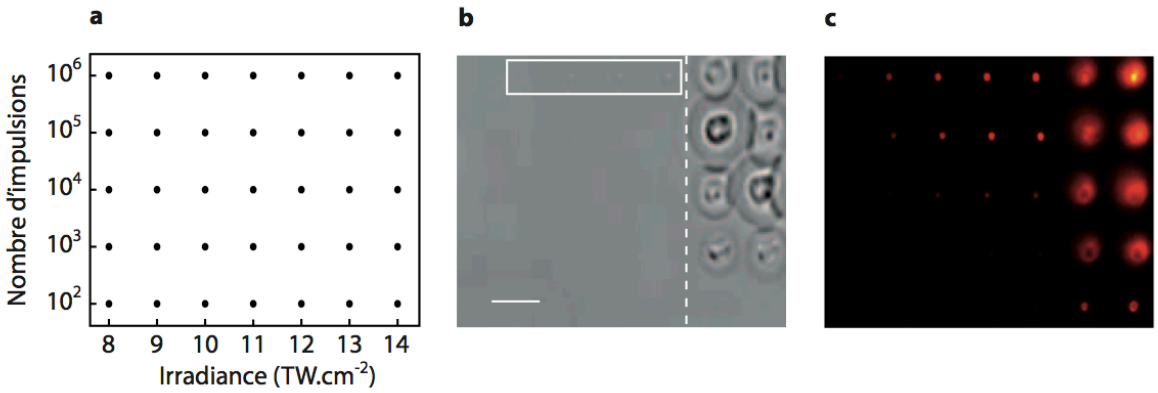


Figure 7 : Irradiation d'un verre PL par laser IR femtoseconde – 1030 nm, 10 MHz. a. Plan d'expérience : variation du nombre d'impulsions (de 10^2 à 10^6) et de l'irradiance (de 8 à 14 TW.cm^{-2}). b. Image par microscopie en champ clair. Ligne pointillée : seuil de dommage. Zone encadrée : modification de l'indice de réfraction. c. Image par microscopie de fluorescence (λ_{exc} = 405 nm). Echelle : barre = 20 µm.

Le motif utilisé pour tester l'interaction est une matrice de 35 points d'irradiation placés sur une grille : chaque colonne utilise une irradiance différente de 8 TW/cm^2 à 14 TW/cm^2, chaque ligne dépose un nombre différent d'impulsions dans le verre, de 100 impulsions à 1 million d'impulsions (cf figure 7 a.). Une imagerie en lumière blanche et en fluorescence montre quatre gammes de réponse pour le matériau. Dans une zone située au dessus de 12 TW/cm^2, on observe l'apparition de changements dans l'indice de réfraction et des explosions (cf figure 7 b.). Dans une seconde, pour de plus basses irradiances et 10^6 impulsions, on observe un changement d'indice localisé sans explosion ou auréole de choc thermique. Le reste de l'image en champ clair ne montre pas de changement d'indice détectable. L'imagerie en fluorescence montre que les deux premières zones émettent une forte fluorescence. La troisième zone, quand à elle, ne montre pas de changement d'indice mais une fluorescence intense (cf figure 7 c.). La dernière zone est située pour les irradiances en dessous de 12 TW/cm^2 et un nombre d'impulsions inférieur à 10^4 et pour laquelle on ne détecte ni changement d'indice, ni fluorescence.

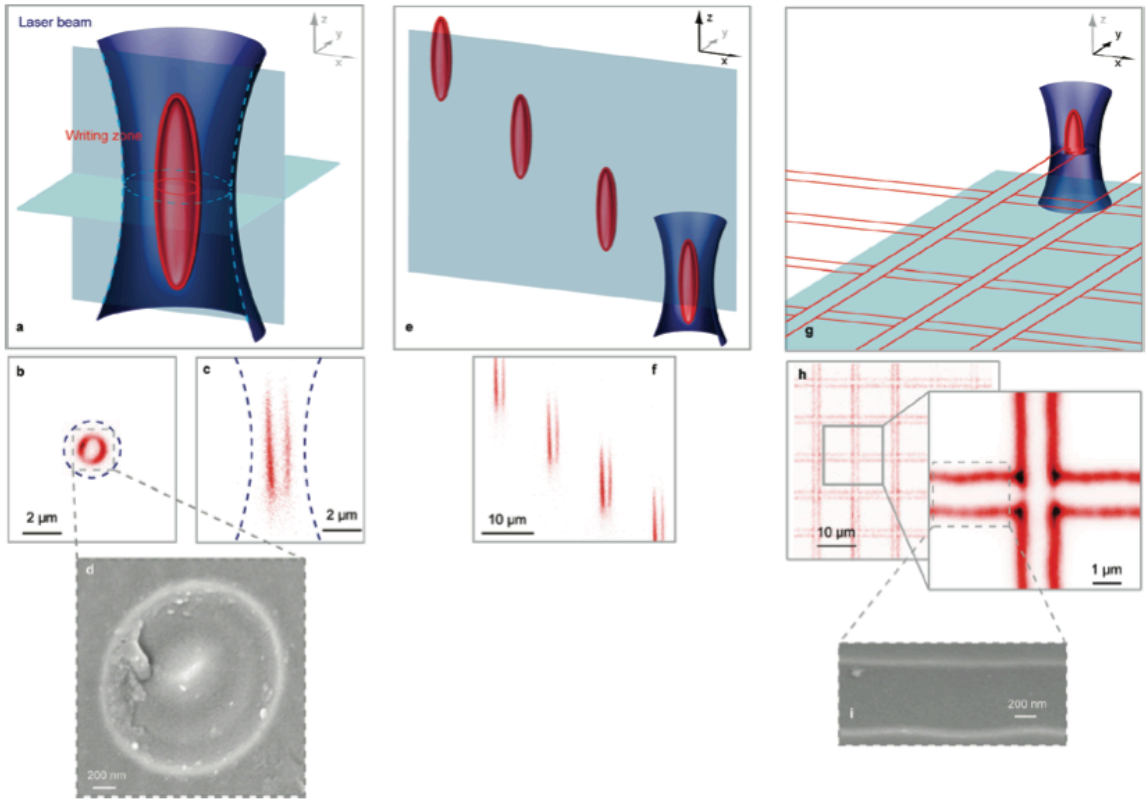


Figure 8 : Typologie des différentes structurations dans le verre FPL pour un point focal immobile (a), à différentes profondeurs (e) et en translation dans le même plan (g). Images en fluorescence (exc 405 nm) des structures dans les plans xy (b) et xz (c). Les inserts sont des images HRSEM des images (b) et (h).

Dans la zone 3 (fluorescence sans changement d'indice) l'imagerie du verre révèle l'apparition de structures fluorescentes en trois dimensions à l'intérieur du verre. L'excitation de ces structures par une lumière UV et proche UV (de 280 nm à 500 nm) provoque une intense émission de lumière blanche. Une imagerie en microscopie de fluorescence confocale est effectuée, montrant que les structures lumineuses ont une forme de tube, resserré aux extrémités, dans le sens de propagation du laser (cf figure 8). Chaque irradiation sur un point immobile donne un tube équivalent. L'épaisseur de la paroi du tube est estimée être à l'époque de 300 nm, des mesures plus récentes montrent qu'elle serait en fait entre 250 nm et 330 nm. La mesure de l'épaisseur a été effectuée par microscopie de fluorescence par illumination structurée (SIM) en deux occasions, sur un même échantillon. Sur un SIM Nikon, l'épaisseur mesurée est de 250 nm et sur un SIM Zeiss elle est de 330 nm. La microscopie SIM étant très dépendante du modèle utilisé pour la reconstruction d'image, ces deux mesures peuvent être valides. Le diamètre des tubes, quant à lui, dépend des paramètres d'écriture, avec un minimum à 1,5 µm.

Les structures photo-induites sont composées d'agrégats d'argent de type Ag_m^{x+} [30]. Les agrégats métalliques sont des regroupements de quelques atomes d'un métal dont les propriétés sont spécifiques. En effet les propriétés électroniques et optiques des particules métalliques, dépendent beaucoup de leurs tailles spécialement à l'échelle du nanomètre (cf figure 9). Les métaux, quand ils sont à l'échelle macroscopique, sont de bons conducteurs électriques et

réflecteurs optiques, de par le grand nombre d'électrons libres. Les nanoparticules métalliques, elles, possèdent d'intenses couleurs grâce à leur résonance plasmon de surface. Quand la taille des éléments descend au niveau d'un nanomètre, la structure de bande devient discontinue et organisée en niveaux d'énergie discrets, similaires dans une certaine mesure à celle des molécules. Ces particules ont donc un comportement de molécules et ne montrent plus de propriétés plasmoniques, mais peuvent interagir avec la lumière via des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie, ayant pour effet une absorption et émission intenses.

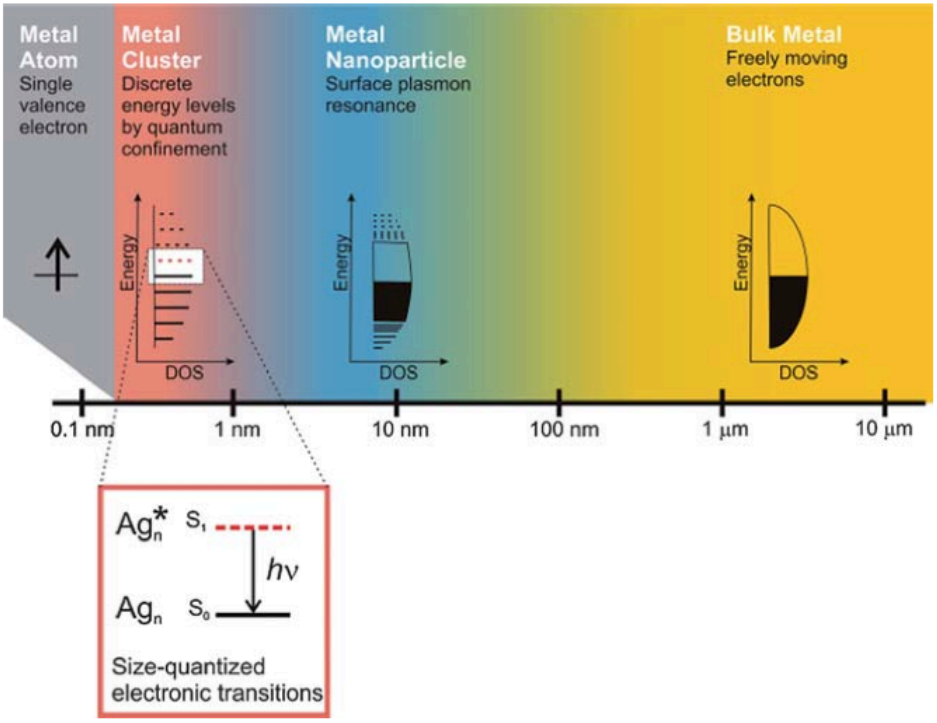


Figure 9 : L'effet de la taille pour les métaux. Alors que les métaux et les nanoparticules métalliques présentent des bandes énergétiques continues, les agrégats présentent des niveaux d'énergie discrets. Reproduit de [76]

Les propriétés de fluorescences des agrégats photo-induits dans le verre FPL (intensité, spectre et durée de vie) dépendent des paramètres du laser de différentes façons lors de l'irradiation. Il est montré par Dr. Bellec que l'intensité de fluorescence dépend de façon linéaire de l'irradiance du laser et de façon logarithmique du nombre d'impulsions déposées dans le verre. Il met aussi en évidence l'importance du taux de répétition dans la création de la fluorescence, prouvant l'existence d'un effet d'accumulation temporelle pouvant agir sur la thermique dans le verre. Ces mesures aboutissent à la proposition d'un mécanisme expliquant l'apparition des agrégats.

Le mécanisme proposé explique que les impulsions du laser créent un nuage d'électrons libres au niveau du faisceau laser. Ces électrons permettent la réduction des ions Ag^+ en Ag^0 qui s'agrègent pour former des Ag_2^+. La reproduction de cette réaction permet alors l'apparition

d'agrégats de plus en plus gros de type Ag_m^{x+}. Les espèces fluorescentes formées au centre du faisceau entre deux impulsions sont alors photo-dissociées par l'impulsion suivante, ne laissant qu'une couronne d'agrégats autour du point focal. Ce mécanisme est résumé en figure 10.

Néanmoins ce mécanisme n'explique par toutes les mesures obtenues. Il n'explique notamment pas l'apparition d'un phénomène de structuration des propriétés non-linéaires du deuxième ordre responsable de la génération de seconde harmonique dans les zones irradiées. Le second aspect que nos travaux précédents n'ont pas pu explorer est l'influence de la thermique dans le mécanisme d'écriture. Une partie importante du mécanisme repose en effet sur des phénomènes de gradients thermiques permettant l'agrégation des éléments.

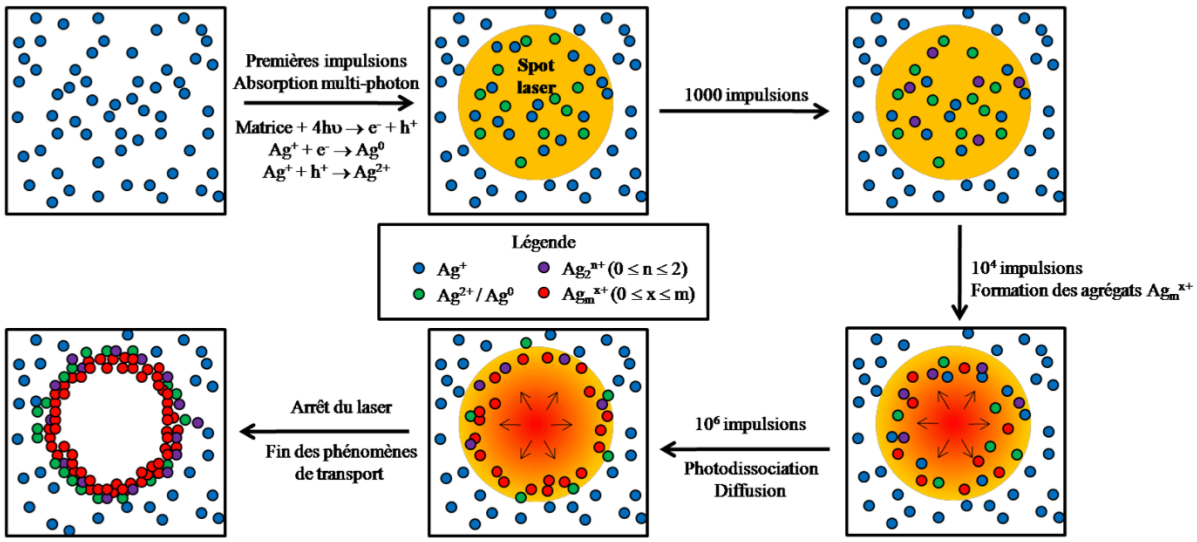


Figure 10 : Proposition du mécanisme conduisant à la formation des structures photo-induites [50,56]

1.7 Problématique.

Les thèses de I. Belharouak, C. Maurel [77] et K. Bourhis [72] présentent l'évolution du développement chimique du verre FPL dans une volonté de le rendre le plus adapté possible à l'interaction avec des lasers. En parallèle de ces thèses, l'étude de cette interaction et les développements optiques afin d'améliorer et d'expliquer les structures induites sont le sujet des thèses de A. Royon [78], M. Bellec [75].

Le sujet de ma thèse est d'approfondir et de compléter l'étude des mécanismes mis en évidence par M. Bellec et plus précisément d'étudier l'influence des paramètres environnementaux, notamment la température, sur les structures photo-induites. Cette étude

nous permettra de confirmer ou d'infirmer en certains points le modèle de formation des agrégats.

Le second aspect de ma thèse concerne l'étude de la structuration des propriétés non-linéaires dans le verre FPL. Ces structures sont caractérisées afin de comprendre comment dans un matériau amorphe et isotrope, le laser permet la création d'une anisotropie locale donnant accès à une réponse du second ordre.

Enfin la finalité de cette thèse est l'unification des deux parties précédentes dans la proposition d'un mécanisme global mis à jour, explicitant les relations entre l'apparition de propriétés non-linéaires et la fluorescence.

Bibliographie du Chapitre

[1] Zarzycki J 1982 *Les Verres et l'état vitreux* (Masson (Paris))

[2] Kenneth C 2008 The Nature of Glass Remains Anything but Clear *The New York Times* 1–4

[3] Anderson,P.W.(1995)Science267,1615-1616(let.).

[4] Zachariasen W H 1932 The atomic rearrangement in glass *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3841–51

[5] Salmon P S 2002 Amorphous materials: Order within disorder *Nature materials* **1** 87–8

[6] Bindi L, Steinhardt P J, Yao N and Lu P J 2009 Natural quasicrystals *Science* **324** 1306–9

[7] S.D. Stookey Journal of Applied Physics 1978 1–10

[8] Hill K O, Fujii Y, Johnson D C and Kawasaki B S 1978 Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication *Appl. Phys. Lett.* **32** 647

[9] Gattass R R and Mazur E 2008 Femtosecond laser micromachining in transparent materials *Nature Photonics* **2** 219–25

[10] Ams M, Marshall G D, Dekker P, Piper J A and Withford M J 2009 Ultrafast laser written active devices *Laser & Photon. Rev.* **3** 535–44

[11] Zhang Y-L, Chen Q-D, Xia H and Sun H-B 2010 Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing *Nano Today* **5** 435–48

[12] Davis K, MIURA K and Sugimoto N 1996 Writing waveguides in glass with a femtosecond laser *Opt. Lett.*

[13] Sudrie L, Franco M, Prade B and Mysyrowicz A 2001 Study of damage in fused silica induced by ultra-short IR laser pulses *Optics Communications* **191** 333–9

[14] HIRAO K 1998 Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser *Journal of Non-Crystalline Solids*

[15] Homoelle D, Wielandy S, Gaeta A L, Borrelli N F and Smith C 1999 Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses *Opt. Lett.* **24** 1311–3

[16] Shimotsuma Y, Kazansky P, Qiu J and Hirao K 2003 Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses *Phys. Rev. Lett.* **91**

[17] Fernandes L A, Grenier J R, Kim J H, Herman P R, Aitchison J S and Marques P V S 2011 Femtosecond laser direct fabrication of integrated optical wave plates in fused silica 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics: Laser Science to Photonic Applications, CLEO 2011

[18] Mills J D, Kazansky P G, Bricchi E and Baumberg J J 2002 Embedded anisotropic microreflectors by femtosecond-laser nanomachining *Appl. Phys. Lett.* **81** 196–8

[19] Sun H-B, Ying X, Matsuo S and Misawa H 1999 Microfabrication and characteristics of two-dimensional photonic crystal structures in vitreous silica *Optical Review* **6** 396–8

[20] Glezer E N, Milosavljevic M, Huang L, Finlay R J, Her T H, Callan J P and Mazur E 1996 Three-dimensional optical storage inside transparent materials *Opt. Lett.* **21** 2023

[21] Siiman L A, Lumeau J and Glebov L B 2008 Nonlinear photosensitivity of photo-thermo-refractive glass by high intensity laser irradiation *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** 4070–4

[22] PODLIPENSKY A, Abdolvand A, Seifert G and Graener H 2004 Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **80** 1647–52

[23] Zijlstra P, Chon J W M and Gu M 2009 Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods *Nature* **459** 410–3

[24] Bellec M, Royon A, Bousquet B and Bourhis K 2009 Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass *Optics* …

[25] De Cremer G, Sels B and Hotta J 2010 Optical Encoding of Silver Zeolite Microcarriers - De Cremer - 2009 - Advanced Materials - Wiley Online Library *Advanced* …

[26] Royon A, Bourhis K, Bellec M, Papon G, Bousquet B, Deshayes Y, Cardinal T and Canioni L 2010 Silver Clusters Embedded in Glass as a Perennial High Capacity Optical Recording Medium *Adv. Mater.* **22** 5282–6

[27] Miura K, Qiu J, Mitsuyu T and Hirao K 2000 Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses *Opt. Lett.* **25** 408

[28] PODLIPENSKY A, Lange J, Seifert G, Graener H and Cravetchi I 2003 Second-harmonic generation from ellipsoidal silver nanoparticles embedded in silica glass *Opt. Lett.* **28** 716–8

[29] Dai Y, Zhu B, Qiu J, Ma H, Lu B and Yu B 2007 Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser *Chemical Physics Letters* **443** 253–7

[30] Canioni L, Bellec M, Royon A, Bousquet B and Cardinal T 2008 Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass *Opt. Lett.* **33** 360–2

[31] Choi J, Bellec M, Bourhis K, Royon A, Canioni L, Cardinal T, Fargin E, Rodriguez V, Dussauze M, Delestre A and Richardson M 2009 Femtosecond Laser Induced Micro-Structured Silver Containing Glass as an Engineered Nonlinear Optical Material *Advances in Optical Materials (2009), paper AWB3*

[32] Royon A, Bellec M, Choi J Y, Bourhis K, Cardinal T, Richardson M and Canioni L 2010 Second-Harmonic Generation by Direct-Laser-Induced-Poling in a Femto-Photo-Luminescent Glass *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (2010), paper BThD2* 1–2

[33] Stookey SD 2004 Industrial & Engineering Chemistry 1949 1–6

[34] Kondo Y, MIURA K, Suzuki T and Inouye H 1999 Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses *Journal of non-* … 1–14

[35] PODLIPENSKY A 2004 Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study *Journal of Luminescence* **109**

135–42

[36] Hua B, SHIMOTSUMA Y, Nishi M and MIURA K 2007 Micro-modification of metal-doped glasses by a femtosecond laser *J Laser Micro/ …*

[37] QIU J, Jiang X, Zhu C, Inouye H, Si J and HIRAO K 2004 Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions *Opt. Lett.* **29** 370–2

[38] Cheng Y, Sugioka K, Masuda M, Shihoyama K, Toyoda K and Midorikawa K 2003 Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser *Opt. Express* **11** 1809–16

[39] Masuda M, Sugioka K, Cheng Y, Aoki N, Kawachi M, Shihoyama K, Toyoda K, Helvajian H and Midorikawa K 2003 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76** 857–60

[40] SHIMOTSUMA Y, Sakakura M, MIURA K, QIU J, Kazansky P G, Fujita K and HIRAO K 2007 Application of femtosecond-laser induced nanostructures in optical memory *J. Nanosci. Nanotech.* **7** 94–104

[41] QIU J, Kazanski P G, Si J, MIURA K, Mitsuyu T, HIRAO K and Gaeta A L 2000 Memorized polarization-dependent light scattering in rare-earth-ion-doped glass *Appl. Phys. Lett.* **77** 1940–2

[42] QIU J 2008 Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** 1100–11

[43] Watanabe Y, Namikawa G, Onuki T, Nishio K and Tsuchiya T 2001 Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag+ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses *Appl. Phys. Lett.* **78** 2125–7

[44] Kurobori T, Zheng W and Zhao C 2010 Silver-activated radiophotoluminescent glass: band assignments and a novel readout system using a modulated UV laser diode IOP Conference Series: Materials Science and Engineering vol 15 (IOP Publishing) p 012026

[45] Miyamoto Y, Yamamoto T, Kinoshita K, Koyama S, Takei Y, Nanto H, SHIMOTSUMA Y, Sakakura M, MIURA K and HIRAO K 2010 Emission mechanism of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glass *Radiation Measurements* **45** 546–9

[46] Miyamoto Y, Kinoshita K, Koyama S, Takei Y, Nanto H, Yamamoto T, Sakakura M, SHIMOTSUMA Y, MIURA K and HIRAO K 2010 Emission and excitation mechanism of radiophotoluminescence in Ag + -activated phosphate glass *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **619** 71–4

[47] Zheng W and Kurobori T 2011 Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses *Journal of Luminescence* **131** 36–40

[48] Zheng W, Kurobori T, Miyamoto Y, Nanto H and Yamamoto T 2011 Formation and assignment of silver defect centres in phosphate glass induced by femtosecond laser pulses *Radiation Measurements* **46** 1402–5

[49] Maurel C, Cardinal T, Bellec M, Canioni L, Bousquet B, Treguer M, Videau J J, Choi J and Richardson M 2009 Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations *Journal of Luminescence* **129** 1514–8

[50] Bellec M, Royon A, Bourhis K, Choi J, Bousquet B, Treguer M, Cardinal T, Videau J-J, Richardson M and Canioni L 2010 3D Patterning at the Nanoscale of Fluorescent Emitters in Glass *J. Phys. Chem. C* **114** 15584–8

[51] Gleitsmann T, Stegemann B and Bernhardt T M 2004 Femtosecond-laser-activated fluorescence from silver oxide nanoparticles *Appl. Phys. Lett.* **84** 4050–2

[52] Gleitsmann T, Bernhardt T M and Woste L 2005 Luminescence properties of femtosecond-laser-activated silver oxide nanoparticles embedded in a biopolymer matrix *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **82** 125–30

[53] De Cremer G, Antoku Y and Roeffaers M 2008 Photoactivation of Silver-Exchanged Zeolite A *Angewandte …* **47** 2813–6

[54] De Cremer G, Coutiño-Gonzalez E, Roeffaers M B J, Moens B, Ollevier J, Van der Auweraer M, Schoonheydt R, Jacobs P A, De Schryver F C, Hofkens J, De Vos D E, Sels B F and Vosch T 2009 Characterization of Fluorescence in Heat-Treated Silver-Exchanged Zeolites *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3049–56

[55] Cremer G D, Coutiño-Gonzalez E, Roeffaers M B J, Vos D E D, Hofkens J, Vosch T and Sels B F 2010 In Situ Observation of the Emission Characteristics of Zeolite-Hosted Silver Species During Heat Treatment *ChemPhysChem* NA–NA

[56] Bourhis K, Royon A, Bellec M, Choi J, Fargues A, Treguer M, Videau J-J, Talaga D, Richardson M, Cardinal T and Canioni L 2010 Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 2658–65

[57] Cheng Y, Sugioka K, Midorikawa K, Masuda M, Toyoda K, Kawachi M and Shihoyama K 2003 Three-dimensional micro-optical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser *Opt. Lett.* **28** 1144

[58] QIU J, MIURA K, Suzuki T and Mitsuyu T 1999 *Permanent photoreduction of Sm to Sm inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser* (Applied physics letters)

[59] Liu Y, Shimizu M, Zhu B, Dai Y, Qian B, QIU J, SHIMOTSUMA Y, MIURA K and HIRAO K 2009 Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation *Opt. Lett.* **34** 136–8

[60] Unal A, Stalmashonak A, Graener H and Seifert G 2009 Time-resolved investigation of laser-induced shape transformation of silver nanoparticles *Phys. Rev. B* **80**

[61] Unal A A, Stalmashonak A, Seifert G and Graener H 2009 Ultrafast dynamics of silver nanoparticle shape transformation studied by femtosecond pulse-pair irradiation *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**

[62] Seifert G, Kaempfe M, Berg K J and Graener H 2000 Femtosecond pump-probe investigation of ultrafast silver nanoparticle deformation in a glass matrix *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71** 795–800

[63] Stalmashonak A, PODLIPENSKY A, Seifert G and Graener H 2008 Intensity-driven, laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shapes *Appl. Phys. B* **94** 459–65

[64] Ams M, Marshall G D, Dekker P, Dubov M, Mezentsev V K, Bennion I and Withford M J Investigation of Ultrafast Laser--Photonic Material Interactions: Challenges for

Directly Written Glass Photonics *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **14** 1370–81

[65] Schaffer C B, Brodeur A and Mazur E 2001 Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses *Measurement Science and Technology* **12** 1784

[66] Stuart B, Feit M, Herman S and Rubenchik A 1996 Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics *Phys. Rev. B* 1–13

[67] Mao S S, Qu r F, Guizard S, Mao X, Russo R E, Petite G and Martin P 2004 Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **79**

[68] MIURA K, QIU J, Inouye H, Mitsuyu T and HIRAO K 1997 Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser *Appl. Phys. Lett.* **71** 3329–31

[69] Juodkazis S, Nishimura K, Tanaka S, Misawa H, Gamaly E, Luther-Davies B, Hallo L, Nicolai P and Tikhonchuk V 2006 Laser-Induced Microexplosion Confined in the Bulk of a Sapphire Crystal: Evidence of Multimegabar Pressures *Phys. Rev. Lett.* **96**

[70] Rajeev P P, Gertsvolf M, Simova E, Hnatovsky C, Taylor R S, Bhardwaj V R, Rayner D M and Corkum P B 2006 Memory in nonlinear ionization of transparent solids *Phys. Rev. Lett.* **97**

[71] MESNAOUI M, MAAZAZ M, Parent C, Tanguy B and Le Flem G 1992 Spectroscopic properties of Ag+ ions in phosphate glasses of NaPO3−AgPO3 system *European journal of solid state and inorganic chemistry* **29** 1001–13

[72] Bourhis K 2011 *Photostructuration Par Laser Infrarouge Femtoseconde De Verres Photosensibles De Phosphates De Zinc, D'Argent Et De Gallium* (Université de Bordeaux)

[73] Belharouak I, Parent C, Tanguy B, Le Flem G and Couzi M 1999 Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of theAg 2 O–ZnO–P 2 O 5'system *Journal of Non-Crystalline Solids* **244** 238–49

[74] Belharouak I, Aouad H, Mesnaoui M, Maazaz M, Parent C, Tanguy B, Gravereau P and Flem G L 1999 Crystal Structure and Luminescence Properties of Silver in AgM(PO3)3 (M=Mg, Zn, Ba) Polyphosphates *Journal of Solid State Chemistry* **145** 97–103

[75] Bellec M 2010 *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent* (Université de Bordeaux)

[76] Díez I and Ras R H A 2011 Fluorescent silver nanoclusters *Nanoscale* **3** 1963

[77] Maurel C 2009 *Verres pour la Photostructuration* (Université de Bordeaux)

[78] Royon A 2009 *Nonlinear Femtosecond Near Infrared Laser Structuring in Oxide Glasses* - These -(Université de Bordeaux)

CHAPITRE 2
Modèle d'interaction laser-matière

Dans ce chapitre, nous montrerons les principaux mécanismes d'interaction laser-matière dans le cadre d'une interaction entre un laser femtoseconde et un verre. Nous aborderons l'absorption linéaire, non-linéaire et plus précisément l'absorption multiphotonique. Puis nous aborderons leurs conséquences en terme d'échauffement du matériau et nous parlerons des phénomènes causant un signal doublé en fréquence dans les verres.

2.1 Absorption linéaire

Un électron seul peut avoir n'importe quelle énergie positive. À l'opposé, un électron lié à un atome isolé ne peut prendre que certaines valeurs d'énergie bien précises correspondant à des orbitales atomiques. La structure électronique d'un solide se situe entre ces deux extrêmes. Dans celui-ci l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur dans des intervalles définis. Ces intervalles sont qualifiés de bandes d'énergie permises. Entre ces bandes d'énergie se situent des bandes d'énergie que les électrons ne peuvent pas occuper, elles sont dites interdites. Chaque bande peut contenir un nombre fini d'électrons, et les bandes se remplissent de la moins énergétique vers la plus énergétique.

Deux bandes sont particulièrement importantes :

La dernière bande entièrement occupée est appelée bande de valence. Les électrons qui la peuplent sont responsables de la cohésion du solide. Ils sont localisés sur l'atome et assurent les liaisons avec les atomes voisins.

La bande permise suivante est appelée bande de conduction. Elle peut être vide ou partiellement remplie. Les électrons qui la peuplent sont non-localisés et se déplacent constamment d'atome en atome, assurant les phénomènes de conduction électrique et participent aux effets thermiques.

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite plus ou moins importante appelée gap électronique. C'est la taille de cette bande et le peuplement des bandes de valence et de conduction qui confèrent ses propriétés au matériau.

L'absorption linéaire de la lumière par un matériau correspond à la libération d'un électron passant de la bande de valence à celle de conduction. Ce passage n'est possible que si l'énergie apportée par le photon à l'électron est supérieure au gap électronique situé entre les bandes de valence et de conduction.

$$h\nu = E_p > E_g \qquad (1)$$

Avec E_g la différence de niveau énergétique entre la bande de valence et le niveau énergétique de l'électron concerné, E_p énergie du photon incident, h la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière incidente.

L'absorption de ce photon « consomme » la lumière incidente. Par conséquent un solide apparaît transparent dans le spectre visible quand son gap électronique est supérieur à l'énergie que peuvent apporter les photons du spectre visible.

Néanmoins quand la lumière atteint des intensités très importantes, le matériau peut réagir de façon non-linéaire et absorber la lumière alors même que le photon n'a pas assez d'énergie pour libérer l'électron de la bande de valence. C'est le processus que nous avons utilisé pour induire des modifications dans notre matériau.

2.2 Optique non-linéaire et absorption Non-linéaire

a. Optique non-linéaire

Lorsqu'un champ lumineux intense interagit avec la matière, on voit que la réponse de la matière ne dépend plus de façon linéaire de l'intensité du champ. On appelle l'étude de ce phénomène l'optique non-linéaire. L'exemple historique est lorsque Franken *et al.* en 1961 [1] ont mis en évidence la génération de seconde harmonique[4]. Dans leur expérience l'intensité de la réponse du matériau dépend quadratiquement de l'intensité du champ excitateur.

Afin de clarifier ce que nous entendons par optique non-linéaire, considérons comment le moment dipolaire d'un matériau P dépend d'un champ électromagnétique E subit dans le cadre

[4] Précisons que les premiers effets non-linéaires sont le fait de G.N. Lewis *et al (1941)* sur les effets de saturation dans la luminescence des molécules de colorant.

du modèle classique de Lorentz qui considère la matière comme une somme d'oscillateurs dipolaires :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \qquad (2)$$

Avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité d'ordre 1 du matériau.

Pour des champs plus intenses, cette réponse linéaire ne suffit plus, il faut introduire des termes d'ordres supérieurs, on écrit alors :

$$P(\omega) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E^2(\omega) + \chi^{(3)} E^3(\omega) + \cdots) \qquad (3)$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités d'ordre 2 et 3. Les termes de susceptibilité sont une description macroscopique de la réponse d'un matériau. Cette réponse est due à l'organisation du matériau à une échelle inférieure à celle de la longueur d'onde, mais supérieure aux dimensions atomiques et moléculaires.

En considérant le cas général où les susceptibilités $\chi^{(i)}$ ont une partie réelle $\chi'^{(i)}$ et imaginaire $\chi''^{(i)}$, soit :

$$\chi^{(i)} = \chi'^{(i)} + i\chi''^{(i)} \qquad (4)$$

On écrit les termes de dispersion (i.e. indice de réfraction n) et d'absorption (i.e. coefficient d'absorption α) de la façon suivante :

$$\begin{cases} n(i) \propto \chi'^{(i)} \\ \alpha(i) \propto \chi''^{(i)} \end{cases} \qquad (5)$$

Dans les cas des phénomènes non-linéaires c'est la partie imaginaire de la susceptibilité qui dirige le taux d'absorption.

b. Phénomènes d'absorption non-linéaires

En présence d'un fort champ laser, il existe deux phénomènes qui sont concurrents pour expliquer l'absorption d'un photon par un matériau normalement transparent à sa longueur d'onde. Il s'agit de l'ionisation par effet tunnel et de l'ionisation par absorption multiphotonique. Tout deux sont des phénomènes non-linéaires. (cf figure 11)

L'effet tunnel explique le passage de l'électron de la bande de valence à celle de conduction par l'abaissement de la barrière de potentiel séparant les deux. Cet abaissement est dû à la présence d'un fort champ électrique par effet Franz-Keldysh[2]. Dans le cas d'un laser intense, le champ est celui apporté par le laser, par conséquent, l'abaissement de la barrière de potentiel est périodique et lié à la fréquence du laser.

L'absorption multiphotonique explique le passage de l'électron dans la bande de valence par l'absorption de plusieurs photons identiques dont la somme des énergies est supérieure à la barrière de potentiel.

La description théorique de la photo-ionisation non-linéaire des atomes et ions exposés à de forts champs laser est le sujet de la théorie de Keldysh proposée en 1964 [3]. Keldysh montre que la photo-ionisation des électrons est le fait de deux phénomènes dont les caractéristiques de la coexistence peuvent être déterminées par un paramètre adiabatique γ . Ce paramètre, introduit par l'auteur, est un ratio entre l'énergie d'ionisation nécessaire pour libérer l'électron et l'énergie pondéromotrice apportée par le laser au même électron. L'énergie pondéromotrice est l'énergie liée à la force non-linéaire qu'une particule chargée subit dans un champ électromagnétique oscillant.

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_g}{4U_p}} \qquad (6)$$

Avec U_p la force pondéromotrice de l'électron exprimée :

$$U_p = \frac{e^2E^2}{4m\omega^2} \qquad (7)$$

Avec e la charge d'un électron, E est l'amplitude du champ laser polarisé linéairement, ω la fréquence du laser et m la masse d'un électron. En utilisant la formule de l'irradiance du laser telle que $I = \frac{cn\epsilon_0 E^2}{2}$, on trouve l'expression de γ , le paramètre de Keldysh.

$$\gamma = \frac{\omega}{e}\sqrt{E_g m \frac{\epsilon_0 cn}{2I}} \qquad (8)$$

Avec n indice du matériau à la longueur d'onde du laser.

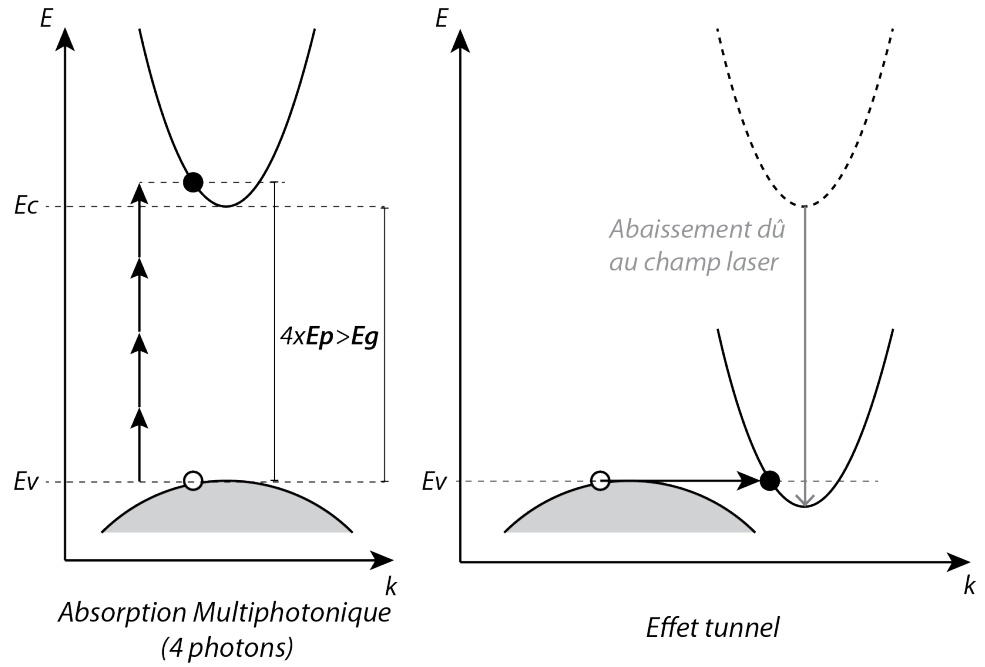


Figure 11 : Diagramme de bandes pour les photo-ionisations par absorption multiphotonique et effet tunnel. L'absorption multiphotonique explique le franchissement de la bande interdite par un électron de la bande de valence par l'addition des énergies de plusieurs photons absorbés instantanément (quatre dans la figure). L'effet tunnel explique ce franchissement par un abaissement temporaire de la barrière de potentiel entre les bandes de valence et de conduction. Cet abaissement est causé par la présence du champ intense du laser.

Quand le paramètre de Keldysh est $\gamma \ll 1$ l'effet tunnel domine car l'électron a suffisamment d'énergie pondéromotrice pour traverser la barrière de potentiel, alors que pour $\gamma \gg 1$ ce n'est pas le cas et l'ionisation ne peut se faire que par absorption multiphotonique. A noter que si $\gamma \ll 1$ il peut aussi y avoir absorption multiphotonique mais à nombre de photons équivalent, l'effet tunnel étant beaucoup plus probable on le considère dominant. La théorie ne décrit pas uniquement les deux cas extrêmes mais aussi la zone intermédiaire ou $\gamma \approx 1$, auquel cas les formules deviennent significativement plus complexes et les deux effets cohabitent.

Dans notre cas, les valeurs sont :

Symbole	Valeur	Unité
ω	$2{,}911.10^{14}$	Hz
e	$1{,}602177.10^{-19}$	C
m	$9{,}109383.10^{-31}$	kg
$n\ (pour\ 1030nm)$	1,594	Sans unité
$E_g\ (pour\ 257{,}5\ nm)$	$3{,}315.10^{-13}$	J
ϵ_0	$8{,}854.10^{-12}$	F/m
c	$2{,}998.10^{8}$	m/s
I	10^{16}	W/m^2

Tableau 2 : constantes utilisées dans le modèle d'interactions laser-matière

On a alors $\gamma \approx 400 \gg 1$, le processus majoritaire est l'absorption multiphotonique, ce qui est cohérent étant donné la courte durée (470 fs cf chapitre 3) des impulsions du laser [4].

2.3 Absorption Multiphotonique

Dans le cas ou Ep<Eg, en lieu et place d'absorber un photon d'énergie supérieure à Eg, l'électron peut absorber m photons dont la somme des énergies est égale à Eg. L'énergie du photon est donc un diviseur de l'énergie du gap. C'est l'absorption multiphotonique [5].

$$h\nu = E_p < E_g \qquad (9)$$

$$mE_p = E_g \qquad (10)$$

Du point de vue lumineux, pour les solides désordonnés comme le verre, si un matériau absorbe linéairement une longueur d'onde, généralement il absorbera non-linéairement les harmoniques de cette longueur d'onde par absorption multiphotonique. Le nombre de photons nécessaires dépend de l'harmonique considérée.

Dans notre cas, d'après la courbe d'absorption (figure 7 chapitre 1), le verre FPL absorbe fortement dans l'UV, par exemple à 250 nm. Par conséquence, il pourra y avoir absorption à deux photons pour 500 nm (seconde harmonique de 250 nm), à trois photons pour 750 nm (troisième harmonique), à quatre photons pour 1000 nm (quatrième harmonique).

Notre laser émet un faisceau à 1030 nm, il s'agit donc d'une absorption multiphotonique à 4 photons, équivalent à une absorption linéaire à 1030/4 = 257,5 nm, longueur d'onde à laquelle le verre est opaque.

a. Application au dépôt d'énergie.

Dans cette partie, nous appliquons la théorie de l'absorption multiphotonique aux conditions expérimentales afin de décrire le dépôt d'énergie dans le verre. Nous ne redémontrerons pas ici la démonstration connue de l'absorption à plusieurs photons, le lecteur intéressé pourra se reporter à l'ouvrage de référence de M. Boyd [6].

L'absorption multiphotonique est un processus hautement non-linéaire en fonction de l'irradiance de la lumière incidente. Par conséquent il faut une irradiance extrêmement importante pour que la probabilité de produire un photoélectron soit non négligeable. On montre que le taux

de transition R, nombre d'ionisations par unité de temps, est proportionnel à I l'irradiance du laser tel que :

$$R_N \propto I^N \tag{11}$$

$$I = \frac{n\epsilon_0 c|E|^2}{2} \tag{12}$$

Avec N, nombre de photons nécessaire pour l'absorption.

De la même façon que pour l'absorption linéaire, nous pouvons alors définir un coefficient et une section efficace d'absorption à N photons, respectivement $\alpha^{(N)}$ et $\sigma^{(N)}$.

$$\sigma^{(N)} = \frac{N\left(\frac{\hbar\omega}{I}\right)^N R_N}{N_a} \tag{13}$$

$$\alpha^{(N)} = \frac{N\hbar\omega}{I^N} R_N \tag{14}$$

Avec N_a le nombre d'atomes par unité de volume.

Une estimation expérimentale de la valeur de $\alpha^{(4)}$ [7] a été réalisée via une expérience pompe-sonde (sonde à 514 nm) en 2009. On avait alors :

$$\alpha^{(4)} = 14{,}6 \pm 1{,}0 \times 10^{-3}\ cm^5.TW^{-3} \tag{15}$$

$$\sigma^{(4)} = 14{,}1 \pm 1.0 \times 10^{-118}\ cm^8 s^3 photon^{-3} \tag{16}$$

Connaissant le coefficient d'absorption à quatre photons on peut alors calculer le dépôt d'énergie du laser dans le verre.

2.4 Modèle de dépôt d'énergie

a. Définition de la source

Nous définissons un repère cylindrique avec z axe de propagation du faisceau, z=0 pour le point focal du laser focalisé, r est la distance à l'axe. Dans tout notre modèle le système possède une symétrie circulaire.

Le processus d'absorption influe sur la façon d'appréhender le dépôt énergétique dans le matériau. Bien que la forme spatiale et temporelle d'une impulsion laser reste identique dans le cas d'une absorption linéaire ou non-linéaire, la distribution spatiotemporelle du dépôt d'énergie est différente. La forme générale d'un laser focalisé avec un mode gaussien est décrite par l'expression (17).

$$I(r,z) = I_0.\left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (17)$$

$$w(z) = w_0\sqrt{1+\left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (18)$$

$$w_0 = \frac{n\lambda}{\pi\,\theta} \quad (19)$$

$$z_r = \frac{\pi w_o^2}{\lambda} \quad (20)$$

Avec I_0 l'intensité au point focal, w_0 le waist du laser, w(z) le rayon du faisceau, z_r la longueur de Rayleigh, θ l'angle de divergence du faisceau et n l'indice de réfraction du milieu.

Du fait que le modèle gaussien utilise l'approximation paraxiale, ces formules ne sont valables que si les fronts d'onde ne sont pas inclinés de plus de 30° par rapport à la direction de propagation du laser. Cela induit que le modèle est valide pour des faisceaux dont le waist est supérieur à environ $2\lambda/\pi$ [8].

Dans le cas d'une absorption non-linéaire, le faisceau laser traverse l'ensemble du matériau en étant très peu absorbé. Bourhis *et al.* [9] ont montré pour les verres FPL que moins de 0,1% de l'énergie par impulsion du laser était effectivement déposée dans le matériau. Dans ce cas, l'interaction peut se faire tout au long du parcours du faisceau. Il est donc important de considérer le faisceau tout au long de son parcours (cf figure 12).

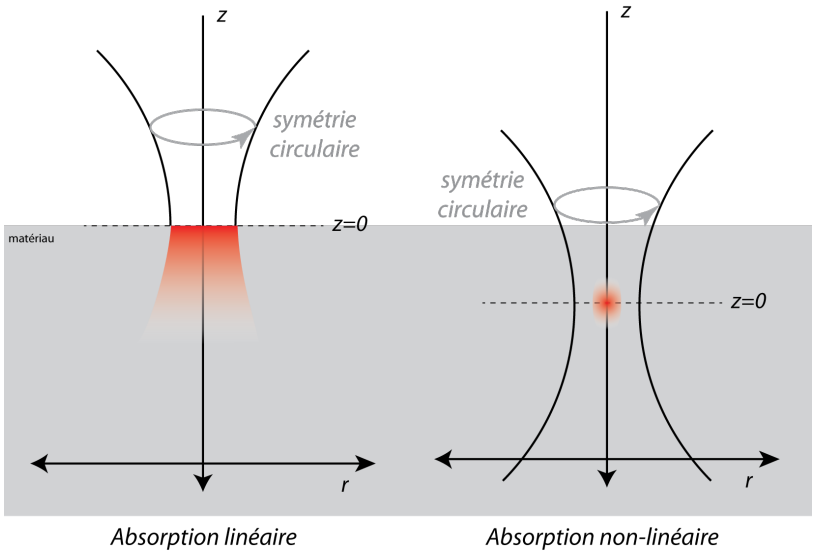


Figure 12 : Schémas de principe des zones de dépôts énergétiques. Une absorption linéaire dépose son énergie à partir de la surface avec une décroissance exponentielle (cf. Chapitre 1). Une absorption non-linéaire a lieu tout au long du trajet du faisceau laser si l'intensité du faisceau le permet, avec un maximum d'absorption au centre du waist.

Les expressions citées ci-dessus sont celles de lasers continus, nous travaillons avec des lasers impulsionnels. Il faut donc prendre en compte le fait que l'intensité du laser varie avec le temps. Nous simplifions la forme des impulsions en les assimilant à une somme de Dirac telle que :

$$I_0(t) = I_0 \sum_{n=0}^{N-1} \delta(t - n\Delta t) \qquad (21)$$

Avec N le nombre d'impulsions, Δt la durée entre les impulsions.

Nous avons alors la fréquence du laser $R = 1/(\Delta t)$.

Nous pouvons alors maintenant modéliser le signal temporel des impulsions. La partie suivante consiste à étudier le dépôt énergétique de ce signal dans le matériau.

b. Forme du dépôt énergétique

Dans la partie précédente nous avons défini une expression de la source laser. Dans celle-ci nous allons nous intéresser à la forme du dépôt énergétique dans le matériau. La forme du dépôt est caractérisée par la zone d'interaction entre le faisceau et le matériau.

Dans le cas d'une absorption linéaire, le taux de transition est proportionnel à l'intensité. Par conséquent la géométrie du dépôt peut être assimilée [10] à :

$$S(r,t,z) = \alpha^{(1)} I_0 \sum_{n=0}^{N-1} \delta(t - n\Delta t)\, exp\left(\frac{-r^2}{w_0^2} - \frac{z^2}{z_r^2}\right) \qquad (22)$$

Dans le cas d'une absorption multiphotonique à m photons, le taux de transition est proportionnel à I^M. On a donc une modification de la géométrie :

$$S(r,t,z) = \alpha^{(M)} I_0^M \sum_{n=0}^{N-1} \delta(t - n\Delta t)\, exp\left(M * (\frac{-r^2}{w_0^2} - \frac{z^2}{z_r^2})\right) \qquad (23)$$

On peut alors définir les deux caractéristiques, le waist équivalent non-linéaire et la zone de Rayleigh équivalente non-linéaire par :

$$w_{NL} = \frac{w_0}{\sqrt{M}} \;\; et \;\; z_{NL} = \frac{z_r}{\sqrt{M}} \qquad (24)$$

Ce qui nous donne pour une absorption à N photons :

$$S(r,t,z) = \alpha^{(M)} I_0^M \sum_{n=0}^{N-1} \delta(t - n\Delta t)\, exp\left(\frac{-r^2}{w_{NL}^2} - \frac{z^2}{z_{NL}^2}\right) \qquad (25)$$

c. Vérification du modèle

Afin de vérifier notre modèle nous pouvons le confronter aux mesures expérimentales faites avec le banc de structuration. Deux méthodes expérimentales permettent de valider le modèle : la mesure de l'absorption impulsion par impulsion et la conséquence des multiples absorptions en régime d'accumulation thermique. Nous pouvons d'ores et déjà vérifier sa cohérence par le calcul de température d'endommagement.

Les processus de photo-ionisation, de thermalisation, et de transfert d'énergie au réseau ionique sont des étapes intermédiaires très courtes dont la durée totale est de l'ordre de 500 ps [11-13]. Des phénomènes radiatifs comme le rayonnement Vavilov-Tcherenkov, ou non radiatifs comme des ondes acoustiques peuvent aussi consommer une partie de l'énergie apportée au système. Le processus final est la diffusion thermique au sein du réseau. De par sa longue durée et son effet macroscopique facilement mesurable, ce processus à été mis en évidence très tôt et étudié par la communauté des lasséristes, alors même que les phénomènes brefs le précédant restaient inconnus de par les difficultés expérimentales pour les étudier.

Dans notre cas nous nous plaçons dans le régime où aucune modification importante du matériau n'est visible. Par conséquent, nous supposons que la totalité de l'énergie absorbée est

transformée en chaleur et que dans le régime étudié la structuration ne consomme qu'une partie négligeable de l'énergie absorbée.

L'échauffement global macroscopique du matériau dans le volume de focalisation, le voxel, dérive du taux de répétition du laser [14-16]. La diffusion de cet échauffement est, quant à elle, due au coefficient de diffusion thermique du matériau. Si nous établissons l'équation décrivant la diffusion de la température, nous écrivons :

$$\frac{\partial T(r,t,z)}{\partial t} - D_{th}\Delta T(r,t,z) = \frac{Q_0}{\rho Cp}\sum_{n=0}^{N-1}\delta(t-n\Delta t)\,exp\left(\frac{-r^2}{w_{NL}^2}-\frac{z^2}{z_{NL}^2}\right) \qquad (26)$$

Avec D_{th}, ρ et Cp, le coefficient de diffusion thermique, la densité et la capacité calorifique à pression constante du matériau. Q_0 la densité d'énergie (en Joule) déposée au centre du voxel. Nous prenons D_{th} indépendant de la température, cette approximation n'est valable que pour des températures éloignées de la transition vitreuse.

L'équation précédente se base sur l'équation de chaleur de Fourier explicitant que les flux de chaleur sont créés par les différences de températures et caractérisés par les gradients de celles-ci. Il explique que la variation de la température au cours du temps dans l'espace $\frac{\partial T(r,t,z)}{\partial t}$ est due au gradient de la température modulé par un coefficient exprimant la facilité pour la chaleur à se diffuser dans le matériau : $D_{th}\Delta T(r,t,z)$, soit :

$$\frac{\partial T(r,t,z)}{\partial t} - D_{th}\Delta T(r,t,z) = 0 \qquad (27)$$

Dans le cas classique, cette égalité permet de calculer l'évolution d'un système de température à partir d'une distribution initiale. Si nous prenons le cas d'une distribution initiale due à une impulsion unique provenant d'un faisceau gaussien de waist w_{NL}, cf (25), la température sera diffusée hors du voxel, rendant le différence zone irradiée/non irradiée, négligeable en terme de température, dans un temps τ_D de l'ordre de :

$$\tau_D \approx \frac{w_{NL}^2}{4D_{th}} \qquad (28)$$

Dans le cas particulier de la silice fondue pure, la diffusion thermique est $D_{th} \approx 8{,}4\times 10^{-7} m^2.s^{-1}$ [15]. Pour un waist de w_{NL}= 2µm, le temps de diffusion correspondant est de $\tau_D \approx 1\,\mu s$.

Dans le cas des lasers femtosecondes, on voit que la durée d'impulsion est bien plus courte que la durée caractéristique de diffusion de la température dans le matériau. Donc théoriquement, l'échauffement macroscopique apporté par une impulsion est très faible. Cependant on voit aussi que selon le taux de répétition du laser, il est possible qu'une seconde impulsion interagisse avec le matériau alors même que la diffusion n'est pas complètement achevée et dans ce cas on observe un échauffement impulsion après impulsion par accumulation. Dans le cas particulier de $\tau_D \approx 1\ \mu s$, il faut donc que la durée séparant les impulsions soit inférieure à la microseconde, et donc que la fréquence de répétition du laser soit supérieure à $\frac{1}{\tau_D} = 1\ Mhz$.

Pour prédire l'effet d'échauffement lié à l'accumulation impulsion à impulsion, nous ajoutons à notre équation un terme source décrivant la fréquence à laquelle le laser dépose une nouvelle dose de chaleur dans le matériau.

$$\frac{\partial T(r,t,z)}{\partial t} - D_{th}\Delta T(r,t,z) = \frac{Q(r,z,t)}{\rho Cp} \tag{29}$$

Le terme source décrivant la distribution de chaleur doit être en accord avec la géométrie du dépôt énergétique. Par conséquent nous utilisons la forme décrite dans la partie précédente et nous obtenons l'équation (26). La simplification de la dépendance temporelle en somme de Dirac d'énergie équivalente est donc justifiée dans notre modèle, car à l'échelle considérée par ce phénomène (microsecondes) la durée d'une impulsion (centaines de femtosecondes) est négligeable.

d. Résolution

Nous rappelons l'équation de départ :

$$\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} - D_{th}\Delta T(r,t,z) = \frac{Q_0}{\rho Cp}\sum_{n=0}^{N-1}\delta(t-n\Delta t)\,exp\left(\frac{-r^2}{w_{NL}^2} - \frac{z^2}{z_{NL}^2}\right) \tag{30}$$

La résolution de celle-ci analytiquement est assez complexe, donc nous faisons une nouvelle simplification en supposant que le coefficient de diffusion thermique est constant selon la température T. Ceci n'est pas entièrement réaliste car il est prouvé que les propriétés thermiques des verres changent avec la température [17,18]. Néanmoins ces changements sont lents et linéaires et nous jugeons que cette simplification est compatible avec notre modèle. Dans

ce cas, la diffusion de la température liée à une impulsion n'est pas influencée par l'impulsion suivante. Selon cette vision, la diffusion de la température d'une somme de N impulsions séparées de Δt est équivalente à la somme de N diffusions d'une seule impulsion décalée de Δt. Soit :

$$T(r,z,t) = T_0 + \sum_{n=0}^{n=N-1} T_1(r,z,t-n\Delta t) \tag{31}$$

Avec T_1(r,z,t) la solution de l'équation de diffusion pour une impulsion unique et T_0 la température du matériau à T=0. Nous résolvons alors (30) avec (31) et nous obtenons T_1:

$$T_1(r,z,t) = \Delta T_0 \frac{w_{NL}^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}t}\left[\frac{z_{NL}^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}t}\right]^{0,5} exp\left[\frac{-r^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}t} - \frac{z^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}t}\right] \tag{32}$$

Avec $\Delta T_0 = \frac{Q_0}{\rho Cp}$ la plus haute augmentation de température produite en un point par une impulsion.

L'équation (32) décrivant la diffusion temporelle d'une seule impulsion nous écrivons la solution globale de T :

$$T(r,z,t) = T_0 + \sum_{n=0}^{n=N-1} \Delta T_0 \frac{w_{NL}^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}(t-n\Delta t)}\left[\frac{z_{NL}^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}(t-n\Delta t)}\right]^{0,5} exp\left[\frac{-r^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}(t-n\Delta t)} - \frac{z^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}(t-n\Delta t)}\right] \tag{33}$$

La solution (33) se décompose en deux parties : l'enveloppe et le coefficient. L'enveloppe est la partie de l'expression en fonction du temps, elle dérive essentiellement de la forme du dépôt énergétique (25) en fonction de l'équation de chaleur de Fourier. Elle donne la forme de la diffusion thermique. Le coefficient, ΔT_0, quant à lui, nous donne la quantification de la température. Il est important car il influe beaucoup sur la température finale calculée par le modèle.

e. Application

Dans cette partie, nous allons calculer les températures théoriques obtenues en insérant notre forme géométrique de dépôt dans un modèle classique de diffusion de température. Les

valeurs seront calculées en fonction de paramètres expérimentaux connus. Nous comparerons alors les valeurs théoriques de température, aux effets obtenus sur notre verre FPL.

Pour calculer ΔT_0 de façon réaliste il est important de se reposer sur des valeurs expérimentales telles que la fraction de l'énergie du faisceau absorbé, le volume d'interaction non-linéaire et le coefficient d'absorption non-linéaire. Pour cela, nous allons calculer ΔT_0 à partir du coefficient d'absorption à quatre photons obtenu par Bellec *et al* ainsi que du volume d'interaction non-linéaire défini par w_{NL} et z_{NL}.

Nous savons que $\Delta T_0 = \frac{Q_0}{\rho Cp}$ avec Q_0 la densité d'énergie (en Joule) déposée au centre du voxel. Nous savons que cette énergie provient du dépôt énergétique du laser par conséquent nous pouvons écrire que l'intégrale de cette énergie sur la zone affectée thermiquement est égale à l'énergie déposée par le laser, la dose E_D.

$$E_D = \iint_{-\infty}^{+\infty} Q_0 exp\left(\frac{-r^2}{w_{NL}^2} - \frac{z^2}{z_{NL}^2}\right) drdz \qquad (34)$$

Soit :

$$Q_0 = \frac{E_D}{\pi^{\frac{3}{2}} w_{NL}^2 z_{NL}} \qquad (35)$$

La dose quant à elle se calcule avec le coefficient d'absorption à quatre photons.

$$E_D = \alpha^{(4)} \iiint_{-\infty}^{+\infty} I^4(r,z,t) drdzdt \qquad (36)$$

Soit :

$$E_D = \alpha^{(4)} 9\tau\pi \left(\frac{W_{NL}}{3}\right)^2 I_0^4 \frac{3}{4} z_{NL} \qquad (37)$$

En combinant les différentes égalités nous obtenons la formule finale décrivant l'évolution de la température au sein du matériau :

$$T = T_0 + \frac{E_D}{\rho . Cp . \pi^{\frac{3}{2}} w_{NL}^2 z_{NL}} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{w_{NL}^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)} \cdot \left[\frac{z_{NL}^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)}\right]^{0,5} exp\left[\frac{-r^2}{w_{NL}^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t} - \frac{z^2}{z_{NL}^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)}\right] \qquad (38)$$

f. Résultats expérimentaux

L'expérience reprend les cartographies utilisées pour étudier les propriétés de sensibilité du verre FPL à l'irradiation mais dans ce cas nous ne nous intéressons pas à la zone fluorescente, mais à la zone dans laquelle le laser a endommagé le matériau.

Notre hypothèse est que dans cette zone le train d'impulsions du laser apporte assez d'énergie pour produire une augmentation de la température qui dépasse la température de transition vitreuse, provoquant un changement de phase dans le matériau et donc une modification visible en microscopie de transmission. Dans ces zones notre modèle n'est plus pertinent car une de nos hypothèses de départ n'est plus vraiment applicable.

Cependant, connaissant les paramètres expérimentaux utilisés dans chacune des zones d'irradiation nous pouvons les introduire dans notre modèle. Si celui-ci prédit une température supérieure à Tg dans chacun des cas où une modification importante est détectée, tout en prédisant une température inférieure à Tg dans les autres cas, nous pourrons estimer que notre modèle bien que n'étant pas exact du point de vue quantitatif dans les zone de forte température, nous donne une information du point de vue qualitatif.

La cartographie utilisée est la même que dans le chapitre 1 figure 8 : une matrice de 35 points d'irradiation placés sur une grille : chaque colonne utilise une irradiance différente de 8 TW/cm^2 à 14 TW/cm^2, chaque ligne dépose un nombre différent d'impulsions dans le verre de 100 impulsions à 1 million. Pour chacun des lieux d'irradiation nous calculons la hausse de température due à l'accumulation d'impulsions. Les résultats des calculs sont en figure 13.

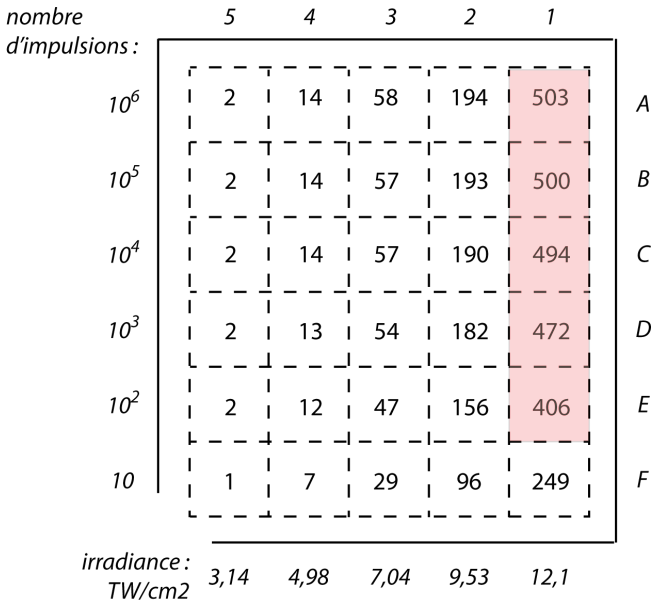


Figure 13 : Valeur de l'augmentation de la température au centre du voxel de focalisation en degré en fonction du nombre d'impulsions et de l'irradiance du laser. Les cases roses indiquent la zone où l'augmentation est supérieure à la température de transition vitreuse (375°C). Notre modèle n'est pas valable dans ce cas car l'hypothèse d'un coefficient de diffusion thermique indépendant de la température n'est plus tenable quand on s'approche de Tg. De plus, des phénomènes de changement de phases, qui consomment de l'énergie et modifient l'absorption, apparaissent à Tg et ne sont pas pris en compte dans notre modèle.

Nous considérons notre modèle comme qualitatif, il y a trop de simplifications pour obtenir une valeur exacte de la hausse de température au sein du verre. Néanmoins il permet d'obtenir une information sur l'ordre de grandeur de l'augmentation de la température.

Dans la figure 13, on voit trois zones, la première concerne les colonnes 5 et 4 avec des irradiances 3,14 et 4,98 TW/cm^2 : pour ces irradiances, la hausse de température apparaît minime, de l'ordre de la dizaine de degrés. Dans les colonnes 3 et 2, pour 7,04 et 9,53 TW/cm^2, la hausse de température est plus importante, de l'ordre de la centaine de degrés.

Enfin la colonne 1, à 12,1 TW/cm^2 montre les limites du modèle : les températures qu'il nous donne sont proches ou au-delà de la température de transition vitreuse Tg : 375°C. Notre modèle n'est pas valable pour de telles augmentations : à mesure que la température augmente et s'en rapproche, des changements de phases apparaissent, ces changements consomment de l'énergie et modifient les caractéristiques optiques du verre. Notre modèle ne prend pas en compte cette consommation d'énergie ou la modification des caractéristiques d'absorption du verre. Cependant l'information qu'il nous donne est que la colonne 1 devrait montrer des modifications visibles dans les propriétés du verre de par le dépassement de Tg.

Nous remarquons aussi que la température finale évolue très peu en fonction du nombre d'impulsions et qu'elle est très influencée par l'irradiance du laser.

Si on compare ces régimes à l'imagerie en microscopie de transmission (figure 14) on observe une concordance du modèle avec l'expérience. La zone rose, pour des températures au-delà de Tg, montre un changement d'indice de réfraction et une zone d'activation thermique visible, caractéristique d'un changement de phase induit par une source de chaleur intense.

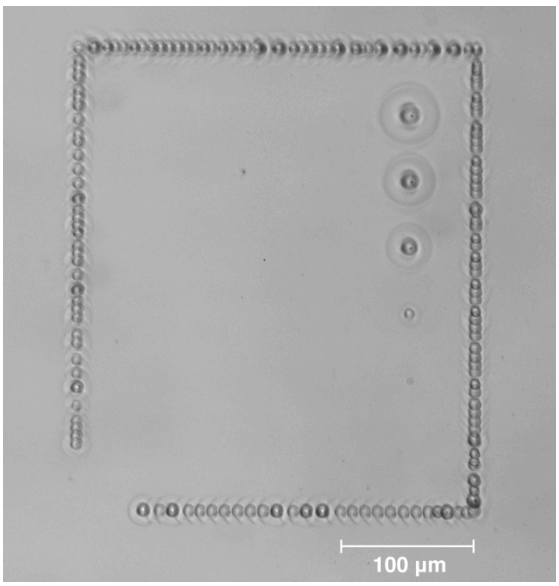


Figure 14 : Imagerie en microscopie de transmission d'une cartographie comportant une matrice de 35 points d'irradiations placés sur une grille : chaque colonne utilise une irradiance différente de 8 TW/cm² à 14 TW/cm², chaque ligne dépose un nombre différent d'impulsions dans le verre de 100 impulsions à 1 million. On remarque une modification de l'indice de réfraction du verre dans la colonne des irradiations à 14 TW/cm².

Cette expérience valide notre modèle en tant qu'indicateur qualitatif de la variation de hausse de température au sein du verre provoqué par le laser. Une étude approfondie des deux premières zones pour T<Tg concernant la fluorescence et la GSH se trouve dans les chapitres 4 et 5.

2.5 Génération de seconde harmonique

a. Génération intrinsèque

La génération de seconde harmonique (GSH) est un phénomène non-linéaire qui consiste pour un matériau à émettre la seconde harmonique d'un faisceau lumineux le traversant. Elle peut se voir comme la fusion de deux photons d'énergie E et de longueur d'onde λ au profit de l'apparition d'un photon unique d'énergie 2E et donc de longueur d'onde $\lambda/2$.

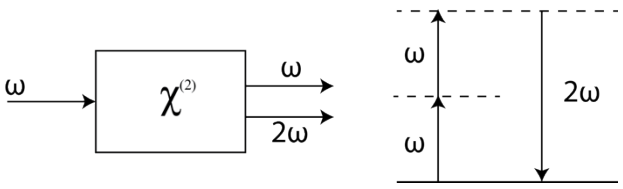


Figure 14 : le processus de GSH intrinsèque. A gauche le fonctionnement macroscopique : injection d'un rayonnement de fréquence ω et sortie d'un rayonnement 2 ω et possiblement ω. A droite diagramme énergétique : les énergies de deux photons de fréquence ω permettent une émission radiative d'un rayonnement de fréquence 2 ω.

Considérons un faisceau laser dont le champ électrique est exprimé par:

$$\tilde{E}(t) = Ee^{-i\omega t} \tag{39}$$

Le faisceau est incident sur un matériau dont la susceptibilité non-linaire $\chi^{(2)}$ est non nulle. La polarisation non-linéaire de degré deux alors créée s'exprime :

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} \tag{40}$$

Nous voyons alors que ce terme apparaît comme un terme de fréquence 2ω et dont l'amplitude varie selon le carré de l'amplitude du champ électrique du faisceau incident.

Dans la plupart des cas la valeur du $\chi^{(2)}$ est de l'ordre de 10^{-12} m/V ce qui limite beaucoup l'efficacité de la GSH. Mais en utilisant un faisceau laser et dans des conditions expérimentales adéquates, le processus de génération de seconde harmonique peut être tellement optimisé qu'il consomme la quasi-totalité de l'énergie du faisceau fondamental en le convertissant.

Tous les matériaux ne possèdent pas les mêmes propriétés non-linéaires. Le $\chi^{(2)}$ est la conséquence de l'organisation à une échelle située entre l'échelle moléculaire et l'échelle de la longueur d'onde. De façon remarquable les matériaux ne possédant pas de symétrie d'inversion possèdent un $\chi^{(2)}$. Comme les liquides, gaz, matériaux amorphes (les verres notamment) et certains cristaux possèdent une telle symétrie, les phénomènes non-linéaires de degré deux sont impossibles pour eux. Par contre il est important de noter que les phénomènes de degré trois, liées au $\chi^{(3)}$, apparaissent eux dans tous les matériaux, qu'ils soient centrosymétriques (verre) ou non-centrosymétriques (certains cristaux).

Dans notre étude nous nous sommes focalisés sur les phénomènes optiques de second ordre dans les verres. Dans ces matériaux, deux phénomènes peuvent conduire à un signal de fréquence doublé sans briser la centrosymétrie : la diffusion hyper-Rayleigh, due à

l'hyperpolarisibilité moléculaire, et les phénomènes électro-optiques à l'échelle macroscopique, due à des champs enterrés (EFISHG). La réponse optique du matériau peut aussi être modifiée par une rupture de centrosymétrie locale due à une cristallisation induite par laser.

b. L'hyperpolarisabilité moléculaire

Considérons une molécule simple isolée et sa diffusion. Au premier ordre on peut la représenter comme un dipôle électrique simple. On considère alors que la molécule peut être représentée comme un noyau central fixe positif autour duquel un nuage d'électrons peut se décaler vers le haut ou vers le bas (cf figure 15). Son moment dipolaire est défini comme :

$$\mu = qr \qquad (41)$$

Avec q la charge effective du dipôle et r le déplacement relatif des deux pôles.

Pour une molécule parfaitement symétrique le moment dipolaire est nul au repos. Si la molécule est éclairée avec un champ électromagnétique, le nuage d'électrons est soumis à une force sinusoïdale de fréquence ω suivant un axe défini par la polarisation de la lumière. Puisque la molécule est symétrique le mouvement des électrons est le même dans les deux sens et il en résulte une émission radiative de même fréquence que la lumière incidente : c'est la diffusion Rayleigh [19]. Dans le cas d'une molécule parfaitement symétrique aucune émission de fréquence différente ne peut-être émise.

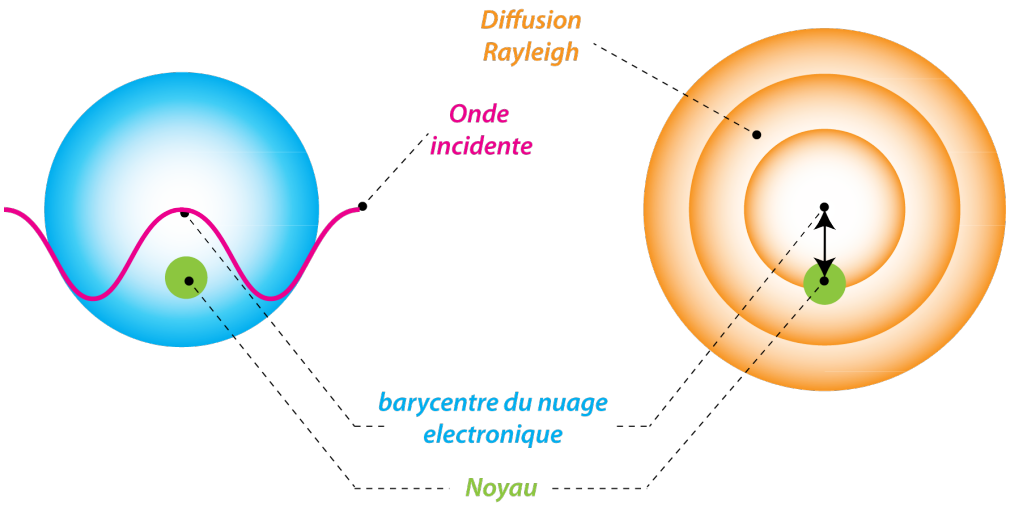


Figure 15 : Schéma explicatif de la diffusion Rayleigh. L'onde incidente (en magenta) provoque une oscillation du nuage électronique (en bleu) autour du noyau (en vert). Cette oscillation induit une émission radiative de même fréquence que le signal incident, c'est la diffusion Rayleigh (en orange).

Considérons maintenant une molécule asymétrique, (cf figure 16) dont le moment dipolaire au repos n'est pas nul et dont la répartition du nuage électronique n'est plus symétrique. Si cette molécule est irradiée avec le même champ électromagnétique, le mouvement du nuage électronique induit, bien que périodique, n'est plus symétrique. Le mouvement électronique (ou plus précisément son accélération) contient des composantes fréquentielles supplémentaires. Ces composantes induisent chacune une émission radiative de fréquence différente. A la fréquence fondamentale de ω s'ajoute des composantes non-linéaires 0 et 2ω. Cette dernière réponse caractérise l'hyperpolarisabilité β de la molécule. L'expression du dipôle induit par l'onde incidente s'exprime alors :

$$\vec{p} = \overrightarrow{\mu_0} + \alpha\vec{E} + \beta\vec{E}\vec{E} + \gamma\vec{E}\vec{E}\vec{E} \ldots \qquad (42)$$

μ_0 est le moment dipolaire au repos, α est la polarisabilité du dipôle, β et les éléments suivants sont les tenseurs d'hyperpolarisabilité de la molécule.

La composante de la réponse de fréquence 0 est appelée redressement optique [20] et n'est pas une radiation car elle possède un champ électrique statique. La composante de fréquence 2ω est la diffusion Hyper-Rayleigh (DHR).

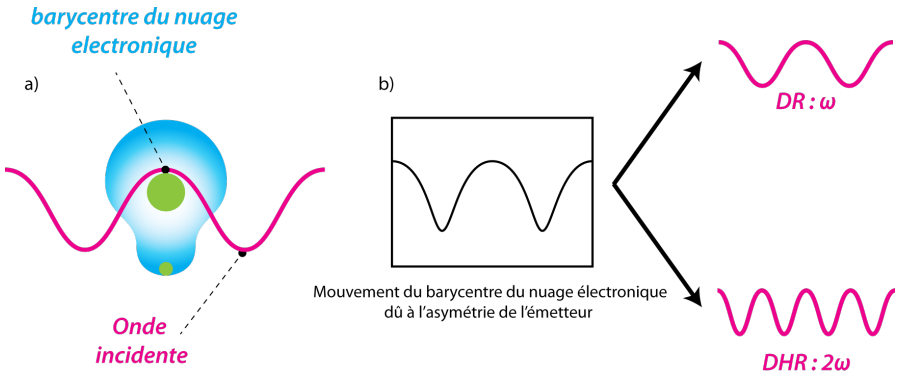


Figure 16 : Diffusion Hyper-Rayleigh pour un émetteur asymétrique. a) le nuage électronique asymétrique se déplace sous l'action de l'onde électromagnétique incidente, les forces de rappel, différentes selon la direction, induisent un mouvement périodique et asymétrique du nuage électronique : b). Ce mouvement contient des composantes fréquentielles qui induisent deux diffusions: une diffusion Rayleigh à ω et une diffusion Hyper-Rayleigh à 2ω.

La DHR est diffusée sur 4π stéradians avec une diffusion en phase avec le signal incident. Considérons deux émetteurs très proches l'un de l'autre, séparés d'une distance plus petite que la longueur d'onde optique du signal incident. S'ils sont orientés de façon parallèle, les signaux de DHR seront émis en phase. Il en résulte un signal de DHR d'amplitude doublée et de puissance quadruplée en comparaison avec un seul dipôle (cf figure 17.a)

A l'opposé, si les deux émetteurs sont orientés de façon opposée, l'interférence est destructive et le signal est nul. (cf figure 17.b)

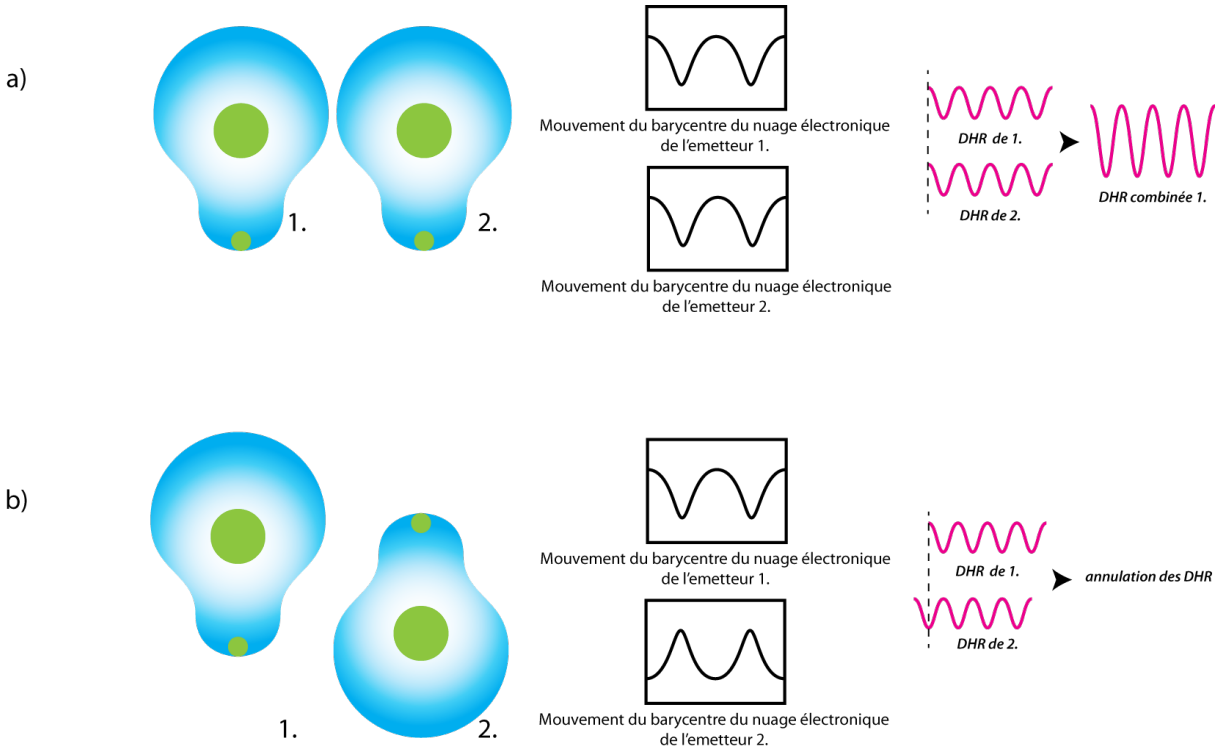


Figure 17 : Combinaison de DHR pour deux émetteurs proches selon leurs orientations. En 1) les deux émetteurs sont orientés dans la même direction, il en résulte deux DHR en phase qui se combinent pour produire un signal d'amplitude doublée. En 2) les orientations sont opposées, il en résulte deux DHR en opposition de phases qui s'annulent.

En pratique la DHR est souvent le fait d'un grand nombre d'émetteurs. Il y a alors deux possibilités, soit les émetteurs sont orientés de façon aléatoire, comme dans un liquide, soit ils sont organisés. Si nous considérons une distribution aléatoire des orientations alors la DHR générée par cet ensemble est incohérente et la puissance générée est proportionnelle au nombre d'émetteurs. Cet effet de diffusion, très faible en intensité de par sa faible section efficace [21], est aujourd'hui mesurable par l'utilisation de lasers impulsionnels à forte puissance crête et des détecteurs très sensibles [22]. Cependant, les expériences mises en place dans cette thèse ne permettent pas de capter des intensités aussi faibles.

La seconde possibilité est un ensemble d'émetteurs possédant une orientation commune, par exemple un cristal liquide ou une cristallisation induite dans un matériau. Plus le nombre d'émetteurs est important plus la puissance du signal l'est (dépendance quadratique au nombre d'émetteurs), l'intensité du signal résultant est alors plus importante et détectable par nos expériences. On observe alors un changement dans le matériau, car l'orientation d'un nombre important d'émetteurs de façon permanente, conduit à une brisure de la centrosymétrie.

Dans ce cas, la présence de cette organisation dans le matériau, on voit emerger une susceptibilité non-linéaire macroscopique du deuxième ordre. La dépendance entre hyperpolarisabilité moléculaire et réponse optique macroscopique du second ordre n'est pas triviale, elle dépend de la classe cristallographique et des facteurs de champs locaux.

Nous avons montré que pour deux émetteurs proches et orientés dans les mêmes directions, les signaux de DHR se combinent et la diffusion est doublée dans toutes les directions. Si la distance entre ces émetteurs augmente ou que le nombre d'émetteurs augmente au point d'occuper un volume dont la dimension est supérieure à la longueur d'onde de l'onde incidente, les signaux de DHR provenant des différents émetteurs montrent alors un déphasage entre eux. Ce déphasage est lié à la phase de l'onde incidente qui n'est pas la même selon la position des émetteurs dans l'espace : on observe alors des interférences constructives ou destructives selon les directions de propagations des ondelettes liées à la DHR. La dimension à partir de laquelle les ondelettes montrent un déphasage important est appelée longueur de cohérence. Plus les dimensions du volume d'émetteurs sont importantes par rapport à la longueur de cohérence, plus les interférences destructives induisent une direction privilégiée pour le signal de seconde harmonique : la direction de propagation de l'onde incidente.

c. Effet EFISHG

L'effet EFISHG (electric-field induced second harmonic generation), est, comme son nom l'indique, un processus de génération de seconde harmonique induit par la présence d'un champ électrique fort au sein du matériau. Découvert en 1961 [31] puis étudié [32] ce phénomène se présente comme un mélange à quatre ondes dont l'une est le champ électrique présent dans le matériau.

En effet, si l'on introduit la composante de polarisation non-linéaire de degré trois, un laser sonde et un champ E_{DC}, dans le cadre d'un mélange $2\omega = \omega + \omega + 0$ (qui correspond alors bien à un processus de doublage de fréquence) on peut écrire :

$$P^{(3)}(2\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0) E_{sonde}(\omega) E_{sonde}(\omega) E_{DC}(0) \qquad (42)$$

Une susceptibilité effective d'ordre 2 peut alors être écrite :

$$\chi^{(2)}_{eff}(2\omega, \omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0) E_{DC}(0) \qquad (43)$$

On obtient alors de façon simplifiée :

$$P^{(3)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}_{eff} E^2_{sonde} \quad (44)$$

Généralement, la résolution de l'équation de propagation, dans le cas de l'approximation de l'enveloppe lentement variable, permet d'exprimer l'intensité du signal de seconde harmonique, I(2ω), générée en fonction de l'intensité sonde I_{sonde} et de la susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}_{\text{eff}}$. On a donc :

$$I(2\omega) \propto \left|\chi^{(2)}_{eff}\right|^2 I_{sonde}(\omega)^2 \quad (45)$$

Où $I_{sonde} \propto |E_{sonde}|^2$

La GSH par effet EFISH est donc un effet qui permet de produire une émission de seconde harmonique sans la présence d'un $\chi^{(2)}$ au sein du matériau.

d. Rupture de centrosymétrie : cristallisation induite par irradiation laser

Dans la littérature, de nombreuses expériences d'écriture laser directe (direct laser writing : DLW) ont montré la production de cristallisation dans des matériaux non centrosymétriques conduisant à un $\chi^{(2)}$ intrinsèque sur de petits volumes.

Ces nanocristallites sont formés d'éléments présents dans le matériau de façon désordonnés qui viennent se précipiter sur un lieu de nucléation induit par le laser. Pour réaliser cette cristallisation, il faut donc des éléments pour lesquels la phase cristallisée est plus stable que leurs phases au sein du verre, un agent photosensible pour capter la lumière du laser et induire un lieu de nucléation et, simultanément ou par recuit, une mobilité accrue des espèces par diffusion thermique.

L'exemple classique de cet effet est celui produit par S.D.Stookey lui même, dans lequel des verres dopés avec de l'or, de l'argent, ou du cuivre, voient l'apparition, après un recuit, de phases cristallines dans les zones irradiées par laser [23]. Dans son cas, la réduction des cations (Ag^+,Cu^+ ou Au^+) en particules métalliques neutres, servent de lieux de nucléation pour la phase cristalline. Dans des publications plus récentes, l'ion argent a été utilisé par Y. Kondo dans des verre silicates pour, une fois réduit par laser femtoseconde, servir de lieux de nucléation à des

cristaux de NaF [24]. De telles expériences, utilisant l'argent réduit comme agent de nucléation, ont été produites pour induire des cristaux de métasilicate de lithium dans du verre Foturan [25-28]. On a aussi pu démontrer la création de cristaux doubleurs BBO dans des cristaux de BaO-Al_2O_3-B_2O_3 [29]. Dans ces phases cristallines l'orientation des cristaux est souvent dictée par la polarisation du laser [30], et par conséquent la GSH induite est d'autant plus importante que l'organisation est faite sur une longue distance et donc un grand nombre éléments émetteurs. Nous voyons donc qu'il peut exister une GSH intense dans un verre par l'apparition d'une phase cristalline, induisant une rupture de la centrosymétrie dans le verre.

2.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons regroupé différents aspects théoriques et de modélisation que nous utiliserons tout au long de cette thèse. Nous avons présenté le phénomène d'absorption proéminent dans nos verres : l'absorption multiphotonique et nous avons présenté un modèle mathématique donnant des informations qualitatives sur l'échauffement du verre FPL lié au dépôt d'énergie.

Ensuite nous avons présenté les phénomènes pouvant, dans un verre, aboutir à l'apparition d'un signal de seconde harmonique.

Le premier est la diffusion hyper Rayleigh. Cette diffusion est due l'hyperpolarisabilité β de la réponse d'un champ électronique moléculaire asymétrique, à un champ électromagnétique intense. Ce phénomène est présent dans beaucoup de matériaux. Il en résulte un signal de fréquence doublé d'intensité faible et diffusé dans toutes les directions.

Le second apparaît lors de l'organisation de la structure du verre. Dans ce cas il émerge une réponse macroscopique de susceptibilité d'ordre deux qui prend le pas sur la réponse moléculaire. Cette brisure de l'isotropie du verre, en faisant apparaître une non-centrosymétrie dans les zones concernée, est souvent causée par l'apparition d'une phase cristalline dans le verre[5].

Enfin, le troisième est lié à la présence d'un champ électrique intense au sein du verre. Couplé avec la susceptibilité d'ordre trois et un rayonnement laser intense, ce champ permet la création d'un mélange d'onde produisant un signal de seconde harmonique.

Il faut noter que le premier phénomène ne fait pas intervenir la susceptibilité du matériau, le second fait intervenir la susceptibilité d'ordre 2 : le $\chi^{(2)}$ et le troisième fait intervenir la

[5] Une cristallisation n'induit pas forcement une brisure de centrosymétrie, cela dépend de la maille élémentaire du cristal.

susceptibilité d'ordre 3 : le $\chi^{(3)}$. Ces différences de tenseurs seront importantes pour différencier l'origine du signal de fréquence doublé.

Dans les chapitres suivants nous allons étudier les conséquences du dépôt d'énergie dans le verre FPL qui sont l'apparition de fluorescence et la modification des propriétés non-linéaires de degré deux. Tout d'abord nous présenterons dans le chapitre 3, les expériences utilisées au cours de cette thèse.

Bibliographie du Chapitre

[1] Franken P A, Hill A E, Peters C W and Weinreich G 1961 Generation of optical harmonics *Phys. Rev. Lett.* **7** 118–9

[2] Keldysh L V 1958 *Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields* (Soviet Journal of Experimental and Theoretical …)

[3] Keldysh L 1965 Ionization in the field of a strong electromagnetic wave *Soviet Physics JETP* **20**

[4] Schaffer C B, Brodeur A and Mazur E 2001 Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses *Measurement Science and Technology* **12** 1784

[5] Kaiser W and Garrett C 1961 Two-Photon Excitation in CaF2: Eu2+ *Phys. Rev. Lett.* **7** 229–31

[6] Boyd R W 2008 *Nonlinear Optics*

[7] Bellec M, Royon A, Bourhis K, Choi J, Bousquet B, Treguer M, Cardinal T, Videau J-J, Richardson M and Canioni L 2010 3D Patterning at the Nanoscale of Fluorescent Emitters in Glass *J. Phys. Chem. C* **114** 15584–8

[8] Siegman A E 1986 *Lasers* (Univ Science Books)

[9] Bourhis K, Royon A, Bellec M, Choi J, Fargues A, Treguer M, Videau J-J, Talaga D, Richardson M, Cardinal T and Canioni L 2010 Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 2658–65

[10] Shimizu M, Sakakura M, Ohnishi M, Shimotsuma Y, Nakaya T, Miura K and Hirao K 2010 Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses *J. Appl. Phys.* **108** 073533

[11] Gattass R R and Mazur E 2008 Femtosecond laser micromachining in transparent materials *Nature Photonics* **2** 219–25

[12] Ams M, Marshall G D, Dekker P, Dubov M, Mezentsev V K, Bennion I and Withford M J Investigation of Ultrafast Laser--Photonic Material Interactions: Challenges for Directly Written Glass Photonics *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **14** 1370–81

[13] Mao S S, Qu r F, Guizard S, Mao X, Russo R E, Petite G and Martin P 2004 Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **79**

[14] Schaffer C B, Garc x000ED a J F and Mazur E 2003 Bulk heating of transparent

materials using a high-repetition-rate femtosecond laser *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76** 351–4

[15] Eaton S, Zhang H, Herman P, Yoshino F and Shah L 2005 Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate *Optics* …

[16] Gattass R R, Cerami L R and Mazur E 2006 Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates *Opt. Express*

[17] Pascuta P, Bosca M, Borodi G and Culea E 2011 Thermal, structural and magnetic properties of some zinc phosphate glasses doped with manganese ions *Journal of Alloys and Compounds*

[18] Kubo T, Cha J and Takebe H 2009 Thermal properties and structure of zinc phosphate glasses … *and Chemistry of Glasses* …

[19] Hecht Polarization *Optics* (Addision - Wesley publishing company) p 293

[20] Butcher P N and Cotter D 1991 *The Elements of Nonlinear Optics*

[21] Maker P D 1970 Spectral broadening of elastic second-harmonic light scattering in liquids *Phys. Rev. A*

[22] Clays K and Persoons A 1994 Hyper-Rayleigh scattering in solution with tunable femtosecond continuous-wave laser source *Review of Scientific Instruments* **65** 2190–4

[23] Stookey S D 1949 Photosensitive glass *Industrial & Engineering Chemistry* **41** 856–61

[24] Kondo Y, MIURA K, Suzuki T and Inouye H 1999 Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses *Journal of non-* … 1–14

[25] Cheng Y, Sugioka K, Masuda M, Shihoyama K, Toyoda K and Midorikawa K 2003 Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser *Opt. Express* **11** 1809–16

[26] Cheng Y, Tsai H L, Sugioka K and Midorikawa K 2006 Fabrication of 3D microoptical lenses in photosensitive glass using femtosecond laser micromachining *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **85** 11–4

[27] Masuda M, Sugioka K, Cheng Y, Aoki N, Kawachi M, Shihoyama K, Toyoda K, Helvajian H and Midorikawa K 2003 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76** 857–60

[28] Fisette B, Busque F, Degorce J Y and Meunier M 2006 Three-dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser *Appl. Phys. Lett.* **88** 091104

[29] Miura K, Qiu J, Mitsuyu T and Hirao K 2000 Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses *Opt. Lett.* **25** 408

[30] Fan C, Poumellec B, Lancry M, He X, Zeng H, Erraji-Chahid A, Liu Q and Chen G 2012 Three-dimensional photoprecipitation of oriented LiNbO_3-like crystals in silica-based glass with femtosecond laser irradiation *Opt. Lett.* **37** 2955–7

[31] Terhune R, Maker P and Savage C 1962 Optical harmonic generation in calcite *Phys. Rev. Lett.* **8** 404–6

[32] Lee C, Chang R and Bloembergen N 1967 Nonlinear electroreflectance in silicon and

silver *Phys. Rev. Lett.* **18** 167–70

CHAPITRE 3

Micro-structuration du verre FPL : Montages expérimentaux

Au cours de cette thèse une série d'expériences a été assemblée, cette thèse présentant un fort aspect expérimental, il nous a semblé important de définir ces installations et leurs caractéristiques.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première concerne le système d'écriture laser : le banc de nano-structuration, la seconde concerne le montage de microscopie Fluorescence/Génération de Seconde Harmonique (FLUO/GSH), assemblé afin d'imager et de caractériser les modifications induites dans le verre.

3.1 Banc de nano-structuration laser

Le banc de nano-structuration laser (cf figure 18) est le montage expérimental utilisé pour structurer le verre et induire les modifications optiques. Le cœur de ce montage n'a pas évolué tout au long de la thèse. Le détail de ses équipements : les objectifs présents, les différents systèmes d'imageries ou les modules spécifiques, ont pu être ajoutés ou échangés afin de contrôler des aspects particuliers, mais ces changements ont toujours été faits sans modifier la fonction principale du banc.

Ce banc optique a d'abord été mis au point par M Bellec pour sa thèse[1] avant d'être modifié par A. Royon lors de sa position postdoctorale. Son organisation reprend la forme des bancs de structuration laser que l'on peut trouver dans la littérature et, de plus en plus, dans l'industrie. L'objectif principal est d'amener le laser à se focaliser sur un endroit précis de l'échantillon via un chemin optique plus ou moins complexe, permettant la mise en forme du faisceau et son contrôle en terme d'énergie, de forme spatiale, de polarisation et de taux de répétition.

L'ensemble de l'expérience est dirigé depuis une interface logicielle développée sous l'environnement Igor® qui permet de contrôler directement les différents aspects de l'expérience à l'exception notable du fonctionnement du laser qui se trouve sur la source lumineuse elle-même.

a. Le Laser

Dans le cas du banc de structuration considéré, la source est un laser t-pulse 500 de la société Amplitude Systèmes. Il s'agit d'un laser femtoseconde pulsé à 10 Mhz émettant dans le proche infra-rouge. Les performances indiquées par le constructeur et celles effectivement mesurées sont indiquées dans le tableau 3.

	Constructeur	**Mesuré**
Longueur d'onde	1030 nm	1027 nm
Durée d'impulsion	<500 fs	470 fs
Fréquence d'impulsion	10 Mhz	9,44 Mhz
Puissance moyenne	> 5 W	>3 W
Énergie par impulsion	500 nJ	582 nJ

Tableau 3 : Caractéristiques du laser utilisé, données constructeur et mesurées

Le changement du cristal du laser avant le début de cette thèse, au bout de quelques années d'utilisation, explique en partie la perte de puissance moyenne du laser comparée à sa valeur théorique.

Le laser est construit autour d'un milieu actif composé d'une matrice cristalline Potassium Gadolinium Tungstate $KGd(WO_4)_2$ dopée avec des ions Ytterbium et pompée avec des diodes fibrées. Les impulsions femtosecondes sont déclenchées par blocage de mode passif (passive mode locking) en utilisant un miroir absorbant saturable en semi-conducteur (SESAM).

b. Contrôle et mise en forme du faisceau

Le t-pulse 500 ne permet pas le contrôle des paramètres du faisceau laser sortant. Par conséquent, les caractéristiques du faisceau laser sont toujours les mêmes à sa sortie. La mise en forme du faisceau, pour permettre de produire différentes situations expérimentales, se fait donc

entre le laser et l'entrée dans le système focalisant. Il se constitue d'un modulateur acousto-optique contrôlé par un générateur de fonctions, lui-même contrôlé par l'interface informatique de l'expérience.

Le modulateur acousto-optique utilise (cf figure 19), comme son nom l'indique, l'effet acousto-optique pour difracter la lumière incidente. Il est composé d'un oscillateur piézo-électrique accolé à de la silice fondue. Alimenté par une tension oscillante, le piézo-électrique se met à vibrer transférant alors à la silice fondue des ondes acoustiques (ondes longitudinales de compression-dépression).

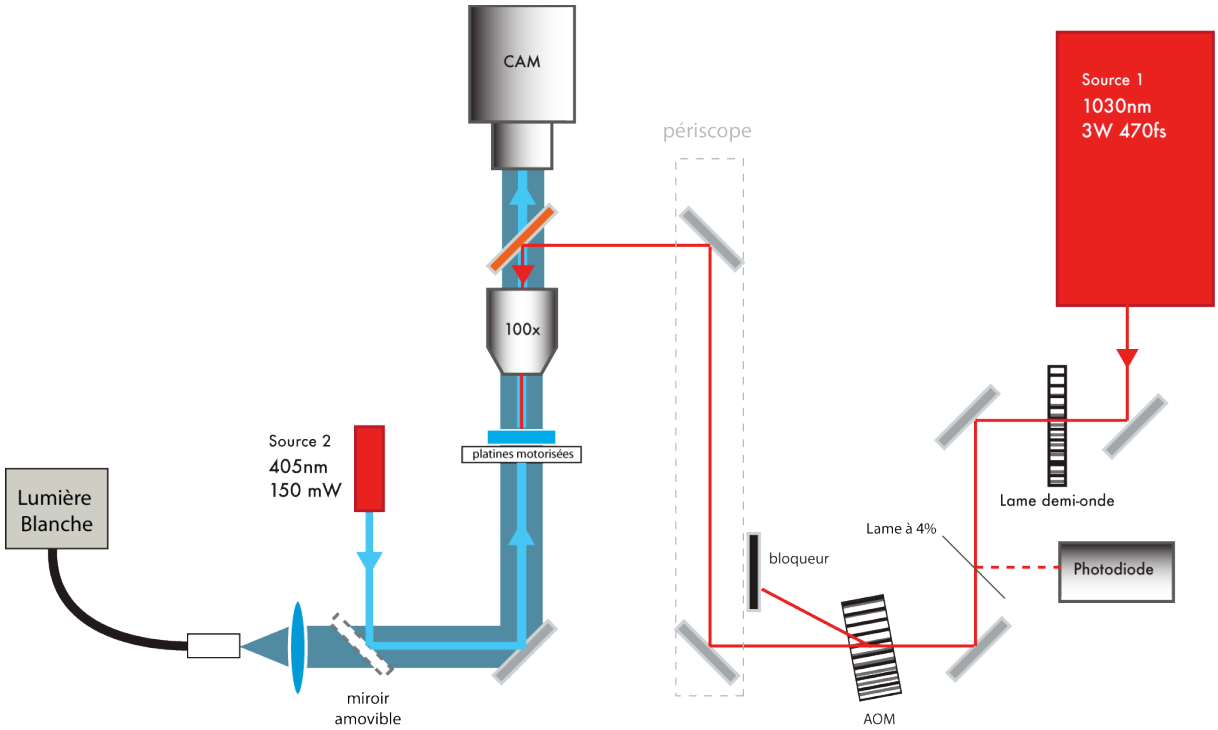


Figure 18 : Schéma du banc de structuration, une source laser pulsée femtoseconde est focalisée sur l'échantillon par un objectif. La gestion du faisceau est effectuée par une lame demi onde pour la polarisation, puis un oscillateur acousto-optique permet une sélection du nombre impulsions ainsi que de modifier l'énergie par impulsion. L'échantillon est placé sur des platines de translation X-Y-Z qui permettent de déplacer l'échantillon sous le faisceau laser qui lui, reste fixe. Deux sources permettent d'imager l'échantillon avant et après l'irradiation : une source blanche et une source UV à 405 nm, cette dernière permet une microscopie en fluorescence des structures induites dans le verre. La lumière est captée par une caméra située à la verticale de l'échantillon.

La modification locale de l'organisation du verre induit un changement d'indice de réfraction : une compression augmente l'indice, une dépression le diminue. Les amplitudes et la nature des modifications étant liées à l'onde acoustique, la périodicité et l'intensité du changement d'indice sont directement contrôlées par celles du signal contrôlant le cristal piézoélectrique.

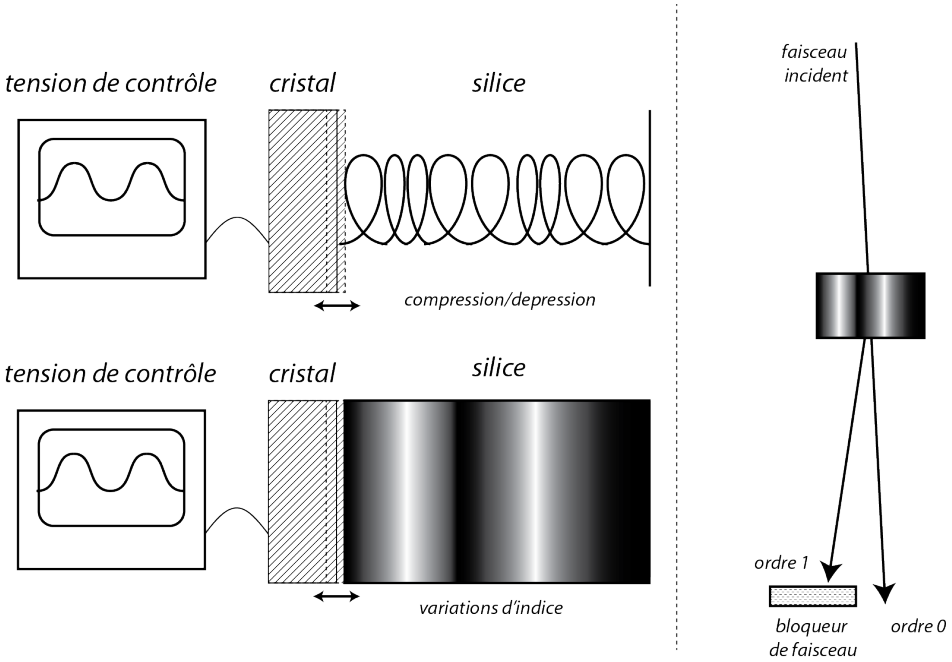


Figure 19 : Fonctionnement d'un modulateur acousto-optique. La modification du volume du cristal piézoélectrique provoque une onde de compression-décompression dans la silice. Cette modification de l'organisation au sein du verre provoque des variations d'indice périodiques. Le faisceau incident perçoit ce motif de variation d'indice comme un réseau de Bragg qui permet la diffraction de la lumière.

Pour le faisceau incident le verre apparaît alors comme un réseau périodique d'indice (appelé réseau de Bragg) quasi-perpendiculaire à son sens de propagation. Le faisceau est alors diffracté selon sa longueur d'onde et les propriétés du réseau. En se plaçant dans les conditions de Bragg, seul l'ordre 1 est diffracté. D'un point de vue expérimental, seul l'ordre 0 passe dans le reste du montage, l'ordre 1 est stoppé.

Le modulateur acousto-optique est utilisé dans le banc de structuration pour moduler l'intensité des impulsions lumineuses du laser en modifiant la répartition de l'énergie sur l'ordre 0 (passant) et 1 (stoppé). Il est aussi utilisé comme porte temporelle : elle permet le passage d'un nombre connu d'impulsions ou d'abaisser le taux de répétition du signal laser (cf figure 20).

Le modulateur est en silice fondue, conçu pour une longueur d'onde de 1000 nm et est refroidi par eau (modèle MQ80-A0,7-L1030.1064-Z20- WLg – AA Opto-electronic). Le contrôleur de puissance associé délivre une onde acoustique à 80 MHz de puissance maximum 15 W (modèle MODA80-B2-42 – AAopto-electronic). Le générateur de fonction programmable est standard (33250A – Agilent).

Une polarisation verticale est nécessaire pour une diffraction efficace, une lame demi-onde est donc placée avant le modulateur. D'autre part, afin de pouvoir synchroniser la tension (i.e. l'ouverture de la porte temporelle) avec l'arrivée des impulsions, le signal provenant d'une photodiode, placée avant l'AOM, est utilisé comme référence pour le générateur de fonction. La photodiode sert aussi de compteur afin de déterminer le nombre d'impulsions sélectionnées.

Le faisceau est ensuite dirigé via plusieurs miroirs organisés en périscope au-dessus du système de focalisation.

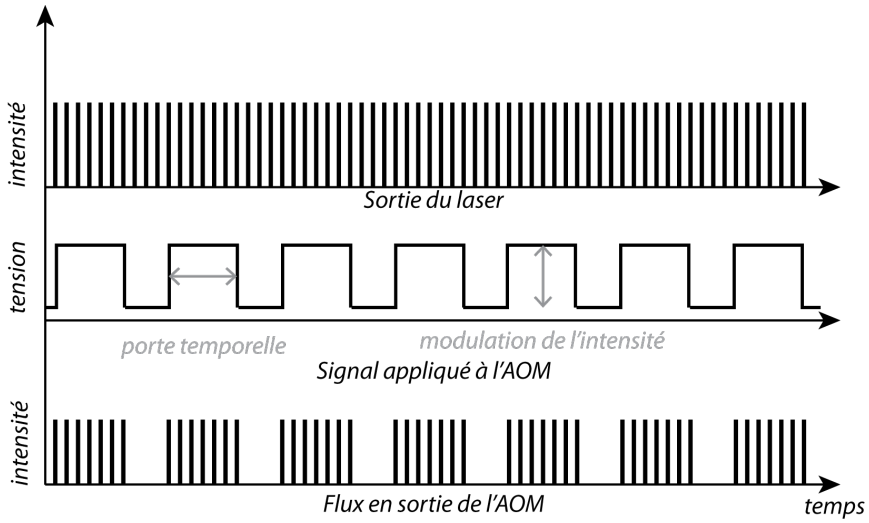


Figure 20 : Représentation de l'influence du modulateur acousto-optique sur le flux d'impulsions laser. L'AOM permet une sélection des impulsions agissant comme une porte temporelle en laissant passer certaines impulsions. De plus il permet une modification de la répartition de l'énergie entre les ordres 0 et 1 ce qui induit une modulation de l'énergie des impulsions se propageant dans le système (ordre 0).

c. Focalisation

La problématique de la focalisation et de l'irradiation des échantillons dans le cadre de ce montage concerne la difficulté de faire cohabiter haute ouverture numérique et grande distance de travail.

Pour travailler dans un régime de nanostructuration il faut un point focal le plus petit possible, ce qui sous-entend des ouvertures numériques supérieures à 0,4. De telles caractéristiques se trouvent facilement dans des objectifs du commerce pour de courtes distances de travail, mais beaucoup plus difficilement pour de grandes distances. Le but de ce montage est de structurer un verre dans sa masse et par conséquent le point focal doit pouvoir être placé à n'importe quelle profondeur du verre, ce qui demande une grande distance de travail si on ne veut pas que l'objectif soit en contact avec la surface de l'échantillon. Plus la distance de travail augmente pour une ouverture numérique donnée, plus la pupille de l'objectif est grande et plus le moindre défaut dans l'optique utilisée provoque des aberrations. Les seuls objectifs dotés à la fois de grandes distances de travail et d'ouvertures numériques suffisantes, tout en assurant une grande qualité d'imagerie, sont ceux produis par la firme japonaise Mitutuyo.

Les objectifs utilisés sont quatre objectifs Mitutuyo. Leurs caractéristiques sont notées dans le tableau 4. En pratique la totalité des inscriptions se fait avec l'objectif le plus performant

le 100x. Ils sont montés sur un revolver conçu, usiné et assemblé par le département mécanique du laboratoire.

	Grossissement	Ouverture numérique	Distance de travail (mm)
Plan Apo NIR	10x	0,26	30,5
Plan Apo NIR	20x	0,4	20
Plan Apo NIR HR	100x	0,70	10

Tableau 4 : Liste et caractéristiques des objectifs montés sur le banc de structuration laser

d. Déplacement de l'échantillon

Il existe deux façons de changer l'endroit irradié par un système de focalisation. La première consiste à utiliser des miroirs galvanométriques dont on fait l'image de la position à l'entrée de l'objectif à l'aide d'un système télé-centrique à l'infini. Le principe est que l'inclinaison du faisceau contrôlée par les miroirs galvanométriques soit reproduite à l'entrée de l'objectif, permettant un déplacement du point focal sur le plan image de l'objectif. Ce système a plusieurs inconvénients liés aux aberrations sphériques et chromatiques induites par l'utilisation des bords de l'ouverture numérique de l'objectif.

La seconde solution, plus simple, consiste à déplacer l'échantillon sous le point focal qui, lui reste fixe. L'inconvénient étant alors que l'on introduit un déplacement mécanique que l'on doit pouvoir contrôler le plus précisément possible et dont le référentiel doit être parfaitement aligné avec le reste du montage.

C'est la seconde option qui a été retenue. Pour pallier les inconvénients cités, la platine choisie est une platine de chez Newport. Les mouvements X et Y sont obtenus avec des platines electromagnétique XMS-50 et ceux en Z par une platine VP-25X.

Le déplacement électromagnétique consiste à éliminer la friction entre les platines en les soulevant à l'aide d'électro-aimants, le déplacement est ensuite assuré par un moteur à entrainement direct. Ces platines permettent des déplacements de 50 mm avec une précision de 5 nm. Les caractéristiques complètes sont listées dans le tableau 5.

	X-Y	Z
Portée	50 mm	25 nm
Résolution	1 nm	5 nm
Précision axiale	±50 nm	±70 nm
Repositionnement	± 50 nm	±70 nm
Vitesse maximale	300 mm/s	25 mm/s

Tableau 5 : Caractéristiques des platines de translation utilisées sur le banc de structuration laser

e. Référentiels de positionnements

L'accord entre le référentiel optique et le référentiel des platines est crucial. En effet, écrire dans le verre en profondeur suppose que les impulsions lumineuses traversent une épaisseur de verre avant d'arriver au point focal où l'absorption a lieu. Bien que le verre soit transparent à la longueur d'onde du laser, l'indice du verre[6] influe sur la focalisation et réduit la distance de travail. Cet effet est pris en compte dans le calcul de la profondeur d'écriture mais le calcul n'est valable que si la distance de verre parcourue est constante quel que soit le lieu d'écriture (cf figure 21).

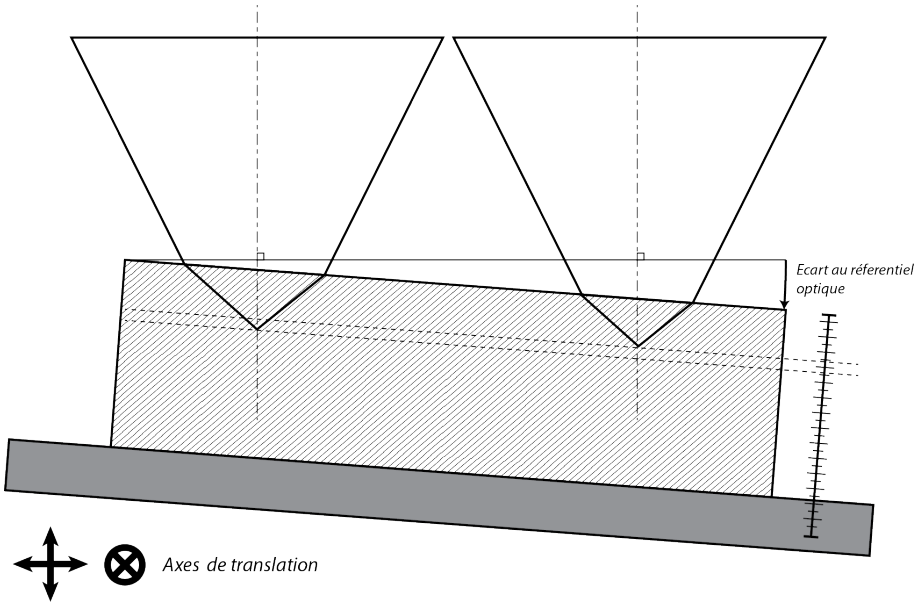


Figure 21 : Effet sur la profondeur d'écriture d'un écart au référentiel optique de la plateforme de support. Dans ce cas les axes de translation des platines sont bien alignés, mais une inclinaison du support induit un différentiel de profondeur.

[6] La dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le verre FPL se trouve chapitre 1

Un désaccord entre les référentiels, induisant une inclinaison du plan horizontal et donc du verre, aurait pour conséquence une variation de cette épaisseur de verre. Pour éviter cela, l'accord entre ces deux référentiels est vérifié par auto-collimation en utilisant la surface du verre comme référence.

Pour illustrer la conséquence d'une inclinaison de la surface du verre, nous prenons un objectif donc le faisceau est focalisé dans le verre pour deux positions (a) et (b) en z du verre (cf figure 22). L'écart entre ces positions en z est appelé H. L'angle d'interaction du faisceau avec le verre est donné par l'ouverture numérique de l'objectif et l'angle de réfraction de la lumière est donné par la relation de Fresnel, tels que :

$$\alpha = sin^{-1}(NA) \quad (1)$$

$$\beta = sin^{-1}(sin\,(\alpha)/n) \quad (2)$$

Avec n l'indice du verre à la longueur d'onde considérée.

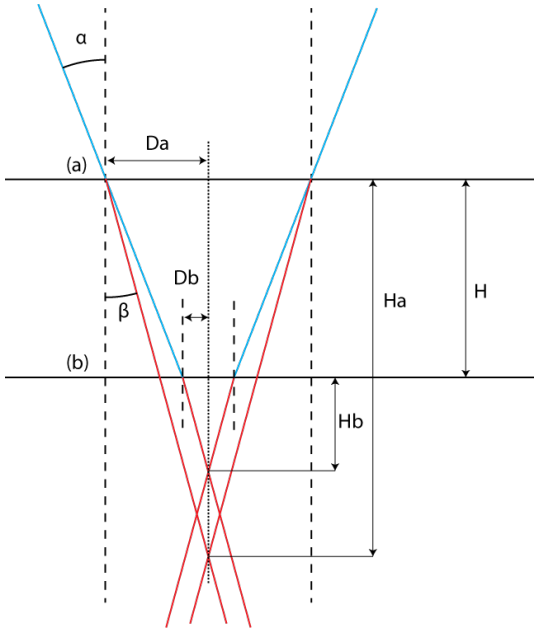


Figure 22 : Schéma de l'influence de la position du verre en z sur la profondeur d'écriture par rapport à la surface. Les deux position en z (a) et (b) sont séparées par la distance H. Da et Db sont les rayons du faisceau à l'interface air/verre pour les deux positions (a) et (b). α et β sont les angles d'incidence et de réfraction du faisceau, ils sont identiques en (a) et (b).

Dans la position (a) nous calculons la distance Ha entre la surface du verre et le point de focalisation en fonction de Da, le rayon du faisceau à l'interface :

$$Ha = \frac{Da}{tan\,(\beta)} \quad (3)$$

De même pour Hb :

$$Hb = \frac{Db}{tan\,(\beta)} \qquad (4)$$

Avec (3) et (4) on peut calculer la différence de profondeur d'écriture en fonction de l'écart entre les deux positions :

$$Ha - Hb = \frac{Da}{tan(\beta)} - \frac{Db}{tan(\beta)} = \frac{H\,tan\,(\alpha)}{tan\,(\beta)} \qquad (5)$$

Si nous prenons un objectif avec une ouverture numérique de 0,8, une longueur d'onde de 1030 nm donc un indice de verre de 1,594 (cf chapitre 1), pour un écart de 1 mm induit par une inclinaison de l'échantillon entre deux lieux d'écriture, nous obtenons un écart de profondeur de 29,1 microns, un écart non négligeable pour des applications précises en profondeur.

Les platines ont un référentiel propre dont l'orthogonalité est certifiée à la livraison puis vérifiée chaque année par un technicien. Cette vérification a pour but de s'assurer que les trois axes de translation forment bien un trièdre. Il faut ensuite installer les platines puis les régler afin que ce référentiel corresponde à celui défini par l'axe optique.

La planéité obtenue par le porte-échantillon est assurée d'être de moins d'un micron sur 5cm.

f. Imagerie

Le montage inclut deux systèmes d'imagerie, l'un en fluorescence et l'autre en lumière blanche. Les deux sont en transmission.

Une bundle de fibres optiques apporte la lumière blanche jusqu'au montage où l'injection se fait au-dessous de l'échantillon. La lumière traverse les objectifs puis la collection se fait par une caméra Sony (CCD) placée à la verticale dans l'axe du laser.

L'imagerie de fluorescence se fait elle aussi en champ large. Une diode Blu-Ray proche UV à 405 nm est placée sous le porte-échantillon. La fluorescence est alors collectée par les objectifs puis filtrée par un filtre passe-bas à 405 nm afin d'éliminer la longueur d'onde d'excitation. La même caméra collecte alors la fluorescence. Un miroir rabattable placé après les sources permet de choisir quel éclairage est souhaité.

3.2 Banc d'imagerie en fluorescence et seconde harmonique

Le banc d'imagerie (cf figure 23) que nous avons assemblé dans le cadre de cette thèse a pour but d'étudier les formes et les distributions de la fluorescence ainsi que les propriétés non-linéaires dans les structures induites. Une des caractéristiques importantes de ce montage est qu'il permet d'observer, ensemble ou séparément, la fluorescence et la génération de seconde harmonique afin de faire de l'analyse corrélative. Le but est d'être capable de superposer des images en fluorescence et en GSH afin d'étudier les similitudes ou disparités entre celles-ci. Le système se divise en deux lignes d'imageries.

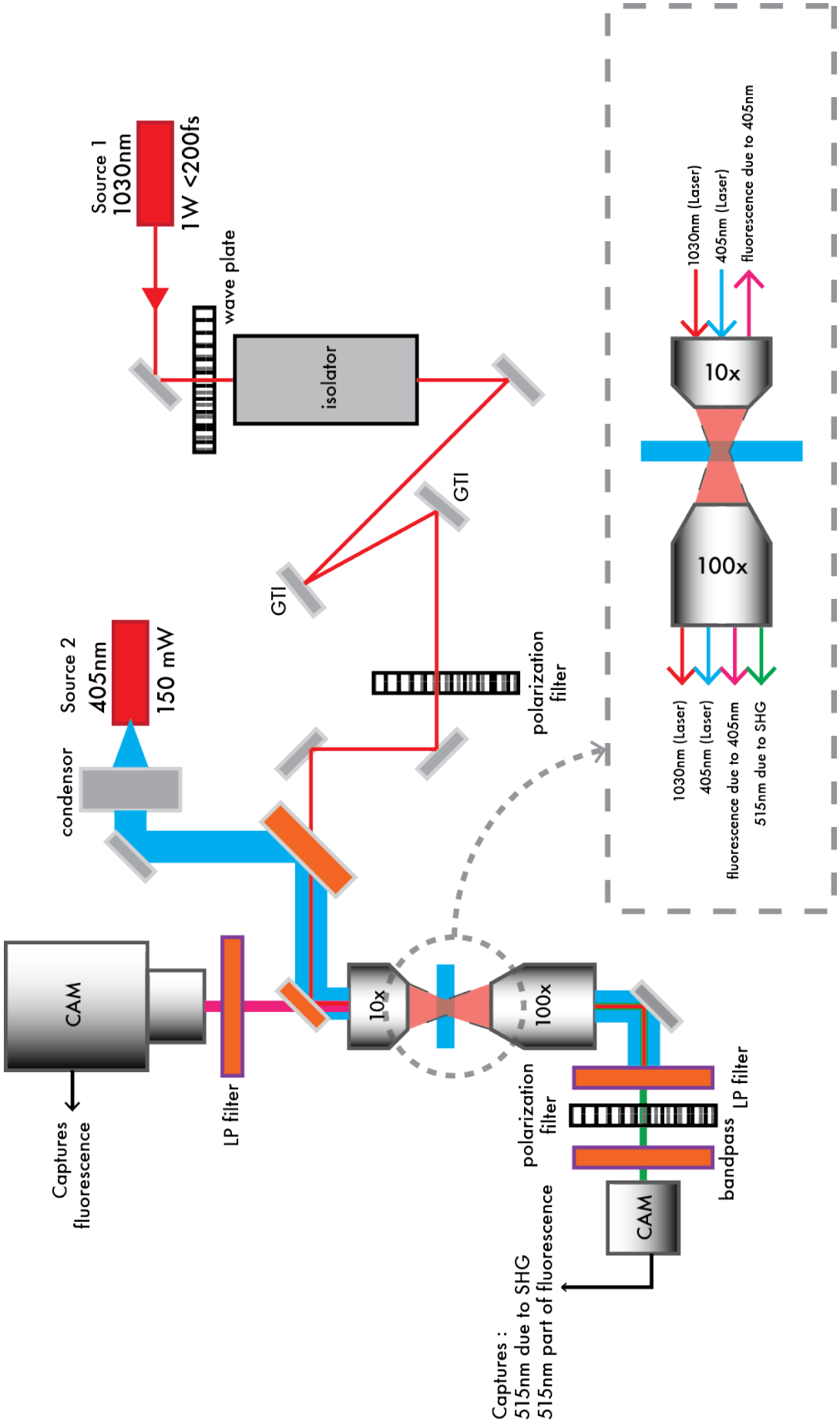


Figure 23 : Schéma du banc d'imagerie FLUO/GSH

a. Imagerie en fluorescence

Les structures que nous cherchons à imager ne sont pas visibles en lumière blanche car elles ne présentent pas de changement d'indice dans les régimes d'inscription que nous étudions. Cependant, les structures ont la capacité d'absorber l'UV et d'émettre de la fluorescence en retour sur une large partie du spectre visible. C'est ce large signal que nous cherchons à capter tout en filtrant la source UV.

La source lumineuse proche UV est fournie par une diode Blu-Ray à 405 nm de 150 mW. Il faut préciser que le mode spatial de cette diode bon marché (<5€) contient des speckles qui modifient l'homogénéité de l'éclairage. Le faisceau est ensuite collimaté en utilisant un condenseur.

L'injection du laser dans le chemin optique principal se fait par l'intermédiaire d'un miroir diélectrique réfléchissant jusqu'à 420 nm et laissant passer les longueurs d'onde plus hautes. Le faisceau est ensuite focalisé par l'objectif 10x / NA 0,25. L'objectif est maintenu par une monture contenant un cristal piézo-électrique permettant un réglage fin en z.

Le rayonnement UV révèle la fluorescence des structures induites dans le verre. La fluorescence est émise dans toutes les directions sur 4π stéradians. Une partie de cette fluorescence est collectée par l'objectif de focalisation et repart en direction opposée (montage épi-fluorescence). Le miroir rabattable situé au-dessus de celui-ci laisse passer le visible et par conséquent une partie du signal de fluorescence est alors imagée par la caméra située en au-dessus de l'objectif.

Une seconde partie de la fluorescence émise par l'échantillon est captée par l'objectif de collection, un objectif variant entre un 100X / NA 0,5 et un 20x / NA 0,2. Ces objectifs sont montés sur une platine XYZ mécanique Mitutuyo. La fluorescence émise traverse ensuite un filtre passe-bas éliminant les UV (dont la source à 405nm), puis un analyseur en polarisation et enfin un filtre passe-bande de 80 nm autour de la longueur d'onde 520 nm.

Lors d'une prise de vue en mode fluorescence, la caméra en épi collecte l'ensemble du spectre émis par la structure alors que la caméra en transmission, elle, ne capte que la partie du spectre émis entre 480 et 560 nm. La caméra en épi est une caméra de chez I2M, cette caméra est équipée d'un objectif réglé à l'infini. Quant à la caméra en transmission, il s'agit d'une Hamamatsu (C4742-95) refroidie par effet Peltier, il n'y a pas d'objectif, la focalisation et la mise au point sur le capteur se font à l'aide du déplacement de l'objectif de collection. Entre le filtre passe-bande et le capteur de la caméra, le chemin optique est tubé avec un matériau opaque diminuant le bruit lumineux ambiant.

b. Imagerie en génération de seconde harmonique

La microscopie en seconde harmonique repose sur la capacité d'un matériau à « doubler » la fréquence du signal incident (et donc à diviser par deux la longueur d'onde). La génération de seconde harmonique, GSH (ou Second Harmonic Generation : SHG), est un phénomène non-linéaire, dont le lecteur pourra trouver une explication plus complète dans le chapitre 2.

Dans le contexte de l'assemblage d'un système d'imagerie, la GSH a plusieurs particularités qu'il faut prendre en compte. Tout d'abord le signal est généré de façon colinéaire au signal incident et reprend sa divergence et sa phase. Son intensité est généralement faible et il n'apparaît qu'autour du point focal du faisceau car généralement c'est la seule zone où le flux lumineux est suffisamment important pour déclencher des effets non-linéaires, ceci rend le signal très localisé. Il est aussi très sensible aux vibrations du système car il décroît de façon quadratique avec les variations d'intensités provoquées par le déplacement, lié aux vibrations, du voxel de focalisation.

La source utilisée est un laser pulsé de chez Amplitude Systèmes un t-Pulse 20 dont les caractéristiques se trouvent dans le tableau 6. En sortie du laser, le faisceau traverse une lame à retard et un isolateur de Faraday. Cet ensemble a deux rôles : il sert à la fois à empêcher le retour du faisceau dans le laser et à moduler la puissance des impulsions.

L'assemblage d'une lame à retard et de l'analyseur permet aussi de moduler la puissance du laser. En effet le t-Pulse 20 est dépourvu de système de réglage de la puissance des impulsions. Il nous est nécessaire de modifier celle-ci pour éviter un endommagement des échantillons ou tout simplement pour étudier l'influence de son changement sur les phénomènes étudiés. En tournant la lame à retard, nous modifions la polarisation incidente du faisceau dans l'isolateur. L'isolateur fonctionne sur l'application d'une biréfringence circulaire et changer la polarisation module la quantité d'énergie contenue dans le faisceau qui est ensuite injectée dans le reste du microscope.

Au sein de l'isolateur le faisceau traverse une épaisseur de verre lourd non négligeable. Le verre lourd ayant une dispersion importante dépendant de la longueur d'onde, on observe un élargissement de la durée de l'impulsion : les différentes composantes spectrales de l'impulsion ayant une vitesse dans la silice différente, certaines vont prendre du retard par rapport à d'autres. Il en résulte une impulsion allongée temporellement suivant la loi :

$$D = -\frac{\lambda}{c}\frac{d^2 n(\lambda)}{d\lambda^2} \qquad (6)$$

Avec n l'indice, lambda la longueur d'onde et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans notre cas D, la GVD (group-velocity dispersion), est de +15000 fs^2. Pour compenser cet allongement, deux miroirs GTI (Gires-Tournois Interferometer) sont placés sur le chemin optique permettant d'introduire une dispersion négative de -15000 fs^2 et compenser celle induite par l'isolateur. Une photodiode est aussi placée derrière un des GTI afin de capter une fuite de la réflexion et fournir une référence de fluctuation du laser.

	Constructeur	**Mesuré**
Longueur d'onde	1030 nm	1033 nm
Durée d'impulsion	<200 fs	-
Fréquence d'impulsion	50 Mhz	-
Puissance moyenne	> 1 W	1,1 W
Énergie par impulsion	20 nJ	-

Tableau 6 : Caractéristiques du laser t-Pulse 20

L'étude de l'influence de la polarisation incidente sur la GSH apporte beaucoup d'informations, tant sur la géométrie de l'émetteur que, comme on le verra, sur le sens du champ électrique enterré. Un polariseur est placé juste avant le périscope afin de contrôler la polarisation du faisceau avant qu'il soit focalisé. Le périscope est composé de deux miroirs métalliques servant à apporter le faisceau à hauteur d'injection dans l'objectif.

Le faisceau est ensuite injecté par le même objectif que la source fluorescente et le signal de GSH émis par l'échantillon est filtré par un filtre passe-bas puis passe-bande à 520 nm. Le signal est capté par la caméra Hamamatsu décrite dans la partie précédente. Un analyseur est placé entre les filtres afin d'étudier la polarisation de la GSH émise.

c. Caractérisation du système d'imagerie

Transmission

La mesure de la perte globale du système est définie par la différence entre l'énergie en sortie du laser et la mesure sous l'objectif pour une configuration de la lame à retard avec le maximum sur l'injection. On mesure une perte de 10 %.

Pour les futures mesures, un point de mesure référence est défini, il s'agit du point situé après le polariseur et avant le périscope. Ce point de mesure est le point le plus proche de

l'échantillon pour lequel la mesure est aisée. De plus, étant placé après l'isolateur il rend compte de la modulation de l'énergie incidente. Le rapport de l'énergie sous l'objectif sur l'énergie mesurée au point référent est effectué, il est de 80%.

Valeur point référent	Valeur sous objectif	rapport
100 mW	80 mW	0,8
200 mW	160 mW	0,8
300 mW	240 mW	0,8
400 mW	320 mW	0,8
500 mW	400 mW	0,8

Tableau 7 : Rapport puissance mesurée au point de référence et énergie sur échantillon

La constance de ce ratio nous permet d'estimer la puissance focalisée sur l'échantillon en effectuant une mesure en ce point référent, une mesure bien plus aisée que si on devait l'effectuer sous l'objectif. Sauf si précisé différemment, toutes les puissances sur échantillon citées dans la thèse sont celles obtenues par mesure au point référent et diminué de 20%.

Polarisation

L'influence de la polarisation incidente sur la quantité d'énergie après l'objectif à énergie incidente constante est mesurée. Le protocole consiste à mesurer la puissance au point référence, juste après le polariseur donc, puis sous l'objectif, et ce pour différentes positions du polariseur. Les résultats sont représentés dans la figure 24. Nous voyons que nous avons une légère fluctuation de 5% sur la puissance mesurée sous l'objectif alors que la puissance au point de référence est constante. Cette fluctuation initialement de 20% a été ramenée à 5% par le changement du miroir de rabat final (celui juste au dessus de l'objectif). Cette fluctuation étant par ailleurs comparable à la fluctuation de l'énergie du laser en sortie de la cavité nous jugeons cette valeur acceptable et nous la prendrons en compte dans notre incertitude de mesure.

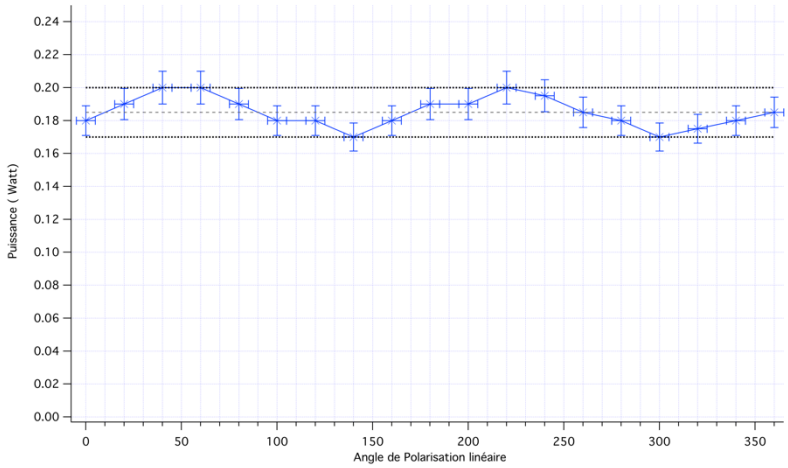


Figure 24 : variation de la puissance mesurée sous l'objectif en fonction de la polarisation incidente. Les barres d'erreurs en puissance correspondent à 5% de variation de la puissance du laser en fonctionnement normal.

Spectrométrie

Le montage peut être éventuellement légèrement modifié pour permettre la collecte du signal par une fibre optique reliée à un spectromètre Jobin-Yvon. La mesure se fait alors en sortie de l'objectif de collection après le filtre passe-bas.

d. Protocole d'imagerie

Le protocole d'imagerie est identique quel que soit le type d'imagerie utilisée. La première étape consiste en une mise au point rapide en utilisant la caméra en épi et la fluorescence afin de localiser et mettre au point les motifs structurés.

La mise au point se fait en déplaçant l'échantillon qui est placé sur le porte-échantillon commandé par ordinateur. Un second réglage plus fin peut être fait en utilisant le contrôleur du cristal piézo-électrique logé dans la monture de l'objectif de focalisation.

Une fois focalisé, le signal (GSH, fluorescence ou les deux) est collecté par l'objectif inférieur et imagé par la caméra. La mise au point sur la caméra en transmission se fait par le déplacement de l'objectif de collection dont le réglage manuel est fait par des vis micrométriques.

Avant chaque image, une mesure de la puissance du faisceau incident est prise au point de référence permettant d'estimer la puissance focalisée dans l'échantillon.

e. Conclusion sur le système d'imagerie

Le principal outil développé dans cette thèse est le microscope corrélatif combinant une imagerie en fluorescence et un microscope par génération seconde harmonique. Il nous permet de produire des images combinant ces deux systèmes d'imagerie sur un même volume imagé avec

une résolution de 15 nm/pixel. Ce système va nous permettre d'étudier les différences de répartition entre la fluorescence et la GSH, un point particulièrement développé au chapitre 6.

Bibliographie du Chapitre

[1] Royon A 2009 *Nonlinear Femtosecond Near Infrared Laser Structuring in Oxide Glasses* - These - (Université de Bordeaux)

[2] Bellec M 2010 *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent* - These - (Université de Bordeaux)

CHAPITRE 4

Génération de seconde harmonique dans les verres FPL

Dans ce chapitre nous présenterons l'un des deux types de modifications que nous pouvons induire dans les verre FPL : la structuration des propriétés non-linéaires. Cette structuration est mise en évidence à travers l'apparition d'un phénomène non-linéaire de génération de seconde harmonique.

Nous commencerons par mettre en évidence la présence du phénomène de génération de seconde harmonique, puis nous montrerons l'influence des paramètres d'écriture laser sur la structuration induite. Enfin nous étudierons les origines de l'apparition d'un tel phénomène à travers une étude en polarisation.

Comme expliqué au chapitre 2, la GSH se présente comme la recombinaison non-linéaire de deux photons incidents par un matériau, dont il résulte l'émission d'un photon combinant l'énergie des deux photons en un seul. De façon plus prosaïque et expérimentale, cela signifie qu'on observe au point focal l'émission d'une lumière dont la longueur d'onde est la moitié celle de la lumière incidente.

Un tel phénomène est présent dans les verres FPL irradiés [1-3]. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'un matériau ne peut générer naturellement de seconde harmonique intense que s'il possède une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux non-nulle (i.e. un matériau non-centrosymétrique), dans le cas des verres qui sont des matériaux amorphes centrosymétrique, cette condition n'est pas possible.

La seconde possibilité est alors que cette susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 soit induite par un phénomène lié à la structuration par le laser du verre FPL. Il existe deux phénomènes induisant une génération de seconde harmonique dans le verre FPL, nous les avons présentés dans le chapitre 2, il s'agit de la GSH intrinsèque et de l'effet EFISHG. La GSH intrinsèque repose sur la présence d'émetteurs assimilables à des dipôles asymétriques alors que l'EFISH

repose sur l'interaction entre un champ électrique intense et la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, elle toujours non nulle.

La première étape consiste à mettre en évidence la présence d'une émission de GSH avant de pouvoir l'attribuer à la présence d'un χ^2 induit par une restructuration du réseau vitreux brisant la centrosymmétrie, ou d'une structuration des propriétés-non-linéaires de second ordre (EFISHG).

4.1 Mise en évidence de la GSH

Un échantillon de verre FPL est placé sur le banc de structuration décrit au chapitre 3. Le faisceau laser est focalisé avec l'objectif 100X NA 0,7. Dans ce cas là le waist (linéaire) du faisceau est estimé à 3 µm. L'irradiance utilisée est de 7 TW/cm^2 pour un nombre d'impulsions de 1000. L'écriture est effectuée à température ambiante, celle du verre est donc estimée être de 20°C. Après irradiation, le verre est imagé à l'aide du système d'imagerie décrit au chapitre 3, l'objectif de focalisation utilisé est un 10x/0,25 et celui de collection un 20x/0,2.

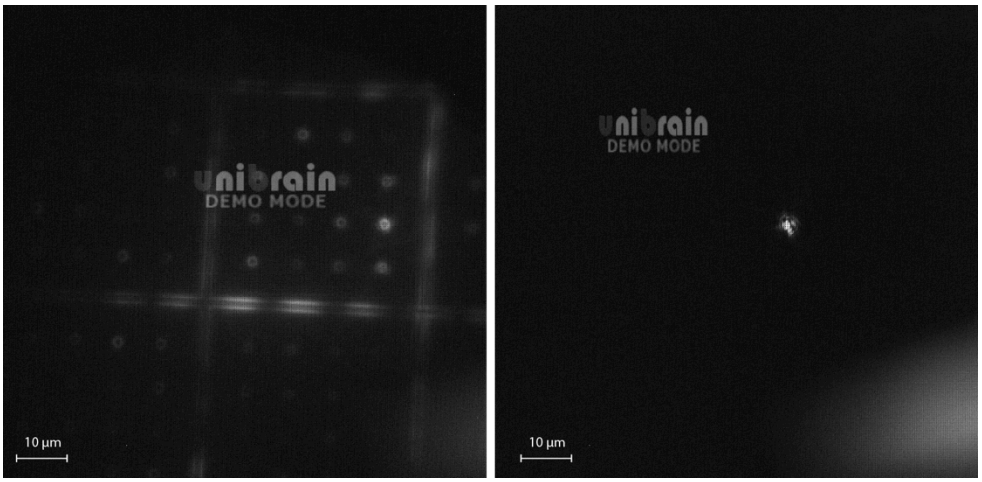


Figure 25 : images de structures induites dans le verre FPL, structuration effectuée avec un objectif 100x NA 0,7 pour 1000 impulsions à 7 TW/cm^2 par irradiation. – à gauche : imagerie en fluorescence, excitation 405nm collection 515 nm, le cadre visible est dû à un marquage permettant de repérer les lieux d'irradiation – à droite : imagerie en GSH d'une structure annulaire laser à 1030 nm collection à 515 nm.

Lors de l'imagerie GSH (figure 25b) nous voyons apparaître un motif similaire à des anneaux concentriques. Le déplacement selon z de l'objectif de collection a pour effet de modifier le signal perçu : les anneaux se recouvrent, puis deviennent flous et disparaissent dans le bruit. Une modification faible en z de la position de l'objectif de focalisation (course d'un cristal piézoélectrique) a pour effet de faire disparaître totalement le signal. Quand il est visible, une modification très faible en z de la focalisation fait varier le signal en intensité mais sa typologie

reste identique. En comparaison, le signal de fluorescence lui reste visible sur l'ensemble de la plage de déplacement de l'objectif.

Une analyse spectrale de l'émission est effectuée (cf figure 26). La collection se fait juste après l'objectif et avant tout filtrage. Deux pics sont visibles, l'un est centré sur 1028 nm et un second pic à 517 nm. Les deux pics sont précis et très intenses, aucun traitement de diminution du bruit n'a été nécessaire. Deux autres pics de plus faibles intensités sont visible vers 550 nm et 610 nm, nous les attribuons à une pollution spectrale du signal par l'éclairage ambiant.

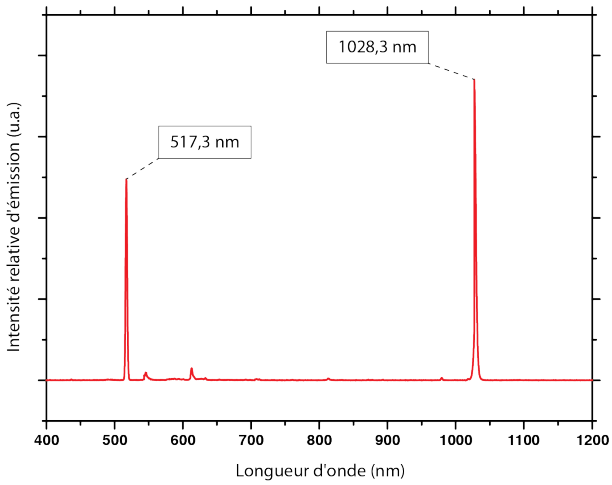


Figure 26 : Spectre du signal capté par l'objectif de collection avant filtrage, en intensité relative d'émission. Abscisses en longueur d'onde, ordonnées en intensité relative d'émission. Deux pics sont visibles le premier à 517,3 nm et le second à 1028,3 nm. Les pics visibles à 550nm, 610nl, 710 nm, 820 nm et 980 nm sont attribués à l'éclairage ambiant.

Ces premières mesures semblent mettre en évidence un signal de seconde harmonique. En effet, nous retrouvons la typologie d'un phénomène non-linéaire par sa forte dépendance en z (sensibilité importante à la modification de focalisation) et nous voyons la génération d'un signal dont la longueur d'onde est la seconde harmonique de celle du laser.

Il faut aussi préciser que ce signal n'est détectable que dans la direction de propagation du laser, des mesures à différents angles ont été tentées sans obtenir de résultat : une simple inclinaison de l'objectif de collection provoque un perte instantanée du signal.

Pour caractériser l'émission de présence de GSH, nous effectuons un « power scan » en faisant varier la puissance du laser incident sur l'échantillon. La modulation de la puissance se fait en modifiant la polarisation du laser avant son entrée dans l'isolateur de Faraday. Le laser est ensuite polarisé linéairement, perpendiculairement à la direction de propagation. La puissance incidente est mesurée au point de référence[7], la puissance de GSH est mesurée derrière un filtre passe bande à 520 nm. L'évolution de la puissance du signal de GSH en fonction de la puissance du laser sur l'échantillon est montrée en figure 27.

[7] Cf chapitre 3

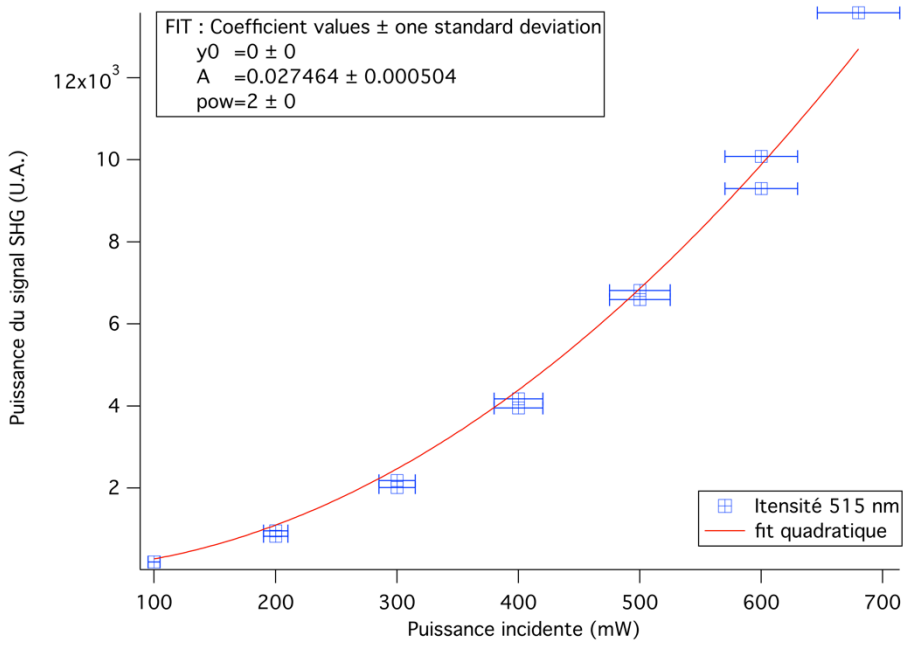


Figure 27 : Évolution de la puissance du signal capté à 515 nm en fonction de la puissance mesurée du laser et courbe d'ajustement quadratique. La courbe d'ajustement est calculée en fixant une ordonnée à l'origine de 0 et une évolution parfaitement quadratique (puissance fixée à 2).

La courbe rouge représente la relation entre l'évolution de I_{GSH} en fonction de I_{laser}. L'évolution de la puissance du signal de GSH en fonction de la puissance incidente du laser suit donc une évolution quadratique. En conséquence nous pouvons assurer : $I_{GSH} \propto I_{laser}^2$ confirmant un phénomène non-linaire d'ordre deux. Nous avons donc prouvé l'existence d'un signal de génération de seconde harmonique dirigé dans une seule direction et induit suite à l'irradiation par laser femtoseconde du verre FPL.

4.2 Influence des paramètres d'écriture sur la GSH

a. Influence de la fluence et de la vitesse d'écriture

On se propose maintenant d'étudier l'effet de différents paramètres d'écriture sur la génération de seconde harmonique. Pour cela nous écrivons une série de motifs identiques dans le verre FPL. Le motif est constitué de 25 lignes horizontales de 100 µm de long et espacées de 4 µm. Ce motif est répété 32 fois : 4 lignes de 8 motifs. Pour chaque motif nous changeons la vitesse d'écriture et la fluence laser. La modulation de la fluence se fait en modifiant les réglages de l'AOM et donc le ratio entre l'harmonique 0 (passante) et 1 (bloquée). La vitesse est celle du déplacement horizontale de la platine x.

Les carrés sont notés de A1 à D8, la lettre indique la fluence : de A : 3,52 J/cm^2 à D : 5,15 J/cm^2 avec un pas d'environ 0,50 J/cm^2. Le chiffre indique la vitesse d'écriture : de 1 : 300 µm/s à 8 : 20 µm/s avec un pas de 40 µm/s. Par exemple, le A8 est inscrit avec 3,52 J/cm^2 et une vitesse de 20 µm/s. L'ensemble est situé 170 µm sous la surface du verre (cf figure 28).

Dans ces motifs le signal laser incident à un taux de répétition fixe, par conséquent en modifiant la vitesse de déplacement, nous modifions le nombre d'impulsions reçues par l'échantillon et donc la dose.

Il est important de noter que la valeur de la fluence indiquée sert à décrire le flux laser et non la dose reçue par le verre. Une même fluence, à différentes vitesses de balayage, aura pour effet une modification de la dose déposée dans le verre. La fluence et la dose reçue ayant dans cette expérience la même unité (J/cm^2), cette distinction est importante.

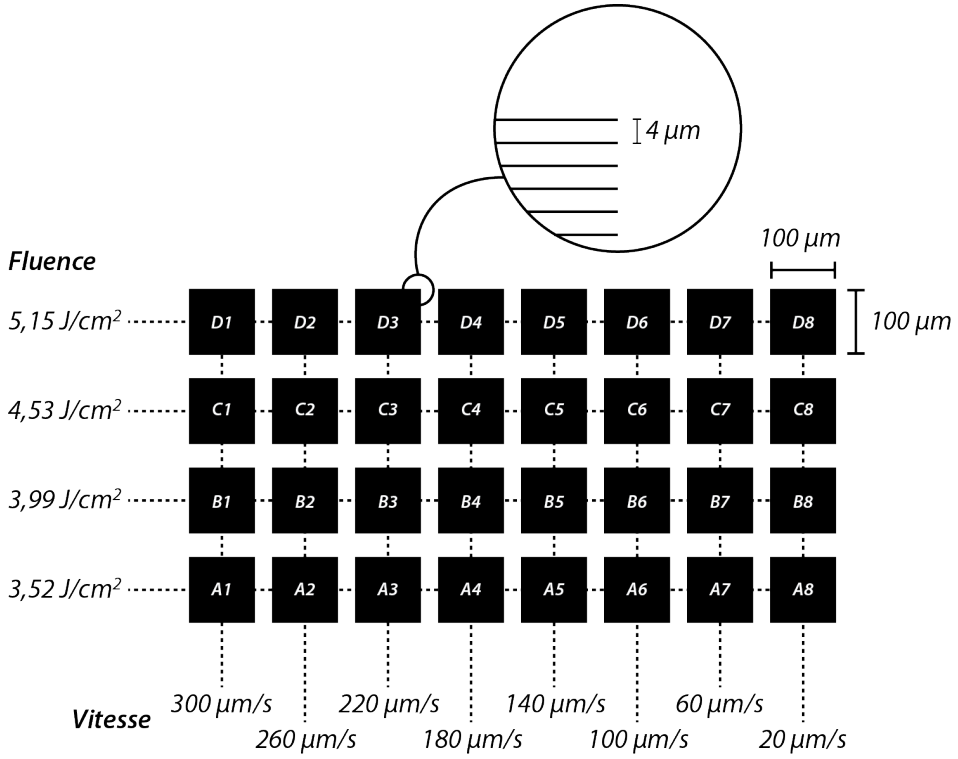


Figure 28 : Série de motifs GSH : 28 carrées composés de 25 lignes espacées de 4 µm formant des carrés de 100 µm par 100 µm. Les carrées sont inscrits avec des fluences allant de 3,52 J/cm^2 à 5,15 J/cm^2 et des vitesses de balayage allant de 300 µm/s à 20 µm/s.

Le verre est ensuite imagé en lumière blanche et en fluorescence sur un microscope CRAIC avec un objectif 10x / 0,25 (cf figure 29). La fonctionnalité de fluorescence est une fonction rajoutée par l'installation en injection d'un laser à 385 nm. L'imagerie en lumière blanche nous révèle un changement de l'indice du verre en deux endroits. Tout d'abord aux coins des motifs mais cela est prévu dans la programmation des motifs : ces points sont ajoutés pour

faciliter le repérage des motifs. La seconde zone est au cœur même des motifs et apparaît pour C4-D4 jusqu'à C8-D8. On remarque aussi des taches brunes dans l'image, il s'agit de poussières ou d'inhomogénéités dans le verre influant la transmission. Enfin nous voyons des explosions dans les motifs A8 à A5, il s'agit d'un motif précédent situé à une autre profondeur dans le verre.

L'imagerie en fluorescence (excitation : 385 nm, collection dans le visible) nous montre que nous sommes à la limite du régime de création/détection de la fluorescente, la ligne A ne commence à être visible que pour le motif A8. Il est important de noter que l'apparente inhomogénéité de la fluorescence est due à la présence importante de speckles dans le spot d'éclairage de la diode à 385 nm.

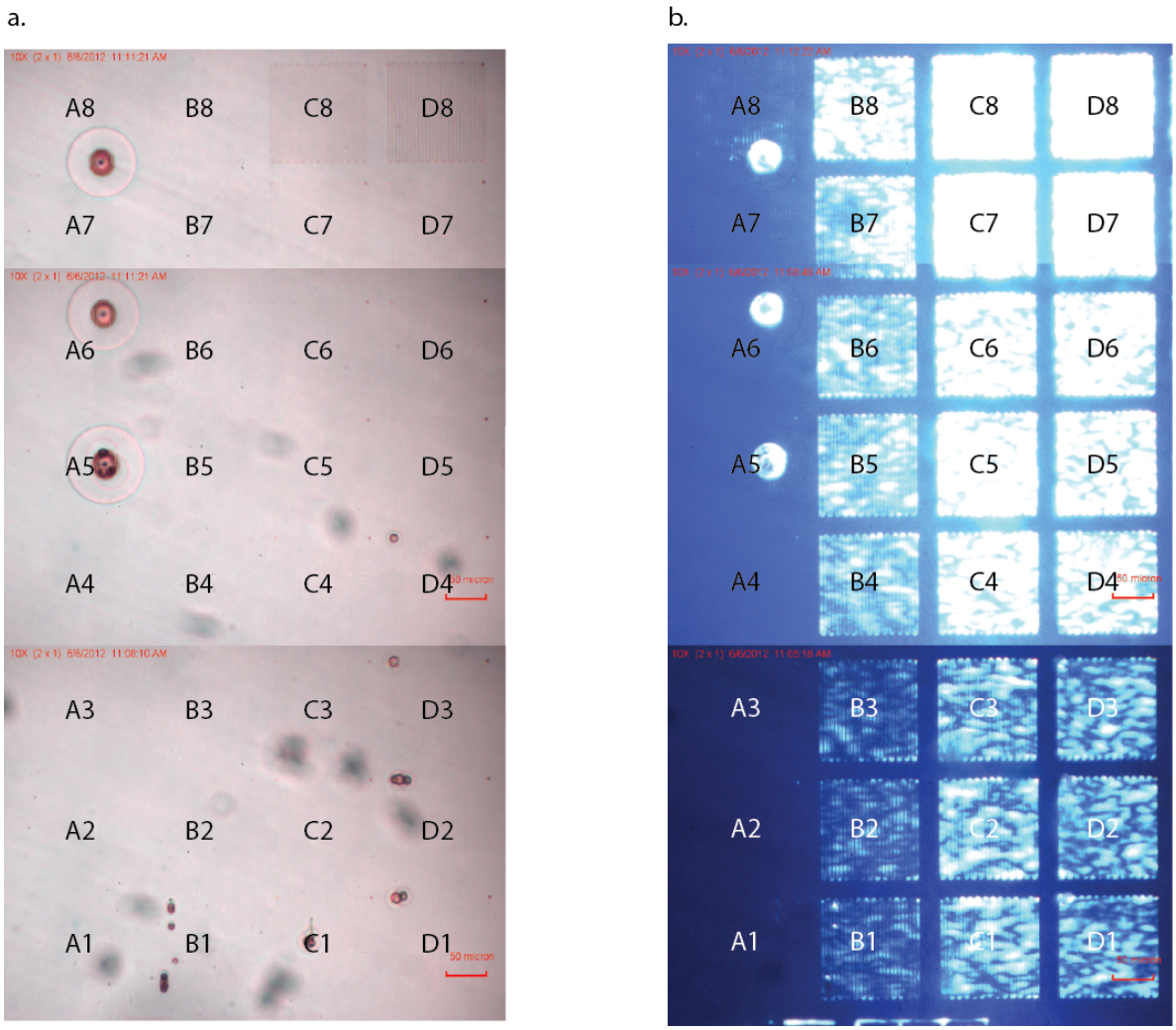


Figure 29 : Images recomposées de la série de motif GSH. Objectif 10x 0,25 sur microscopes CRAIC, a : imagerie en lumière blanche, b : imagerie en fluorescence, excitation 385 nm collection : plage du visible. On remarque aussi des taches brunes dans l'image, il s'agit de poussières ou d'inhomogénéité dans le verre influant la transmission. Enfin nous voyons des explosions dans les motifs A8 à A5, il s'agit d'un motif précédent situé à une autre profondeur dans le verre

La GSH quant à elle, est imagée à l'aide du système d'imagerie décrit au chapitre 3, l'objectif de focalisation utilisé est un 10x/0,25 et celui de collection un 20x/0,2. Le protocole

utilisé est le suivant, pour chaque motif, 3 images de la GSH sont capturées à différents endroits du carré. Chaque image est générée par la moyenne de deux passages (« rolling average » = 2) avec le même temps de pause (75 ms) le même gain. Nous intégrons ensuite la même zone dans chaque image à laquelle nous soustrayons l'intégrale d'une surface équivalente « noire » afin d'enlever le bruit de fond. Enfin, pour chaque carré nous calculons la moyenne de ces trois valeurs et l'écart type par carré (sur 3 valeurs donc). Le protocole est résumé en figure 30. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques dans les figures 31 et 32.

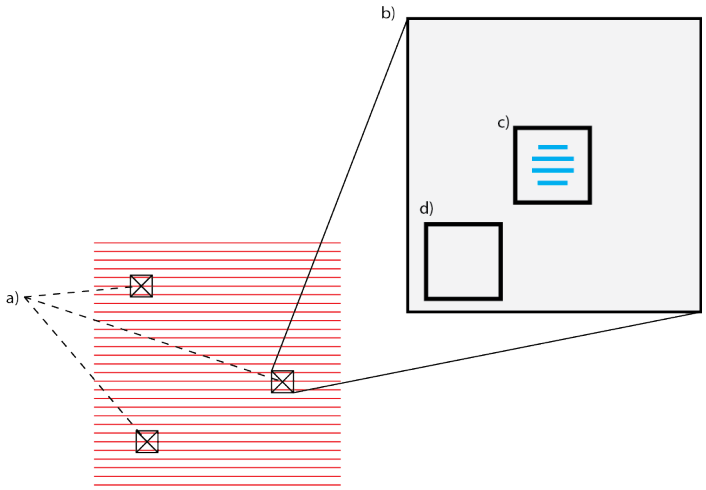


Figure 30 : Protocole pour le calcul de la valeur de GSH. a) Trois images sont captées par la caméra dans les mêmes conditions (deux passages, temps de pause 75ms) dans trois endroits différents du carré, à chaque fois les images centrées sur deux lignes de fluorescence (cf figure 12). b) sur chaque image, une zone de la même taille, centrée sur le signal de GSH, est intégrée. A cette valeur c) est soustraite l'intégration d'une zone de même taille provenant de la même image mais pour une zone sans signal, de façon à soustraire le bruit. Enfin la moyenne et l'écart type des valeurs des trois images a) est calculée.

La figure 31 présente l'intensité du signal GSH en fonction de la vitesse de balayage pour les différentes fluences. Trois des courbes (5,15 J/cm^2, 3,99 J/cm^2 et 3,52 J/cm^2) semblent avoir une tendance décroissante, mais étant donné les écarts-types des deux plus importantes, cette tendance est comprise dans l'incertitude des mesures et ne nous permet pas de décrire une loi de tendance. Cependant, même s'il y a variation, celle-ci est très faible, et avec notre de jeu de données nous pouvons conclure à un effet faible ou inexistant sur l'influence de la vitesse d'écriture sur la GSH (et donc de la dose reçue) dans l'ordre de grandeur atteignable par nos platines.

Le second élément visible sur le graphique est un tassement des intensités de GSH pour les plus hautes fluences. Cet effet est d'autant plus visible que les écarts-types indiquent bien des valeurs équivalentes situées entre 100 000 et 160 000 u.a. La figure 32 renforce cette impression en montrant une claire saturation en intensité du signal GSH pour une fluence supérieure à 4

J/cm^2, ceci alors que la fluorescence montre une croissance continue de motifs à motifs (cf figure 29).

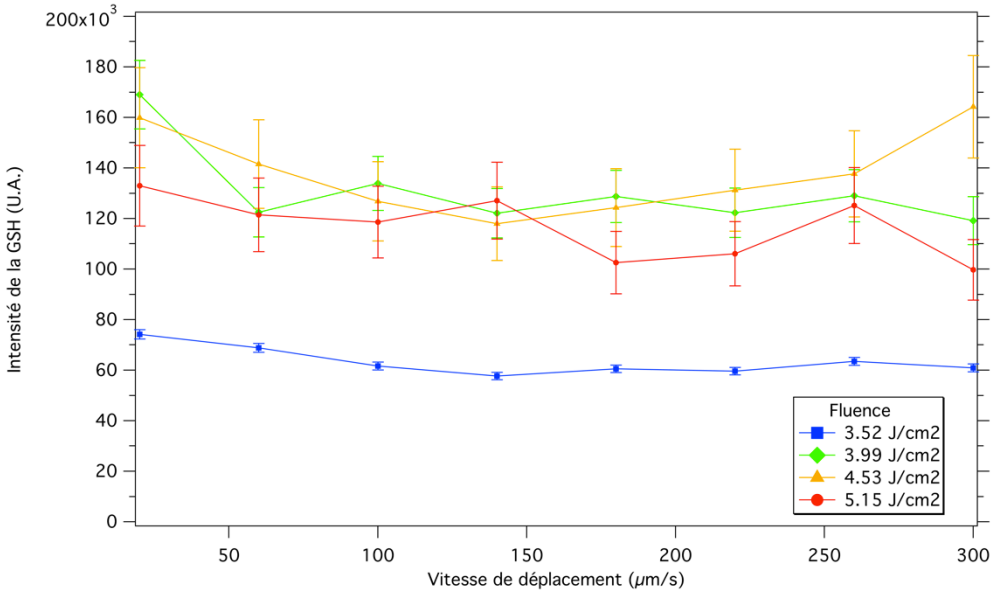


Figure 31 : Intensité de la GSH en fonction de la vitesse de déplacement dans les motifs. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type pour les 3 valeurs de chaque carré. La ligne bleue correspond à une fluence de 3,52 J/cm^2, la verte 3,99 J/cm^2, l'orange 4,53 J/cm^2 et la rouge 5,15 J/cm^2.

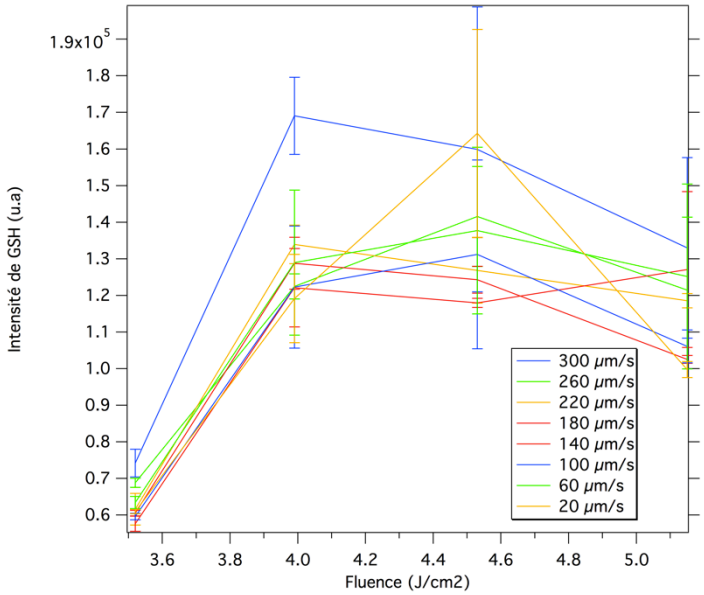


Figure 32 : Intensité de la GSH en fonction de la fluence d'écriture des motifs pour différentes vitesse de déplacement dans les motifs. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type pour les 3 valeurs de chaque carré.

Ces deux évolutions nous indiquent que la GSH est rapidement saturée en fonction du nombre d'impulsions. En effet, même à 300 µm/s, ce qui avec le taux de répétition de 10 MHz du laser correspond à 33 000 impulsions par micron, nous avons déjà consommé toute la dynamique de formation de la GSH. Ce phénomène est visible quelle que soit la fluence d'écriture (cf figure 31). Par conséquent la dynamique du phénomène de création de la GSH se

produit pour un nombre d'impulsions très court et l'intensité de son effet final est liée à la quantité d'énergie par impulsion. Ceci exclut donc tous les effets liés à la température ou les phénomènes chimiques qui demandent une dynamique plus longue.

4.3 Cause de la SHG : Distinction cristallisation et EFISHG

a. Cristallisation

Dans le chapitre 2 nous avons mis en avant les deux phénomènes qui peuvent être la cause de l'apparition de la GSH dans le verre : une cristallisation localisée ou, l'effet EFISHG. Nous avons vu dans la partie précédente, que le signal émis par le verre FPL irradié est localisé (perte en signal quand on se déplace en x ou y) et dirigé selon la direction de propagation du laser (perte du signal si l'on incline l'objectif de collection). Ces paramètres sont compatibles avec un effet EFISHG ou avec l'apparition d'une susceptibilité d'ordre 2 dans un volume délimité, liée à une restructuration du réseau vitreux.

Le verre est un matériau isotrope, or la présence d'un nombre suffisant d'émetteurs orientés dans une même direction, pour produire un signal de GSH cohérent, induit une anisotropie du matériau, en créant une organisation locale au sein du verre.

Dans sa thèse de 2009, M. Bellec a étudié la génération troisième harmonique (GTH) présente dans les verres FPL irradiés. Il montre ainsi que dans les zones irradiées, comme pour le reste du verre, il y a GTH quand le signal incident est polarisé linéairement mais absence de signal quand il est polarisé circulairement.

On observe une GTH avec un signal polarisé circulairement quand il y a des changements de structure au sein du verre, comme une cristallisation locale par exemple. En effet si nous calculons la réponse du matériau pour la GTH nous avons :

$$P^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega)\vec{E}_{sonde}(\omega)\vec{E}_{sonde}(\omega)\vec{E}_{sonde}(\omega) \qquad (1)$$

$$\mathrm{E_{sonde}}(\omega) = E_x + iE_y \qquad (2)$$

Par définition, le $\chi^{(3)}$ est un tenseur de degré 4, comme nous travaillons dans un espace vectoriel à trois dimensions, $\chi^{(3)}$ contient $3^4 = 81$ éléments. Nous pouvons représenter le tenseur sous forme matricielle :

$$\chi^{(3)} = \begin{bmatrix} \chi^{(3)}_{xxxx} & \chi^{(3)}_{xxxy} & \chi^{(3)}_{xxxz} & \chi^{(3)}_{xyxx} & \chi^{(3)}_{xyxy} & \chi^{(3)}_{xyxz} & \chi^{(3)}_{xzxx} & \chi^{(3)}_{xzxy} & \chi^{(3)}_{xzxz} \\ \chi^{(3)}_{xxyx} & \chi^{(3)}_{xxyy} & \chi^{(3)}_{xxyz} & \chi^{(3)}_{xyyx} & \chi^{(3)}_{xyyy} & \chi^{(3)}_{xyyz} & \chi^{(3)}_{xzyx} & \chi^{(3)}_{xzyy} & \chi^{(3)}_{xzyz} \\ \chi^{(3)}_{xxzx} & \chi^{(3)}_{xxzy} & \chi^{(3)}_{xxzz} & \chi^{(3)}_{xyzx} & \chi^{(3)}_{xyzy} & \chi^{(3)}_{xyzz} & \chi^{(3)}_{xzzx} & \chi^{(3)}_{xzzy} & \chi^{(3)}_{xzzz} \\ \chi^{(3)}_{yxxx} & \chi^{(3)}_{yxxy} & \chi^{(3)}_{yxxz} & \chi^{(3)}_{yyxx} & \chi^{(3)}_{yyxy} & \chi^{(3)}_{yyxz} & \chi^{(3)}_{yzxx} & \chi^{(3)}_{yzxy} & \chi^{(3)}_{yzxz} \\ \chi^{(3)}_{yxyx} & \chi^{(3)}_{yxyy} & \chi^{(3)}_{yxyz} & \chi^{(3)}_{yyyx} & \chi^{(3)}_{yyyy} & \chi^{(3)}_{yyyz} & \chi^{(3)}_{yzyx} & \chi^{(3)}_{yzyy} & \chi^{(3)}_{yzyz} \\ \chi^{(3)}_{yxzx} & \chi^{(3)}_{yxzy} & \chi^{(3)}_{yxzz} & \chi^{(3)}_{yyzx} & \chi^{(3)}_{yyzy} & \chi^{(3)}_{yyzz} & \chi^{(3)}_{yzzx} & \chi^{(3)}_{yzzy} & \chi^{(3)}_{yzzz} \\ \chi^{(3)}_{zxxx} & \chi^{(3)}_{zxxy} & \chi^{(3)}_{zxxz} & \chi^{(3)}_{zyxx} & \chi^{(3)}_{zyxy} & \chi^{(3)}_{zyxz} & \chi^{(3)}_{zzxx} & \chi^{(3)}_{zzxy} & \chi^{(3)}_{zzxz} \\ \chi^{(3)}_{zxyx} & \chi^{(3)}_{zxyy} & \chi^{(3)}_{zxyz} & \chi^{(3)}_{zyyx} & \chi^{(3)}_{zyyy} & \chi^{(3)}_{zyyz} & \chi^{(3)}_{zzyx} & \chi^{(3)}_{zzxx} & \chi^{(3)}_{zzyz} \\ \chi^{(3)}_{zxzx} & \chi^{(3)}_{zxzy} & \chi^{(3)}_{zxzz} & \chi^{(3)}_{zyzx} & \chi^{(3)}_{zyzy} & \chi^{(3)}_{zyzz} & \chi^{(3)}_{zzzx} & \chi^{(3)}_{zzzy} & \chi^{(3)}_{zzzz} \end{bmatrix}$$

Figure 33 : forme matricielle du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3.

Si on prend une polarisation incidente circulaire, on obtient donc :

$$P_x^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}_{xxxx}\mathrm{E_x^3} + \chi^{(3)}_{xxyy}\mathrm{E_x}\left(iE_y\right)^2 + \chi^{(3)}_{xyxy}\mathrm{E_x}\left(iE_y\right)^2 + \chi^{(3)}_{xxxy}i\mathrm{E_y}(E_x)^2 + \chi^{(3)}_{xyyx}\mathrm{E_x}\left(iE_y\right)^2 + \chi^{(3)}_{xyyy}\left(\mathrm{iE_y}\right)^3 \quad (3)$$

$$P_y^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}_{yyyy}\left(\mathrm{iE_y}\right)^3 + \chi^{(3)}_{yxyy}\mathrm{E_x}\left(iE_y\right)^2 + \chi^{(3)}_{yxxy}i\mathrm{E_y}(E_x)^2 + \chi^{(3)}_{yxyx}i\mathrm{E_y}(E_x)^2 + \chi^{(3)}_{yxxx}\mathrm{E_x^3} + \chi^{(3)}_{yyxx}i\mathrm{E_y}(E_x)^2 \quad (4)$$

Si on suppose un verre isotrope, parmi les coefficients du tenseur seuls 21 sont non nuls, et parmi ces 21, 3 seuls sont indépendants[4]. Nous pouvons écrire :

$$yyzz = zzyy = zzxx = xxzz = xxyy = yyxx,$$

$$yzyz = zyzy = zxzx = xzxz = xyxy = yxyx,$$

$$yzzy = zyyz = zxxz = xzzx = xyyx = yxxy;$$

De plus en ajoutant la symétrie de Kleinman[5] :

$$xxxx = yyyy = zzzz = xxyy + xyxy + xyyx.$$

et on a une polarisation circulaire donc E_x=E_y soit :

$$P_x^{(3)}(\omega) = \chi_{xxxx}^{(3)}\mathrm{E_x^3} - \chi_{xxyy}^{(3)}\mathrm{E_x}\left(E_y\right)^2 - \chi_{xyxy}^{(3)}\mathrm{E_x}\left(E_y\right)^2 - \chi_{xyyx}^{(3)}\mathrm{E_x}\left(E_y\right)^2 \quad (5)$$

$$P_y^{(3)}(\omega) = -\chi_{yyyy}^{(3)} i\left(\mathrm{E_y}\right)^3 + \chi_{yxxy}^{(3)} i\mathrm{E_y}(E_x)^2 + \chi_{yxyx}^{(3)} i\mathrm{E_y}(E_x)^2 + \chi_{yyxx}^{(3)} i\mathrm{E_y}(E_x)^2 \quad (6)$$

Et donc :

$$P_x^{(3)}(\omega) = (\chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)})\mathrm{E_x^3} - \chi_{xxyy}^{(3)}\mathrm{E_x}(E_x)^2 - \chi_{xyxy}^{(3)}\mathrm{E_x}(E_x)^2 - \chi_{xyyx}^{(3)}\mathrm{E_x}(E_x)^2 = 0 \quad (7)$$

$$P_y^{(3)}(\omega) = -(\chi_{yxxy}^{(3)} + \chi_{yyxx}^{(3)} + \chi_{yxyx}^{(3)}) i\left(\mathrm{E_y}\right)^3 + \chi_{yxxy}^{(3)} i\mathrm{E_y}\left(E_y\right)^2 + \chi_{yxyx}^{(3)} i\mathrm{E_y}\left(E_y\right)^2 + \chi_{yyxx}^{(3)} i\mathrm{E_y}\left(E_y\right)^2 = 0 \quad (8)$$

Nous voyons donc que l'absence de GTH dans les verres FPL irradiés, lorsqu'ils sont éclairés par un laser polarisé circulairement, n'est possible que si le $\chi^{(3)}$ est celui d'un matériau isotrope. Par conséquent il ne peut pas y avoir d'émetteurs organisés dans les zones irradiées, ce qui rend la GSH par rupture de centrosymétrie impossible.

Cette observation nous permet d'éliminer l'hypothèse d'une cristallisation. Il reste cependant à montrer que l'émission de GSH observée est bien compatible avec un effet EFISHG. Pour cela nous allons comparer les caractéristiques théoriques d'une émission de seconde harmonique induite par cet effet, aux mesures expérimentales.

b. Application de la théorie de l'EFISHG au verre FPL

La GSH est un phénomène non-linéaire qui consiste pour un matériau à émettre la seconde harmonique d'un faisceau lumineux le traversant. La source de ce phénomène est à trouver dans la présence d'une susceptibilité non-linaire $\chi^{(2)}$ non nulle. Dans notre cas, le matériau considéré est un verre qui est isotrope centrosymétrique et par conséquent le $\chi^{(2)}$ du FPL est nul. La présence de la GSH ne peut être alors expliquée que par l'effet EFISHG qui se présente comme un mélange à quatre ondes dont l'une d'entre elles est un champ électrique enterré dans le matériau. Si nous considérons ce mélange, nous avons alors :

$$P^{(3)}(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0)E_{sonde}(\omega)E_{sonde}(\omega)E_{DC}(0) \quad (9)$$

L'effet EFISHG met en jeu le $\chi^{(3)}$ de notre matériau nous avons montré que le matériau est un verre isotrope, par conséquent parmi ces coefficients seuls 21 sont non nuls, et parmi ces 21, 3 seuls sont indépendants[4]. Nous pouvons de nouveau écrire :

$$yyzz = zzyy = zzxx = xxzz = xxyy = yyxx,$$

$$yzyz = zyzy = zxzx = xzxz = xyxy = yxyx,$$

$$yzzy = zyyz = zxxz = xzzx = xyyx = yxxy;$$

De plus en ajoutant la symétrie de Kleinman[5] :

$$xxxx = yyyy = zzzz = xxyy + xyxy + xyyx.$$

Ce qui nous donne :

$$\chi^{(3)} = \begin{bmatrix} \chi^{(3)}_{xxxx} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{xyxy} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{xzxz} \\ 0 & \chi^{(3)}_{xxyy} & 0 & \chi^{(3)}_{xyyx} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi^{(3)}_{xxzz} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{xzzx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi^{(3)}_{yxxy} & 0 & \chi^{(3)}_{yyxx} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi^{(3)}_{yxyx} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{yyyy} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{yzyz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{yyzz} & 0 & \chi^{(3)}_{yzzy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi^{(3)}_{zxxz} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{zzxx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{zyyz} & 0 & \chi^{(3)}_{zzxx} & 0 \\ \chi^{(3)}_{zxzx} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{zyzy} & 0 & 0 & 0 & \chi^{(3)}_{zzzz} \end{bmatrix}$$

Figure 34 : forme matricielle du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 pour un verre isotrope.

Dans nos expériences le champ incident du laser est toujours polarisé linéairement[8], si nous prenons comme référentiel la direction de polarisation de celui-ci nous pouvons écrire dans ce référentiel les composantes sur x, y et z du champ incident $\vec{E}_{sonde}$ et du champ enterré $\vec{E}_{DC}$.

[8] Dans notre cas l'ouverture numérique de l'objectif éclairant est suffisamment faible (0,25) pour négliger la partie longitudinale de la polarisation, cf chapitre 3.

Nous supposons ici un champs enterré unique dirigé dans une seule direction et dont le vecteur fait un angle θ avec la direction angulaire de $\vec{E}_{sonde}$. On a :

$$\overrightarrow{E_{sonde}} = \begin{pmatrix} E_{sonde} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \overrightarrow{E_{DC}} = \begin{pmatrix} E_{dc}\cos(\theta) \\ E_{dc}\sin(\theta) \\ E_{dc(z)} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Par conséquent dans l'équation (9) qui devrait avoir 21 éléments décrivant les différentes combinaisons de x, y et z pour les quatre ondes, tous les éléments contenant z pour les ondes incidentes et ceux contenant la composante y de $\vec{E}_{sonde}$ sont nuls car les composantes des ondes incidentes sont nulles.

La somme se réduit donc à :

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}_{xxxx} E^2_{sonde} E_{DC} \cos(\theta)\vec{x} + \epsilon_0 \chi^{(3)}_{yxxy} E^2_{sonde} E_{DC} \sin(\theta)\,\vec{y} \quad (11)$$

Il est important de préciser que notre référentiel tourne avec la polarisation incidente.

4.4 Étude en polarisation de la GSH

Dans cette partie nous nous proposons d'étudier l'influence de la polarisation incidente du faisceau sonde sur la mesure de la génération de seconde harmonique. Cette étude devrait nous permettre de mieux connaître la symétrie des éléments déclenchant la réponse en GSH.

Lors d'une irradiation simple, c'est à dire lorsqu'un nombre défini d'impulsions est focalisé dans le verre FPL, le motif de GSH obtenu est celui d'une série d'anneaux concentriques, d'un nombre minimum de deux, centrés sur le point de focalisation. Cette structure a d'abord été mise en évidence par J. Choi et M. Bellec bien que le manque de résolution de l'imagerie lors de ces études ne permettait pas de distinguer les anneaux.

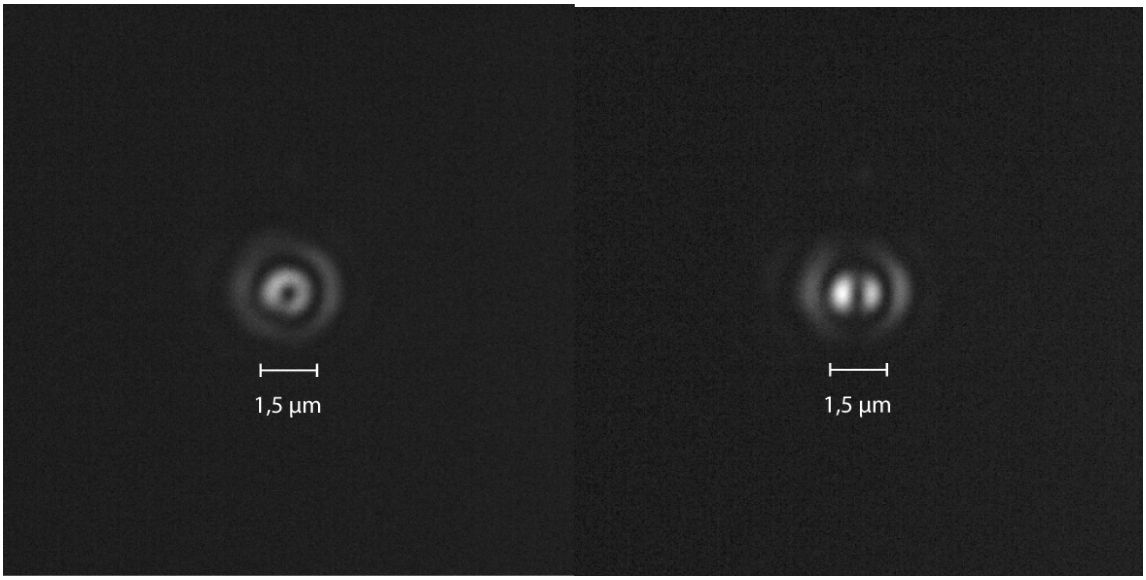


Figure 35 : Image d'un lieu d'irradiation ponctuel en microscopie de seconde harmonique – sonde à 1030 nm et collecte entre 475nm et 555 nm à gauche avec un signal sonde non polarisé et droite polarisé horizontalement. On remarque le phénomène de double ligne bien observable dans l'image de gauche et la sensibilité à l'orientation de la polarisation du signal incident dans l'image de droite.

Cette structure présente plusieurs difficultés de compréhension, sa petite taille et son absence d'orientation claire rend difficile l'interprétation des résultats. C'est pourquoi nous nous sommes ensuite concentrés sur un second type de motif constitué de ligne.

Ce motif est produit par le déplacement de l'échantillon sous le faisceau laser alors que celui-ci irradie le verre FPL ; il en résulte un motif linéaire de plusieurs centaines de microns de long. Cette nouvelle géométrie est visible en fluorescence et en GSH[9] (cf figure 36). Comme sur les structures circulaires, nous voyons l'apparition de « double lignes » là ou en fluorescence n'en apparaît qu'une. Les inscriptions sont réalisées dans un régime où il n'y a pas de changement d'indice de réfraction visible (régime D4, cf figure 28).

[9] Les relations entre la fluorescence et la GSH sont plus approfondies au chapitre 6

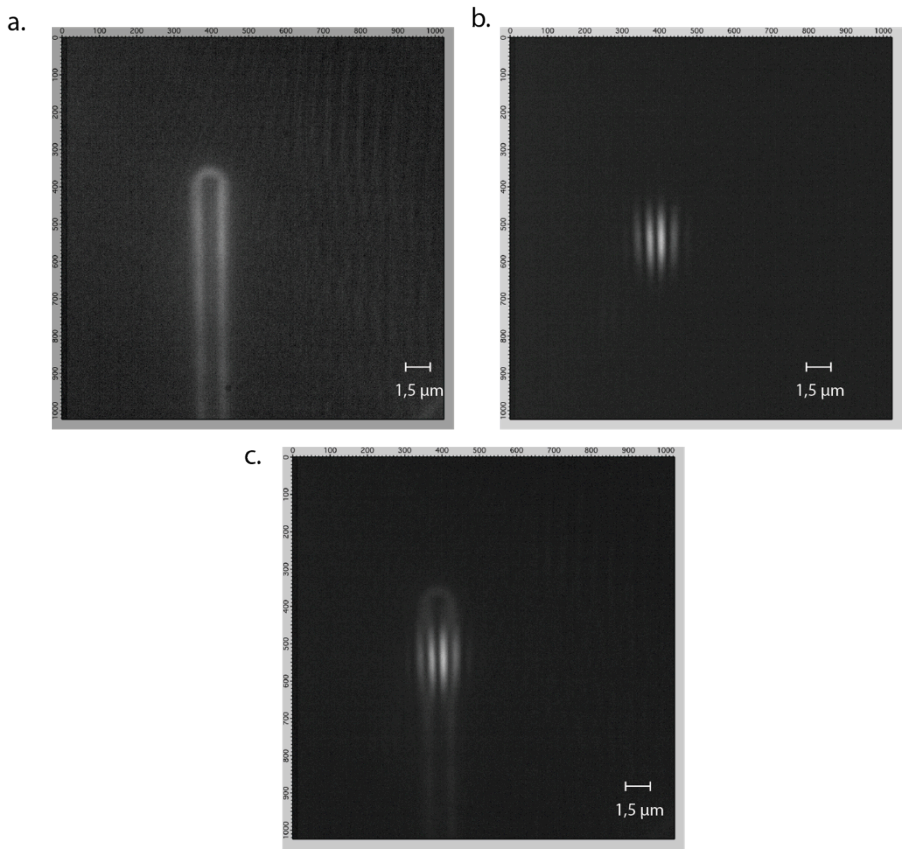


Figure 36 : Imagerie d'une structure en ligne - a. en fluorescence - b. En imagerie GSH - c. en fluorescence et imagerie GSH. Objectif de collection 100X – 0,5 NA

On se propose alors d'étudier l'évolution de la quantité de GSH en fonction de la polarisation du faisceau sonde. Pour ce faire, nous inscrivons une ligne de 100 µm dans un régime qui induit de la fluorescence mais pas de changement d'indice de réfraction détectable. Les images obtenues sont celles de la figure 36. Nous inscrivons ensuite une seconde ligne dans les mêmes conditions d'irradiation mais dans une direction perpendiculaire à la première. La polarisation du faisceau de structuration n'est pas prise en compte car M. Bellec dans sa thèse de 2009 a montré que celle-ci n'a aucune influence sur la géométrie des motifs inscrits ainsi que sur leurs réponses de fluorescence et de GSH.

La mesure est effectuée sur le banc d'imagerie GSH/FLUO. Elle consiste, tout d'abord, à se placer à la position pour laquelle est détectée la GSH la plus intense. L'objectif de focalisation est un 10x/0,25, celui de collection un 100x/0,5. Le laser incident à 1030 nm est ensuite polarisé linéairement perpendiculairement à la direction de propagation par une lame demi-onde. Une modification de l'angle de la lame demi-onde induit une rotation de la polarisation du double de sa valeur. La lame est tournée par pas de 5° ce qui induit des pas de polarisation incidente de 10°. En partant d'une position angulaire arbitraire, la lame est tournée de 90° réels soit une variation de 180° de la polarisation incidente. Le signal généré est directement capté sans autre filtrage que spectral (passe-bande à 520 nm). Les résultats sont représentés dans la figure 37. Pour les deux

lignes la position initiale est la même. Nous nous intéressons à l'évolution du signal avec la rotation de la polarisation.

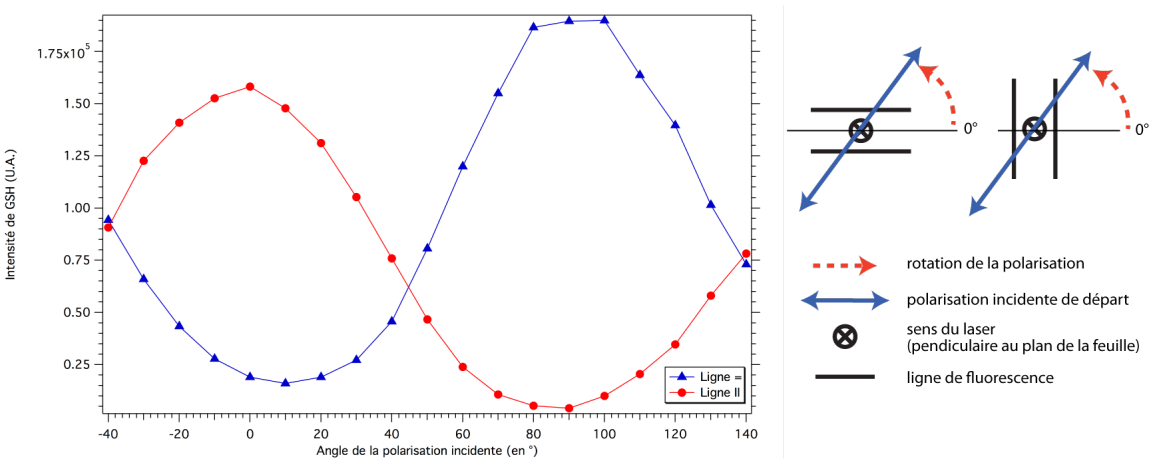


Figure 37 : Intensité de GSH en fonction de la polarisation linéaire incidente pour deux lignes.

Sur la figure 37 apparaîssent deux évolutions sinusoïdales en opposition de phase. Un maximum pour la ligne || est atteint pour une polarisation de 0° ce qui correspond environ au minimum de la ligne = à 5°. L'inverse se trouve à 90° avec un maximum pour la ligne = et un minimum pour ||. On observe ainsi un écart de 90° entre les positions minimales et maximales d'intensité.

Le phénomène d'EFISHG repose sur la présence au sein du matériau d'un champ E_{DC} intense qui permet la création d'un signal de GSH dont la polarisation non-linéaire correspondante est :

$$P^{EFISHG}(2\omega) = \chi^{(3)} E_{sonde}(\omega) E_{sonde}(\omega) E_{DC} \qquad (12)$$

Où $\chi^{(3)}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre trois, E_{DC} est le champ enterré dans le matériau et E_{sonde} le champ du laser sonde. Le champ E_{DC} est constant, le champ E_{sonde} est lui constant en intensité, mais possède une polarisation linéaire que l'on fait tourner. L'intensité de l'onde de seconde harmonique détectée va donc dépendre directement du champ électrique interne d'après l'équation :

$$I(2\omega) \propto \left|\chi^{(3)}_{xxxx}(2\omega,\omega,\omega,0) E_{DC} cos\theta\right|^2 {I_{sonde}}^2(\omega) + \left|\chi^{(3)}_{yxxy}(2\omega,\omega,\omega,0) E_{DC} sin\theta\right|^2 {I_{sonde}}^2(\omega) \qquad (13)$$

Soit :

$$I(2\omega) \propto (9.|cos\theta|^2 + |sin\theta|^2) {I_{sonde}}^2(\omega) \qquad (14)$$

Où θ est l'angle entre la polarisation du laser et le champ électrique interne. Le signal de seconde harmonique généré aura le même sens de propagation que l'onde fondamentale utilisée.

Cette relation est vraie quelle que soit la direction de E_{DC} ce qui donnerait en présence de plusieurs E_{DC} avec différentes directions :

$$I(2\omega) \propto (9.|cos\theta|^2 + |sin\theta|^2){I_{sonde}}^2(\omega) + (9.|cos\theta_2|^2 + |sin\theta_2|^2){I_{sonde}}^2(\omega) + \cdots \quad (15)$$

Avec θ_2 l'angle entre la polarisation du laser la direction d'un champ E_{DC2}.

La même expérience est renouvelée, cette fois-ci, la variation de l'intensité du laser est prise en compte et l'intensité est normalisée afin d'être comparée à une courbe théorique, le résultat est présenté en figure 38.

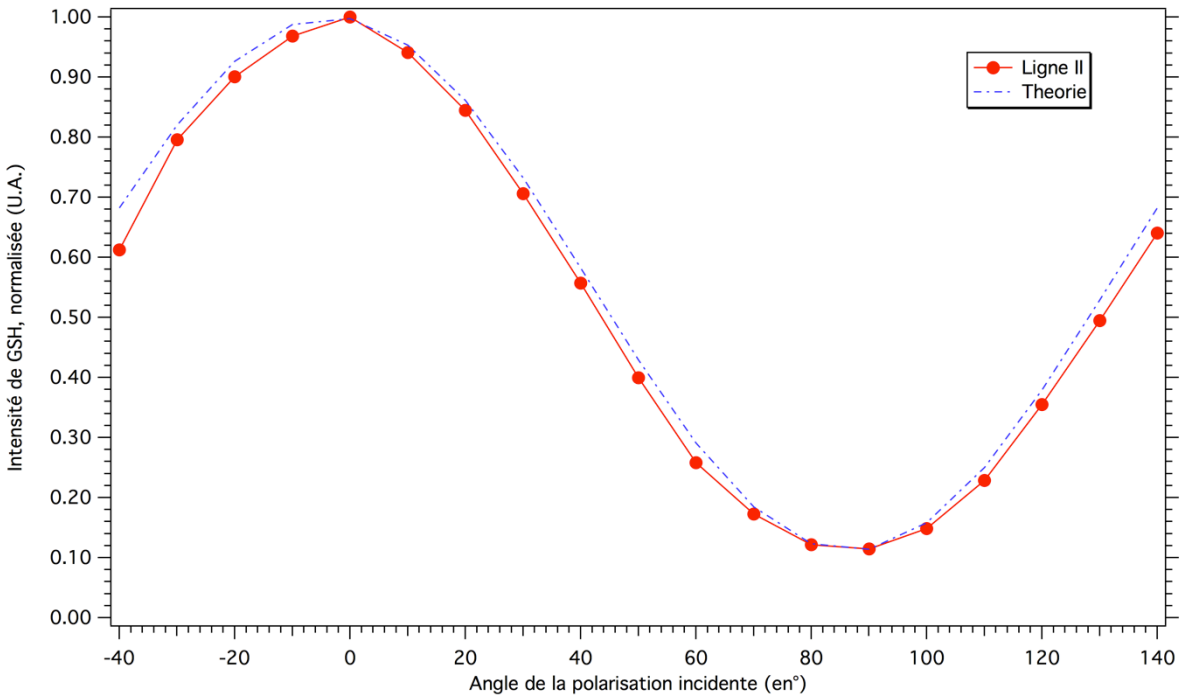


Figure 38 : Intensité normalisée de la GSH corrigée pour la fluctuation du laser, en fonction de la polarisation linéaire incidente pour une ligne et courbe théorique : $I(\theta) = 9\,cos(\theta)^2 + sin(\theta)^2$

La figure 38 nous montre deux éléments importants. D'une part le minimum et le maximum de la courbe ont un ratio de 1 à 10 correspondant au ratio de la symétrie de Kleinmann $\chi^{(3)}_{xxxx} : \chi^{(3)}_{yxxy} = 3:1$. **Ce ratio prouve que nous avons bien un phénomène lié à un**

$\chi^{(3)}$ et donc une GSH liée à un effet EFISHG. Ce nouveau résultat est cohérent avec l'historique des mesures passées.

D'autre part, la courbe suit une évolution simple en $9\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2$. Prouvant donc qu'il n'existe qu'une seule orientation pour E_{DC} en x-y. Cette évolution nous permet d'affirmer que dans le verre FPL tous les champs enterrés sont colinéaires à de faibles variations près.

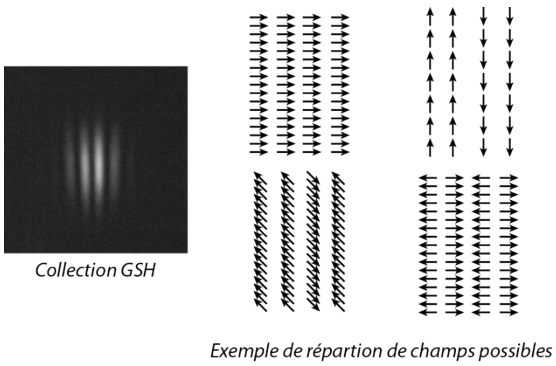


Figure 39 : exemple de répartition de champs possibles avec une colinéarité des champs enterrés

On se propose ensuite de déterminer la direction de ces champs. Pour cela un second polariseur linéaire (appelée ici analyseur) est placé devant la caméra de collection après le filtrage spectral du signal collecté. Cet analyseur est placé selon deux positions : verticale ou horizontale, situées par rapport à la direction des lignes en fluorescence. Par la suite les mesures d'angle de polarisation seront exprimées dans le référentiel suivant : horizontal = 0° vertical = 90° : si le polariseur et l'analyseur sont indiqués comme orientés à 0° cela veut dire que la polarisation est parallèle aux lignes horizontales.

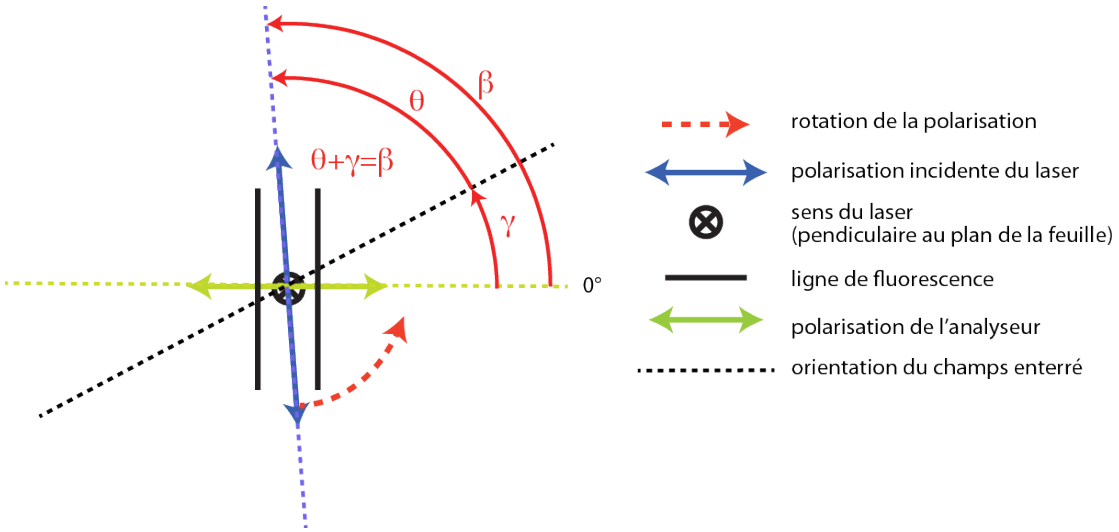


Figure 40 : schéma explicatif des différents angles utilisés. L'orientation du champ enterré représenté ici est arbitraire.

La mesure consiste à collecter la GSH selon la polarisation 0° en faisant varier la polarisation incidente linéaire. L'intensité collectée sera donc :

$$I(2\omega) \propto (9.|cos\theta|^2|cos\beta|^2 + |sin\theta|^2|sin\beta|^2){I_{sonde}}^2(\omega) \qquad (16)$$

Avec θ l'angle que fait la polarisation incidente avec le champ E_{DC} et β l'angle que fait la polarisation incidente avec l'analyseur. En exprimant l'écart entre l'analyseur est le champ E_{DC} comme γ on peut écrire :

$$I(2\omega) \propto (9.|cos\theta|^2|\cos(\theta+\gamma)|^2 + |sin\theta|^2|\sin(\theta+\gamma)|^2){I_{sonde}}^2(\omega) \qquad (17)$$

Les résultats sont présentés dans la figure 41.

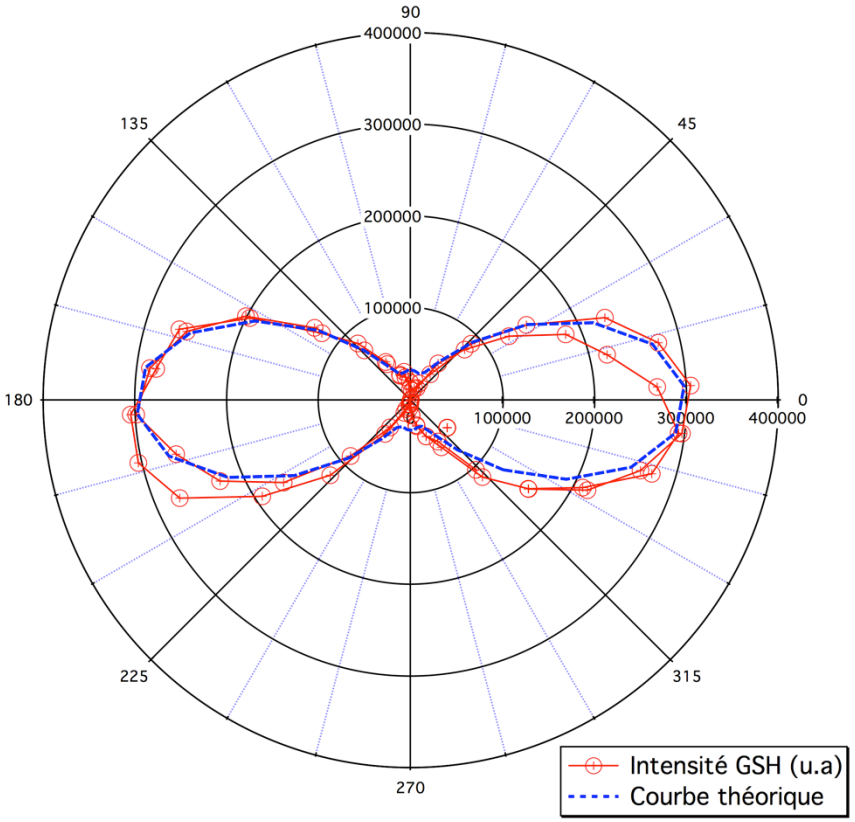


Figure 41 : Intensité de la GSH en fonction de la polarisation linéaire incidente selon l'axe horizontal. Courbe théorique suivant $I(\theta) = (9.|cos\theta|^4 + |sin\theta|^4){I_{sonde}}^2(\omega)$

On voit dans la figure 41 que l'intensité de la GSH suit une évolution en $I(\theta) = (9.|cos\theta|^4 + |sin\theta|^4){I_{sonde}}^2(\omega)$ en fonction de l'angle de polarisation incident. Ceci n'est possible que si $\gamma = 0$, c'est à dire qu'il n'y a pas d'écart entre la position angulaire de l'analyseur et

la position angulaire du champ enterré. On peut donc affirmer que E_{DC} est orienté de façon perpendiculaire aux lignes fluorescentes.

Avec les informations précédentes, nous pouvons établir les quatre possibilités de champs enterrés compatibles avec nos mesures (cf figure 42) en se basant sur la condition de colinéarité, une orientation égale à 0°, une intensité des champs plus importante au centre (cf figure 36 et 39) et une condition de symétrie définie d'après les résultats dans la littérature [3].

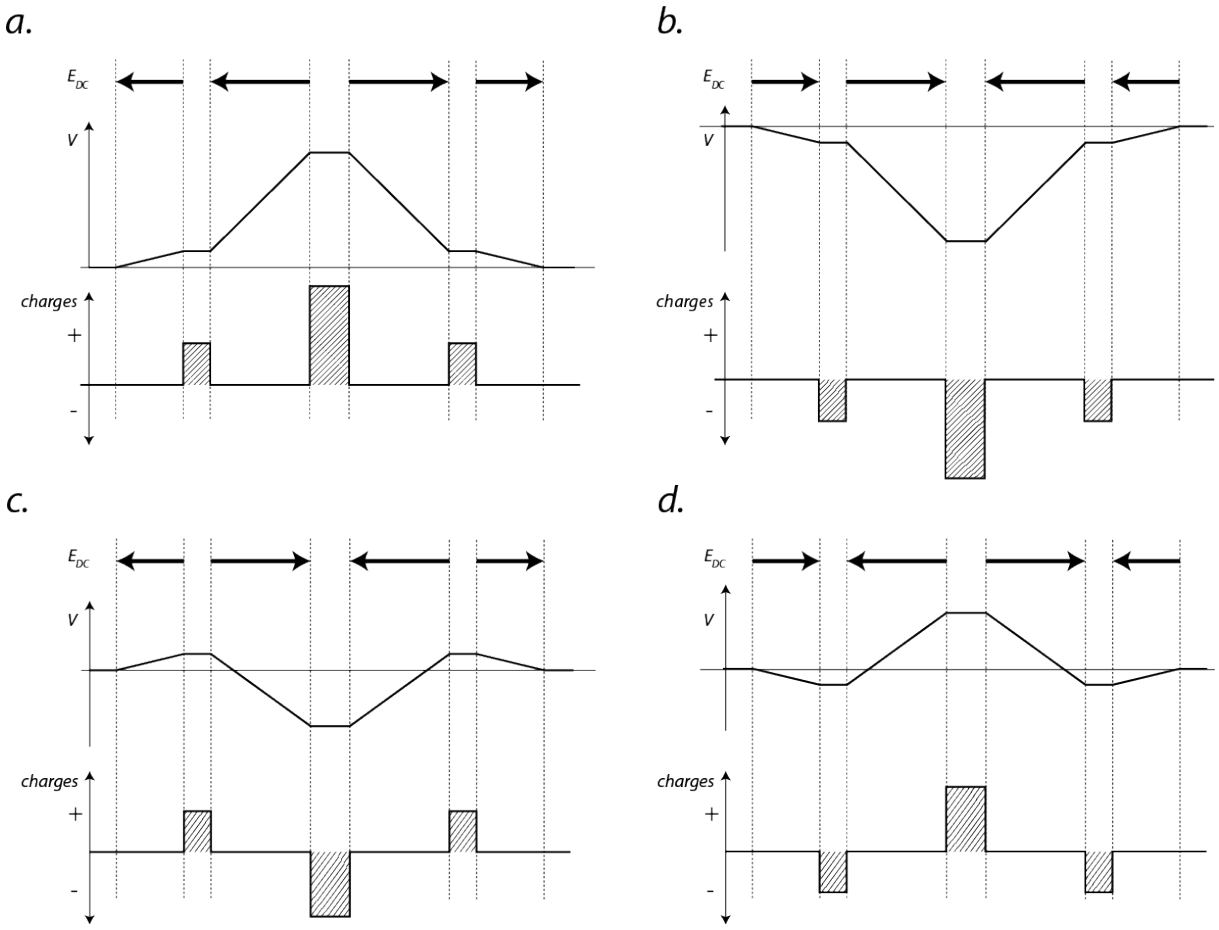


Figure 42 : Les quatre possibilités de champs enterrés avec leur profil de potentiel électrique et la répartition des charges correspondantes.

La figure 42 décrit les quatre possibilités de champs enterrés au sein du verre pour un motif de GSH. Pour chacune de ces possibilités on trace une estimation de principe du potentiel électrique associée d'après la loi $E_{DC} = -\overrightarrow{grad}\, V$. Pour chaque potentiel nous traçons une topologie simplifiée de répartition des charges.

Parmi ces quatre possibilités, compatibles avec nos résultats et la littérature ; seules les possibilités c et d sont concevables car le matériau doit rester globalement neutre après irradiation laser. En effet, il n'y peut pas y avoir de création de charge par irradiation laser, seul un

déplacement de charges est possible. Les distributions a et b, rendant le verre chargé, respectivement positivement et négativement, ne sont donc pas possibles.

De plus, nous avons montré que la GSH apparaissait dès les premiers milliers d'impulsions à faible fluence ; d'après notre chapitre 2, ce nombre d'impulsions à cette fluence n'est pas suffisant pour induire un gradient thermique qui influerait sur la diffusion d'espèces. La seule diffusion compatible avec ce nombre d'impulsions est celle des électrons du centre vers l'extérieur dans le cadre d'un modèle à deux températures.

Un modèle à deux températures est un modèle dans lequel, lors d'une irradiation femtoseconde, on considère que pendant un temps court, les électrons libérés par l'impulsion possèdent une température différente de celle du verre dont ils proviennent. Pendant quelques instants, il y une forte diffusion d'électrons chauds sur une matrice froide, avant que ceux-ci ne se recombinent et transmettent leur chaleur au verre. La forte énergie instantanée du régime femtoseconde, combinée à la faible masse des électrons, fait que les électrons sont portés à très hautes températures instantanément. Ceci pourrait expliquer une migration des charges sur les bords du faisceau alors même que la température globale du verre n'est pas encore suffisante pour des phénomènes de diffusion thermique d'éléments plus importants (les cations notamment).

Par conséquent notre hypothèse est que le mouvement de charges provoquant le champ responsable de la GSH est dû à la diffusion des électrons du centre vers la bordure de la zone irradiée. Une fois dans la bordure, les électrons sont piégés par des Ag+ formant Ag^0. Ceci induit un déficit de charge négative au centre et un excédent de charge négative sur les bords, ceci indiquerait que la distribution de charge enterrée dans le verre la plus probable est du type d.

4.5 Modélisation de la GSH

a. Effet de la profondeur de champ sur la GSH

Dans la partie précédente nous avons montré que la GSH provient d'un champ électrique orienté enterré dans le verre. Nous avons pu alors définir la topologie de la distribution de charge dans le verre. Le but de cette partie est de dimensionner cette distribution de charges afin qu'elle soit compatible avec nos résultats précédents. Pour cela nous établissons un modèle qui, à partir d'un champ électrique nous donne l'intensité de la polarisation non-linéaire du deuxième ordre de la zone structurée. Le principe est alors de modifier la distribution possible du champ électrique jusqu'à ce que l'intensité du signal de seconde harmonique obtenu par le modèle coïncide avec les images expérimentales.

Jusqu'à maintenant les images que nous avons montrées ont toutes été prises selon le protocole expliqué au chapitre 3, dans lequel nous plaçons l'échantillon à la hauteur z telle que l'intensité globale de GSH soit la plus importante possible. Le fait est que, si nous plaçons l'échantillon quelques microns au dessus, ou quelques microns au dessous de cette position, nous obtenons tout de même un signal de GSH. Ce signal est beaucoup plus faible et s'éteint rapidement à mesure que nous nous éloignons de cette position. Ceci est dû au fait que l'interaction du laser avec les structures est limitée à la zone focale du laser et la taille de la structure induite.

Cette diminution de l'intensité du signal de seconde harmonique s'accompagne d'une modification de la répartition de l'intensité. La figure 43 montre un exemple de répartition d'intensité de GSH pour une structure dans le cas d'un décalage de 8 microns en z par rapport à la position d'intensité maximale de GSH.

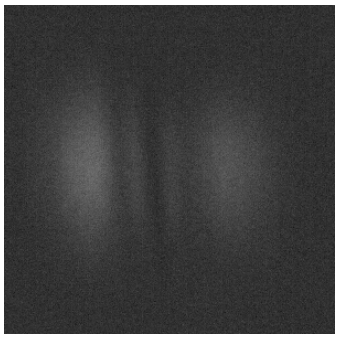


Figure 43 : Image en GSH d'une structure pour un décalage de +8 microns en z

Cet effet, qui s'apparente à de la diffraction, est lié au fait que le système d'imagerie est monté de façon à ce que l'objectif de collecte image toujours le même plan de l'espace, celui où on obtient la plus grande quantité de GSH, quelle que soit la position de l'échantillon en z par la suite. La figure 44 représente cet effet.

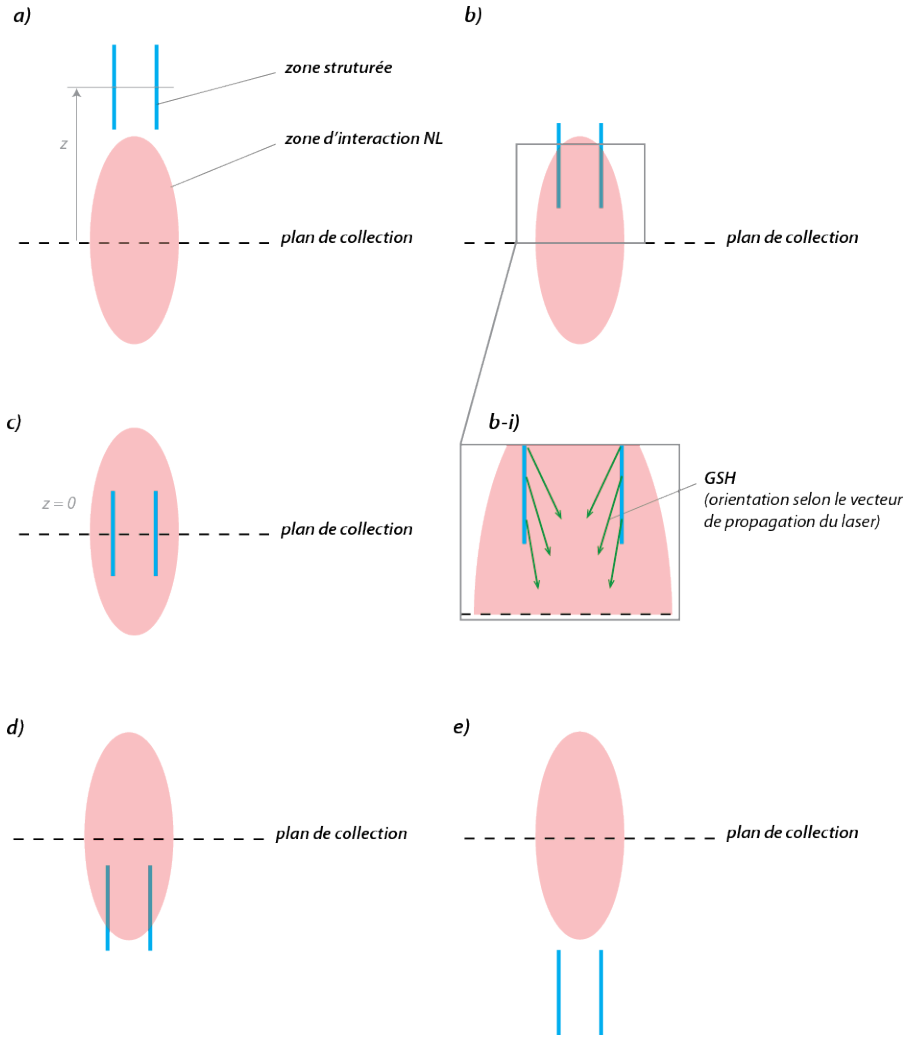


Figure 44 : Schéma d'interaction entre la zone structurée et le zone d'interaction non-linéaire pour un déplacement de l'échantillon en z. La zone d'interaction non-linéaire est définie par l'objectif de focalisation, le plan de collection est quant à lui défini par la position de l'objectif de collection. La coïncidence de ces deux éléments est assurée par le réglage en fluorescence du système (cf protocole, chapitre 3). Les images a) à e) représentent les différents types de positions occupés par la zone structurée en rapport aux éléments responsables de l'imagerie en seconde harmonique.

Dans cette figure nous représentons le déplacement de l'échantillon selon z, dans l'image a) la zone structurée est à l'extérieur de la zone d'interaction non-linéaire, il n'y a donc pas de génération de seconde harmonique. Dans l'image b) la zone structurée entre dans la zone d'interaction, il y a donc mélange à quatre ondes entre le champ enterré et le champ laser, il en résulte une émission de seconde harmonique, cette émission est cohérente car produite par effet EFISHG, la direction de cette émission est celle du vecteur de propagation du signal incident. En b-i) nous représentons cette orientation en exagérant les angles, dans la réalité ils sont moins importants et dépendent de la focalisation.

La GSH est la plus importante en d) car la zone structurée est alors centrée sur le point focal du laser qui est l'endroit où la fluence du laser est la plus importante. Puis en e) et f) la puissance du signal de seconde harmonique diminue de façon symétrique à a) et b).

Les structures de diffractions telles que celle de la figure 43 sont dues au fait que la GSH reprend la direction mais aussi la phase du laser incident, il y a donc un déphasage entre la GSH émise en différents points de l'espace. C'est sur ce principe que nous allons pouvoir modéliser le signal de GSH.

b. Modélisation du signal de GSH

La modélisation du signal de GSH consiste à calculer l'image obtenue sur le capteur en fonction de la distribution du champ enterré et de la position en z de la structure par rapport à une position référence z=0 où le plan focal de l'objectif est confondu avec le centre de la structure (cf figure 44-c). C'est à dire que les objectifs de collection et de focalisation sont immobiles est c'est l'échantillon qui se déplace en z. Nous partons de plusieurs hypothèses qui définissent les limites de validité du modèle :

Image formée. Dans notre montage expérimental un objectif de collection capte la GSH émise et forme une image à l'infini sur notre capteur. Nous considérons alors que l'image obtenue est la fidèle représentation d'un écran qui serait au plan focal de l'objectif de collection[10] (moyennant le grossissement de 100x). Notre modèle consiste donc à calculer le profil d'intensité projeté sur cet écran.

Chaque point de l'image est formé par la somme des contributions provenant de tous les points de l'espace émettant du signal de seconde harmonique. La combinaison de ces intensités en interférences destructives ou constructives provient de leurs déphasages liés au chemin optique entre le point émetteur et le point sur le capteur.

Signal laser. Nous supposons que les propriétés du signal laser sont celles énoncées par nos précédentes mesures et que sa forme provient directement des caractéristiques de l'objectif de focalisation. Le signal laser est polarisé linéairement dans une direction perpendiculaire à sa propagation et forme un angle de 90° avec les lignes de la structure.

Structure. Nous supposons que la structure générant la seconde harmonique est constituée d'un champ électrique dont nous définissons la topologie selon x et y. Cette topologie 2D est constante en z dans la structure.

Génération de seconde harmonique. L'intensité de la génération de seconde harmonique est supposée proportionnelle aux carrés du champ enterré et de l'intensité du laser. Le signal reprend le vecteur de propagation de la longueur d'onde fondamentale (le laser).

[10] Ceci à pour effet de ne pas prendre en compte la diffraction par l'interface verre-air en sortie de l'échantillon et les éventuelles aberrations induites par l'objectif

Le modèle est calculé en partant de deux points. Le premier point « b » est situé dans l'écran de coordonnée (x,d). On prend d=1,5 µm car la collection étant placée au maximum de GSH, ce maximum a lieu juste derrière le point focal de l'objectif de focalisation (à l'opposé de d=0 où la GSH est mathématiquement nulle). C'est le point où on souhaite calculer l'intensité de GSH. Le second point « a » est un point de la structure illuminé par le laser. Ce point a pour coordonnées (XX,z). On va alors chercher à calculer l'état de l'onde de seconde harmonique émise par le point « a » lorsqu'elle arrive au point « b ». (cf figure 45)

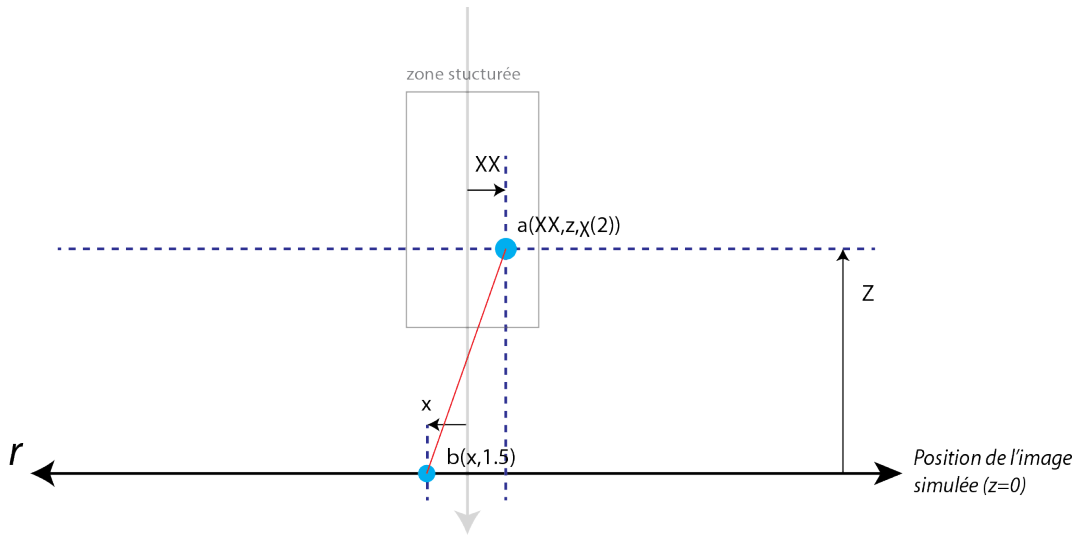


Figure 45: Représentation des éléments du modèle. Le point « a » émet un signal de GSH défini par le χ(2) induit à cet endroit par la structuration. Le point « b » que reçoit un signal GSH provenant de tous les points émetteurs de GSH avec une phase dépendant du chemin optique entre leurs positions et celle de « b ».

L'état du signal de GSH en b s'écrit :

$$E(x,d) = \frac{e^{i\left(\sqrt{(x-XX)^2+(d-z)^2}\,k_{SHG}+2kz+\frac{y}{\frac{\pi\omega_0^2}{z_r}}\right)}}{\sqrt{(x-XX)^2+(d-z)^2}} * P(XX,z) \qquad (9)$$

La partie haute de la fraction décrit l'influence de la distance entre a et b sur la phase du signal de seconde harmonique. Nous définissons la phase comme égale à 0 pour z=0. Nous savons que lorsqu'elle est créée, l'onde de seconde harmonique prend la propriété de propagation de son onde fondamentale, sa phase est donc de 2*k*z avec k le vecteur de propagation du laser en (XX,z). Pour avoir la phase au point a, nous ajoutons le déphasage lié au chemin optique a-b multiplié par le vecteur de propagation de la seconde harmonique et nous ajoutons la phase de Gouy qui prend en compte le déphasage du signal incident lié à l'écart au point focal. L'ensemble

est normalisé par la distance a-b. Cet état est ensuite multiplié par le terme P(XX,z), qui prend en compte l'intensité du $\chi^{(2)}_{eff}$, l'intensité et la polarisation du champ laser fondamental en (XX,z).

Pour chaque point de l'image cette formule est intégrée sur l'ensemble du volume émettant de la seconde harmonique, c'est à dire tout point appartenant à la structure.

c. Application et Résultats

L'application consiste en un processus d'essais et corrections dans lequel on cherche la distribution de $\chi^{(2)}_{eff}$ qui donne les images les plus proches des images expérimentales. La figure 46 représente notre meilleur résultat. La figure 47 représente les résultats obtenus avec ce profil de $\chi^{(2)}_{eff}$ et notre modèle.

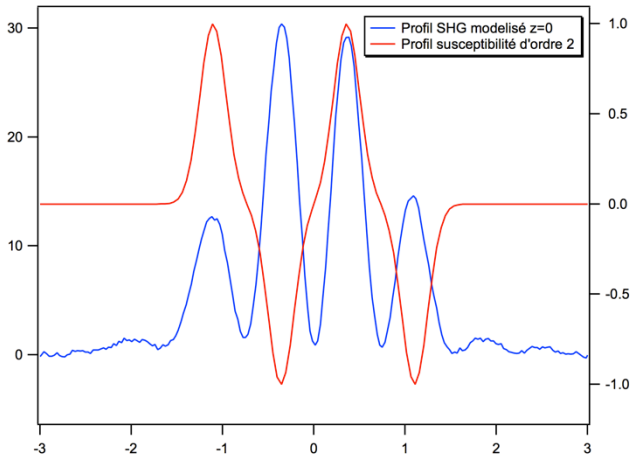


Figure 46 : Superposition du profil de susceptibilité d'ordre 2(courbe rouge) et du profil de GSH qui en est déduit à l'aide de notre modèle (courbe bleue). Les unités en ordonnées sont arbitraires et l'unité des abscisses est en microns.

On observe sur la figure 47 une bonne correspondance entre les images obtenues avec la caméra et les images générées par le modèle ; cette impression est renforcée lorsque l'on compare les profils d'intensité. Dans la plupart des profils on observe une très bonne co-localisation des pics d'intensité et ce, même quand la forme de la distribution change pour z = 6 et 8 microns. Pour ces figures très éloignées on observe aussi que les largeurs des pics d'intensité sont aussi concordantes.

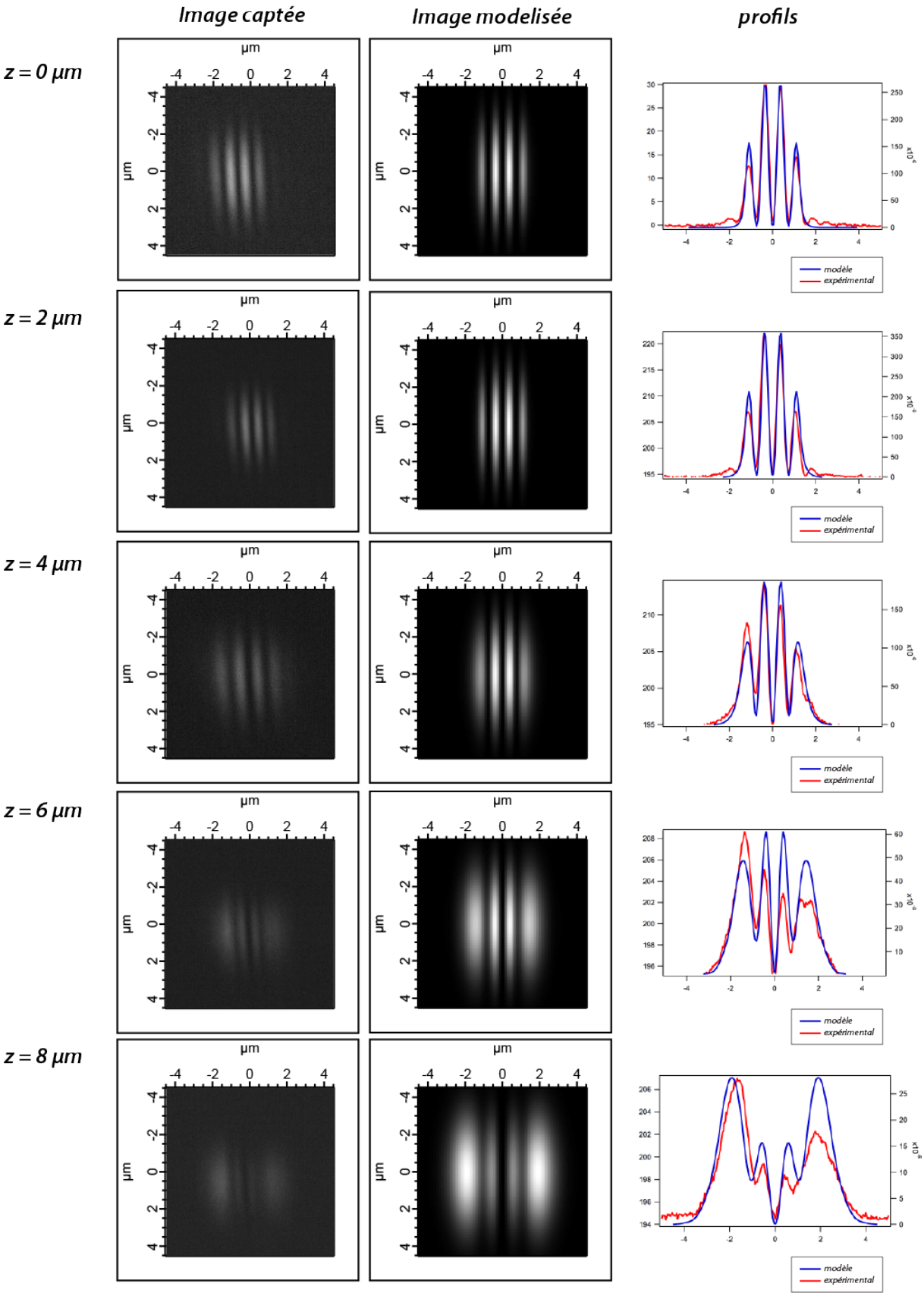


Figure 47 : Image GSH captée (100x NA 0,8), images générées par notre modèle et superposition des profils provenant des images : profil provenant du modèle (courbe bleue) et profil expérimental (courbe rouge). Les unités en ordonnées sont arbitraires et l'unité des abscisses est en microns.

Les écarts entre le modèle et la réalité s'observent essentiellement sur les valeurs des intensités : on peut voir qu'à partir de z = 4 microns, il y a dissymétrie entre les parties gauche et droite des profils réels et que cette dissymétrie ne se retrouve pas dans les profils du modèle. Nous considérons cet effet comme une modification liée à la mesure expérimentale.

Une telle concordance entre les images fournies par le modèle et la réalité nous permet d'affirmer, dans la limite de la justesse de notre modèle, que le profil de susceptibilité de second ordre, directement proportionnel au champ enterré dans le verre, possède une topologie telle que celle exprimée dans le figure 46 (courbe rouge). Ce profil est aussi compatible avec la distribution d) que nous avions postulée dans la figure 42.

4.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'existence d'un phénomène de génération de seconde harmonique induite par un champ électrique enterré dans le verre FPL. Nous avons ensuite étudié les dépendances de la GSH en fonction des paramètres d'écriture et de l'onde incidente.

Les conséquences de ces dépendances sont multiples : tout d'abord la GSH est déclenchée très tôt dans le dépôt d'énergie, bien avant la fluorescence. La GSH est donc le fait d'un faible nombre d'impulsions. D'après notre modèle d'échauffement du verre[11], il faut un nombre moyen d'impulsions pour obtenir un réchauffement par accumulation. Par conséquent, le champ enterré cause de la GSH, n'est pas dû à un mécanisme impliquant un gradient de température tel qu'un phénomène de diffusion thermique classique, mais à une diffusion des électrons dès les premières impulsions.

Le second point est que jusqu'à présent l'hypothèse émise dans la littérature était que la GSH était une conséquence de la formation des éléments fluorescents au sein du verre et que par conséquent elle pouvait croître avec la taille des particules fluorescentes. Nos résultats infirment cette hypothèse car nous avons prouvé que la GSH est déclenchée avant la fluorescence et sature rapidement, alors que la fluorescence continue à croître.

Ensuite nous avons étudié l'évolution du signal de GSH en fonction de la polarisation du signal incident, cette étude nous a permis de démontrer que la GSH est la cause d'un champ enterré dont tous les éléments sont orientés dans la même direction, de façon colinéaire.

[11] Cf chapitre 2

Cette information couplée aux résultats des études précédentes en génération de troisième harmonique nous a permis de conclure à la présence d'un effet EFISHG au sein du verre. A partir de ce résultat, nous avons modélisé cette interaction et produit un profil de susceptibilité de second ordre qui est compatible avec nos résultats expérimentaux.

L'étape suivante est de proposer une nouvelle hypothèse concernant le processus de structuration dans le verre FPL, à partir de ces résultats et de ceux contenus dans le chapitre 5 qui traite de la génération de fluorescence.

Bibliographie du Chapitre

[1] Papon G, Choi J, Bellec M and Royon A 2011 Direct laser writing of nonlinear properties in photosensitive glass Proceedings of …

[2] Royon A, Bellec M, Choi J Y, Bourhis K, Cardinal T, Richardson M and Canioni L 2010 Second-Harmonic Generation by Direct-Laser-Induced-Poling in a Femto-Photo-Luminescent Glass *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (2010), paper BThD2* 1–2

[3] Choi J, Bellec M, Royon A, Bourhis K, Papon G, Cardinal T, Canioni L and Richardson M 2012 Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass *Opt. Lett.* **37** 1029–31

[4] Boyd R W 2008 *Nonlinear Optics*

[5] Kleinman D 1962 Nonlinear dielectric polarization in optical media *Physical Review* **126** 1977

[6] Choi J, Bellec M, Bourhis K, Royon A, Canioni L, Cardinal T, Fargin E, Rodriguez V, Dussauze M, Delestre A and Richardson M 2009 Femtosecond Laser Induced Micro-Structured Silver Containing Glass as an Engineered Nonlinear Optical Material *Advances in Optical Materials (2009), paper AWB3*

CHAPITRE 5

Génération de fluorescence dans les verres FPL

Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans les premiers temps de l'irradiation laser, il se créé au sein du verre FPL un champ électrique enterré dont l'interaction avec les propriétés intrinsèques non-linéaires du troisième ordre du verre permet de générer un effet non-linéaire du second ordre. Lorsque l'on continue d'irradier le verre après ce stade, un deuxième type d'éléments apparaît, il s'agit de particules fluorescentes. Le but de ce chapitre est d'étudier l'évolution des propriétés de ces particules en fonction de différents paramètres expérimentaux, afin d'obtenir des informations qui nous permettront d'expliquer le mécanisme menant à leur formation.

5.1 Identification des éléments fluorescents

Lorsque le nombre d'impulsions déposées dans le verre FPL dans un voxel devient suffisant, pour une énergie par impulsion donnée, nous observons dans le verre l'apparition d'éléments fluorescents. L'imagerie par microscopie confocale de fluorescence nous a permis de reconstruire la structure spatiale de ces éléments fluorescents. Ils se présentent comme des cigares évidés (cf chapitre 1), leur diamètre fait environ 1,5 microns, pour une épaisseur de paroi d'environ 300 nm et d'une hauteur minimale de 5 microns. [1-3].

a. Absorption

Afin de déterminer l'origine de la fluorescence induite, nous avons mené des mesures de spectroscopie d'absorption ; pour cela nous inscrivons dans un verre FPL une série de carrés constitués de lignes (cf figure 48). Chaque carré est inscrit selon une vitesse et une fluence

particulières. Il s'agit en fait du même motif utilisé au chapitre précédent. Ces paramètres expérimentaux ont pour effet d'obtenir un gradient dans la fluorescence émise par le verre. Cette gradation est mise en évidence si on éclaire le verre avec une source proche UV entre 250 nm et 450 nm.

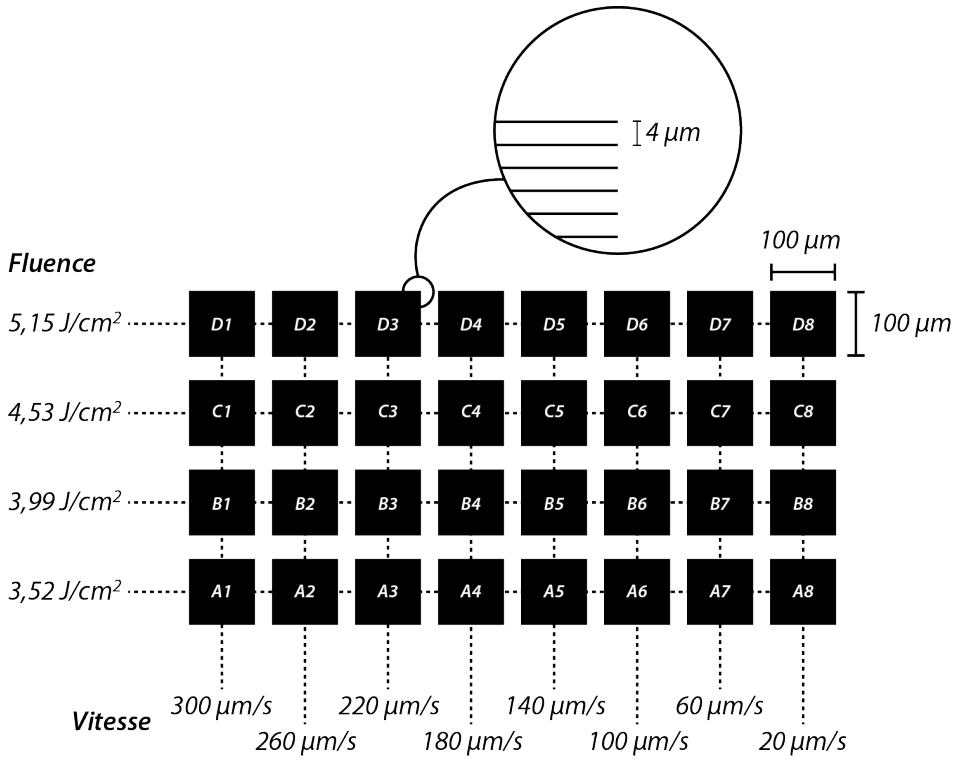


Figure 48 : Plan d'expérience : Série de motifs en fluorescence : 28 carrés composés de 25 lignes espacées de 4 µm formant des carrés de 100 µm par 100 µm. Les carrés sont inscrits avec des fluences allant de 3,52 J/cm² à 5,15 J/cm² et des vitesses de balayage allant de 300 µm/s à 20 µm/s.

La figure 50 b) montre bien l'évolution du signal de fluorescence, obtenu par une excitation à 385 nm, à mesure que la vitesse d'écriture diminue et que la fluence augmente (notons que l'inhomogénéité de fluorescence est liée au mode de la diode d'éclairage et de son fort degré de speckles et non des motifs, qui sont, eux, homogènes (cf figure 49)). Ce motif est alors placé dans un microspectromètre CRAIC 20/20 PV afin de mesurer le spectre d'absorbance moyen des différents carrés. Le microscope est équipé d'un objectif 10x NA 0,25. La mesure consiste à collecter le signal d'une zone de 70 µm par 70 µm afin d'en déduire l'absorbance pour des longueurs d'onde allant de 250 nm à 1600 nm. Le temps d'intégration pour chacun des carrés est de 30 ms. Le spectromètre est préalablement réglé à partir d'une zone du verre, vierge de toute structuration, afin de soustraire l'absorbance du matériau. Puis il est étalonné en intensité avec des objets étalons certifiés par le NIST.

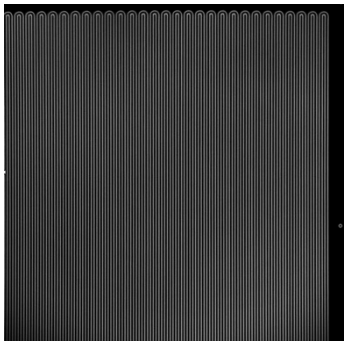


Figure 49 : Détail d'un carré en fluorescence non compris dans le motif de la figure 48 – excitation 488 nm collection 511-611 nm. L'homogénéité du carré est exacte à 10% près, un effet de vignettage du à l'objectif est visible sur le bord inférieur de l'image.

Nous souhaitons d'abord identifier les espèces formées, responsables de la fluorescence. Pour cela nous nous plaçons tout d'abord sur la colonne où la fluorescence est la plus forte : la colonne D pour laquelle la fluence est constante à 5,62 TW/cm^2. Les spectres sont présentés en figure 51. On remarque que l'absorption se constitue de deux pics, l'un situé à environ 283 nm et l'autre à environ 330 nm.

a. b.

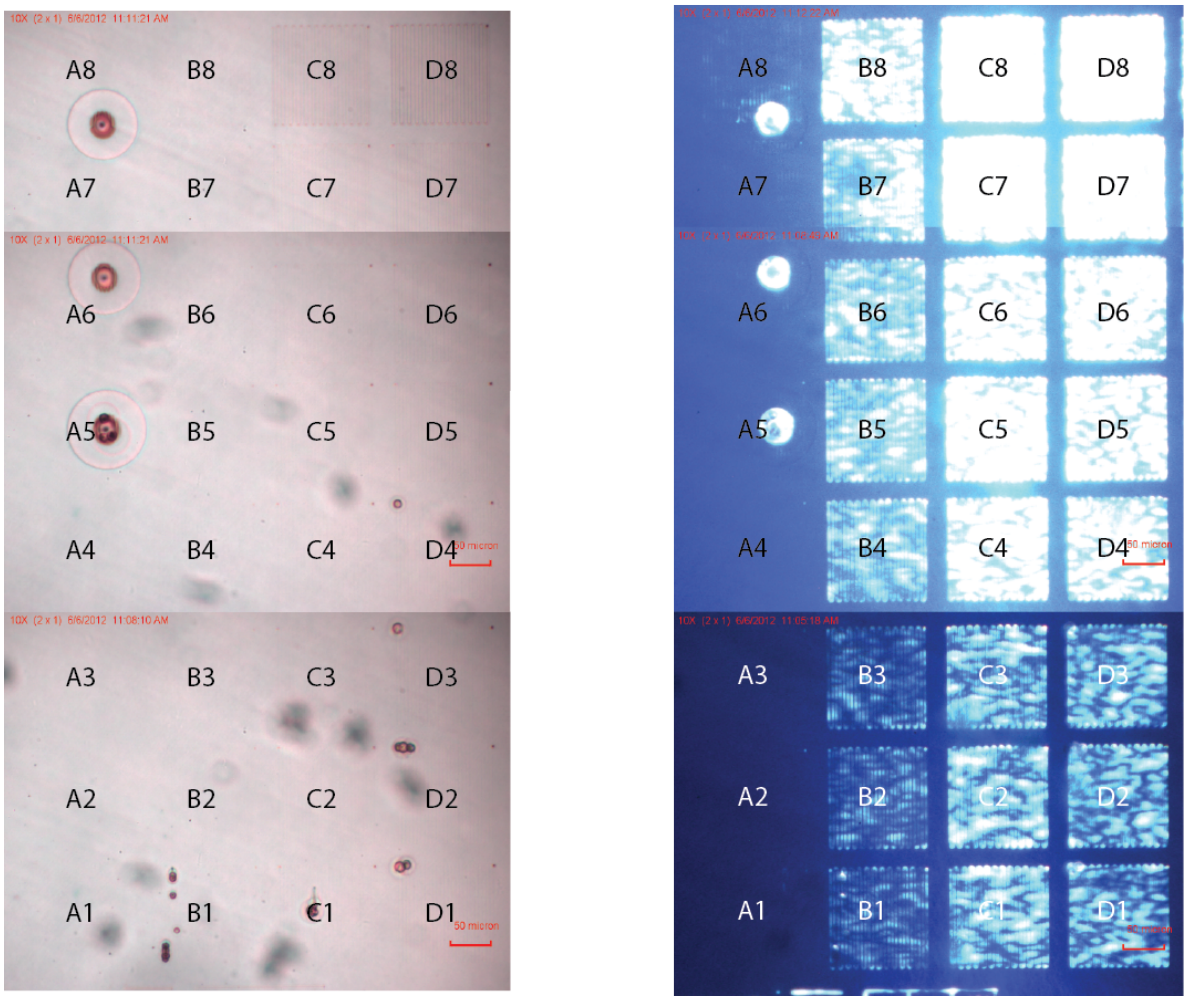


Figure 50 : Images recomposées de la série de motifs en fluorescence. Objectif 10x 0,25 sur microscopes CRAIC, a : imagerie en lumière blanche, b : imagerie en fluorescence, excitation 385 nm collection : plage du visible. On peut voir une partie d'un précédent motif en superposition dans la colonne a.

Ce type d'absorption a été observé dans les verres PL (photo-luminescent, cf chapitre 1) des verres de la même famille que le verre FPL, utilisés comme dosimètres pour détecter les rayons ionisants. Dans ces verres il est montré que l'irradiation par des photons gamma, hautement énergétiques, consomme les ions Ag^+ du verre et conduit à la formation de différents agrégats d'argent stabilisés de type Ag_m^{n+}, par exemple Ag_2^+ et Ag_3^{2+} [4,5] Les agrégats sont des regroupements de quelques ions reliés entre eux par des liaisons fortes ou faibles. Ceci leur confère des propriétés différentes, comme notamment des propriétés de fluorescence. Le tableau 8 regroupe les longueurs d'ondes et énergies en absorption et émission associées aux différentes espèces de l'argent observées dans la littérature.

	Absorption optique		Emission	
Espèce	nm	E (ev)	nm	E (ev)
Ag^0	365	3,40	460	2,70
Ag^{2+}	310	4,00	560	2,22
Ag_2^+	270	4,6	450	2,76
Ag_3^{2+}	320	3,88	630	1,97

Tableau 8 : Absorption et émission optique des espèces photo-induites de l'argent [4,6-9]

Nous effectuons une mesure d'absorbance pour les différents carrés du motif d'irradiation de la colonne D pour lesquels la fluorescence est la plus intense. Les résultats sont exprimés en figure 51.

Tout d'abord nous pouvons remarquer la haute valeur de l'absorbance, jusqu'à 0,5, dans le spectre. Dans une étude encore non publiée, le Dr. Y. Petit de l'ICMCB a pu estimer le coefficient d'absorption des espèces à 3500 cm^{-1}. Ce résultat, qui indiquerait une absorption très intense des espèces est compatible avec les mesures d'absorbances de cette thèse et la forte fluorescence observée. Il semble donc bien que ces espèces aient un taux d'absorption très important, contrebalancé macroscopiquement par le fait que les motifs d'irradiation réalisables sont essentiellement lacunaires.

Pour notre étude, la question principale est de déterminer le nombre de pics afin de connaître le nombre d'espèces différentes absorbantes. Étant donné la forme du spectre, nous cherchons à savoir s'il n'y a que deux pics comme on pourrait le dire à première vue, ou s'il existe un troisième pic plus difficile à détecter. Nous traduisons les spectres de la figure 51 en énergie

afin de procéder à l'établissement de courbe d'ajustement des pics. Le graphique en énergie (eV) est en figure 52, la courbe d'ajustement pour le carré D8 est en figure 53. Le carré D8 est choisi car il possède le meilleur rapport signal sur bruit. L'ajustement consiste traditionnellement dans le calcul d'une ligne de base puis une détection d'un nombre de pics basés sur une forme lorentzienne.

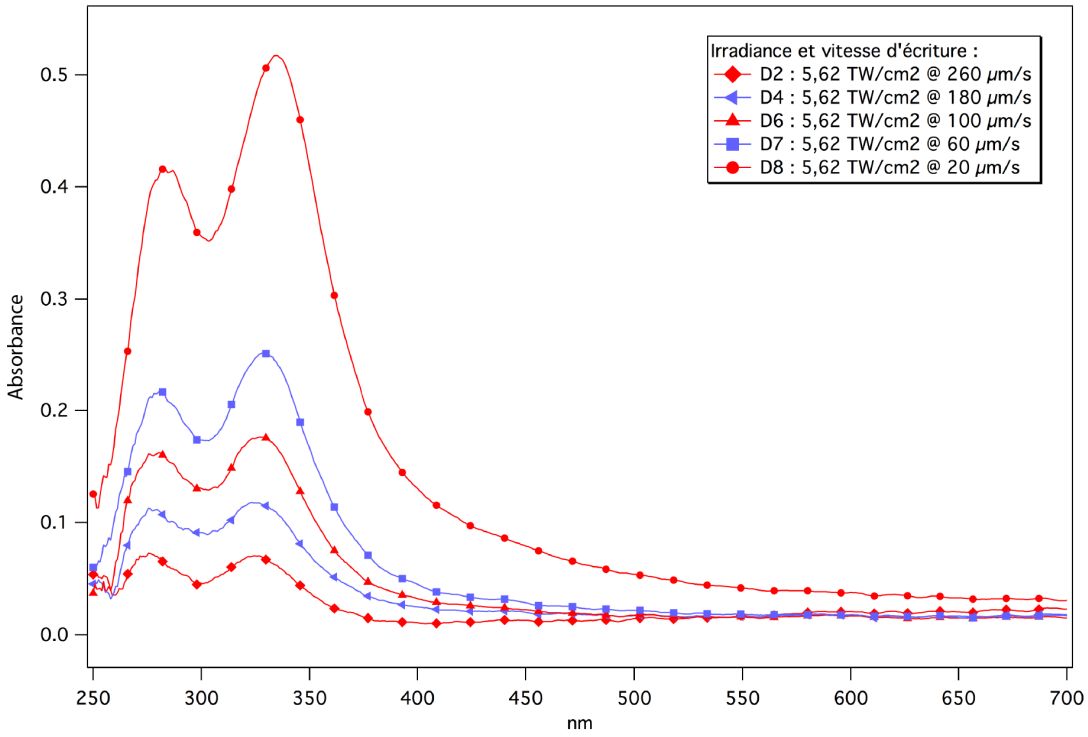


Figure 51 : Spectre calibré d'absorbance (sans unité) en fonction de la longueur d'onde des carrés D1 à D8 (fluence constante et vitesse variable)

La mesure a été effectuée sur un microscope dont la calibration est effectuée avant chaque série de mesures et pour lequel un blanc sur le verre vierge est effectué ; par conséquent nous estimons que la ligne de base doit être constante et nous la fixons telle quelle.

Nous n'avons pas trouvé d'articles traitant spécifiquement du choix « gaussienne, lorentzienne ou voigt » dans le cadre de l'absorption des agrégats. Néanmoins, dans la littérature concernée, les ajustements utilisent majoritairement des lorentziennes en lieu et place des gaussiennes, sans plus de justifications. Nous faisons donc le choix de nous conformer aux choix habituels de la communauté.

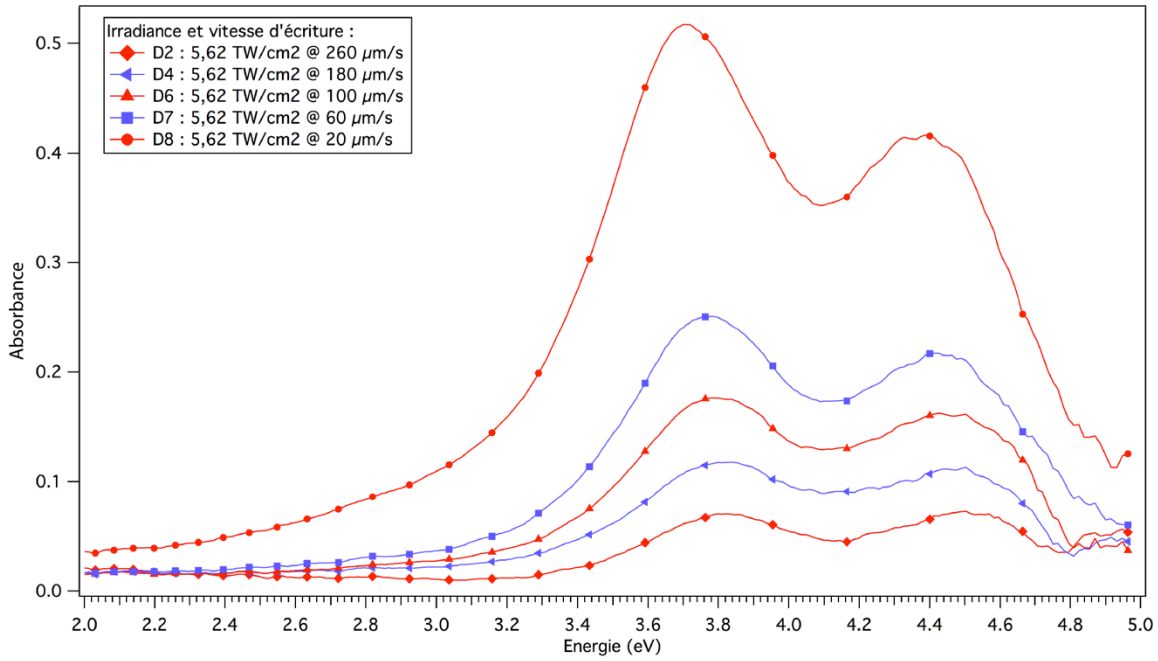


Figure 52 : Spectre calibré d'absorbance (sans unité) en fonction énergie, des carrés D1 à D8 (fluence constante et vitesse variable). On observe une augmentation de l'absorbance en fonction de la décroissance de la vitesse d'écriture : D2 (courbe rouge à carré tourné) absorbe peu, D8 (courbe rouge à disque) est le carré le plus absorbant.

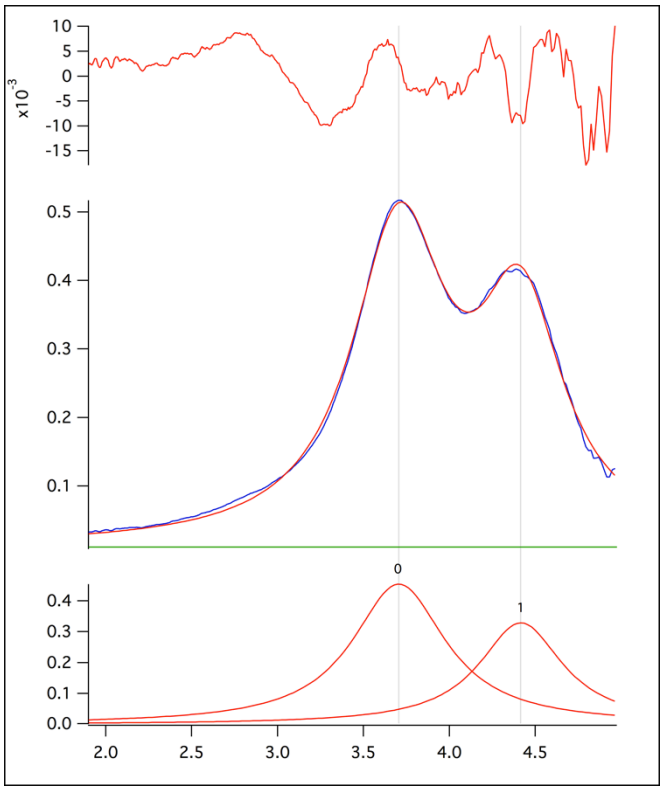


Figure 53 : Courbe d'ajustement de l'absorbance pour le carré D8. De bas en haut : a) les deux laurentziennes ajustées b) superposition de l'absorbance expérimentale (bleue) et de l'ajustement (rouge), c) écart entre l'ajustement et l' absorbance. Ordonnées en absorbance (sans unité)

Le résultat nous donne un ajustement maximal pour deux pics (cf figure 53), le premier situé à 3,70 eV et le second à 4,41 eV pour le carré D8. En effectuant la même opération sur

toutes les courbes des carrés D2 à D8 (cf figure 54) on obtient toujours deux pics, avec des énergies variant entre 3,70 eV et 3,83 eV pour le premier (noté pic 0) et entre 4,45 eV et 4,41 eV pour le second (noté pic 1).

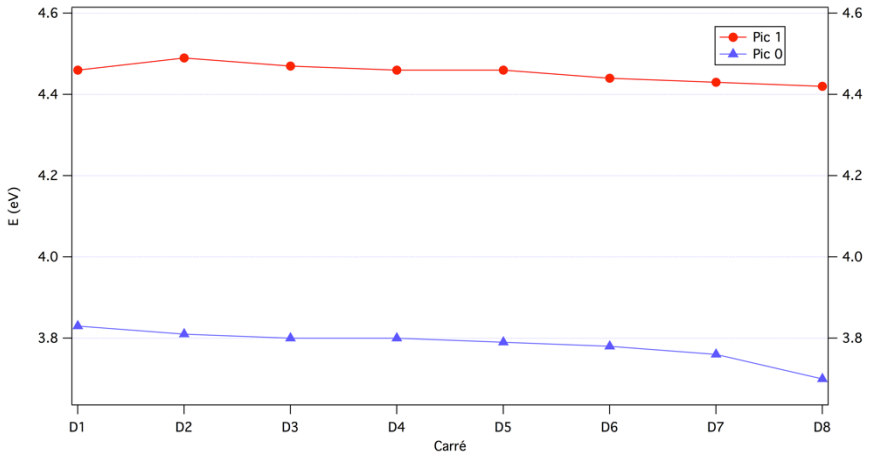


Figure 54 : Dispersion des positions des pics ajustés, pour le pic 0 et le pic 1. Courbe bleue avec triangles : pic 0, courbe rouge avec disque : pic 1

Pour le pic 1 nous considérons qu'une variation du second chiffre après la virgule n'est pas significative et nous prenons comme référence 4,45 eV ce qui nous fait attribuer ce pic aux espèces Ag_2^+.

Pour le pic 0 la dispersion des valeurs est trop importante pour être négligée et nous estimons qu'elle est liée à différentes espèces dont la création est influencée par les paramètres d'écriture qui changent selon les carrés. Dans un article de 2007 [10] il est postulé que cette bande d'absorption est liée aux Ag_3^+, Ag_3^{2+}, Ag_4^{2+} et de façon générale aux Ag_m^{x+} formés par la diffusion des ions Ag_2^+. Selon des réactions du type :

$$Ag_2^+ + Ag^0 \rightarrow Ag_3^+ \quad (1)$$

$$Ag_2^+ + Ag^+ \rightarrow Ag_3^{2+} \quad (2)$$

$$Ag_3^{2+} + Ag^0 \rightarrow Ag_4^{2+} \quad (3)$$

Ce postulat est basé sur des mesures effectuées dans des solutions contenant de l'argent [11]. La difficulté est que ces réactions sont peu probables dans un verre car la mobilité des ions Ag_2^+ est bien moindre que celles des Ag^+ ou Ag^0.

Pour les carrés D1 à D4 les énergies mesurées sont compatibles avec des espèces Ag_3^{2+} telles que mesurées dans les références [1-3]. Pour les carrés suivants, on observe un déplacement vers des énergies plus basses, compatibles alors avec les mesures des espèces Ag_m^{x+} (ex Ag_4^{2+}) de

[10]. Il a été montré [12] qu'un recuit post irradiation femtoseconde augmente la taille des agrégats. Notre explication est alors que l'augmentation de la dose déposée dans le verre entre les carrés D1 et D8, facilite la mobilité des ions par la hausse de température liée[12] et permet donc des agrégats de plus en plus gros et chargés. L'agrégation modifie le spectre montrant l'apparition d'agrégats contenant un nombre d'atomes plus important. Cette hypothèse sera plus approfondie dans la partie concernant l'influence des paramètres d'écriture sur la structuration.

b. Émission

Maintenant que nous avons une idée des espèces présentes dans le verre, nous allons étudier le spectre de fluorescence émis par le verre FPL irradié et voir s'il est compatible avec une présence de Ag_2^+et Ag_3^{2+} puis Ag_m^{x+}.

Les mesures de fluorescence sont effectuées sur le même échantillon avec un micro spectromètre conçu pour de la spectrométrie RAMAN, mais ici utilisé pour faire de la spectrométrie en fluorescence. La source d'excitation est située à 325 nm et focalisée sur un échantillon en utilisant un objectif Cassegrain 25x NA 0,4. Les paramètres de collection pour les différents carrés sont les mêmes à l'exception du temps d'intégration : chaque spectre est d'abord intégré sur 0,3 secondes afin d'avoir des quantités de fluorescence comparables sur tout l'échantillon, puis un second spectre est collecté avec un temps d'intégration spécifique permettant d'avoir un bon rapport signal sur bruit par carré pour des analyses qualitatives. Ce temps varie entre 10 et 0,1 sec. Une fonction d'étalonnage leur est ensuite appliquée, elle est basée sur la mesure d'un étalon de $CuCl_5$ dont le spectre de fluorescence étalon recouvre la gamme étudiée : 350 nm – 700 nm. Les résultats sont représentés en figure 55. Le spectre de référence disponible pour l'étalon $CuCl_5$ est en unité arbitraire, par conséquent, la fonction de calibration nous donne un spectre corrigé en unité arbitraire lui aussi.

[12] Cf Chapitre 2 : *Échauffement du verre par dépôt d'énergie*

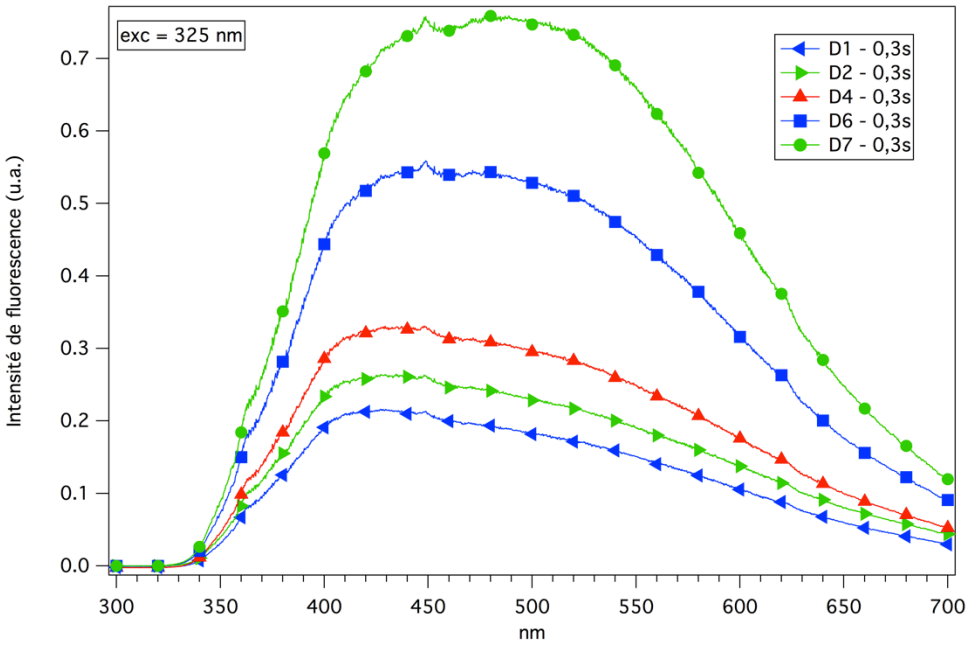


Figure 55 : Spectre calibré d'émission de fluorescence des carrés D1 à D8 (fluence constante et vitesse variable). Le spectre est calibré par étalons dont le spectre était en u.a ce qui explique l'unité de ce graphique.

Les spectres d'émission des espèces fluorescentes, dans le cas de l'irradiation par laser femtoseconde sont difficiles à étudier car ils ne présentent pas de pics d'émission facilement distinguables. Un spectre seul ne suffit pas pour choisir un ajustement pertinent, c'est donc avec les hypothèses déduites des spectres d'absorption que nous travaillerons.

Les spectres de la colonne D mesurés pour des irradiations à fluence constante mais à vitesses différentes, montrent deux composantes principales : une vers 420 nm et une vers 500 nm, à cela s'ajoute un épaulement faiblement visible vers 630 nm. Deux pics sont aussi visibles à 365 nm et 450 nm mais il s'agit en fait d'artefacts liés à la jonction des spectres lors de la collection et amplifiés par la fonction d'étalonnage.

Le spectre est modélisé en utilisant cette hypothèse dans la figure 56. Nous pouvons alors voir que le spectre d'émission pour une excitation à 325 nm est compatible avec une fluorescence qui serait principalement due à deux sources, l'une vers 500 nm et l'autre vers 420 nm. La bande à 420 nm peut être attribuée aux Ag_2^+ celle vers 500 nm aux Ag_m^{x+} [13]

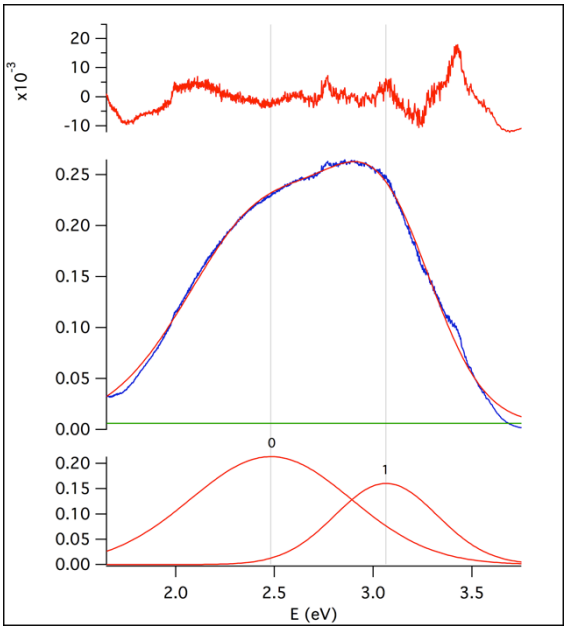


Figure 56 : Courbe d'ajustement de l'émission pour le carré D6. De bas en haut : a) les deux gaussiens ajustées b) superposition de l'émission et de l'ajustement c) écart entre l'ajustement et l'émission. Ordonnées en unité arbitraire

Nous pouvons donc conclure que la fluorescence des verres FPL après une irradiation est principalement due, pour des intensités importantes, à deux types d'agrégats : des Ag_2^+ absorbant autour de 280 nm et émettant vers 420 nm et des agrégats plus importants de type Ag_m^{x+} avec m≥3, qui absorbent entre 320 et 350 et émettent vers 500 nm.

Cette conclusion est valable dans le cas où l'irradiation est importante. Maintenant que nous avons identifié les principaux éléments fluorescents, nous nous intéressons à la modification de leurs quantités en fonction des paramètres d'écriture.

5.2 Influence des paramètres d'écriture

a. Modification dépôt énergétique

Dans la partie précédente nous nous sommes efforcés d'identifier les espèces présentes dans le verre après irradiation par le laser. Dans cette partie nous nous intéressons à la dynamique de la structuration en fonction de l'énergie déposée et donc à l'évolution de ces espèces dans le verre pendant l'irradiation. Une façon simple de modifier ce paramètre est de modifier le nombre d'impulsions. Chaque impulsion apportant de l'énergie au système, faire différentes irradiations dans les mêmes conditions, mais avec des nombres d'impulsions différents, nous donne des visions de la structuration à différentes étapes de son mécanisme.

Pour étudier l'influence du nombre d'impulsions nous établissons un motif d'irradiation en matrice (cf figure 57). Nous utilisons des points et non des lignes comme précédemment, car de cette façon nous pouvons être plus précis sur la quantité d'énergie exactement déposée par élément de volume. Sur un axe nous faisons varier le nombre d'impulsions de 10 à 10^6 sur l'autre axe nous faisons varier l'irradiance du laser de 3,14 TW/cm^2 à 12,1 TW/cm^2. Avec ces conditions d'irradiation, seules les colonnes à 4,98 TW/cm^2 7,04 TW/cm^2 et 9,53 TW/cm^2 sont utilisables dans le cadre d'une étude en fluorescence. La colonne à 12,1 TW/cm^2 montre le seuil d'endommagement et la colonne à 3,14 TW/cm^2 ne montre pas de fluorescence.

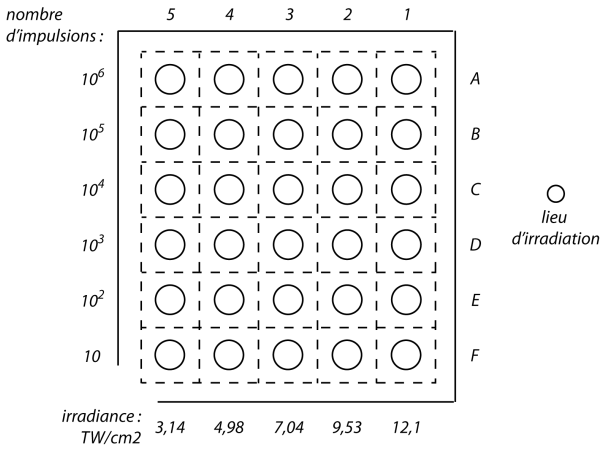


Figure 57 : matrice d'irradiation en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions par lieu d'irradiation

Chaque lieu d'irradiation est ensuite excité avec une source à 325 nm et le spectre est collecté par le même microspectromètre que dans la partie précédente. L'objectif Cassegrain 25x n'est pas suffisant pour résoudre l'anneau de fluorescence, caractéristique de la vue d'au-dessus des structures fluorescentes en cigare, mais cela nous permet de moyenner le signal collecté sur l'anneau entier et d'éviter des artefacts chromatiques que nous avons pu avoir lors de précédentes mesures avec des objectifs plus résolvants[13].

Dans cette étude nous comparerons des spectres issus de la même colonne afin d'avoir les mêmes conditions d'irradiations à l'exception du nombre d'impulsions (prendre des éléments d'une même ligne aurait rajouté une variation importante de la température au sein du verre).

La figure 58 présente la matrice telle qu'on peut la voir en fluorescence avec une excitation à 405 nm et une collection dans le visible. On voit que la colonne 5 (irradiance à 3,14 TW/cm^2) présente une fluorescence très faible. La colonne 1 présente une grande fluorescence mais la même matrice en transmission montre qu'elle présente aussi d'importants changements

[13] Les structures ayant une fluorescence très blanche et répartie sur une volume important (à l'échelle du volume imagé) l'utilisation d'objectifs à transmission classique nous donnait des artefacts de mesure dans lesquels la fluorescence semblait être plus « rouge » au dessus de l'anneau et plus « bleue » dans le bas de l'anneau. Cet artefact est dû au fait que l'objectif n'était pas parfaitement achromatique sur la plage de longueur d'onde 300nm -700nm.

d'indice de réfraction et pour chaque point une zone affectée thermiquement. Cette colonne sort du spectre de notre étude car elle présente des changements trop importants pour être considérée comme de la structuration.

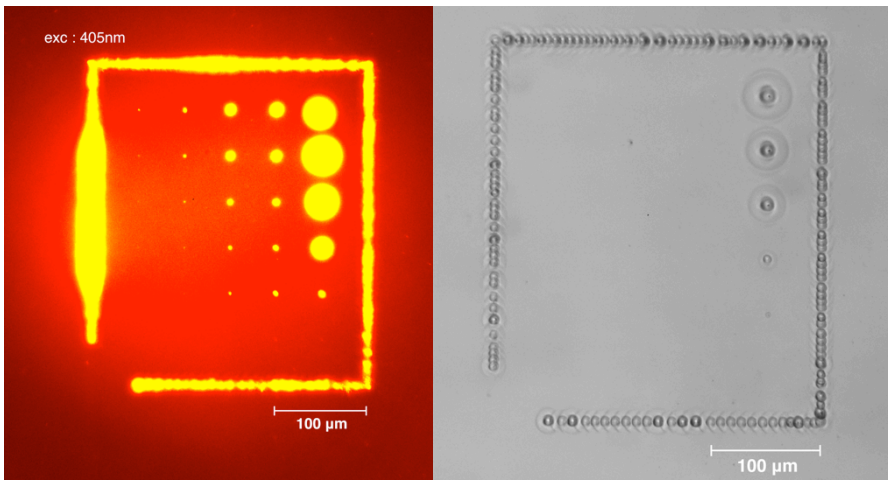


Figure 58, Gauche : image en fluorescence de la matrice d'irradiation, excitation : 405 nm, collection : visible. Droite : image en lumière blanche par transmission.

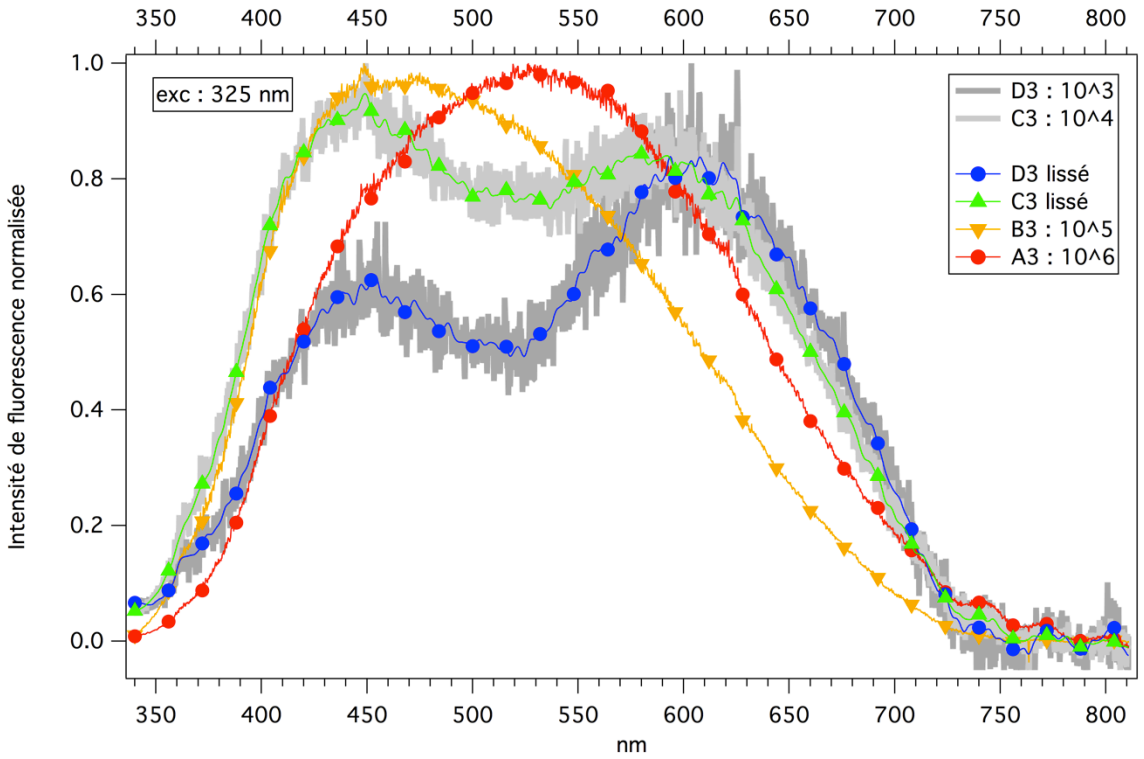


Figure 59 : Intensités normalisée de fluorescence en fonction de la longueur d'onde pour un excitation à 325 nm pour différents nombres d'impulsions. Pour les irradiations D3 et C3, dont les signaux sont bruités, sont ajoutées des courbes lissées par lissage binomial.

La figure 59 représente les spectres collectés pour la colonne à 7,04 TW/cm^2 pour les irradiations à 1000, 10 000, 100 000 et 1 million d'impulsions. Les résultats sont normalisés et corrigés par la soustraction d'une ligne de base.

On peut d'abord noter, qu'en accord avec la littérature et la figure 50, l'intensité de fluorescence augmente avec le nombre d'impulsions et tend à saturer (la figure 58 est presque constamment saturée dès qu'il y détection de fluorescence). Nous notons aussi que les spectres des points E3 et F3 ne sont pas utilisables car ils présentent un rapport signal/bruit trop faible alors qu'au moins le point E3 apparaît fluorescent sur la figure 58.

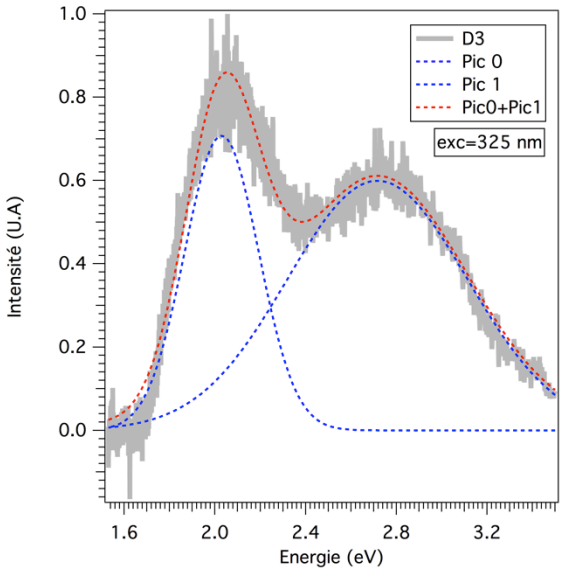
Pour le spectre le plus intense, en A3, on retrouve le large spectre blanc observé dans la partie précédente pour des irradiations intenses. Il semble centré à 525 nm.

On remarque qu'en B3, pour un dixième du nombre d'impulsions, ce spectre semble se déplacer vers l'UV mais perd de sa symétrie. Dans les spectres suivants à 1000 et 10 000 impulsions, le spectre apparaît alors être clairement composé de deux contributions, une vers 430 nm et une seconde vers 620 nm. Il apparait alors que le spectre est une sommation de trois composantes, les deux mises en avant dans la partie précédente à 420 nm et 500 nm et une troisième composante, plus faible, située vers 620 nm.

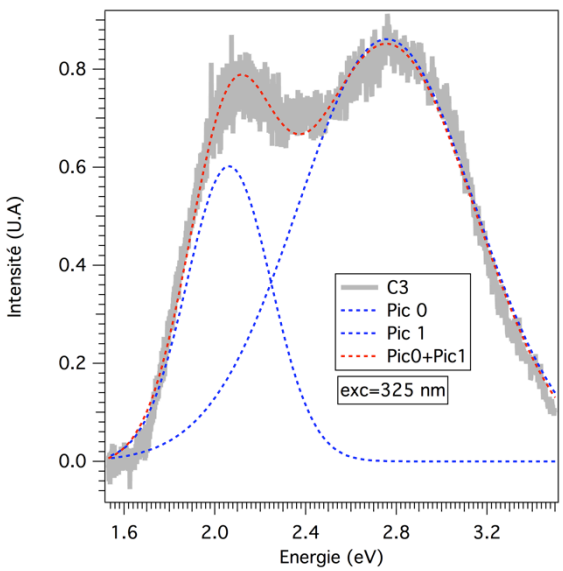
La figure 60 montre les variations des différentes contributions en fonction du nombre d'impulsions. A faible nombre d'impulsions seules deux contributions sont détectables : celle à 620 nm (2.0 eV) et celle à 420 nm (2.8 eV). Avec l'augmentation du nombre d'impulsions, la contribution à 2.8 eV prend le dessus, on voit bien sa croissance en a,b et c. Pour 100 000 impulsions on voit l'apparition d'une contribution importante située à 2.4 eV (500 nm), cette contribution devient la principale contribution dans le dernier spectre pour un million d'impulsions. On retrouve un spectre analogue à ceux collectés dans la partie précédente, présentant principalement deux contributions une à 2.4 eV et une autre, plus faible, à 2.8 eV. La contribution à 2.0 eV est totalement recouverte par celle à 2.4 eV et croît beaucoup moins avec le nombre d'impulsions, ceci explique pourquoi pour de hautes irradiations cette contribution n'est pas détectable.

Si nous recoupons ces résultats avec les résultats précédents, nous pouvons expliciter la chronologie des espèces fluorescentes telle qu'elle nous apparaît : en premier lieu sont générées les espèces formées de peu d'atomes Ag_2^+ (2,8 ev) et Ag_3^{2+} (2,0 eV) et ensuite par diffusion apparaissent des espèces plus importantes qui se développent au détriment des précédentes : Ag_m^{x+} avec $m \geq 3$ (2,4 eV).

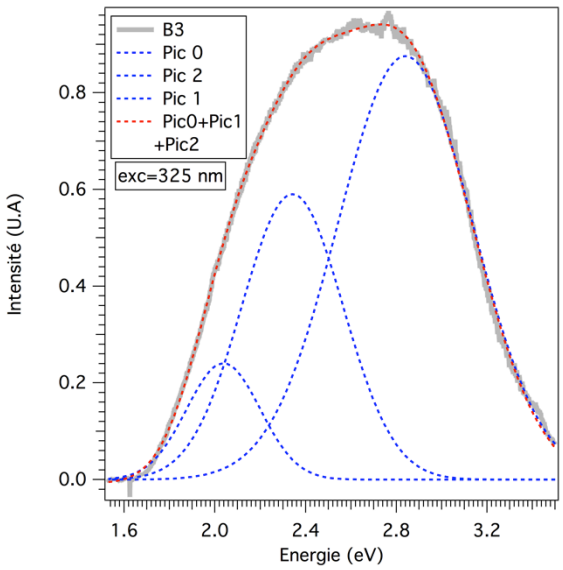
a.



b.



c.



d.

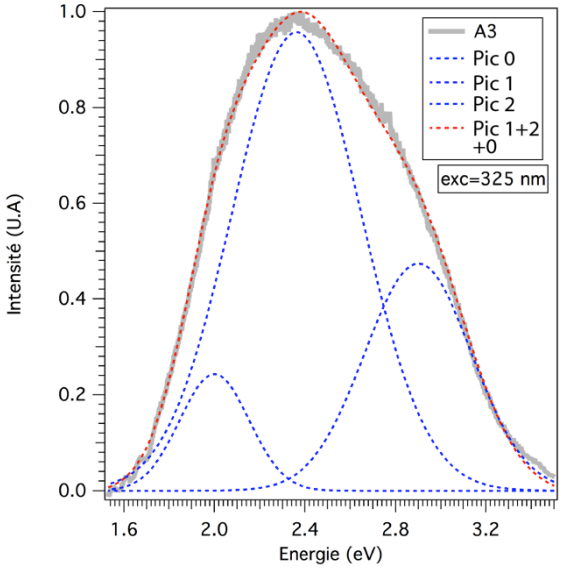


Figure 60 : Spectres de fluorescence normalisés pour une même irradiance 7.04 TW/cm² et différents nombres d'impulsions : a. 1000, b. 10 000, c. 100 000, d. 1 million. Les courbes en pointillés rouges correspondent à la somme des gaussiennes pointillées centrées autour de 420 nm (2,8 eV), env. 500 nm (2,4 eV) et 620 nm (2,0 eV).

5.3 Effet de la température du verre

Nous avons vu dans la partie précédente que les agrégats croissent en taille avec le dépôt d'énergie. Pour ce faire il doit y avoir une diffusion d'espèces au sein du verre. Cette diffusion est difficile dans le verre FPL dans des conditions normales. C'est pourquoi nous avons fait l'hypothèse que l'augmentation de température liée au dépôt d'énergie permet cette diffusion. Dans cette partie nous étudions les effets de la température sur la structuration après et pendant l'irradiation.

a. Influence de la température pendant l'irradiation

Il y a deux facteurs de température pendant l'irradiation : la température du verre avant l'irradiation et l'apport de chaleur provoquée par le dépôt énergétique du laser. La première est classiquement liée à la température ambiante de la salle d'expérience, elle varie peu et est généralement située autour des 20°C auxquels on ajoute les variations saisonnières classiques. La seconde est plus complexe et a été abordée du point de vue théorique au chapitre 2. Pour résumer, toute l'énergie absorbée par le verre, qui n'est pas consommée par la structuration ou réémise sous forme de radiation lumineuse, finit par réchauffer le matériau.

En utilisant le modèle décrit dans le chapitre 2 nous pouvons établir les augmentations de températures liées au laser dans chacune des cases de notre matrice d'irradiation. Ces températures sont notées dans la figure 61, ces valeurs sont à ajouter à la température du verre (20°C) pour obtenir la température au centre du point focal.

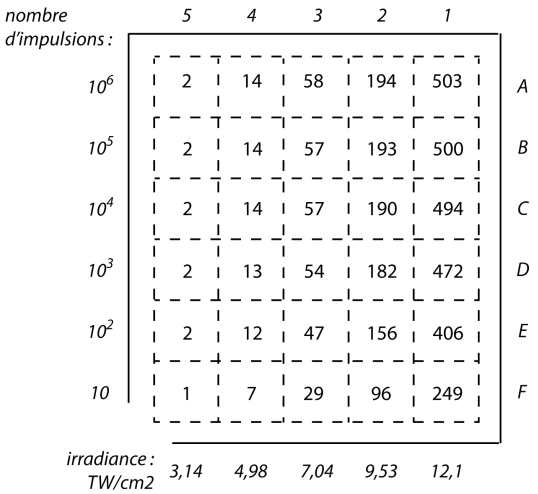


Figure 61 : Augmentation de la température du verre au centre du point focal en fonction des paramètres d'écriture.

Notre modèle est cohérent en terme d'ordre de grandeur car nous pouvons voir que la case E1 permet avec le laser de dépasser la température de transition vitreuse du verre FPL (375°C) ce qui se traduit sur la figure 58 par un changement d'indice de réfraction du verre.

Nous nous proposons alors de comparer deux spectres provenant de deux cases équivalentes en terme d'énergie reçue mais dont la température est différente. Ces cases sont les cases C3 et B4, elles reçoivent chacune environ 10^{-5} joules répartis respectivement en 10 000 et 100 000 impulsions. L'augmentation de température calculée est de 14°C pour B4 et 57°C pour C3. Leurs spectres d'émission en fluorescence sont présentés en figure 62. Ces spectres, sont calibrés mais ne sont pas normalisés et on voit que la quantité de fluorescence émise par ces deux cases est semblable, ce qui est cohérent avec une dose d'énergie identique.

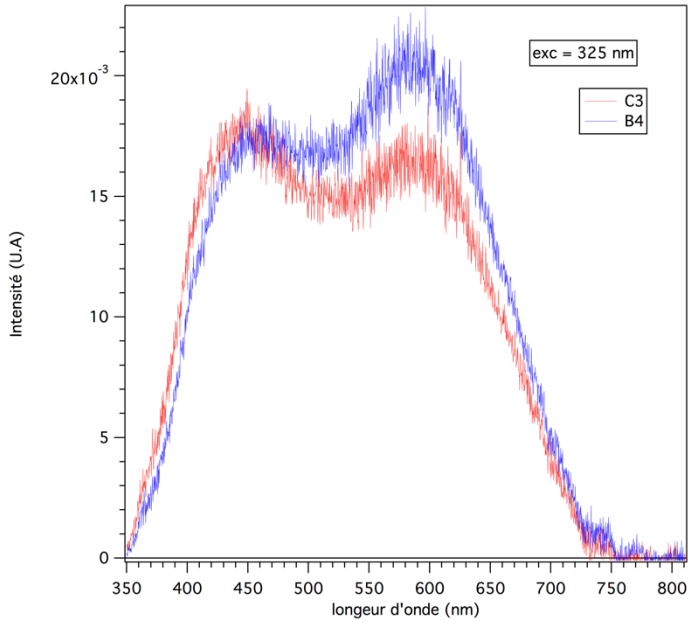


Figure 62 : Spectres d'émission en fluorescence de C3 (courbe rouge) et B4 (courbe bleue) – spectre calibré mais non normalisé

On remarque que la contribution à 420 nm est la même pour les deux spectres, mais le spectre en C3 possède une contribution à 620 moins importante. Il y alors deux hypothèses possible : la hausse de température ralentit la création d'Ag_3^{2+} ou bien l'accumulation d'impulsions à un effet sur le mécanisme de création des agrégats et la différence de quantité est liée au fait que C3 reçoit dix fois moins d'impulsions que B4.

Afin de répondre à cette problématique il est donc important d'arriver à dé-corréler la température du nombre d'impulsions ou de l'irradiance du laser. Pour cela nous avons assemblé un module de chauffage qui se monte sur le banc de structuration. Ce module permet de chauffer le verre à une température connue et contrôlée par une boucle de contre réaction (cf figure 63)

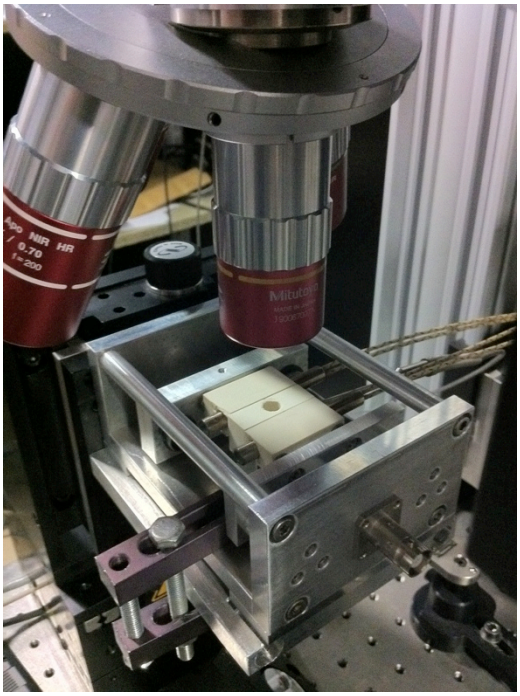


Figure 63 : module de chauffage, la céramique conductrice de température (blanche) est au centre percée de façon à laisser passer le faisceau laser. Le système de chauffage constitué de deux cartouches chauffantes est visible traversant de part en part la céramique. Le thermocouple est à droite et mesure la température de la céramique au plus prés de la surface.

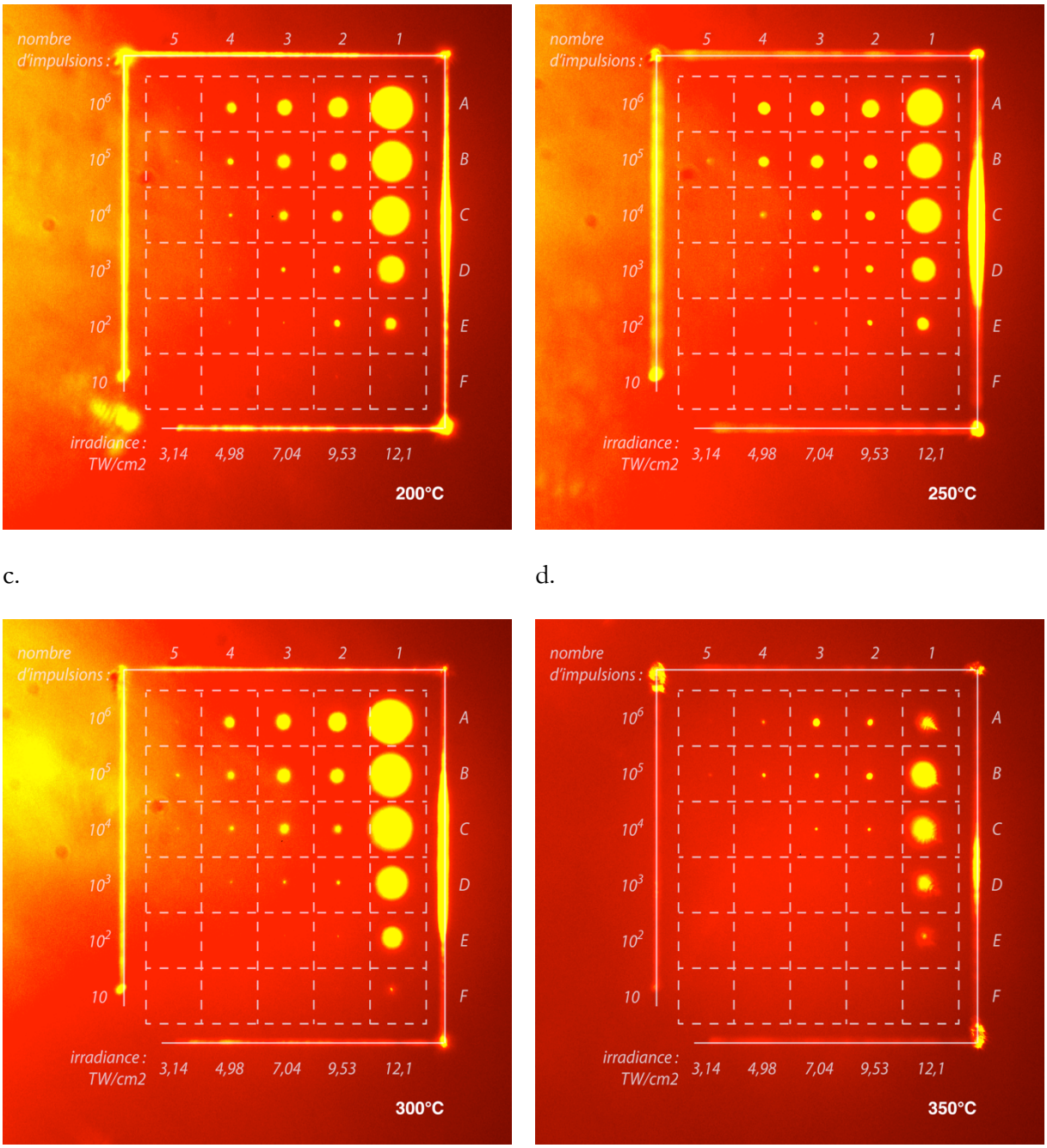
Le module permet de chauffer et de stabiliser le verre jusqu'a 450°C. Le système est étalonné avec un morceau de verre dont on mesure la température à intervalle régulier afin de mesurer le décalage en régime stabilisé entre la température mesurée par le thermocouple au sein de la céramique et la température réelle du verre.

Le protocole est le suivant : le verre est tout d'abord amené à une température de 350°C par le module de chauffage, puis après 10 min à cette température, une irradiation est effectuée dans le verre. La consigne est ensuite changée pour une température de 300°C où une irradiation est faite, puis à 250°C et 200°C, à chaque fois la température est vérifiée avant de faire l'irradiation. Le motif choisi est la même matrice d'irradiation utilisée jusqu'ici. La durée totale de l'expérience est de 1h.

La température maximale est choisie pour être haute, tout en étant en dessous de la transition vitreuse du verre (375°C). Pour chacune des matrices, il est ensuite effectuée une image en fluorescence (excitation 405 nm, collection : visible). Les images sont représentées en figure 64.

a.

b.



c.

d.

Figure 64 : Image en fluorescence de la matrice d'irradiation pour différentes températures de verre lors de l'inscription : a : 200°C, b : 250°C, c : 300°C et d : 350°C. Excitation : 405 nm et collection dans le visible. Taille de la matrice bord à bord au niveau du cadre : 300x350 microns. Espacement entre les points : 50 microns.

Avec ces images nous pouvons voir un effet surprenant, plus le verre est chaud pendant l'écriture moins la fluorescence est intense. On remarque que la zone où la fluorescence est visible (de forme triangulaire) diminue selon un axe F5 vers A1, la diagonale B5-F1 finissant par disparaître.

Des spectres de fluorescence sont collectés en utilisant une excitation à 325 nm dans des conditions identiques aux mesures précédentes. Selon les matrices, nous n'avons pas été capables

de capturer des spectres exploitables dans chaque case (définis comme ayant un nombre moyen de coups par seconde supérieur à 400). Le résumé des données accessibles est en figure 65. Ceci induit que les résultats sont essentiellement ceux de la colonne 3 que l'on retrouve quelle que soit la température.

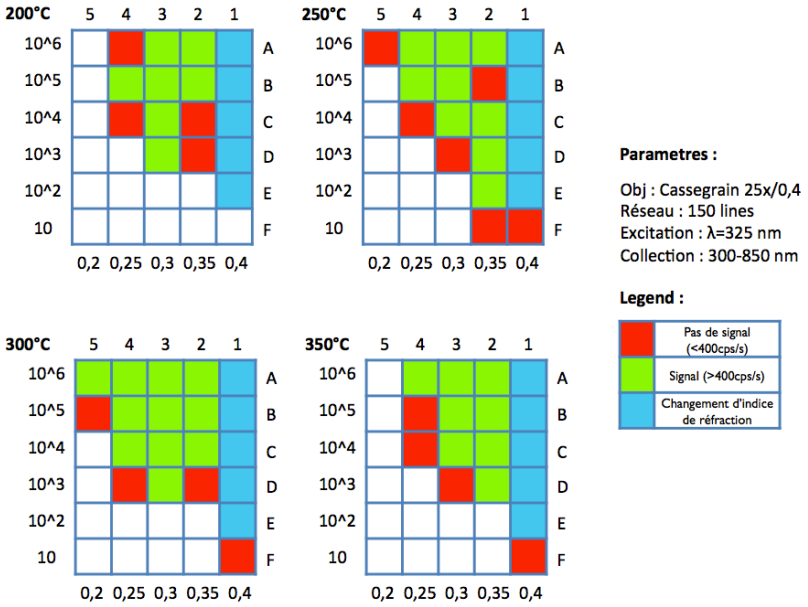


Figure 65 : Résumé des données exploitables sur les matrice d'irradiations en température. Les abscisses des matrices sont indiquées en terme de commande à l'AOM (cf chapitre 3).

La première information à tirer de cette série de mesures est la confirmation de ce que les images nous montraient : une diminution de l'intensité de fluorescence. C'est par exemple très visible dans la case B3, disponible pour les quatre températures, dont les spectres sont représentés en figure 66. Le second effet que l'on peut discerner est une modification des composantes du spectre. La figure 67 présente les mêmes spectres mais normalisés, nous y voyons un creux se former entre 450 nm et 650 nm à mesure que la température augmente, ce qui traduit une diminution des composantes à 500 nm et 620 nm.

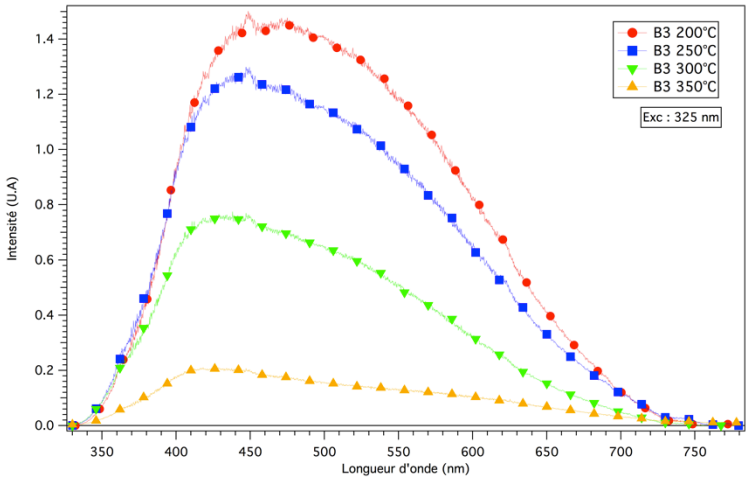


Figure 66 : Spectres de fluorescence de la case B3 pour une inscription dans un verre à différentes températures, orange : 350°C, vert : 300°C, bleu : 250°C et rouge : 200°C.

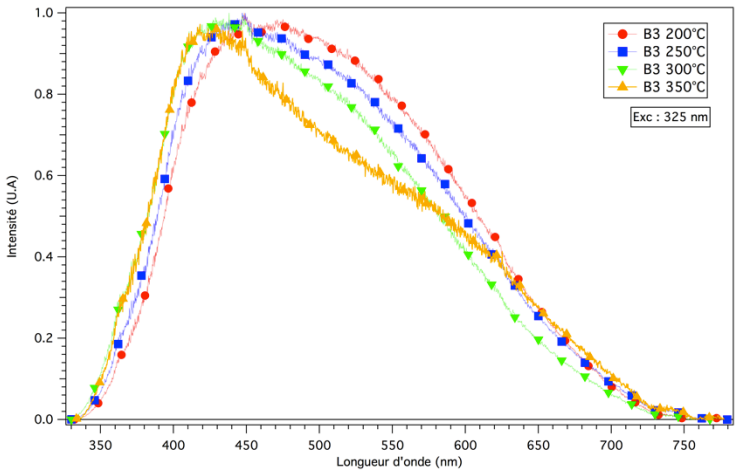


Figure 67 : Spectres de fluorescence normalisés de la case B3 pour une inscription dans un verre à différentes températures, orange : 350°C, vert : 300°C, bleu : 250°C et rouge : 200°C – spectre calibré.

La figure 68 représente la colonne 3 pour la matrice inscrite à 300°C. Les points A3, B3, C3 et D3, présentent la même typologie d'émission que dans la figure 53 à température ambiante. Néanmoins, le point C3 qui, à température ambiante montre deux contributions équivalentes à 420 nm et 620 nm, montre à 300°C un déficit à 620 nm (le ratio 420:620 passant de 1:1 à 2 :1). Ce déficit ne se compense pas alors que croît la contribution à 500 nm et on obtient en A3 un spectre déplacé vers les basses longueurs d'onde, de par une contribution à 500 nm et 620 nm moins importante.

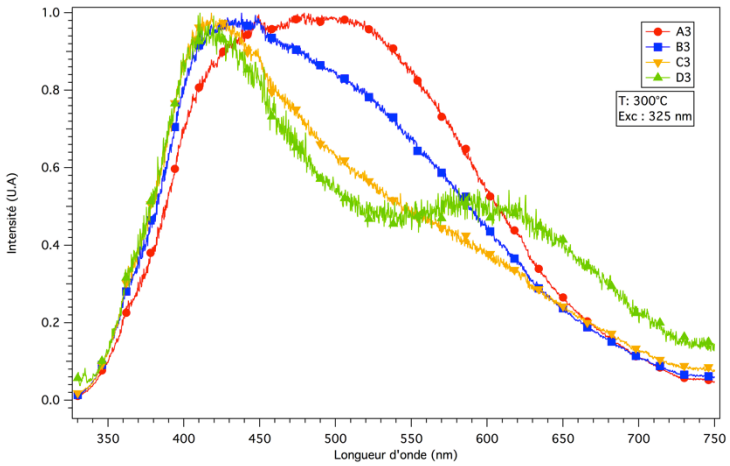


Figure 68 : Spectres de fluorescence normalisés pour les cases A3 à D3 de la matrice d'irradiation inscrite dans un verre à 300°C – spectre calibré

Un phénomène équivalent mais de moindre amplitude se produit dans le verre à 250°C (figure 69) et on voit bien la décroissance de contribution à 620 sur le point C3 pour des températures de verre croissantes (figure 70). La diminution de cette contribution se voit pour le point A3 où large spectre blanc se déplace vers le bleu (figure 71).

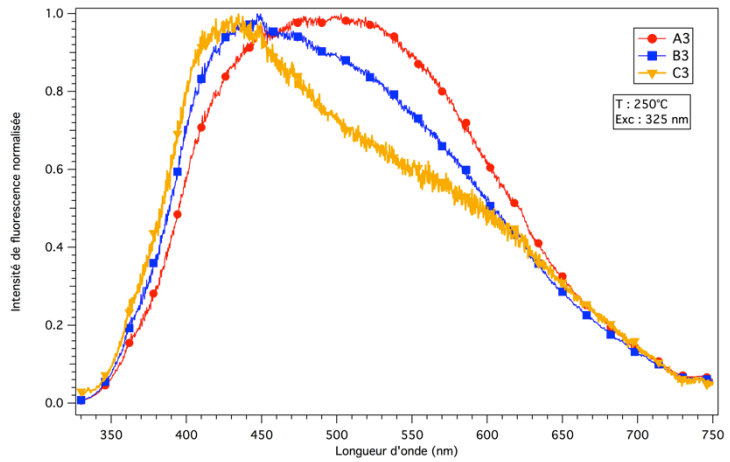


Figure 69 : Spectres de fluorescence normalisés pour les cases A3 à C3 de la matrice d'irradiation inscrite dans une verre à 250°C

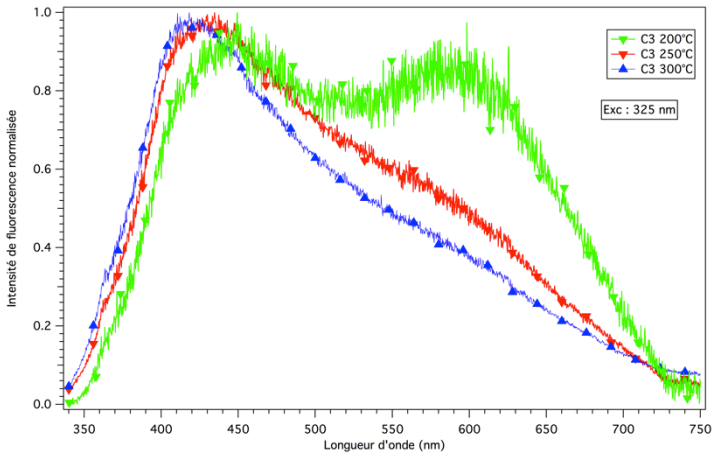


Figure 70 : Spectres de fluorescence normalisés pour la case C3 de la matrice d'irradiation pour des inscriptions dans un verre à différentes températures.

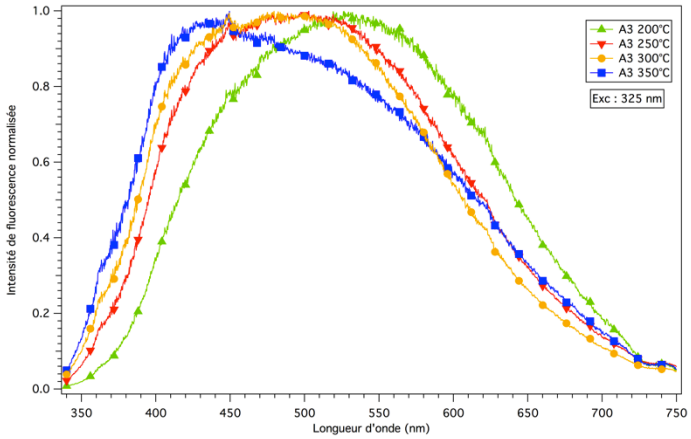


Figure 71 : Spectres de fluorescence normalisés de la case A3 de la matrice d'irradiation pour des inscriptions dans un verre à différentes températures

En conclusion, nous pouvons voir sur les figures 66 à 71 que l'augmentation de température du verre lors de l'écriture ou l'augmentation du nombre d'impulsion produit le même effet : une diminution de l'intensité à 500 et 620 nm. Tous ces spectres sont concordant et indiquent une baisse de quantité des ions Ag_m^{x+}.

b. Influence du recuit après irradiation

Nous nous proposons ici d'étudier l'effet du recuit sur le spectre de fluorescence émis d'un verre FPL irradié. Le verre est inscrit avec un motif composé de séries de lignes formant des carrés, semblable au motif décrit dans la figure 48. Les motifs sont inscrits à irradiance constante avec des vitesses variables : 10 µm/s, 50 µm/s, 100 µm/s et 500 µm/s. Le verre est ensuite mis dans un four à 300°C et y reste pendant un total de 34h. Au cours du recuit, on retire le verre du four plusieurs fois. Il est ramené à température ambiante puis on effectue une

microspectrométrie de la fluorescence émise avec une excitation à 405 nm. Ces mesures sont effectuées au bout de t0 =0h, t1=2h, t3[14]=6h, t4=8h, t5=10h, t6=34h[15].

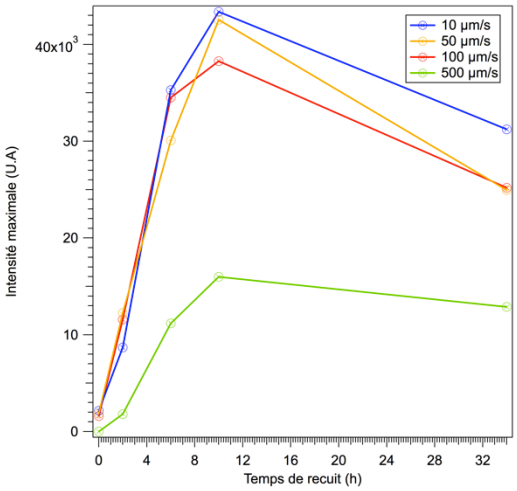


Figure 72 : Intensité de la longueur d'onde la plus intense du spectre (510 nm) de fluorescence pour chacun des carrés du motif d'irradiation en fonction de la durée de recuit. Bleu : 10 µm/s, orange : 50 µm/s, rouge : 100 µm/s et vert : 500 µm/s Les points à 2h et 8h sont omis car non mesurés dans les mêmes conditions. – a partir de spectre non calibrés

La figure 72 nous montre l'évolution de la fluorescence en fonction de la durée de recuit, on observe une croissance de la fluorescence pic à 510 nm pour les 10 premières heures suivies d'une décroissance au bout de 34h.

Il est important ce montrer qu'il n'y a pas opposition entre les mesures de la précédente partie (diminution de l'intensité de fluorescence avec la température du verre) et la croissance de fluorescence que nous voyons en recuit. Dans le premier cas la température agit pendant l'écriture et influe sur le mécanisme et les espèces transitoires liées, alors que le recuit agit sur les particules finalement formées.

Cette variation semble pointer, d'après la littérature [14], vers l'apparition de nanoparticules métalliques d'argent, dont la caractéristique est de ne pas émettre de fluorescence. M. Bellec a aussi montré que ces éléments, produit par le recuit, présentent une résonance plasmon de surface et une opacité importante, ce qui est possible uniquement pour des particules métalliques de grande taille [12].

La figure 73 présente les spectres excités à 364 nm, normés mais non calibrés, des différents carrés pour les différents temps de recuit. L'absence de calibration du

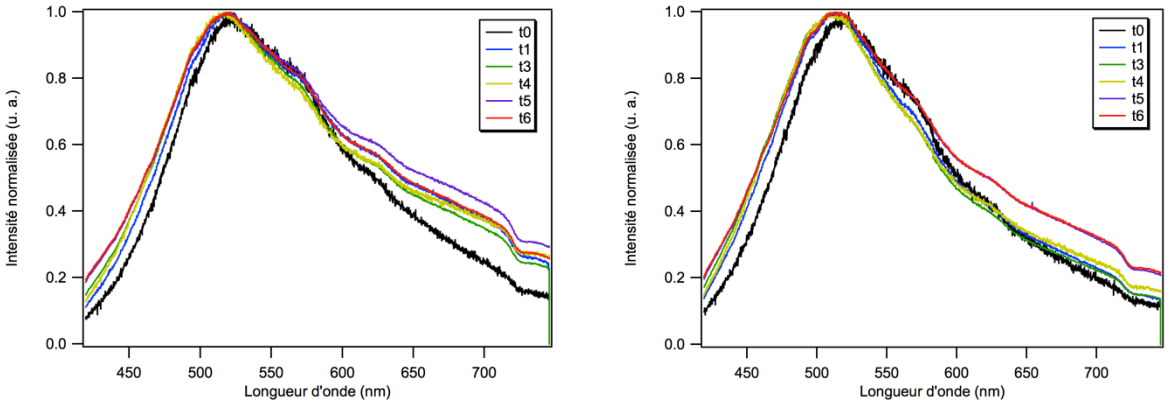
[14] Les mesures effectuées t2=4h ont été retirées car manifestement faussées par un déréglages du microspectromètre.

[15] Nous avons choisi de marquer le temps comme le temps total depuis le début du processus de recuit, en prenant en compte le fait qu'il y au moins une heure entre chaque sortie du four et remise à la chauffe. On peut signaler l'aspect interrompu du processus de chauffage en exprimant les temps : $t_0 = 0$ h, $t_1 = 2$ h, $t_3 = t_1 + 4$ h, $t_4 = t_3 + 2$ h, $t_5 = t_4 + 2$ h, $t_6 = t_5 + 24$ h.

microspectromètre ne permet pas l'identification des différentes contributions des spectres, mais permet de détecter les tendances d'évolutions pendant le recuit.

a. 10 µm/s

b. 50 µm/s



c. 100 µm/s

d. 500 µm/s

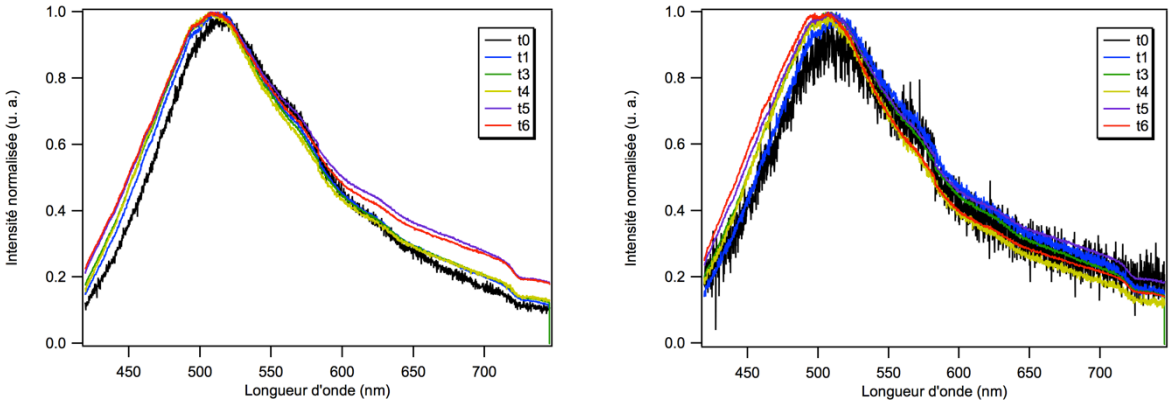


Figure 73 : Spectres de fluorescence normalisés des carrés du motifs d'irradiation à a) 10 µm/s, a) 50 µm/s, c) 100 µm/s, d) 500 µm/s pour différents temps de recuit ; Noir : 0h, bleu : 2h, vert : 6h, jaune : 8h, violet : 10h et rouge : 34 h – Excitation 364 nm – pas de calibration d'où la présence de lignes de bases différentes.

On voit que le recuit n'a que peu d'effet sur le spectre de fluorescence des carrés. La seule variation détectable est un élargissement global du spectre.

En recoupant ces spectres avec l'évolution de l'intensité de la fluorescence de la figure 72, on peut voir que la composition de la fluorescence reste la même tout au long du recuit. L'évolution de la fluorescence et l'apparition après un long temps de recuit des nanoparticules d'argent métallique, ne semble pas modifier une partie du spectre en particulier.

On peut donc conclure que le recuit augmente le nombre des agrégats sans modifier les ratios des différentes contributions formant celui-ci. Au bout d'un temps situé entre 10 heures et 34 heures de recuit, la densité d'agrégats provoque la précipitation de particules métalliques, cette précipitation, elle non-plus, n'apparaît pas influer sur les ratios des contributions spectrales.

5.4 Conclusion et Discussion sur l'effet de la température et proposition de mécanisme de formation des espèces.

L'influence de la température sur la formation des structurations est complexe, lors d'un recuit on observe une augmentation de l'intensité de fluorescence et ce recuit semble continuer le mécanisme déclenché par l'irradiation femtoseconde.

A l'opposé, chauffer le verre à haute température pendant l'irradiation provoque une diminution de l'intensité de fluorescence, les contributions à 620 nm et 500 nm étant les plus touchées. Un tel comportement est analogue à celui observé lors d'un recuit après une irradiation du verre FPL avec un laser nanoseconde. La figure 74 représente l'évolution du spectre d'émission du verre irradié en nanosecondes avant et après un traitement thermique de 10 minutes à 300°C puis 450°C. On y voit une diminution de la composante à 650 nm. Cette diminution est attribuée à la destruction de centres colorés Ag^{2+} , qui sont sensibles à la température [15]. Dans le cas de notre irradiation nous voyons que notre bande à 620 nm n'est pas sensible au recuit et augmente avec le recuit au lieu de disparaître, ce qui confirme bien notre attribution à des espèces Ag_3^{2+} qui, elles, sont stables (les Ag^{2+} et Ag_3^{2+} présentent des fluorescences proches). [16]

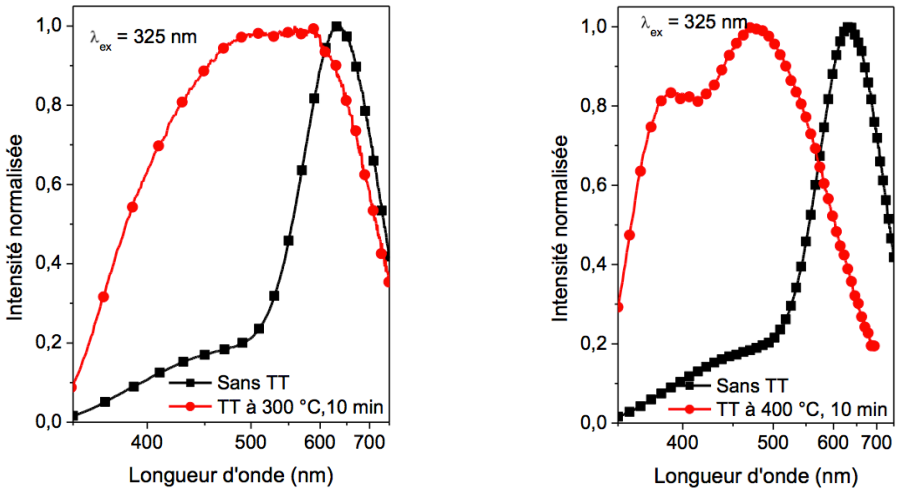


Figure 74 : Spectre d'émission d'une irradiation nanoseconde sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 300°C (cercle, en rouge) (TT=traitement thermique) gauche : TT : 10 min à 300°C, droite TT : 10 min à 400°C. [15]

Notre hypothèse est que les espèces à haut nombre d'atomes, de type Ag_m^{x+} (m≥3) et qui sont la cause des bandes à 630 et 500 nm, ont besoin pour se former d'ions instables de type

centres colorés Ag^{2+}. La haute température du verre lors de l'inscription diminue la formation de ces centres colorés, ce qui diminue en conséquence la croissance des agrégats. En revanche, une fois l'agrégat créé, il est résistant à la température et un recuit post-irradiation ne fait qu'ajouter des Ag^{+} à l'agrégat déjà formé. Nous pouvons représenter ces étapes sous forme de puits de potentiels (figure 75).

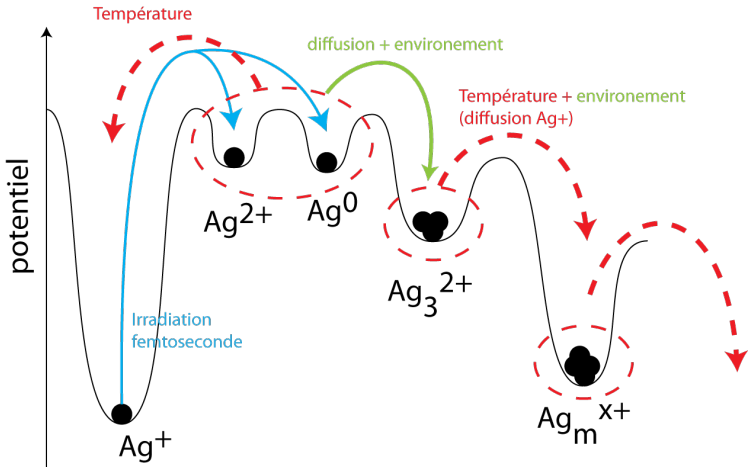


Figure 75 : influence de la température sur mécanismes de formation des agrégats.

Le mécanisme que nous proposons se présente comme suit :

Dans une irradiation femtoseconde à température ambiante l'interaction laser-matière arrache des électrons à la matrice et ces électrons se diffusent[16] et forment des Ag^{0}, les trous laissés derrière eux sont alors transmis de la matrice aux Ag^{+} environnants formant des Ag^{2+}. Ces deux espèces sont instables et cherchent à abaisser leur potentiel, deux solutions pour cela : se recombiner et redevenir Ag^{+} ou s'agréger pour former des Ag_2^{+} puis Ag_3^{2+}.

Notre hypothèse est qu'un verre chaud augmente le nombre de recombinaisons et diminue d'autant le nombre d'agrégats. Cela explique la diminution globale des trois contributions observée : Ag_2^{+}, Ag_3^{2+} et Ag_m^{x+}. La plus grande diminution des contributions Ag_3^{2+} et Ag_m^{x+} s'explique par le fait que ces dernières sont composées d'un plus grand nombre d'atomes. Une diminution du nombre de ces atomes impacte donc de façon plus importante leur formation.

Pour expliquer le fait qu'un recuit augmente la taille des atomes, plutôt que des les dissocier nous nous appuyons sur des variables environnementales que nous expliquerons dans le chapitre 6.

[16] Cf chaptire 2 : Système à deux températures

Bibliographie du Chapitre

[1] Bellec M, Royon A, Bousquet B and Bourhis K 2009 Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass *Optics* …

[2] Royon A, Petit Y, Papon G, Richardson M and Canioni L 2011 Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] *Optical Materials Express* **1** 866–82

[3] Bellec M, Royon A, Bourhis K, Choi J, Bousquet B, Treguer M, Cardinal T, Videau J-J, Richardson M and Canioni L 2010 3D Patterning at the Nanoscale of Fluorescent Emitters in Glass *J. Phys. Chem. C* **114** 15584–8

[4] Syutkin V and Astashkin A 1992 *Paramagnetic electron centres of silver in phosphate glasses* (The Soviet Journal of Glass …)

[5] Zheng W, Kurobori T, Miyamoto Y, Nanto H and Yamamoto T 2011 Formation and assignment of silver defect centres in phosphate glass induced by femtosecond laser pulses *Radiation Measurements* **46** 1402–5

[6] Miyamoto Y, Yamamoto T, Kinoshita K, Koyama S, Takei Y, Nanto H, SHIMOTSUMA Y, Sakakura M, MIURA K and HIRAO K 2010 Emission mechanism of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glass *Radiation Measurements* **45** 546–9

[7] Zheng W and Kurobori T 2011 Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses *Journal of Luminescence* **131** 36–40

[8] Dmitryuk A, Paramzina S, Perminov A, Solov'eva N and Timofeev N 1996 The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses *Journal of Non-Crystalline Solids* **202** 173–7

[9] Feldmann T 1967 *Feldmann: Inorganic radicals trapped in glasses at... - Google Scholar* (The Journal of Chemical Physics)

[10] Espiau de Lamaestre R, Béa H, Bernas H, Belloni J and Marignier J 2007 Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography *Phys. Rev. B* **76**

[11] Belloni J and Mostafavi M 1999 *Metal Clusters in Chemistry* ed P Braunstein, L A Oro and P R Raithby (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH)

[12] Bellec M 2010 *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent* - These - (Université de Bordeaux)

[13] Bourhis K, Royon A, Bellec M, Choi J, Fargues A, Treguer M, Videau J-J, Talaga D, Richardson M, Cardinal T and Canioni L 2010 Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 2658–65

[14] S.D. Stookey 2004 Industrial & Engineering Chemistry 1949 1–6

[15] Bourhis K 2011 *Photostructuration Par Laser Infrarouge Femtoseconde De Verres Photosensibles De Phosphates De Zinc, D'Argent Et De Gallium* (Université de Bordeaux)

[16] Hsu S M, Yung S W, Brow R K, Hsu W L, Lu C C, Wu F B and Ching S H 2010 Effect of silver concentration on the silver-activated phosphate glass *Materials Chemistry and Physics* **123** 172–6

CHAPITRE 6

Étude de la corrélation fluorescence-SHG

Dans les chapitres précédents nous avons pu démontrer que la structuration par laser femtoseconde avait deux types d'effets dans le verre FPL : d'une part elle structure les propriétés non-linéaires de degré deux et, d'autre part, elle génère des espèces fluorescentes durables au sein du verre. Dans le chapitre concernant la GSH nous avons montré que sur l'échelle chronologique du nombre d'impulsions la GSH apparaît avant la fluorescence et qu'elle sature, mais perdure, alors que la quantité de fluorescence croît.

Dans ce chapitre, nous discutons la topologie de la fluorescence et le lien que celle-ci a avec la GSH à travers l'étude d'une imagerie corrélative GSH-Fluorescence.

6.1 Imagerie corrélative d'une ligne en fluorescence et GSH

a. Géométrie de la fluorescence

C'est en 2009 que M. Bellec publie sur la forme et les dimensions des structures fluorescentes générées par laser femtoseconde dans le verre FPL [1]. Il montre alors que la fluorescence est distribuée sur un tube, rétréci à ses extrémités, qui lui donne une forme de cigare évidé (cf figure 76).

Figure 76 : Reconstruction en trois dimensions d'un tube de fluorescence à partir d'un empilement d'images obtenues en imagerie confocale de fluorescence.

Parallèlement J. Choi met en évidence l'existence d'un phénomène de génération de seconde harmonique dans les mêmes lieux d'irradiation [3] et obtient des images montrant une symétrie radiale de la répartition de la GSH (cf figure 77).

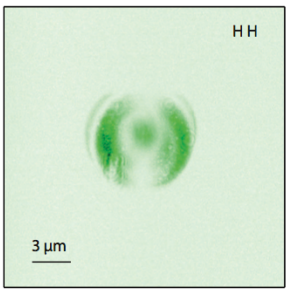


Figure 77 : Image de l'émission GSH produite par une source incidente polarisée horizontalement. Signal collecté derrière un analyseur orienté horizontalement. Source : 1030 nm Collection : 515 nm.

La présence de ces deux phénomènes, provoqués par le même déclencheur en un même volume, pose la question de l'interaction ou de la possibilité d'un lien de causalité entre les phénomènes. On se propose dans ce chapitre d'étudier les similitudes de géométrie et de répartition des deux générations : de seconde harmonique et de fluorescence.

Pour cela nous avons assemblé un microscope qui permet de capter à la fois la fluorescence et la GSH avec les mêmes conditions optiques[17]. L'échantillon utilisé est un verre FPL dans lequel est inscrite la matrice en irradiation décrite au chapitre 4 avec en abscisse l'irradiance du laser et en ordonnée le nombre d'impulsions déposée (cf chap 5 fig 49). Nous imageons le carré B3. L'image de la fluorescence puis de la SHG sont capturées en utilisant un objectif 20x (NA 0,25) en collection et les images captées sont représentées en figure 78.

L'image a. correspond à la fluorescence émise entre 490 nm et 560 nm par le lieu d'irradiation éclairé par la source à 405 nm. On y voit l'anneau de fluorescence décrit par M. Bellec. Cet anneau est insensible à la polarisation incidente et sa largeur mesurée est

[17] Le détail du microscope est montré au chapitre 3

principalement due à la limite de diffraction du système. L'image b. Correspond à l'émission de seconde harmonique de ce même lieu éclairé par une source à 1030 nm, avec la source à 405 nm éteinte. La source à 1030 est polarisée horizontalement, on retrouve la forme décrite au chapitre 4.

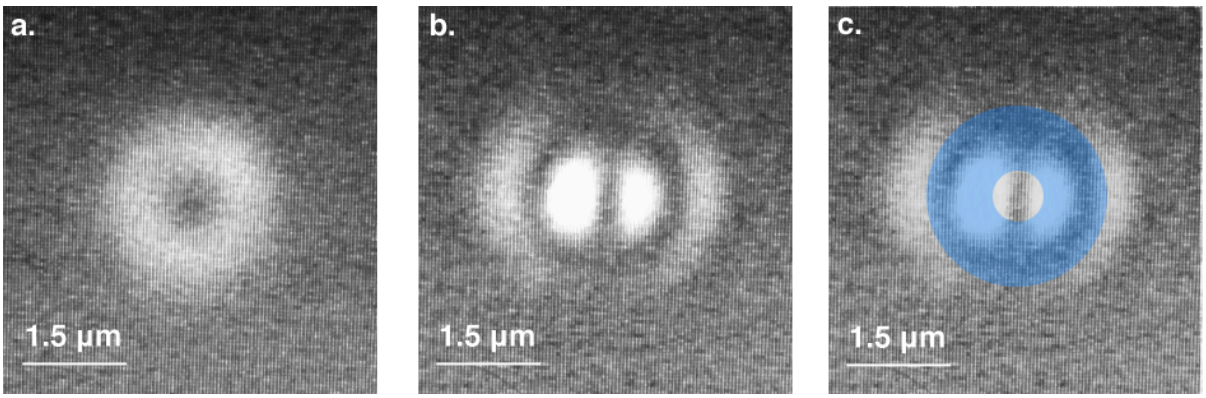


Figure 78 : Émission entre 480 nm et 560 nm de la case B3 de la matrice d'irradiation pour un éclairage laser à : a. 405 nm b. 1030 nm. c. Superposition de l'image b et de la matérialisation de l'image a.

Notre microscope nous a permis de capter ces deux images sans rien changer aux optiques ou au positionnement de l'échantillon ce qui nous permet de réaliser l'image c. où nous superposons les deux images. Pour plus de clarté, la fluorescence est représentée par un anneau bleu dont les dimensions et la position sont calquées sur celle de l'image a. et b.

Nous pouvons voir que les motifs en fluorescence et SHG sont coaxiaux et que la SHG semble être émise de chaque cotés du maximum de l'anneau fluorescent.

Afin d'obtenir une meilleure résolution et de simplifier la mise en image nous proposons alors d'utiliser non plus un motif d'anneau mais un motif de ligne droite permettant de simplifier le traitement des images et la compréhension des phénomènes. Le motif de ligne droite est produit par le déplacement du faisceau laser selon un axe (x ou y) dans le verre[18].

Nous collectons alors trois images (cf figure 79), l'image a. est collectée avec la source à 405 nm, l'image c. est collectée avec la source laser femtoseconde à 1030 nm et l'image b. est collectée avec les deux sources simultanément. Les trois images sont obtenues avec le même temps de pause et les mêmes paramètres de collection. Les différences de teintes et de luminosités sont dues à la balance automatique des blancs par la caméra. Les trois images sont collectées avec un objectif UV-visible et un filtre passe-bande entre 480 nm et 560 nm.

[18] Cf chapitre 1 – Verre FPL

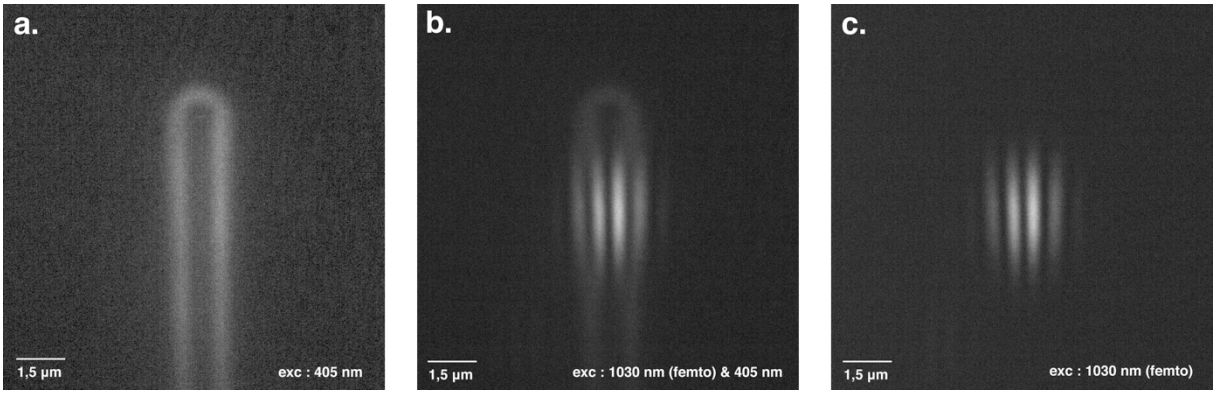


Figure 79 : Image d'une structuration en ligne droite. a. excitation par une diode laser continue à 405 nm, b. excitation avec une diode laser continue à 405 nm et un laser pulsé femtoseconde à 1030 nm c. excitation avec un laser femtoseconde seul. Dans les trois images, collection entre 490 nm et 560 nm. Objectif 100x NA ,25

On observe sur l'image c. quatre bandes de GSH centrées sur le motif en fluorescence qui lui n'en présente que deux, visibles sur l'image a. L'image b. montre que les bandes de GSH se situent de part-et-d'autre des lignes de fluorescence et il semble que pour chaque ligne de fluorescence, on observe deux lignes de GSH.

Ce positionnement est vérifié lors de coupes en intensité des images en figure 80. On observe alors que la GSH se situe à l'extrémité de chaque bandes de fluorescence.

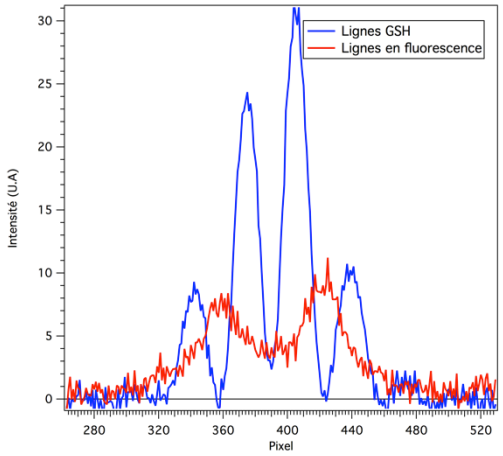


Figure 80 : Profils en intensité d'une ligne en GSH (bleue) et fluorescence (rouge). Provenant des images fig.4 a. et fig.4 c. après soustraction des lignes de base.

Nous avons postulé au chapitre 4 que la GSH est causée par la diffusion et la capture d'électrons pendant les premières impulsions, créant un champ enterré de charges positives au centre et négatives sur les bords. En appliquant ce modèle (cf chapitre 4 figure 42) aux positions des pics de GSH par rapport aux pics de fluorescence, on voit que la fluorescence se situe au centre de la zone de charge négative.

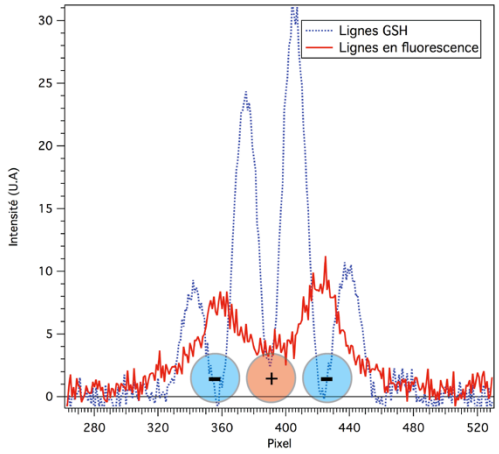


Figure 81 : Superposition du modèle de charges enterrées sur la position des pics de GSH. Une déplétion d'électron au centre induit une charge positive au centre, l'accumulation des électrons sur les bords induit une charge négative sur les bords.

Ce positionnement se retrouve dans toutes les structures de lignes que nous avons étudiées. Dans le chapitre 4 nous avons montré que la GSH apparaît avant la fluorescence et que sa croissance s'arrête alors que celle de la fluorescence continue, couplée avec ce positionnement cette variation semble indiquer une possible interaction entre les charges d'espaces et les lieux d'agrégation de l'argent.

Nous nous proposons de pousser plus loin cette analyse avec une étude de la composition spectrale d'un anneau fluorescent.

b. Étude spectroscopique d'un anneau fluorescent

Dans cette partie nous étudions la forme et le spectre d'un anneau de la matrice d'irradiation écrit à température ambiante dans un verre FPL. L'expérience consiste à éclairer l'anneau avec différentes longueurs d'onde, d'imager la fluorescence obtenue et d'étudier le spectre émis. Les sources utilisées sont des diodes laser OBIS de chez Cohérent à 405 nm, 488 nm et 514 nm. Le signal est capté par un objectif 100x achromatique et imagé par une caméra, le spectre est capté par une fibre optique et caractérisé par un spectromètre Jobin Yvon. Les images obtenues avec les différentes longueurs d'onde sont regroupées en figure 82.

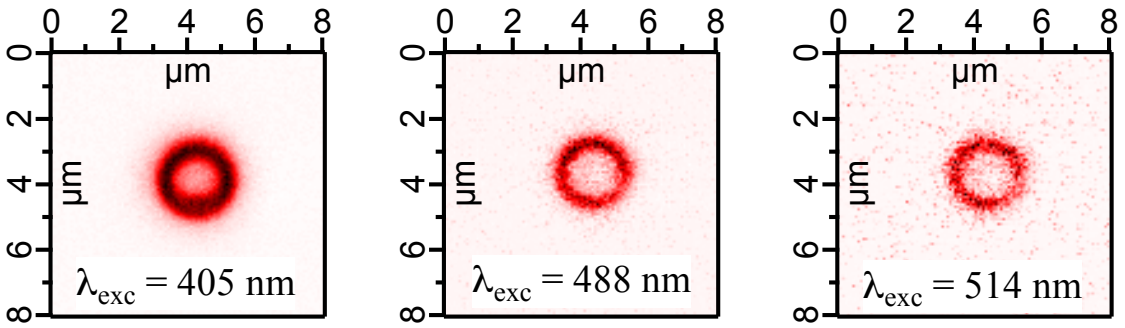


Figure 82 : Images du même anneau de la matrice d'irradiation éclairé avec différentes sources laser. Gauche : excitation à 405 nm, centre : excitation à 488 nm et droite : excitation à 514 nm

On remarque que l'épaisseur de l'anneau varie avec l'éclairage : pour 405 nm la paroi apparaît légèrement inferieure que pour un éclairage à 500 nm. Puis, pour les longueurs d'onde plus hautes, la paroi s'amincie légèrement et diminue en intensité. Le profil des ces anneaux est effectué puis reporté sur un même graphique (figure 83). On observe qu'en éclairant à 405 nm, la zone émettant de la fluorescence est plus large. Nous remarquons aussi un léger décalage du centre de la paroi.

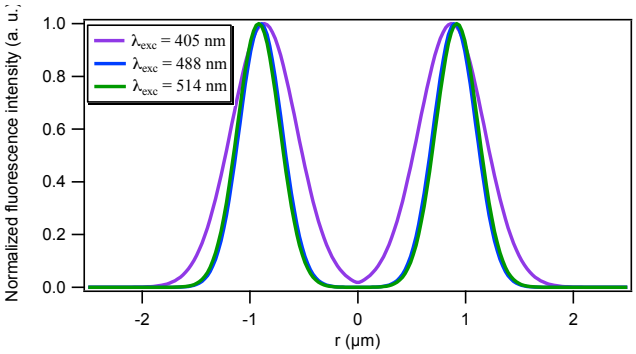


Figure 83 : Profils (ajustements) normalisés des anneaux éclairés à 405, 488 et 514 nm. Collection : 400 nm–800 nm

La figure 84 présente les spectres de fluorescence émis par l'anneau aux différentes longueurs d'onde d'éclairement. Trois spectres différents sont visibles, pour un éclairement à 405 nm, le spectre présente un maximum à 500 nm. La composante à 420 nm que nous avions dans les spectres à 325 nm, a disparu. Cela est cohérent avec nos résultats précédents, en déplaçant à 405 nm l'excitation, nous sommes très éloignés du pic d'absorption de l'Ag_2+ qui absorbe à 270 nm et est responsable de la contribution à 420 nm, on observe alors un spectre avec les contributions des Ag_3^{2+} et Ag_m^{x+} à 500 nm et 620 nm.

Les deux spectres suivants sont proches, avec un maximum à 570 nm pour un éclairement à 488 nm, et un maximum à 595 nm pour 514 nm. Ces deux spectres peuvent être

dus à la diminution de la contribution à 500 nm, ce qui est cohérent avec un déplacement de l'excitation vers des longueurs d'ondes plus hautes.

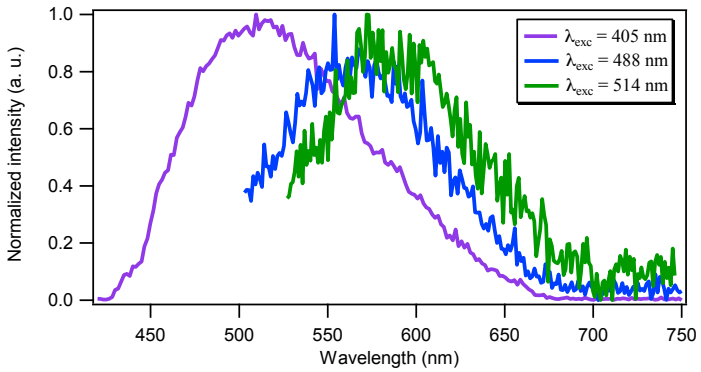


Figure 84 : Spectres de fluorescence normalisés du même anneau éclairé avec différentes longueurs d'onde, violet : 405nm, bleu : 488 nm et vert : 515 nm.

La corrélation entre l'évolution du spectre, révélant des excitations d'espèces différentes, et l'évolution de la largeur de l'anneau, indique une disparité dans la distribution des espèces. En utilisant les longueurs d'onde du chapitres 5 pour identifier les éléments fluorescents, nous pouvons envisager que l'anneau lumineux n'est pas homogène, avec des espèces émettant à 500 nm répartis sur toute la surface de l'anneau, et des élément émettant à 620 nm situés au centre de l'anneau. Il faut noter qu'il est possible que les espèces Ag_2^+ aient aussi une distribution différente mais les longueurs d'ondes accessible sur le banc d'imagerie utilisé, ne nous permettent pas de descendre en longueur d'onde de façon à exciter ces espèces.

6.2 Hypothèse de la corrélation du champ enterré et du potentiel redox

Nous avons vu dans la partie précédente que l'irradiation du verre produit une zone fluorescente et que cette zone fluorescente se situe au centre de la charge d'espace négative induite par le laser. De plus, la fluorescence n'est pas homogène au sein de cette zone, elle est formée d'au moins deux anneaux concentriques de compositions différentes. La partie qui suit discute notre hypothèse quand à la raison de ces disparités.

a. Existence d'une distribution de potentiel redox.

Dans une revue de 1998, J. Belloni [4] résume les différents aspects de formation d'agrégats d'argent en solution. Dans cet article, elle montre que la taille des agrégats obtenus ne

dépend pas des conditions d'irradiation mais des conditions environnementales et plus précisément des couples Red/Ox présents dans l'environnement de créations des agrégats.

L'avidité d'une espèce chimique pour un électron est mesurée par son potentiel redox (en volt) qui compare l'avidité de cette espèce à celle des protons d'une électrode normale à hydrogène ; plus le potentiel redox est grand, plus l'espèce est avide d'électrons. Un élément ne cèdera d'électrons que si il rencontre un autre élément dont le redox est supérieur au sien. Le potentiel redox des ions argent en solution est de -1,8 V, celui de l'Ag_2^+ est de -1.5 V, celui de Ag_5^+ est -0,4 V et de façon générale le potentiel redox des agrégats d'argent augmente avec le nombre d'atome les composants [5].

Ainsi une population d'agrégats de différentes tailles en présence d'un couple oxydant-réducteur va se diviser en deux parties : les agrégats dont le redox est supérieur à celui du couple oxydant-réducteur vont capter un électron du réducteur et pouvoir croitre. Leurs croissance leurs permet d'obtenir un redox plus élevé et donc de croitre encore plus, à condition de trouver les ions nécessaire à leurs croissance.

A l'opposé les agrégats dont le redox est inférieur à celui du couple oxydant-réducteur, et donc de plus petites tailles que les premiers, vont céder un électron à l'oxydant. L'oxydant corrode ces agrégats, les rendant plus petits, avec un redox plus faible, donc plus sensibles à la corrosion, jusqu'à les rendre à leurs formes originales d'ions simples (cf figure 85).

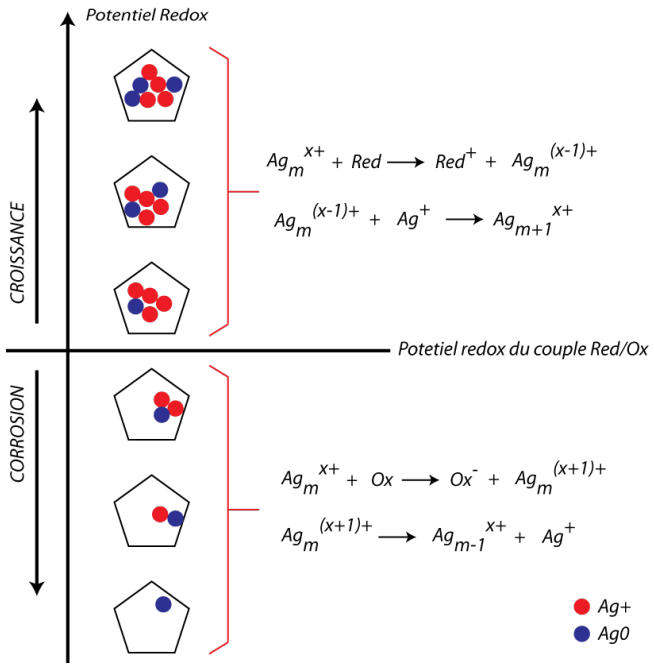


Figure 85 : Croissance et corrosion des agrégats d'argent selon la valeur du potentiel redox de l'environement

En appliquant cette observation à la répartition des agrégats dans notre verre, nous pouvons envisager la répartition des agrégats comme un indicateur de la valeur d'un potentiel redox dans le verre en partant de l'idée que les agrégats ne se forment que si le potentiel redox environnant est assez bas. La figure 86 représente le profil du potentiel redox en fonction du profil de fluorescence de l'anneau. On y voit trois zones définies selon les potentiels redox des espèces Ag_3^{2+} Ag_m^{x+}. Le principe est que plus un agrégat est gros plus la zone dans laquelle il peut exister sans être oxydé est large : les Ag_3^{2+} ne peuvent exister que dans la zone A, les Ag_m^{x+} peuvent exister dans la zone B qui comprend la A (pour chaque m de Ag_m^{x+}, la zone B augmente) et ainsi de suite.

En supposant que les ions Ag_2^{+} ont un potentiel redox encore plus bas, leur répartition devrait être centrée sur l'anneau avec une bande encore plus fine que les ions Ag_3^{2+}. Dans le futur une mesure de la taille de l'anneau avec un microscope confocal et un éclairage à 250 ou 265 nm sera pertinent pour confirmer ou infirmer notre hypothèse.

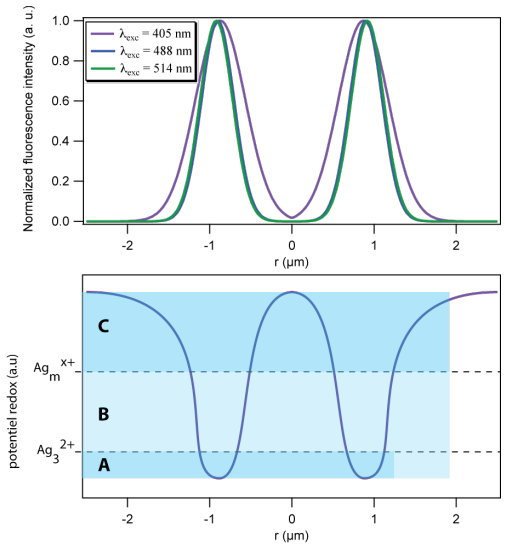


Figure 86 : haut : profil de fluorescence normalisé d'un anneau selon trois excitation, 405nm, 488 nm et 514 nm. Bas : Profil du potentiel redox déduit à partir du premier graphique.

L'existence d'un tel potentiel redox dans le verre à l'avantage d'expliquer beaucoup des phénomènes montrés précédemment, le déclenchement brusque et important de la fluorescence peut alors s'expliquer par le temps nécessaire pour que le potentiel redox induit atteigne une valeur assez basse rendant possible l'agrégation des ions Ag_2^{+} permettant tous les ions suivant. Il permet aussi d'expliquer que l'on obtient brusquement une forme annulaire fluorescente d'un diamètre donnée [6] sans jamais obtenir de diamètre plus petit.

b. Discussion de la corrélation potentiel redox – champ enterré

Jusqu'à maintenant nous avons parlé de potentiel redox de l'environnement, ce qui n'a pas vraiment de sens car le potentiel redox s'applique à un couple oxydant-réducteur unique. La question est de savoir quel élément de l'environnement des agrégats joue le rôle de ce couple.

Nous venons de voir que l'existence d'un profil de potentiel redox variant au sein du verre peut être une explication à l'apparition d'une fluorescence possédant une géométrie et des caractéristiques telles que celles obtenues dans les anneaux générés par laser femtoseconde dans les verres FPL. De plus, nous avons montré la présence d'un profil de charge dans le verre. Ce profil apparaît avant la fluorescence et sa répartition correspond à celle de la fluorescence. Notre hypothèse est que la création de cette charge d'espace par le laser est la cause du profil de potentiel redox qui lui même, induit la répartition de la fluorescence. Cette hypothèse se base sur les phénomènes se produisant lors de la polarisation (« poling » en anglais) de verre.

La polarisation consiste à appliquer une forte tension sur un matériau chauffé à haute température, suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante, tout en continuant à appliquer la tension. Dans le cas des verres, on observe alors le développement d'une importante charge d'espace, typiquement de l'ordre de 10^8 – 10^9 V/m. Elle est provoquée par la migration de cations sur quelques microns dans le sens du champ électrique appliqué. Cette importante charge d'espace est la cause de l'apparition d'un effet de GSH identique à celui obtenu dans le verre FPL (EFISHG) [7,8]. On a pu observer une résistance diminuée à l'attaque acide dans la zone déplétée pour des verres borosilicate [9] et des changements structuraux important indiquant des mécanismes de compensation de charges [10] dans des verres sodium Nobium Germanate. En effet le poling de verre montre que la matrice d'un verre peut supporter un certain déséquilibre de charge sans modification importante, mais dépassé un certain seuil, il se met en place des mécanismes servant à compenser ce déséquilibre et éviter un claquage diélectrique.

Notre hypothèse est que, durant notre irradiation, les électrons déplacés par le laser induisent un déséquilibre de charges, supporté par la matrice du verre. Avec le nombre d'impulsions, de plus en plus d'électrons s'accumulent sur une zone périphérique au point central d'irradiation. Plus ces électrons sont nombreux, moins la matrice supporte la charge d'espace et cherche à compenser ces charges. Le potentiel redox de la matrice dans la zone où les électrons s'accumulent, son avidité électronique, diminue donc le nombre d'électrons. Au bout d'un certain nombre d'impulsions, le nombre d'électrons induit un couple redox inférieur à celui de Ag^+ ce qui conduit à la formation des ions Ag^{2+} : l'élément fondamental de la création des agrégats. Par la suite, les impulsions n'augmentent plus le déséquilibre de charge de la matrice car les électrons incidents sont compensés par la génération d'Ag_2^+. La hausse de température induite par le laser permet alors l'agrégation des ions et l'apparition de la fluorescence. Ceci correspondant

notamment à l'évolution de la GSH et de la fluorescence mesurée en fonction du nombre d'impulsions. Ces évolutions sont résumées dans la figure 87.

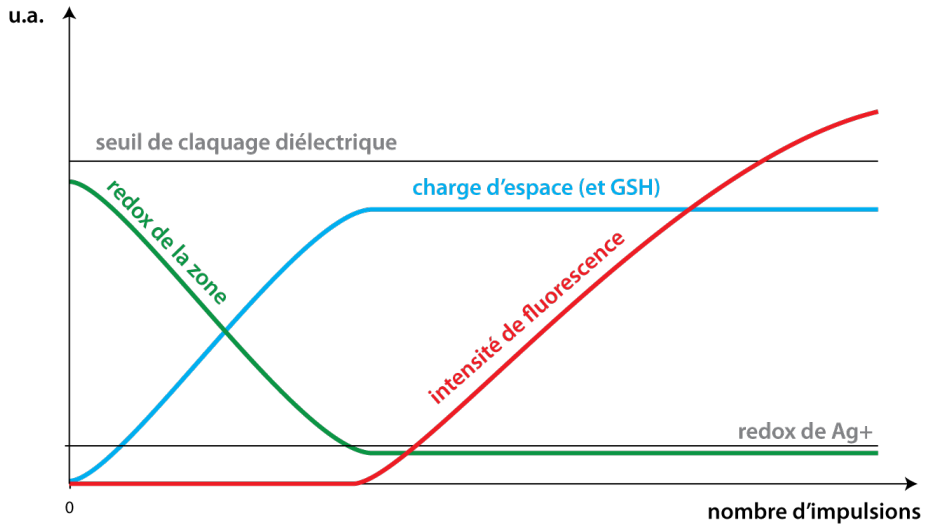


Figure 87 : Evolution en fonction du nombre d'impulsion de l'intensité de fluorescence (rouge), la charge d'espace et la GSH (bleu), le coupe redox de la zone de dépôt des électrons (vert). Sont aussi noté le couple redox du Ag^+ et le seuil de claquage diélectrique liée à la charge d'espace.

Un recuit consécutif à l'irradiation n'apporte pas de nouvelles charges, mais permettra juste une agrégation supplémentaire en facilitant la diffusion thermique des espèces.

6.3 Conclusion du chapitre 6

Dans ce chapitre nous avons effectué l'étude de l'imagerie corrélative en microscopie de fluorescence et de GSH d'un motif en ligne inscrit dans un verre FPL par laser femtoseconde. Nous avons pu montrer que les signaux GSH et en fluorescence sont coaxiaux et que les agrégats fluorescents sont générés entre les lignes émettrices de GSH, dans les zones chargées négativement.

Nous avons aussi montré une répartition des espèces au sein des zones fluorescentes. Nous avons alors approché cette répartition comme montrant une variation du potentiel redox dans l'environnement des agrégats et nous avons émis l'hypothèse d'un lien entre la charge d'espace induite par le laser et le profil redox liée à la capacité de la matrice vitreuse de supporter un certain déséquilibre électronique.

Bibliographie du Chapitre

[1] Bellec M, Royon A, Bousquet B and Bourhis K 2009 Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass *Optics …*

[2] Royon A, Petit Y, Papon G, Richardson M and Canioni L 2011 Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] *Optical Materials Express* **1** 866–82

[3] Choi J, Bellec M, Royon A, Bourhis K, Papon G, Cardinal T, Canioni L and Richardson M 2012 Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass *Opt. Lett.* **37** 1029–31

[4] Belloni J, Mostafavi M, Remita H, Marignier J-L and Delcourt A M-O 1998 Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids *New J. Chem.* **22** 1239–55

[5] Mostafavi M, Marignier J L, Amblard J and Belloni J 1989 Nucleation dynamics of silver aggregates simulation of photographic development processes *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **34** 605–17

[6] Bellec M 2010 *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent* (Université de Bordeaux)

[7] Delestre A, Lahaye M, Fargin E, Bellec M, Royon A, Canioni L, Dussauze M, Adamietz F and Rodriguez V 2010 Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface *Appl. Phys. Lett.* **96** 091908

[8] Dussauze M, Kamitsos E I, Fargin E and Rodriguez V 2007 Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium-Niobium Borophosphate Glasses *J. Phys. Chem. C* **111** 14560–6

[9] An H and Fleming S 2008 Second-order optical nonlinearity in thermally poled Pyrex borosilicate glass *Optics Communications* **281** 1263–7

[10] Guimbretière G, Dussauze M, Rodriguez V and Kamitsos E I 2010 Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium-germanate glass *Appl. Phys. Lett.* **97** 171103

CONCLUSION GENERALE

Perspective pour le FPL et la nanostructuration

Pour cette thèse, le but premier était de continuer les travaux commencés par le groupe de recherche du LOMA en approfondissant des aspects liés au processus de formation des effets linéaires et non-linéaires. Sur ce front, notre étude a permis d'infirmer certaines hypothèses.

Le principal changement concerne le processus global de formation de la fluorescence et de la génération de seconde harmonique. Nous pensions jusqu'à lors que le champ électrique enterré, qui permet la génération de seconde harmonique, était dû aux charges stabilisées dans des agrégats fluorescents. L'étude de l'évolution du dépôt énergétique en fonction des conditions d'écritures nous a permis de montrer qu'une génération de seconde harmonique, et donc un champ enterré, apparaît avant la création d'agrégats fluorescentes.

Ensuite, une différence de dynamique a été mise en évidence entre l'évolution de la fluorescence, apparaissant puis augmentant avec le nombre d'impulsions, et l'évolution de la GSH, qui apparaît puis sature très tôt. Ces dynamiques nous ont permis de conclure que les charges conduisant au champ enterré, responsable de la GSH, sont des électrons rendus mobiles par le dépôt énergétique, une dynamique rapide. La fluorescence, quand à elle, est liée à un mouvement de particules chargées de type Ag^+ qui se déclenche lorsque la hausse de température du verre FPL induite par le laser est suffisante, une dynamique plus lente.

Le troisième aspect que nous introduisons dans cette thèse est l'inversion du lien de causalité entre la fluorescence et le champ enterré. Dans le dernier chapitre, nous rapprochons les mécanismes de formations des agrégats fluorescents, de ceux que l'on peut observer dans des liquides. Nous discutons alors l'hypothèse que c'est le champ enterré qui, en modifiant l'environnement du verre, permet la formation des agrégats fluorescents. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la localisation et la forme de la zone fluorescente.

Nous proposons, à l'issu de cette thèse, une chronologie des processus ayant lieu lors de l'irradiation d'un verre FPL par un laser femtoseconde. Dans un premier temps l'absorption multiphotonique du faisceau laser provoque la libération d'un nuage d'électrons chauds libres qui

diffusent dans la matrice vitreuse. Ces électrons semblent alors se fixer sur les défauts de matrice du verre et probablement certains cations sous forme d'exciton auto-piégés, mais cette étape reste encore très mystérieuse pour nous. Ce déplacement d'électrons induit une charge positive au centre du lieu d'irradiation, et une charge négative, stabilisée par les défauts, sur les bords du faisceau. Cette charge d'espace augmente avec le nombre d'impulsions, augmentant l'intensité de GSH par effet EFISHG. A un certain point la charge d'espace devient trop importante pour être supportée par la matrice et un mécanisme de compensation se met en place, transférant les charges négatives en excès de la matrice vers les Ag^{+} formant Ag^{2+}. L'augmentation thermique liée à l'accumulation d'impulsions facilite alors l'agrégation des cations présents et produit les particules fluorescentes. Continuer l'irradiation produit alors des agrégats fluorescents de plus en plus importants sans modifier la quantité de GSH. Pour certaines énergies, au bout d'un certain nombre d'impulsions le gradient de température induit dans le verre devient trop important induisant des modifications structurelles dans le verre (fusion puis cavitation), induisant un changements d'indice de réfraction. Un recuit consécutif permet de finir la croissance des agrégats jusqu'à former des nanoparticules métalliques.

Dans ce processus plusieurs aspects seront à préciser dans le futur. Un modèle à deux températures concernant la diffusion des électrons est à modéliser, afin de vérifier si cette hypothèse est cohérente avec la position des zones chargées négativement. De plus, il serait intéressant d'étudier la forme spatiale du faisceau laser pour voir si il est possible d'induire des charges d'espaces de formes différentes.

Dans le premier chapitre de cette thèse, je cite le prix Nobel de Physique Philip W. Anderson qui évoquait son intérêt sur l'étude de la transition vitreuse et du verre en tant que matériau. Le verre FPL utilisé dans cette thèse est bien à la hauteur de cette citation, puisqu'avec l'aide de la nanostructuration nous avons pu induire un phénomène théoriquement impossible dans les verres et le faire subsister dans le temps. Si nous arrivons dans le futur à contrôler parfaitement la forme et l'intensité de ces modifications, cela permettrait des applications dans plusieurs domaines, que ce soit le stockage d'informations ou la création de fonctions non-linéaires au sein de circuit.