



**HAL**  
open science

# Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent

Matthieu Bellec

► **To cite this version:**

Matthieu Bellec. Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-00459311

**HAL Id: tel-00459311**

**<https://theses.hal.science/tel-00459311>**

Submitted on 23 Jun 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Matthieu BELLEC**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

---

# Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent

---

Soutenue le : 5 novembre 2009

Après avis de :

<b>M. Eric AUDOUARD</b>	Professeur (Université Saint-Etienne)	Rapporteur
<b>M. Christophe DUJARDIN</b>	Professeur (Université Lyon 1)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M<sup>me</sup> Evelyne FARGIN</b>	Professeur (Université Bordeaux 1)	Président
<b>M. Eric AUDOUARD</b>	Professeur (Université Saint-Etienne)	Rapporteur
<b>M. Christophe DUJARDIN</b>	Professeur (Université Lyon 1)	Rapporteur
<b>M. Jean-Pierre DELVILLE</b>	Directeur de recherche (CPMOH, Bordeaux)	Examineur
<b>M. Fabrice VALLEE</b>	Directeur de recherche (LASIM, Lyon)	Examineur
<b>M. Lionel CANIONI</b>	Professeur (Université Bordeaux 1)	Directeur de thèse
<b>M. Bruno BOUSQUET</b>	Maître de conférence (Université Bordeaux 1)	Membre invité



# Remerciements

Ces travaux de thèse se sont déroulés au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) à l'Université de Bordeaux 1. Je remercie vivement M. Eric Freysz, directeur du CPMOH, de m'y avoir accueilli durant ces 3 agréables années.

Je remercie MM. Eric Audouard et Christophe Dujardin qui ont accepté de rapporter ces travaux. Merci également à M<sup>me</sup> Evelyne Fargin et à MM. Jean-Pierre Delville et Fabrice Vallée d'avoir pris part au jury.

Je tiens à remercier Lionel Canioni pour avoir dirigé ce travail de thèse. Son ouverture d'esprit, ses qualités scientifiques et sa constante bonne humeur m'ont permis de travailler dans un cadre idéal pendant ces trois années. Lionel, merci de m'avoir tant appris et de m'avoir accordé ta confiance.

Je souhaite aussi remercier Bruno Bousquet qui, de près ou de loin, par l'intermédiaire de nos nombreuses discussions, a parfaitement su co-diriger cette thèse.

Merci aux actuels membres du groupe SLAM : Amina Ismael (pour son thé à la menthe typique), Arnaud Royon (pour les nanos et bien plus!), Ayesha Younus (pour sa discrétion), Gautier Papon (pour m'avoir converti!), Gregoire Trauvillé (pour ses sandwiches à la raclette!), Jean-Christophe Delagnes (pour ses bons conseils), Laurent Sarger (pour ses bons plans!), Patrick Mounaix (pour sa caverne d'Ali Baba), Riad Yahiaoui (pour sa gentillesse), Romain Royon (pour qu'il puisse dire qu'il fait parti de l'équipe!) et enfin le serveur *femto2000* (sans qui tout est possible!). Je remercie aussi les anciens membres (thésard, postdoc, stagiaires) que j'ai croisé pendant mon passage au laboratoire.

Merci aux membres du CPMOH avec qui j'ai pu interagir (en jouant au football, en buvant un café ou en discutant de physique). En particulier, merci aux membres des différents services du laboratoire (administration, gestion, informatique, électronique, mécanique et entretien).

Ce travail ne serait rien sans la participation des chimistes et verriers de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), merci à Thierry Cardinal et Kevin Bourhis (bzh power!).

Je remercie également ma famille et belle-famille pour m'avoir soutenu pendant ces trois années.

Enfin, mes plus grands remerciements vont à mon fils Malo et ma femme Marguerite à qui je dédie ce manuscrit...



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Microstructuration laser et matériaux photosensibles</b>	<b>3</b>
1.1	Quelques notions d'optique non-linéaire . . . . .	3
1.2	L'interaction d'un laser femtoseconde avec un diélectrique . . . . .	6
1.3	La microstructuration par laser femtoseconde . . . . .	9
1.4	Les matériaux photosensibles . . . . .	15
1.5	Le verre photo-luminescent . . . . .	17
1.6	La photosensibilité linéaire du verre PL . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Photosensibilité non-linéaire des verres PL</b>	<b>25</b>
2.1	La photosensibilité non-linéaire dans un verre PL . . . . .	25
2.2	L'absorption multiphotonique . . . . .	28
2.3	Mesure du coefficient d'absorption multiphotonique . . . . .	30
2.4	Evolution temporelle de la densité électronique . . . . .	36
2.5	Bilan du chapitre 2 . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Mécanisme de formation des nanostructures photoinduites</b>	<b>41</b>
3.1	Résultats préliminaires . . . . .	41
3.2	Analyse à l'échelle nanométrique . . . . .	42
3.3	Etude des espèces photo-induites par microscopie de fluorescence . . . . .	45
3.4	Mécanisme de formation des agrégats d'argents fluorescents . . . . .	55
3.5	Bilan du chapitre 3 . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Propriétés optiques des nanostructures</b>	<b>65</b>
4.1	Spectroscopie de fluorescence des nanostructures . . . . .	65
4.2	Génération de Seconde Harmonique dans les verres PL . . . . .	79
4.3	Propriétés non-linéaire d'ordre 3 : génération de troisième harmonique . . . . .	92
4.4	Absorption par résonance de plasmon de surface . . . . .	98
4.5	Bilan du chapitre 4 . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Nanostructuration 3D : application au stockage de données optique</b>	<b>103</b>
5.1	Nanostructuration 3D . . . . .	103
5.2	Le stockage optique 3D . . . . .	105
5.3	Bilan du chapitre 5 . . . . .	110
<b>A</b>	<b>Montage expérimental de structuration par laser femtoseconde</b>	<b>113</b>
A.1	La source laser femtoseconde . . . . .	113
A.2	Sélection d'impulsions . . . . .	115

A.3 Irradiation . . . . .	116
A.4 Visualisation et analyse . . . . .	117
A.5 Microscopie par fluorescence par excitation à 2 photons . . . . .	117
A.6 Mesure de transmission . . . . .	118
A.7 Interférométrie . . . . .	119
<b>B Calcul de la concentration en ions du verre PL</b>	<b>121</b>

# Introduction

L'*électronique* est définie comme l'art de manipuler les électrons. De la même façon, l'art de manipuler les photons a été récemment baptisé *photonique*. Tout comme l'électron, le photon peut être utilisé pour transporter l'énergie avec l'avantage d'être beaucoup plus « rapide ». Par analogie aux composants électroniques, des composants photoniques sont utilisés pour transporter, diriger, amplifier et stocker la lumière. Un exemple de composant photonique célèbre est la fibre optique. A la manière d'un fil électrique qui permet le transport de l'énergie électrique, la fibre optique permet de véhiculer l'énergie lumineuse d'un point à un autre. La quête de la miniaturisation a rapidement amené l'électronique vers la microélectronique et les circuits intégrés sur silicium – la taille des transistors actuels est de quelques dizaines de nanomètres. Aujourd'hui, il en va de même pour la photonique : les fonctions de base d'amplification, de transmission, de commutation peuvent être réalisées et intégrées à l'échelle nanométrique sur des substrats de silicium ou de silice. Différentes techniques de fabrication sont actuellement utilisées pour réaliser ces nanostructures photoniques. Tout d'abord, les méthodes lithographiques [1] (empruntées à la microélectronique) ou de champ proche optique [2] permettent de fabriquer, par exemple, des nanostructures métalliques organisées et déposées sur des surfaces de silicium. Lorsque la lumière se propage dans ce type de nanostructures, il devient possible de contrôler sa direction, son intensité et même sa vitesse à une échelle nanométrique [3]! L'utilisation et l'étude du comportement de la lumière dans ces nanostructures font appel à des domaines émergents de la photonique comme la nano-optique, la plasmonique ou le domaine des cristaux photoniques [4]. Le principal facteur limitant cette technique est la restriction aux deux dimensions de l'espace. Récemment, des architectures tridimensionnelles ont été réalisées, mais sont limitées quant aux motifs réalisables et demandent une instrumentation relativement lourde [5, 6].

Un autre type de fabrication de structures photoniques est la microstructuration assistée par laser femtoseconde infra rouge (IR). L'interaction entre un laser femtoseconde IR focalisé et un matériau transparent (*e.g.* verre, cristal ou polymère) permet d'obtenir des structures micrométriques localisées en trois dimensions (3D) dans le matériau [7, 8]. Des guides d'ondes [9, 10], des réseaux de diffractions, des commutateurs et des mémoires intégrées [11] ont été réalisés, au sein d'échantillon de silice par exemple, afin de contrôler la lumière. L'inconvénient majeur de cette technique reste la taille de ces structures photoniques, limitée par la résolution des systèmes de focalisation, à des valeurs légèrement inférieures au micromètre. De plus, les structures sont induites en endommageant de façon irréversible le matériau.



D'un autre côté, les supports utilisés pour contenir ces structures sont relativement classiques : silicium ou matériau transparent comme le verre. Il existe pourtant des matériaux que l'on qualifie de photosensibles dans lesquels il est possible de photo-induire, de façon réversible, des propriétés optiques (absorption, fluorescence, non-linéarités) sans endommager le matériau<sup>1</sup>.

L'idée première, amorcée par un groupe de recherche japonais [12], a donc été de combiner ces deux champs (microstructuration par laser femtoseconde et support photosensible) pour induire localement des structures photonique en 3D au sein du verre à l'échelle micro et nanométrique sans endommager le matériau. Cette démarche est en fait résumée dans l'intitulé de ce manuscrit : *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent*.

Afin de mieux appréhender le contexte de ces travaux de thèse, le **chapitre 1** de ce mémoire apportera quelques notions concernant la microstructuration laser et les matériaux photosensibles. En particulier, le verre photo-luminescent (PL) sera présenté. Puis, le manuscrit se divisera en deux parties. La première sera axée sur la présentation d'une nouvelle approche permettant de réaliser en trois dimensions dans un verre PL des nanostructures aux dimensions bien inférieures à la limite de diffraction, tout en restant sous le seuil de dommage du verre. Le processus photosensible de photo-luminescence sera exploité de façon non-linéaire pour former dans le verre des nanostructures composées d'agrégats d'argent fluorescents. L'interaction entre la source laser ultracourte IR et le verre PL sera étudiée d'un point de vue théorique et expérimental à différentes échelles de temps. Le **chapitre 2** abordera les temps courts correspondant à la photoionisation non-linéaire du verre. Le coefficient d'absorption multiphotonique ainsi que l'évolution temporelle de la densité électronique dans la bande de conduction seront mesurés. La réponse du verre aux temps plus long, correspondant à la diffusion des espèces et à la création des nanostructures d'argent au sein du verre sera étudiée dans le **chapitre 3**. Le mécanisme permettant de réaliser ces nanostructures en 3D dans le verre y sera présenté.

La deuxième partie de cette thèse sera plutôt orientée sur les propriétés optiques et les applications des ces nanostructures d'argent. Ces structures peuvent être composées d'agrégats d'argent ayant des propriétés de fluorescence et d'optique non-linéaire particulières; ou de nanoparticules d'argent ayant d'intéressantes propriétés plasmoniques. Le **chapitre 4** détaillera ces différentes propriétés. Enfin, le **chapitre 5** traitera des applications de ces structures photoniques et en particulier, l'exaltation des propriétés non-linéaires des agrégats d'argent sera exploitée pour stocker optiquement de l'information en trois dimensions.

---

1. C'est le cas par exemple des verres de lunettes photochromiques développés par *Corning* dans les années 60 : la radiation solaire induit un noircissement du verre, proportionnel à la quantité de lumière reçue, qui le rend atténuateur.

# Chapitre 1

## Microstructuration laser et matériaux photosensibles

Dans ce chapitre, en guise de préambule, quelques effets non-linéaires seront brièvement présentés. Ils sont à l'origine de nombreux phénomènes intervenant dans l'interaction entre un laser ultracourt et la matière. Ce type d'interaction est utilisée de façon pratique pour structurer un matériau à l'échelle microscopique. Puis, les supports photosensibles, et plus particulièrement les verres photo-luminescents, seront introduits et étudiés. Ces deux aspects sont la véritable clé de voûte de ce travail de thèse.

### 1.1 Quelques notions d'optique non-linéaire

Les effets d'optique non-linéaire sont le résultat de l'interaction entre un champ lumineux intense et la matière. Ils sont non-linéaires dans le sens où la réponse d'un système matériel soumis à un champ électrique optique dépend de son intensité de façon non-linéaire. Les débuts de l'optique non-linéaire remontent à 1961, où Franken *et al.* [13] ont découvert la génération de seconde harmonique. Dans ce cas par exemple, une partie de la réponse atomique dépend quadratiquement de l'intensité du champ exciteur. En conséquence, l'onde lumineuse générée a une fréquence optique double et tend à évoluer comme le carré de l'intensité incidente.

Afin de décrire plus précisément ce que l'on entend par non-linéarité optique, on se propose de voir comment la polarisation  $P$ , qui traduit la réponse optique d'un milieu, dépend du champ optique appliqué  $E$  [14, 15]. Une vision simpliste, le modèle classique de Lorentz, est de considérer la matière comme une somme d'oscillateurs dipolaires, chacun constitués d'un électron relié à un atome par une certaine force de liaison. En optique linéaire, lorsque la lumière interagit avec un dipôle, l'électron oscille à la même fréquence que le champ électrique incident. La réponse macroscopique du système qui correspond à la contribution de tous les dipôles est alors proportionnelle au champ électrique incident  $E$ . La polarisation  $P$  (*i.e.* définie comme un moment dipolaire par unité de volume), s'écrit :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \quad (1.1)$$

où  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité (ici d'ordre 1) du milieu matériel.

Pour des champs électriques intenses, la réponse du système ne suit plus cette loi linéaire en fonction de  $E$ , et il faut alors considérer des termes d'ordres supérieurs, on écrit donc :

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots \\ &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

De plus, les milieux isotropes, comme les verres, possèdent une symétrie d'inversion qui impose une susceptibilité d'ordre 2  $\chi^{(2)}$  nulle. Intéressons-nous alors aux effets d'ordre 3. On considère un champ électrique oscillant à la fréquence  $\omega$  tel que :

$$E(\omega) = E_0 \cos(\omega t), \quad (1.3)$$

La polarisation non-linéaire d'ordre 3 de l'équation (1.2) devient :

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega) \\ &= \frac{3}{4} E_0^3 \epsilon_0 \chi^{(3)} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} E_0^3 \epsilon_0 \chi^{(3)} \cos(3\omega t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

On remarque alors que la réponse non-linéaire d'ordre 3, à un champ oscillant à  $\omega$ , laisse apparaître 2 termes. L'un oscille à la fréquence triple  $3\omega$  et est responsable de l'effet de génération de troisième harmonique (GTH). L'autre, oscillant à  $\omega$ , est à l'origine de l'effet Kerr optique (KO). Ce dernier donne lieu à de nombreux phénomènes, couramment rencontrés lors de l'interaction d'un laser intense avec la matière, comme l'autofocalisation ou l'absorption à 2 photons. Afin d'étudier plus en détail cet effet, on écrit, dans le domaine fréquentiel, la polarisation totale (*i.e.* linéaire et non-linéaire) représentant la réponse du système oscillant à  $\omega$  :

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, +\omega) E(\omega) E^*(\omega) E(\omega) \\ &= \epsilon_0 \chi_{eff} E(\omega) \end{aligned} \quad (1.5)$$

avec :

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \frac{3}{2n_0\epsilon_0 c} \chi^{(3)} I \quad (1.6)$$

où l'intensité lumineuse est définie comme :  $I = 2n_0\epsilon_0 c E(\omega) E^*(\omega)$ . En considérant le cas général où les susceptibilités  $\chi^{(i)}$  ont une partie réelle  $\chi'^{(i)}$  et imaginaire  $\chi''^{(i)}$ , soit :

$$\chi^{(i)} = \chi'^{(i)} + i\chi''^{(i)}, \quad (1.7)$$

on écrit souvent les propriétés de dispersion (*i.e.* indice de réfraction  $n$ ) et d'absorption (*i.e.* coefficient d'absorption  $\alpha$ ) de la façon suivante [16] :

$$\begin{cases} n \simeq 1 + \frac{\chi'_{eff}}{2} \\ \alpha \simeq -\chi''_{eff} \frac{\omega}{c} \end{cases} \quad (1.8)$$

On remarque qu'en utilisant les relations (1.6) et (1.7), ces quantités deviennent dépendantes de  $I$  :

$$\begin{cases} n(I) = n_0 + n_2 I \\ \alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \end{cases} \quad (1.9)$$

où on retrouve l'indice de réfraction  $n_0$  et le coefficient d'absorption  $\alpha_0$  usuels, linéaires :

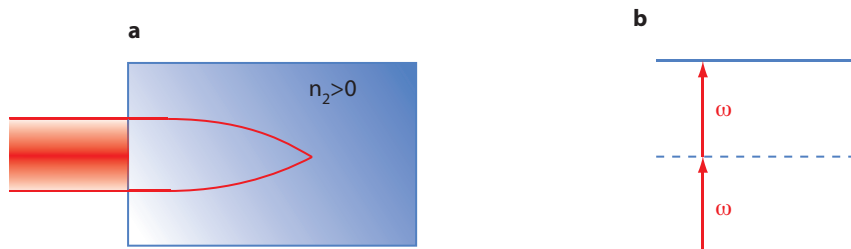
$$\begin{cases} n_0 = 1 + \frac{\chi^{(1)}}{2} \\ \alpha_0 = -\chi''^{(1)} \frac{\omega}{c} \end{cases} \quad (1.10)$$

L'expression (1.9) laisse apparaître deux autres constantes  $n_2$  et  $\beta$ , qui traduisent l'intensité des non-linéarités du milieu, et que l'on peut qualifier respectivement d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption non-linéaires (d'ordre 3) :

$$\begin{cases} n_2 = \frac{3}{4n_0\epsilon_0 c} \chi'^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \\ \beta = -\frac{3\omega}{2n_0\epsilon_0 c^2} \chi''^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \end{cases} \quad (1.11)$$

Ajoutons que ces effets sont notables seulement pour des intensités élevées. Par exemple, dans le cas de la silice fondue ( $n_2 = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{W}$ ), une intensité de  $10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  induit un changement d'indice de  $3 \times 10^{-10}$  alors qu'une intensité de  $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  provoque une modification non négligeable de  $3 \times 10^{-2}$ . Seuls des lasers ayant des durées d'impulsions femtoseconde (et par conséquent des puissances crêtes gigantesques) peuvent atteindre ces régimes d'intensité.

Un des phénomènes qui résulte de la dépendance de l'indice de réfraction en  $I$  est l'autofocalisation. En effet, comme l'illustre la figure 1.1.a, lorsqu'un faisceau dont l'intensité n'est pas distribuée de façon homogène (*e.g.* faisceau gaussien) traverse un milieu ayant un indice non-linéaire  $n_2 > 0$ , ce dernier agit comme une lentille positive et focalise le faisceau incident. Un seuil en puissance au dessus duquel



**FIGURE 1.1** – Illustration de phénomènes dus à l'effet Kerr optique. a. Autofocalisation. b. Absorption à 2 photons. Diagramme énergétique d'un système à deux niveaux.

l'autofocalisation peut avoir lieu est souvent défini par la relation (1.12) [15].

$$P_{cr} = \frac{\pi(0,61)^2 \lambda_0^2}{8n_0 n_2} \quad (1.12)$$

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide. Pour la silice fondue, la puissance critique est, à 800 nm, de 3,4 MW. Typiquement, un oscillateur laser Titane-Saphir délivre des impulsions de l'ordre de 10 nJ à 100 fs, soit une puissance crête de 0,01 MW, et ne dépasse donc pas le seuil d'autofocalisation. Par contre, une source amplifiée peut atteindre 1 mJ par impulsions, soit 1000 MW, et entre ainsi dans un régime d'autofocalisation.

Un autre phénomène, lié au coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  est l'absorption à 2 photons. Le diagramme énergétique est représenté en figure 1.1.b. Un atome peut être porté dans un état excité en absorbant simultanément 2 photons. L'évolution de l'intensité lumineuse traversant un milieu non-linéaire, suivant l'axe de propagation  $z$ , est alors régie par l'équation différentielle suivante [16] :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (1.13)$$

Ce phénomène, qui peut être d'ordre supérieur (on parle plus généralement d'absorption multi-photonique), est d'une importance capitale dans l'étude de l'interaction d'un laser femtoseconde avec la matière. Il permet en effet de transférer l'énergie laser dans un matériau transparent (*i.e.* qui n'absorbe pas linéairement) et est à l'origine de nombreux autres processus pouvant amener jusqu'à l'endommagement optique du matériau.

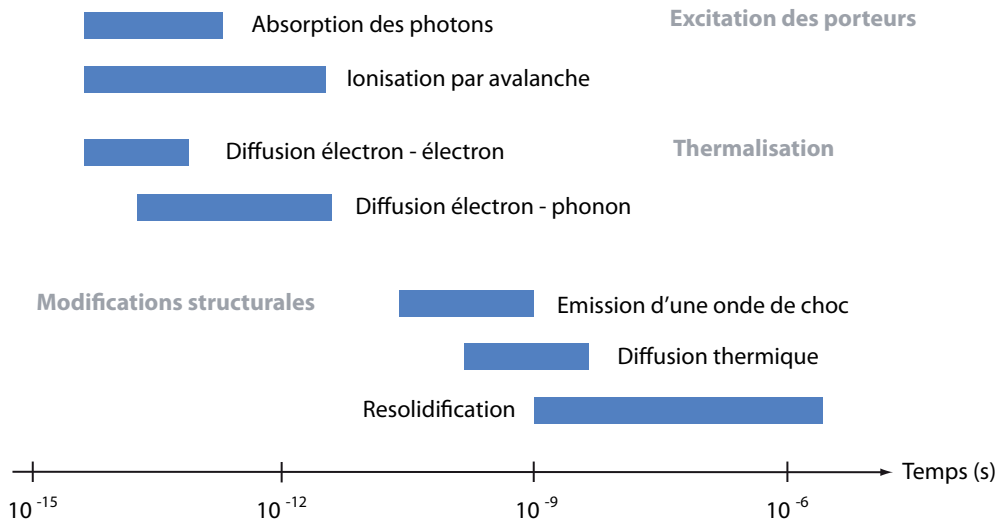
## 1.2 L'interaction d'un laser femtoseconde avec un diélectrique

Les lasers femtosecondes sont des sources lumineuses qui génèrent pendant des temps ultracourts (100 fs) un champ électrique extrêmement intense (les puissances crêtes atteignent typiquement plusieurs MW). La réponse d'un système atomique soumis à un champ électrique intense peut conduire à des dommages irréversibles au sein de la matière, on parle de claquage optique induit par laser (en anglais *laser-induced optical breakdown*). Même si la vision des mécanismes allant de l'absorption de l'énergie lumineuse à la modification macroscopique du milieu n'est pas univoque, il est généralement admis que les phénomènes physiques, présentés en figure 1.2, ont lieu pendant ce processus de claquage optique [8, 15, 17, 18, 19, 20]. Ce mécanisme peut être résumé temporellement en trois étapes, correspondant à l'excitation des porteurs de charges, leur relaxation (et donc le transfert d'énergie vers la matière) et les mouvements de matière qui induisent les modifications permanentes :

- Tout d'abord, de façon quasi-instantanée (1 fs), l'onde lumineuse est absorbée par les électrons du système. Les électrons sont éjectés dans la bande de conduction du matériau et deviennent ainsi quasi-libres. Ils peuvent encore absorber l'énergie de l'impulsion lumineuse, par Bremsstrahlung inverse, et acquérir de l'énergie cinétique. Si elle est suffisante, en quelques 10 fs, les électrons vont pouvoir ioniser les atomes voisins par diffusion inélastique, c'est l'ionisation par avalanche ou en cascade<sup>1</sup>.

---

1. La densité électronique peut croître et atteindre la densité critique. Celle-ci est définie comme



**FIGURE 1.2** – Echelles de temps typiques des phénomènes physiques intervenants pendant l'interaction d'un laser ultracourt et la matière [8].

- Puis, ces électrons se thermalisent en 100 fs – temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des électrons (distribution de Fermi-Dirac). Après 1 ps, les électrons se refroidissent en transférant leur énergie aux atomes neutres et ions voisins. Après 10 ps, la chaleur diffuse au sein du matériau. Les phonons atteignent une distribution thermique d'énergie de Bose-Einstein.
- Enfin, à partir d'une centaine de ps, si l'énergie thermique est suffisante, le matériau commence à fondre. Les différents états de phase peuvent provoquer une onde de choc [22]. Après 1 ns, le matériau se resolidifie, généralement de façon non uniforme [23], donnant lieu à des modifications structurales macroscopiques.

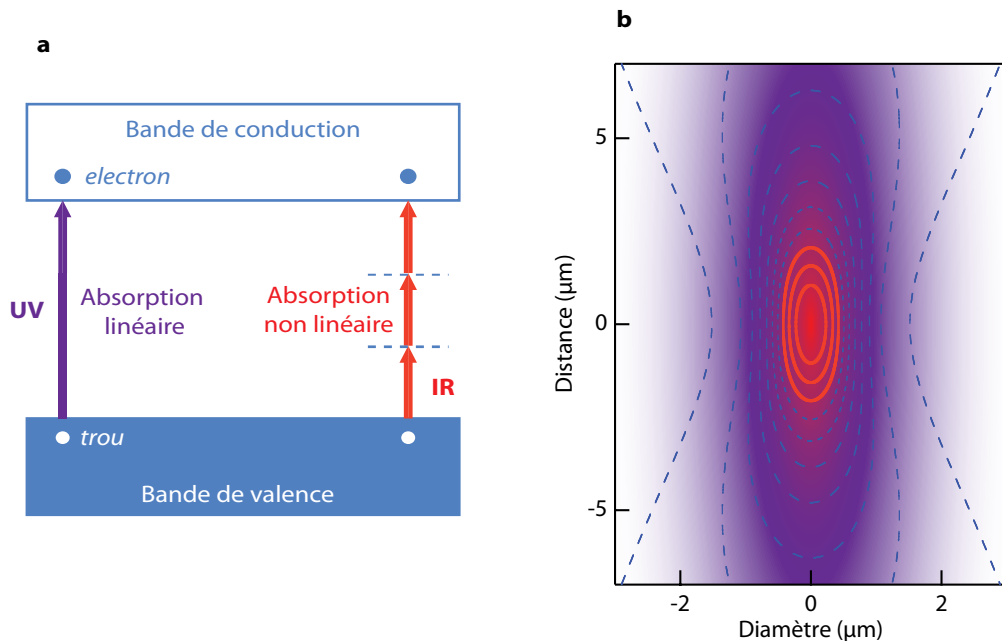
Les dommages induits par des lasers ultracourts dans les milieux transparents ont été observés pour la première fois en 1964 par Hercher. Les mécanismes responsables de ces dommages induits furent expliqués en 1974 par Bloembergen [21]. Durant ces expériences, un verre fut irradié par un laser avec des impulsions nanoseconde. Les dommages induits ont depuis été comparés avec ceux produits par laser femtoseconde [24, 25]. La comparaison montre que les modifications provoquées par un laser femtoseconde sont plus localisées (*i.e.* au niveau de la zone d'interaction), plus nettes et plus précises que celles induites par laser nanoseconde. La différence fondamentale entre les deux régimes réside dans le fait que le régime femtoseconde est quasi-athermique. En effet, pour des impulsions femtoseconde, le temps pendant lequel les électrons sont excités est inférieur au temps de relaxation électron-phonon (quelques ps). La diffusion thermique hors de la zone d'interaction est ainsi minimisée.

De plus, dans le cas d'un matériau transparent (*e.g.* absorption linéaire dans l'UV),

---

étant la densité  $N_e$  pour laquelle la fréquence plasma  $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$  (SI) égale la fréquence laser (environ  $10^{21}$  cm $^{-3}$  à 800 nm). L'impulsion laser restante peut alors être partiellement réfléchie ou absorbée [17, 21].

où l'énergie du photon incident (*e.g.* IR) n'est pas suffisante pour autoriser les transitions électroniques, l'absorption ne peut être que non-linéaire. Comme on l'a vu en section 1.1, plusieurs photons vont simultanément additionner leur énergie et permettre l'excitation des électrons. La figure 1.3.a illustre ce phénomène en comparant absorption linéaire (bleu) et non-linéaire (rouge). L'amplitude du champ électrique incident doit être suffisamment élevée (*i.e.* de l'ordre de  $10^9$  V.m<sup>-1</sup>) pour faire apparaître des effets non-linéaires. L'irradiance<sup>2</sup> correspondante est de quelques  $10^{14}$  W.cm<sup>-2</sup>. Typiquement, un laser délivrant des impulsions d'énergie 1 μJ, de durée 100 fs doit être focalisé sur une surface de 100 μm<sup>2</sup> pour atteindre ces régimes. La figure 1.3.b représente la répartition de l'irradiance d'un faisceau laser gaussien focalisé avec un objectif de microscope d'ouverture numérique<sup>3</sup>  $NA = 0,5$ . Les traits pleins rouges correspondent à des valeurs d'irradiances supérieures à  $10^{14}$  W.cm<sup>-2</sup>, pour lesquelles l'absorption multiphotonique peut avoir lieu. On remarque que l'absorption non-linéaire est confinée dans le volume focal, aux dimensions micrométriques. Ainsi, la nature non-linéaire de l'interaction tend à localiser le processus de claquage optique.



**FIGURE 1.3** – a. Diagrammes d'énergie de l'absorption linéaire et non linéaire. b. Répartition de l'irradiance laser générée au foyer d'un objectif de microscope d'ouverture numérique  $NA = 0,5$ . Les traits pleins rouges représentent les valeurs des irradiances  $> 10^{14}$  W.cm<sup>-2</sup> pour lesquelles une absorption non-linéaire peut avoir lieu.

2. Précisons que l'irradiance correspond à la puissance lumineuse par unité de surface en W.m<sup>-2</sup> que l'on confond souvent, par abus de langage, avec l'intensité. L'intensité d'une source est définie comme le flux de photons par unité d'angle solide, en W.sr<sup>-1</sup>.

3. On rappelle que l'ouverture numérique  $NA$  (pour *numerical aperture* en anglais) correspond au cône de lumière entre le point focal et la sortie du système de focalisation. La valeur de  $NA$  est fonction de l'indice de réfraction  $n$  et de l'angle d'ouverture  $\alpha$  de l'objectif :  $NA = n \sin(\alpha)$ .

Ces propriétés de confinement et la précision, liée au fait que le processus est athermique, permettent d'utiliser l'endommagement induit par laser femtoseconde IR de façon pratique. Les matériaux transparents peuvent être structurés à l'échelle microscopique, on parle alors de microstructuration par laser femtoseconde.

## 1.3 La microstructuration par laser femtoseconde

La microstructuration par laser femtoseconde (en anglais, on trouvera souvent *femtosecond laser micromachining* ou encore *direct laser writing*<sup>4</sup>) a été démontrée pour la première fois en 1995 lorsqu'un laser femtoseconde fut focalisé sur un film métallique afin d'y ablater des trous de taille micrométrique [26]. Comme on l'a vu dans la section précédente, la microstructuration par laser femtoseconde est la conséquence du claquage optique induit par laser qui se traduit par des modifications d'indice de réfraction, ou des microexplosions (en anglais *voids*) au niveau du volume focal.

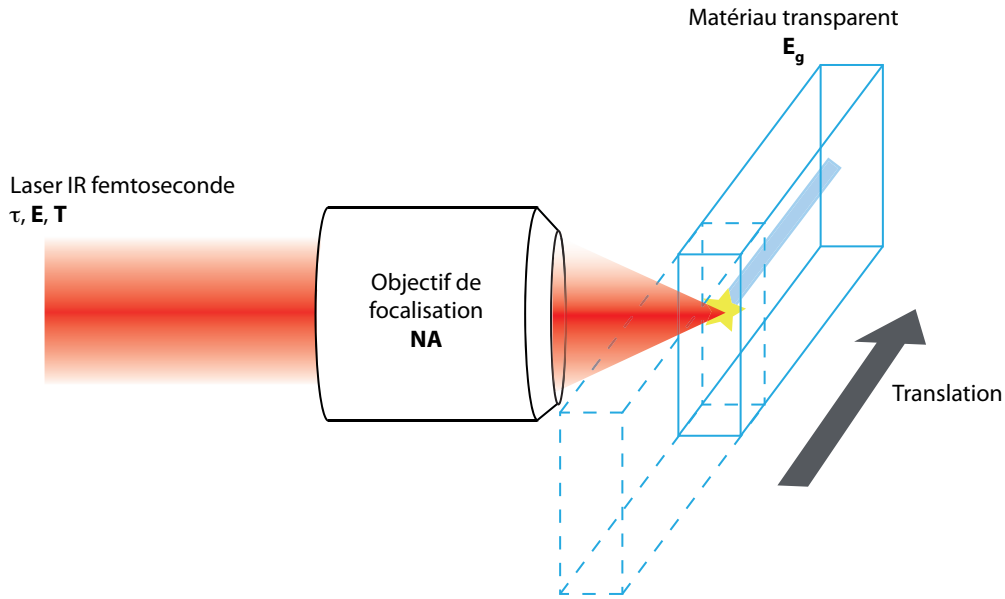
Expérimentalement, un banc de microstructuration laser est relativement simple à mettre en place. Un laser IR femtoseconde, générant des impulsions d'énergie  $E$ , de durée  $\tau$ , et de taux de répétition  $T$  est focalisé, à l'aide d'un système de focalisation d'ouverture numérique  $NA$  (objectif de microscope par exemple), sur un matériau transparent de largeur de bande interdite  $E_g$  ( $E_g$  est bien entendu supérieur à la longueur d'onde IR du laser incident). Un système de translation tridimensionnel (platines de translation micrométrique par exemple) peut être utilisé pour déplacer l'échantillon et y inscrire des microstructures dans le volume. La figure 1.4 schématise ce type d'instrumentation. Comme on l'a vu en section 1.2, il suffit, *a priori*, d'ajuster les différents paramètres reliés à la fois au montage et au matériau pour atteindre une irradiance seuil,  $I_{seuil}$ , tel que les conditions de claquage optique et donc d'endommagement du matériau puissent se produire. On se propose de discuter de la réponse du matériau en fonction des différents paramètres expérimentaux.

### Les paramètres expérimentaux

Si l'on considère que l'énergie laser est transférée au matériau par excitation non-linéaire seulement, l'irradiance  $I_{seuil}$  nécessaire pour induire des modifications permanentes devrait varier de façon non-linéaire avec la largeur de bande interdite du matériau irradié. Plus précisément, mais sans entrer dans les détails (qui seront vus en chapitre 2), la probabilité pour qu'une impulsion d'intensité  $I$  soit absorbée par un matériau dont la largeur de bande interdite équivaut à  $N$  photons est proportionnelle à  $I^N$ . Ainsi, sachant que la largeur de bande interdite (et donc  $N$ ) varie d'un matériau à un autre, l'absorption non-linéaire (et donc  $I_{seuil}$ ) devrait varier fortement. Or, comme l'illustre la figure 1.5.a, l'irradiance seuil requise pour endommager le matériau ne varie que faiblement avec la largeur de bande.  $I_{seuil}$

4. Notons que le terme "structuration" n'existe pas en anglais, on rencontrera par contre le terme *structuring*.



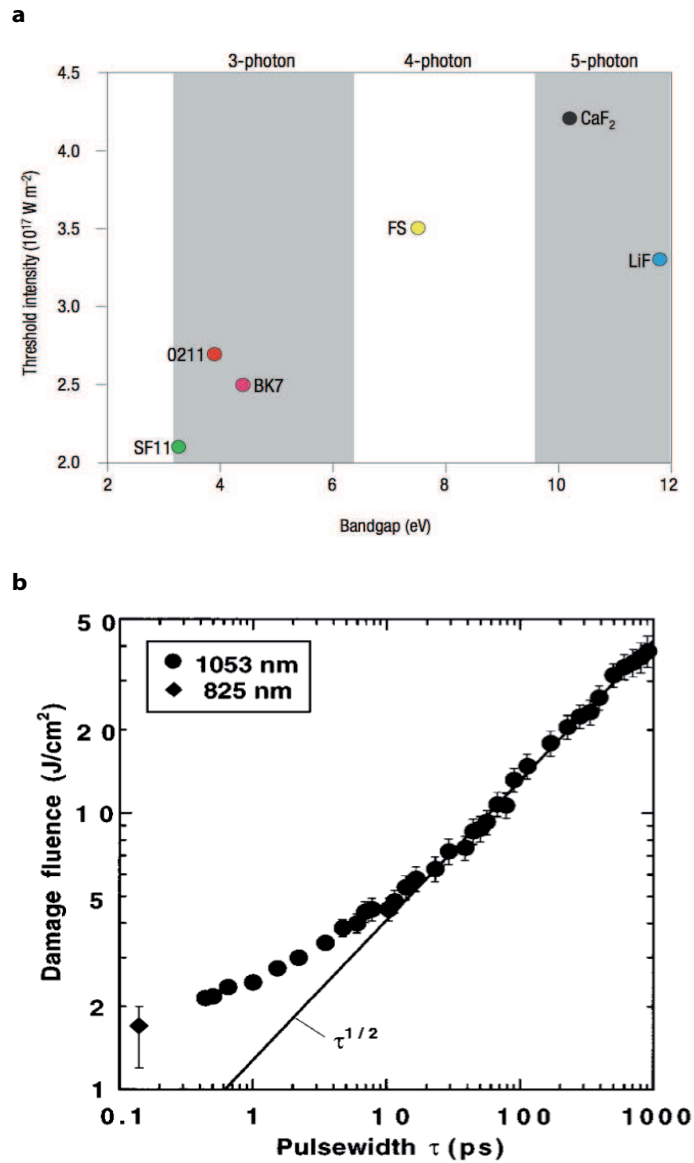


**FIGURE 1.4** – Dispositif de microstructuration par laser femtoseconde et les paramètres expérimentaux. Un système de translations permet de réaliser des microstructures en 3D.

n'augmente que d'un facteur 2 lorsque l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite nécessite de passer de 3 à 5 photons [8]. Ces résultats traduisent l'importance des processus d'ionisation par avalanche (qui varient linéairement en  $I$ ). Ajoutons que le seuil en irradiance dépend aussi de la qualité optique du matériaux. La figure 1.5.b représente l'évolution de  $I_{seuil}$  en fonction de la durée d'impulsion  $\tau$  dans le cas de la silice fondue [17]. Pour  $\tau > 10$  ps, on remarque que  $I_{seuil}$  varie en  $\tau^{\frac{1}{2}}$ . Cette dépendance observée par Du *et al.* [27] en 1994 puis par Stuart *et al.* [17] en 1995 s'explique par l'importance des effets thermiques (effet Joule) à ces échelles de temps. Pour  $\tau < 10$  ps,  $I_{seuil}$  est supérieure aux valeurs prédites par cette loi en  $\tau^{\frac{1}{2}}$ , typiquement,  $I_{seuil}$  augmente d'un facteur 3 lorsque  $\tau$  augmente d'un facteur 10. Ce résultat est surprenant puisque les largeurs d'impulsions plus courtes favorisent les effets non-linéaires (type absorption multiphotonique) et tendraient ainsi à diminuer l'irradiance seuil. En 1999, Tien *et al.* [28] montrent que l'ionisation par avalanche, décrite non plus par une loi linéaire en  $I$ , mais par le modèle de Thornber, domine les autres processus (même pour des impulsions de 100 fs) et est à l'origine de cette dépendance.

Enfin, en régime femtoseconde, l'irradiance nécessaire pour atteindre le seuil d'endommagement permettant la structuration des matériaux, n'est que faiblement dépendante avec  $E_g$  et  $\tau$ . Ceci permet une certaine flexibilité dans le choix des matériaux d'une part et des systèmes lasers d'autre part.

En outre, pour un matériau ( $E_g$ ) et une durée d'impulsion ( $\tau$ ) donnés – et donc une irradiance seuil ( $I_{seuil}$ ) fixe – l'énergie laser  $E_{seuil}$  requise pour atteindre  $I_{seuil}$  varie, en première approximation, de façon linéaire avec la taille du faisceau laser. Pour un système de focalisation d'ouverture numérique  $NA$ , on a :  $E_{seuil} \propto I_{seuil}/NA^2$ . Cependant, pour des ouvertures numériques importantes ( $NA > 0,4$ ) où l'approximation paraxiale n'est plus valable, il devient inévitable de tenir compte des aber-

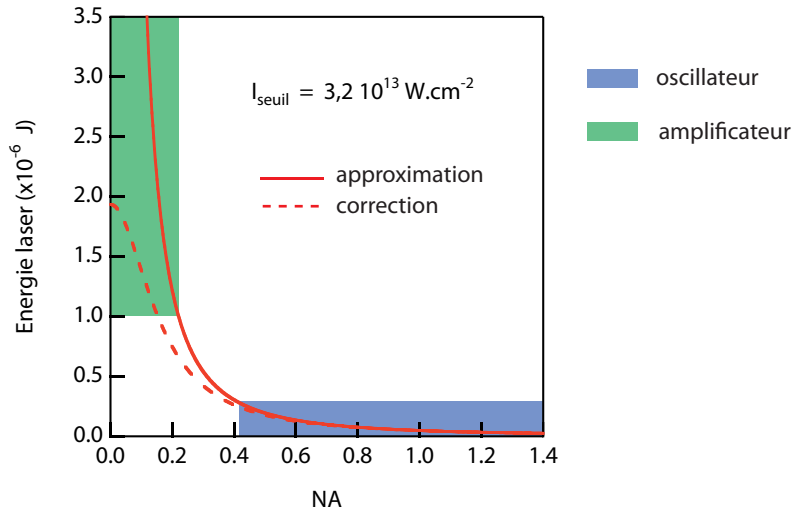


**FIGURE 1.5** – Evolution de l’irradiance seuil pour laquelle le seuil d’endommagement du matériau est atteint. a. En fonction de la largeur de bande interdite  $E_g$ . Condition d’irradiation :  $\tau = 100 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$  (*i.e.*  $1,55 \text{ eV}$ ) [8]. b. En fonction de la durée d’impulsion laser, pour la silice fondue (FS pour *fused silica*) [17].

rations optiques [29]. De plus, pour  $NA < 0,65$ , une énergie plus importante est nécessaire pour atteindre  $I_{seuil}$ , et il faut alors considérer les effets d'autofocalisation. En apportant ces corrections, l'énergie nécessaire pour atteindre  $I_{seuil}$  dépend de  $NA$  suivant la relation (1.14) [30] :

$$E_{seuil} = \frac{I_{seuil}\tau\lambda^2}{\pi NA^2 + I_{seuil}\frac{\lambda^2}{P_{cr}}} \quad (1.14)$$

où  $P_{cr}$  est la puissance crête critique à partir de laquelle le phénomène d'autofocalisation peut avoir lieu. La figure 1.6 représente  $E_{seuil}$  en fonction de  $NA$  dans le cas de la silice fondue ( $I_{seuil} = 3,2 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  et  $P_{cr} = 4,3 \text{ MW}$ ) avec  $\lambda = 800 \text{ nm}$  et  $\tau = 100 \text{ fs}$ . *A priori*, il suffit d'ajuster le couple ( $E_{seuil}$ ,  $NA$ ) pour atteindre  $I_{seuil}$ . Cependant, technologiquement, deux types de source laser femtoseconde se distinguent. Les *amplificateurs* qui délivrent des impulsions très énergétiques (de quelques  $\mu\text{J}$  à plusieurs  $\text{mJ}$ ) et qu'il faut assembler à des systèmes de focalisation de faible  $NA$  (*e.g.* lentille); et les *oscillateurs* qui libèrent des impulsions moins énergétiques (de l'ordre de  $100 \text{ nJ}$ ) et qu'il faut par conséquent associer à de fortes focalisations (*e.g.* objectif de microscope).



**FIGURE 1.6** – Valeurs de  $NA$  et  $E$  permettant d'atteindre l'intensité seuil d'endommagement du matériau. Cas de la silice ( $I_{seuil} = 3,2 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ ) irradié par un laser femtoseconde ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau = 100 \text{ fs}$ ).

La valeur de  $NA$  va aussi déterminer la taille du volume focal et donc du défaut induit. Pour un faisceau laser gaussien de longueur d'onde  $\lambda$  focalisé par un système d'ouverture numérique  $NA$ , la taille du faisceau dans la zone focale est donnée par les relations (1.15) :

$$w_0 = \frac{0,518\lambda}{NA} \quad \text{et} \quad w_z = \frac{0,76\lambda}{NA^2} \quad (1.15)$$

$w_0$  est le col du faisceau (ou *beam waist*),  $w_z$  est la longueur de Rayleigh. On définit aussi le paramètre confocal  $b = 2w_z$ .

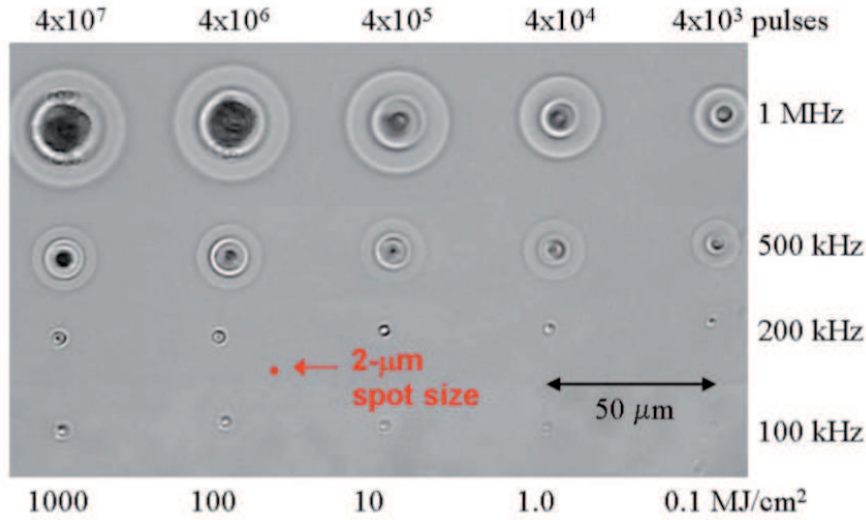
Enfin, lorsque  $NA$  est fixé, une fois le seuil énergétique atteint, les modifications structurales induites vont être différentes en augmentant la valeur de  $E$ . On définit classiquement 3 types de défauts suivant le régime énergétique :

- Si  $E$  est proche du seuil de photoionisation, un changement d'indice de réfraction localisé au niveau du volume focal peut être mesuré. Les variations d'indice, qui peuvent être positives [31] ou négatives [32], sont typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$ , rendant possible la réalisation de guides d'onde par exemple. L'indice de réfraction augmente lorsque  $E$  augmente. Ce régime est qualifié de **type 1**.
- En augmentant notablement l'énergie, on entre alors dans un régime de **type 3**, l'énergie du plasma photoinduit devient suffisante pour induire une explosion coulombienne, formant ainsi des microexplosions utilisables pour le stockage de données [11].
- Il existe un régime intermédiaire, de **type 2**, dans lequel des structures biréfringentes présentent des modifications périodiques de l'indice de réfraction (la période est inférieure à la longueur d'onde) [33, 34, 35]. L'origine de ces "nanoréseaux" est encore mal comprise mais peut être due à des interférences entre l'onde laser incidente et l'onde plasma [33]<sup>5</sup>.

Maintenant, en pratique, les structures photoinduites doivent être répétables, contrôlables et de tailles micrométriques. Les effets d'autofocalisation sont donc à éviter et de fortes focalisations sont à prescrire. De plus, la plupart des applications en photonique requiert une modification d'indice isotrope, un régime énergétique de type 1 (*i.e.* proche du seuil d'endommagement) est donc préférable. Par conséquent, les systèmes de type oscillateur sont de plus en plus utilisés en microstructuration par laser femtoseconde. En contre partie, les oscillateurs ont généralement un taux de répétition élevé de l'ordre du MHz (celui des amplificateurs est plutôt de l'ordre du kHz). Or, comme on a pu le voir sur la figure 1.2, bien que l'impulsion soit de quelques centaines de femtoseconde, la réponse du matériau peut se poursuivre jusqu'à plusieurs  $\mu s$ . Ainsi, si le taux de répétition du laser est élevé (typiquement  $> 100$  kHz), le matériau n'a pas le temps de retrouver son état d'équilibre, la chaleur n'a pas le temps de se dissiper. L'accumulation des impulsions conduit à une augmentation locale de la température et donc à des modifications de structures plus prononcées [36, 37]. La figure 1.7, qui est une image provenant de la référence [37], représente les défauts induits par laser femtoseconde (Titane-Saphir émettant des impulsions de  $\sim 100$  nJ à 1043 nm), dans un verre borosilicate pour différentes conditions d'irradiation (nombre d'impulsions de  $4 \times 10^3$  à  $4 \times 10^7$ , taux de répétition de 100 kHz à 1 MHz). L'accumulation d'impulsions rapprochées temporellement provoque bien des dommages plus importants. En contrôlant le taux de répétition et/ou le nombre d'impulsions, il devient possible de maîtriser la taille des microstructures et ainsi de tirer parti de ce régime d'excitation.

---

5. Une autre explication, moins intuitive mais tout aussi plausible s'appuie sur deux étapes. La première consiste en une expansion du plasma photoinduit sous forme de plans distribués de façon aléatoire. La seconde est basée sur une organisation spatiale périodique de ces plans suite à un effet de propagation de modes entre ces plans [35].



**FIGURE 1.7** – Défauts induits dans un verre borophosphate par laser femtoseconde pour différentes conditions d’irradiation.  $E \sim 100$  nJ @ 1043 nm. Taux de répétition :  $1/T = 100$  kHz – 1 MHz. Nombre d’impulsions =  $4 \times 10^3 - 4 \times 10^7$  [37].

Durant ces travaux de thèse, le choix de la source laser s’est donc porté sur un oscillateur énergétique pompé diode (tpulse 500 – *Amplitude Systems*) délivrant des impulsions de 470 fs, d’énergie 500 nJ à un taux de répétition de 10 MHz et une longueur d’onde de 1030 nm. Généralement, ces paramètres laser sont fixes, il est alors possible d’ajouter des modules externes (*i.e.* hors cavité laser) pour les modifier. Par exemple, un modulateur acousto-optique permet de faire varier l’énergie de impulsions, le taux de répétition et le nombre d’impulsions. Une description plus complète du dispositif de microstructuration réalisé est présenté en annexe A. Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 1.1 :

Source laser	
$\lambda$	1030 nm
$\tau$	470 fs
$E$	0 – 200 nJ
$1/T$	1 kHz – 10 MHz
Focalisation	
$NA$	0.52
$w_0$	1 $\mu\text{m}$
$w_z$	5 $\mu\text{m}$

**TABLE 1.1** – Paramètres expérimentaux pour la microstructuration par laser femtoseconde.

## Limites de la microstructuration par laser femtoseconde

La microstructuration par laser femtoseconde possède donc de nombreux avantages comme la tridimensionnalité, la précision des structures induites, la faible restriction sur les matériaux et les systèmes lasers à utiliser et la relative simplicité de l'instrumentation. Cependant, cette technique a ses limites. La première concerne la taille minimale des structures induites. En effet, comme tout instrument optique, le système de focalisation a un pouvoir de résolution limité par les effets de diffraction optique et défini par les relations (1.15). Les objectifs à huile de microscope atteignent des ouvertures numériques  $NA = 1,4$ . En travaillant dans l'infrarouge (*e.g.* 1030 nm), les résolutions radiales et axiales sont limitées à 500 nm et 3  $\mu\text{m}$  respectivement.

De plus, cette technique est basée sur le claquage optique et endommage donc le matériau de façon permanente. Il semble alors intéressant de pouvoir exploiter les avantages incontestables de la microstructuration par laser femtoseconde tout en travaillant sous le seuil d'endommagement. Pour cela, l'utilisation de matériaux photosensibles est indispensable.

## 1.4 Les matériaux photosensibles

### Le film argentique photographique

La pellicule photographique est le matériau photosensible par excellence. L'utilisation de ce type de film remonte aux débuts des essais photographiques de Daguerre et Niépce. Ils mirent au point une émulsion photosensible qui s'est modernisée et est aujourd'hui composée de cristaux d'halogénure d'argent en suspension dans une matrice gélatineuse protectrice. Chaque cristal, ou site, organisé en réseau cubique, est formé d'ions argent chargés positivement ( $\text{Ag}^+$ ) compensés par des ions halogénure chargés négativement. L'émulsion la plus répandue est le bromure d'argent ( $\text{Ag}^+\text{Br}^-$ ). Le procédé photographique comporte deux étapes [38], [39]. Tout d'abord, l'émulsion photographique est exposée à la lumière provenant de la partie éclairée du sujet. Les photons absorbés induisent une paire électron-trou comme l'indique la réaction suivante :



où  $e$  est un électron libre et  $\text{Br}^0$  peut être considéré comme un trou. L'électron est capté par un ion  $\text{Ag}^+$  qui est réduit. L'atome d'argent  $\text{Ag}^0$  ainsi formé est exclu du réseau cristallin. On peut remarquer que pour chaque site, selon l'intensité lumineuse incidente, jusqu'à une dizaine d'atomes peut être formée. Ces atomes ont tendance à s'agglomérer pour former des agrégats. A ce stade, la pellicule photographique ne présente aucune modification visible (*i.e.* pas de changement d'absorption ou d'indice de réfraction significatifs), on parle d'*image latente*. Afin d'obtenir une *image contrastée*, une seconde étape, dite de développement, est nécessaire. Un développement chimique de cette image latente convertit les agrégats d'argent invisibles en particules d'argent métalliques visibles, communément appelé grains. Précisons que seuls les agrégats contenant au minimum trois atomes seront réduits lors du

développement. Finalement, les zones « blanches » du sujet éclairé apparaissent « noires » sur la pellicule photographique, on observe une image négative (le fameux négatif).

Il est important de bien avoir à l'esprit que les émulsions photographiques sont extrêmement photosensibles. Pour cela, quelques ordres de grandeurs peuvent être apportés. Un ion argent isolé a un diamètre d'environ 2,3 Å. En considérant qu'un cristal de bromure d'argent mesure approximativement 35 nm, le nombre d'ions argent par site peut être estimé à environ  $3 \times 10^6$ . Le rendement de la réaction de formation initiale des atomes d'argent est généralement estimé à 0,2. Une dizaine de photons sont donc nécessaire pour former un grain. Suite au développement chimique, le site est entièrement converti en atomes d'argent métalliques. Ainsi, une dizaine de photons peuvent initier une réaction pouvant induire jusqu'à  $3 \times 10^6$  atomes d'argent métalliques, soit une amplification de presque  $10^6$ . Les pellicules les plus sensibles peuvent atteindre une amplification de plus de  $10^9$  [40].

Malheureusement, les agents photosensibles composant les émulsions photographiques sont contenus dans une matrice gélatineuse. La gélatine est un composé organique ayant une faible résistance au flux laser. Pour supporter les fortes énergies laser, seuls des solides inorganiques comme les cristaux ou les verres seront utilisables.

## Les verres photosensibles

A la fin des années 40, à la *Corning Incorporated*, S.D. Stookey présenta un nouveau support pour la photographie : un verre photosensible [41]. 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). Stookey appliqua les deux étapes du procédé photographique sur ce verre photosensible. Tout d'abord, une exposition aux ultraviolets (UV) induit l'ionisation des ions cérium. Les électrons éjectés sont piégés par les ions argent formant ainsi des atomes d'argent neutres  $\text{Ag}^0$ . Cette étape correspond à la formation de l'image latente, c'est à dire qu'aucune modification significative de l'absorption ou de l'indice de réfraction n'est visible. En photographie, un développement chimique est utilisé pour obtenir une image contrastée. Pour les verres photosensibles, Stookey se servit d'un développement thermique. En chauffant le verre à des températures supérieures à la température d'activation de la diffusion des atomes d'argent, des particules métalliques, de taille nanométrique, commencent à précipiter au niveau des zones irradiées. Les phénomènes de diffusion et d'absorption de la lumière par ces nanoparticules d'argent produisent une image visible, formée dans le verre. Plus tard, les chercheurs de la *Corning Incorporated* ont montré que la précipitation de cristaux non métalliques micrométriques permettait d'obtenir une dynamique allant d'une image translucide à une image opaque dans ce verre photosensible [42]. Une avancée majeure eu lieu dans les années 80 lorsque Borelli *et al.* [43] découvrirent que l'indice de réfraction peut aussi être modifié lors du procédé photosensible. Après un second traitement thermique, une phase cristallisée du fluorure de sodium diminue localement l'indice de réfraction. Les composants photoniques étant généralement construits par modification contrôlée de l'indice de réfraction, on voit

bien que ce type de verres peut devenir une alternative de choix aux techniques de structuration vues précédemment qui sont, elles, basées sur le claquage optique du matériau. A la fin des années 90, Glebov *et al.* [44] mirent au point un verre photosensible pur et homogène, et y inscrivent des éléments optiques ayant des pertes inférieures à 5% [45].<sup>6</sup>

Parallèlement, d'autres types de matrices vitreuses sont élaborées. Par exemple, les verres photosensibles phosphate argent sont étudiés au début des années 50 à l'*US Naval Research Laboratory* pour des applications en dosimétrie de rayonnements X et gamma [46]. Dans ce cas, l'image latente formée suite à l'exposition aux radiations ionisantes, présente des propriétés de luminescence proportionnelles à la dose d'exposition. Ces verres, photo-luminescents suite à une irradiation, sont qualifiés de radio-photo-luminescents. Par la suite, nous les nommerons simplement verres photo-luminescents (PL).

## 1.5 Le verre photo-luminescent

Le verre photo-luminescent (PL), utilisé pour ces travaux de thèse, est un verre fortement photosensible de phosphate de zinc contenant de l'argent et du gallium. Le tableau 1.2 résume les différents constituants de ce verre PL ainsi que leur fonction. La synthèse de ce verre est effectuée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et est détaillée en référence [47].

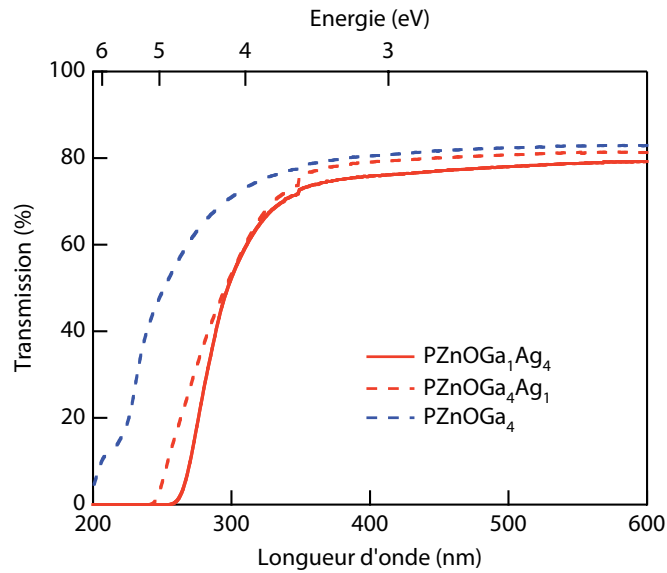
Composé	%mol	Fonction
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	Matrice vitreuse
ZnO	40	
Ag <sub>2</sub> O	4	Sensibilisateur Agent photosensible
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Stabilisateur

**TABLE 1.2** – Les composants du verre RPL et leurs fonctions.

Les groupements phosphate et zinc constituent la matrice vitreuse hôte. Dans ce type de systèmes, les groupements phosphates s'organisent sous forme de chaînes. On peut remarquer qu'une importante quantité d'oxyde de zinc – et donc un faible ratio P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO – permet de réduire la longueur de ces chaînes jusqu'à obtenir des entités pyrophosphates. Dans notre cas, les chaînes phosphate sont relativement courtes, le verre est dit métaphosphate. Afin d'éviter une instabilité à long terme,

<sup>6</sup>. Ce verre photo-thermo-réfractif est maintenant communément appelé *PTR glass*.





**FIGURE 1.8** – Spectre d'absorption du verre PL sans argent (courbe pointillée bleue) avec 1% (courbe pointillée rouge) et avec 4% (courbe rouge) d'argent.

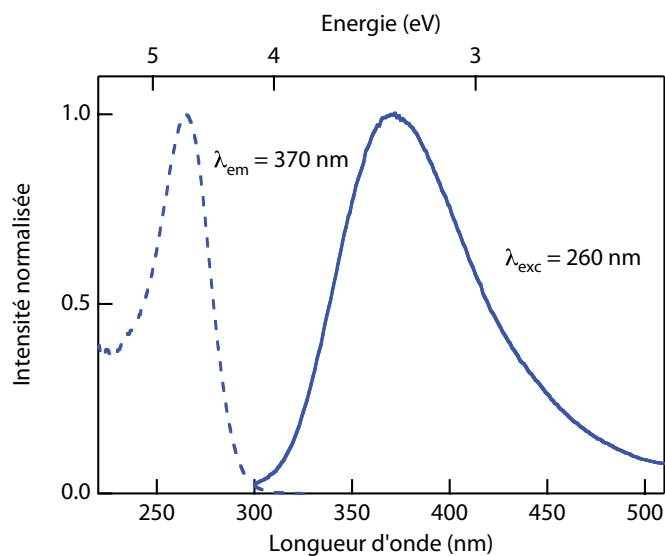
$\lambda$ (nm)	$n$
409	1,607
532	1,597
1064	1,584

**TABLE 1.3** – Indices de réfraction du verre PL pour différentes longueurs d'onde.

l'oxyde de gallium qui permet de réticuler d'avantage le réseau vitreux sans déstabiliser le verre, y est introduit. Enfin, l'ajout de l'oxyde d'argent permet de sensibiliser le verre optiquement. En effet, les spectres d'absorption du verre sans argent puis avec 1% et avec 4% d'argent sont présentés sur la figure 1.8. La présence de l'argent réduit la largeur de la bande interdite du verre : la longueur d'onde de coupure passe de 250 nm (4,9 eV) à 280 nm (4,4 eV), ce qui illustre le rôle de sensibilisateur optique de l'argent dans ce verre. Comme nous le verrons par la suite, l'argent possède un second rôle dans ce verre, celui d'agent photosensible. A l'image du procédé photographique, c'est lui qui va être à l'origine de l'image latente fluorescente créée après irradiation.

Les indices de réfraction mesurés sur ce verre pour différentes longueurs d'ondes sont disposés dans le tableau 1.3.

En complément, les travaux de Belharouak *et al.* [47] ont mis en évidence des propriétés de luminescence *intrinsèques* au verre PL. Sous des excitations dans le proche UV, deux bandes de fluorescence peuvent être mesurées. La première centrée autour de 370 nm, prépondérante et activée par une excitation à 260 nm, est due à la présence d'ions  $\text{Ag}^+$  isolés dans le réseau vitreux. Les spectres d'excitation et d'émission correspondants sont représentés en figure 1.9. La seconde centrée autour de 550 nm, mineure et activée par une excitation à 350 nm, est attribuée à la présence de paires  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  dans le verre. Il est nécessaire d'insister sur le fait que cette fluorescence est bien différente de celle de l'image latente photoinduite. C'est une propriété intrinsèque au verre qui n'est pas issue du mécanisme photosensible.



**FIGURE 1.9** – Spectre de luminescence intrinsèque du verre PL. Trait pointillé : spectre d'excitation pour  $\lambda_{\text{émission}} = 370$  nm. Trait plein : spectre d'émission pour  $\lambda_{\text{émission}} = 370$  nm.

## 1.6 La photosensibilité linéaire du verre PL

Comme pour les émulsions photographiques et les verres photosensibles, la première étape du processus est la photoionisation de la matrice hôte.

La photoionisation est définie comme le processus qui, sous excitation lumineuse, permet d'éjecter un électron de la bande de valence dans la bande de conduction d'un matériau. Cette vision repose sur la notion de structures de bandes introduite par Bloch en 1928 [48]. Dans un solide cristallin (*i.e.* symétrie à longue distance), l'énergie d'un électron soumis au potentiel électrostatique périodique créé par les noyaux atomiques ne peut avoir que des valeurs comprises dans certains intervalles : les bandes d'énergie permises séparées par une bande interdite ou *bandgap*. Suivant leur remplissage, deux bandes permises vont conditionner le comportement d'un solide. La bande de valence est la dernière bande complètement remplie. Les électrons, appartenant à cette dernière, assurent la cohésion locale du cristal sans participer au phénomène de conduction, ils sont dans un état dit localisé. Au contraire, les électrons de la bande de conduction, qui est la bande permise juste au-dessus de la bande de valence, sont dans un état délocalisé ou étendu et peuvent ainsi participer à la conduction électronique. De ce fait, un matériau isolant est défini comme ayant une bande de conduction vide. Pour le rendre conducteur, les électrons doivent être excités et acquérir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction. Si cette énergie est apportée par des photons, on parle de photoionisation<sup>7</sup>. Pour les matériaux ayant un large *bandgap* (par exemple  $> 5,5$  eV pour le diamant), les photons visibles ( $1,5 \text{ eV} < \hbar\omega < 3,5 \text{ eV}$ ) n'apportent pas une énergie suffisante pour permettre aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction du cristal. Ils ne sont donc pas absorbés et le matériau apparaît *transparent*.

Cette notion de structure de bandes n'est plus valable dans le cas d'un solide amorphe comme le verre. Néanmoins, le fait que le verre apparaisse transparent incite généralement à utiliser, par abus de langage, la notion de bande interdite, de bande de valence et de conduction d'un verre.

La transparence du verre dans le domaine visible implique que seuls des photons dont l'énergie est supérieure à 4,4 eV (*i.e.*  $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) pourront être absorbés. Un photon UV pourra par exemple initier le processus de photosensibilité. Voyons ce qu'il en est pour un photon gamma hautement énergétique.

Les premières étapes du processus, représentées par les figures 1.10.a et 1.10.b, correspondent à une photoionisation de la matrice hôte (M) suivie d'un piégeage des photoélectrons ( $e$ ). Dans ce type d'irradiation, l'électron de coeur va prioritairement absorber le photon  $\gamma$ . La thermalisation de cet électron (fortement énergétique) par diffusion inélastique et du trou par effet Auger, donne lieu à de multiples paires électrons/trous dans les bandes de conduction et de valence. L'électron diffuse dans la bande de conduction et est capté par un ion  $\text{Ag}^+$  formant ainsi un atome neutre  $\text{Ag}^0$  (figure 1.10.b). Bien souvent, le comportement de la lacune électronique restante dans la bande de valence (*i.e.* trou,  $h$ ) n'est pas considéré. Pourtant, le trou

---

7. L'utilisation du terme de photoionisation est un abus de langage. L'excitation lumineuse n'induit pas d'ionisation ; l'électron, bien que délocalisé, est encore lié au noyau. On devrait plutôt parler de photoexcitation

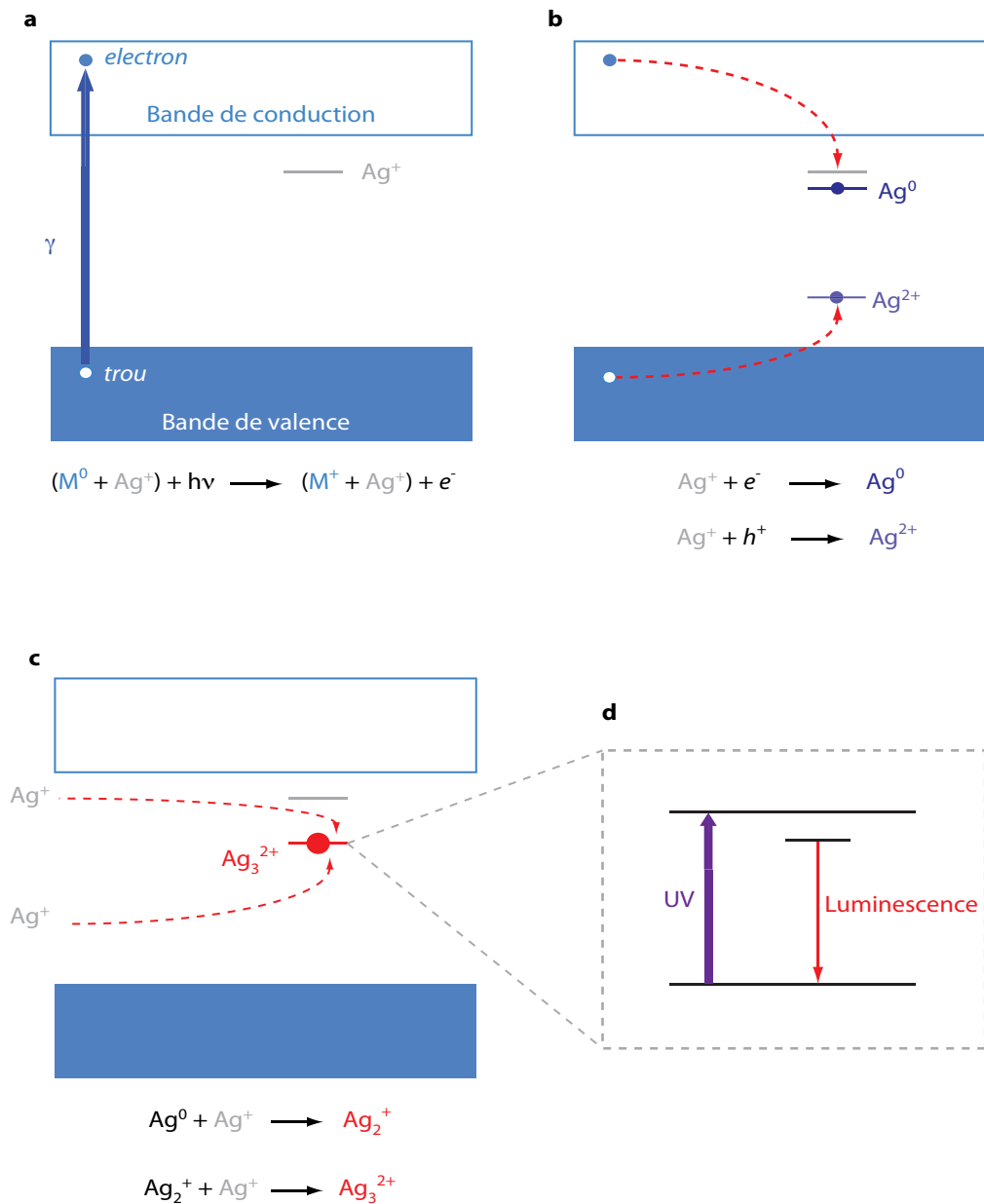
peut avoir un rôle non négligeable dans le processus photosensible. Par exemple, lors des mécanismes de noircissement des verres photochromiques (dopés au cuivre et à l'argent), Caurant *et al.* [49, 50] ont montré que le piégeage du trou par les ions cuivre permet d'une part de stabiliser ces trous et d'autre part de générer des ions argent interstitiels qui seront susceptibles de capter des électrons. Dans le cas de verre photosensible, comme le suggérait Stookey en 1949, une des voies possible est que l'ion  $\text{Ag}^+$  capte le trou pour former des ions  $\text{Ag}^{2+}$  [41] (figure 1.10.b). Ce type d'espèces a depuis été observé et notamment lors de l'étude des verres PL pour la dosimétrie  $\gamma$ , en associant mesures spectroscopiques et mesures par résonance de spin électronique (ou ESR pour *electron spin resonance* en anglais) [51, 52]. De plus, Syutkin *et al.* [51, 52] ont montré que la consommation des ions  $\text{Ag}^+$  du verre, régie par leur diffusion au sein de la matrice vitreuse PL à température ambiante<sup>8</sup>, conduit à la formation d'agrégats d'argent stabilisés du type  $\text{Ag}_2^{2+}$  et  $\text{Ag}_3^{2+}$  – et plus généralement  $\text{Ag}_m^{x+}$  avec  $m < 10$ . Typiquement, les agrégats d'argent possèdent une bande d'absorption autour de 320 nm et une bande d'émission de fluorescence autour de 630 nm (avec  $\lambda_{exc} = 320$  nm)<sup>9</sup>.

Les mesures effectuées sur nos verres PL après irradiations  $\gamma$  montrent effectivement des caractéristique spectrales typiques des agrégats d'argent (figure 1.11.a) [53]. L'observation, en fonction du temps d'exposition (et donc de la dose déposée), de l'évolution de l'intensité de ces bandes d'émission (en rouge sur la figure 1.11.b) corrélée à celle des bandes de fluorescence intrinsèque au verre (en bleu sur la figure 1.11.b) – qui est un indicateur de la présence d' $\text{Ag}^+$  dans le verre – permet de confirmer que la formation des agrégats d'argent a bien lieu suite à une consommation d'ions  $\text{Ag}^+$ . La réaction suit une loi cinétique linéaire. Cette étape, amenant à la formation des agrégats d'argent, est schématisée sur la figure 1.10.c. Enfin, lorsqu'il sont excités dans l'UV, ces agrégats ré-émettent une luminescence "rouge" (1.10.d).

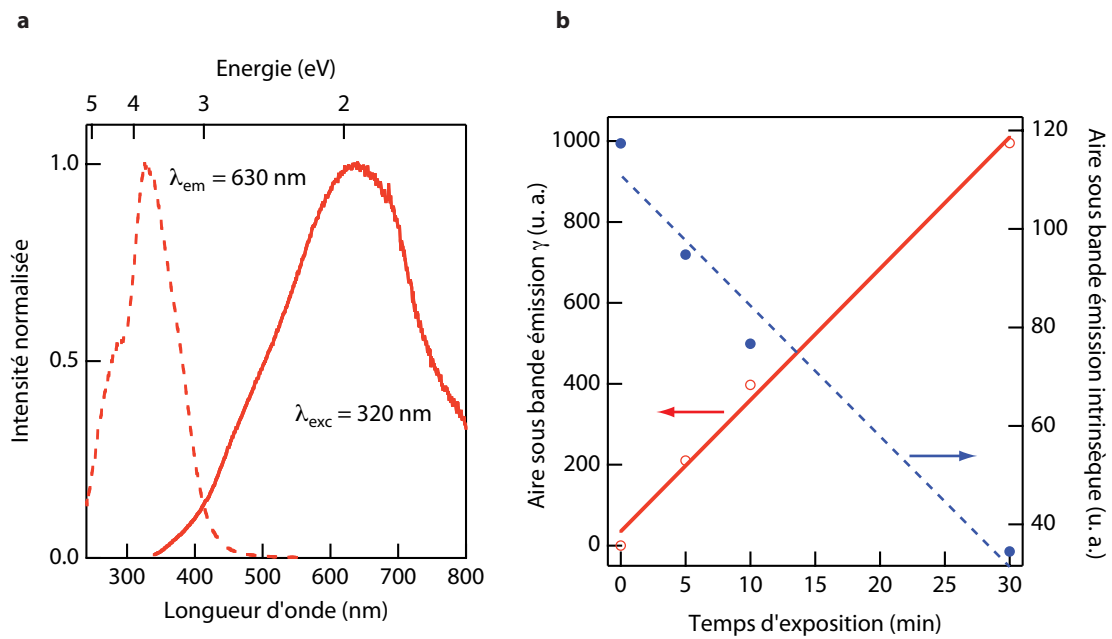
---

8. Le fait que l' $\text{Ag}^+$  soit la seule espèce mobile dans la matrice vitreuse est controversé. Nous verrons par la suite que l'atome  $\text{Ag}^0$  peut lui aussi se mouvoir au sein du verre.

9. Les caractéristique spectrales de ces espèces seront abordées plus en détail dans le chapitre 4.



**FIGURE 1.10** – La photosensibilité linéaire du verre PL. a. Irradiation  $\gamma$ , création d’une paire électron / trou par photoionisation. b. Formation de l’atome neutre  $Ag^0$  et de l’espèce  $Ag^{2+}$ . c. Formation des agrégats d’argent  $Ag_m^{x+}$  avec  $m < 10$ . Activation de la luminescence des agrégats  $Ag_m^{x+}$  par excitation UV.



**FIGURE 1.11** – a. Spectre d'absorption et d'émission du verre PL suite à une irradiation gamma. b. Etude de la cinétique de consommation des ions  $\text{Ag}^+$ . Trait plein et rond vide : aire sous la bande d'émission  $\gamma$ . Trait pointillé et rond plein bleu : aire sous la bande d'émission intrinsèque.



# Chapitre 2

## Photosensibilité non-linéaire des verres PL

Les verres photo-luminescents sont sensibles aux longueurs d'onde inférieures à 280 nm. Cette photosensibilité se traduit par l'apparition d'une luminescence visible. Une question fondamentale est de savoir comment rendre le verre sensible aux longueurs d'onde UV, visibles et IR (*e.g.* 355 et 1030 nm). *A priori*, les défauts (intrinsèques [54] ou photoinduits [55]) peuvent être une solution<sup>1</sup>. Afin de contrôler cette photosensibilité, ils peuvent être introduits volontairement (on parle dans ce cas de dopants) en modifiant la composition vitreuse. Par exemple, l'ajout de cérium dans un verre silicate à l'argent décale la longueur d'onde d'absorption et rend possible la photoionisation sous irradiation UV [41]. Une méthode alternative (brièvement discutée dans le chapitre 1), permettant notamment d'éviter la modification de la composition du verre, est d'utiliser les effets d'absorption non-linéaires. Les premiers instants du processus photosensible vont être étudiés au cours de ce chapitre. Le coefficient d'absorption non-linéaire ainsi que le temps de recombinaison des électrons seront mesurés et estimés.

### 2.1 La photosensibilité non-linéaire dans un verre PL

Siiman *et al.* ont récemment étudié la photosensibilité non-linéaire des verres *PTR* (pour Photo-Thermo-Refractive) [56]. Ces verres, sensibles dans l'UV (*i.e.* longueur d'onde de coupure de 212 nm), peuvent présenter une variation de l'indice de réfraction lorsqu'ils sont irradiés puis développés thermiquement. Les résultats montrent que l'irradiation par laser UV (355 nm) nanoseconde et IR femtoseconde, suivie d'un recuit, conduit aussi à des variations de l'indice. Basée sur les résultats de Glebov [57], une loi empirique est déterminée pour décrire la cinétique du processus photo-thermo-réfractif complet. La théorie développée pour les premiers instants du mécanisme photosensible (*i.e.* photoionisation et piégeage des électrons) laisse apparaître une loi hyperbolique en fonction de l'énergie déposée (ou dose). Bien que

---

1. Les défauts présents au sein du verre vont avoir tendance à absorber les photons visibles, on les nomme ainsi centres colorés.



les phénomènes postérieurs amenant à la modification d'indice soient complexes, il s'avère que cette loi décrit bien l'évolution de la variation d'indice de réfraction  $\Delta n$  en fonction de l'énergie déposée  $D$  de la façon suivante :

$$\Delta n(D) = n_{max} \frac{D}{k + D} \quad (2.1)$$

où  $n_{max}$  correspond à la valeur de saturation de l'indice de réfraction et  $k$  est un paramètre d'ajustement.

Une approche similaire peut être employée dans notre cas. En effet, les verres PL et PTR, sensibles à l'UV, réagissent de la même façon dans les premiers instants de l'interaction : les électrons photoionisés sont piégés par les ions  $Ag^+$ . Ils ne se différencient que par leur état final. Le verre PTR présente une variation d'indice (des recuits permettent la croissance, autour de nanoparticules d'argent, de cristaux fluorés) alors que le verre PL arbore une luminescence (création d'agrégats d'argent). On se propose donc de vérifier que les verres PL irradiés aux longueurs d'onde supérieures à 280 nm (*i.e.* appartenant au domaine de transparence du verre) présentent effectivement leur luminescence<sup>2</sup> caractéristique.

## Sensibilité au laser nanoseconde UV

Le verre est exposé à une source laser nanoseconde à 355 nm de 100 mJ avec différents nombres d'impulsions (de 1 à 50). Aucun système de focalisation n'est utilisé, la largeur de faisceau est donc de quelques mm. La figure 2.1.a montre une image sous lampe UV, avec une longueur d'onde d'excitation de 365 nm, du verre PL irradié. L'évolution correspondante de la fluorescence en fonction du nombre d'impulsions<sup>3</sup> est représentée en figure 2.1.b.

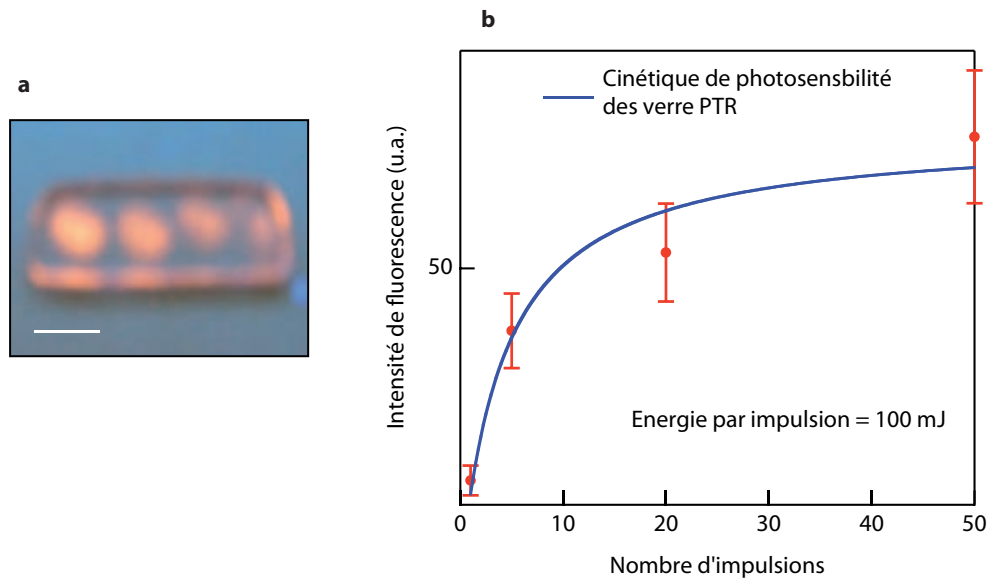
La relation (2.1), représentée en bleu sur le graphe 2.1.b, montre que l'intensité de la fluorescence dans les verres PL et la variation d'indice de réfraction dans les verres PTR en fonction de la dose évoluent effectivement de façon similaire. Cette évolution est typiquement celle du mécanisme photosensible. Le processus de photoionisation dans le cas d'un laser UV nanoseconde est généralement associé à une absorption non-linéaire à 2 photons [56].

Cependant, l'interaction laser nanoseconde avec un verre est complexe et ces résultats ne peuvent pas être interprétés comme l'explication du mécanisme photosensible global mais plutôt comme une piste pour des investigations plus approfondies.

---

2. Historiquement, on parle de verre Photo-Luminescent, il s'avère que cette luminescence est de la fluorescence. On parlera désormais de fluorescence.

3. En considérant que chaque impulsion a une énergie de 100 mJ et en tenant compte de la surface irradiée, on peut aussi parler de dose en  $J.cm^{-2}$



**FIGURE 2.1** – a. Image sous lampe UV ( $\lambda_{excitation} = 365$  nm) d'un verre PL irradié par laser nanoseconde (100 mJ à 355 nm) avec différents nombres d'impulsions (1, 20, 40 et 50 de droite à gauche) – échelle : barre = 3 mm. b. Intensité de la fluorescence en fonction du nombre d'impulsions. Courbe bleue : modèle de la cinétique de photosensibilité dans les verres PTR [57].

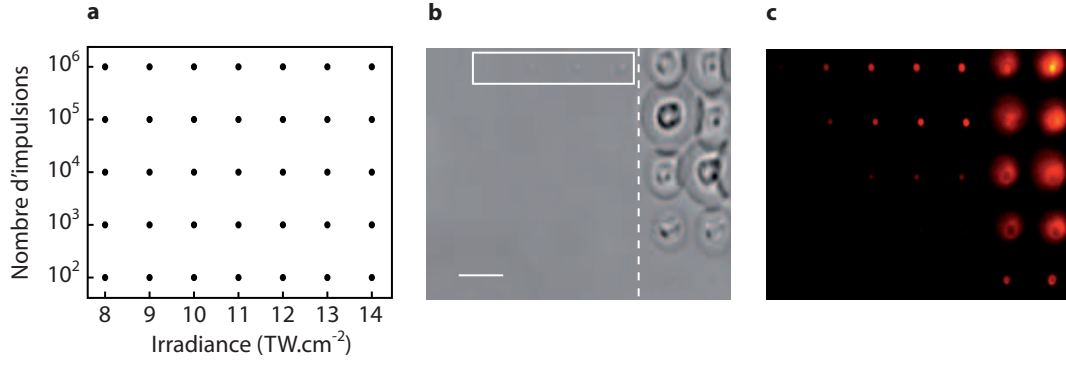
## Sensibilité au laser femtoseconde IR

Le verre PL est ensuite exposé au laser IR femtoseconde focalisé dont les paramètres expérimentaux sont ceux du tableau 1.1 et de l'annexe A (1030 nm, 450 fs, 0 – 200 nJ, 10 MHz,  $NA = 0,52$ ). Les conditions d'irradiation relatives à l'irradiance et au nombre d'impulsions sont illustrées sur la figure 2.2.a. La figure 2.2.b montre une image par microscopie en champ clair du verre PL irradié. Trois comportements sont remarquables :

- à droite de la ligne pointillée, pour des irradiance supérieures à  $12 \text{ TW.cm}^{-2}$ , le matériaux est endommagé (présence de craquelures inhomogènes).
- Dans la zone encadrée, le matériaux présente une forte modification de l'indice de réfraction mais cette fois homogène.
- Ailleurs, aucune modification visible n'est observée.

Par contre, l'image 2.2.c, prise par microscopie de fluorescence (avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm), montre clairement que le verre présente une fluorescence, pour tous les régimes, dont les propriétés – nous le verrons par la suite – sont équivalentes à celle de la fluorescence induites par rayonnement gamma et par laser nanoseconde et sont donc typiques des agrégats d'argent. Le verre PL est ainsi hautement photosensible au laser IR femtoseconde.

L'interaction d'un laser IR femtoseconde avec un verre est complexe et peut conduire, suivant les paramètres utilisés, à des résultats variés. On s'attachera par la suite à bien différencier la photosensibilité (résultats contrôlés) de l'endommagement (résultats incontrôlés) du matériau. On utilisera des irradiances relativement faibles ( $<12 \text{ TW.cm}^{-2}$ ) qui permettent d'induire des espèces fluorescentes sans endomma-



**FIGURE 2.2** – 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  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). 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 ( $\lambda_{exc} = 405$  nm). Echelle : barre = 20  $\mu\text{m}$ .

ger le verre.

Pour résumer, bien que transparent, le verre PL semble "hautement" photosensible à 355 nm (régime nanoseconde) et à 1030 nm (régime femtoseconde), mettant ainsi en évidence l'existence d'un phénomène de photoionisation. Les conditions expérimentales utilisées à la fois en régime nanoseconde et en régime femtoseconde permettent d'atteindre des puissances crêtes suffisantes (de l'ordre de quelques MW), pour induire des effets d'absorption non-linéaire.

## 2.2 L'absorption multiphotonique

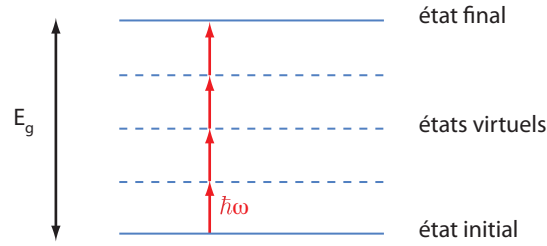
Pour photoexciter un électron dans la bande de conduction, deux voies peuvent être empruntées : soit une excitation directe, linéaire, avec un photon d'énergie  $\hbar\omega > E_g$ , soit, si  $\hbar\omega < E_g$ , une excitation via un processus d'absorption multiphotonique. Dans ce cas,  $N$  photons sont absorbés simultanément pour satisfaire la condition  $N\hbar\omega > E_g$  (figure 2.3).

On montre que si l'ionisation nécessite l'absorption de  $N$  photons, le taux de transition  $W_N$  évolue en fonction de  $I^N$ , où  $I$  correspond à l'irradiance laser qui s'exprime  $I = 2n_0\epsilon_0c |E|^2$  [15] :

$$W_N \propto I^N \quad (2.2)$$

D'un point de vue macroscopique, comme pour l'absorption linéaire, on définit généralement un coefficient d'absorption et une section efficace non-linéaire d'ordre  $N$ , noté  $\alpha^{(N)}$  et  $\sigma^{(N)}$  respectivement, reliés au taux de transition par les relations (2.3) et (2.4) :

$$\alpha^{(N)} = \frac{N\hbar\omega}{I^N} W_N \quad [\text{cm}^{2N-3} \cdot \text{W}^{-(N-1)}] \quad (2.3)$$



**FIGURE 2.3** – Schéma des états énergétiques des fonctions d'onde électroniques. Cas d'une absorption à 4 photons

et

$$\sigma^{(N)} = N \left( \frac{\hbar\omega}{I} \right)^N \frac{W_N}{N_a} \quad [\text{cm}^{2N} \cdot \text{W}^{-(N-1)}] \quad (2.4)$$

où  $N_a$  correspond au nombre d'atomes par unité de volume.

Typiquement, le coefficient d'absorption non-linéaire d'ordre 2,  $\alpha^{(2)}$  (que l'on a nommé  $\beta$  en section 1.1) est de  $2 \times 10^{-11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$  [58]. L'ordre de grandeur de la section efficace  $\sigma^{(2)}$  est de  $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{W}^{-1}$ , soit 1 Goeppert-Mayer (GM)<sup>4</sup>.

Cependant, il faut garder à l'esprit que le modèle atomique utilisé ici ne tient pas compte des structures de bandes que l'on rencontre dans les solides diélectriques. Or, un champ électrique intense peut affecter fortement les structures de bandes par effet Franz-Keldysh [59]. Dans ce cas, un autre mécanisme, non perturbatif cette fois, est à prendre en compte dans le processus de photoionisation : l'ionisation par effet tunnel. Un modèle plus général tenant compte de l'influence du champ laser intense sur le taux d'ionisation a été proposé par Keldysh en 1965 [60]. Le paramètre de Keldysh  $\gamma$ , défini par la relation 2.5, permet de déterminer le type d'interaction : perturbatif (*i.e.* absorption multiphotonique) ou non perturbatif (*i.e.* effet tunnel).

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_I}{2U_p}} \quad (2.5)$$

où  $E_I$  est l'énergie d'ionisation, et

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0} = \frac{\mu_0 c e^2 I}{2m_e \omega_0} \quad (2.6)$$

est l'énergie pondéromotrice d'un électron soumis au champ électrique laser.

Si  $\gamma \ll 1$  l'effet tunnel domine, à l'inverse, si  $\gamma \gg 1$ , le régime est perturbatif (absorption multiphotonique dominante). Les irradiances utilisées pour induire la fluorescence du verre PL sont de l'ordre de qqs  $\text{TW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , soit, pour une longueur d'onde de 1030 nm,  $\gamma = 140 \gg 1$ . L'absorption multiphotonique est donc le phénomène dominant dans le processus de photoionisation, la théorie présentée en début de section est bien valable.

4. En 1929, la physicienne Maria Goeppert-Mayer, prix Nobel en 1963, a démontré théoriquement l'existence de l'absorption à 2 photons. Une unité lui a été dédiée.

## 2.3 Mesure du coefficient d'absorption multiphotonique

En généralisant la relation (1.13), l'équation différentielle qui régit la propagation lumineuse d'intensité  $I$  dans l'épaisseur (suivant l'axe  $z$ ) du milieu caractérisé par ses coefficients d'absorption linéaire et non-linéaire, s'écrit [15] :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha^{(1)}I - \alpha^{(2)}I^2 - \dots - \alpha^{(N)}I^N \quad (2.7)$$

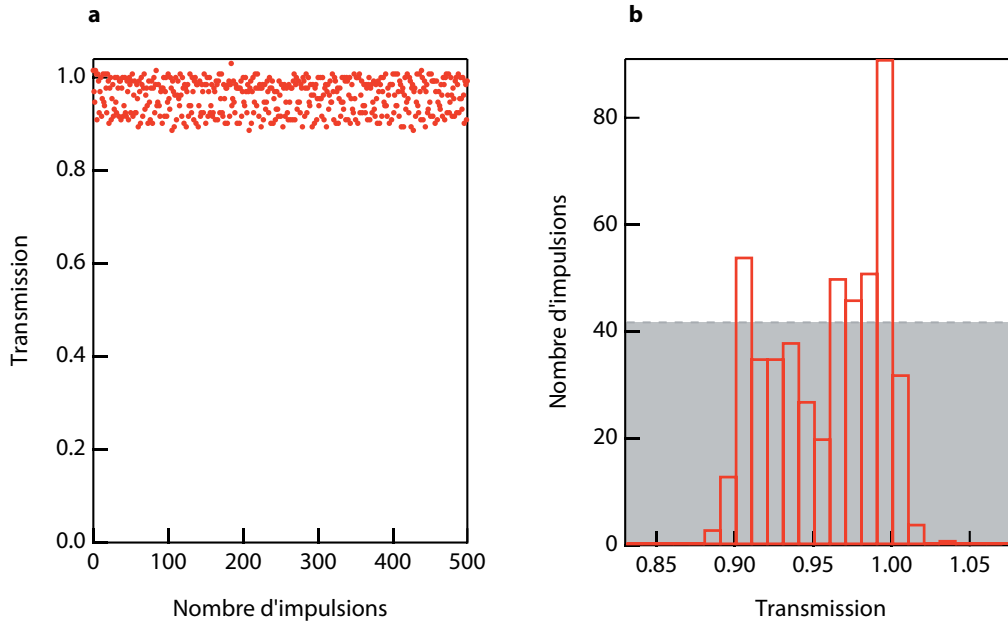
La détermination des coefficients d'ordre 1 et 2 est relativement aisée par la mesure de l'intensité lumineuse transmise, à condition toutefois de bien connaître le profil spatio-temporel de la source. Une grande variété de techniques est d'ailleurs utilisée, la plus connue étant celle du "*z-scan*" [61]. Cependant, lorsque l'on tient compte des termes d'ordres supérieurs, l'équation (2.7) n'a plus de solution analytique, la précision des coefficients est alors diminuée. De plus, chacun des coefficients contribue à modifier la transmission à des degrés différents et il devient difficile de les différencier.

Dans le cas d'une exposition du verre PL (longueur d'onde de coupure 280 nm, 4,43 eV) au laser femtoseconde IR (1030 nm, 1,18 eV), on s'attend à une absorption non-linéaire à 4 photons. Une absorption à 4 photons dépend de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 7 [15]. De plus, le régime de forte focalisation impose une longueur d'interaction relativement faible (de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ ) rendant la différence de signal transmis insignifiant. La transmission, pour une irradiance laser incidente  $I = 7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , est néanmoins mesurée impulsion par impulsion en figure 2.4. Comme l'indique la figure 2.4.b, en tenant compte du bruit de mesure ( $\sim 10\%$ ), la majorité des impulsions sont transmises à près de 99%. Les détails du montage expérimental réalisé pour cette mesure est présenté en annexe A. Il semble effectivement difficile de mesurer les effets non-linéaires d'ordre 7 dans ce cas. La transmission est présentée, ici, pour les 500 première impulsions, mais le comportement est le même jusqu'à plusieurs milliers d'impulsions. L'information complémentaire qui en ressort est qu'il n'y a pas d'effet d'historique sur l'absorption (autrement dit, la mesure n'induit pas de dégradation majeure). Dans nos régimes d'irradiation, une faible portion d'énergie est transférée à chaque impulsion<sup>5</sup>. En comparaison, un laser amplifié focalisé dans de la silice peut être absorbé, suivant l'irradiance utilisée, jusqu'à 30% dès les premières impulsions [62].

Cependant, le processus de photoionisation génère, avec un certain taux, un gaz d'électrons quasi-libres<sup>6</sup> dans la bande de conduction du verre. Comme l'indique la relation (2.3), la mesure du taux d'ionisation  $W_N$  permet de remonter directement aux coefficients non-linéaires  $\alpha^{(N)}$ . En considérant que seule l'absorption à 4 photons participe à la photoionisation, l'évolution de la densité électronique,  $\Delta N_e$ , pendant

5. Comme nous le verrons par la suite, les phénomènes d'accumulation thermique viendront tout de même modifier les propriétés optiques après  $10^5$  impulsions.

6. Par abus de langage, on parle aussi de plasma



**FIGURE 2.4** – a. Mesure de la transmission des impulsions laser pendant l’irradiation en fonction du nombre d’impulsions pour une irradiane de  $I = 7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . a. Histogramme du nombre d’impulsions en fonction de la transmission. La zone grisée représente le niveau de bruit. La majorité des impulsions est transmise à 99%.

un temps  $\Delta t$  s’écrit de la façon suivante :

$$\Delta N_e = W_4 \cdot \Delta t \quad (2.8)$$

On se propose ainsi de mesurer la densité électronique pour connaître la valeur du coefficient  $\alpha^{(4)}$ . Pour cela, une expérience *pompe-sonde* est mise en place. Le plasma, photoinduit par le faisceau pompe, modifie les propriétés optiques du milieu. Le faisceau *sonde*, d’irradiance bien inférieure et éventuellement décalé dans le temps par rapport à la pompe, permet d’analyser ces modifications. Avant de détailler l’expérience, voyons tout d’abord quelles sont les propriétés optiques d’un tel milieu et leurs relations avec la densité électronique.

## Propriétés optiques d’un gaz d’électrons libres

De façon classique, les propriétés d’un gaz d’électrons peuvent être décrites par le modèle de Drude [63]. Le mouvement  $x(t)$  d’un électron de charge  $e$  et de masse  $m_e$  soumis au champ électrique sonde  $E_s(t)$  est décrit par la relation 2.9 :

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\frac{e}{m_e}E_s(t) - \frac{1}{\tau_c} \frac{dx(t)}{dt} \quad (2.9)$$

L’électron subit des collisions avec une probabilité par unité de temps de  $1/\tau_c$ ,  $\tau_c$  étant le temps moyen entre deux collisions, supposées instantanées.

Dans le domaine fréquentiel, en considérant un champ électrique sonde monochromatique de pulsation  $\omega$ , la polarisation du milieu est définie comme :

$$P(\omega) = -N_e e x(\omega) = \epsilon_0 \chi_p E_s(\omega) \quad (2.10)$$

avec  $N_e$  la densité d'électrons libres et  $\chi_p$  la susceptibilité du gaz d'électron.  $\chi_p$  s'exprime en fonction de la fréquence plasma  $\omega_p$  du gaz d'électrons de la façon suivante :

$$\chi_p = -\frac{\omega_p^2 \tau_c}{\omega^2 \tau_c + i\omega} \quad (2.11)$$

avec

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (2.12)$$

On peut alors extraire l'indice de réfraction complexe  $n(\omega)$  du milieu en présence d'un gaz d'électron :

$$n^2(\omega) = n_0^2 - \frac{\omega_p^2 \tau_c}{\omega^2 \tau_c + i\omega} = n_0^2 - \frac{\omega_p^2 \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau_c}{\omega(1 + \omega^2 \tau_c^2)} \quad (2.13)$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu sans plasma (*i.e.* sans faisceau pompe). En notant l'indice de réfraction complexe comme :

$$n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega) \quad (2.14)$$

Dans le cas de densités électroniques modérées, on peut considérer, en première approximation, que  $\omega \gg 2\pi/\tau_c, \omega_p$ . En appliquant  $(1+x)^{1/2} \approx 1+x/2$ , valable pour  $x \ll 1$ , on obtient :

$$\begin{cases} n'(\omega) \approx n_0 - \frac{1}{2n_0} \frac{\omega_p^2 \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \\ n''(\omega) \approx \frac{1}{2n_0} \frac{\omega_p^2 \tau_c}{\omega(1 + \omega^2 \tau_c^2)} \end{cases} \quad (2.15)$$

On peut noter que l'influence des changements d'indice de réfraction,  $n'$ , dus au gaz d'électrons libres agit comme une lentille divergente et contre-balance ainsi l'effet non-linéaire d'autofocalisation (*i.e.* effet Kerr vu en section 1.1). L'indice réel global du milieu s'écrit donc :

$$n'(\omega) \approx n_0 - \frac{1}{2n_0} \frac{\omega_p^2 \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + n_2 I \quad (2.16)$$

Lorsque l'irradiance du faisceau pompe est suffisamment élevée, ces phénomènes antagonistes peuvent amener à une filamentation laser [64]. Le régime d'irradiation utilisé pour l'étude de la photosensibilité des verres PL est situé sous ce seuil.

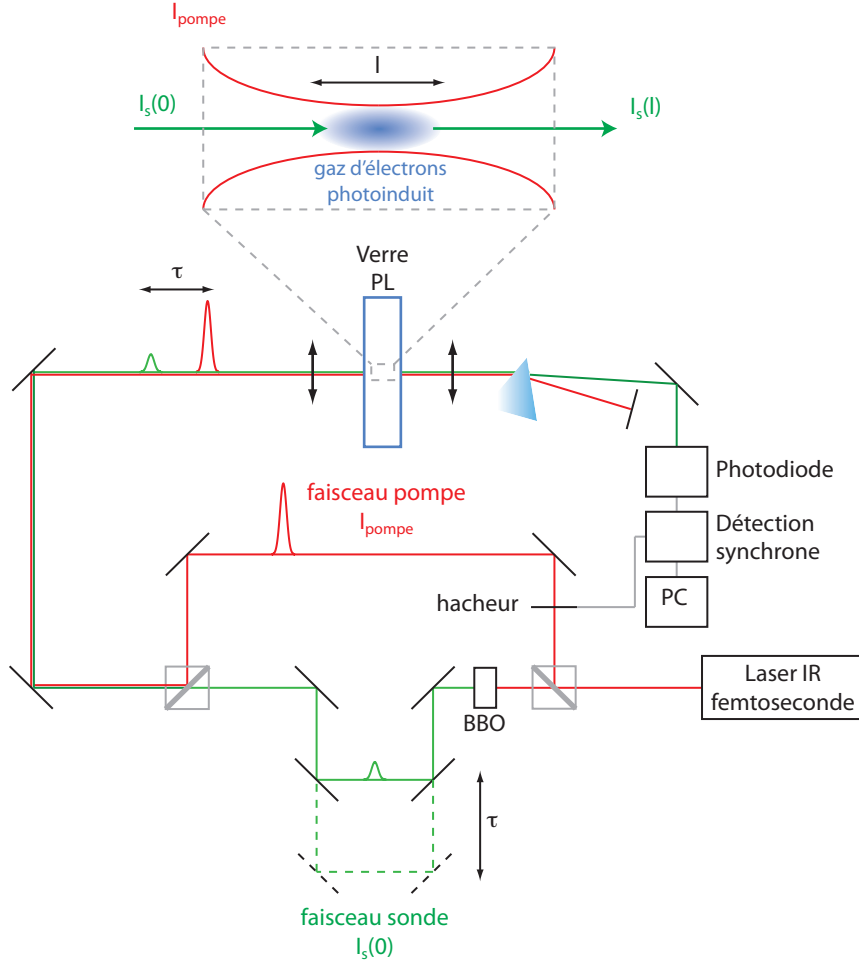
Intéressons nous maintenant à la propagation d'une impulsion sonde dans ce type de milieu. Le champ électrique d'un faisceau sonde incident  $E_0(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$  subit un déphasage dû à la modification d'indice et s'écrit alors :

$$E(\omega) = E_0(\omega) e^{i \frac{2\pi l}{\lambda} (n(\omega) - n_0)} = E_0(\omega) \underbrace{e^{i \frac{2\pi l}{\lambda} (n'(\omega) - n_0)}}_{\text{phase}} \underbrace{e^{-\frac{2\pi l}{\lambda} n''(\omega)}}_{\text{atténuation}} \quad (2.17)$$

où  $l$  est la longueur d'interaction. On remarque la présence d'un terme d'atténuation et d'un terme de phase reliés aux parties imaginaire  $n''$  et réelle  $n'$  de l'indice de réfraction, respectivement. D'après la relation (2.12), ces deux termes sont reliés à la densité électronique. Expérimentalement, la mesure de l'intensité lumineuse transmise à travers un tel milieu permet de remonter au terme d'atténuation. Cependant, le terme de phase ne peut être mesuré qu'avec des méthodes interférométriques.

### Mesure d'absorption *pompe-sonde*

On se propose de déterminer la densité électronique du plasma photoinduit en mesurant le coefficient de transmission  $T$  du faisceau sonde à travers ce milieu. Un schéma de l'expérience est donné en figure 2.5. Le coefficient de transmission  $T$ ,



**FIGURE 2.5** – Schéma de principe d'une expérience d'absorption *pompe-sonde*

qui est le rapport entre l'irradiance sonde avant le plasma ( $I_s(0)$ ) et l'irradiance sonde après la traversée du plasma ( $I_s(l)$ ), dépend du coefficient d'absorption par la relation suivante :

$$T = \frac{I_s(l)}{I_s(0)} = \exp(-\alpha l) \quad (2.18)$$

Connaissant  $\alpha$ , par les relations (2.15) et (2.17), la mesure de  $T$  permet d'avoir accès à la densité électronique  $N_e$ .

$$N_e = \frac{cn_0\epsilon_0 m_e}{e^2 \tau_c l} \left( 1 + \frac{4\pi^2 c^2 \tau_c^2}{\lambda_0^2} \right) \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.19)$$

où,  $n_0 = 1,58$ ,  $\tau_c = 0,4$  fs [65] et  $\lambda_0 = 1030$  nm. La longueur d'interaction  $l$  est supposée égale au paramètre confocal, on a  $l = 10$   $\mu\text{m}$ .



Expérimentalement, les faisceaux pompe et sonde sont issus de la même source (oscillateur laser IR femtoseconde) et générés via un interféromètre comportant deux cubes séparateurs polarisants. Un cristal non-linéaire (BBO) est inséré dans le bras sonde afin de produire la seconde harmonique du laser (*i.e.* 515 nm). Cette technique permet de sélectionner spectralement (via un prisme) le faisceau sonde lors de son analyse. Les deux impulsions sont focalisées puis recollimatées par l'intermédiaire d'objectifs de microscope en réflexion d'ouverture numérique  $NA=0,52$  (les caractéristiques du système de focalisation amènent à un beam waist  $w_0 = 1,2 \mu\text{m}$  et une longueur d'interaction  $l = 10 \mu\text{m}$ ). Le signal du faisceau sonde est analysé via une photodiode et une détection synchrone. La fréquence de référence de la détection synchrone est celle d'un "hacheur" mécanique positionné sur le bras pompe. La gamme d'irradiance du faisceau pompe varie de 6 à 11  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans ces conditions, l'absorption mesurée à travers le plasma est typiquement de l'ordre de 0,5%, comme l'indique le graphique 2.6. Les densités électroniques associées sont de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Les mesures de densité électronique utilisant des techniques pompe-sonde optiques similaires [66, 67, 65] rapportent des valeurs plus élevées de l'ordre de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Cependant, les conditions expérimentales reposent dans ces cas sur des lasers femtoseconde amplifiés faiblement focalisés. Les énergies mises en jeu sont donc beaucoup plus importantes, font intervenir d'autres types de phénomènes (comme l'ionisation par avalanche par exemple) et rendent ainsi la comparaison phénoménologique délicate.

La courbe bleue du graphe 2.6 représente l'évolution théorique de la densité électronique qui, d'après les relations (2.2) et (2.8), suit une loi en  $I^{(N)}$ . Les points expérimentaux sont le mieux approchés pour  $N = 4$ , ce qui permet de vérifier que les électrons sont amenés dans la bande de conduction via une absorption non-linéaire à 4 photons.

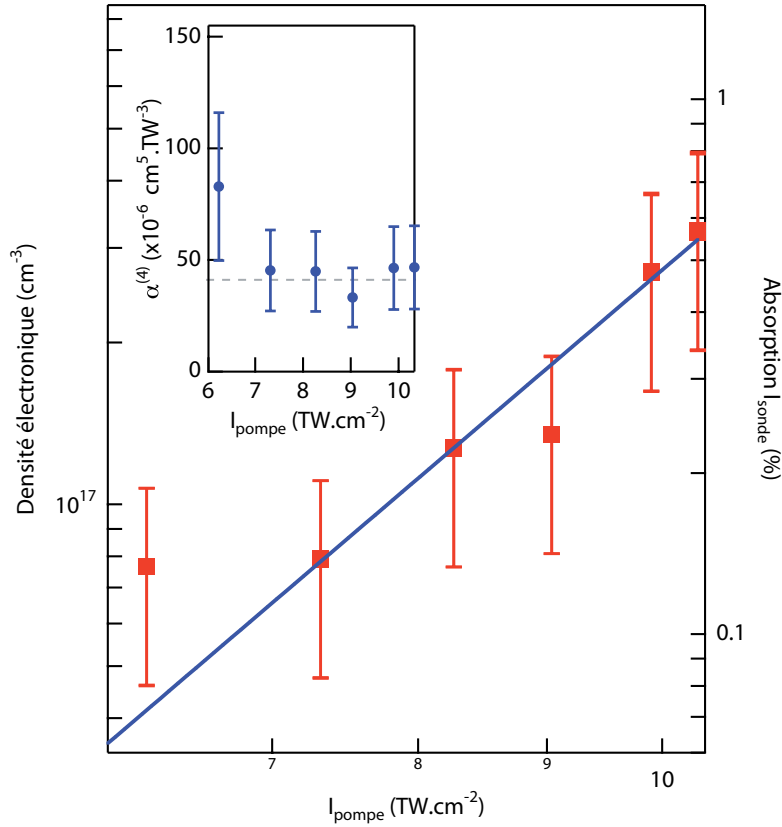
Remarquons tout de même que cette dépendance peut aussi provenir d'autres type effets non-linéaires comme le mélange d'ondes. Le signal mesuré peut par exemple dépendre d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre 5 et faire intervenir  $I_{pompe}^4$  tel que :  $|\chi^{(5)} E_{pompe}^4 E_{sonde}|^2$ . Pour le vérifier, il est indispensable de mesurer la réponse pour différentes valeurs de  $I_{sonde}$ . Ce type de mesure n'a pas été effectué au cours de ces travaux de thèse, mais est envisagé pour la suite.

L'insert du graphe 2.6 présente les valeurs du coefficient d'absorption non-linéaire d'ordre 4,  $\alpha^{(4)}$ , reliées à la densité électronique par les relations (2.8) et (2.3). En intégrant la densité électronique sur la durée de l'impulsion sonde (*i.e.* 470 fs), on trouve  $\alpha^{(4)} = 4 \pm 2 \times 10^{-5} \text{cm}^5 \cdot \text{TW}^{-3}$ .

Parmi les études expérimentales réalisées sur la mesure de ce coefficient, on peut citer, de façon quasi-exhaustive, les références [68, 69, 70, 71, 72]. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau 2.1 et comparées aux mesures effectuées dans le verre PL. On remarque que les valeurs de  $\alpha^{(4)}$  diffèrent largement d'un matériau à un autre et semblent aussi dépendre des conditions expérimentales. On voit que dans des conditions d'irradiances similaires (*i.e.* quelques  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), les valeurs de  $\alpha^{(4)}$  sont relativement proches. La mesure de ce coefficient est rendue difficile tout

Matériaux	Irradiance ( $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) Longueur d'onde Durée d'impulsion	$\alpha^{(4)}$ ( $\text{cm}^5\cdot\text{TW}^{-3}$ )
InAs [68] ( $E_g = 1,12$ eV) Nb photons abs	$50\text{--}200 \times 10^{-6}$ 10,6 $\mu\text{m}$ 1 ns	$1 \times 10^{-24}$
Polymère [69] ( $E_g = 2,7$ eV)	0,02–0,1 800 nm 100 fs	$0,02 \times 10^{-11}$
Molécule fluorescente NPH2Bz [72]	0,1 1600 nm 120 fs	$2,5 \pm 0,3 \times 10^{-3}$
Eau [70]	10 527 nm 200 fs	2
TeO <sub>2</sub> [71] ( $E_g = 2,7$ eV)	0,01 1550 nm 100 fs	$6 \times 10^2$
<b>Verre PL</b> ( $E_g = 4$ eV)	<b>5–10</b> <b>1030 nm</b> <b>450 fs</b>	<b><math>4 \pm 2 \times 10^{-5}</math></b>

**TABLE 2.1** – Valeurs de  $\alpha^{(4)}$  pour différents matériaux et dans différentes conditions expérimentales.



**FIGURE 2.6** – Mesures de l’absorption du faisceau sonde et de la densité électronique associée en fonction de l’irradiance  $I_{pompe}$  du faisceau pompe. La courbe bleue représente l’évolution théorique de la densité électronique en fonction de  $I_{pompe}$  : loi en  $I_{pompe}^4$ . *Insert* : Valeurs correspondantes du coefficient d’absorption non-linéaire d’ordre 4,  $\alpha^{(4)}$ . La valeur moyenne (ligne pointillée) nous donne  $\alpha^{(4)} = 4 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^5 \cdot \text{TW}^{-3}$ .

d’abord par la proximité des résonances. En effet, les matériaux étudiés ont des bandes énergétiques plus ou moins larges et le rapport énergie du photon / largeur de bande interdite n’est pas forcément entier. De plus, les irradiances nécessaires pour induire ces effets non-linéaires sont proches des seuils de déclenchement de nombreux phénomènes physiques complexes intervenant dans la photoionisation (ionisation par avalanche, ionisation tunnel, autofocalisation, filamentation) et proches du seuil d’endommagement.

Enfin, l’erreur, à la fois expérimentale et théorique, sur la mesure du coefficient  $\alpha^{(4)}$ , estimée dans notre cas à 40 %, est assez importante. On peut tout de même considérer que l’on obtient une bonne estimation du  $\alpha^{(4)}$  d’un verre PL.

## 2.4 Evolution temporelle de la densité électronique

L’évolution temporelle de la densité électronique est généralement décrite par une équation d’évolution du type :

$$\frac{dN_e}{dt} = W_N - \frac{N_e}{\tau_p} \quad (2.20)$$

où  $W_N$  est le taux d'ionisation qui dépend de l'intensité du faisceau pompe  $I_{pompe}$  et  $\tau_p$  est le temps moyen de recombinaison des électrons. Ainsi, en utilisant la relation (2.3), l'équation (2.20) devient :

$$\frac{dN_e}{dt} + \frac{N_e}{\tau_p} = \frac{\alpha^{(N)}}{N\hbar\omega} I_{pompe}^N \quad (2.21)$$

On considère que la distribution temporelle de l'impulsion pompe est gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\tau_{pulse}$  et de maximum  $I_{pompe}^0$ , on a :

$$I_{pompe}(t) = I_{pompe}^0 \cdot \exp\left(-\frac{2(t-t_0)^2}{\tau_0^2}\right) \quad \text{avec,} \quad \tau_0 = \frac{\tau_{pulse}}{\sqrt{2 \ln(2)}} \quad (2.22)$$

On obtient la solution analytique de l'équation (2.21) :

$$N_e(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot a \cdot b \cdot \exp\left(\frac{b^2}{4\tau_p^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_p}\right) \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b^2+2\tau_p t_0}{2b\tau_p}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b^2-2\tau_p(t-t_0)}{2b\tau_p}\right)\right] \quad (2.23)$$

avec  $a = \frac{\alpha^{(N)}}{N\hbar\omega} I_0$ ,  $b = \frac{\tau_{pulse}}{2\sqrt{N \ln(2)}}$  et où,  $\operatorname{erf}(x)$  représente la fonction *erreur* définie comme :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (2.24)$$

L'évolution de la densité électronique en fonction du temps est représentée par la courbe bleue pointillée sur le graphe 2.7. On remarque bien la présence de deux temps caractéristiques : un temps de montée, liée au taux d'ionisation, et un temps de descente, liée au temps de recombinaison des électrons. Cependant, le signal mesuré est convolué avec le faisceau sonde  $I_{sonde}$  dont le profil temporel est similaire à celui de  $I_{pompe}$ . Ainsi, le signal théorique  $S(t)$  est décrit par :

$$S(t) = N_e(t) * I_{sonde}(t) \quad (2.25)$$

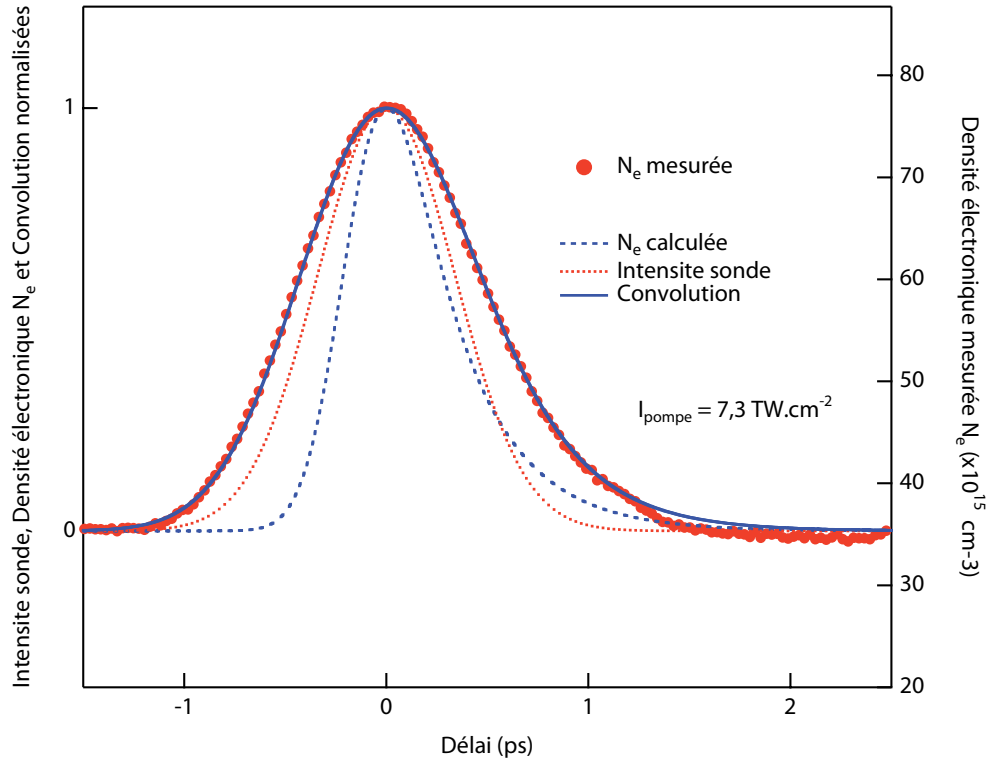
où  $*$  représente le produit de convolution.

Expérimentalement, pour suivre l'évolution temporelle de la densité électronique, il suffit de décaler temporellement le faisceau sonde par rapport au faisceau sonde d'un délai  $\tau$  (voir schéma 2.5). La figure 2.7 représente l'évolution de la densité électronique lorsque le retard pompe-sonde  $\tau$  varie de -1,5 à 2,5 ps pour une intensité du faisceau pompe de 7,3 TW.cm<sup>-2</sup>. Les points expérimentaux (échelle de droite) correspondent à une moyenne sur 30 acquisitions amenant à un écart type de 40%.

En surestimant la largeur d'impulsion du faisceau sonde à  $\tau_{pulse} = 800$  fs (courbe rouge pointillée), le signal théorique  $S(t)$  (courbe bleue trait plein) se rapproche le plus des points expérimentaux pour un temps de recombinaison  $\tau_p = 320$  fs. Cette valeur peut être comparée au temps de recombinaison des électrons dans la silice qui est plutôt de l'ordre de 200 fs [66].

Cependant, ce modèle ne tient pas compte de nombreux phénomènes comme les

collisions électron-phonon et électron-photon-photon, les taux de piégeage des différents centres. De plus, dans notre cas, compte tenu de l'erreur expérimentale et de la largeur d'impulsion limitant la résolution, le temps caractéristique mesuré permet d'estimer le temps moyen de piégeage des électrons dans le verre PL à quelques centaines de femtosecondes.



**FIGURE 2.7** – Evolution temporelle de la densité électronique  $N_e$ . *Droite* : Points expérimentaux obtenus pour  $I_{pompe} = 7,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ . *Gauche* : *rouge pointillé* : Intensité sonde  $I_{sonde}$ ; *bleu pointillé* : calcul théorique de la densité électronique  $N_e$ ; *bleu trait plein* : Convolution de  $N_e$  par  $I_{sonde}$ .

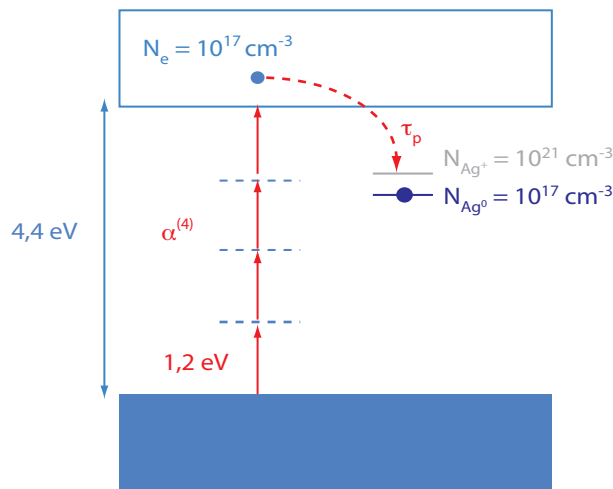
Notons aussi que le décalage du niveau d'absorption minimum (et donc de la densité électronique associée) n'est pas négligeable et se situe à 0,05 %. Il est probablement dû aux effets d'accumulation thermique associés au taux de répétition élevé du laser.

## 2.5 Bilan du chapitre 2

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible, via des effets d'absorption non-linéaire, de rendre les verres PL photosensibles à des longueurs d'onde plus importantes (*i.e.* supérieures à 280 nm). En particulier, ce verre est hautement photosensible au laser IR femtoseconde. Les premiers instants de l'interaction laser femtoseconde/verre PL, correspondant à la photoionisation et à la recombinaison des électrons, ont été étudiés. La figure 2.8 résume ces processus. Le coefficient d'absorption non-linéaire d'ordre 4,  $\alpha^{(4)}$ , et le temps moyen de recombinaisons des

électrons,  $\tau_p$ ,  $y$  sont représentés.

Pour conclure, on se propose d'estimer le nombre d'atomes  $\text{Ag}^0$  créés suite à la recombinaison des électrons. Connaissant la composition du verre, il est possible de calculer le nombre initial d'ions  $\text{Ag}^+$ , on trouve  $N_{\text{Ag}^+} = 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (voir annexe B). Les mesures d'absorption transitoire nous indiquent que le nombre de photoélectrons  $N_e$  est de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . 1000 ions  $\text{Ag}^+$  sont ainsi disponibles pour 1 électron créé. La recombinaison de cet électron est une compétition entre différents processus. Par exemple, il peut être recombinaison sur son site d'origine ou piégé par un ion. En supposant que tous électrons sont piégés par les ions  $\text{Ag}^+$ , le nombre maximum d'atomes  $\text{Ag}^0$  formés équivaut alors au nombre d'électrons, soit  $N_{\text{Ag}^0} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



**FIGURE 2.8** – Représentation des premiers instants du mécanisme photosensible : photoionisation non-linéaire ( $\alpha^{(4)}$ ) puis recombinaison des électrons ( $\tau_p$ ). 1 électron est créé pour 1000 ions  $\text{Ag}^+$ . Le nombre d'atomes  $\text{Ag}^0$  est estimé à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

La suite du mécanisme amenant à la formation d'agrégats fluorescents sera décrite dans le chapitre suivant.



# Chapitre 3

## Mécanisme de formation des nanostructures photoinduites

La discussion du chapitre précédent s'est orientée sur les instants courts du mécanisme de photosensibilité. L'interaction laser femtoseconde - verre PL conduit à la génération de photoélectrons dans la bande de conduction du verre par absorption non-linéaire; puis à leur recombinaison en quelques centaines de femtosecondes. Lors de la recombinaison, les électrons peuvent être piégés par des ions  $\text{Ag}^+$  pour former des atomes d'argent. L'objet du présent chapitre est de décrire la suite du mécanisme photosensible amenant à la création d'agrégats d'argents. Comme on a pu le voir les conditions d'irradiation utilisées sont telles que les agrégats n'induisent pas de modification d'indice. Ils possèdent par contre des propriétés de fluorescence. Sans entrer dans une description spectroscopique – qui sera abordé dans le chapitre suivant – cette fluorescence va être utilisée pour étudier la formation et la répartition spatiale des agrégats d'argent dans le verre PL.

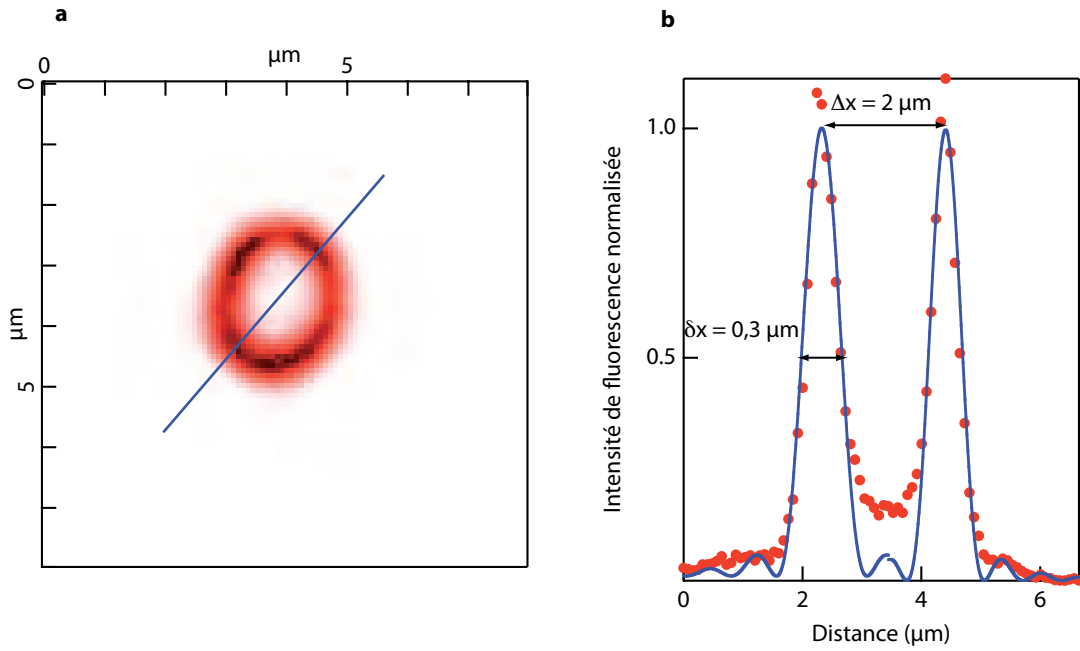
### 3.1 Résultats préliminaires

En considérant la distribution de l'énergie laser déposée comme gaussienne, on s'attend à observer une distribution des agrégats d'argent fluorescents relativement homogène. Les premiers résultats reportés sur la figure 3.1, obtenus par microscopie confocale de fluorescence avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm<sup>1</sup>, montrent que les espèces photo-induites, avec une irradiances de 11 TW.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>7</sup> impulsions, ont tendance à se répartir sur une zone annulaire de diamètre  $\Delta x = 2$   $\mu\text{m}$  et d'épaisseur  $\delta x = 300$  nm. L'emploi d'une technique d'observation optique possède une limitation majeure due à la diffraction (qui justifie d'ailleurs l'emploi

---

1. Deux systèmes d'imagerie ont été utilisés pour étudier la fluorescence. Un microscope confocal de fluorescence commercial de la Plateforme d'Imagerie Cellulaire de l'Institut des Neurosciences de Bordeaux (PICIN), LEICA TCS SP2 [73]. Que Philippe Legros et Christel Poujol soient ici remerciés pour leur précieuse aide sur la plateforme. Pour les expériences de routine (principalement pour la visualisation), un microscope de fluorescence par absorption à 2 photons a été développé sur le banc d'irradiation laser et dont les caractéristiques sont présentées en annexe A.





**FIGURE 3.1** – a. Image par microscopie de fluorescence d’une zone irradiée par laser pour une irradiance de  $11 \text{ TW.cm}^{-2}$  et  $10^7$  impulsions. b. Profil de la distribution de fluorescence. Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction *sinus cardinal carré* typique de la théorie de la diffraction.

d’une loi type *sinus cardinal carré* pour ajuster les points expérimentaux du profil de fluorescence en figure 3.1.b). On rappelle que l’on définit généralement la résolution radiale d’un faisceau focalisé par la relation suivante :

$$d_r = \frac{0.518\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

où  $\lambda$  et  $NA$  sont la longueur d’onde d’excitation et l’ouverture numérique de l’objectif de focalisation respectivement. Dans les conditions d’imagerie utilisées ( $\lambda_{\text{exc}}=405 \text{ nm}$ ,  $NA = 0,63$ ) l’épaisseur de l’anneau est équivalente à la résolution du système. On a  $\delta x = d_r \simeq 300 \text{ nm}$ . On se propose donc, en section suivante, d’étudier la zone irradiée en utilisant des instruments permettant une résolution radiale nanométrique.

## 3.2 Analyse à l’échelle nanométrique

Un microscope électronique à balayage haute résolution<sup>2</sup> (MEBHR ou HRSEM pour *High Resolution Scanning Electronic Microscope* en anglais) et un microscope à force atomique<sup>3</sup> (MFA ou AFM pour *Atomic Force Microscope* en anglais) ont

2. Mesures effectuées avec Sonia Gomez au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) sur le microscope HRSEM JEOL 6700F - gun field emission - resolution 1.1 nm

3. Type de microscope : AFM D.I. 3100 Veeco

été utilisés pour l'analyse des échantillons irradiés. Dans les deux cas, une modification topographique en surface est nécessaire pour obtenir une image contrastée. Or, l'irradiation n'a pas lieu en surface mais dans le volume de l'échantillon et aucune modification visible n'est observable après l'irradiation laser. Une préparation spécifique de l'échantillon est donc indispensable pour pouvoir localiser et caractériser correctement les structures photoinduites.

### Préparation des verres PL irradiés

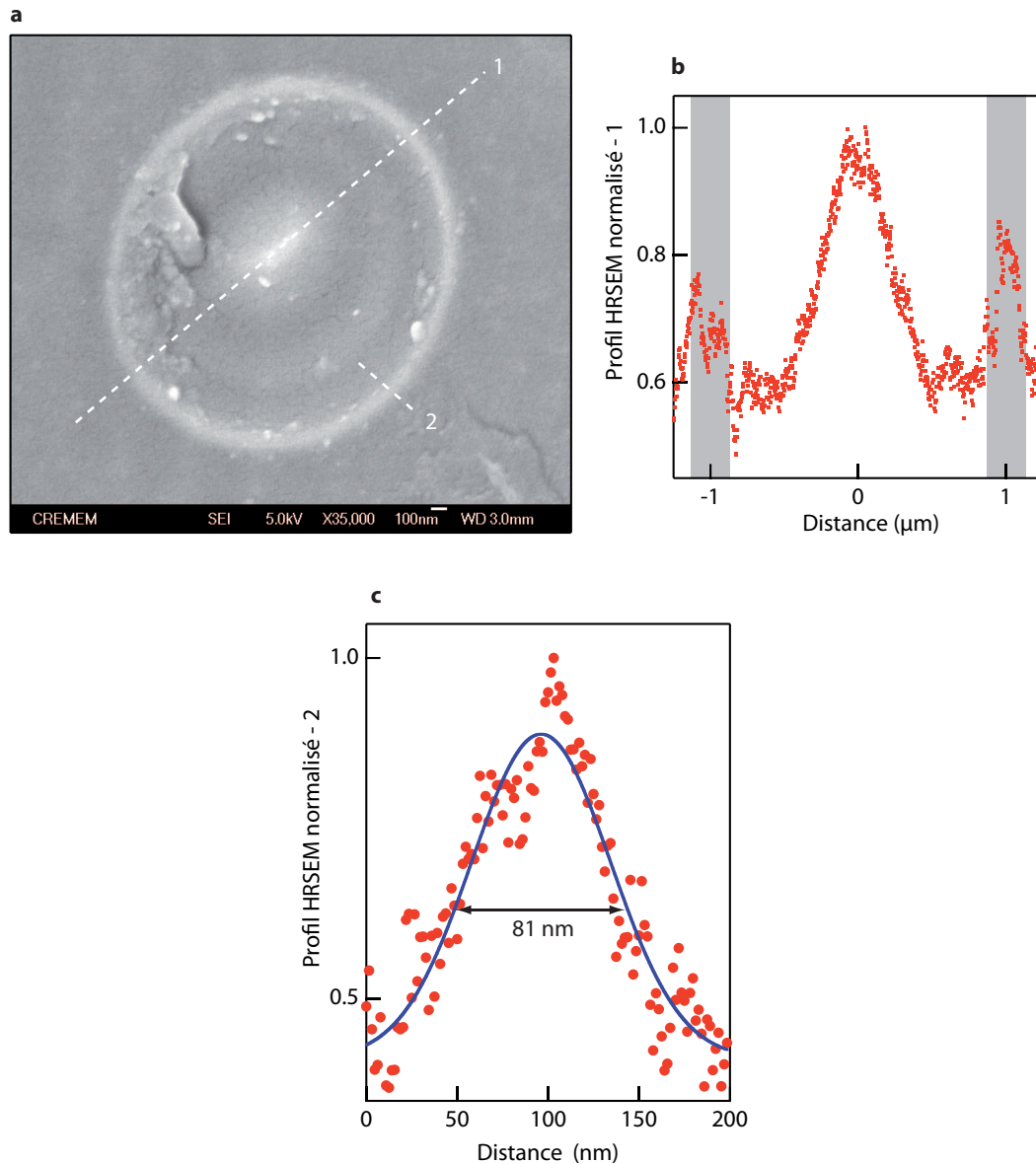
Trois étapes sont nécessaires pour la préparation de l'échantillon.

- Tout d'abord, un marquage laser est réalisé en utilisant des intensités supérieures au seuil de dommage laser. Des cadres sont ainsi inscrits autour de la zone d'intérêt.
- La deuxième étape consiste en une succession de polissages et de contrôles visuels (au microscope) afin de porter la zone irradiée en surface.
- La dernière étape est un traitement acide qui permet de révéler les modifications de structures. Les verres PL irradiés sont donc plongés 10 secondes dans de l'acide nitrique dilué. La solution acide va attaquer différenciellement les régions dont la composition chimique a été modifiée (suite à une migration d'espèces argent par exemple) et donc induire une variation topographique associée.

### Analyse par microscopie électronique à balayage et à force atomique

Bien que l'objet de cette section ne soit pas de détailler le principe de fonctionnement du HRSEM, il semble important d'apporter quelques précisions sur le type de mesures réalisables en HRSEM. Suivant le mode utilisé – électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés –, la microscopie HRSEM permet de caractériser la topographie de surface ou d'analyser qualitativement la composition chimique de l'échantillon. Du fait qu'ils proviennent des couches superficielles, la quantité d'électrons secondaires collectée va être sensible aux variations surfaciques et donc à la topographie de l'échantillon. De façon complémentaire, les électrons rétrodiffusés résultent quand à eux de l'interaction avec les noyaux atomiques, et sont donc sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, rendant possible une analyse chimique qualitative. Expérimentalement, si les contrastes sont importants, les deux types de mesures (topographiques et chimiques) peuvent être confondues. La figure 3.2.a présente une image HRSEM (en mode électrons secondaires) obtenue pour une irradiation de  $10 \text{ TW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On observe tout d'abord que la forme annulaire révélée par microscopie confocale de fluorescence est à nouveau présente avec un diamètre équivalent. Cette zone est fortement contrastée. Une autre région, au centre de l'anneau, possède un contraste élevé. Les profils transverses représentés par les segments 1 et 2 sont reportés en figures 3.2.b et 3.2.c. L'épaisseur  $\delta x$  de cet anneau est mesurée à mi-hauteur à 81 nm.

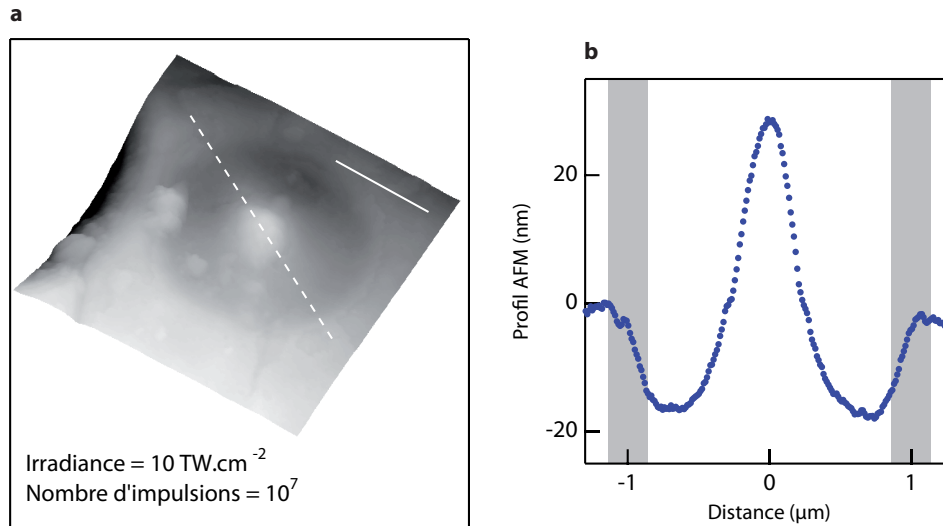
Il semble clairement exister une corrélation entre la répartition des espèces fluores-



**FIGURE 3.2** – Analyse par microscopie électronique à balayage haute résolution d’une zone irradiée avec une irradiance de  $10 \text{ TW} \cdot \text{cm}^{-2}$  et un nombre d’impulsions de  $10^6$ . a. Image en mode électrons secondaires. b. Profil transverse correspondant au segment 1. Les zones grisées sont à comparer avec celles de la figure 3.3b. c. Profil transverse correspondant au segment 2 – la largeur à mi-hauteur est de 81 nm.

centes sur la figure 3.1 et la forme annulaire observée sur la figure 3.2.a. Cependant, le contraste pouvant avoir deux origines en HRSEM (topographique et chimique), il paraît imprudent de conclure quant à leur origine. L’échantillon est donc analysé par microscopie à force atomique, technique complémentaire purement topographique. La figure 3.3.a présente une image AFM de la zone précédemment étudiée en MEB. La figure 3.3.b est le profil transversal correspondant. En comparant les profils HRSEM et AFM, on remarque que le comportement dans les zones grisées des figures 3.2.b et 3.3.b est différent. L’absence de contraste en AFM indique que la topographie n’est pas affectée. On peut alors admettre que le signal contrasté en HRSEM

provient d'une modification chimique. Par ailleurs, les profils HRSEM et MFA font ressortir une similitude : un pic central indiquant cette fois, la signature d'une modification topographique.



**FIGURE 3.3** – Analyse par microscopie à force atomique. a. Image AFM – échelle : barre blanche =  $1 \mu\text{m}$ . b. Profil MAF correspondant au segment pointillé. Les zones grisées sont à comparer avec celles de la figure 3.2.b.

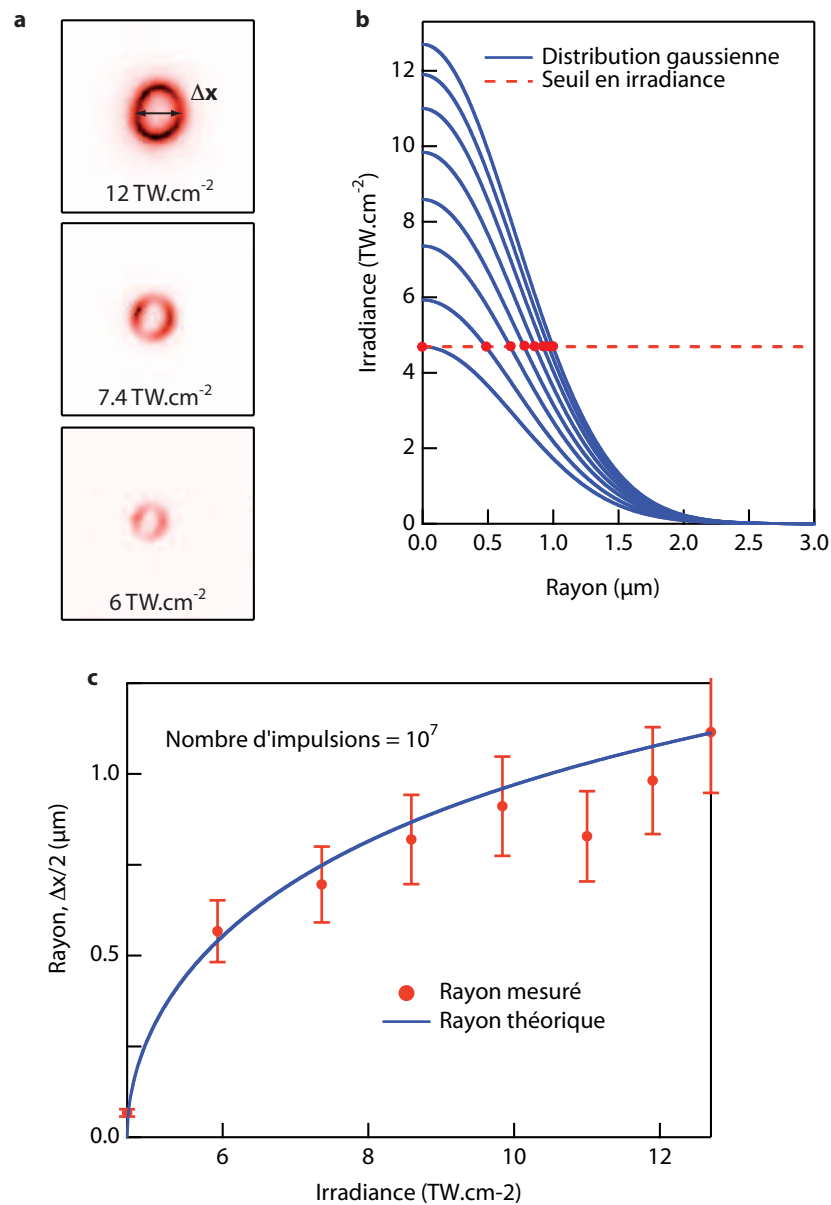
Finalement, on peut supposer que la modification chimique est induite par l'accumulation d'espèces argent, fluorescentes de surcroît, sur une zone annulaire nanométrique. La migration des espèces *Ag* modifie alors la composition chimique du verre. Lors du traitement chimique, l'acide attaque préférentiellement ces zones modifiées et donne lieu à une variation topographique centrale.

### 3.3 Etude des espèces photo-induites par microscopie de fluorescence

Pour bien comprendre l'origine de cette distribution étonnante des agrégats d'argent fluorescents, il est nécessaire d'observer la réponse du verre PL sous différentes conditions d'irradiation. On se propose de suivre l'évolution de la distribution et de la quantité d'espèces photoinduites en observant leur répartition et l'intensité de leur fluorescence, en fonction des différents paramètres laser comme l'irradiance, le nombre d'impulsions, le taux de répétition et la polarisation.

#### Répartition radiale de la fluorescence des espèces photo-induites

L'évolution du diamètre de la structure annulaire,  $\Delta x$ , est étudiée en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions laser en figures 3.4 et 3.5 respectivement.



**FIGURE 3.4** – Evolution du rayon ( $\Delta x/2$ ) en fonction de l’irradiance pour  $10^7$  impulsions. a. Images par microscopie confocale de fluorescence pour des irradiance de 6, 7,4 et 12 TW.cm<sup>-2</sup>. b. Distribution radiale de l’irradiance calculée pour différentes amplitudes. Ligne pointillée : Seuil de formation des espèces fluorescentes. c. Rayon des anneaux en fonction de l’irradiance. La courbe bleue est l’évolution théorique calculée à partir des distributions gaussiennes en b.

### Etude en fonction de l’irradiance

La figure 3.4.a montre l’évolution du rayon pour trois irradiances particulières, 6, 7,4 et 12 TW.cm<sup>-2</sup> pour un nombre d’impulsions  $N = 10^7$ . On remarque une nette augmentation du rayon de l’anneau lorsque l’irradiance augmente. La figure 3.4.b présente la répartition de l’irradiance  $I$  au niveau du point focal pour différentes

amplitudes  $I_0$  (de 5 à 12 TW.cm<sup>-2</sup>) suivant une loi gaussienne :

$$I(r) = I_0 \exp\left(-2\frac{r^2}{w_0^2}\right) \quad (3.2)$$

où  $w_0$  est le *beam waist*.

En considérant une irradiancse seuil  $I_{seuil}$ , pour laquelle – nous le verrons par la suite – les espèces fluorescentes peuvent exister (courbe pointillée sur la figure 3.4.b), on peut calculer le rayon  $r$  de la zone bénéficiant d'une irradiancse suffisante pour former des espèces fluorescentes (points rouges sur la figure 3.4.b) en fonction de l'amplitude  $I_0$ . On a donc :

$$r = \frac{w_0}{\sqrt{2}} \ln\left(\frac{I_0}{I_{seuil}}\right) \quad (3.3)$$

Cette loi est représentée par la courbe bleue en figure 3.4.c et ajustée aux rayons mesurés. L'ajustement est optimal lorsque l'irradiancse seuil  $I_{seuil} = 4,65$  TW.cm<sup>-2</sup>.

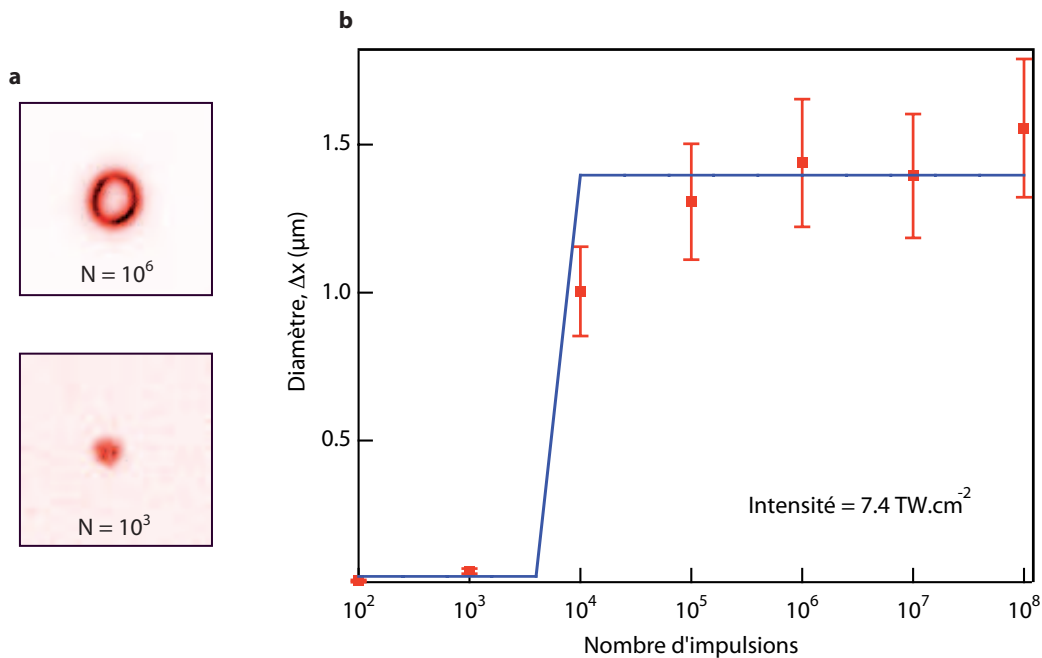
### Etude en fonction du nombre d'impulsions

La figure 3.5 montre l'évolution du diamètre en fonction du nombre d'impulsions. Deux images par microscopie confocale de fluorescence accompagne ces mesures. On note qu'il existe un seuil au dessus duquel le nombre d'impulsions est suffisant pour créer les agrégats fluorescents sous forme d'anneaux (figure 3.5.a au dessus). Sous ce seuil, la distribution semble homogène et de faible intensité (figure 3.5.a au dessous). La courbe bleue représente cette fonction en "marche d'escalier". La discontinuité a lieu pour un nombre d'impulsions de 10<sup>3</sup>.

Les observations faites jusqu'ici nous indiquent la présence de 2 seuils, en irradiancse et en nombre d'impulsions, au dessus desquels la formation et la répartition nanostructurale des agrégats peut avoir lieu. Cependant, elles ne permettent pas d'expliquer l'origine de leur répartition annulaire. Observons alors la réponse du verre lorsque l'on déplace l'échantillon linéairement en gardant le faisceau laser fixe.

### Etude lors du déplacement linéaire de l'échantillon

Les images 3.6.a et 3.6.b représentent deux lignes orthogonales ayant un ordre de passage différent (noté 1 et 2 sur les figures), réalisées avec une irradiancse de 7,4 TW.cm<sup>-2</sup> et une vitesse de déplacement de 1 mm.s<sup>-1</sup>. Sur ces deux images, lors du passage 2 du faisceau, la fluorescence paraît effacée. Plus de détails sont visibles sur la figure 3.6.c qui est un zoom, au niveau de l'intersection des deux lignes, de la figure 3.6.a. La région où la fluorescence est effacée est repérée par la zone 1. Cette fluorescence "effacée" semble être redistribuée. Les conséquences sont l'apparition d'un signal dans la zone 2 et une augmentation du signal dans la zone 3. Le passage du laser détruit donc les agrégats au centre puis les reforme sur la périphérie laissant entrevoir un phénomène de photodissociation des agrégats d'argent. Cette expérience semble démontrer que les agrégats d'argent fluorescents sont à la fois formés et photodissociés par le laser. Ce double rôle permet de confiner



**FIGURE 3.5** – Evolution du diamètre ( $\Delta x$ ) en fonction du nombre d'impulsions pour une irradiance de  $7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . a. Image par microscopie confocale de fluorescence pour des irradiations avec  $10^3$  (dessous) et  $10^6$  (dessus) impulsions. b. Diamètre en fonction du nombre d'impulsions. La courbe bleue représente une discontinuité.

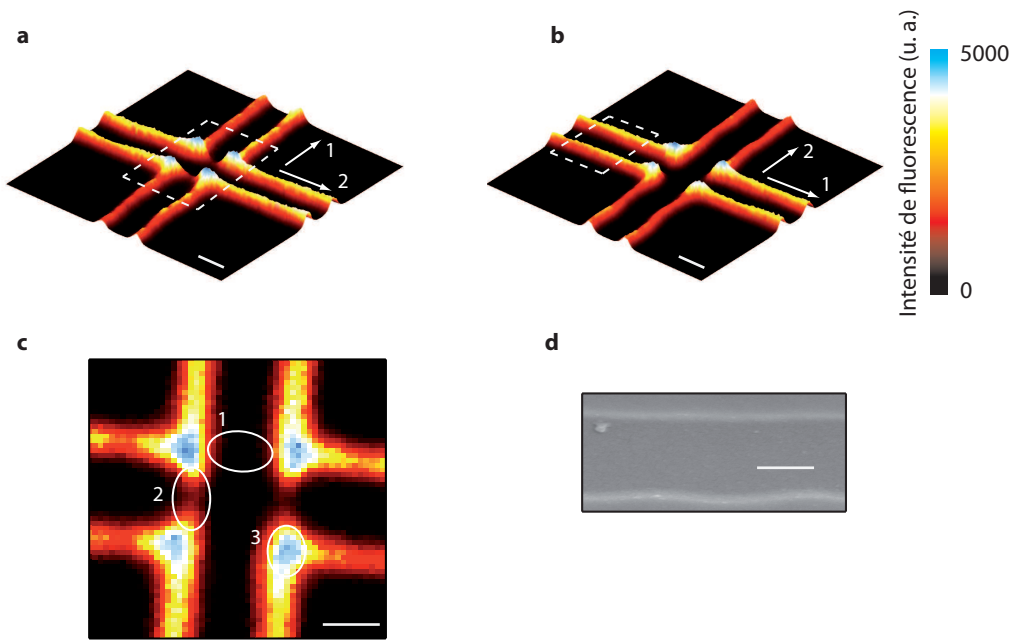
la distribution des agrégats dans des zones extrêmement fines ( $< 100 \text{ nm}$ ) formant ainsi des nanostructures. La figure 3.6.d est une image prise par microscopie électronique à balayage montrant la distribution de ces nanostructures avec une résolution nanométrique (*i.e.* non limitée par la diffraction).

## Evolution de l'intensité de fluorescence des espèces photo-induites

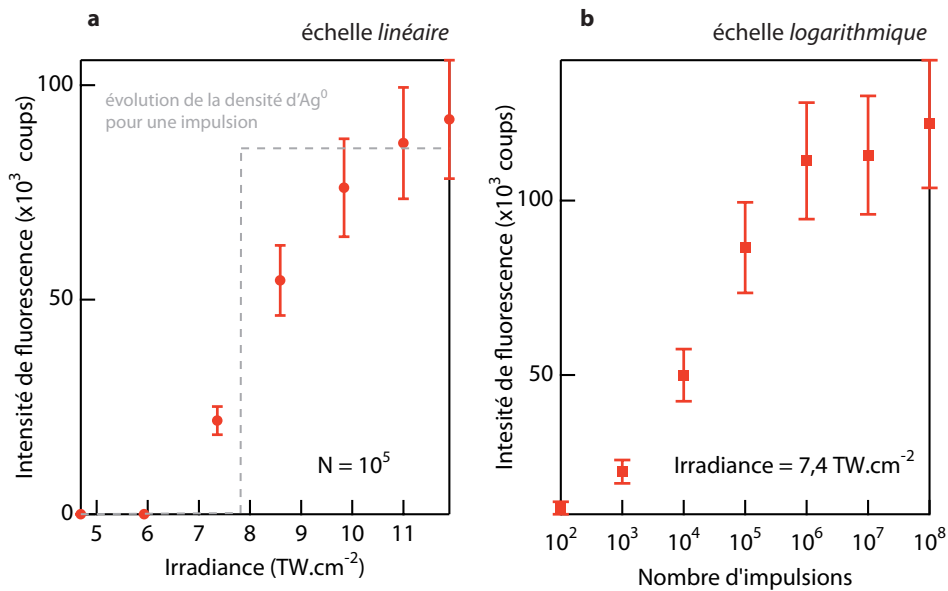
Les données concernant la répartition spatiale de la fluorescence ne renseignent pas sur la quantité d'agrégats d'argent. On se propose d'étudier l'intensité de la fluorescence qui, à la manière d'un dosimètre, permet d'obtenir cette information [46, 52], en fonction de l'irradiance, du nombre d'impulsions, du taux de répétition et de la polarisation du laser.

### Etude en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions

Les figures 3.7.a et 3.7.b montrent l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de l'irradiance (pour un nombre d'impulsions  $N = 10^5$ ) et du nombre d'impulsions (pour une irradiance  $I = 7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) respectivement. On remarque figure 3.7.a qu'à partir d'une irradiance de  $7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'intensité de fluorescence augmente de façon brutale lorsque  $I$  croît de  $7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $10 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  puis tend à saturer. En revanche, dans un régime où l'irradiance est suffisante (*i.e.*  $I > 7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), l'augmentation de l'intensité de fluorescence,



**FIGURE 3.6** – a., b. Images par microscopie confocale de fluorescence d’une superposition de deux lignes orthogonales réalisées en déplaçant linéairement l’échantillon suivant des ordres de passages différents (notés 1 et 2). c. Agrandissement de a. au niveau de l’intersection des 2 lignes. 3 zones sont repérées : fluorescence effacée (1), apparition de fluorescence (2) et renforcement de fluorescence (3) d. Image par microscopie électronique à balayage d’un segment de ligne de b. Echelle : barre = 1  $\mu\text{m}$ .



**FIGURE 3.7** – Evolution de l’intensité de fluorescence. a. en fonction de l’irradiance pour  $N=10^5$  – la courbe pointillée grise schématise l’évolution de la densité d’Ag<sup>0</sup> pour une impulsion. b. en fonction du nombre d’impulsions pour  $I = 7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$

en figure 3.7.b, est continue de  $10^2$  à  $10^6$  impulsions<sup>4</sup>. Plus l’échantillon reçoit

4. Il est important de préciser que l’échelle utilisée ici est logarithmique



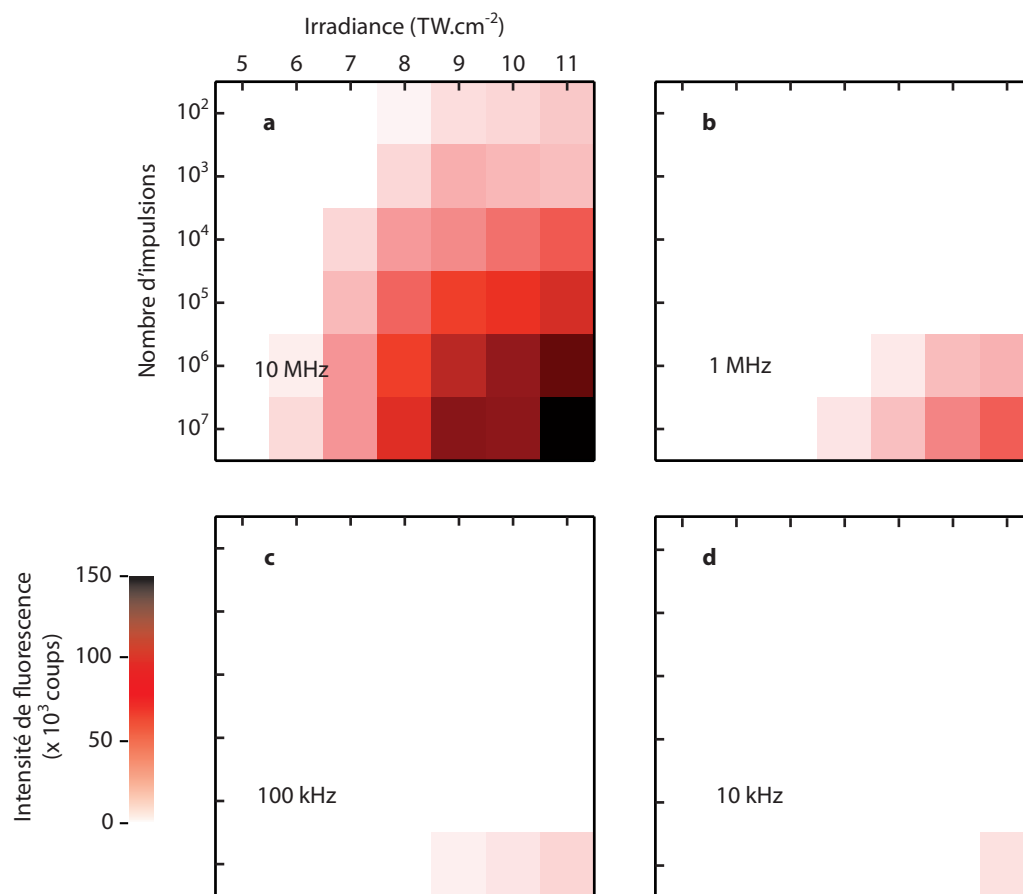
d'impulsions, plus le nombre d'agrégats photoinduits augmente, jusqu'à saturation. Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : pour une impulsion, si l'irradiance dépasse le seuil, la densité électronique induite est suffisante pour réduire tous les  $\text{Ag}^+$  disponibles en  $\text{Ag}^0$  qui eux même donneront naissance aux agrégats fluorescents. Ainsi, augmenter l'irradiance n'accroît pas considérablement le nombre d' $\text{Ag}^0$  (courbe pointillée grise de la figure 3.7.a) et par conséquent le nombre d'agrégats créés. Par contre, d'autres  $\text{Ag}^0$  (et donc d'autres agrégats) vont pouvoir être formés en augmentant le nombre d'impulsions. Puis, à partir d'un certain nombre d'impulsions, le réservoir d' $\text{Ag}^+$  susceptibles d'être réduits se vide induisant une saturation des agrégats fluorescents formés.

### Etude en fonction du taux de répétition

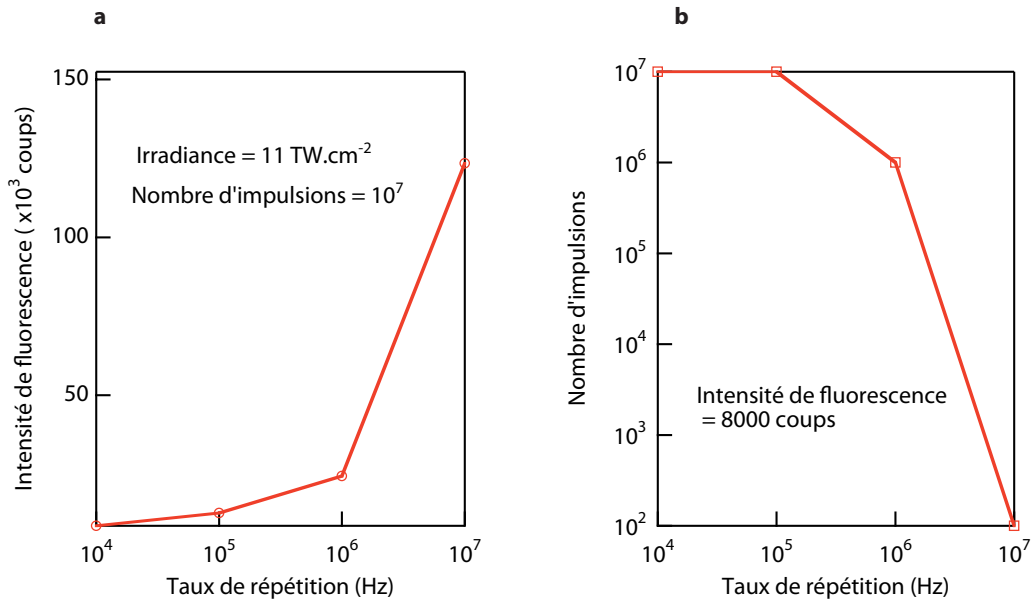
La discussion du chapitre 1 sur les phénomènes thermiques associés à l'utilisation d'oscillateurs laser soulignait deux points. Le régime femtoseconde limite les processus thermiques lors de l'interaction mais un taux de répétition laser suffisamment élevé peut induire des effets thermiques dus à l'accumulation des impulsions [36, 37]. On se propose donc d'étudier le rôle du taux de répétition dans la formation des espèces fluorescentes. L'utilisation d'un modulateur acousto-optique hors de la cavité nous permet de modifier le taux de répétition sans changer l'énergie des impulsions.

La figure 3.8 présente l'évolution de l'intensité en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions pour différents taux de répétition : 10 MHz (figure 3.8.a), 1 MHz (figure 3.8.b), 100 kHz (figure 3.8.c) et 10 kHz (figure 3.8.d). Le graphe 3.9.a permet de remarquer qu'à conditions d'irradiation équivalentes ( $11 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $10^7$  impulsions), le signal de fluorescence à 10 MHz est presque 10 fois supérieur à celui correspondant à 1 MHz et 100 fois supérieur à celui correspondant à 10 kHz. De plus, le graphe 3.9.a montrent que pour obtenir une intensité de fluorescence similaire,  $10^7$  impulsions sont nécessaires à 10 kHz,  $10^6$  à 1 MHz et seulement  $10^2$  à 10 MHz.

Ces résultats mettent clairement en évidence les effets d'accumulation. On peut alors supposer que le fort taux de répétition du laser (10 MHz) induit une augmentation locale de la température permettant la diffusion des espèces argent dans le verre et donc la création d'agrégats fluorescents.



**FIGURE 3.8** – Intensité de fluorescence en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions pour différents taux de répétition : a. 10 MHz, b. 1 MHz, c. 100 kHz et d. 10 kHz.

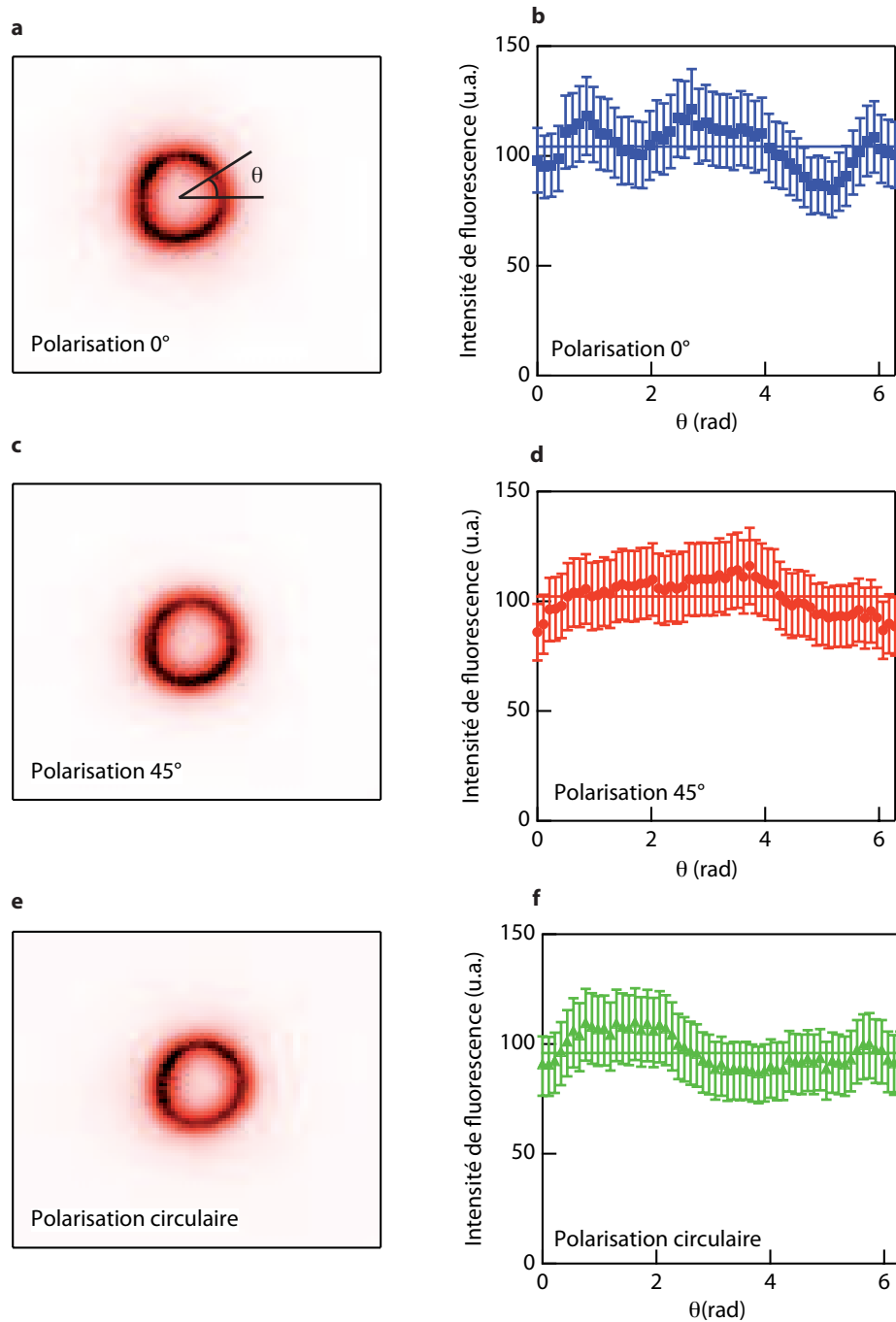


**FIGURE 3.9** – a. Intensité de fluorescence en fonction du taux de répétition pour une irradiance  $I = 11 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un nombre d'impulsions  $N = 10^6$ . b. Nombre d'impulsions nécessaire pour atteindre une intensité de fluorescence de 8000 coups en fonction du taux de répétition.

### Etude en fonction de la polarisation incidente

De nombreux groupes de recherche ont mentionné la formation de nanostructures lors de l'irradiation de verres par laser femtoseconde. On peut citer par exemple les travaux de Shimotsuma *et al.* [33] et de Bhardwaj *et al.* [35] dans la silice et plus récemment de Royon *et al.* [74] dans des verres silicate. Ces nanostructures s'organisent de façon périodique et sont ainsi nommées "nanoréseaux". Dans ces cas, la formation de ces "nanoréseaux" dépend fortement de la polarisation incidente du laser d'écriture. On se propose de vérifier si, dans notre cas, cette dépendance est présente ou non. On analyse donc la répartition du signal de fluorescence pour différents états de polarisation incidente (linéaire  $0^\circ$ , linéaire  $45^\circ$ , circulaire<sup>5</sup>) dans le cas d'une irradiation à  $9,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $10^6$  impulsions à 10 MHz. Les figures 3.10.a, 3.10.c et 3.10.e présentent les images par microscopie de fluorescence. Dans chaque cas, l'excentricité de l'anneau est calculée et reportée dans le tableau 3.1. Les figures 3.10.b, 3.10.d et 3.10.f sont les mesures de l'intensité de fluorescence en fonction de l'angle  $\theta$  (défini sur la figure 3.10.a).

5. La polarisation linéaire à  $0^\circ$  correspond à la polarisation Transverse Magnétique (TM), soit un champ électrique parallèle au plan d'incidence.



**FIGURE 3.10** – Images et intensités de fluorescence en fonction de l'angle  $\theta$  pour une irradiance  $I = 9,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un nombre d'impulsions  $N = 10^6$ . a. et b. polarisation incidente :  $0^\circ$ . c. et d. polarisation incidente :  $45^\circ$ . e. et f. polarisation incidente : circulaire.

Polarisation	Excentricité
Linéaire 0°	0,50±0,10
Linéaire 45°	0,38±0,08
Circulaire	0,33±0,06

**TABLE 3.1** – Excentricité de l’anneau photoinduit en fonction de la polarisation incidente.

Aux erreurs expérimentales près, l’intensité de fluorescence et l’excentricité sont semblables quelle que soit la polarisation incidente : la polarisation n’influence pas la distribution des agrégats fluorescents.

Le nombre d’informations recueillies à travers ces mesures requiert un bref bilan. Plusieurs effets peuvent être répertoriés :

*Effets de seuil* : Il existe des seuils en irradiance et en nombre d’impulsions au dessus desquels les agrégats peuvent se former et se répartir sous forme de nanostructures (< 100 nm) en anneau.

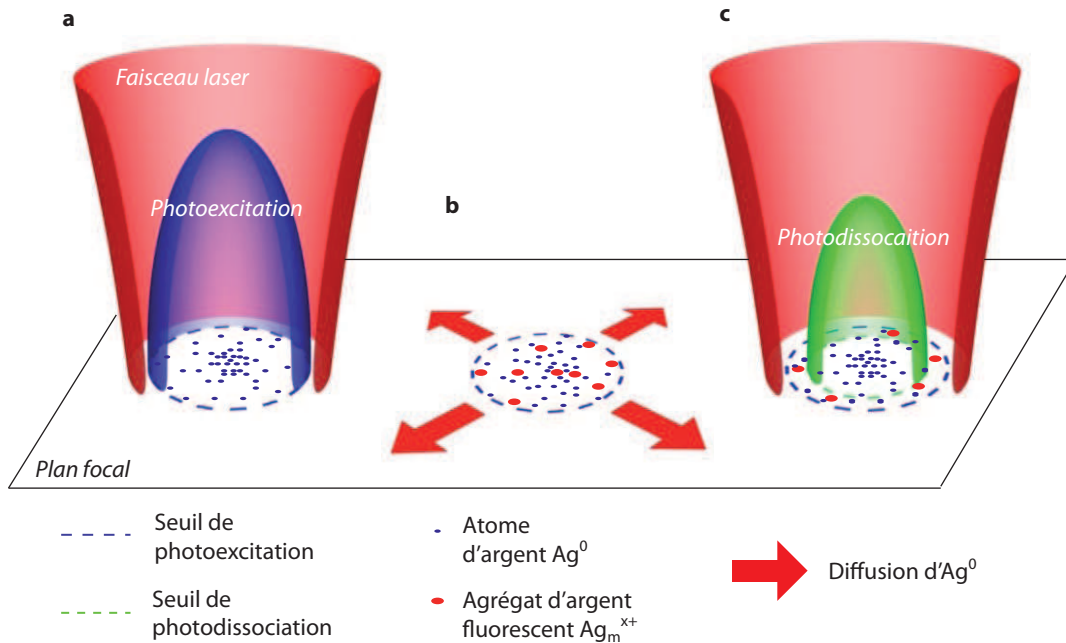
*Effets d’accumulation* : L’importance du rôle du taux de répétition du laser dans la formation des agrégats fluorescents a été démontrée. Les nanostructures sont notablement créées qu’à partir de 100 kHz, laissant sous entendre des effets d’accumulation thermique.

*Effets de diffusion* : Cette accumulation induit une augmentation locale de la température amenant à une diffusion des espèces argent révélée par HRSEM et par AFM.

*Effets de photodissociation* : Lors du déplacement linéaire de l’échantillon, on a noté que le laser agissait comme un pinceau qui "inscrit" les agrégats fluorescents sur la périphérie et les "efface" au centre par photodissociation.

### 3.4 Mécanisme de formation des agrégats d'argents fluorescents

Le but de cette section est de présenter le mécanisme amenant à la formation et à la distribution annulaire des agrégats d'argent en utilisant les observations faites précédemment. La figure 3.11 schématise ce mécanisme qui contient 3 étapes.



**FIGURE 3.11** – Mécanisme de formation des agrégats d'argent fluorescents. a. Suite à l'irradiation laser, les photoélectrons sont piégés par les ions  $\text{Ag}^+$  pour former des atomes d'argent  $\text{Ag}^0$  représentés par les points bleus. La distribution des  $\text{Ag}^0$  suit la zone d'interaction non-linéaire délimitée par le cercle bleu pointillé. b. Après quelques 1000 impulsions, la température locale augmente et permet la diffusion des  $\text{Ag}^0$  (flèches rouges).  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Ag}^+$  interagissent pour former les agrégats d'argent fluorescents  $\text{Ag}_m^{x+}$  illustrés par des points rouges. c. Les impulsions suivantes photodissocient ces agrégats excepté à la périphérie de la zone d'interaction. Des nanostructures annulaires composées d'agrégats d'argent fluorescents sont alors créées. Le seuil de photodissociation est représenté par le cercle pointillé vert.

#### Formation des atomes $\text{Ag}^0$

Comme on l'a vu dans le chapitre 2, le verre est photoexcité par absorption non-linéaire. Cela se traduit par la génération d'un gaz d'électrons quasi-libres qui sont rapidement piégés pour former des atomes  $\text{Ag}^0$ , représentés par des points bleus. La nature non-linéaire de l'interaction confine la distribution des atomes  $\text{Ag}^0$  dans une zone légèrement inférieure au diamètre du faisceau laser, représentée en bleu sur la figure 3.11.a. De plus, comme le suggérait la figure 3.4, on peut définir un seuil de photoexcitation, illustré par le cercle bleu pointillé, au dessous duquel

aucun électron et donc aucun atome  $\text{Ag}^0$  n'est créé. Cette situation correspond à la condition initiale pour la modélisation du mécanisme aux échelles de temps plus longues.

### Formation des agrégats $\text{Ag}_m^{x+}$ par diffusion

Comme l'illustre la figure 3.8, l'utilisation d'un taux de répétition laser élevé (i.e. 10 MHz) favorise la formation des agrégats d'argent fluorescents. Dans de telles conditions, l'élévation de température locale liée à l'interaction laser n'a pas le temps de se dissiper. La valeur typique du coefficient de diffusion thermique dans la silice étant de l'ordre de  $10^6 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  [75], le temps de dissipation thermique dans une zone micrométrique peut être estimé à quelques  $\mu\text{s}$ . On comprend alors bien que l'accumulation d'impulsions trop rapprochées peut amener à une augmentation notable de la température locale. Par exemple, les valeurs des températures reportées par Schaffer *et al.* [36] ou Eaton *et al.* [37] lors de l'irradiation femtoseconde d'un verre borosilicate peuvent atteindre plusieurs milliers de K! Les matériaux sont dans ces cas fondus ce qui induit une modification local de l'indice de réfraction suffisante pour réaliser des guides d'ondes.

Qu'en est-il dans nos conditions d'irradiation, où, *in fine*, le matériau n'est visiblement pas modifié. Pour mieux appréhender les effets d'accumulation pendant l'interaction, on se propose de simuler l'évolution de la température locale du verre sous irradiation d'un laser impulsif.

L'équation de la chaleur en présence d'une source de chaleur (i.e. laser impulsif) s'écrit de la façon suivante.

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - D_{th} \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{Q(x, t)}{\rho C_p} \quad (3.4)$$

où  $T$  représente la température (en K),  $D_{th}$  la diffusivité thermique du verre PL (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $Q$  le terme correspondant à la source de chaleur (en  $\text{J}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ),  $\rho$  la densité volumique du verre (en  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ) et  $C_p$  la chaleur spécifique du verre (en  $\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ). Le terme source suit une répartition spatio-temporelle défini par :

$$Q(x, t) = E_0 \exp\left(-\frac{kx^2}{w_0^2}\right) \sum_{i=0}^M \delta(t - i\Delta t) H(t - i\Delta t) \quad (3.5)$$

En considérant  $E$  comme l'énergie de l'impulsion laser, on a, après normalisation :

$$E_0 = \frac{k^{3/2} \alpha E}{\pi^{3/2} w_0^2 w_z} \quad (3.6)$$

où  $\alpha$  représente l'absorption (en %),  $k$  le nombre de photons absorbés,  $w_0$  le *beam waist* et  $w_z$  la longueur de Rayleigh.  $M$  est le nombre d'impulsions et  $\Delta t$  l'intervalle de temps entre deux impulsions.  $\delta$  est la fonction de Dirac supposant que l'impulsion femtoseconde est infiniment plus courte que l'échelle de temps thermique. Enfin la fonction  $H$ , fonction *Heavyside*, est reliée au principe de causalité. Le verre avant

et après l'interaction est à température ambiante  $T_0$ . Les conditions initiales sont donc les suivantes :

$$T(t = 0) = T(t = \infty) = T_0 \quad (3.7)$$

L'évolution de la température s'exprime alors par la solution analytique suivante<sup>6</sup>

$$T(x, t) - T_0 = \Delta T = \frac{\alpha E k}{2\pi^{3/2} w_0 w_z \rho C_p} \sum_{i=0}^M \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{4A_i}\right)}{\sqrt{A_i}} H(t - i\Delta t) \quad (3.8)$$

avec

$$A_i = D_{th}(t - i\Delta t) + \frac{w_0^2}{4k} \quad (3.9)$$

Le tableau 3.2 récapitule les paramètres expérimentaux. Les données d'un verre de silice sont utilisées [37]. En outre, comme on l'a vu sur le graphique 2.4, l'énergie absorbée par le verre lors de l'interaction est faible, on prendra donc  $\alpha = 1\%$ <sup>7</sup>.

Paramètre du verre	Paramètres du laser
$D_{th} = 8 \times 10^5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$E = 100 \text{ nJ}$
$\rho = 2,2 \times 10^{-12} \text{ kg}.\mu\text{m}^{-3}$	$1/\Delta t = 9,44 \text{ MHz}$
$C_p = 800 \text{ J}.\text{K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$	$w_0 = 1,07 \mu\text{m}$ $w_z = 5,44 \mu\text{m}$

**TABLE 3.2** – Les paramètres expérimentaux pour le calcul de l'évolution de la température.

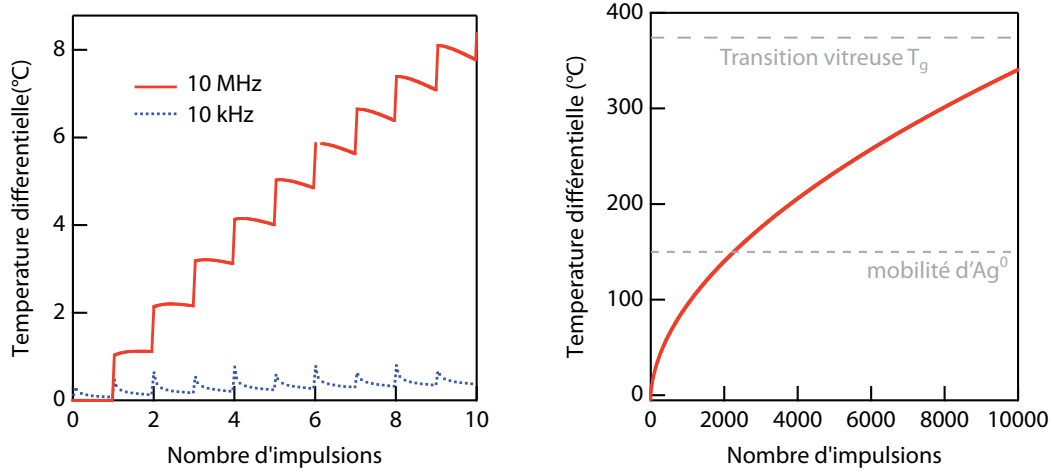
La figure 3.12.a compare l'évolution de la température au centre du faisceau laser, d'après l'équation (3.8), en fonction du nombre d'impulsions pour 2 taux de répétition, 10 MHz (courbe rouge pleine) et 10 kHz (courbe bleue pointillée). Cette comparaison illustre clairement les effets d'accumulation thermique. On remarque qu'à 10 kHz, la température n'augmente pas (ou très peu) alors qu'à 10 MHz, l'augmentation est immédiate. La figure 3.12.b présente le résultat après une dizaines de milliers d'impulsions pour 10 MHz. Deux températures seuils sont aussi reportées sur le graphique : la température d'activation de la diffusion d'Ag<sup>0</sup>,  $T_a$ , (*i.e.* seuil de mobilité), estimée dans le verre PL à 150 °C ; et la température de transition vitreuse  $T_g$  qui est de 375 °C dans le verre PL. On remarque que  $T_a$  est atteinte après quelques 10<sup>3</sup> impulsions. Par rapport aux observations de la figure 3.5, cette valeur correspond bien au nombre d'impulsions nécessaires pour créer des agrégats

6. La résolution de cette équation est réalisée en utilisant l'espace de Fourier.

7. La valeur du coefficient  $\alpha$  est discutable puisque l'énergie absorbée par le verre est consommée pour la photoionisation. Les électrons vont ensuite être piégés pour former des atomes Ag<sup>0</sup>. Seul le différentiel énergétique contribue à l'échauffement. Cette quantité est relativement difficile à estimer. Ainsi, les résultats présentés ici seront *a priori* surévalués.



d'argent. Après  $10^4$  impulsions, la température est encore sous la  $T_g$ , ne modifiant ainsi pas les propriétés de la matrice vitreuse.



**FIGURE 3.12** – Calcul de l'élévation de température en fonction du nombre d'impulsions. a. Comparaison entre deux taux de répétition 10 MHz (rouge) et 10 kHz (bleu) illustrant les effets d'accumulation. b. Calcul pour 10 MHz. A partir de 2000 impulsions, le seuil de mobilité  $T_a$  dans le verre PL de l' $Ag^0$  est atteint. Le seuil de transition vitreuse  $T_g$  n'est pas dépassé après 10000 impulsions

Pour des raisons de temps de calcul, la simulation est limitée à  $10^4$  impulsions. Cependant, on peut se remémorer l'image en microscopie par champ clair (figure 2.2.b) sur laquelle une légère modification de l'indice de réfraction est observable à partir de  $10^6$  impulsions. Cette remarque nous indique que la température semble continuer de croître jusqu'à dépasser la  $T_g$ , induisant alors des modifications dans le verre.

L'élévation de température est donc suffisante pour permettre la diffusion d' $Ag^0$  dans le verre mais reste trop faible pour y induire des dommages sérieux. La diffusion des espèces  $Ag^0$  se traduit par une migration d' $Ag^0$  qui a lieu du centre (fortement concentré) vers la périphérie (faiblement concentrée). Cette migration est représentée par les flèches rouges de la figure 3.11.b. Les espèces mobiles  $Ag^0$  peuvent alors s'agglomérer avec les ions  $Ag^+$  pour former des agrégats d'argent stable et fluorescents  $Ag_m^{x+}$  avec  $m < 10$  (points rouges sur la figure 3.11.b).

A ce stade, il semble important d'apporter une précision quant à la mobilité des espèces argent dans la matrice vitreuse PL. On a vu, en section 1.6, que pour un verre PL soumis à un rayonnement  $\gamma$ , les agrégats fluorescents sont formés suite à une consommation d'ions argent. Suytkin *et al.* supposaient que les ions  $Ag^+$  diffusent à température ambiante au sein du verre. Cependant, ce résultat est discutable, car d'autres espèces comme l'atome  $Ag^0$  sont susceptibles de se mouvoir au sein du verre; et il l'est d'autant plus que la température locale est élevée. En effet, sous formes réduites, les espèces argent ne sont que très peu soumises aux barrières électrostatiques du réseau. Les ions  $Ag^+$  sont eux moins mobiles car directement intégrés dans la matrice [76]. De plus, du fait de leur taille, les centres pièges de trous  $Ag^{2+}$  et les agrégats  $Ag_m^{x+}$  ont une mobilité réduite. En solution par exemple,

la cinétique de réaction amenant à la formation d'agrégats  $\text{Ag}_4^{2+}$  est presque 10 fois plus lente que celle amenant à des espèces  $\text{Ag}_2^+$  [77].

Par la suite, dans le cas des verres PL thermiquement activés (*i.e.* ayant une température locale au dessus de  $T_a$ ), on supposera que seul l'atome  $\text{Ag}^0$  diffuse, à la manière d'une particule dans un milieu visqueux.

## Photodissociation des agrégats d'argent et diffusion effective d' $\text{Ag}^0$

Les agrégats d'argent présentent – nous le verrons dans le prochain chapitre – une bande d'absorption dans l'UV (de 300 nm à 360 nm) correspondant à des niveaux d'énergie dans la bande interdite du verre. Ainsi, tout en maintenant les effets de chauffage, les impulsions laser subséquentes vont interagir avec les agrégats nouvellement créés et, comme le suggéraient les figures 3.6.a et 3.6.b, les photodissocier. La figure 3.11.c illustre ce phénomène : les  $\text{Ag}_m^{x+}$  sont photodissociés au centre du faisceau laser. Le seuil de photodissociation est représenté par le cercle pointillé vert de la figure 3.11.c. En conséquence, un tube (ou plutôt un "cigare") qui comporte les agrégats fluorescents est formé en périphérie de la zone d'interaction. Une coupe dans le plan focal permet d'observer un anneau fluorescent. L'épaisseur relativement fine ( $< 100$  nm) de l'anneau laisse penser que les seuils de photoexcitation et photodissociation semblent être relativement proches, bien que difficile à estimer. On peut néanmoins citer les travaux de Podlipensky *et al.* [78] sur la photodissociation de nanoparticules d'argent incluses dans des verres silicates où les irradiances utilisées sont équivalentes aux nôtres.

Afin de modéliser au mieux ces phénomènes de diffusion et de photodissociation d' $\text{Ag}^0$  et d' $\text{Ag}_m^{x+}$  respectivement, plusieurs hypothèses sont nécessaires. Tout d'abord, dans la région où l'énergie laser est déposée, deux zones sont à distinguer. Une zone "centrale", de largeur  $a$ , où les agrégats d'argent sont photodissociés (à l'intérieur du cercle pointillé vert) ; et une zone "périphérique" où ils subsistent (entre les cercles pointillés bleu et vert). La largeur de cette zone périphérique est considérée comme infiniment faible car on ne tient compte ni du coefficient de diffusion (aussi faible soit-il), ni de la cinétique photochimique des agrégats d'argent. On suppose ensuite que, dès leur formation, les agrégats sont immédiatement photodissociés sous forme d' $\text{Ag}^0$  et d' $\text{Ag}^+$ . Ainsi, dans la zone centrale, un atome d' $\text{Ag}^0$  est incessamment piégé (formation d'agrégats) puis libéré (photodissociation des agrégats). En conséquence, on peut considérer qu'un atome d' $\text{Ag}^0$  se déplace dans cette zone avec une mobilité réduite, puisque ralenti par les piègeages et libérations successifs. On peut alors définir une diffusion effective des atomes  $\text{Ag}^0$ , avec un coefficient  $D_{\text{eff}}$  associé. Les lois de Fick permettent d'écrire l'équation régissant cette diffusion [79] :

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

où  $N$  représente la densité d' $\text{Ag}^0$  (en  $\text{cm}^{-3}$ ). Bien qu'il dépende de la température, le coefficient de diffusion  $D_{\text{eff}}$  est supposé constant.

De plus, on suppose que les atomes  $\text{Ag}^0$  qui diffusent dans la zone centrale sont transformés en  $\text{Ag}_m^{x+}$  dès qu'ils atteignent la zone périphérique (*i.e.* pour  $x = \pm a/2$ ), on considère alors que la concentration d' $\text{Ag}^0$  chute à 0 au niveau de cette zone. Les conditions aux bords sont donc définies comme suit :

$$N(-a/2, t) = N(a/2, t) = 0 \quad (3.11)$$

En prenant une densité initiale d' $\text{Ag}^0$  qui suit la distribution en intensité du laser, on a comme conditions initiales<sup>8</sup> :

$$N(x, 0) = f(x) = N_0 \exp\left(-k \frac{x^2}{w_0^2}\right) \quad (3.12)$$

où  $k$  et  $w_0$  correspondent au nombre de photons absorbés pendant le processus d'absorption multiphotonique (dans notre cas,  $k = 4$ ) et au diamètre du faisceau (on a  $w_0 < a$ ), respectivement.  $N_0$  est la densité initiale d' $\text{Ag}^0$  pouvant être estimée à partir de la mesure de la densité électronique. D'après les résultats du chapitre 2, et en supposant que chaque électron forme un atome  $\text{Ag}^0$ , au facteur de normalisation près, on a  $N_0 \simeq 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

Enfin, en se remémorant le graphe 3.7.b de la section précédente, à partir d'un certain nombre d'impulsions, l'intensité de fluorescence sature, indiquant que les  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Ag}^+$  disponibles pour former les agrégats fluorescents ont tous été consommés, on a alors pour  $t$  tendant vers  $\infty$  :

$$N(x, \infty) = 0 \quad (3.13)$$

Finalement, ce modèle simplifié est équivalent à la diffusion de chaleur dans une barre (1D) de dimension finie. Dans le cas uni-dimensionnel, il existe une solution analytique relativement simple [80].

$$N(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \exp(-\theta_n t) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.14)$$

avec

$$\theta_n = D_{\text{eff}} \frac{n\pi}{a} \quad (3.15)$$

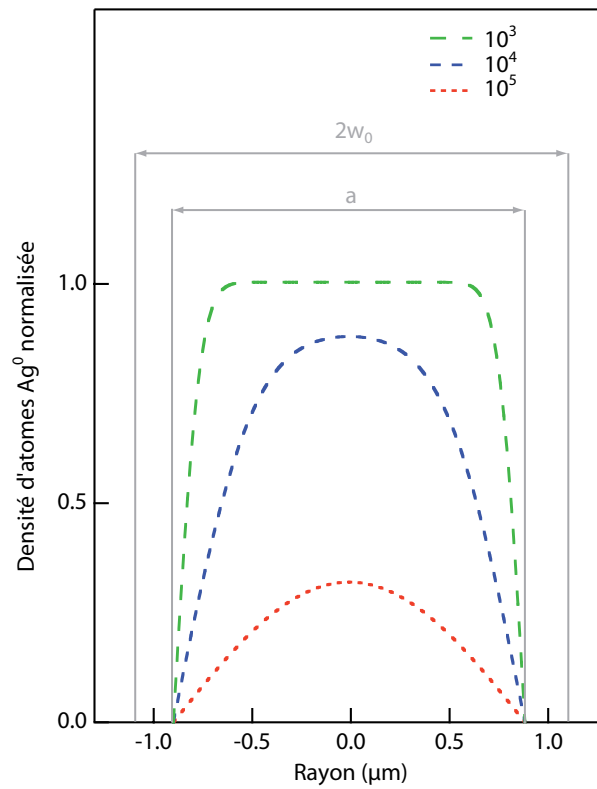
En utilisant les conditions initiales à  $t = 0$ , on obtient :

$$N(x, 0) = f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.16)$$

On reconnaît dans cette expression les coefficients de la partie imaginaire d'une série de Fourier, on trouve donc pour les coefficients  $\alpha_i$  la relation :

$$\alpha_i = \frac{2}{a} \int_0^a f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.17)$$

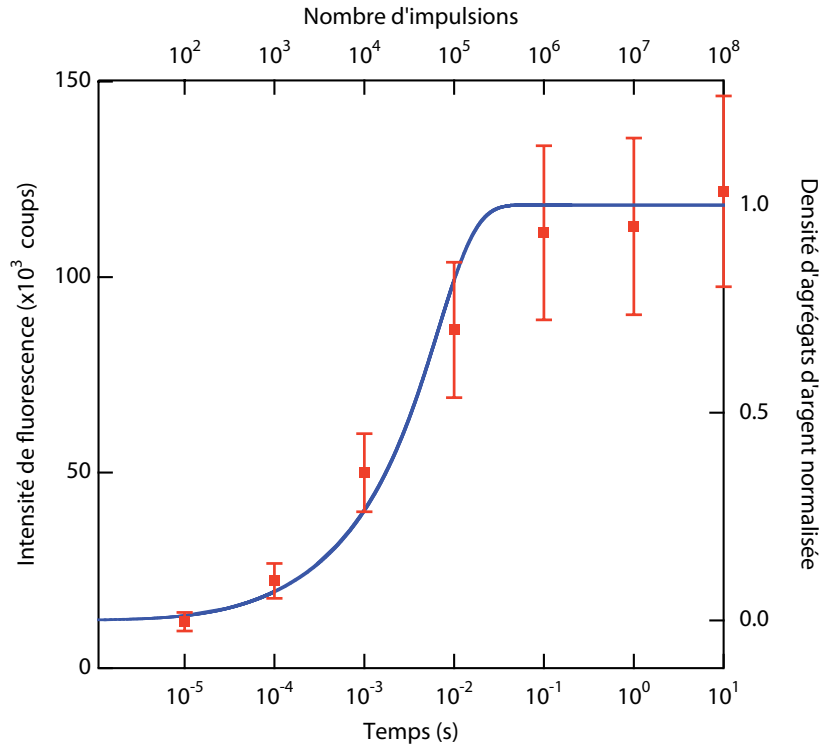
L'évolution théorique de la distribution spatiale des espèces  $\text{Ag}^0$  peut être visualisée pour différents nombres d'impulsions (de  $10^3$  à  $10^5$ ) sur la figure 3.13. En



**FIGURE 3.13** – Evolution de la densité normalisée d'atomes  $\text{Ag}^0$  au niveau du plan focal pour différents nombres d'impulsions. Cette simulation tient compte des effets de diffusion d' $\text{Ag}^0$  et de photodissociation d' $\text{Ag}_m^{x+}$  via une diffusion effective d' $\text{Ag}^0$  dans la zone centrale (pour  $-a/2 < x < a/2$ ). Le coefficient associé  $D_{\text{eff}}$  est ici de  $50 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les  $\text{Ag}^0$  sont consommés dans la zone périphérique (pour  $x = \pm a/2$ ). Les conditions aux bords imposent une densité d' $\text{Ag}^0$  nulle dans cette zone.

intégrant entre  $-a/2$  et  $a/2$ , le calcul nous donne typiquement une diminution d'un facteur 10 de la concentration en  $\text{Ag}^0$  après  $10^5$  impulsions.

Maintenant, si on admet que chaque  $\text{Ag}^0$  participe à la création des  $\text{Ag}_m^{x+}$ , on peut définir la densité d'agrégats  $\text{Ag}_m^{x+}$  comme la différence entre la densité d' $\text{Ag}^0$  initiale et la densité d' $\text{Ag}^0$  restante. L'évolution théorique de la densité d'agrégats  $\text{Ag}_m^{x+}$  en fonction du temps est ainsi représentée, de façon normalisée, par la courbe bleue sur la figure 3.14 et comparée aux mesures d'intensité de fluorescence. On remarque bien qu'un minimum de  $10^3$  impulsions est nécessaire pour initier le processus de diffusion. Puis, la densité d'agrégats formés augmente jusqu'à saturation (à partir de  $10^6$  impulsions) indiquant la consommation totale des espèces argent disponibles.



**FIGURE 3.14** – Evolution de la densité d'agrégats d'argent en fonction du temps. La courbe théorique calculée avec  $D_{\text{eff}} = 50 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  est comparée avec les données expérimentales de fluorescence.

Pour cette simulation, le coefficient de diffusion effective qui ajuste le mieux les données expérimentales de fluorescence est de  $50 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Relativement peu d'informations concernant ce coefficient sont disponibles dans la littérature. Le coefficient de diffusion de l' $\text{Ag}^+$  varie suivant le type de matrice, mais reste de l'ordre de  $10 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [81, 82]. Cette valeur augmente avec la température. En supposant que l'atome  $\text{Ag}^0$  diffuse plus facilement que que l'ion  $\text{Ag}^+$  dans le verre PL, un coefficient

8. Pour simplifier le calcul, on considérera que  $f(x) = N_0$  pour  $-a/2 < x < a/2$  et  $f(x) = 0$  sinon. Cette hypothèse permet de conserver l'effet de seuil et d'affirmer la présence d'un fort gradient de concentration d' $\text{Ag}^0$ .

de diffusion d'Ag<sup>0</sup> de 50  $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  dans le verre PL activé (*i.e.* hautes températures) ne semble pas aberrant.

### 3.5 Bilan du chapitre 3

A travers ce chapitre, les mesures par microscopie électronique à balayage, par microscopie à force atomique et par microscopie confocale de fluorescence nous ont permis de faire ressortir différents comportements. Un mécanisme en 3 étapes – photoexcitation, diffusion, photodissociation – a pu être proposé et semble bien représenter la formation, l'évolution et la distribution des agrégats d'argent fluorescents<sup>9</sup>. De nombreux travaux sont encore envisageables pour accroître la compréhension de ce type d'interaction, comme par exemple l'évolution de l'épaisseur de l'anneau en fonction des différents paramètres laser, l'étude de la cinétique chimique ou de la mobilité des espèces argent dans le verre PL.

Il faut garder à l'esprit que ce type d'interaction permet de fabriquer des nanostructures d'argent (composées d'agrégats fluorescents) en 3D dans le verre PL de façon simple et directe. On peut désormais parler de *nanostucturation* de verre PL par laser femtoseconde. Ces nanostructures possèdent de nombreuses propriétés optiques qui vont être étudiées dans le chapitre suivant.

---

9. Cette nouvelle approche de fabrication de structures à l'échelle nanométrique à d'ailleurs fait l'objet d'une publication parue dans *Optics Express* en 2009 [83]



# Chapitre 4

## Propriétés optiques des nanostructures

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il est désormais possible de structurer en 3D à l'échelle nanométrique le verre PL, en l'exposant à un laser IR femtoseconde focalisé. Ces nanostructures sont composées d'agrégats d'argent du type  $\text{Ag}_m^{x+}$  avec  $m < 10$ . L'objet de ce chapitre est de présenter les propriétés optiques de ces nanostructures. Nous verrons qu'elles exhibent non seulement une forte fluorescence visible mais aussi des non-linéarités optiques importantes, qui peuvent être attribuées à la présence des agrégats d'argent.

### 4.1 Spectroscopie de fluorescence des nanostructures

Depuis plusieurs années, les nanoparticules composées de métaux nobles (argent, or) sont largement étudiées pour leurs impressionnantes propriétés optiques et électroniques. Elles sont souvent utilisées comme marqueurs biologiques ou pour exalter des propriétés optiques de surface (par exemple le SERS pour *Surface Enhanced Raman Scattering* en anglais).

Initialement, ces nanoparticules ne fluorescent pas. Cependant, une forte fluorescence peut être visible lorsque que l'on considère non plus des nanoparticules (plusieurs milliers d'atomes) mais des agrégats (quelques atomes). Par exemple, lors du procédé photographique décrit en section 1.4, les agrégats d'argent formés à la surface des cristaux de bromure d'argent, vont émettre une fluorescence lorsqu'ils sont excités dans le bleu [84]. De la même façon, la fluorescence d'agrégats d'argent neutres ou chargés (composé de 2 à 8 atomes) compris dans un gaz rare, à température cryogénique a été étudiée [85]. Les longueurs d'ondes d'émission varient fortement selon le nombre d'atomes composant l'agrégat [86]. Dickson *et al.* [87, 88] ont aussi observés une luminescence sur des films et des poudres d'oxydes d'argent photoactivées ou électroactivées. Dans ces cas, la fluorescence est activée suite à un processus de photoréduction à l'interface argent/oxyde d'argent donnant lieu à des agrégats d'argent. L'étude de systèmes nanocomposites similaires (*i.e.* composés de nanoparticules accompagnées d'agrégats en leur surface), qui peuvent être synthétisés par voie chimique [89] ou par photomodification par laser femtoseconde de nanoparticules [78], présentent eux aussi ce type de fluorescence. De plus, comme



on l'a vu, les agrégats d'argent fluorescents peuvent aussi être formés dans les verres dopés argent [51, 78, 90, 91, 92, 93]. L'énergie nécessaire à leur formation peut être apportée thermiquement ou, comme nous l'avons vu avec les verres PL, par irradiation. D'un point de vue spectroscopique, on retrouve dans la plupart des cas une fluorescence relativement large (elle couvre le domaine visible) qui est souvent qualifiée d'orangée mais qui reste difficile à attribuer clairement à un type d'espèce. En effet, les propriétés spectroscopiques des agrégats d'argent dépendent fortement de leur taille, de leur degré d'ionisation et de leur environnement. Néanmoins, les travaux de Syutkin *et al.* sur les verres PL (déjà mentionnés en section 1.6) ont mis en évidence la présence d' $\text{Ag}^0$ , d' $\text{Ag}_2^+$  et d' $\text{Ag}_3^{2+}$  après irradiation par rayonnement  $\gamma$  [51].

A titre indicatif, le tableau 4.1 donnent quelques valeurs spectroscopiques des agrégats d'argent dans différents systèmes.

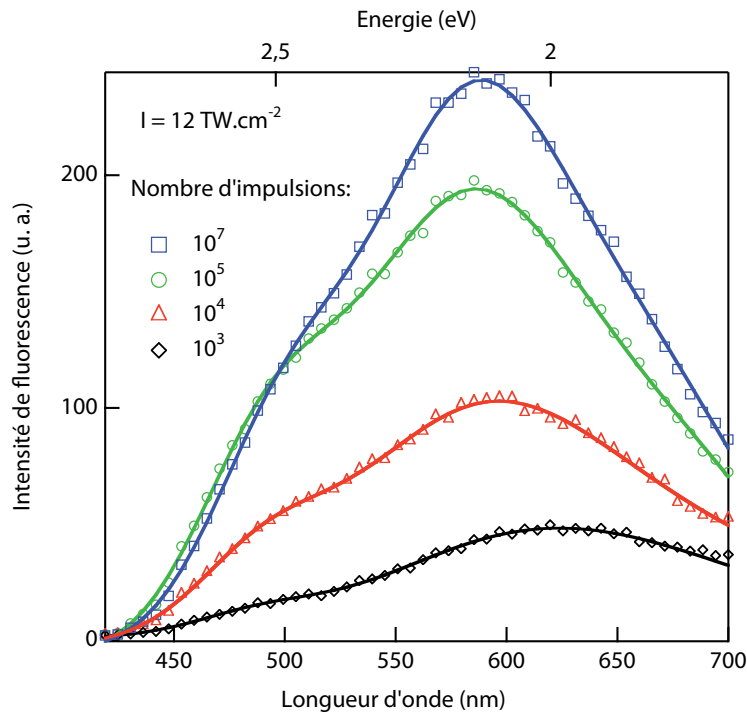
Types d'agrégats	Systemes	Absorption (nm)	Fluorescence (nm)	Réf.
$\text{Ag}_n, n = 2 \text{ à } 8$	Gaz rare (Argon)	spectres discrets 300 – 500	spectres discrets 300 – 630	[85, 86]
$\text{Ag}_2^+, \text{Ag}_2, \text{Ag}_3^+$	Film $\text{Ag}_2\text{O}$	<520	548, 594, 641, 673 et 725	[87, 88]
$\text{Ag}_{4+x}^{x+}, \text{Ag}_7^{x+}$	Nanocomposite $\text{Ag}_n @ \text{Ag}^+$ Solution	320,400	550, 700, 650	[89]
$\text{Ag}_2^+, \text{Ag}_2^{2+}, \text{Ag}_3^+, \text{Ag}_3^{2+}$	Verre silicate	< 400	600	[78]
$\text{Ag}_2^{2+}, \text{Ag}_3^{3+}, \text{Ag}_2^+, \text{Ag}_3^+$	Echange d'ions verre silicate	330, 365, 395	550, 600	[90, 91]
$\text{Ag}_0, \text{Ag}_2^+, \text{Ag}_3^{2+}$	Verre PL irradié $\gamma$	220, 320, 380	480, 630	[51, 93]

**TABLE 4.1** – Valeurs des bandes d'absorption et de fluorescence des agrégats d'argent dans différents systèmes

On se propose d'étudier les propriétés spectroscopiques des nanostructures (composées d'agrégats d'argent) photoinduites dans le verres PL irradié laser IR femtoseconde sous différentes conditions (irradiance  $I$  et nombre d'impulsions  $N$ ).

## Spectres de fluorescence

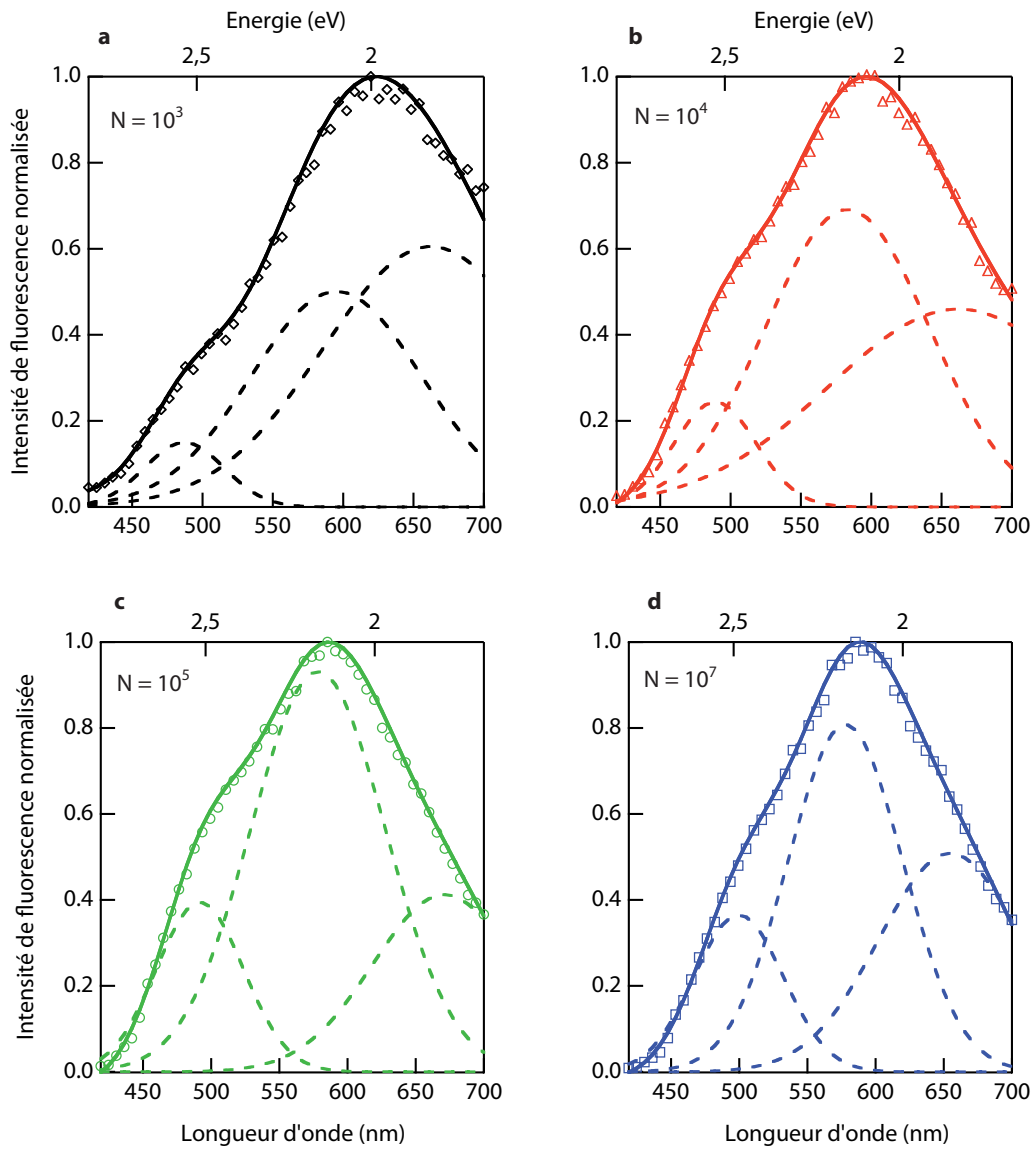
Les spectres de fluorescence ont été réalisés en utilisant le spectromètre intégré au microscope confocal de fluorescence avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm. La figure 4.1 présente les spectres obtenus pour différents nombres d'impulsions, de  $10^3$  à  $10^7$  à une irradiance  $I=12 \text{ TW.cm}^{-2}$ . On peut tout d'abord noter que, sans surprise, l'intensité de fluorescence augmente avec le nombre d'impulsions et tend à saturer (le spectre correspondant à  $10^6$  impulsions, non représenté, est équivalent à celui de  $10^7$  impulsions).



**FIGURE 4.1** – Spectres de fluorescence ( $\lambda_{excitation} = 405 \text{ nm}$ ) pour différents nombres d'impulsions de  $10^3$  à  $10^7$  et une irradiance  $I=12 \text{ TW.cm}^{-2}$ . Les courbes d'ajustement sont explicitées en figure 4.2

De prime abord, les spectres semblent posséder plusieurs contributions centrées autour de 500, 600 et 650 nm, qui évoluent en fonction du nombre d'impulsions laissant finalement apparaître une bande principale autour de 600 nm et un épaulement autour de 500 nm. Afin de mieux cerner cette évolution, les spectres normalisés sont représentés sur la figure 4.2.

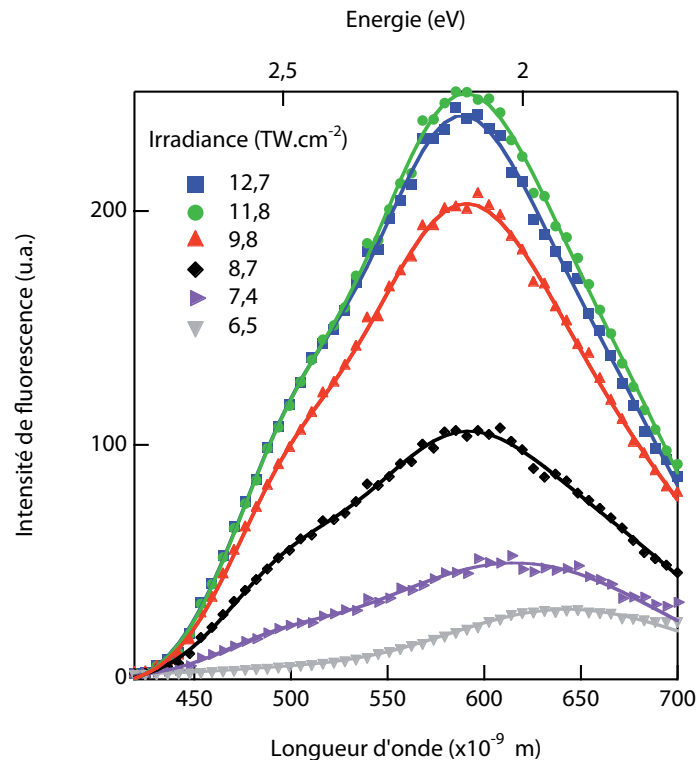
Les courbes pleines représentent les ajustements théoriques correspondant à une somme de gaussiennes (courbes pointillées). On remarque que les spectres sont effectivement composés de 3 contributions centrées autour de  $492 \pm 5 \text{ nm}$ ,  $583 \pm 8 \text{ nm}$  et  $662 \pm 6 \text{ nm}$ , correspondant à 2,51 eV ; 2,13 eV et 1,87 eV respectivement. La figure 4.2.a montre qu'initialement la bande à 662 nm est dominante. Puis, en augmentant le nombre d'impulsions, les bandes à 492 nm et 583 nm augmentent au détriment de la bande à 662 nm (figures 4.2.b et 4.2.c). Il en résulte un décalage



**FIGURE 4.2** – Spectres de fluorescence normalisés pour différents nombres d’impulsions. a.  $10^3$ . b.  $10^4$ . c.  $10^5$ . d.  $10^6$ . Les courbes d’ajustement en trait plein correspondent à la somme des 3 courbes gaussiennes pointillées centrées autour de  $492 \pm 5$  nm,  $583 \pm 8$  nm et  $662 \pm 6$  nm (soit, 2,51 eV ; 2,13 eV et 1,87 eV).

du maximum vers le bleu d’environ 40 nm. Puis, la bande centrale paraît diminuer alors que la bande à 662 nm réaugmente.

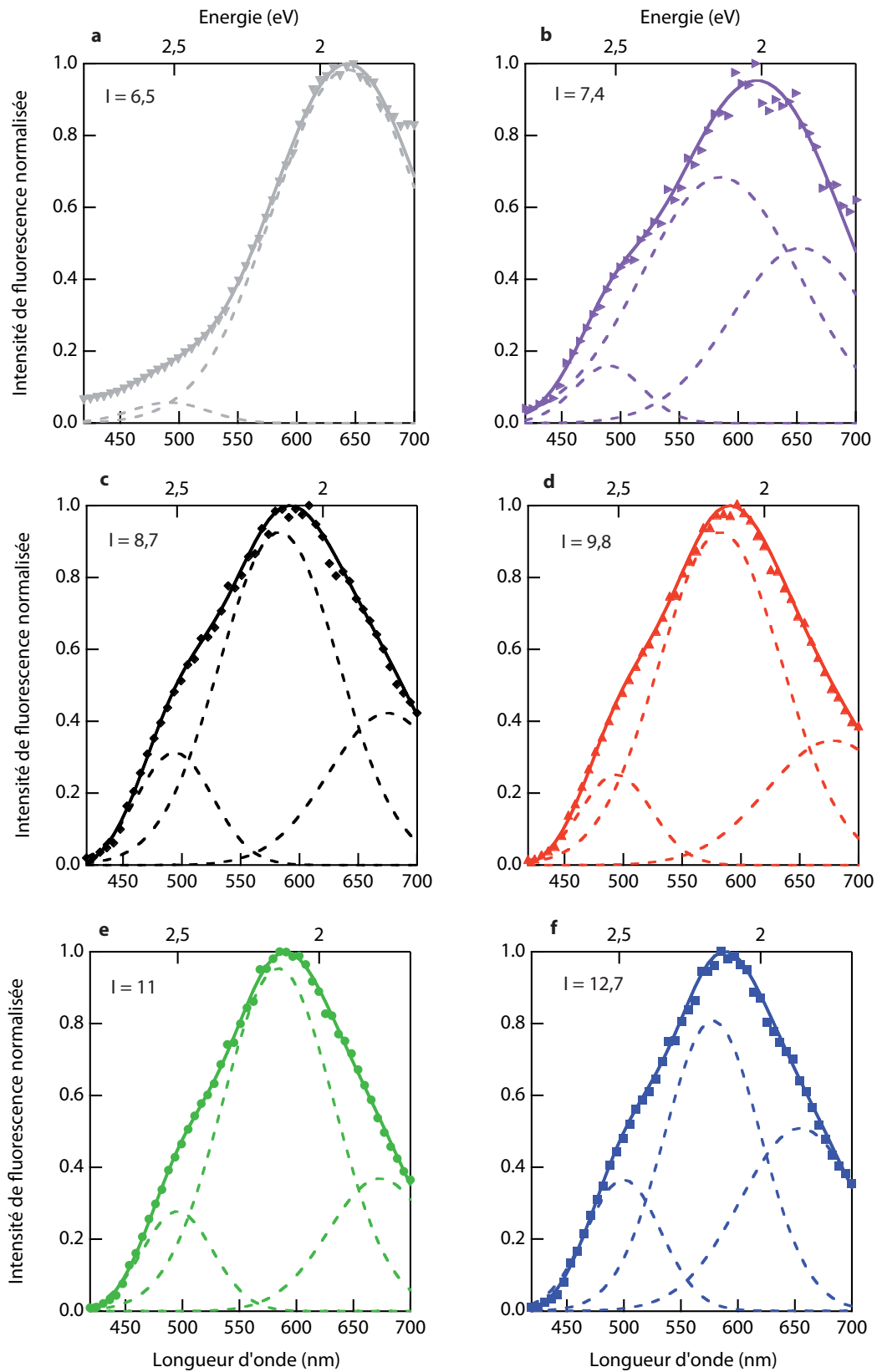
Un comportement similaire peut être observé lorsque l'on suit l'évolution des spectres de fluorescence en fonction de l'irradiance (de  $6,5 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $12,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour un nombre d'impulsions donné ( $10^7$ ), comme on peut le voir sur la figure 4.3. Dans ce cas aussi, on retrouve bien que l'intensité de fluorescence croît en fonction de l'irradiance et sature rapidement. De même, l'évolution spectroscopique laisse entrevoir la présence de plusieurs contributions. L'intensité de chacune d'elles résulte en un décalage du maximum d'intensité de plusieurs dizaines de nm.



**FIGURE 4.3** – Spectres de fluorescence ( $\lambda_{excitation} = 405 \text{ nm}$ ) pour différentes irradiances de  $6,5 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $12,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $10^7$  impulsions. Les courbes d'ajustement sont explicitées en figure 4.4

La figure 4.4 représente les spectres normalisés, l'ajustement théorique (courbes pleines) correspondant à la somme de 3 contributions gaussiennes (courbes pointillées) centrées autour de  $494 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $582 \pm 2 \text{ nm}$  et  $662 \pm 14 \text{ nm}$ , soit,  $2,51 \text{ eV}$ ;  $2,13 \text{ eV}$  et  $1,87 \text{ eV}$ , respectivement. Initialement (figure 4.4.a), la contribution de la bande à  $662 \text{ nm}$  est majoritaire. La bande à  $582 \text{ nm}$  est même inexistante. Puis, cette bande centrale ainsi que la bande à  $494 \text{ nm}$  augmentent notablement (figures 4.4.b et 4.4.c). L'évolution des bandes semble alors stagner (figures 4.4.d et 4.4.e), jusqu'à ce que la bande centrale diminue, accompagnée d'une augmentation de la bande à  $662 \text{ nm}$ .

On retrouve ici les effets de seuil en irradiance que l'on avait rencontré en figure 3.7 : pour un nombre d'impulsions suffisant (*i.e.*  $> 10^3$ ), lorsque  $I > 7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  le type des bandes formées n'évolue pratiquement plus lorsque l'on augmente  $I$ ,

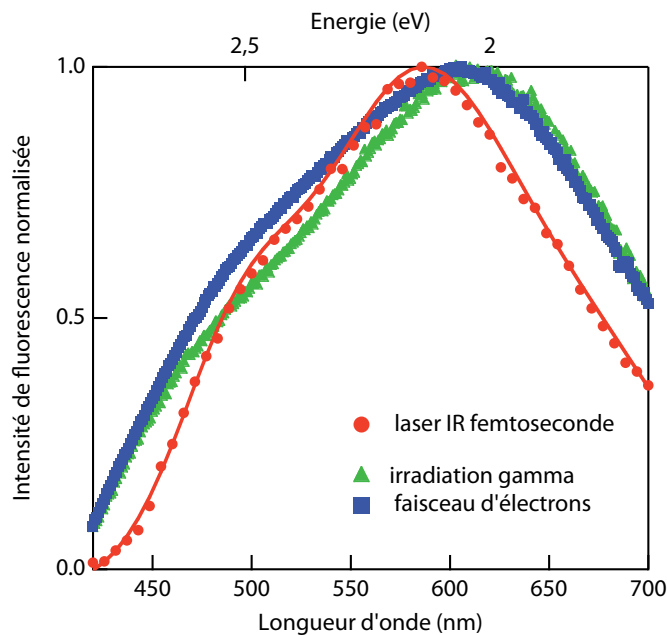


**FIGURE 4.4** – Spectres de fluorescence normalisés pour différentes irradiances. a. 6,5 TW.cm<sup>-2</sup>. b. 7,4 TW.cm<sup>-2</sup>. c. 8,7 TW.cm<sup>-2</sup>. d. 9,8 TW.cm<sup>-2</sup>. e. 11 TW.cm<sup>-2</sup>. f. 12,7 TW.cm<sup>-2</sup>. Les courbes d'ajustement en trait plein correspondent à la somme des 3 courbes gaussiennes pointillées centrées autour de  $494 \pm 3$  nm,  $582 \pm 2$  nm et  $662 \pm 14$  nm (soit, 2,51 eV ; 2,13 eV et 1,87 eV)

alors qu'il semble évoluer de façon plus continue lorsque le nombre d'impulsions croît.

## Comparaison des spectres de fluorescence avec différents types d'irradiation

Les spectres de fluorescence des verres PL irradiés par laser IR femtoseconde sont comparés, dans la figure 4.5, avec d'autres type d'irradiation, à savoir : rayonnement  $\gamma$  et faisceau d'électrons [93]. Les doses utilisées sont respectivement 5,4 kGy et 30 kGy.



**FIGURE 4.5** – Spectres de fluorescence normalisés pour différents types d'irradiation sur un verre PL. Ronds rouges : Laser IR femtoseconde (Irradiance =  $9,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Nombre d'impulsions  $N = 10^7$ ). Triangles verts : Rayonnement  $\gamma$  (dose = 5,4 kGy). Carrés bleus : Faisceau d'électrons (dose = 30 kGy).

On remarque une forte similarité entre les spectres. Les différentes contributions autour de 490 nm, 580 nm et 660 nm apparaissent clairement. Dans le cas des irradiation  $\gamma$  et électrons, la bande à 660 nm semble plus prononcée que pour l'irradiation laser, ce qui induit ce décalage du maximum de 20 nm environ vers le rouge.

## Absorption et spectres d'excitation

Comme on l'a vu dans le chapitre 2, l'absorption des espèces fluorescentes induites après irradiation laser est faible. L'absorption d'une zone irradiée à une irradiance  $I = 9,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec un nombre d'impulsions  $N = 10^7$  a néanmoins été enregistrée en utilisant un montage d'absorption sous microscope. Le banc expérimental est composé d'une lampe Deuterium - Halogène (LOT 69907 – *Spectra*

*Physics*) focalisée sur l'échantillon par un condenseur. La lumière est collectée par un objectif de microscope et envoyée dans un spectromètre muni d'une caméra CCD. L'intensité de la lampe n'étant pas constante spectralement, les mesures ont été effectuées, au moyen de filtres, d'abord entre 400 nm et 800 nm, puis entre 260 nm et 360 nm.

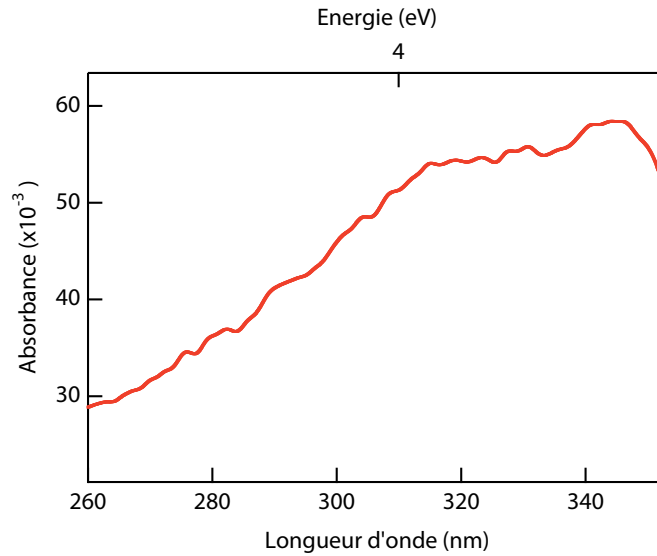
Le spectre d'absorption ne présente pas de modification notable dans la gamme visible (*i.e.* de 400 à 800 nm). Par contre, un changement a lieu entre 280 et 400 nm. Le spectre d'absorbance<sup>1</sup> différentielle (entre une zone irradiée et non irradiée) est présenté figure 4.6. On constate une augmentation de l'absorbance de  $60 \times 10^{-3}$  – ce qui est peu élevé – entre 300 nm et 340 nm. Notons que la diminution brutale à 350 nm est due à l'utilisation d'un filtre.

Pour compléter ce résultat, on se propose de mesurer les spectres d'excitation du verre PL irradié. En effet, la fluorescence induite après un irradiation laser est importante et relativement aisée à détecter. Les spectres d'excitation peuvent alors être réalisés en faisant varier la longueur d'onde d'excitation pour une longueur d'onde d'émission donnée. Les mesures ont été effectuées macroscopiquement sur une zone contenant plusieurs spots irradiés dans les mêmes conditions ( $I = 9,8 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^7$ ), à l'aide d'un spectromètre (SPEX VTM 300 – *Horiba Jobin-Yvon*). Les spectres d'excitation pour des longueurs d'onde d'émission allant de 480 à 700 nm, sont présentés sur la figure 4.7.a. On observe l'apparition d'une bande située autour de 320 nm qui augmente en intensité lorsque la longueur d'onde d'émission croît. Sur la figure 4.7.b, les bandes d'excitation, dont les intensités sont normalisées, subissent un décalage vers l'UV lorsque l'on passe des émissions de 480 nm à 650 nm. Ainsi, les espèces qui fluorescent à 480 nm, 550 et 650 nm ont des bandes d'absorption autour de 298, 311 et 364 nm respectivement.

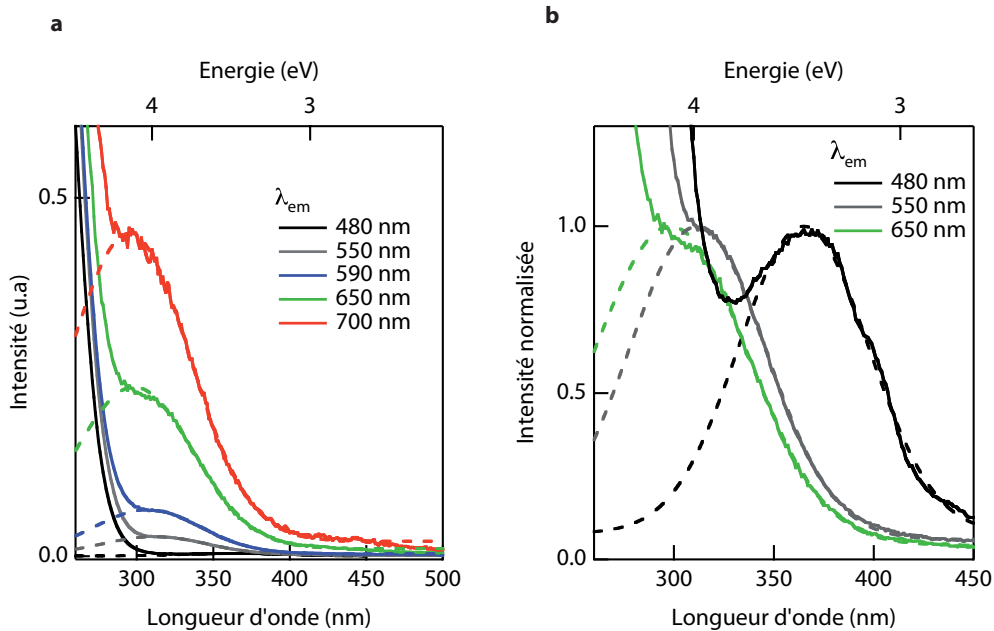
Finalement, les résultats concernant les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission de fluorescence du verre PL irradié par laser IR femtoseconde concordent bien avec les valeurs obtenues pour des taille d'agrégats d'argent reportées dans la littérature (tableau 4.1). Les expériences menées avec d'autres types de radiations, et en particulier le rayonnement  $\gamma$ , montrent des comportements similaires. Or, les analyses ESR, réalisées par des équipes russes [51, 52], sur des verre PL irradiés aux  $\gamma$ , ont mis en évidence la présence d'agrégats d'argent. On peut donc, par comparaison, attribuer raisonnablement les caractéristiques spectroscopiques de fluorescence et d'émission des verres PL irradiés au laser IR femtoseconde à différents agrégats d'argent du type  $\text{Ag}_m^{x+}$  avec  $m < 10$  comme par exemple  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^+$  ou encore  $\text{Ag}_3^{2+}$ .

De plus, suivant sa taille, sa géométrie et son degré d'ionisation, chaque type d'espèces peut donner lieu à une fluorescence différente [86]. Une étude de l'absorption et de la fluorescence d'agrégats d'argent de type  $\text{Ag}_m^{x+}$  en solution aqueuse montre que plus le rapport  $m/x$  est faible, plus les agrégats fluorescent dans le rouge et absorbent dans l'UV [53]. Ainsi, l'évolution des spectres en fonction des paramètres

1. On peut rappeler que l'absorbance  $A$  est définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse incidente  $I_0$  et l'intensité transmise  $I$  exprimé en logarithme de base dix, on a :  $A = -\log(I/I_0)$ .



**FIGURE 4.6** – Absorbance différentielle entre une zone irradiée par laser femtoseconde ( $I = 9,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $N = 10^7$ ) et une zone non irradiée.



**FIGURE 4.7** – Spectres d'excitation du verre PL irradié par laser IR femtoseconde. a. pour différentes longueurs d'onde d'émission de 480 à 700 nm. b. Intensité normalisée pour 3 longueurs d'onde d'émission 480, 550 et 650 nm. Les bandes d'excitation sont centrées autour de 298 nm (4,16 eV), 311 nm (3,98 eV) et 364 nm (3,40 eV) respectivement.



d'irradiation (irradiance et nombre d'impulsions) nous montrent qu'au fur et à mesure de l'interaction, différents agrégats sont créés. On peut supposer que lorsque les atomes  $\text{Ag}^0$  sont créés, ils peuvent interagir avec des ions  $\text{Ag}^+$  pour former des agrégats à faible rapport  $m/x$  (e.g.  $\text{Ag}_2^+$ ). Une fluorescence "rouge" (bande d'émission à 662 nm) et une absorption "UV" (bande d'excitation à 298 nm) apparaît. Puis, lorsque le mécanisme de diffusion est activé, les  $\text{Ag}^0$  interagissent avec d'autres  $\text{Ag}^+$ . Des agrégats  $\text{Ag}_3^{2+}$  et jusqu'à  $\text{Ag}_8^{2+}$  sont formés. Le rapport  $m/x$  croît et donne lieu à des espèces fluorescentes plus "bleues" (bandes d'émission à 580 nm et 490 nm et d'excitation correspondantes à 311 nm et 364 nm).

## Durée de vie de la fluorescence

Le temps de déclin de la fluorescence des agrégats d'argent photoinduits dans différentes conditions (irradiance et nombre d'impulsions) et excités avec différentes longueurs d'onde (370 nm et 405 nm) a été mesuré avec une résolution picoseconde par microscopy FLIM<sup>2</sup> (pour *Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy* en anglais) [95]. Le principe de cette mesure est d'exciter de façon impulsionnelle la fluorescence et d'en mesurer son déclin. Dans le cas d'une espèce fluorescente unique, il est exponentiel. Un temps de décroissance caractéristique peut être défini (en général de l'ordre de la ns). Lorsque plusieurs espèces sont excitées, la réponse – impulsionnelle – est multiexponentielle et le signal de fluorescence peut s'écrire sous la forme :

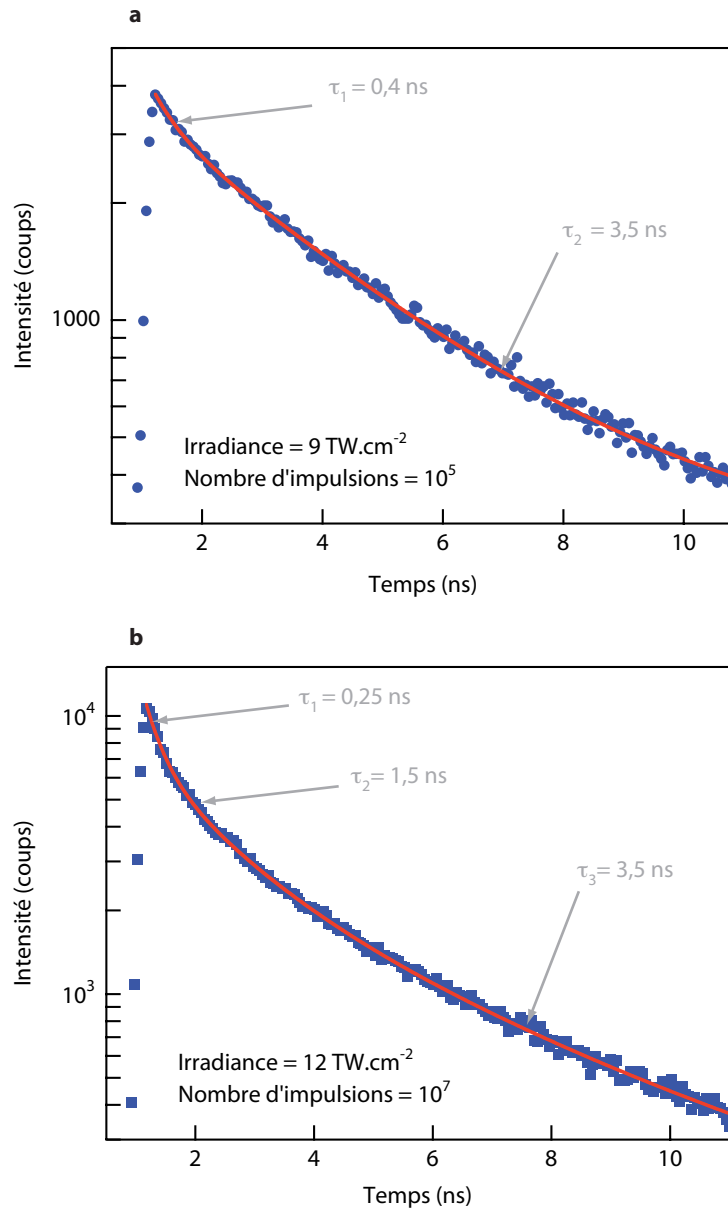
$$S(t) = \sum_1^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.1)$$

où  $n$  est le nombre d'espèces qui contribuent au signal de fluorescence. Chaque espèce  $i$  possède un temps de décroissance caractéristique  $\tau_i$  et un poids  $A_i$  associé. Plusieurs techniques de mesure existent, notamment le comptage de photons uniques corrélés en temps. Une source laser femtoseconde accordable de faible puissance moyenne (quelques 10 mW) est utilisée pour activer un photon de fluorescence<sup>3</sup> par impulsion excitatrice. Parallèlement, le train d'impulsions est utilisé pour déclencher la détection. En terme de résolution temporelle, les limitations proviennent majoritairement des systèmes électroniques employés. La largeur temporelle typique est de 50 ps.

La figure 4.8 présente le signal de fluorescence d'espèces photoinduites dans différentes conditions d'irradiation, mesuré avec une longueur d'onde d'excitation de 370 nm. Cette figure illustre deux comportements différents. Une irradiation

2. Ces mesures ont été réalisées à la Plateforme d'imagerie cellulaire de l'institut des neurosciences de Bordeaux (PICIN) sur un microscope FLIM. Cet instrument est composé d'une source laser Titane-Saphire accordable 730 – 980 nm, 200 fs @ 76 MHz (*Mira – Coherent*) et d'un microscope confocal Leica TCS SP2 [73] équipé d'un système d'acquisition FLIM (*Becker-Hickl*) dont les caractéristiques peuvent être trouvées en référence [94].

3. La fluorescence est excitée par absorption à 2 photons. L'utilisation de longueurs d'onde à 740 nm et 810 nm permet d'exciter les espèces à 370 nm et 405 nm respectivement.



**FIGURE 4.8** – Déclin de la fluorescence des agrégats d'argent induits dans différentes conditions d'irradiance,  $I$  et de nombre d'impulsions,  $N$ . a.  $I = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^5$  et  $\lambda_{excitation} = 370 \text{ nm}$ . b.  $I = 12 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^7$  et  $\lambda_{excitation} = 370 \text{ nm}$ . Le signal est ajusté par une fonction multiexponentielle (courbe rouge).  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  correspondent à des temps de vie caractéristiques des espèces fluorescentes créées.

Conditions expérimentales	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)	$\tau_3$ (ps)
	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$A_3$ (%)
<b>A.</b>			
$\lambda_{exc} = 370$ nm	$232 \pm 36$	$1067 \pm 165$	$3405 \pm 91$
	$39 \pm 4$	$29 \pm 1$	$32 \pm 3$
$\lambda_{exc} = 405$ nm	$263 \pm 55$	$1585 \pm 508$	$3644 \pm 261$
	$35 \pm 2$	$23 \pm 7$	$42 \pm 8$
<b>B.</b>			
$\lambda_{exc} = 370$ nm	$365 \pm 79$	$1689 \pm 411$	$3780 \pm 363$
	$30 \pm 3$	$28 \pm 7$	$42 \pm 9$
$\lambda_{exc} = 405$ nm	$378 \pm 107$	$2498 \pm 798$	$3623 \pm 361$
	$27 \pm 3$	$27 \pm 12$	$46 \pm 13$
<b>C.</b>			
$\lambda_{exc} = 370$ nm	$429 \pm 76$	–	$3302 \pm 63$
	$75 \pm 8$	–	$25 \pm 8$
$\lambda_{exc} = 405$ nm	$519 \pm 158$	–	$3655 \pm 160$
	$65 \pm 16$	–	$35 \pm 16$

**TABLE 4.2** – Valeurs des temps caractéristiques (ns) et des poids (%) respectifs du déclin de fluorescence des espèces photoinduites dans différentes conditions en irradiance  $I$  et en nombre d'impulsions  $N$ . A.  $I = 12 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^7$ . B.  $I = 11 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^6$ . C.  $I = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^5$ . 2 longueurs d'excitation sont utilisées : 370 nm et 405 nm.

réalisé avec une irradiance et un nombre d'impulsions relativement faibles ( $I = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$  et  $N = 10^5$  – figure 4.8.a) donne lieu à deux temps caractéristiques, "court" et "long", de l'ordre de 0,4 ns et 3,5 ns avec des poids respectifs de 65 et 35%. Une irradiation plus sévère ( $I = 12 \text{ TW.cm}^{-2}$  et  $N = 10^7$  – figure 4.8.b), fait apparaître un temps de déclin intermédiaire, de l'ordre de 1,5 ns. Afin de compléter ces graphiques, le tableau 4.2 résume les temps caractéristiques et les poids associés d'une série de mesures réalisées sur des zones irradiées dans différentes conditions avec 2 longueurs d'ondes d'excitation, 370 nm et 405 nm. Pour les conditions d'irradiations A ( $I = 12 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^7$ ) et B ( $I = 11 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^6$ ), une fonction triexponentielle ajuste au mieux les points expérimentaux. Pour A, on trouve trois temps caractéristiques de l'ordre de 0,25 ns, 1 ns et 3,5 ns. Suivant la longueur d'onde d'excitation, les poids diffèrent. La contribution à 3,5 ns passe de 32% pour  $\lambda_{excitation} = 370 \text{ nm}$  à 42% pour  $\lambda_{excitation} = 405 \text{ nm}$ . Dans le cas des conditions B, bien que l'écart type soit plus important, les temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , de l'ordre de 0,36 ns et 1,6 ns respectivement, semblent légèrement plus long que dans les conditions A. Par contre le temps  $\tau_3$  est du même ordre de grandeur. Les poids respectifs ne sont pas affectés par la longueur d'onde d'excitation. Enfin, dans les conditions C ( $I = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$ ,  $N = 10^5$ ), une fonction biexponentielle minimise l'erreur d'ajustement des points expérimentaux. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de 0,4 ns et 3,5 ns. Dans ce cas aussi, le temps court est plus important que pour A et B alors que le temps long est similaire. La longueur d'excitation fait varier les poids respectifs. La contribution à 3,5 ns passe de 25% pour  $\lambda_{excitation} = 370 \text{ nm}$  à 35% pour  $\lambda_{excitation} = 405 \text{ nm}$ .

Pour les temps longs, les valeurs sont typiques de celles des molécules fluorescentes (par exemple, la fluorescence émise à 512 nm pour une excitation à 488 nm de l'EGFP, pour *Enhanced Green Fluorescent Protein*, a une durée de vie de 3,2 ns). Les durées de vie plus courtes, de quelques centaines de picosecondes, peuvent être comparées aux résultats concernant les agrégats d'oxyde d'argent excités à 476 nm qui montrent des temps caractéristiques inférieurs à 38 ps [89]. Notons que les mesures effectuées sur le déclin de fluorescence de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans un verre silicate [91] sont plus importantes, de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ .

Ces résultats sont relativement difficiles à exploiter au niveau des processus physique amenant à ces différents déclins. Cependant, en comparant ces résultats à la dynamique des spectres de fluorescence, on retrouve, à travers ces mesures de durée de vie, la contribution de 2 ou 3 espèces fluorescentes suivant les conditions d'irradiation. Bien qu'il soit difficile d'attribuer ces durées de vie à un type d'espèce, on peut supposer que la contribution à 3,5 ns, qui évolue peu en fonction des conditions d'irradiation, peut correspondre à la bande à 662 nm qui est stable spectralement et donc à des agrégats  $\text{Ag}_m^{x+}$  ayant un faible rapport  $m/x$ . Par contre, les contributions aux temps plus courts évoluent en fonction des conditions d'irradiation tout comme les bandes à 490 nm et 580 nm, qui correspondent à des agrégats avec un  $m/x$  élevé.

## Bilan

Finalement, l'étude des propriétés de fluorescence des nanostructures nous indique qu'elles sont effectivement composées d'agrégats d'argent du types  $\text{Ag}_m^{x+}$  avec  $m < 10$ . L'évolution des propriétés de fluorescence montre que différents agrégats sont créés suivant les conditions d'irradiations. Il reste cependant difficile d'attribuer clairement les bandes d'absorption et les temps de déclin de fluorescence à un type d'agrégats. De nombreuses expériences sont envisagées (comme par exemple des études en ESR (*electron spin resonance*)) afin d'améliorer la compréhension et l'attribution de ces propriétés spectrales.

Outre une importante fluorescence, les nanostructures photoinduites présentent de fortes non-linéarités. Il est notamment possible de générer de la seconde harmonique.

## 4.2 Génération de Seconde Harmonique dans les verres PL

L'introduction à l'optique non-linéaire du chapitre 1 nous indiquait qu'un matériau ne peut générer un signal de seconde harmonique que s'il possède une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 non nulle (*i.e.* matériau non-centrosymétrique). Du fait de son isotropie, ce phénomène n'est pas réalisable dans un verre.

### Génération de seconde harmonique (GSH) dans les verres

Il existe différentes techniques permettant de briser cette centrosymétrie. L'une d'elles consiste à polariser localement le verre. On parle de technique de polarisation ou *poling* en anglais. Le poling peut être optique [96, 97] ou thermique [98, 99]. Dans le cas du poling thermique par exemple, un champ électrique ( $10^6 - 10^7$  V/m) est appliqué par contact sur un verre chauffé et est maintenu lors du refroidissement. La migration de certaines espèces (cations) induit un gradient de charges et donc un champ électrique interne statique,  $E^{int}$ , polarisant ainsi le matériau. L'interaction de ce champ permanent avec la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 du verre conduit à une réponse optique non-linéaire du second ordre connue sous le nom de génération de seconde harmonique induite par champ électrique (ou EFISHG pour *electric field-induced second harmonic generation* en anglais) [100, 101].

En effet, si on considère un champ électrique sonde  $E_{sonde}$  de pulsation  $\omega$ , la composante de la polarisation non-linéaire d'ordre 3 correspondant à la somme de fréquences  $2\omega = \omega + \omega + 0$  (qui correspond effectivement à un doublage de fréquence) s'écrit<sup>4</sup> [14, 15] :

$$P^{(3)}(2\omega = \omega + \omega + 0) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E_{sonde}^{sonde}(\omega)E_{sonde}^{sonde}(\omega)E^{int}(0) \quad (4.2)$$

On peut alors définir une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 effective,  $\chi_{eff}^{(2)}$ , définie par :

$$\chi_{eff}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E^{int} \quad (4.3)$$

On obtient, de façon simplifiée :

$$P(2\omega) = \epsilon_0\chi_{eff}^{(2)}E_{sonde}^2 \quad (4.4)$$

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,  $I(2\omega)$ , générée en fonction de l'intensité sonde  $I^{sonde}$  et de la susceptibilité d'ordre 2  $\chi_{eff}^{(2)}$  [15]. On a :

$$I(2\omega) \propto \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I^{sonde} \quad (4.5)$$

---

4. Dans cette notation,  $E(\Omega)$  est l'amplitude du champ  $E$  associée à la dépendance temporelle  $\exp(-\Omega t)$ .  $\Omega = \omega$  pour le champ  $E^{sonde}$  et  $\Omega = 0$  pour  $E^{int}$ . Les notations en optique non-linéaire pouvant être complexe, le lecteur est invité à consulter des ouvrages de référence [14, 15]

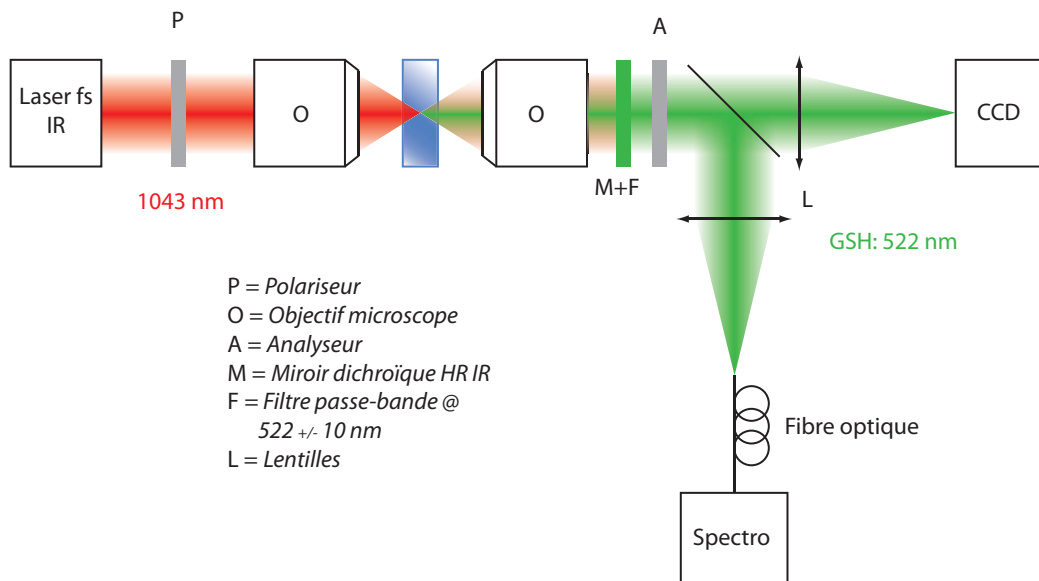
où  $I_{sonde} \propto |E_{sonde}|^2$ .

Les valeurs typiques des susceptibilités non-linéaire d'ordre 2 effective des verres polés thermiquement sont de l'ordre de 1 pm/V dans la silice [98, 99] et peuvent aller jusqu'à 5 pm/V dans des verres borophosphate [102].

Dans le cas du verre PL irradié par laser femtoseconde, on a vu dans le chapitre 3, que la formation des nanostructures, composées d'agrégats d'argent, provenait de la migration locale d'espèces argent. On s'attend donc à avoir un gradient de charge et donc un champ permanent au niveau de la zone irradiée. On se propose tout d'abord de vérifier la présence d'un signal de GSH.

## Résultats préliminaires

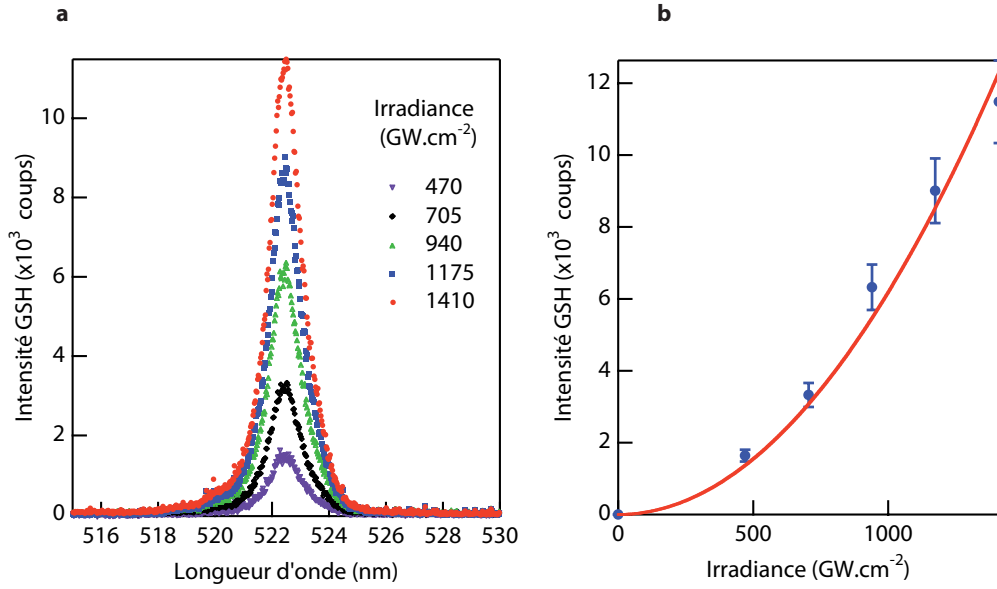
Les échantillons de verre PL étudiés ici contiennent 1% d'argent et ont été irradiés avec un laser équivalent à celui utilisé jusqu'alors dont les caractéristiques sont les suivantes : 1043 nm, 450 fs, 1,5 MHz ( $\mu$ Jewel – IMRA). Le laser est focalisé avec un objectif de microscope d'ouverture numérique  $NA = 0,25$ . Le *waist* du faisceau est estimé à 6  $\mu$ m dans ce cas. L'irradiance reste équivalente à celle utilisée jusqu'ici, à savoir : 9 TW.cm<sup>-2</sup>. Les mesures de GSH sont ensuite effectuées sous microscope. La figure 4.9 schématise l'instrumentation. Le laser IR femtoseconde,



**FIGURE 4.9** – Montage expérimental de mesure de GSH. Le laser femtoseconde IR est focalisé sur la zone irradiée. La GSH est collectée dans un spectromètre pour l'analyse spectrale ou dans une camera CCD pour l'imagerie.

utilisé comme faisceau sonde fondamental, est focalisé, avec le même objectif, sur la zone irradiée avec une irradiance plus faible (*i.e.* < 1 TW.cm<sup>-2</sup>). Le faisceau sonde est polarisé TM (on définit par la même occasion l'axe horizontal de l'expérience). La lumière est re-collimatée par un objectif ( $NA = 0.45$ ). Le faisceau fondamental est séparé du signal de seconde harmonique au moyen d'un miroir dichroïque

(hautement réfléchissant dans le proche IR et transmissif dans le vert) et d'un filtre passe-bande (transmission de  $522 \pm 10$  nm). Le signal de GSH est focalisé soit dans une fibre optique reliée à un spectromètre pour une analyse spectrale, soit dans un capteur CCD pour réaliser de l'imagerie. La GSH peut être analysée en polarisation en plaçant un analyseur avant les détecteurs<sup>5</sup>.



**FIGURE 4.10** – a. Mesure du spectre de GSH pour différentes irradiances du faisceau sonde. b. Intensité du signal de GSH en fonction de l'irradiance du faisceau sonde  $I_{sonde}$ . La courbe théorique rouge traduit la dépendance non-linéaire, en  $I_{sonde}^2$ , du signal GSH.

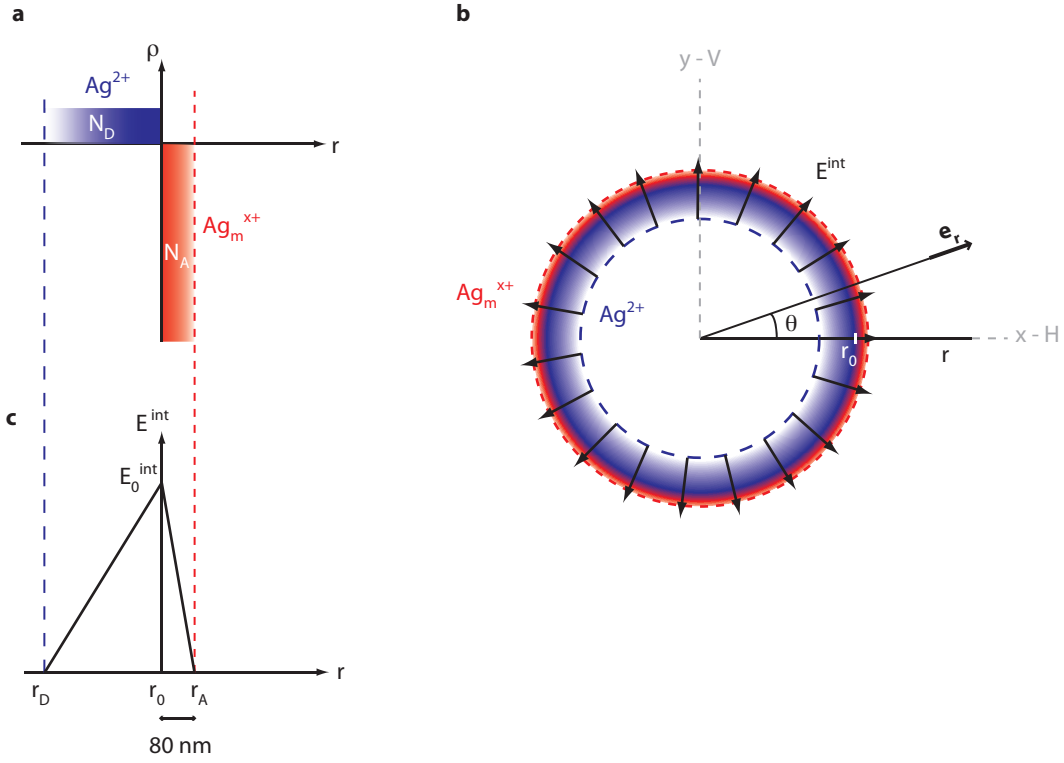
La figure 4.10.a montre les spectres du signal GSH, centrés autour de 522,5 nm (*i.e.* 1043 nm/2) obtenus pour différentes irradiances sonde  $I_{sonde}$ . L'intensité du signal GSH est représentée en fonction de  $I_{sonde}$  sur la figure 4.10.b. L'évolution de l'intensité GSH en fonction de  $I_{sonde}$  suit bien une loi en  $I_{sonde}^2$  comme l'indique la courbe rouge.

## Répartition radiale de la GSH

On se propose maintenant de calculer la distribution radiale de l'intensité du signal de seconde harmonique. Du fait d'une mobilité différente des centres pièges d'électrons ( $\text{Ag}^0$  et donc  $\text{Ag}_m^{x+}$ ) et des centres pièges de trous ( $\text{Ag}^{2+}$ ) (voir section 3.4), que l'on nommera accepteurs et donneurs d'électrons respectivement, les espèces argent vont se distribuer différemment. Cette migration différentielle des espèces argent donne lieu à une zone de charges d'espace. La figure 4.11.a représente la distribution de charge,  $N_D$  correspond à la densité de porteurs donneurs (*i.e.*

5. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le CREOL (The College of Optics & Photonics at the University of Central Florida) par Jiyeon Choi.





**FIGURE 4.11** – a et b. Représentation de la distribution de charges d'espace. La migration différentielle des espèces argent donneuses ( $Ag^0$  et donc  $Ag_m^{x+}$ ) et acceptrices ( $Ag^+$ ) d'électrons induit un gradient de charges donnant naissance à un champ électrique radial  $E^{int}$ . Les directions horizontales ( $H$ ) et verticales ( $V$ ) sont suivant les axes  $x$  et  $y$  respectivement. c. Représentation du champ électrique interne  $E^{int}$ .

$Ag^{2+}$ ),  $N_A$  à celle des porteurs accepteurs (*i.e.*  $Ag_m^{x+}$ ). Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les agrégats  $Ag_m^{x+}$ , qui ne diffusent pas, s'accumulent sur une fine zone annulaire de diamètre  $r_0$  et de largeur  $r_A - r_0 \sim 80nm$ . L'espèce  $Ag^{2+}$ , qui elle diffuse (même de façon réduite) au sein de la matrice, se répartit sur une région *a priori* plus étendue de largeur  $r_0 - r_D$ . Les bords sont supposés abruptes<sup>6</sup>. La distribution de charge est donc donnée par :

$$\rho(r) = e \cdot \begin{cases} 0 & \text{si } r < r_D \text{ et } r > r_A \\ N_D & \text{si } r_D < r < r_0 \\ -N_A & \text{si } r_0 < r < r_A \end{cases} \quad (4.6)$$

où  $e$  est la charge élémentaire. Cette distribution de charge donne lieu à un champ électrique interne  $E^{int}$ , qui s'exprime de la façon suivante [63] :

$$\text{div}(\mathbf{E}^{int}) = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (4.7)$$

La symétrie du problème implique une répartition radiale du champ électrique (figure 4.11.b), on a  $\mathbf{E}^{int} = E^{int}(r) \cdot \mathbf{e}_r$  où  $\mathbf{e}_r$  est un vecteur unitaire radiale. La relation

6. Cette représentation est équivalente à une jonction type  $p - n$  abrupte

(4.7) devient :

$$\frac{dE^{int}(r)}{dr} = \frac{\rho(r)}{\epsilon} \quad (4.8)$$

On intègre le champ électrique dans chacune des zones.

– Pour  $r < r_D$  et  $r > r_A$ , le champ  $E^{int}$  est constant. Ces zones n'étant pas chargées, on a

$$E^{int} = 0 \quad (4.9)$$

– Pour  $r_D < r < r_0$ , on obtient :

$$E^{int} = \frac{e}{\epsilon} N_D(r + r_D) \quad (4.10)$$

– Pour  $r_0 < r < r_A$ , on a :

$$E^{int} = -\frac{e}{\epsilon} N_A(r - r_A) \quad (4.11)$$

Le champ interne est représenté sur la figure 4.11.c. La valeur maximale  $E_0^{int}$  est obtenue en  $r = r_0$  et est telle que :

$$E_0^{int} = \frac{e}{\epsilon} N_D(r_0 + r_D) = -\frac{e}{\epsilon} N_A(r_0 - r_A) \quad (4.12)$$

Le champ électrique sonde  $\mathbf{E}^{sonde}$  suit, quant à lui, la distribution laser gaussienne et s'écrit :

$$\mathbf{E}^{sonde} = E^{sonde}(r) \cdot \mathbf{e}_r \quad (4.13)$$

avec

$$E^{sonde}(r) = E_0^{sonde} \exp\left(-\frac{r^2}{w_0^2}\right) \quad (4.14)$$

où  $w_0$  est le *waist* du faisceau sonde fondamental.

En tenant compte du caractère tensoriel de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, la composante de la polarisation non-linéaire d'ordre 3 correspondant à la fréquence  $2\omega$  donnée par la relation (4.2) s'écrit de façon générale sous la forme :

$$P_i(2\omega) = 3\epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_j^{sonde}(\omega) E_k^{sonde}(\omega) E_l^{int}(0) \quad (4.15)$$

où  $ijkl$  renvoient aux composantes cartésiennes des champs. En considérant un champ sonde polarisé horizontalement (*i.e.* suivant  $x$ ), les réponses non-linéaires suivant les axes horizontaux ( $x$ ) et verticaux ( $y$ ) s'écrivent respectivement :

$$\begin{cases} P_x(2\omega) = 3\epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^{sonde}{}^2 E^{int} \cos(\theta) \\ P_y(2\omega) = 3\epsilon_0 \chi_{yxyx}^{(3)} E_x^{sonde}{}^2 E^{int} \sin(\theta) \end{cases} \quad (4.16)$$

De la même façon, lorsque le champ sonde est polarisé verticalement, on a :

$$\begin{cases} P_x(2\omega) = 3\epsilon_0 \chi_{xyyx}^{(3)} E_y^{sonde}{}^2 E^{int} \cos(\theta) \\ P_y(2\omega) = 3\epsilon_0 \chi_{yyyy}^{(3)} E_y^{sonde}{}^2 E^{int} \sin(\theta) \end{cases} \quad (4.17)$$

La polarisation induite va générer un champ électrique local cohérent, oscillant à  $2\omega$  qui, dans le cas général, est tel que [15, 63] :

$$E_{loc}(2\omega) \propto P(2\omega) \quad (4.18)$$

La propagation de ce champ local va déterminer l'intensité de SH générée en champ lointain. En conditions d'imagerie, on peut considérer que la distribution radiale du champ  $E(r)$  dans le plan image est telle que [103] :

$$E(r, 0) = OTF(r, z) * E_{loc}(r, R) \quad (4.19)$$

où  $OTF(r) = MTF(r) \cdot \exp(\imath f(r))$  est la fonction de transfert optique du système d'imagerie.  $MTF$  est la fonction de transfert de modulation,  $f(r)$  est un terme de phase qui n'est pas pris en compte lors de la détection du signal.  $*$  correspond au produit de convolution et  $R$  la distance objet-image. Typiquement, l'image d'un point est une fonction d'Airy.

Les intensités de seconde harmonique  $I_{HH}(2\omega)$ ,  $I_{HV}(2\omega)$ ,  $I_{VH}(2\omega)$  et  $I_{VV}(2\omega)$ , collectées sur les axes horizontaux et verticaux, lorsque la sonde est polarisée horizontalement et verticalement<sup>7</sup>, s'écrivent alors :

$$I_{HH} = k \cdot \left| \chi_{xxxx}^{(3)} \right|^2 \cdot \left| MTF(r) * E_x^{sonde} E^{int} \right|^2 \cdot \cos^2(\theta) \quad (4.20)$$

$$I_{HV} = k \cdot \left| \chi_{yxyx}^{(3)} \right|^2 \cdot \left| MTF(r) * E_x^{sonde} E^{int} \right|^2 \cdot \sin^2(\theta) \quad (4.21)$$

$$I_{VH} = k \cdot \left| \chi_{xyyx}^{(3)} \right|^2 \cdot \left| MTF(r) * E_y^{sonde} E^{int} \right|^2 \cdot \cos^2(\theta) \quad (4.22)$$

$$I_{VV} = k \cdot \left| \chi_{yyyy}^{(3)} \right|^2 \cdot \left| MTF(r) * E_y^{sonde} E^{int} \right|^2 \cdot \sin^2(\theta) \quad (4.23)$$

où  $k$  est une constante de proportionnalité. Dans un verre les propriétés de symétrie induisent la relation suivante :

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = 3\chi_{yxyx}^{(3)} = 3\chi_{xyyx}^{(3)} \quad (4.24)$$

Ce qui implique pour les *maxima* d'intensité la relation suivante :

$$I_{HH}^{max} = I_{VV}^{max} = 9I_{HV}^{max} = 9I_{VH}^{max} \quad (4.25)$$

De plus, les signaux GSH lorsque l'analyseur est non polarisé pour un champ sonde polarisé horizontalement et verticalement,  $I_{HO}$  et  $I_{VO}$ , sont tels que :

$$I_{HO} = I_{HH} + I_{HV} \quad \text{et} \quad I_{VO} = I_{VH} + I_{VV} \quad (4.26)$$

L'intensité du signal de GSH mesuré dans les conditions  $HH$ ,  $HV$ ,  $HO$ ,  $VH$ ,  $VV$  et  $VO$  est représentée en figures 4.12.a, 4.12.c, 4.12.e, 4.13.a, 4.13.c et 4.13.e respectivement. L'évolution du signal en fonction de l'angle  $\theta$  (défini sur l'image 4.12.b), pour chacune des configurations, est reportée sur la figure 4.14. Différents

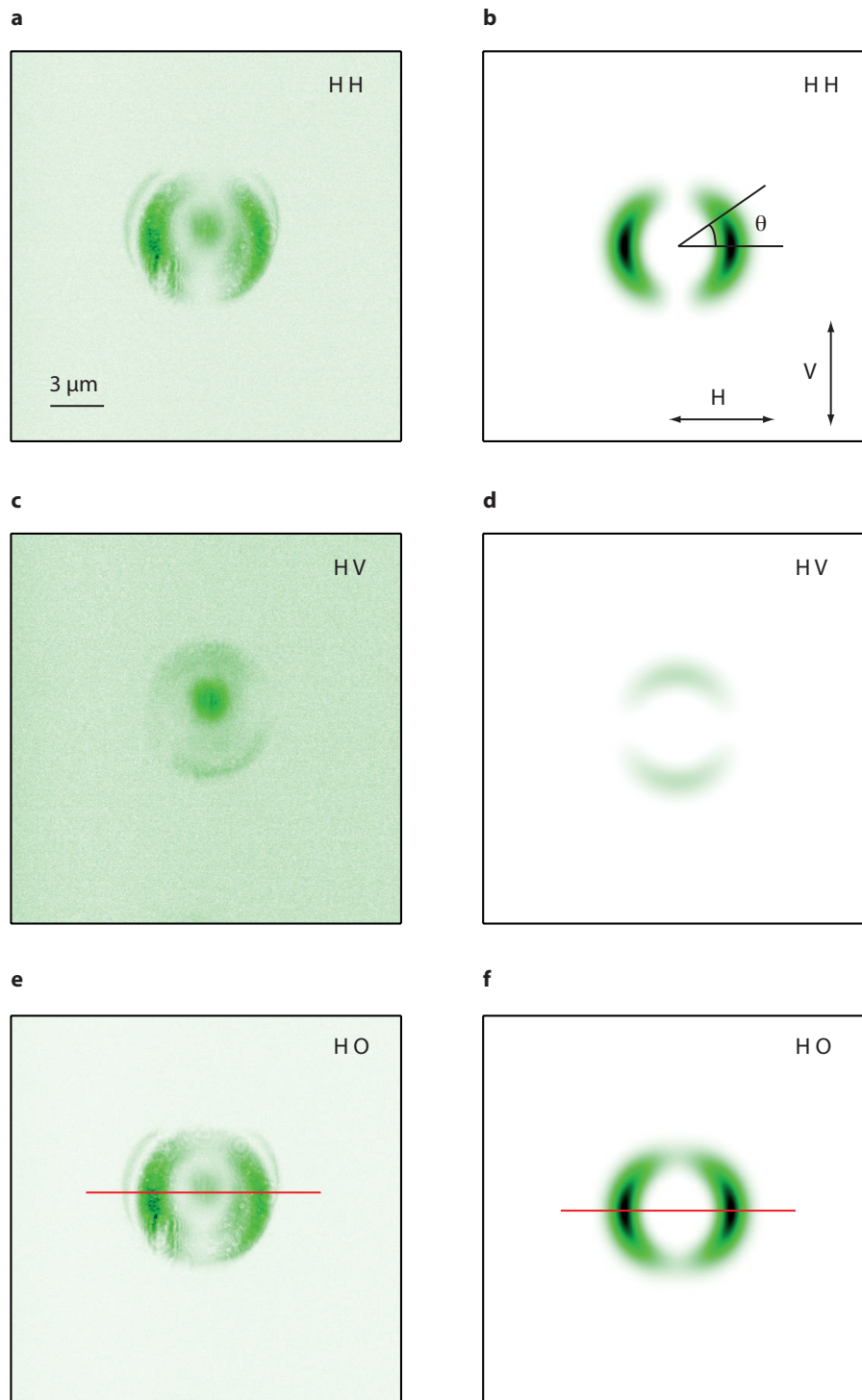
7. Par exemple,  $I_{HV}$  est l'intensité collectée lorsque que le polariseur est orienté suivant  $H$  et que l'analyseur l'est suivant  $V$ .

comportements sont remarquables. Tout d'abord, on retrouve la dépendance du signal en  $\cos^2(\theta)$  et  $\sin^2(\theta)$  (relation (4.20) à (4.23)) lorsque l'analyseur est placé, de façon respective, horizontalement (*i.e.* pour les conditions *HH* et *VH*) et verticalement (*i.e.* pour les conditions *HV* et *VV*). D'autre part, comme le suggère la relation (4.25), le rapport des *maxima* de  $I_{HH}$  et  $I_{HV}$  ainsi que de  $I_{VH}$  et  $I_{VV}$  est de 9. Les intensités en configuration *HO* et *VO* présentent un décalage prédit par la relation (4.26). De plus, le profil de l'image 4.12.e, exposé en figure 4.15 (points verts), montre que la distribution radiale de l'intensité mesurée est plus large que la répartition du champ interne théorique donnée par les relations (4.9) à (4.11) (gris pointillé). La largeur des anneaux est mesurée à  $1,2 \mu\text{m}$ . Cette valeur correspond typiquement à la résolution du système d'imagerie utilisé pour ces mesures ( $\lambda = 1043 \text{ nm}$  et  $NA = 0,45$ ). Pour simplifier, on considère une fonction de transfert gaussienne de largeur  $1,2 \mu\text{m}$ <sup>8</sup>. Le produit de convolution entre cette fonction de transfert et les champs électriques est représenté par la courbe rouge.

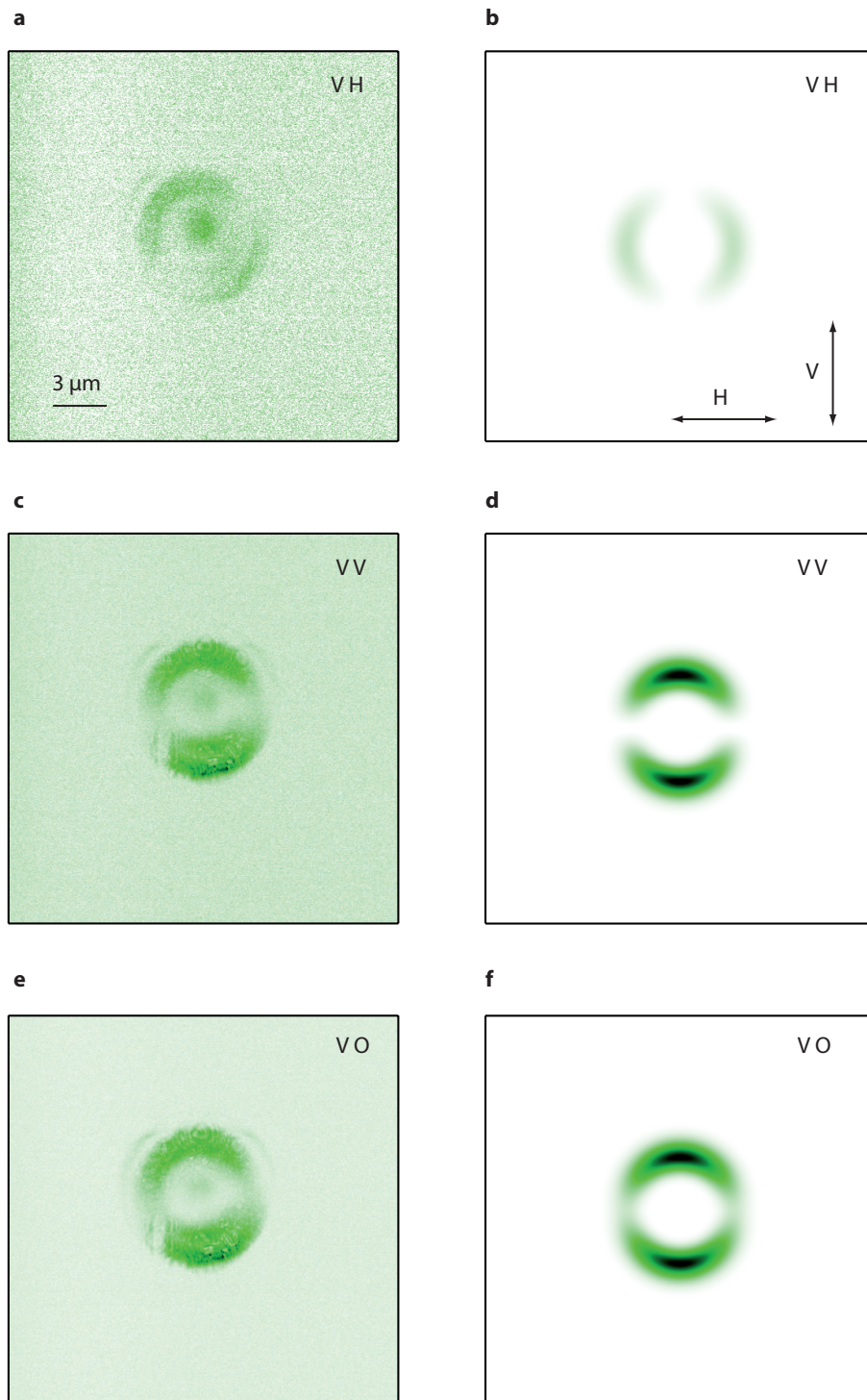
Dans ce cas, les distributions théoriques de GSH correspondantes aux différentes configurations sont exposées en figures 4.12.b, 4.12.d, 4.12.f, 4.13.b, 4.13.d et 4.13.f. La théorie est en bon accord avec les images expérimentales. Notons tout de même que le modèle théorique n'explique pas le comportement dans la zone centrale où réside un signal important qui est relativement directif et qui ne semble pas dépendre de la polarisation de l'analyseur. Le modèle développé ici est bi-dimensionnel (anneau) et ne considère pas l'organisation 3D des nanostructures (tube). En 2D, la symétrie du problème impose un signal nul au centre. Par contre, en 3D, le gradient axial (les tubes se referment en leur extrémités) et les effets de propagation peuvent amener à des contributions différentes au signal final, en induisant, par exemple, un signal central.

---

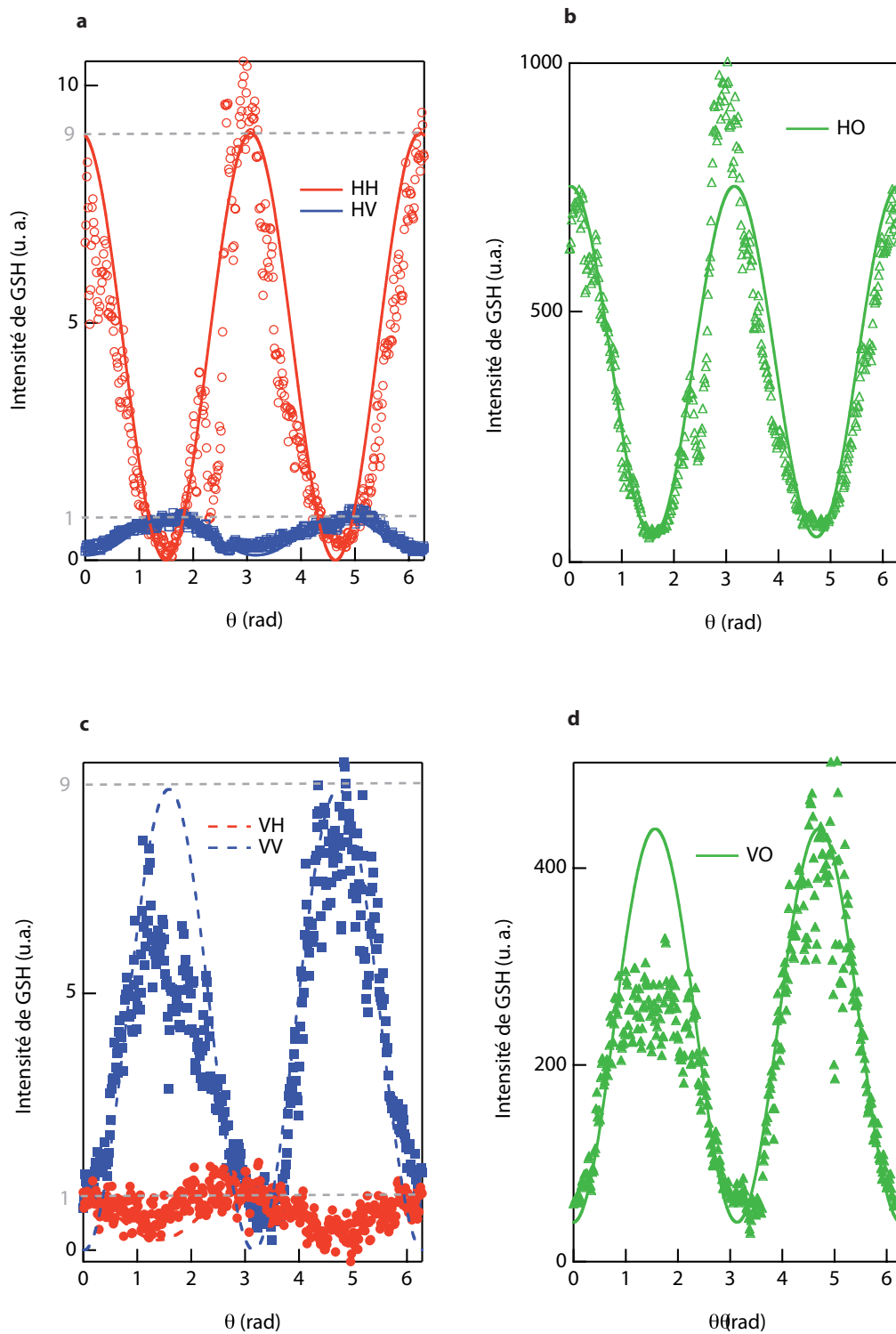
8. Gardons à l'esprit que la fonction gaussienne n'est pas représentative des phénomènes de diffraction, il faudrait utilisé des fonctions de Bessel ou sinus cardinal.



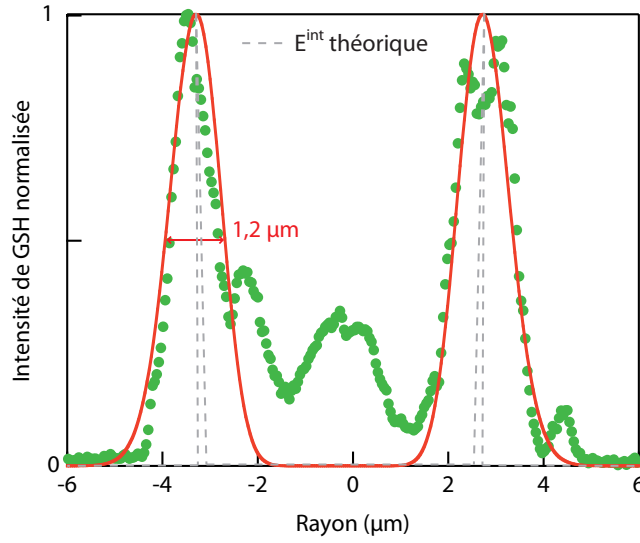
**FIGURE 4.12** – Images du signal de GSH expérimentales (a, c et e) et théoriques (b, d et f) pour différentes polarisations. Le faisceau fondamental incident est polarisé horizontalement  $H$ . La GSH est analysé avec différentes polarisations. a et b. Horizontale,  $H$ . c et d. Verticale,  $V$ . e et f. Non polarisé,  $O$ . Les directions de polarisations sont indiquées par les flèches blanches. Echelle : barre blanche =  $2 \mu\text{m}$ .



**FIGURE 4.13** – Images du signal de GSH expérimentale (a, c et e) et théorique (b, d et f) pour différentes polarisations. Le faisceau fondamental incident est polarisé horizontalement  $H$ . La GSH est analysé avec différentes polarisations. a et b. Horizontale,  $H$ . c et d. Verticale,  $V$ . e et f. Non polarisé,  $O$ . Les directions de polarisations sont indiquer par les flèches blanches. Echelle : barre blanche =  $2 \mu\text{m}$ .



**FIGURE 4.14** – Intensité du signal de GSH en fonction de  $\theta$  (défini sur l'image 4.12.b) pour différentes configurations de polarisation. a. *HH* et *HV*. b. *HO*. c. *VH* et *VV*. d. *VO*.



**FIGURE 4.15** – Profil de l’image 4.12.e (points verts) comparé au profil théorique local (courbe pointillée grise) et au profil théorique convolué par la fonction de transfert du système d’imagerie (courbe rouge).

## Efficacité de la GSH

Afin d’évaluer la valeur de la susceptibilité non-linéaire effective d’ordre 2,  $\chi_{eff}^{(2)}$  des nanostructures, le signal de GSH est enregistré dans les mêmes conditions pour un matériau dont le  $\chi^{(2)}$  est connu et dont la longueur de cohérence<sup>9</sup>,  $l_c$ , est équivalente à celle du verre PL – qui d’après le tableau 1.3, pour  $\lambda_0 = 1043$  nm, est de  $6,6 \mu\text{m}$ . Le quartz, dont la longueur de cohérence est de  $6,4 \mu\text{m}$ , est bien approprié. Sa susceptibilité non-linéaire d’ordre 2 est bien connue :  $\chi_{xxx\text{-quartz}}^{(2)} = 0,6$  pm/V [15]. En configuration *HH*, l’intensité de GSH du quartz s’écrit de façon simplifiée :

$$I_{HH}^{quartz}(2\omega) = k' \cdot \left| \chi_{quartz}^{(2)} \right|^2 I_{sonde}(r) \quad (4.27)$$

où  $k'$  est un facteur expérimental,  $\chi_{quartz}^{(2)} = \chi_{xxx\text{-quartz}}^{(2)}$  et  $I_{sonde} \propto \left| E_x^{sonde} \right|^2$ . De même, on a pour les nanostructures :

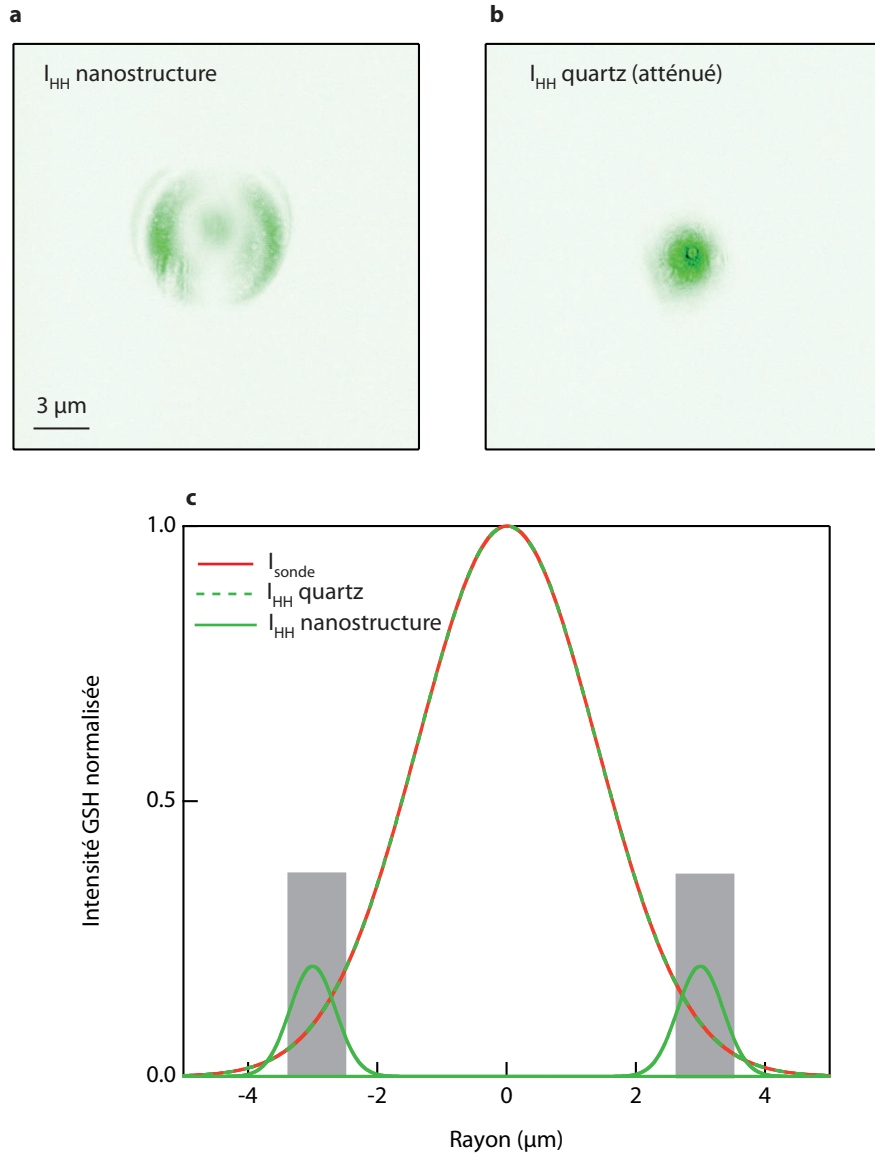
$$I_{HH}^{nano}(2\omega) = k' \cdot \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{sonde}(r) \quad (4.28)$$

où  $\chi_{eff}^{(2)}$  est défini par la relation (4.3).

Les figures 4.16.a et 4.16.b présentent les intensités de SH  $I_{HH}$  générée par les nanostructures d’argent et par le quartz, respectivement. Remarquons que le maximum d’intensité dans le cas du quartz est bien supérieur à celui des nanostructures, ce qui nécessite une forte atténuation (facteur 5000), obtenue par l’utilisation d’une série de densités optiques et la diminution du gain de la caméra. D’autre part, l’intensité de GSH est définie en un point de l’espace. Afin de tenir compte d’un

9. Longueur caractéristique au bout de laquelle la contribution due à la polarisation non-linéaire et l’onde seconde harmonique ne se somment plus de façon constructive, définie comme :  $l_c = 2/\Delta k = 4\pi/\lambda_0 \cdot (n(2\omega) - n(\omega))$





**FIGURE 4.16** – a. Intensité de SH,  $I_{HH}$  générée dans les nanostructures (a) et dans du quartz (b). L'image (b) est atténuée d'un facteur 5000 par rapport à (a). c. Comparaison entre l'intensité de GSH des nanostructures d'argent (traits pleins) et du quartz (traits pointillés). La courbe rouge représente l'intensité sonde. La zone grisée représente la zone d'intégration dans laquelle  $\chi^{(2)}$  est mesuré.

effet moyen, on s'attachera à comparer les puissances (*i.e.* intensité par unité de surface) de GSH. Le quartz étant homogène, d'après la relation (4.27), l'intensité sonde  $I^{sonde}$  va contribuer intégralement au signal de SH. Ainsi, comme schématisé sur la figure 4.16.c, la SH produite par le quartz,  $I_{HH}^{quartz}$  (courbe verte pointillée), suit, à un facteur près, le profil de l'intensité sonde  $I^{sonde}$  (courbe rouge). Par contre, dans le cas des nanostructures qui ne sont pas distribuées dans l'espace de façon homogène, seule l'intensité sonde contenue dans la zone où se trouvent les nanostructures (zone grisée) va participer à la réponse non-linéaire  $I_{HH}^{nanostructure}$ . Finalement,

les intensités de GSH intégrées dans cette région sont comparées et donnent :

$$\chi_{eff}^{(2)} \simeq 2 \chi_{quartz}^{(2)} \quad (4.29)$$

Ainsi, on peut estimer la valeur de la susceptibilité non-linéaire effective d'ordre 2,  $\chi_{eff}^{(2)}$  au niveau des nanostructures à  $\approx 1,2$  pm/V. La génération de seconde harmonique dans ce cas est relativement efficace en comparaison des résultats obtenus par poling thermique dans les verres borophosphates de niobium où le  $\chi_{eff}^{(2)}$  est de 1,8 pm/V [104]. La valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 dans les verres phosphates est de l'ordre de celle de la silice fondue, soit  $\chi^{(3)} = 2,5 \times 10^{-22}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>., on peut estimer, en utilisant la relation (4.3), la valeur du champ électrique interne à  $1,6 \times 10^9$  V/m. Notons que cette valeur est extrêmement élevée et est proche du seuil d'explosion coulombienne.

## Bilan

Quelques conclusions peuvent être tirées de cette étude de la SH générée par les nanostructures. Tout d'abord, la présence d'un signal de GSH provient d'un champ interne qui est caractéristique d'une zone de charge d'espace induite par migration différentielles des espèces argent. Cette migration des espèces argent, supposée, au cours des mesures SEM et AFM (section 3.2), comme étant à l'origine des modifications chimiques et topologiques; et proposée dans le mécanisme de formation des nanostructures (section 3.4), est donc ici mise en évidence. Puis, les valeurs de la susceptibilité non-linéaire effective et du champ interne ont pu être estimées.

Cette étude de GSH soulève aussi de nombreuses questions. Notamment, insistons sur le fait que les valeurs de  $\chi^{(2)}$  et  $E^{int}$  sont le résultats d'une intégration sur une zone relativement large, *a priori* limitée par diffraction. Ainsi, si on considère que ce signal provient uniquement d'un anneau de quelques centaines de nm, les valeurs de  $\chi^{(2)}$  et  $E^{int}$  seront d'autant plus importantes. De plus, bien qu'une migration d'espèce ait lieu, les mesures effectuées ne permettent pas de déterminer de façon locale la répartition du champ interne et donc des charges d'espaces. Obtenir ce type d'informations requiert l'utilisation de techniques de microscopie en champ proche (*e.g.* SNOM pour *scannig near-field optical microscopy*).

### 4.3 Propriétés non-linéaire d'ordre 3 : génération de troisième harmonique

Brièvement discutée en section 1.1, la génération de troisième harmonique (GTH) est un effet non-linéaire cohérent du troisième ordre qui est relié à la susceptibilité du troisième ordre  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \equiv \chi^{(3)}$  qui traduit le fait que trois photons à la fréquence angulaire  $\omega$  sont absorbés permettant de générer un seul photon de fréquence angulaire triple  $3\omega$ .

#### Rappels théoriques

Sans entrer dans les détails calculatoires, on peut montrer que si l'on considère un faisceau fondamental gaussien focalisé au sein d'un matériau massif d'indice de réfraction  $n$  et de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3  $\chi^{(3)}$  (figure 4.17.a), l'intensité, détectée en champ lointain, du faisceau de troisième harmonique généré s'écrit [15], [14] :

$$I(3\omega) = \left( \frac{3\omega}{4\epsilon_0 c^2} \right)^2 \frac{1}{n_{3\omega} n_\omega^3} I^3(\omega) \left| \chi^{(3)} J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z) \right|^2 \quad (4.30)$$

où  $n_\omega$  et  $n_{3\omega}$  sont les indices de réfraction à  $\omega$  et  $3\omega$  respectivement.  $\Delta k = k_{3\omega} - k_\omega = (3\omega n_{3\omega} - \omega n_\omega)/c$  est le désaccord de phase entre l'onde fondamentale et la troisième harmonique.  $J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z)$  a les dimension d'une longueur et est donc appelé longueur d'interaction de troisième harmonique. On peut l'explicitier :

$$J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z) = \int_{z_0}^z \frac{\exp(i\Delta k z')}{1 + \frac{2iz'^2}{b}} dz' \quad (4.31)$$

où  $z_0$  est la valeur de  $z$  à l'entrée du milieu non-linéaire,  $b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$  est le paramètre confocal avec  $w_0$  le "waist" du faisceau, comme indiqué sur le schéma 4.17.a. Cette expression, peu intuitive, peut être évaluée analytiquement pour deux cas particuliers. Dans le cas d'un faisceau faiblement focalisé (limite des ondes planes) pour lequel  $b \gg |z_0|, |z|$ , l'expression (4.31) devient :

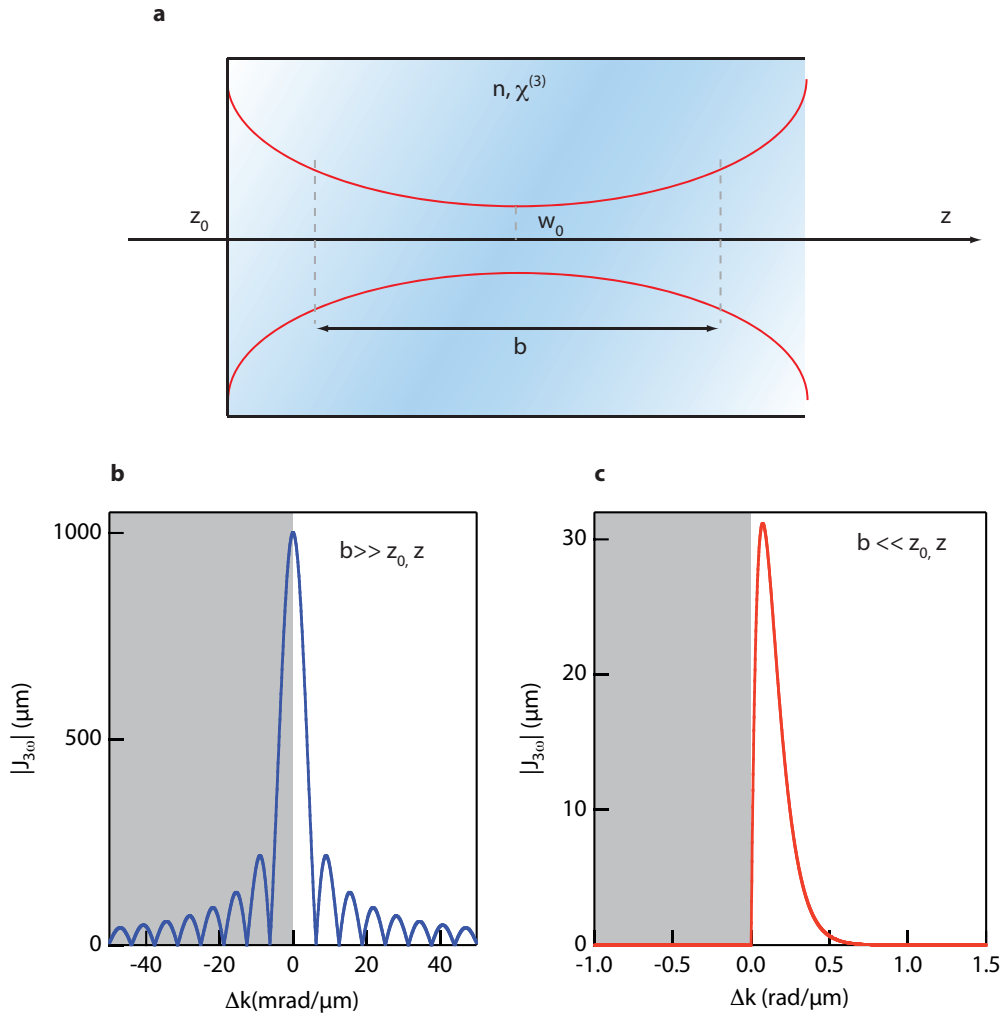
$$|J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z)|^2 = L^2 \text{sinc}^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (4.32)$$

où  $L = z - z_0$  est bien la longueur d'interaction. La longueur d'interaction de troisième harmonique est représentée en figure 4.17.b pour  $L = 1$  mm.

A l'opposé, un faisceau fortement focalisé (*e.g.* utilisation d'objectifs de microscope), pour lequel  $b \ll |z_0|, |z|$ , amène à :

$$J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z) = \begin{cases} 0, & \Delta k \leq 0 \\ \pi \frac{b^2}{2} \Delta k \exp\left(-\frac{b\Delta k}{2}\right), & \Delta k > 0 \end{cases} \quad (4.33)$$

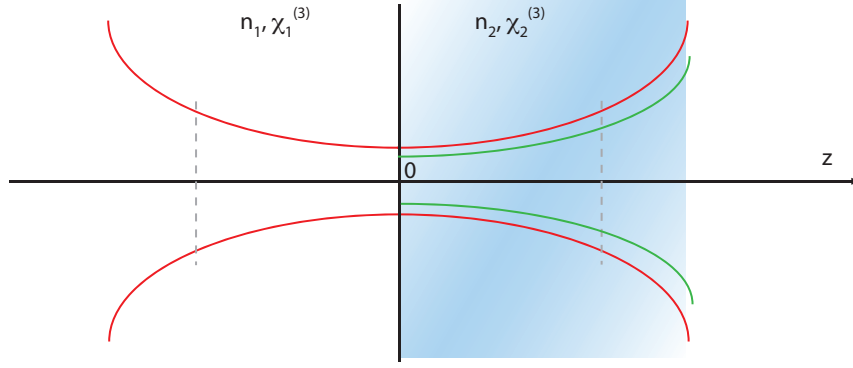
Comme l'indique la figure 4.17.c, on remarque que la longueur d'interaction de troisième harmonique est nulle pour un désaccord de phase négatif. Or, tous les matériaux ayant une dispersion normale pour des longueurs d'onde comprises entre



**FIGURE 4.17** – a. Schéma du faisceau fondamental focalisé dans un matériaux non-linéaire massif. b. Longueur d'interaction de troisième harmonique  $|J_{3\omega}(\Delta k; z_0; z)|$  en fonction du désaccord de phase  $\Delta k$  pour un faisceau faiblement focalisé ( $b \gg |z_0|, |z|$ ). c. cas d'un faisceau fortement focalisé ( $NA = 0,25$ ,  $b \ll |z_0|, |z|$ ). Les zones grisées correspondent à  $\Delta k < 0$ , ce qui est le cas pour tous les matériaux à dispersion normale pour  $\lambda_0/3 < \lambda < \lambda_0$ ,  $\lambda_0$  étant la longueur d'onde fondamentale dans le vide.

$\lambda_0/3$  et  $\lambda_0$  ( $\lambda_0$  étant la longueur d'onde fondamentale dans le vide) ont un  $\Delta k \leq 0$  (zones grisées sur les figures 4.17.b et 4.17.c). Par conséquent, l'intensité de troisième harmonique est nulle en champ lointain lorsque le faisceau laser fondamental est fortement focalisé dans un milieu.

Cependant, un signal de troisième harmonique peut être détectable si le faisceau fondamental est focalisé au voisinage de l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction ( $n_1$  et  $n_2$ ) et/ou de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 ( $\chi_1^3$  et  $\chi_2^3$ ) différents, même si le désaccord de phase de chaque milieu est négatif ou nul. Cette situation est schématisé en figure 4.18. C'est le principe de la microscopie par GTH [105]. L'intensité en champ lointain du signal de troisième harmonique généré à



**FIGURE 4.18** – Schéma du faisceau fondamental focalisé à l'interface de 2 matériaux ayant un indice de réfraction et/ou une susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 différents.

l'interface (en  $z = 0$ ) de 2 milieux semi-infinis s'écrit :

$$I(3\omega) = \left( \frac{3\omega}{4\epsilon_0 c^2} \right)^2 I^3(\omega) \left| \frac{n_{\omega,1}^{3/2}}{n_{3\omega,1}} \chi_1^{(3)} J_{3\omega,1}(\Delta k_1; -\infty; 0) + \frac{n_{\omega,2}^{3/2}}{n_{3\omega,2}} \chi_2^{(3)} J_{3\omega,2}(\Delta k_2; 0; \infty) \right|^2 \quad (4.34)$$

Cette expression peut se simplifier dans deux cas particuliers [106]. Tout d'abord, pour une interface air/matériau, la susceptibilité d'ordre 3 de l'air est négligeable ( $\sim 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ) devant celle du matériau, l'intensité de GTH s'exprime alors :

$$I(3\omega) = \left( \frac{3\omega}{4\epsilon_0 c^2} \right)^2 I^3(\omega) \frac{n_\omega^3}{n_{3\omega}} \left| \chi_2^{(3)} J_{3\omega,2}(\Delta k_2; 0; \infty) \right|^2 \quad (4.35)$$

Puis, dans le cas où les deux milieux ont un même indice de réfraction, l'expression (4.34) se simplifie et on obtient :

$$I(3\omega) = \left( \frac{3\omega}{4\epsilon_0 c^2} \right)^2 I^3(\omega) \frac{n_\omega^3}{n_{3\omega}} \left| J_{3\omega,1}(\Delta k; -\infty; 0) \right|^2 \left| \chi_1^{(3)} - \chi_2^{(3)} \right|^2 \quad (4.36)$$

A titre de remarque, on peut aussi préciser qu'un signal de troisième harmonique ne peut pas être généré si le faisceau fondamental est polarisé circulairement. Par contre, si le matériau possède une structure cristalline, une GTH peut avoir lieu à l'interface. Des informations structurales (*e.g.* biréfringence) du matériau peuvent être ainsi obtenues en jouant avec la polarisation incidente.

## Mesures du signal de GTH

Afin de mesurer le signal de troisième harmonique généré par les nanostructures photoinduites dans les verres PL, un montage standard de microscopie par GTH a été réalisé. Le faisceau fondamental sonde est le même laser IR femtoseconde que celui utilisé pour l'irradiation du verre PL. L'irradiance est moins importante ( $\sim 500 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Le système de focalisation est un objectif en réflexion ( $NA = 0,52$ ). Le fondamental et la troisième harmonique sont collectés par un objectif identique.

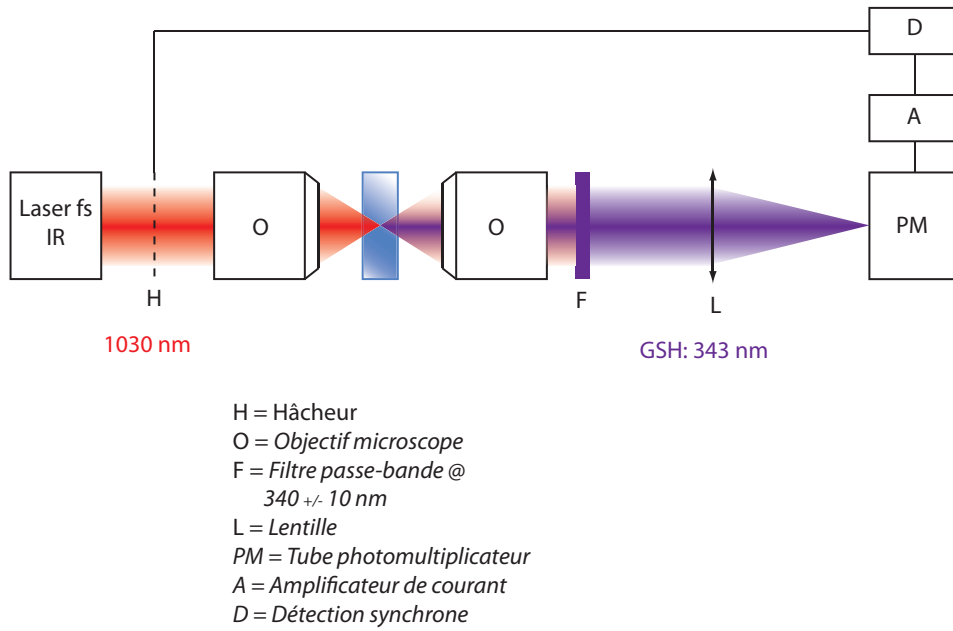
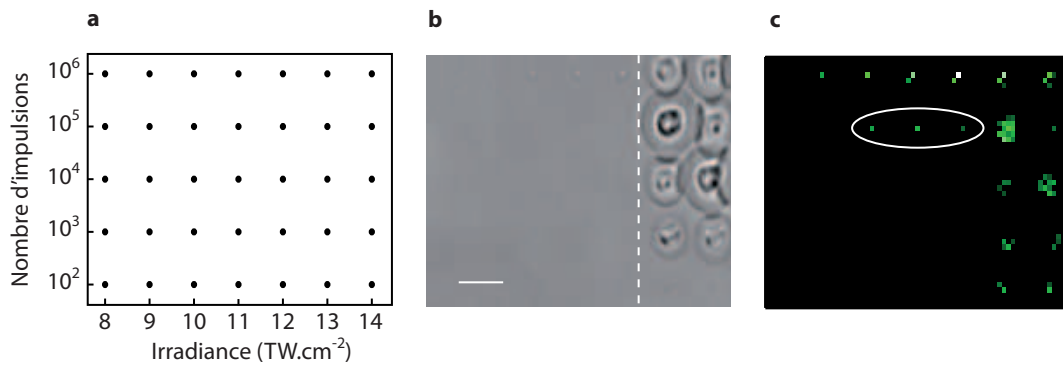


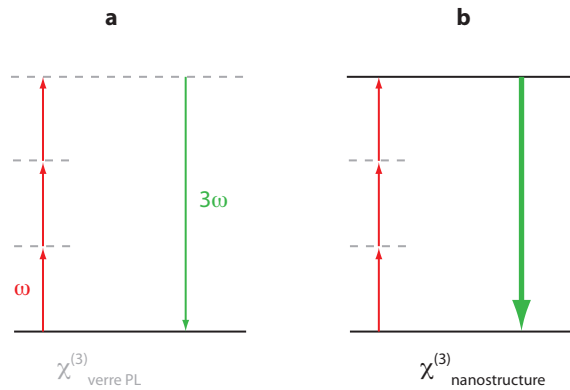
FIGURE 4.19 – Montage expérimental de microscopie par GTH.

Le faisceau de troisième harmonique est filtré et détecté par un tube photomultiplicateur. Le signal est envoyé dans une détection synchrone afin d'augmenter le rapport signal à bruit. Ce système est schématisé sur la figure 4.19.

Comme indiqué sur la figure 4.20.a, le verre PL est irradié par le laser IR femto-seconde dans différentes conditions en irradiance ( $I$  varie de 8 à 13  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et en nombres d'impulsions ( $N$  varie de  $10^2$  à  $10^6$ ). La figure 4.20.b présente une image en champ clair de la zone d'intérêt. Cette image a déjà été commentée en section 2.1. On peut néanmoins rappeler la présence d'un seuil d'endommagement du verre au dessus de 12  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La figure 4.20.c est une image prise par microscopie par GTH. Comme pour la fluorescence (figure 2.2, section 2.1), on remarque qu'un fort signal est présent dans la région photosensible où l'indice de réfraction n'est semblait-il pas modifié (*i.e.* pour des irradiances  $< 12 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Le signal de troisième harmonique enregistré à l'interface air/verre PL dans les mêmes conditions est environ 2 fois supérieur à celui mesuré au niveau des nanostructures. Ceci indique que les nanostructures induisent un fort contraste de TH. La relation (4.36) nous indique, dans le cas de deux milieu d'indices de réfraction équivalents, qu'outre la dépendance en  $I^3(\omega)$ , l'intensité de TH dépend du carré de la différence de  $\chi^{(3)}$ . Comme nous l'avons vu en section 4.1, les nanostructures photoinduites donnent lieu à une bande d'absorption entre 300 et 360 nm et donc à un état énergétique réel à  $3\omega$ , comme l'illustre la figure 4.21.b. Du fait de cette résonance, la susceptibilité d'ordre 3 des nanostructures,  $\chi^{(3)}$ , est exaltée [14, 15, 105]. Le contraste avec la susceptibilité d'ordre 3 du verre PL devient élevé et amène ainsi à une forte intensité de troisième harmonique générée.



**FIGURE 4.20** – Mesure du signal GTH pour différentes conditions d’irradiations. a. Plan d’expérience, irradiance  $I$  de 8 à 13  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et nombre d’impulsions  $N$  de  $10^2$  à  $10^6$ . b. Image en champ clair. La ligne pointillée délimite le seuil d’endommagement du verre PL. c. Image prise en microscopie par GTH. La zone entourée montre un signal de TH sans modification notable de l’indice de réfraction. Echelle : barre blanche = 20  $\mu\text{m}$ .

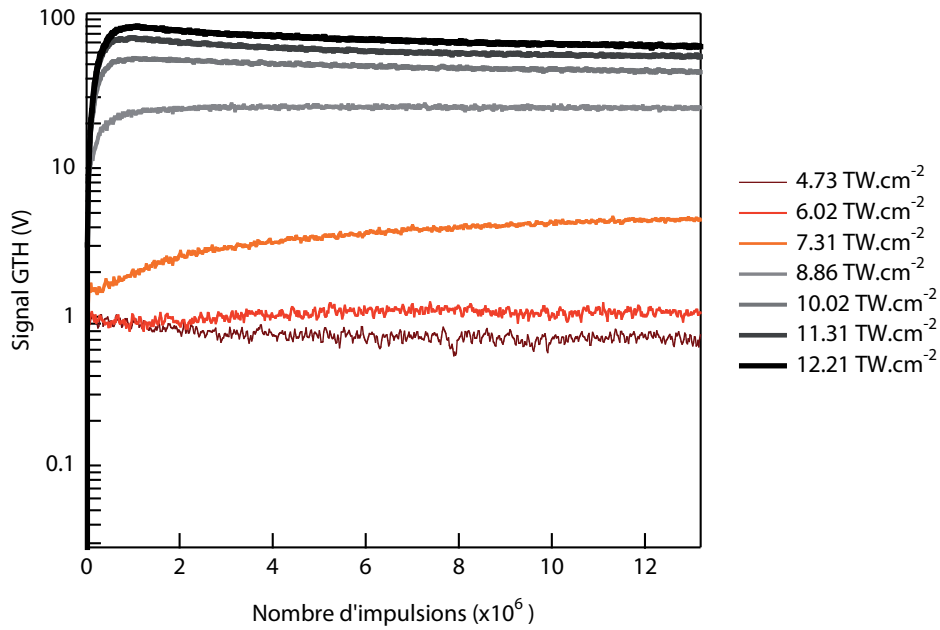


**FIGURE 4.21** – Diagramme énergétique schématisant les niveaux énergétiques du verre PL (a) et des nanostructures induites au sein du verre PL (b). Les états virtuels sont en trait pointillé, les états réels sont en trait plein.

## Etude des effets d’accumulation par GTH

Afin de compléter ces résultats et d’obtenir des informations supplémentaires sur la dynamique de formation des nanostructures, on se propose de suivre l’évolution du signal GTH au fur et à mesure de l’irradiation, impulsion par impulsion. Pour cela, le faisceau pompe IR femtoseconde est utilisé avec des irradiances allant de 4 à 12  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour irradier le verre PL et pour générer la TH. La figure 4.22 présente l’évolution du signal de TH en fonction du nombre d’impulsions.

Les résultats montrent que le seuil de GTH ( $\sim 7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est situé sous le seuil de modification de l’indice de réfraction (encadré fig. 4.20.b). Pour des irradiances supérieures à 9  $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , deux tendances sont observées : une augmentation jusqu’à  $10^6$  impulsions puis une diminution du signal GTH. La première partie de l’évolution peut s’expliquer de façon simple. En augmentant le nombre d’impulsions, le nombre d’agrégats d’argent qui forme les nanostructures est plus important. Localement, les modifications des propriétés optiques non-linéaires par rapport au reste du verre



**FIGURE 4.22** – Mesure du signal de GTH en fonction du nombre d'impulsions pour différentes irradiances (de 4 à 12 TW.cm<sup>-2</sup>).

s'accumulent et conduisent donc à une augmentation du signal de GTH. La seconde partie, lorsque le nombre d'impulsions dépasse 10<sup>6</sup>, l'accumulation des impulsions induit un chauffage local et donc une légère modification homogène de l'indice de réfraction. La relation (4.36) n'est plus valable car il faut dans ce cas tenir compte de deux milieux d'indices de réfraction différents (relation (4.34)). La différence d'indice de réfraction peut être telle que l'intensité de troisième harmonique diminue. Cette diminution peut aussi s'expliquer par le fait que le signal de GTH diffuse et est moins bien collecté. La GTH décroît alors artificiellement.

De plus, pour des irradiances de 8,86 TW.cm<sup>-2</sup>, on observe un saturation après 10<sup>6</sup> impulsions. L'irradiance n'est alors pas suffisamment importante pour induire une modification de l'indice de réfraction. Dans ce cas, après 10<sup>6</sup> impulsions, tous les ions Ag<sup>+</sup> disponibles sont consommés pour former les agrégats d'argent conduisant à un signal GTH constant. On remarque que pour des irradiances intermédiaires (7,31 TW.cm<sup>-2</sup>), le signal croît avec le nombre d'impulsions sans saturer. Dans ce cas, plus d'impulsions sont nécessaires pour consommer les Ag<sup>+</sup> disponibles. Ainsi, les agrégats sont formés mais leur concentration est faible. Pour des irradiances inférieures, le signal GTH est bruité. Le seuil de formation des agrégats d'argent ne semble pas atteint. Ces valeurs concordent bien avec les différents seuils en irradiance et le nombre d'impulsions mesurés par fluorescence dans le chapitre précédent.

Enfin, la même expérience a été réalisée avec une polarisation circulaire, en insérant une lame quart-onde avant le système de focalisation. Dans notre cas, aucun signal de GTH n'est détecté indiquant que les nanostructures photoinduites sont isotropes.

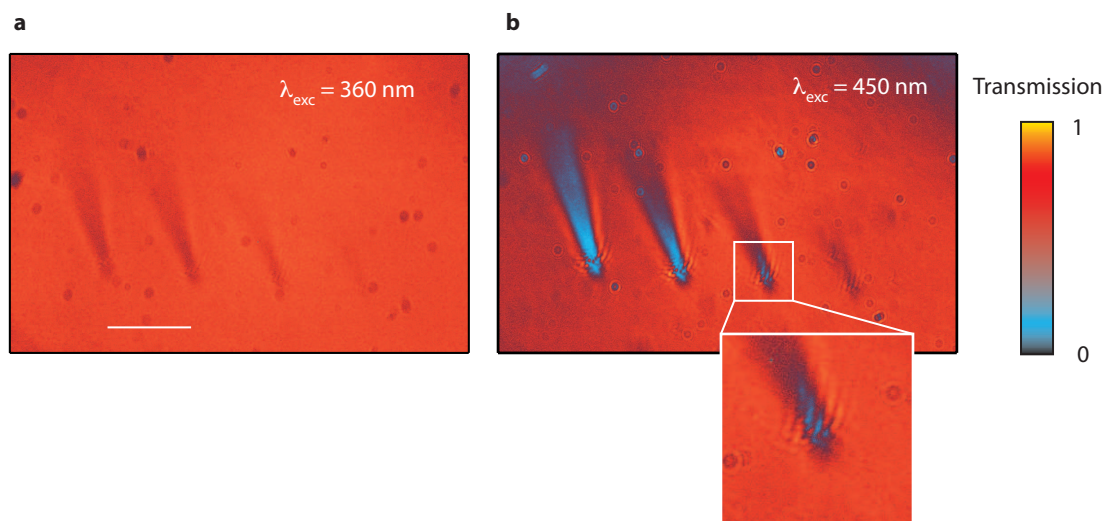


## 4.4 Absorption par résonance de plasmon de surface

Jusqu'ici, nous avons étudié des nanostructures composées d'agrégats d'argent. En faisant une analogie avec le processus de photographie argentique, on peut considérer que suite à l'irradiation laser IR femtoseconde, on a réalisé une image latente (*i.e.* sans changement visible de l'indice de réfraction). Pour obtenir une image contrastée, ces agrégats doivent être développés thermiquement [41].

### Recuit thermique : formation de nanoparticules d'argent

Ainsi, les verres PL irradiés sont soumis à un traitement thermique : 400 °C (soit 20°C au dessus de la température de transition vitreuse), pendant 20 minutes. La figure 4.23 montre deux images, prises sous microscope en transmission, d'une zone irradiée puis recuite. Quatre lignes longitudinales de 200  $\mu\text{m}$  de long et espacées de 20  $\mu\text{m}$  sont réalisés avec des irradiances croissantes de droite à gauche, en déplaçant l'échantillon longitudinalement. Un prisme est placé à la sortie de la source blanche afin de sélectionner la longueur d'onde d'éclairement. La première image (figure 4.23.a) est enregistrée avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm, la seconde (figure 4.23.b) avec 450 nm.



**FIGURE 4.23** – Images par microscopie en transmission d'un échantillon de verre irradié (lignes longitudinales de 200  $\mu\text{m}$  avec différentes irradiances) et recuit à 400 °C pendant 20 min. a. Longueur d'onde d'excitation = 360 nm. b. Longueur d'onde d'excitation = 450 nm. L'encadré de l'image b. dénote une forte modification d'indice. Echelle : barre blanche = 20  $\mu\text{m}$ .

On observe que la transmission chute considérablement au niveau des lignes inscrites dans le verre, pour une longueur d'onde de 450 nm. On notera d'ailleurs que les lignes semblent s'élargir et devenir floues. Ceci est dû, d'une part à la transparence du verre, et d'autre part à la faible distance de travail de l'objectif qui ne permet

pas d'obtenir une image nette sur toute la longueur des lignes. Les propriétés optiques des espèces créées au niveau de la zone irradiée après recuit ont donc une forte dépendance spectrale. De plus, l'encadré de l'images 4.23.b indique une forte modification structurale. Ces résultats laissent supposer la présence de particules de taille plus importante, suffisante pour induire de fortes pressions et donc des modifications d'indices au sein du verre. Notons enfin que ces zones ne présente pas de fluorescence (pour  $\lambda_{exc} = 405$  nm) notable.

## Nanoparticules d'argent : résonance de plasmon de surface

On se propose de rappeler brièvement la théorie qui permet de décrire les propriétés optiques d'un milieu contenant des nanoparticules d'argent. Le modèle de Mie décrit d'une façon générale la diffusion de la lumière à travers un milieu contenant des particules de petite taille (rayon  $R$  tel que  $R \ll \lambda$ ) [107]. A partir de ce modèle, dans l'approximation dipolaire, le coefficient d'absorption de ce milieu composite peut s'écrire [108] :

$$\alpha(\omega) = \frac{9pn_m^3\omega}{c} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + \epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (4.37)$$

$\alpha$  s'exprime en  $m^{-1}$ .  $p$  est la fraction volumique de métal dans le milieu composite défini telle que :  $p = V_{metal}/V_{total}$ .  $\epsilon_m$  est la constante diélectrique de la matrice vitreuse. L'indice de réfraction correspondant,  $n_m$ , est tel que :  $\epsilon_m = n_m^2$ .  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du métal,  $\epsilon$ . En supposant que  $\epsilon_2$  est peu dispersée, la condition de résonance s'écrit :

$$\epsilon_1(\omega_R) = -2\epsilon_m \quad (4.38)$$

Au voisinage la fréquence de résonance  $\omega_R$ , l'absorption est alors exaltée, on parle de *résonance plasmon de surface*.

Pour un système métallique confiné, on montre que :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (4.39)$$

$\omega = 2\pi c/\lambda_0$  est la fréquence angulaire.  $\omega_p$  est la fréquence angulaire plasma.  $\epsilon^{ib}$  est la contribution *interbande* (transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction du métal). La partie de droite de l'égalité (4.39) est la contribution *intra bande* (transitions électroniques ayant lieu au sein de la bande de conduction) qui peut être décrite par le modèle de Drude. Le terme  $\Gamma$  prend en compte les différentes formes de collisions électroniques, notamment celles, spécifiques aux nanoparticules, induites par des effets de surfaces<sup>10</sup>. On a :

$$\Gamma(\omega) = \gamma_0(\omega) + g_s(\omega)V_f/R \quad (4.40)$$

$\gamma_0$  est le terme de collision intrinsèque (électron-électron et électron-phonon) similaire à celui du métal massif.  $g_s$  est un terme correctif,  $V_f$  est la vitesse de Fermi

10. Un calcul détaillé ainsi que de nombreuses références pourront être trouvées par exemple dans la partie introductive de la référence [109].

des électrons et  $R$  est le rayon moyen des nanoparticules. Dans le domaine visible ( $\omega \gg \Gamma$ ), on obtient :

$$\begin{cases} \epsilon_1 \approx \epsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2 \approx \epsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\Gamma(\omega) \end{cases} \quad (4.41)$$

On peut alors estimer la position de la résonance en utilisant la relation (4.38) :

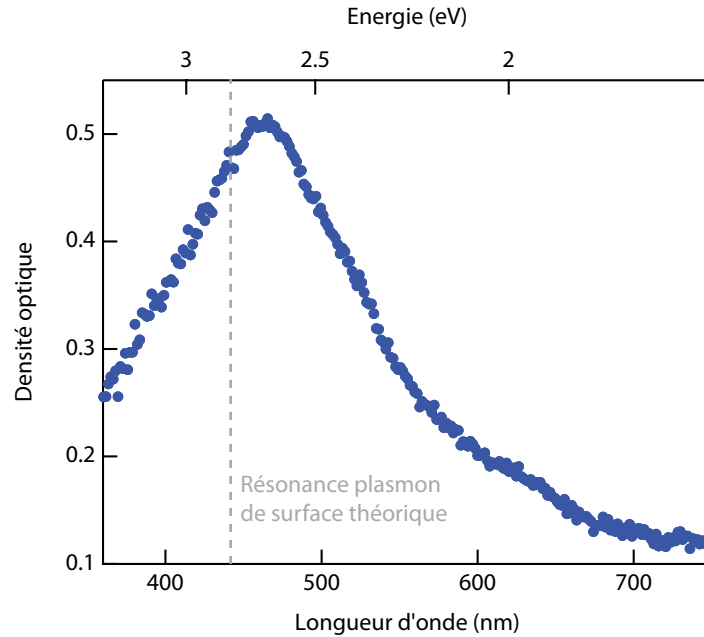
$$\omega_R \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\omega_R) + 2\epsilon_m}} \quad (4.42)$$

D'après le tableau 1.3, la valeur de  $\epsilon_m$  pour le verre PL est de 3,2. Pour l'argent,  $\hbar\omega_p = 8,98$  eV et  $\epsilon_1^{ib}(0) = 3,7$  (valeur mesurée dans le cas de films d'argent pour une fréquence nulle [109]). Dans ce cas, la résonance a lieu autour de 2,8 eV (440 nm).

Enfin, remarquons que dans le cas de l'argent, le seuil de transition interbande (autour de 4 eV) est éloigné de la résonance plasmon de surface. La dispersion de  $\epsilon_1^{ib}$ ,  $\epsilon_2^{ib}$  et  $\Gamma$  peut ainsi être négligée. En substituant (4.41) dans (4.37), on montre alors que l'absorption, au voisinage de  $\omega_R$ , a une forme quasi-lorentzienne de largeur  $\Gamma'$  :

$$\alpha(\omega) \approx \frac{9pn_m^3\omega}{c\omega_p^2} \frac{\omega^2\omega_R^4\Gamma'}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2 + \left(\frac{\Gamma'\omega_R^2}{\omega}\right)^2} \quad (4.43)$$

avec  $\Gamma' = \Gamma + \epsilon_2^{ib}(\omega_R)\omega^3/\omega_p^2$ . D'après la relation (4.40), la largeur de la bande plasmon a tendance à augmenter lorsque le rayon des nanoparticules diminue.



**FIGURE 4.24** – Densité optique en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractéristique d'une résonance de plasmon de surface de nanoparticules d'argent. La ligne pointillée représente la position théorique de la résonance dans le cas du verre PL.

Le spectre d'absorption est mesuré sur l'échantillon recuit au niveau de la zone irradiée. La densité optique  $y$  est présentée en figure 4.24. Le comportement est typique de la présence de nanoparticules d'argent. On observe effectivement une résonance autour de 2,7 eV (460 nm). Celle-ci est décalée vers le rouge par rapport à la résonance théorique (2,8 eV, représentée par la ligne pointillée).

Notons que le modèle utilisé ici considère un milieu contenant des particules réparties de façon homogène et ne tient pas compte de la distribution tubulaire des espèces argent. Or, il faut avoir à l'esprit que l'intensité, la position de la résonance et la largeur de bande dépendent de nombreux facteurs. Par exemple, la distribution de taille des nanoparticules et les effets quantiques liés à la taille influencent sur la largeur de bande. De même, la position de la bande dépend fortement de la forme des nanoparticules et des propriétés optiques du milieu environnant (porosité par exemple)[78]. Dans notre cas, il paraît osé de conclure quand à la distribution ou la taille des nanoparticules.

Finalement, un recuit thermique sur un verre PL irradié permet de faire croître des nanoparticules d'argent, au niveau de la zone irradiée. On peut supposer que lors du recuit, qui est relativement long, les agrégats d'argent (ayant une mobilité faible) peuvent migrer et s'agglomérer pour former des nanoparticules d'argent. Des investigations sur le procédé optimal de recuit sont nécessaires afin de mieux maîtriser la formation des nanoparticules d'argent au sein du verre.

## 4.5 Bilan du chapitre 4

On a vu dans ce chapitre que les agrégats d'argent photoinduits  $\text{Ag}_m^{x+}$  avec  $m < 10$  émettent une forte fluorescence lorsqu'ils sont excités dans l'UV. Les propriétés spectroscopiques ainsi que la durée de vie de fluorescence en fonction des conditions d'irradiation nous indiquent que plusieurs espèces peuvent exister. Suivant leur états (caractérisés par le ratio  $m/x$ ), les bandes d'absorption et d'émission sont décalées. Un rapport  $m/x$  élevé tend à décaler l'absorption vers 360 nm et l'émission vers 480 nm alors qu'un rapport faible induit une absorption vers 300 nm et une émission vers 650 nm. De plus, les agrégats exhibent de fortes non-linéarités en générant de la seconde et de la troisième harmonique. La susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 des nanostructures a pu être estimée. La GTH nous a apporté des informations supplémentaires quand à la dynamique de formation des agrégats. Enfin, lorsqu'ils sont développés thermiquement, les agrégats d'argent donnent naissance à des nanoparticules d'argent aux propriétés caractéristiques.

Finalement, la nanostructuration par laser femtoseconde permet de fonctionnaliser localement le verre ouvrant la voie à de nombreuses applications, notamment le stockage optique de données en 3D, qui sera discuté au chapitre suivant.



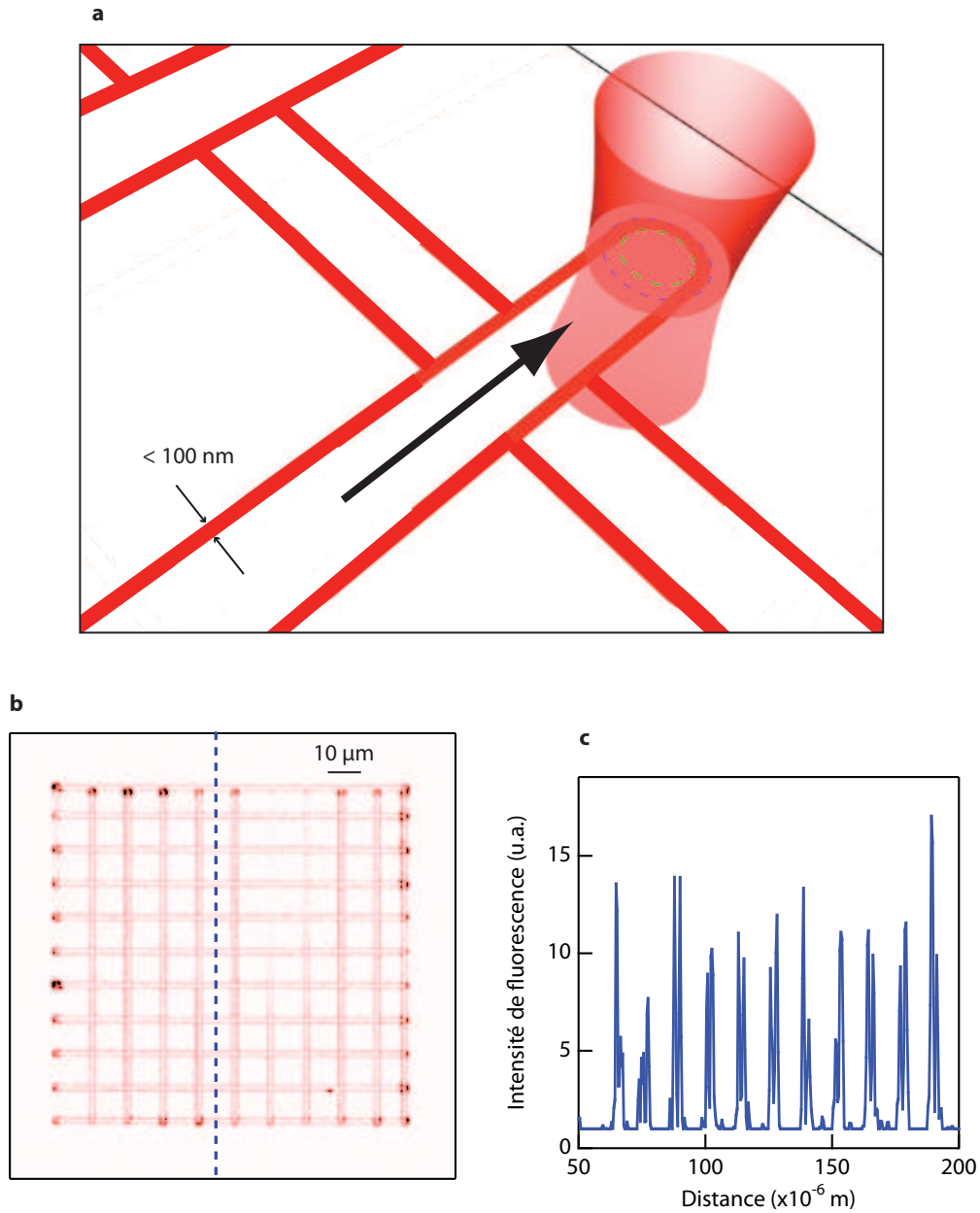
# Chapitre 5

## Nanostructuration 3D : application au stockage de données optique

Les chapitres précédents ont montré qu'il était possible d'inscrire au sein du verre PL, en 3D, des nanostructures. Ces nanostructures peuvent être composées d'agrégats d'argent, on a dans ce cas une image "latente" (*i.e.* sans modification notable de l'indice de réfraction) ou bien, moyennant un traitement thermique, de nanoparticules d'argent, amenant à une image "contrastée". Ces nanostructures exhibent de nombreuses propriétés optiques (fluorescence, GSH, GTH ou résonance de plasmon de surface) qui laissent présager de nombreuses applications. On se propose dans ce chapitre de discuter plus particulièrement du stockage optique de données en 3D utilisant la troisième harmonique générée par les nanostructures composées d'agrégats d'argent.

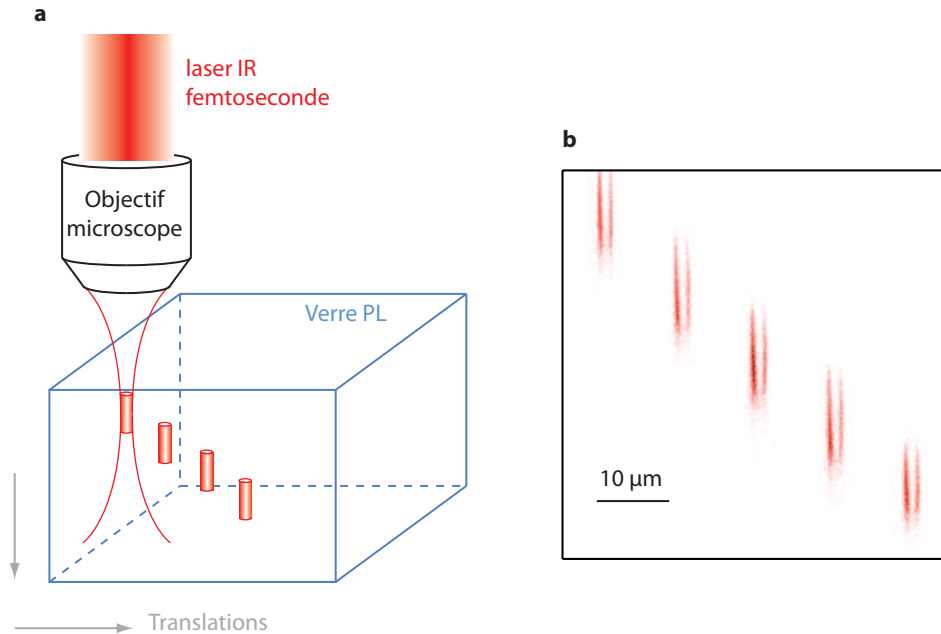
### 5.1 Nanostructuration 3D

On a vu que, lors de l'irradiation laser, les agrégats d'argent sont formés sur la périphérie de la zone d'interaction et effacés en son centre, laissant une nanostructure, composée d'agrégats d'argent, de forme annulaire, de largeur  $< 100$  nm. Comme l'illustre la figure 5.1.a, le laser agit comme un pinceau qui permet d'écrire des nanostructures sur la périphérie de la zone d'interaction et d'en effacer le centre. La figure 5.1.b présente une image par microscopie de fluorescence, avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, d'un réseau de nanostructures, formées d'agrégats d'argent, réalisé dans un verre PL en déplaçant transversalement l'échantillon. Le profil correspondant est représenté en figure 5.1.c.



**FIGURE 5.1** – a. Schéma de principe de la nanostructuration. Le laser permet d’inscrire des nanostructures en périphérie de la zone d’interaction et de les effacer au centre. Comme pour la figure 3.11, les cercles pointillés bleu et vert représentent respectivement les seuils de photoexcitation et de photodissociation. b. Image par microscopie de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ ) d’un réseau de nanostructures composées d’agrégats d’argent fluorescents. c. Profil correspondant à la ligne bleue pointillée.

Ce type d'organisation est *a priori* bi-dimensionnel. Comme l'indique la figure 5.2.a, il suffit de déplacer l'échantillon longitudinalement pour réaliser des nanostructures en profondeur dans le verre. La figure 5.2.b montre l'image par microscopie de fluorescence d'une coupe transversale de ces nanostructures. Il faut bien



**FIGURE 5.2** – Exemple de nanostructures réalisées longitudinalement. a. Schema de principe. b. Image transversale prise par microscopie de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ ).

avoir à l'esprit que, bien que les nanostructures soient imagées par microscopie de fluorescence (qui est la méthode de visualisation la plus simple), elles possèdent, comme on a pu le voir, de nombreuses autres propriétés. Ainsi, lorsque l'on se place dans le cas d'une image latente (*i.e.* agrégats d'argent), il devient possible d'inscrire localement et en 3D des propriétés optiques linéaire et non-linéaire, sans endommager le verre. Cette caractéristique peut être utilisée pour le stockage optique de données. De plus, lorsque l'on considère une image contrastée (*i.e.* nanoparticules d'argent), la plasmonique 3D devient envisageable.

## 5.2 Le stockage optique 3D

On entend par stockage optique de données, l'enregistrement et la lecture d'informations par des méthodes optiques. L'exemple le plus commun est le disque compact (ou CD pour *Compact Disc* en anglais). Cependant, par définition, le disque est limitée à deux dimensions (2D). La nécessité d'augmenter constamment les capacités de stockage requiert l'utilisation de systèmes de stockage optique tridimensionnels.

Une des méthodes de stockage optique de données en 3D est basée sur l'holographie volumique. Le mécanisme physique est le photochromisme, qui est défini comme une transformation réversible d'une espèce chimique entre deux états qui



ont des spectres d'absorption ou/et des indices de réfraction différents. Cela permet d'enregistrer et de lire des données holographiques multiplexées, codées suivant la longueur d'onde [110], l'angle [111], la position [112] ou la phase.

D'autre part, les mémoires "bit par bit" (*i.e.* non holographique) enregistrées, à l'échelle nanométrique, par des techniques d'excitation multiphotoniques sont aussi prometteuses car elles permettent d'atteindre des densités de stockage beaucoup plus importantes qu'avec des méthodes utilisant un seul photon [113]. Cette technique est basée sur le confinement de l'absorption multiphotonique dans de très faibles volumes, dû aux non-linéarités du processus. Cette caractéristique permet d'activer des réactions photo-chimiques ou -physiques (changement d'indice de réfraction, fluorescence, ...) de façon locale avec une haute résolution spatiale et en 3D. Par conséquent, les données enregistrées dans des couches voisines se superposent moins. De plus, l'excitation multiphotonique utilise généralement des lasers IR, ce qui limite grandement les phénomènes de diffusions et permet l'écriture des informations en profondeur dans le matériau. L'enregistrement de données en 3D par absorption à deux photons dans des milieux photo-polimérisable [114], photo-blanchissables [115] ou encore "photo-endommageables" (*i.e.* création de trou dans un matériau transparent, type verre) [116, 117] a été démontré. Des capacités de près de 1 Tbits.cm<sup>-3</sup> peuvent alors être atteintes. Cependant, ces différents procédés peuvent être limités. Tout d'abord, la modulation de l'indice de réfraction associée à la forte densité de bits limite réellement le volume de stockage en raison de la diffusion de la lumière. De plus, la fluorescence peut limiter les transferts de données et la durée de vie du support.

On a vu dans le chapitre précédent, qu'il est possible d'inscrire dans le verre PL des structures, formées d'agrégats d'argent, à l'échelle nanométrique, qui ne présentent pas de modifications de l'indice de réfraction. Ces nanostructures exhibent par contre de fortes non-linéarités, comme la génération de troisième harmonique. Comme l'avaient anticipé Squier *et al.* [116], le signal de TH peut être lu. Ainsi, le contraste de lecture n'est plus basé sur une modification de l'absorption ou de l'indice de réfraction mais sur un changement de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$ .

## Écriture et lecture des informations

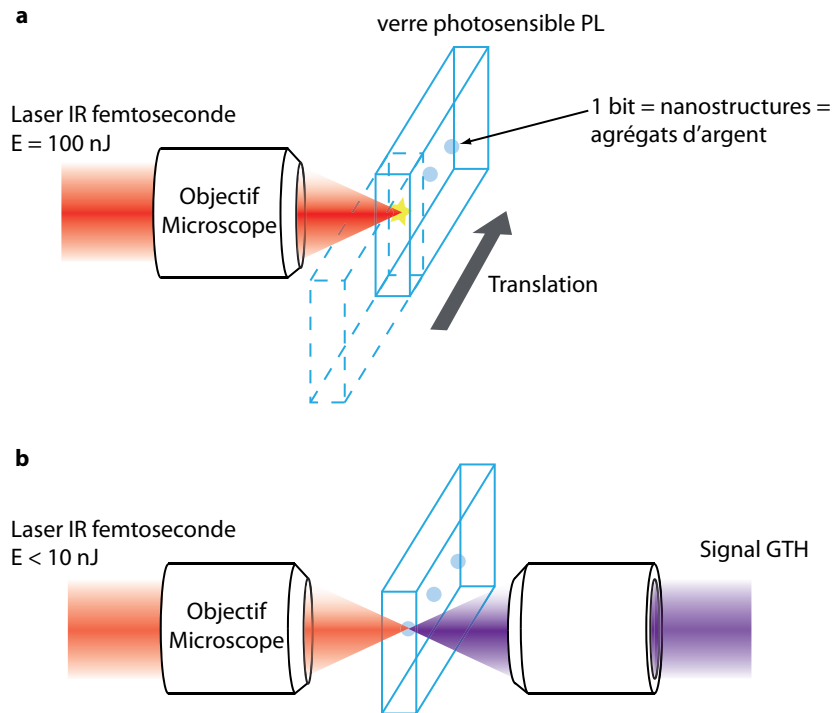
On se propose d'utiliser le verre PL comme support pour le stockage optique. Les bits sont des nanostructures photo-induites par laser femtoseconde. Une énergie par impulsion relativement importante ( $\sim 100$  nJ) et une forte focalisation ( $NA = 0,5$ ) sont utilisées pour induire les bits (figure 5.3.a) localement<sup>1</sup>. L'échantillon de verre est ensuite translaté dans les directions  $xyz$  afin d'inscrire des bits en 3D.

Pour le procédé de lecture (figure 5.3.b), le même laser, et le même système de focalisation peuvent être utilisés. L'énergie par impulsion du laser sonde de lecture est plus faible, de l'ordre de 10 nJ. La troisième harmonique et le fondamental sont ensuite collectés par un objectif équivalent. La troisième harmonique est filtrée et

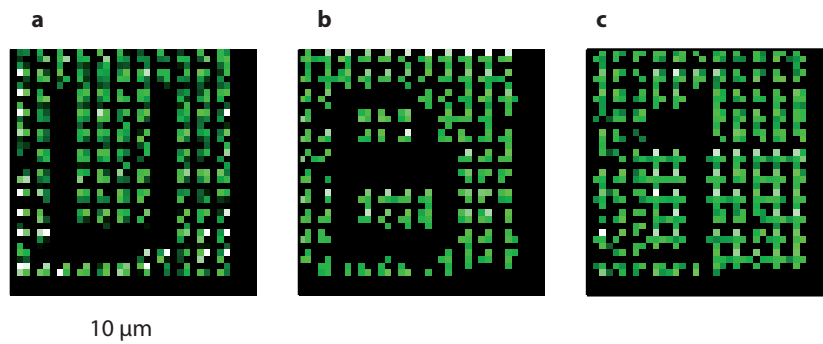
---

1. Sur le schéma 5.3.a, les bits sont représentés en grisé mais il faut garder à l'esprit que l'indice de réfraction n'est pas modifié, le matériau apparaît transparent.

détectée. Il est important de noter qu'en pratique, un laser moins onéreux peut être utilisé. En effet, avec un minimum d'énergie de 0,1 nJ, et une irradiane de  $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$  (correspondant à une puissance moyenne de 10 mW avec un taux de répétition de 100 MHz), plus d'un photon de troisième harmonique peut être détecté par impulsions incidentes [118].



**FIGURE 5.3** – Procédés d'écriture et de lecture de l'information. a. Écriture de bits par laser IR femtoseconde énergétique ( $\sim 100 \text{ nJ/impulsion}$ ) focalisé. b. Lecture des bits par génération de troisième harmonique, excitée par le même laser moins énergétique ( $< 10 \text{ nJ/impulsion}$ ).



**FIGURE 5.4** – Lecture par imagerie GTH de trois couches contenant  $12 \times 12$  bits enregistrées au sein du verre PL (espacement des bits  $3 \mu\text{m}$ , espacement des couches :  $10 \mu\text{m}$ ). Paramètre du laser d'écriture :  $I_{\text{écriture}} = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$  et  $N = 10^6$ . Paramètre du laser de lecture :  $I_{\text{lecture}} = 750 \text{ GW.cm}^{-2}$ .

Afin de démontrer ce principe, une série de bits est inscrite en 3D au sein du verre PL, puis lue par imagerie GTH. Pour atteindre une forte densité dans le volume du verre, les changements d'indice de réfraction doivent être les plus faibles possible, pour minimiser les effets de diffusion du faisceau de lecture, alors que les modifications de  $\chi^{(3)}$  doivent être les plus fortes possible. On se place donc sous le seuil d'endommagement du verre. Comme le suggère l'étude du signal de GTH en fonction des paramètres (section 4.3), une irradiance d'écriture  $I_{écriture} = 9 \text{ TW.cm}^{-2}$  et  $10^6$  impulsions semble optimale. Trois couches de données, espacées de  $10 \mu\text{m}$  sont ainsi enregistrées  $200 \mu\text{m}$  sous la surface du verre. Chaque couche contient  $12 \times 12$  bits. Les lettres "U", "B" et le chiffre "1" (pour Université Bordeaux 1) sont inscrits dans la première, seconde et troisième couche respectivement. Puis, le même laser avec une irradiance sonde plus faible,  $I_{lecture} = 750 \text{ GW.cm}^{-2}$  et le même système de focalisation sont utilisés pour exciter la troisième harmonique.

En balayant l'échantillon dans les directions  $xyz$ , les 3 images sont reconstruites et présentées en figure 5.4.a, 5.4.b et 5.4.c. Les images présentent effectivement un fort contraste et pas de chevauchements entre les couches. Les principaux avantages de cette technique par rapport aux autres techniques de stockage optique 3D, sont l'absence de photo-blanchiment, l'absence de changement d'indice de réfraction et donc de diffusion. De plus, le signal GTH est cohérent et donne lieu à un faisceau plus intense, moins divergent (fort rapport signal à bruit). La réponse GTH étant quasi instantanée (car due aux électrons), la vitesse de lecture n'est limitée que par la durée d'impulsion.

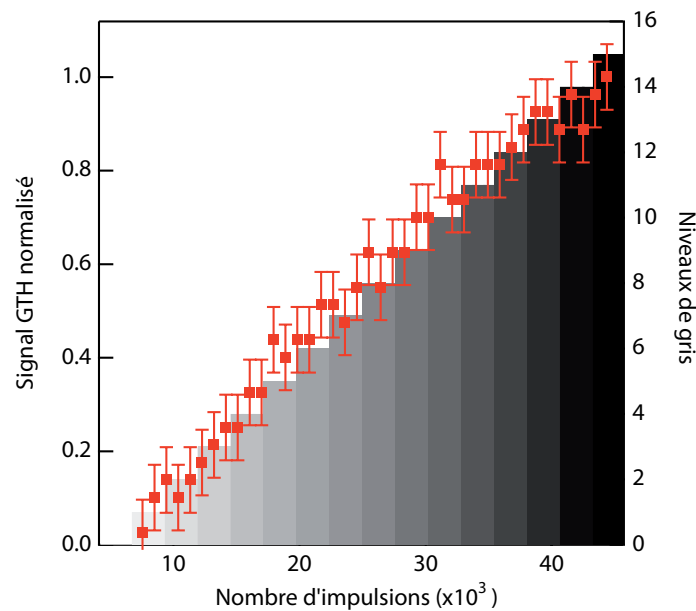
## Codage sur des niveaux de gris

De plus, on a vu que le signal de GTH variait suivant le nombre d'impulsions (section 4.3, figure 4.22). Comme l'illustre la figure 5.5, il existe une zone entre  $10^4$  et  $10^5$  impulsions pour laquelle le signal GTH évolue quasi-linéairement. Cette propriété peut être utilisée pour coder l'information en niveaux de gris. L'utilisation d'un modulateur acousto-optique permet de contrôler le nombre d'impulsions. La figure 5.5 montre, qu'en tenant compte de l'erreur de lecture, un codage sur 16 niveaux de gris (*i.e.* 4 bits) devient possible.

## Performances du système

### Capacité

Dans nos conditions expérimentales,  $1 \text{ Gbits.cm}^{-3}$  de données peut être stocké. De meilleures performances peuvent être atteintes avec des objectifs d'ouverture numérique plus importante ( $NA = 1,4$ ) même si, dans ce cas, la distance de travail limite le nombre de couches. D'après Xie *et al.*, la résolution radiale et axiale de la GTH peut aller jusqu'à  $250 \text{ nm}$  et  $400 \text{ nm}$  respectivement [119]. Ainsi, une capacité de stockage de l'ordre du  $\text{Tbits.cm}^{-3}$  est possible dans le verre PL, valeur qui peut être augmentée en tenant compte du codage en niveau de gris.



**FIGURE 5.5** – Evolution du signal de lecture GTH en fonction du nombre d'impulsions. L'information peut être codée en 16 niveaux de gris (4 bits).

### Stabilité

Pour être de bons candidats pour le stockage optique de donnée en 3D, le support utilisé doit obéir à de nombreuses normes pour le stockage et la lecture, notamment en ce qui concerne la résistance à la température et à la lecture récurrente.

Le verre photo-inscrit est donc soumis à différents traitements thermiques sous le seuil de transition vitreuse (*i.e.*  $< 375$  °C) : 100 °C, 200 °C, 300 °C et 350 °C. Le signal n'est pas modifié pour ces températures, permettant d'affirmer une bonne stabilité dans les conditions standards (jusqu'à 85 °C).

De plus, le signal de GTH n'évolue pas lors d'une exposition prolongée de plusieurs heures (correspondant dans nos conditions à  $10^{10}$  lectures) conférant une bonne stabilité en lecture récurrente.

### Effacement et réinscription

L'effacement et la réinscription d'informations sont aussi des points clés pour une technique de stockage de données. Bien que non démontrée directement, on a vu dans le chapitre 3, que la formation des nanostructures d'argent était basée sur un phénomène de photodissociation des agrégats d'argent. Lors de plusieurs irradiations, on a pu observer que les agrégats d'argent pouvaient être photodissociés puis reformés (figure 3.11). Ainsi, les notions d'effacement et de réinscription sont inhérentes au mécanisme de formation et ne demandent qu'à être exploitées pour une utilisation pratique pour le stockage optique de données en 3D.

### 5.3 Bilan du chapitre 5

A travers ce court chapitre, nous avons démontré, en inscrivant différents motifs dans le verre PL, la faisabilité de la nanostructuration en 3D. Précisons que les nanostructures induites dans le verre possèdent de nombreuses propriétés optiques et permettent ainsi de "nanofonctionnaliser" le verre PL. En particulier, les propriétés non-linéaires du troisième ordre ont été exploitées pour réaliser du stockage de données optique en 3D dans le verre PL<sup>2</sup>. Cette technique permet d'envisager des capacités de stockage de plusieurs Tbit.cm<sup>-3</sup>.

---

2. Un papier a été publié dans la revue Optics Letters à la suite de ces résultats [120]

# Conclusions et perspectives

Dans la cadre de ces travaux de thèse, l'objectif premier était d'ouvrir la voie à la nanstructuration de matériaux en combinant les techniques de structuration par laser femtoseconde – qui, via une interaction non-linéaire, permet de confiner l'interaction au sein du matériau et de réaliser des structures à l'échelle micrométrique – aux supports photosensibles comme les verres photo-luminescents, dans lesquels il est possible, à la manière des films argentiques photographiques, d'inscrire des images latentes (composées d'agrégats d'argent qui n'affectent pas l'indice de réfraction) ou contrastées (composées de nanoparticules).

Nous avons montré que l'interaction d'un laser femtoseconde IR focalisé dans un verre PL a tendance à confiner ces images sur des échelles nanométriques. Résumons alors le processus amenant à ces nanostructures. Le mécanisme photosensible est initié par une absorption non-linéaire à 4 photons. Le coefficient d'absorption a été mesuré. Les électrons sont ainsi éjectés dans la bande de conduction du verre et piégés par des ions argent  $\text{Ag}^+$  formant des atomes neutres  $\text{Ag}^0$ , le temps de recombinaison a pu être estimé. Puis, l'augmentation de la température, associée au taux de répétition élevé du laser, active la diffusion des  $\text{Ag}^0$ . Des agrégats d'argent  $\text{Ag}_m^{x+}$  vont ainsi être formés par interaction entre  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^0$ . Simultanément, un phénomène de photodissociation a lieu au centre du faisceau laser laissant un anneau d'une épaisseur inférieure à 100 nm dans lequel les agrégats d'argent subsistent. Le laser agit comme un pinceau qui permet d'écrire en 3D des nanostructures sur sa périphérie et de les effacer en son centre. *In fine*, une image latente nanométrique est obtenue. Les modèles utilisés pour décrire le mécanisme de formation des nanostructures sont en bon accord avec les données expérimentales. Ils sont bien entendu critiquables, de par leur simplicité notamment, mais ils ont le mérite de fournir une image de l'interaction – extrêmement complexe – entre un laser ultracourt et un verre photoluminescent.

Les nanostructures d'argent possèdent d'étonnantes propriétés optiques. La présence des agrégats d'argent photoinduits se traduit par l'apparition de bandes d'excitation et d'émission de fluorescence. On a pu voir que suivant la taille et le type d'agrégats, ces bandes peuvent se déplacer. Les agrégats exhibent aussi des propriétés non-linéaires. De second ordre d'abord où la migration des espèces argent dans la zone d'interaction induit un champ électrique statique qui permet de générer de la seconde harmonique de façon locale. Du troisième ordre ensuite : les agrégats d'argent peuvent aussi générer de la troisième harmonique de façon exaltée. Enfin, nous avons montré qu'un recuit thermique adapté permet de nucléer des nanoparticules d'argent caractérisées par leur résonance de plasmon de surface. Ces propriétés

peuvent être "gravées" au sein du verre.

A titre d'exemple, l'exaltation de la génération de troisième harmonique sans modification de l'indice de réfraction a été exploitée pour réaliser du stockage de données optique en 3D. Le fort potentiel de cette technologie a été démontré (inscription des données en niveaux de gris, stabilité, ...) et ne demande qu'à être exploité. De façon générale, le fait d'avoir la capacité de fonctionnaliser en 3D le matériau à une échelle nanométrique laisse entrevoir de nombreuses autres applications en photonique intégrée. D'autres matériaux, comme les polymères, peuvent être utilisés afin de rester compatibles avec les technologies existantes (énergie moins importante, supports communs). D'autre part, d'un point de vue plus théorique, la nanostructuration en 3D de matériaux permet d'entrer dans le domaine de la nanophotonique (ou de la nano-optique), jusqu'ici limité à deux dimensions. Imaginer et concevoir des nanostructures en 3D et y étudier le comportement la lumière (cristaux photoniques, métamatériaux), s'intéresser à la conductivité d'énergie à travers ces structures (plasmonique), ou encore intégrer dans le matériau des nano-émetteurs excitables par le biais de ces nanostructures, sont autant de perspectives envisagées.

# Annexe A

## Montage expérimental de structuration par laser femtoseconde

La figure A.1 schématise le banc expérimental de structuration laser. Il peut se décomposer en modules qui feront chacun l'objet d'une section : La source laser (en rouge), la sélection d'impulsions (en bleu), l'irradiation (en marron), la visualisation et l'analyse (en noir), la microscopie de fluorescence par absorption à 2 photons (en violet), la mesure de transmission (en orange) et enfin l'interférométrie (en vert).

### A.1 La source laser femtoseconde

Le source laser utilisée pour ces travaux de thèse est un t-pulse 500 de la société *Amplitude Systèmes*, qui est présenté comme une alternative aux sources amplifiées. Cette source est construite autour de 2 milieux amplificateurs cristallins (Yb :KGW) pompés par des diodes fibrées. L'oscillateur fonctionne en régime impulsionnel par la méthode de blocage des modes passif. L'absorbant saturable utilisé pour générer les impulsions est un absorbant semiconducteur : le SESAM (SEmiconductor Saturable Absorber Mirror). En mode bloqué, la forte intensité induit une auto-modulation de phase (effet Kerr) et génère de nouvelles composantes spectrales. De plus, les cristaux imposent une dispersion positive des impulsions. Afin d'assurer une compression optimale des impulsions générées, un système à dispersion négative composé de miroirs GTI (Gires Tournois Interferometers) sont introduits dans la cavité. Enfin, pour obtenir des énergies par impulsions importantes, la cavité est étendue à plusieurs dizaines de mètres.



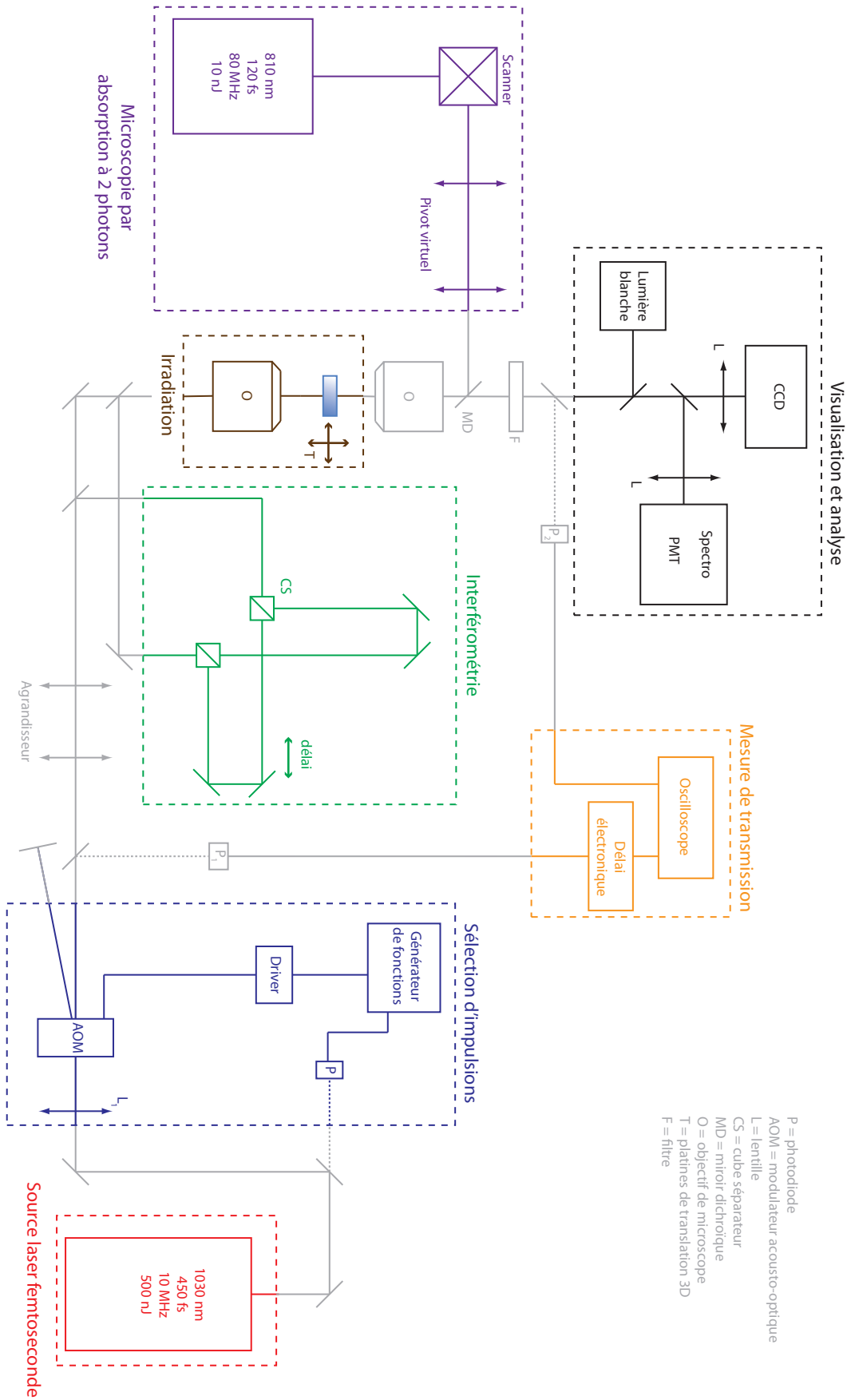


FIGURE A.1 – Schéma du banc expérimental de structuration par laser femtoseconde.

Le constructeur annonce les performances récapitulées dans le tableau A.1 [121] : Des mesures de durée d'impulsion (auto-correlation), de spectre et de taux de ré-

	Annoncé	Mesuré
$\lambda$	1030 nm	1027 nm
$\tau$	<500 fs	470 fs
$1/T$	10 MHz	9,44 MHz
$P$	> 5 W	5,5 W
$E$	500 nJ	582 nJ

TABLE A.1 – Performance du t-pulse 500 annoncées et mesurées.

pétition, montrent que la source émet des impulsions de 470 fs, à 1027 nm à 9,44 MHz. La puissance laser mesurée en sortie est de 5,5 W, ce qui donne lieu à des énergies par impulsions maximum de 582 nJ. Ces données sont aussi reportées dans le tableau A.1.

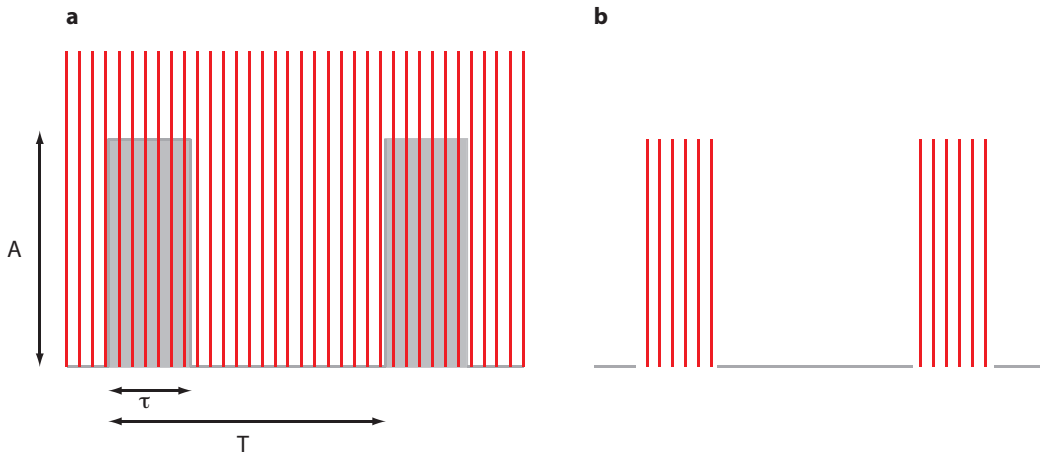
## A.2 Sélection d'impulsions

Initialement, les caractéristiques en sortie du laser sont fixes. Afin de pouvoir modifier le taux de répétition, le nombre et l'énergie des impulsions, un modulateur acousto-optique (AOM pour *acousto-optic modulator*) a été utilisé. L'AOM est un dispositif permettant de dévier la direction d'un faisceau incident en envoyant une onde acoustique dans un matériau. Cette onde est créée par effet piezo-électrique : une tension oscillante est envoyée dans un transducteur connecté au matériau qui induit un mouvement de matière, une onde acoustique. En traversant le matériau, l'onde va créer une modulation périodique de l'indice de réfraction. La lumière incidente voit alors un réseau de diffraction (appelé réseau de Bragg) et est donc diffractée<sup>1</sup>. Dans les conditions de Bragg, seul l'ordre 1 est diffracté. La modulation de la tension envoyée permet alors de contrôler la diffraction, et l'AOM agit comme une porte optique.

Comme l'illustre la figure A.2, en réglant l'amplitude  $A$ , la durée  $\tau$  et la période  $T$  du signal envoyé dans l'AOM il devient possible de contrôler, de façon respective, l'énergie des impulsions, leur nombre et le taux de répétition. On comprend effectivement bien que dans le cas où une seule impulsion est sélectionnée, le fait de varier la période du signal permet de modifier le taux de répétition du laser.

D'un point de vue pratique, le modulateur choisi est en silice fondue et est traité pour 1030 nm et est refroidi par eau (modèle MQ80-A0,7-L1030.1064-Z20-WLg – AA *Opto-electronic*). Le contrôleur de puissance associé délivre un onde acoustique à 80 MHz de puissance maximum 15 W (modèle MODA80-B2-42 – AA

1. Une description de l'effet acousto-optique peut être trouvée en référence [16]



**FIGURE A.2** – a. Les caractéristiques des impulsions laser (en rouge) – énergie et taux de répétition – sont fixes. L’AOM agit comme une porte optique (gris). b. Le réglage de la tension de modulation (amplitude  $A$ , durée  $\tau$  et période  $T$ , permet de moduler l’énergie, le nombre d’impulsions et le taux de répétition respectivement.

*opto-electronic*). Le générateur de fonction est relativement standard (33250A – *Agilent*). Pour ne sélectionner qu’une seule impulsion, le temps d’interaction entre l’onde acoustique et l’onde lumineuse doit être de l’ordre de 100 ns. Connaissant la vitesse du son dans le matériau (5960 m/s dans la silice fondue), la zone d’interaction doit être au minimum de 600  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour ne pas dépasser le seuil de sécurité préconisé par le constructeur, le faisceau ne doit avoir un diamètre supérieur à 300  $\mu\text{m}$ . Nous avons donc choisi de focalisé le faisceau sur une zone de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre en utilisant une lentille (L1 sur le schéma A.1) de focale 40 cm. De plus, une polarisation verticale est nécessaire pour une diffraction efficace, une lame demi-onde est alors placée avant le modulateur. D’autre part, afin de pouvoir synchroniser la tension (*i.e.* l’ouverture de la porte) avec l’arrivée des impulsions, le signal provenant d’une photodiode (P), placée avant l’AOM, est utilisé comme signal de déclenchement du générateur de fonction. Un compteur lui est associé afin de déterminer le nombre d’impulsions sélectionné.

### A.3 Irradiation

Le faisceau laser est ensuite focalisé dans le matériau par l’intermédiaire d’un objectif de microscope. Les énergies délivrées par le laser nous autorisent à diminuer l’ouverture numérique pour atteindre les seuils de démarrage des processus photosensibles. De plus, afin de pouvoir travailler au sein du matériau, une distance de travail élevée est requise. Notre choix s’est orienté vers un objectif de microscope à miroirs (Reflective microscope objective, Model 50102-02 – *Newport* [122]). Cet objectif possède un grossissement  $36\times$ , une distance de travail de 10,4 mm, une ouverture numérique  $NA = 0,52$  et est corrigé à l’infini. Outre sa grande distance de travail, cet objectif a l’avantage d’être achromatique et est alors bien adapté pour focaliser les faisceaux fondamental et doublé. Par contre, la présence d’un miroir secondaire limite sa transmission. 17% d’obscurcissement sont annoncés par le

constructeur, il s'avère qu'en pratique, il ne transmet guère plus de 30%! De plus, la résolutions radiale et axiale, que l'on peut atteindre avec ce type d'objectif, sont théoriquement de 1  $\mu\text{m}$  et de 10  $\mu\text{m}$  respectivement.

D'autre part, l'échantillon de verre est déplacé dans les trois dimensions par des platines de translation à précision micrométrique (MFA - CC - *Newport* [123]). Ces platines fonctionnent avec un moteur à courant continu. Elles ont une course de 25 mm, une précision inférieure au  $\mu\text{m}$  et une répétabilité de 2  $\mu\text{m}$ . La vitesse maximale de déplacement est de 2,5 mm/s.

## A.4 Visualisation et analyse

Pour chaque type d'excitation, la réponse des espèces induites par laser est collectée par un objectif de microscope à miroir (le même modèle que celui utilisé pour l'irradiation). Puis, elle peut être visualisée au moyen d'une caméra CCD et de son objectif (Digital camera C4742-95 - *Hamamatsu*). Par exemple, pour étudier les défauts photo-induits, lorsque le seuil de dommage est dépassé, l'échantillon est éclairé par une lumière blanche (Fiber optics Ligth source EK-1 - *Euromex*). Dans ce cas, des densités optiques et des filtres permettent de visualiser l'irradiation en temps réel.

La réponse peut aussi être étudiée spectralement à l'aide d'un spectromètre (Triax 550 - *Horiba Jobin Yvon*) muni d'une fibre optique. L'intensité du signal peut quant à elle être collectée par un tube photomultiplicateur (Photo sensor module H7422-50 - *Hamamatsu*) relié à un amplificateur de courant de 50k de gain et de bande passante 100 MHz (HCA 100M 50K C - *Femto*) puis à un oscilloscope. Eventuellement, une détection synchrone haute cadence (SR844 - *Stanford research systems*) peut être ajoutée.

Suivant le type d'excitation, des jeux de filtres appropriés doivent être utilisés. Par exemple, lors de l'enregistrement d'un signal de troisième harmonique, un filtre passe bande 300 - 400 nm (UG1 - *Thorlabs*) est placé en entrée du détecteur.

## A.5 Microscopie par fluorescence par excitation à 2 photons

Afin de visualiser les espèces fluorescentes photoinduites, un microscope par fluorescence par excitation biphotonique a été réalisé. Le but de cette section n'étant pas de détailler cette méthode de microscopie, seules les données techniques seront présentées.

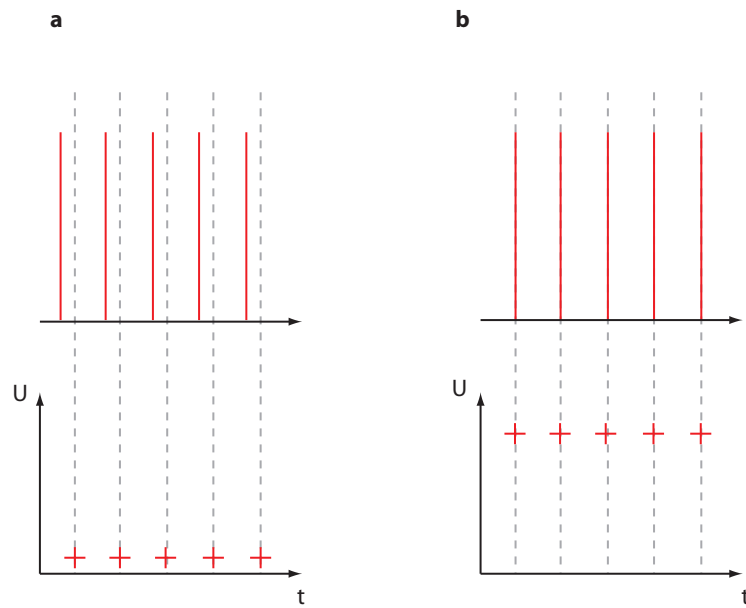
Un oscillateur laser Titane - Saphir impulsif (Mai-Taï - *Newport*) est utilisé. Cette source accordable de 750 à 850 nm, émet des impulsions de 120 fs à un taux de répétition de 82 MHz pour une puissance moyenne de 1W. Un atténuateur (composé d'une lame demi-onde et d'un polariseur) est ajouté pour ne conserver que quelques 10 mW, puissance suffisante pour exciter les espèces fluorescentes. Le laser passe ensuite dans un système de balayage composé de miroirs galvanométriques (VM 2000 serie - *GSI Lumonics*) accompagné de leurs contrôleurs (miniSAX - *GSI*

*Lumonics*). Un doublet afocale est réalisé afin d'imager les scanners au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif (on obtient un *pivot virtuel*). Un miroir dichroïque (hautement réfléchissant partir de 750 nm mais qui transmet le visible), est utilisé pour envoyer le faisceau dans l'objectif de microscope (similaire à celui utilisé pour l'irradiation (voir section A.3). La fluorescence est récoltée par le même objectif (on parle dans ce cas de montage en épi-fluorescence), filtrée au moyen d'un filtre coupe-bande (ou *notch*) à 830 nm, et envoyée dans la caméra CCD munie de son objectif. En augmentant le gain de la caméra et en réalisant des acquisitions de l'ordre de la centaine de ms, et en adaptant la vitesse de balayage du scanner, des images des espèces fluorescentes peuvent être réalisées. Ce montage n'est pas qualifié pour faire des images de précisions (en comparaison avec celui utilisé à la plateforme d'imagerie PICIN) mais permet de visualiser, de façon routinière, les espèces fluorescentes.

## A.6 Mesure de transmission

La mesure de la transmission, qui permet de connaître la quantité d'énergie déposée dans le matériau, est *a priori* aisée à réaliser. Deux photodiodes placées avant (photodiode 1 sur le schéma A.1) et après (photodiode 2 sur le schéma A.1) l'échantillon nous donne le taux de transmission du système. En effet, l'une représente le signal de référence, l'autre le signal transmis, le rapport des deux signaux équivaut au taux de transmission. Cependant, la mesure effectuée à l'oscilloscope ne permet pas d'avoir une mesure impulsions par impulsions car l'oscilloscope échantillonne sur une horloge interne qui n'est pas commensurable avec la cadence du laser. De façon aléatoire, certaines impulsions ne sont pas enregistrées.

Pour pallier ce problème, l'échantillonnage de l'oscilloscope (Waverunner LT 372 DSO – *LeCroy*) est réglé sur une horloge externe définie par la cadence du laser (via la photodiode 1), schématisée en gris sur la figure A.3. L'oscilloscope mesure donc un signal dès qu'il reçoit une impulsion laser. Le signal transmis de la photodiode 2 (en rouge) est envoyé dans l'oscilloscope. Pour qu'il soit observé, il doit arrivé exactement au moment où l'oscilloscope effectue sa mesure. Or, le signal provenant de la photodiode 2 est légèrement décalé (un délai électronique de quelques nanosecondes), et, comme l'indique la figure A.3.a, aucune tension ne peut être détectée. En décalant électroniquement (générateur de délai, longueur des câbles électriques) le signal provenant de la photodiode 2 par rapport à celui de la photodiode 1, le signal transmis est enregistré au même moment que le signal de référence. Après une calibration entre le signal transmis et le signal de référence, l'acquisition de la transmission impulsions par impulsions peut avoir lieu. Notons qu'un bruit de mesure est toujours présent et est de l'ordre de 10%. L'utilisation d'une détection synchrone diminue le rapport signal à bruit mais ne permet pas une mesure en temps réel. Le résultat de ce type de mesure est présenté en figure 2.4.



**FIGURE A.3** – L'échantillonnage de l'oscilloscope est réglé sur la cadence du laser (photodiode 1 - gris pointillé). Le signal transmis est mesuré (photodiode 2 - rouge). a. sans générateur de délai. b. avec générateur de délai. Le délai doit être ajusté pour obtenir le maximum de signal.

## A.7 Interférométrie

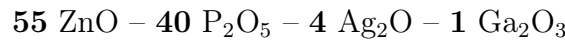
Enfin, un interféromètre peut être inséré avant le module d'irradiation. Sans entrer dans les détails, qui sont présentés en section 2.3, l'utilisation d'un interféromètre permet de décaler temporellement deux impulsions laser. En faisant varier le délai, on peut sonder la dynamique ultra-rapide des phénomènes intervenants pendant l'interaction du laser avec le verre. Généralement, des cubes séparateurs sont utilisés pour séparer et recombiner les faisceaux. Une platine de translation linéaire (IMS-LM – *Newport*) permet de faire varier le chemin optique d'un bras par rapport à l'autre. Un décalage de  $30 \mu\text{m}$  est équivalent à un délai temporel de 100 fs.



# Annexe B

## Calcul de la concentration en ions du verre PL

La composition du verre PL peut tout d'abord être rappelée.



La proportion des oxydes s'exprime en % molaire, on a donc :  $m_{\text{ZnO}} = 55$ ,  $m_{\text{P}_2\text{O}_5} = 40$ ,  $m_{\text{Ag}_2\text{O}} = 4$  et  $m_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 1$

Les équations chimiques B.1, B.2, B.3 et B.4 permettent de déduire les coefficients stœchiométriques  $\nu_{\text{Zn}^{2+}}$ ,  $\nu_{\text{P}^{5+}}$ ,  $\nu_{\text{Ag}^+}$  et  $\nu_{\text{Ga}^{3+}}$  des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ga}^{3+}$ , respectivement.



Les coefficients stœchiométrique des ions zinc, phosphate, argent et gallium sont donc :  $\nu_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ ,  $\nu_{\text{P}^{5+}} = 2$ ,  $\nu_{\text{Ag}^+} = 2$  et  $\nu_{\text{Ga}^{3+}} = 2$

Le nombre  $N_i$  d'ions  $i$  s'exprime par la relation B.5 :

$$N_i = N_A \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \nu_i \cdot m_i \quad (\text{B.5})$$

où  $N_A$  est la constante d'Avogadro,  $\rho$  et  $M$  sont la densité volumique et la masse molaire du verre PL. Le nombre de cations  $\text{O}^{2-}$  s'obtient par l'expression B.6 :

$$N_{\text{O}^{2-}} = N_{\text{Zn}^{2+}} \frac{\nu_{\text{O}^{2-}}}{\nu_{\text{Zn}^{2+}}} \cdot N_{\text{P}^{5+}} \frac{\nu_{\text{O}^{2-}}}{\nu_{\text{P}^{5+}}} \cdot N_{\text{Ag}^+} \frac{\nu_{\text{O}^{2-}}}{\nu_{\text{Ag}^+}} \cdot N_{\text{Ga}^{3+}} \frac{\nu_{\text{O}^{2-}}}{\nu_{\text{Ga}^{3+}}} \quad (\text{B.6})$$

Avec  $\rho = 3,409 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $M = 112,67 \text{ g.mol}^{-1}$ , on a :

$$N_{\text{Zn}^{2+}} = 1,00 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{P}^{5+}} = 1,46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{Ag}^+} = 1,46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{Ga}^{3+}} = 3,64 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{O}^{2-}} = 4,78 \times 10^{22} \text{ ions.cm}^{-3}$$





# Bibliographie

- [1] F. Huo, Z. Zheng, G. Zheng, L. R. Giam, H. Zhang, and C. A. Mirkin. Polymer pen lithography. *Science*, 321 :1658–1660, 2008.
- [2] A. Chimmalgi, C. P. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos. Surface nanostructuring by nano-/femtosecond laser-assisted scanning force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 97 :104319, 2005.
- [3] H. Gersen, T. J. Karle, R. J. P. Engelen, W. Bogaerts, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, T. F. Krauss, and L. Kuipers. Real-space observation of ultraslow light in photonic crystal waveguides. *Physical Review Letters*, 74 :093703, 2005.
- [4] Albert Polman. Plasmonics applied. *Science*, 322 :898 – 869, 2008.
- [5] S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos. Three-dimensionally periodic dielectric layered structure with omnidirectional photonic band gap. *Applied Physics Letters*, 77 :3490 – 3492, 2000.
- [6] M. S. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. von Freymann, S. Linden, and M. Wegener. Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 7 :543 – 546, 2008.
- [7] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412 :697 – 698, 2001.
- [8] R. R. Gattass and E. Mazur. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, 2 :219 – 225, 2008.
- [9] K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, and K. Hirao. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. *Applied Physics Letters*, 71 :3329 – 3331, 1997.
- [10] A. Zoubir, M. Richardson, L. Canioni, A. Brocas, and L. Sarger. Optical properties of infrared femtosecond laser-modified fused silica and application to waveguide fabrication. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22 :2138 – 2143, 2005.
- [11] E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.H. Her, J. P. Callan, , and E. Mazur. Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Opt. Lett.*, 21 :2023 – 2025, 1996.
- [12] M. Masuda, K. Sugioka, Y. Cheng, N. Aoki, M. Kawachi, K. Shihoyama, K. Toyoda, H. Helvajian, and K. Midorikawa. 3-d microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76 :857–860, 2003.

- [13] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7(4) :118–119, Aug 1961.
- [14] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. Wiley, 1984.
- [15] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics, 3rd edition*. Academic Press, 2008.
- [16] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, 1991.
- [17] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53 :1749 – 1761, 1996.
- [18] Thomas Brabec and Ferenc Krausz. Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.*, 72(2) :545–591, Apr 2000.
- [19] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Measurement Science and Technology*, 12 :1784 – 1794, 2001.
- [20] S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, and P. Martin. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79 :1695 – 1709, 2004.
- [21] N. Bloembergen. Laser-induced electric breakdown in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10 :375 – 386, 1974.
- [22] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, Miura, K., and K. Hirao. Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass. *Optics Express*, 15 :5674 – 5686, 2007.
- [23] M. Sakakura and M. Terazima. Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass. *Physical Review B*, 71 :024113, 2005.
- [24] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tunnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 63 :109 – 115, 1996.
- [25] X. Liu, D. Du, and G. Mourou. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 33 :1706 – 1716, 1997.
- [26] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du, and G. Mourou. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm. *Optics Communications*, 114 :106 – 110, 1995.
- [27] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in  $\text{SiO}_2$  with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Applied Physics Letters*, 64(23) :3071–3073, 1994.
- [28] An-Chun Tien, Sterling Backus, Henry Kapteyn, Margaret Murnane, and Gérard Mourou. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration. *Phys. Rev. Lett.*, 82(19) :3883–3886, May 1999.
- [29] A. E. Siegman. *Lasers*. University Science Books, 1986.

- [30] J. B. Ashcom, R. R. Gattass, C. B. Schaffer, and E. Mazur. Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica. *J. Opt. Soc. Am. B*, 23 :2317 – 2322, 2006.
- [31] K. Hirao and K. Miura. Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239 :91–95, 1998.
- [32] J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, J. S. Hayden, and D. M. Krol. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 82 :2371 – 2373, 2003.
- [33] Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao. Self-organized nano-gratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. *Physical Review Letters*, 91 :247405, 2003.
- [34] E. Bricchi, B. G. Klappauf, and P. G. Kazansky. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials. *Optics Letters*, 29 :119–121, 2004.
- [35] V.R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica. *Physical Review Letters*, 96 :057404, 2006.
- [36] C. B. Schaffer, J. F. Garcia, and E. Mazur. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76 :351 – 354, 2003.
- [37] S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, and A. I. Arai. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rates. *Optics Express*, 13 :4708 – 4716, 2005.
- [38] R.W. Gurney and N.F. Mott. The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 164 :151 – 167, 1938.
- [39] Tadaaki Tani. *The theory of the photographic process*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [40] Jacqueline Belloni, Mona Treguer, Hynd Remita, and René De Keyzer. Enhanced yield of photoinduced electrons in doped silver halide crystals. *Nature*, 402 :865–867, 1999.
- [41] S. Stookey. Photosensitive glass : A new photographic medium. *Ind. Eng. Chem.*, 41 :856 – 861, 1949.
- [42] S.D. Stookey, G.H. Beall, and J.E. Pierson. Full-color photosensitive glass. *Journal of Applied Physics*, 49 :5114 – 5123, 1978.
- [43] N.F. Borrelli, D.L. Morse, and A. Sachenik. Integral photosensitive optical device and method, 1985.
- [44] V.A. Borgman, L.B. Glebov, N.V. Nikonorov, G.T. Petrovskii, V.V. Savvin, and A.D. Tsvetkov. Photo-thermal refractive effect in silicate glasses. *Soviet Physics-Doklady*, 34 :1011 – 1013, 1989.

- [45] O.M. Efimov, L.B. Glebov, L.N. Glebova, K.C. Richardson, and V.I. Smirnov. High-efficiency bragg gratings in photothermorefractive glass. *Applied Optics*, 38 :619 – 627, 1999.
- [46] H Schneckenburger, D. F. Regulla, and E. Unsöld. Time-resolved investigations of radiophotoluminescence in metaphosphate glass dosimeters. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 26 :23 – 26, 1981.
- [47] I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. Le Flem, and M. Couzy. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the ‘ago-zno-po’ system. *J. Non-Cryst. Solids*, 244 :238 – 249, 1999.
- [48] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52 :555, 1928.
- [49] D. Caurant, D. Gourier, and M. Prassas. Electron-paramagnetic-resonance study of silver halide photochromic glasses : Darkening mechanism. *J. Appl. Phys.*, 71 :1081–1090, 1992.
- [50] D. Caurant, D. Gourier, D. Vivien, and M. Prassas. Bleaching mechanism of silver halide photochromic glasses. *J. Appl. Phys.*, 73 :1657–1668, 1993.
- [51] V. M. Syutkin, A. B. Astashkin, and A. V. Dmitryuk. Paramagnetic electron silver centers in phosphate glasses. *Fizika i Khimiya Stekla*, 18 :139 – 148, 1992.
- [52] A. V. Dmitryuk, S. E. Paramzina, A. S. Perminov, N. D. Solov’eva, and N. T. Timofeev. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 202 :173 – 177, 1996.
- [53] Frédéric Rocco. *Matériaux nanocomposites pour l’optique*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [54] L.B. Glebov, V.G. Dokuchaev, M.A. Petrov, and G.T. Petrovskii. Absorption spectra of color centers in alkali silicate glasses. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 16 :31–38, 1990.
- [55] O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov, L. B. Glebov, S. Grantham, M Richardson, and M. J. Soileau. Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, 15 :193–199, 1998.
- [56] Leo A. Siiman, Julien Lumeau, and Leonid B. Glebov. Nonlinear photosensitivity of photo-thermo-refractive glass by high intensity laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(34) :4070 – 4074, 2008.
- [57] Leonid Glebov. Kinetics modeling in photosensitive glass. *Optical Materials*, 25 :413 – 418, 2004.
- [58] Joanne Ní Chróinín, Adrian Dragomir, John G. McInerney, and David N. Nikogosyan. Accurate determination of two-photon absorption coefficients in fused silica and crystalline quartz at 264 nm. *Optics Communications*, 187(1-3) :185–191, 2001.
- [59] L. V. Keldysh. Behaviour of non-metallic crystals in strong electric fields. *Soviet Physics JETP*, 6 :763–770, 1958.

- [60] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics JETP*, 20 :1307–1314, 1965.
- [61] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n<sup>2</sup> measurements. *Opt. Lett.*, 14(17) :955–957, 1989.
- [62] S. W. Winkler, I. M. Burakov, R. Stoian, N. M. Bulgakova, A. Husakou, A. Mermillod-Blondin, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, and I. V. Hertel. Transient response of dielectric materials exposed to ultrafast laser radiation. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 84(4) :413–422, 09 2006.
- [63] John David Jackson. *Classical Electrodynamics, Third Edition*. Academic Press, 1999.
- [64] L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica. *Physical Review Letters*, 89(18) :186601, Oct 2002.
- [65] V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde. Multiphoton ionization in dielectrics : Comparison of circular and linear polarization. *Physical Review Letters*, 97 :239403, 2006.
- [66] P. Audebert, Ph. Daguzan, A. Dos Santos, J. C. Gauthier, J. P. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti. Space-time observation of an electron gas in sio<sup>2</sup>. *Physical Review Letters*, 73(14) :1990–1993, Oct 1994.
- [67] D.G. Papazoglou, I. Zergioti, and S. Tzortzakis. Plasma strings from ultraviolet laser filaments drive permanent structural modifications in fused silica. *Optics Letters*, 32 :2055–2057, 2007.
- [68] M.P. Hasselbeck, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae. Scaling of four-photon absorption in inas. *Journal of the Optical Society of America B*, 14 :1616–1624, 1997.
- [69] Hoon Shim, Mingguo Liu, Chang Hwangbo, and George I. Stegeman. Four-photon absorption in the single-crystal polymer bis(paratoluene) sulfonate. *Optics Letters*, 23 :430–432, 1998.
- [70] A. Dubietis, A. Couairon, E. Kucinskas, G. Tamosauskas, E. Gaizauskas, D. Faccio, and P. Di Trapani. Measurement and calculation of nonlinear absorption associated with femtosecond filaments in water. *Applied Physics B*, 84 :439–446, 2006.
- [71] K. S. Bindra, H.T. Bookey, A. K. Kar, and B. S. Wherrett. Nonlinear optical properties of chalcogenide glasses : Observation of multiphoton absorption. *Applied Physics Letters*, 79 :1939–1941, 2001.
- [72] Florencio E. Hernández, Kevin D. Belfield, Ion Cohanoschi, Mihaela Balu, and Katherine J. Schafer. Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. *Applied Optics*, 43(28) :5394–5398, 2004.
- [73] LEICA TCS SP2. confocal microscope. [www.leica-microsystems.com](http://www.leica-microsystems.com), consultée le 01/09/09.
- [74] Arnaud Royon. *Nonlinear femtosecond near infrared laser structuring in oxide glasses*. PhD thesis, University of Bordeaux, University of Central Florida, 2009.

- [75] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [76] Tadaaki Tani. *Photographic Sensitivity : Theory and Mechanisms*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [77] Arnim Henglein. Physicochemical properties of small metal particles in solution : "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(21) :5457–5471, 05 2002.
- [78] A. Podlipensky, V. Grebnev, G. Seifert, and H Graener. Ionization and photomodification of ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation : a luminescence study. *Journal of Luminescence*, 109 :135 – 142, 2004.
- [79] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, 1956.
- [80] L.A. Pipes and L. R. Harvill. *Applied mathematics for engineers and physicists*. McGraw-Hill International Edition, 1987.
- [81] E. Bychkov and D. L. Price. Neutron diffraction studies of  $ag_2s-as_2s_3$ . *Solid State Ionics*, 136 :1041–1048, 2000.
- [82] Marc Martin, Jean J. Videau, Lionel Canioni, Frédéric Adamietz, Laurent Sarger, and Gilles Le Flem. Planar waveguides formed by  $ag^+-na^+$  ion exchange in nonlinear optical glasses : Diffusion and optical properties. *Appl. Opt.*, 39(3) :435–440, 2000.
- [83] Matthieu Bellec, Arnaud Royon, Bruno Bousquet, Kevin Bourhis, Mona Treguer, Thierry Cardinal, Martin Richardson, and Lionel Canioni. Beat the diffraction limit in 3d direct laser writing in photosensitive glass. *Opt. Express*, 17(12) :10304–10318, 2009.
- [84] A. P. Marchetti, A. A. Muentner, R. C. Baetzold, and R. T. McCleary. Formation and spectroscopic manifestation of silver clusters on silver bromide surfaces. *Journal of Physics and Chemistry B*, 102 :5287 – 5297, 1999.
- [85] L. Konig, I. Rabin, W. Schulze, and G. Ertl. Chemiluminescence of silver clusters in rare gases. *Science*, 274 :1353, 1996.
- [86] I Rabin, Schulze, and G. Ertl. Light emission during the agglomeration of silver clusters in noble gas matrices. *Journal of Chemical Physics*, 108 :5137 – 5142, 1998.
- [87] L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, and R. M. Dickson. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters. *Science*, 291 :103 – 106, 2001.
- [88] L. A. Peyser, T. H. Lee, and R. M. Dickson. Mechanism of agn nanocluster photoproduction from silver oxide films. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 :7725 – 7728, 2002.
- [89] M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. Le Nestour, T. Cardinal, A. Maali, and B. Lounis. Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles. *Solid State Sciences*, 7 :812 – 818, 2005.
- [90] M.A. Villegas, J. M. Fernandez Navarro, S.E. Paje, and J. Llopis. Optical spectroscopy of a soda lime glass exchanged with silver. *Physical Chemistry of Glasses*, 37 :248 – 253, 1996.

- [91] E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, and R. Poloni. Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass. *Chemical Physics Letters*, 284 :429 – 434, 1998.
- [92] Yuichi Watanabe, Gaku Namikawa, Teppei Onuki, Keishi Nishio, and Toshio Tsuchiya. Photosensitivity in phosphate glass doped with  $\text{Ag}^+$  upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 78(15) :2125–2127, 2001.
- [93] C. Maurel, T. Cardinal, M. Bellec, L. Canioni, B. Bousquet, M. Treguer, J.J. Videau, J. Choi, and M. Richardson. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. *Journal of Luminescence*, In Press, Corrected Proof :–, 2009.
- [94] LEICA TCS SP2 confocal microscope + BECKER-HICKL FLIM. aquisition system. [www.becker-hickl.com/flim.htm](http://www.becker-hickl.com/flim.htm), consultée le 1/09/09.
- [95] X. Wang, A. Periasamy, B. Herman, and D. Coleman. Fluorescence lifetime imaging microscopy (flim) - instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23 :369 – 395, 1992.
- [96] U. Österberg and W. Margulis. Dye laser pumped by  $\text{Nd}:\text{YAG}$  laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Optics Letters*, 11(8) :516–518, 1986.
- [97] W Margulis, F. Laurell, and B Leschel. Imaging the nonlinear grating in frequency-doubling fibres. *Nature*, 378 :699 – 701, 1995.
- [98] R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 16(22) :1732–1734, 1991.
- [99] N. Mukherjee, R. A. Myers, and S. R. J. Brueck. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(4) :665–668, 1994.
- [100] C. M. Savage, R. W. Terhune, and P. D Maker. Optical harmonic generation in calcite. *Physical Review Letters*, 10 :404, 1962.
- [101] C. H. Lee, R. K. Chang, and N. Bloembergen. Nonlinear electroreflectance in silicon and silver. *Phys. Rev. Lett.*, 18(5) :167–170, Jan 1967.
- [102] Marc Dussauze, Evelyne Fargin, Michel Lahaye, Vincent Rodriguez, and Frédéric Adamietz. Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses. *Opt. Express*, 13(11) :4064–4069, 2005.
- [103] Timothy R. Corle and Gordon S. Kino. *Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems*. Academic Press, 1996.
- [104] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez. Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 :14560 – 14566, 2007.
- [105] R. Barille, L. Canioni, L. Sarger, and G. Rivoire. Nonlinearity measurements of thin films by third-harmonic-generation microscopy. *Physical Review E*, 66 :067602, 2002.
- [106] A. Brocas. *Microscopies non-linéaires : Analyses et Instrumentations*. PhD thesis, University of Bordeaux 1, 2005.



- [107] G. Mie. Contribution to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys.*, 25 :377 – 445, 1908.
- [108] H. C. Van De Hulst. *Light scattering by small particles*. J. Wiley & Sons, 1964.
- [109] Christophe Voisin. *Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de Paris-Sud XI, 2001.
- [110] G. A. Rakuljic, V. Leyva, and A. Yariv. Optical data storage by using orthogonal wavelength-multiplexed volume holograms. *Optics Letters*, 17 :1471 – 1473, 1992.
- [111] F. K. Mok. Angle-multiplexed storage of 5000 holograms in lithium niobate. *Optics Letters*, 18 :915 – 917, 1993.
- [112] D. Psaltis, M. Levene, A. Pu, and G. Barbastathis. Holographic storage using shift multiplexing. *Optics Letters*, 20 :782 – 784, 1995.
- [113] X. Li, C. Bullen, J. W. M. Chon, R. A. Evans, and M. Gu. Two-photon-induced three-dimensional optical data storage in cds quantum-dot doped photopolymer. *Applied Physics Letters*, 90 :161116, 2007.
- [114] J. H. Strickler and W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Optics Letters*, 16 :1780 – 1782, 1991.
- [115] D. Day and M. Gu. Effects of refractive-index mismatch on three-dimensional optical data-storage density in a two-photon bleaching polymer. *Applied Optics*, 37 :6299 – 6304, 1998.
- [116] J. Squier and M. Muller. Third-harmonic generation imaging of laser-induced breakdown in glass. *Applied Optics*, 38 :5789 – 5794, 1999.
- [117] H. Jiu, H. Tang, J. Zhou, J. Xu, Q. Zhang, H. Xing, W. Huang, and A. Xia. Sm(dbm)3phen-doped poly(methylmethacrylate) for three-dimensional multilayered optical memory. *Optics Letters*, 30 :774 – 776, 2005.
- [118] A. Brocas, L. Canioni, and L. Sarger. Efficient selection of focusing optics in non linear microscopy design through thg analysis. *Optics Express*, 12 :2317 – 2322, 2004.
- [119] J. Chen and S. Xie. Green’s function formulation of third harmonic generation microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 19 :1604, 2002.
- [120] Lionel Canioni, Matthieu Bellec, Arnaud Royon, Bruno Bousquet, and Thierry Cardinal. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass. *Opt. Lett.*, 33(4) :360–362, 2008.
- [121] Amplitude Systemes. t-pulse500. <http://www.amplitude-systemes.com>, consultée le 1/09/09.
- [122] Newport 50102-02. Reflective microscope objective. [www.newport.com](http://www.newport.com), consultée le 1/09/09.
- [123] MFA CC Newport. Platine de translation. [www.newport.com](http://www.newport.com), consultée le 1/09/09.



**Résumé** : L'objet de cette thèse est l'étude de l'interaction d'un laser femtoseconde avec un support photosensible particulier : un verre phosphate dopé à l'argent appelé verre photo-luminescent (PL). Une nouvelle approche permettant de réaliser en trois dimensions dans un verre PL des nanostructures d'argent aux dimensions bien inférieures à la limite de diffraction est tout d'abord présentée. La mesure des propriétés optiques et structurales pour différentes échelles (spatiales et temporelles) a permis de proposer un mécanisme de formation des structures photo-induites qui est basé sur un jeu subtil entre les phénomènes d'absorption non-linéaire et de thermo-diffusion. La deuxième partie de cette thèse sera orientée sur les propriétés optiques (linéaires et non-linéaires) et les applications des ces nanostructures d'argent. En particulier, l'exaltation des propriétés non-linéaires des agrégats d'argent sera exploitée pour stocker optiquement de l'information en trois dimensions.

**Mots clés** : laser femtoseconde – verre photo-luminescent – nanostructure d'argent – absorption multiphotonique – densité électronique – fluorescence – génération d'harmoniques – stockage de données optique

**Abstract** : The aim of this work is the study of the interaction between a femtosecond laser and a special photosensitive medium : a silver containing phosphate glass, also called photo-luminescent (PL) glass. A new approach allowing to write, inside the PL glass, 3D silver nanostructures with feature size down to the diffraction limit is presented. Based on optical and structural measurements at different time and spatial scales, the mechanism of the formation of these nanostructures is described. A subtle interplay between nonlinear absorption and thermo-diffusion effects is found to be the key of the mechanism. The second part of this work relies on the optical properties (linear and nonlinear) and few applications of the silver nanostructures. More particularly, the enhancement of their nonlinear properties is used for three dimensional optical data storage.

**Keywords** : femtosecond laser – photo-luminescent glass – silver nanostructure – multiphoton absorption – electronic density – fluorescence – harmonique generation – optical data storage