



HAL
open science

Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium

Kevin Bourhis

► **To cite this version:**

Kevin Bourhis. Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14365 . tel-00661392

HAL Id: tel-00661392

<https://theses.hal.science/tel-00661392v1>

Submitted on 19 Jan 2012

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4365

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Kevin BOURHIS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE



PHOTOSTRUCTURATION PAR LASER INFRAROUGE FEMTOSECONDE DE VERRES PHOTOSENSIBLES DE PHOSPHATES DE ZINC, D'ARGENT ET DE GALLIUM

Soutenue le : 25 Novembre 2011

Après avis de :

M. ADAM Jean-Luc	Directeur de Recherche – LVC – Université de Rennes 1	Rapporteur
M^{me} FERRARIS Monica	Professeur – DISMIC – Politecnico di Torino (Italie)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. DELMAS Claude	Directeur de Recherche – ICMCB	Président
M. ADAM Jean-Luc	Directeur de Recherche – LVC – Université de Rennes 1	Rapporteur
M^{me} FERRARIS Monica	Professeur – DISMIC – Politecnico di Torino (Italie)	Rapporteur
M. DE LIGNY Dominique	Maître de Conférence – LPCML – Université de Lyon	Examinateur
M^{me} PIARRISTEGUY Andrea	Maître de Conférence – ICGM – Université de Montpellier 2	Examinateur
M. CANIONI Lionel	Professeur – LOMA – Université Bordeaux 1	Examinateur
Mme. TREGUER Mona	Maître de Conférence – ICMCB	Examinateur
M. CARDINAL Thierry	Chargé de Recherche – ICMCB	Examinateur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR CNRS 9048), dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire Onde et Matière en Aquitaine (ex-Centre de Physique Moléculaire et Optique Hertzienne). Je tiens à exprimer toute ma gratitude à l'égard de Monsieur Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Je souhaite remercier Madame Monica Ferraris, Professeur au département Glasses and Inorganic Composites du Politecnico di Torino (Italie), ainsi qu'à Monsieur Jean-Luc Adam, Directeur de Recherche au Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais également adresser mes plus vifs remerciements à Madame Andrea Piarristeguy, Maître de Conférences dans l'équipe Chalcogénures et Verres de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier, ainsi qu'à Monsieur Dominique de Ligny, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon, pour leur participation active à ce jury.

Qu'il me soit permis à présent d'exprimer mes remerciements les plus sincères envers mes directeurs de thèse.

En premier lieu, je remercie Thierry Cardinal de m'avoir fait confiance et de m'avoir apporté progressivement les clés pour appréhender et mener à son terme ce travail, merci de m'avoir consacré autant de temps dans un emploi du temps (souvent) surchargé et de m'avoir permis d'élargir considérablement ma vision du sujet, notamment au travers des conférences à l'étranger en physique des lasers. Merci enfin pour ces trois années que j'ai vraiment apprécié de passer à tes côtés, ainsi que pour ton dynamisme, ta bonne humeur et tes expressions communicatives (tac ! bellissimo ! nobel prize !).

Merci à Jean-Jacques Videau d'avoir suivi de près mes recherches et, en particulier, de m'avoir éclairé sur la complexité des phosphates vitreux. Merci pour nos nombreuses discussions, qui m'ont permis d'appréhender avec une certaine aisance la description

structurale des différentes matrices vitreuses. Maintenant que le temps est venu, profite bien de la retraite.

Enfin je tiens à remercier sincèrement Mona Treguer pour sa disponibilité et ses nombreux conseils toujours éclairés qui m'ont souvent montré une autre manière d'appréhender les problèmes. Sa connaissance des propriétés des agrégats d'argent en solution et des émulsions photographiques a souvent permis de proposer des pistes à creuser lorsque les idées venaient à manquer.

Je souhaite également remercier les permanents du groupe Optique qui, au travers d'une discussion, d'une manipe ou d'un café, ont fait que travailler au quotidien a été un plaisir : Evelyne, Alain, Véronique, Benoît, Yannick, Gilles et François (non Alex tu n'es pas encore permanent).

Cette thèse ne serait rien sans l'aide, l'assistance et le concours des équipes du groupe SLAM du Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine et du groupe Spectroscopie Moléculaire à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Merci à Lionel, Arnaud (Dong !), Matthieu (M'Bellec) et Gautier (le prochain sur la liste) de m'avoir convié autour du super café espresso, pour m'avoir enseigné les rudiments de l'art des lasers et pour m'avoir ~~aimé~~ irradié les échantillons. Merci à Vincent, Michel, Marc, David et Fred et Tatiana pour les manipes Raman, les mesures d'indice et de GSH et les discussions toujours constructives pour tenter de démêler les fils d'un sujet parfois inextricable.

Un grand merci également aux différentes personnes de l'ICMCB qui ont participé à ce projet : Michel Lahaye pour les mesures en microsonde, Christine pour les manipes AFM et XPS, Lionel TG pour la profilométrie optique, Philippe pour la microscopie optique.

J'aimerais également remercier les différentes équipes extérieures auxquelles j'ai fait appel : Philippe Legros et Christel Poujol de la plateforme d'imagerie photonique BIC à Bordeaux ; Daniel Caurant et Laurent Binet du Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de Paris pour les expériences RPE ; Annie Pradel, Andrea Piarristeguy et Michel Ramonda de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier pour les mesures AFM/EFM ; Lionel Montagne, Bertrand Revel et Julien Trebosc de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à Lille pour les mesures de RMN du ^{31}P et du ^{71}Ga ; et enfin Gustav Van Tendeloo et Sara Bals de l'EMAT à Anvers pour les mesures TEM.

Un grand merci à présent à tous ceux qui ont rendu mon affreux quotidien supportable, et en premier lieu les thésards et postdocs du groupe Optique : Nicolas (Colas), Aurélien (Adrien), Grigoris et Julien (les Malaka Boys), Marie, Jessica, Hélène, Seb l'Espagnol (au fait tu reviens quand de Barcelone ?), Guillaume (le prince du ShiFuMi), Morgane, Nadou... et aussi Alex le Managueur du groupe ^_^ . Merci également aux autres thésards et postdocs de l'ICMCB et de l'ADOC : Elias, Manu (TOD), Etienne B. (Poteau-Man), Manu A. (le Marseillais), Nico L. (Chuck Norris), J : Humez (et ses vidéos pas toujours propres propres), Romain N. (Fanfan) Mélanie F. (Team Basket), Thomas D. et le groupe du bas Greg 1 (Lalet G), Greg 2 (Butters), Guillaume L. (toujours blessé), Matthieu B. (double mètre)... J'en profite pour saluer les basketteurs du CAES, et à tous ceux que j'oublie, pardon !

Un coucou spécial à mes amis sur lesquels il fait toujours bon s'appuyer dans les moments difficiles ou heureux : Fabrice (le BOC), Ben (Mr Muscle) et Bilou.

Merci à ma famille qui me supporte depuis longtemps dans tous les sens du terme et qui m'a toujours soutenu dans mes projets. Merci enfin à Cécile qui partage ma vie.

Introduction générale

<i>Introduction générale</i> _____	3
<i>Bibliographie</i> _____	5

Chapitre I

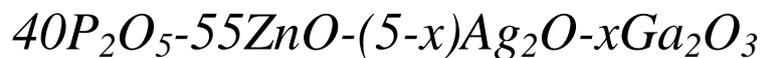
Interaction laser-verre

<i>Introduction</i> _____	9
<i>I. Généralités sur les lasers</i> _____	10
I.1. Propriétés d'une onde laser _____	11
I.1.2. Interaction laser-matériau : description des phénomènes physiques _____	13
I.1.3. Dépendance thermique de la réponse du matériau en régime impulsionnel _____	14
I.1.4. Limites de l'utilisation des lasers : seuil d'endommagement et ouverture numérique _____	16
<i>I.2. Introduction à l'optique non-linéaire : cas des matériaux non-polaires</i> _____	20
I.2.1. Réponse optique et polarisation hors résonance _____	20
I.2.2. Origine de la non-linéarité dans le milieu _____	21
I.2.3. Expression générale de la réponse optique non-linéaire _____	21
I.2.4. Développement pour la polarisation du second ordre _____	23
I.2.5. Exemples de phénomènes non-linéaires _____	25
I.2.5.a. Effet Pockels _____	25
I.2.5.b. Génération de troisième harmonique _____	25
I.2.5.c. Effet Kerr _____	26
I.2.6. Effet non-linéaire résonant : l'absorption multi-photonique _____	27
I.2.7. Exaltation de la non-linéarité près de la fréquence de résonance _____	29

I.3. Etat vitreux, photosensibilité et structuration des verres	30
I.3.1. Généralités sur les verres	30
I.3.1.a. Définition	30
I.3.1.b. Composition des verres	31
I.3.2. Structure des verres	33
I.3.3. Photosensibilité des verres et photostructuration	34
I.3.4. Photostructuration des verres par des lasers	35
I.3.4.a. Point de départ	35
I.3.4.b. Structuration intrinsèque	35
I.3.4.c. Structuration extrinsèque	38
I.5. Résultats préliminaires et motivation du choix du sujet	45
Bibliographie du chapitre I	48

Chapitre II

Structure et propriétés optiques du système vitreux



II.1. Choix du système vitreux	57
II.1.1. Cahier des charges	57
II.1.2. Choix de l'argent comme élément photosensible	57
II.1.3. Choix du verre phosphate de zinc comme réseau hôte	58
II.1.3.a. Avantages des phosphates	58
II.1.3.b. Structure générale des réseaux phosphates	59
II.1.3.c. Eléments de réponse à la corrosion des phosphates par l'eau : cas particulier de l'introduction de l'oxyde intermédiaire ZnO	60
II.1.4. Système vitreux choisi	62
III.2. Elaboration et caractérisations structurales des matériaux vitreux	66
II.2.1. Elaboration des verres	66

II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X	68
II.2.3. Analyse thermique	68
II.2.4. Mesure des masses volumiques	70
II.2.5. Analyse de la structure à courte et moyenne distance par spectroscopie de diffusion Raman	72
II-2.5.a. Description des spectres	73
II.2.5.b. Simulation des spectres	75
II.3. Propriétés optiques des verres	81
II.3.1. Spectres d'absorption	81
II.3.2. Propriétés de luminescence	83
II.3.2.a. Etat de l'art sur la luminescence de l'argent monovalent dans les oxydes	83
II.3.2.b. Luminescence : émission, excitation et durées de vie	86
II.3.3. Discussion	92
II.4. Conclusions du chapitre II	93
Bibliographie du chapitre II	94

Chapitre III

Photochimie et modifications optiques induites sous faisceau laser UV nanoseconde – Cas du verre $40P_2O_5-55ZnO-4Ag_2O-1Ga_2O_3$

III. Introduction	101
III.1. Etat de l'art	102
III.1.1. Défauts intrinsèques photo-induits dans les verres phosphates	102
III.1.2. Radiophotoluminescence et espèces extrinsèques photo-induites dans les verres	106
III.1.3. Bilan	111
III. 2. Effet d'une irradiation par rayonnement gamma	112

Table des matières

III.2.1. Absorption	112
III.2.2. Résonance paramagnétique électronique	116
III.2.3. Luminescence	120
III.2.3.a. Emission	120
III.2.3.b. Excitation	124
III.2.3.c. Mesures de durées de vie	125
III.2.3.d. Conclusions de l'étude par irradiation γ	126
III.3. Effet d'une irradiation laser UV nanoseconde	127
III.3.1. Modifications induites par quelques impulsions	128
III.3.1.a. Absorption	128
III.3.1.b. Luminescence	130
III.3.2. Influence du nombre d'impulsions	136
III.3.2.a. Absorption	136
III.3.2.b. Luminescence	137
III.3.2.c. Bilan sur les effets d'une irradiation par laser UV nanoseconde	142
III.3.3. Traitement thermique et évolution des propriétés optiques	142
III.3.3.a. Absorption	143
III.3.3.b. Luminescence	145
III.3.3.c. Conclusions sur les effets thermiques	151
III.4. Conclusions du chapitre III	153
Bibliographie du chapitre III	155

Chapitre IV

Structuration par laser infrarouge femtoseconde – Application au stockage de données

IV. Introduction	161
IV.1. Influence des paramètres expérimentaux	161
IV.1.1. Approche systématique	162

IV.1.2. Absorption non-linéaire et expérience pompe-sonde	165
IV.1.2.a. Théorie	165
IV.1.2.b. Expérience pompe sonde	167
IV.1.2.c. Résultats	168
IV.1.3. Evolution des paramètres des structures photo-induites	170
IV.1.3.a. Evolution de la fluorescence	170
IV.1.3.b. Diamètre des structures et notion de seuil de création	172
IV.2. Mesures chimiques	174
IV.2.1. Morphologie des structures	174
IV.2.1.a. Polissage	174
IV.2.1.b. Attaque acide et microscopie électronique à balayage (MEB)	175
IV.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)	178
IV.2.3. Corrélation fluorescence-morphologie	180
IV.2.4. Analyse de composition locale par microsonde de Castaing	181
IV.2.5. Microscopie électronique en transmission	182
IV.3. Propriétés optiques	182
IV.3.1. Absorption	183
IV.3.2. Luminescence	184
IV.3.2.a. Approche macroscopique	184
IV.3.2.b. Approche microscopique	186
IV.3.2.c. Mesures de durées de vie	188
IV.4. Génération de second harmonique et microscopie électrique à champ proche	191
IV.4.1. Génération de second harmonique (GSH)	192
IV.4.2. Microscopie à force électrostatique (EFM)	195
IV.5. Mécanismes de formation des structures photo-induites et nanostructuration 3D	198
IV.5.1. Proposition de mécanismes	198
IV.5.2. Nanostructuration 3D	200
IV.6. Structuration par laser IR femtoseconde: vers une application au stockage de données ?	202
IV.6.1. Introduction au stockage de données	202

IV.6.2. Potentiel de la structuration par laser IR femtoseconde	202
IV. 7. Conclusions du chapitre IV	205
Bibliographie du chapitre IV	207

Conclusion générale

Conclusion générale	211
---------------------	-----

Annexe

Techniques expérimentales

A.1. Analyse par Microsonde de Castaing	217
A.1.1. Principe	217
A.1.2. Aspect instrumental	218
A.2. Diffraction des rayons X	220
A.2.1. Principe	220
A.2.2. Aspect instrumental	221
A.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	221
A.4. Spectroscopie de diffusion Raman	222
A.4.1. Principe	222
A.4.2. Aspect instrumental	224
A.5. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	225
A.5.1. Principe	225
A.5.2. Aspect instrumental	227
A.6. Luminescence résolue en temps	230

A.6.1. Principe	230
A.6.2. Aspect instrumental	234
A.6.2.a. Mesure des spectres d'émission et d'excitation	234
A.6.2.b. Mesure des durées de vie	235
A.7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	236
A.7.1. Principe	236
A.7.2. Aspect instrumental	237
A.8. Inscription laser	239
A.8.1. Laser UV nanoseconde	239
A.8.2. Laser IR femtoseconde	239
A.9. Microscopie de fluorescence confocale	240
A.9.1. Principe	240
A.9.2. Aspect instrumental	241
A.10. Microscopie en champ proche	242
A.10.1. Microscopie à force atomique (AFM)	242
A.10.2. Microscopie à force électrostatique (EFM)	244

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'un laser	10
Figure I-2 : Profil temporel de la puissance d'un laser (a) continu et (b) impulsionnel	12
Figure I-3: Echelles de temps typiques des phénomènes physiques intervenant pendant l'interaction entre un laser ultracourt et la matière [Gattass 2008]	14
Figure I-4 : Représentation schématique de la réponse thermique (traits pointillés rouges) du matériau sous irradiation laser pour deux profils temporels des impulsions (traits pleins noirs) : en haut pour un taux de répétition faible de l'ordre du kHz, et en bas pour un taux de répétition élevé de l'ordre du THz	15
Figure I-5 : Elévation de température en fonction du nombre d'impulsions pour deux taux de répétition :(a) 1 kHz et (b) 250 kHz [Shimizu 2010]	15
Figure I-6 : Structures induites dans un verre borophosphate par laser femtoseconde émettant des impulsions de 100 nJ à 1045 nm pour différentes conditions d'irradiation ($T = 100 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$, $N = 4 \times 10^3 - 4 \times 10^3$) [Eaton 2005]	17
Figure I-7 : Profil d'intensité d'un faisceau gaussien	18
Figure I-8 : Longueurs caractéristiques d'un faisceau gaussien	18
Figure I-9 : Dépendance du seuil d'endommagement en fonction de l'ouverture numérique NA dans un verre borosilicate de la société Corning (Corning 0211) [Schaffer 2001]	19
Figure I-10 : (a) Principe de la somme de fréquence, (b) Interprétation quantique de la génération de somme de fréquence (GSF) dans le cas où $\omega_1 \neq \omega_2$ et (c) Interprétation quantique de la génération du second harmonique lorsque $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Les niveaux virtuels d'énergie (en pointillés) ne sont pas des états d'énergie du matériau, transparent à ces fréquences.	24
Figure I-11 : Génération de l'harmonique 3 à 355 nm par GSH puis GSF pour un laser néodyme de longueur d'onde 1,06 μm	25
Figure I-12 : Illustration du phénomène d'autofocalisation causé par l'effet Kerr optique pour un faisceau gaussien	26
Figure I-13 : Absorption (a) linéaire, (b) à deux photons et (c) à quatre photons.	28
Figure I-14 : Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide pour un verre et un cristal	31
Figure I-15 : Fonctions de corrélation dans le cas d'un gaz parfait, d'un solide cristallisé, d'un liquide et d'un verre	33
Figure I-16 : Diffractogramme du composé $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous forme (a) cristallisée et (b) vitreuse [Takebe 2006]	34
Figure I-17 : Observation par microscopie optique en transmission de guides d'ondes inscrits dans différents verres par un laser émettant à 800 nm de durée d'impulsion 120 fs à 200 kHz au travers d'un objectif de NA = 0,1 [Hirao 1998]	36

Liste des figures

Figure I-18 : A gauche, schéma du procédé de stockage de données et à droite, vue par microscopie optique en transmission d'un des plans photo-inscrits dans un verre de silice fondue [Glezer 1996]	37
Figure I-19: Clichés de microscopie à balayage électronique en mode électrons rétrodiffusés (backscattering) de nano-réseaux inscrits dans un verre de silice fondue à deux grossissements ($\times 10\ 000$ et $\times 30\ 000$) [Shimotsuma 2003]	38
Figure I-20 : (a) Schéma descriptif d'un réseau de Bragg filtrant la longueur d'onde λ_B (ici la lumière verte) et (b) Exemple de réalisation d'un réseau de Bragg dans un phosphate dopé ytterbium [Ams 2009]	39
Figure I-21 : Spectres d'absorption normalisés (a) calculé pour des nanoparticules d'argent ($D = 13\ \text{nm}$) dispersées dans un verre $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ montrant la fréquence de la résonance plasmon de surface autour de 3 eV et (b) pour un ensemble de nano-sphères d'argent avec $c/a = 1$ (trait plein) et de nano-ellipsoïdes « prolates » avec $c/a = 0,5$ (pointillés) et 0,3 (tirets) dans un verre SiO_2 [Burgin 2007]	42
Figure I-22 : Approches bottom-up et top-down	44
Figure I-23 : Spectres d'absorption de clusters d'argent Ag_m^{x+} en solution mesurés à différents délais après l'impulsion générant la radiolyse : 1 μs pour Ag^+ , 3 μs pour Ag_2^+ et Ag_3^{2+} , 0,4 ms et 20 ms pour Ag_4^{2+} et 4 s pour Ag_9^+ [Henglein 1989]	47
Figure II-24 : Schéma représentant les différentes unités structurales Q^n rencontrées dans les verres phosphates	59
Figure II-25 :	60
Figure II-26 : Localisation dans le ternaire $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$ des compositions vitreuses étudiées par Belharouak [Belharouak 1999-2]	63
Figure II-27 : Evolution de la cristallisation du verre de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-55ZnO-5Ag}_2\text{O}$ après 65 mois (photo de gauche) et après 75 mois (photo de droite)	64
Figure II-28 : Cycle de traitement thermique (TA = température ambiante)	67
Figure II-29 : Diffractogramme du verre $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-55ZnO-5Ag}_2\text{O}$	68
Figure II-30 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans les verres en fonction de la concentration volumique en ions argent	69
Figure II-31 : Masse volumique ρ et volume molaire V_m des différentes compositions vitreuses en fonction de la concentration volumique en ions argent	71
Figure II-32 : Spectres Raman des verres étudiés dans le système $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-55ZnO-(5-x)Ag}_2\text{O-xGa}_2\text{O}_3$	73
Figure II-33 : Simulation du spectre Raman à partir de fonctions gaussiennes. Les points noirs représentent le spectre expérimental, la courbe rouge le spectre simulé et les courbes vertes les fonctions gaussiennes	75
Figure II-34 : Evolution du pourcentage relatif des bandes Raman associées à des modes de vibration des motifs Q^2 en fonction de la concentration volumique en ions argent	77
Figure II-35 : Evolution du pourcentage relatif des bandes Raman associées à des modes de vibration des motifs Q^1 en fonction de la concentration volumique en ions argent	78
Figure II-36 : Agrandissement du spectre Raman entre $200\ \text{cm}^{-1}$ et $650\ \text{cm}^{-1}$	79
Figure II-37 : Agrandissement du spectre Raman entre $200\ \text{cm}^{-1}$ et $650\ \text{cm}^{-1}$	80
Figure II-38 : Spectres d'absorption UV-visible des différents verres	81

Figure II-39 : Evolution de la position du seuil d'absorption en fonction de la concentration en ions argent	83
Figure II-40 : a) Spectre des bandes d'émission de Ag^+ dans le cristal $Na_{1,95}Ag_{0,05}ZnP_2O_7$ à $\lambda_{exc} = 320$ nm (émission (A)) et $\lambda_{exc} = 280$ nm (émission (C)) [Belharouak 2000] Erreur ! Signet non défini. ; b) Spectres des bandes d'émission de l'argent dans le verre $AgBaP_3O_9$ à 300K pour $\lambda_{exc} = 250$ nm (émission (A)) et $\lambda_{exc} = 350$ nm (émission (C)) [Belharouak 1999-4]	85
Figure II-41 : Spectres d'émission pour $\lambda_{exc} = 235$ nm	87
Figure II-42 : Spectres d'émission des verres pour une excitation à $\lambda_{exc} = 250$ nm	88
Figure II-43 : Spectres d'émission du verre PZA1G4 pour une excitation à $\lambda_{exc} = 230$ nm (carrés, en noir) et à $\lambda_{exc} = 280$ nm (ronds, en rouge)	89
Figure II-44 : Spectres d'excitation des verres PZA1G4 et PZA5 ($\lambda_{em} = 350$ nm)	90
Figure II-45 : Spectres d'excitation des verres PZA1G4 et PZA5 ($\lambda_{em} = 290$ nm)	91
Figure III-46 : Modèles proposés par Griscom et al. pour la formation des différents défauts P_1 , P_4 , P_2 et POHC dans les phosphates [Griscom 1983]. Les petites sphères représentent les atomes d'oxygène et les grandes sphères représentent les atomes de phosphore. Les flèches verticales représentent les spins d'électrons non-appariés.	103
Figure III-47 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différentes doses d'irradiation de 0,18 kGy à 5,4 kGy	112
Figure III-48 : Spectres différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés	113
Figure III-49 : Simulation du spectre différence du verre PZA4G1, pour une dose d'irradiation de 5,4 kGy	114
Figure III-50 : Evolution de l'aire des bandes associées aux espèces photo-induites de l'argent en fonction de la dose d'irradiation	115
Figure III-51 : Spectres RPE des verres après irradiation γ	116
Figure III-52 : Intensité des signaux RPE à 3250 G (à gauche) et à 3675 G (à droite) en fonction de la dose d'irradiation	118
Figure III-53 : Agrandissement de la figure III-9 dans le domaine [3350 ; 3500] G	119
Figure III-54 : Spectres d'émission normalisés des verres après irradiation γ (à gauche, $\lambda_{exc} = 325$ nm et à droite, $\lambda_{exc} = 405$ nm) pour les doses d'irradiation de 0,18 kGy (en rouge) et 5,4 kGy (en noir)	121
Figure III-55 : Simulation du spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ nm) du verre irradié γ pour une dose d'irradiation de 5,4 kGy	122
Figure III-56 : Intégration des gaussiennes réalisées à partir des simulations pour $\lambda_{exc} = 325$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 405$ nm (à droite)	123
Figure III-57 : Spectres d'excitation normalisés des verres irradiés γ pour différentes longueurs d'onde d'émission (à gauche, $\lambda_{em} = 500$ nm en haut et à droite, $\lambda_{em} = 700$ nm) pour les doses d'irradiation 0,18 kGy et 5,4 kGy	124
Figure III-58 : Déclin de luminescence mesurés sur le verre irradié à 5,4 kGy pour $\lambda_{ex} = 325$ nm et $\lambda_{em} = 680$ nm	125
Figure III-59 : Hypothèses concernant les spectres d'absorption des différentes espèces photo-induites	127
Figure III-60 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différents nombre d'impulsions laser UV nanoseconde	128

Liste des figures

Figure III-61 : Spectres différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés	129
Figure III-62 : Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 325$ nm) des verres irradié après 10 et 50 impulsions par laser UV nanoseconde	130
Figure III-63 : Spectres d'excitation des verres irradiés par 10, 20 et 50 impulsions au laser UV nanoseconde, pour $\lambda_{em} = 700$ nm	132
Figure III-64 : Simulation du spectre d'excitation du verre irradié au laser UV nanoseconde après 50 impulsions	133
Figure III-65 : Intégration des bandes d'excitation simulées des verres irradiés au laser UV nanoseconde pour quelques impulsions	134
Figure III-66 : Durées de vie déduites à $\lambda_{em} = 600$ nm pour $\lambda_{exc} = 325$ nm, $\lambda_{em} = 355$ nm et $\lambda_{exc} = 405$ nm	135
Figure III-67 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différents nombre d'impulsions laser UV nanoseconde	136
Figure III-68 : Spectres d'absorption différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés pour un nombre d'impulsions compris entre 6000 et 180000	137
Figure III-69 : Spectres d'émission des verres irradiés par 6000 et 180000 impulsions pour $\lambda_{exc} = 405$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 325$ nm (à droite)	138
Figure III-70 : Spectres d'excitation en fonction du nombre d'impulsions pour $\lambda_{em} = 600$ nm (à gauche) et $\lambda_{em} = 700$ nm (à droite)	139
Figure III-71 : Spectres d'émission enregistrés à différents délais après l'impulsion sonde ($\lambda_{exc} = 355$ nm) après irradiation du verre PZA4G1 par 180000 impulsions (* = impulsion laser, ** = diffraction au deuxième ordre du réseau d'analyse)	140
Figure III-72 : Déclin de luminescence pour $\lambda_{ex} = 355$ nm et $\lambda_{em} = 630$ nm	141
Figure III-73 : Spectres d'absorption (en haut) et spectres différence (en bas) après irradiation laser (18000 impulsions) suivie d'un traitement thermique de 5 minutes, pour différentes températures (TT = traitement thermique)	143
Figure III-74 : Spectres d'absorption (en haut) et spectres différence (en bas) après irradiation laser (18000 impulsions) suivie d'un traitement thermique à 300 °C, pour différentes durées (TT = traitement thermique)	144
Figure III-75 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	145
Figure III-76 : Spectres d'excitation (à gauche, $\lambda_{em} = 700$ nm et à droite, $\lambda_{em} = 600$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	146
Figure III-77 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 325$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	147
Figure III-78 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 600$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	148

Figure III-79 : Spectres d'émission à $\lambda_{exc} = 405$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 325$ nm (à droite) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 400 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	149
Figure III-80 : Spectres d'excitation pour $\lambda_{em} = 600$ nm (en haut) et $\lambda_{em} = 700$ nm (en bas) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 400 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)	150
Figure III-81 : Durées de vie déduites des déclins de luminescence, en fonction de la durée du traitement thermique	151
Figure II-82 : Représentation schématique de la position des différents centres absorbants (traits pleins : bandes attribuées avec certitude ; tirets : positions déduites de la littérature et des observations de ce chapitre)	154
Figure IV-83 : Description de l'approche systématique sous la forme d'une matrice de points (I ; N)	162
Figure IV-84 : Images du plan focal après irradiation : microscopie en lumière blanche (à gauche) et microscopie confocale de fluorescence en couleurs pour $\lambda_{exc} = 405$ nm (à droite) (la couleur ne rend compte que de l'intensité de fluorescence)	162
Figure IV-85 : Image en fluorescence confocale ($\lambda_{exc} = 405$ nm) des structures photo-induites par laser femtoseconde (a) coupe dans le plan et (b) reconstruction de plusieurs plans	164
Figure IV-86 : Grandeurs caractéristiques d'un faisceau gaussien focalisé	164
Figure IV-87 : Schéma de principe d'une expérience d'absorption pompe-sonde	168
Figure IV-88 : Evolution de l'absorption du faisceau sonde par le verre, en fonction de l'irradiance du faisceau pompe, pour 5×10^6 impulsions	169
Figure IV-89 : Densité électronique photo-induite en fonction de l'irradiance du faisceau pompe, pour 5×10^6 impulsions	170
Figure IV-90 : 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	171
Figure IV-91 : (a) Images en microscopie confocale de fluorescence de deux structures photo-induites : en haut, pour 10^6 impulsions et en bas, pour 10^3 impulsions ; (b) Evolution du diamètre Δx de l'anneau en fonction du nombre d'impulsions (irradiance de $7,4 \text{ TW.cm}^{-2}$)	173
Figure IV-92 : Images en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires SEI) de structures photo-induites par laser IR femtoseconde	175
Figure IV-93 : Agrandissements des images en microscopie électronique à balayage d'une structure : (a) et (b) en mode électrons secondaires (SEI) et (c) en électrons rétrodiffusés (BSE)	176
Figure IV-94 : Zone de porosité (zone B) dans la région comprise entre l'anneau externe et le picot central. La zone A correspond à la zone extérieure non irradiée	177
Figure IV-95 : Représentation 3D d'une structure photo-induite après attaque chimique	178
Figure IV-96 : Grandeurs caractéristiques mesurées par microscopie à force atomique (AFM) : (a) profondeur de l'attaque chimique, (b) distance entre les deux vallées de part et d'autre du picot central, (c) largeur de la structure	179

Liste des figures

Figure IV-97 : Corrélation entre les mesures de microscopies de fluorescence confocale, électronique à balayage et à force atomique	180
Figure IV-98 : Spectre d'absorption différentielle entre une zone irradiée par laser femtoseconde ($I = 9,8 \text{ TW.cm}^{-2}$, $N = 10^7$ impulsions) et une zone non-irradiée	183
Figure IV-99 : (a) Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) et (b) spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$) macroscopique des espèces photo-induites par laser IR femtoseconde (10 MHz , 11 TW.cm^{-2} , 10^6 impulsions)	184
Figure IV-100 : A gauche : anneau fluorescent obtenue après irradiation par laser IR femtoseconde (10 MHz , 11 TW.cm^{-2} , 10^6 impulsions); à droite, spectres de luminescence des points A (bord externe de l'anneau) et B (milieu de l'anneau)	187
Figure IV-101 : Répartition schématique des espèces photo-induites sur l'épaisseur de l'anneau fluorescent	188
Figure IV-102 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer les durées de vie de luminescence à partir de la technique confocale FLIM	189
Figure IV-103 : Déclins de luminescence enregistrés par la technique FLIM sur un échantillon irradié par laser IR femtoseconde (10 MHz , 11 TW.cm^{-2} , 10^6 impulsions) [Bellec 2010]	190
Figure IV-104 : Schéma représentant le gradient de charges matérialisé par le champ interne EDC supposé entre les agrégats d'argent Ag_m^{x+} et les centres-trous Ag^{2+}	191
Figure IV-105 : Montage expérimental de mesure de génération de seconde harmonique	192
Figure IV-106 : Signal de génération de second harmonique théorique (à gauche) et expérimental (à droite) pour la configuration HH des faisceaux source et de second harmonique	194
Figure IV-107 : Image en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) d'une structure photo-induite par laser femtoseconde	196
Figure IV-108 : Image AFM reconstruite en 3D de la structure photo-induite après attaque chimique	196
Figure IV-109 : Coupe transversale de la structure photo-induite	197
Figure IV-110 : Superposition des signaux AFM et EFM	198
Figure IV-111 : Proposition de mécanisme conduisant à la formation des structures photo-induites	199
Figure IV-112 : (a) Schéma de principe de l'inscription d'une structure simple, (b) Schéma de principe de l'inscription d'une ligne et (c) image MEB (mode électrons secondaires) associée, (d) Schéma de principe du croisement de deux lignes et (e) image en microscopie de fluorescence confocale ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) associée (code couleur par valeur d'intensité croissante : rouge < jaune < bleu)	201
Figure IV-113 : Evolution de l'intensité de fluorescence des 256 lignes de 5 iso-points en fonction du nombre d'impulsions (cadence de 10 MHz , irradiance de 10 TW.cm^{-2})	203
Figure IV-114 : Portrait de Claude Cohen-Tannoudji : (a) Image originale de 100×100 pixels encodée en 256 niveaux de gris, (b) Image observée en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) et agrandissement d'une région constituée de structures photo-induites (diamètre $2 \mu\text{m}$, espacement de $3 \mu\text{m}$) et (c) Image décodée affichée en 256 niveaux de gris	204
Figure A-115 : Description de l'appareillage d'une microsonde de Castaing	217
Figure A-116 : Diffraction d'un rayonnement par les plans réticulaires d'un cristal	220
Figure A-117 : Thermogramme typique des verres étudiés et températures remarquables	221

Figure A-118 : Schémas de principe des effets Raman Stokes (à gauche) et anti-Stokes (à droite)	223
Figure A-119 : Spectre Raman pour un composé présentant un seul mode de vibration	224
Figure A-120 : Schéma du système Raman confocal	225
Figure A-121 : Schéma simplifié de l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Eg désigne la valeur du gap optique	226
Figure A-122 : Représentation schématique réaliste de la structure électronique d'un composé amorphe	226
Figure A-123 : Schéma descriptif du spectrophotomètre VARIAN Cary 5000	228
Figure A-124 : Spectre de transmission d'un verre de composition $40P_2O_5-55ZnO-4Ag_2O-1Ga_2O_3$ (%mol)	228
Figure A-125 : Coefficient d'absorption d'un verre de composition $40P_2O_5-55ZnO-4Ag_2O-1Ga_2O_3$ (%mol)	230
Figure A-126 : Schéma de principe de la luminescence : absorption d'un photon de longueur d'onde λ_{exc} (flèche bleue) suivie d'une désexcitation non-radiative avec dissipation calorifique (flèche rouge) puis d'une désexcitation radiative accompagnée de l'émission d'un photon de longueur d'onde λ_{em} (flèche verte)	231
Figure A-127 : (a) Schéma général de désexcitation à trois niveaux de durée de vie τ_0 et (b) cas plus complexe d'un système multi-niveaux pour un même centre associé aux durées de vie τ_1 et τ_2	232
Figure A-128 : Représentation d'un enregistrement de durée de vie pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission données	233
Figure A-129 : Schéma de principe du spectrofluorimètre Spex Fluorolog-2	234
Figure A-130 : Séparation des niveaux d'énergie Zeeman (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe B_0	237
Figure A-131 : Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe	238
Figure A-132 : Schéma de principe d'un microscope confocal de fluorescence	241
Figure A-133 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique	242

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Exemples de lasers : longueur d'onde d'émission en fonction du type de laser et du milieu amplificateur _____	11
Tableau I-2 : Expression des composantes de Fourier $Pi2\Omega$ et processus physiques associés _____	23
Tableau I-3 : Principaux phénomènes linéaires et non-linéaires hors résonance, fréquences des ondes impliquées et exemples d'applications _____	27
Tableau I-4 : Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen [Zachariasen 1932] _____	32
Tableau II-5 : Compositions molaires, températures de transition vitreuse T_g et masses volumiques ρ des verres étudiés dans le système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$ _____	66
Tableau II-6 : Compositions supplémentaires réalisées _____	69
Tableau II-7 : Paramètres de simulation (nombre d'onde et largeur à mi-hauteur), attribution des bandes et entité phosphate caractéristique _____	76
Tableau II-8 : Valeur du seuil d'absorption pour les différentes compositions vitreuses à 300K _____	82
Tableau II-9 : Luminescence de l'argent dans les phases cristallines et vitreuses $AgPO_3$ et $AgBaP_3O_9$ [Mesnaoui 1992, Belharouak 1999-3, Belharouak 1999-4] _____	85
Tableau II-10 : Compositions vitreuses supplémentaires élaborées _____	86
Tableau III-11 : Constantes paramagnétiques et absorption optique des défauts photo-induits dans les verres phosphates d'après Ebeling et al. [Ebeling 2002]. Pour les paramètres RPE, W est la largeur de la raie RPE à la moitié de son amplitude ; A_{iso} (isotrope) est l'éclatement hyperfin dû au ^{31}P , autrement dit l'écart (en mT) entre deux raies ; g_m est la valeur centrale entre les valeurs de g des deux raies d'un doublet, définie telle que $g_m = (g_1 + g_2)/2$. _____	105
Tableau III-12 : Exemples de constantes paramagnétiques (hf = couplage hyperfin), absorption optique et émission de luminescence des espèces photo-induites de l'argent _____	110
Tableau III-13 : Paramètres des fonctions gaussiennes utilisées pour simuler les spectres _____	113
Tableau III-14 : Paramètres des bandes gaussiennes utilisées pour simuler les spectres d'émission des verres irradiés γ _____	122
Tableau III-15 : Paramètres de la gaussienne utilisée pour simuler les spectres d'émission après irradiation laser UV nanoseconde _____	131
Tableau III-16 : Paramètres des gaussiennes utilisées pour simuler les spectres d'excitation après irradiation laser UV nanoseconde _____	132
Tableau A-17 : Caractéristiques des cristaux analyseurs utilisés lors des analyses microsonde. _____	219

Introduction générale

Introduction générale

Les recherches actuelles dans le domaine des matériaux vitreux et de l'interaction laser-matériau offrent la possibilité de modifier le matériau par laser. L'obtention de fonctionnalités nouvelles permet d'entrevoir une myriade d'applications. Il devient ainsi possible en une seule étape d'obtenir un système optique multi-fonctionnel au sein d'un matériau massif transparent. Ces approches renferment un potentiel considérable pour la fabrication de composants dans les domaines de la micro-optique, des télécommunications, de l'imagerie, de la biophotonique et plus encore...

Dans le cas des télécommunications, l'essor a été sans précédent depuis les trois dernières décennies, avec notamment le développement de la fibre optique, qui permet aux télécommunications de voyager à la vitesse de la lumière. Les efforts de recherche s'orientent dorénavant vers la miniaturisation des composants, comme les coupleurs et les commutateurs optiques, afin de réaliser des systèmes tout-optique. La question du stockage des informations, dont la quantité est sans cesse croissante, demeure plus que jamais d'actualité. Carte perforée, disquette, CD-ROM, disque dur, clé USB, DVD, Blue-Ray... Avec le temps, les capacités de stockage ont augmenté de manière spectaculaire. Toutefois, la durée de vie des supports de stockage, de l'ordre d'une dizaine d'années, oblige à procéder à des transferts réguliers de l'information pour éviter la perte de documents importants ou confidentiels. Le développement de nouveaux matériaux à durée de vie longue constitue un enjeu important dans le domaine du stockage de l'information.

Les dispositifs actuels de gravure de CD et DVD utilisent la technologie laser pour inscrire l'information sur des supports composites (polymère/métal/colorant) sous forme de bits. Ces derniers sont stockés sur quelques couches superposées, dont l'épaisseur est réduite au minimum. En 1996, des chercheurs américains de l'université de Harvard sont parvenus à inscrire des bits de données sur plusieurs plans dans un verre au moyen d'un laser impulsionnel émettant dans l'infrarouge [Glezer 1996]. Dans ce cas, les deux bits étaient définis respectivement comme une zone non modifiée et une zone fondue au cœur du verre. L'idée sous-jacente était de contrôler la structure locale du matériau après irradiation.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des contrastes optiques locaux, en fonction des conditions d'irradiation laser. Le groupe « Matériaux pour l'Optique » de l'Institut de Chimie de la

Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a acquis une longue expérience scientifique dans le domaine des matériaux vitreux inorganiques. En particulier, le groupe possède une connaissance importante sur les propriétés optiques de l'argent dans les phosphates. Le groupe a tissé des liens étroits avec des équipes bordelaises dans le cadre d'un programme GIS AMA.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été développé dans cet environnement. Il se situe à l'interface entre chimie des matériaux et physique des lasers. Le sujet se propose d'explorer la potentialité d'inscrire un contraste optique à l'échelle sub-micronique (propriétés d'optique linéaire et non linéaire loin des résonances du matériau), au travers de l'élaboration de nouvelles compositions vitreuses, de leur caractérisation optique, ainsi que de leur comportement sous irradiation laser.

Le manuscrit se subdivise en quatre parties distinctes.

- le **chapitre I** consiste en une présentation des propriétés des ondes lasers impulsionnelles. Des concepts d'optique non-linéaire sont rappelés. Une description générale de l'état vitreux et de la photosensibilité des verres permet d'introduire ensuite la problématique de la photostructuration des verres par les lasers, avant de présenter les résultats préliminaires motivant le choix du sujet,

- dans le **chapitre II** le choix des matériaux vitreux ainsi que les caractérisations structurales et spectroscopiques des verres étudiés sont exposés,

- le **chapitre III** est dédié à l'étude des propriétés optiques des espèces induites après des irradiations athermiques (sous faisceau γ et laser UV nanoseconde). Les effets de traitements thermiques post-irradiation UV nanoseconde sur les propriétés optiques sont présentés pour étudier l'origine de la luminescence observée après irradiation par un faisceau laser IR femtoseconde. Cette étude permet de combiner les effets d'une absorption linéaire avec les modifications chimiques thermo-activées,

- dans le **dernier chapitre** l'inscription par laser IR femtoseconde de structures tridimensionnelles possédant des propriétés optiques linéaires et non-linéaires originales à l'échelle locale du micromètre est montrée. Un exemple d'application de ces structures photoniques pour le stockage de données sera donné.

Bibliographie

[*Glezer 1996*] E.N. Glezer *et al.*, « Three-dimensional optical storage inside transparent materials transparent materials », *Opt. Express*, **21**(24) (2005), 2023

Chapitre I

Interaction laser-verre

Introduction

Le développement des lasers à partir de la seconde moitié du XX^{ème} siècle a permis d'accéder à des puissances lumineuses très importantes. Ces systèmes vont s'avérer être des outils uniques pour tirer profit des matériaux photosensibles, qui présentent une réactivité particulière à un rayonnement lumineux donné. Les verres sont de bons candidats pour ce type de procédé. En effet les matériaux vitreux contenant des ions de transition comme l'argent, le cuivre ou encore l'or, par exemple, sont connus depuis de nombreuses années pour présenter une modification de leurs propriétés optique sous illumination ultra violet (UV), par réduction de l'état d'oxydation de l'ion métallique [Stookey 1949].

L'interaction des lasers avec les verres photosensibles ouvre ainsi la voie à l'inscription localisée de propriétés optiques linéaires et non-linéaires au sein du verre, différant des propriétés intrinsèques de ce dernier. En fonction de la nature du laser utilisé, il est possible d'obtenir une structuration dans toute l'épaisseur du verre ou, à l'inverse, dans un volume extrêmement restreint. Le contrôle des propriétés des lasers et des matériaux vitreux est donc fondamental dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'interaction laser-verre.

Ce premier chapitre comporte trois sections distinctes. La première partie traite des paramètres lasers ayant une influence sur l'interaction laser-matériau, avec une brève description des mécanismes à l'échelle microscopique la régissant. Dans une deuxième partie, les concepts d'optique linéaire et non-linéaire basiques sont rappelés, et les phénomènes optiques importants rencontrés au long du manuscrit sont détaillés. La physicochimie de l'état vitreux et la photosensibilité des verres sont ensuite abordés. Un récapitulatif sur la structuration des verres par les lasers est ensuite réalisé. A la fin de ce chapitre, les orientations choisies au cours de la thèse sont argumentées et motivées à la fois par le contexte scientifique local et par les résultats préliminaires prometteurs obtenus ces dernières années.

I. Généralités sur les lasers

Le laser est un dispositif qui produit ou amplifie un rayonnement cohérent pour des longueurs d'onde situées dans les domaines infrarouge (IR), visible, ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique. On peut distinguer, pour un laser, les quatre éléments schématisés dans la figure I-1 que l'on retrouve dans le premier laser à rubis construit par Maiman [Maiman 1960] :

- **un milieu amplificateur** constitué d'atomes, molécules, ions ou électrons localisés dans un gaz, un plasma, un liquide ou un solide, et dont le rôle est d'accroître l'intensité d'une onde optique qui se propage dans ce milieu,

- **un système d'excitation** ou de « pompage » qui permet de créer les conditions d'une amplification du rayonnement électromagnétique, comme l'inversion de population par un pompage lumineux,

- **un résonateur optique** ou « cavité » qui crée les conditions d'une oscillation laser résonante comme, par exemple, les cavités linéaires Fabry-Pérot ou en anneau,

- **un couplage de sortie** qui permet de sortir ou d'utiliser une partie du rayonnement stocké dans la cavité, notamment par un miroir de sortie ou une lame séparatrice.

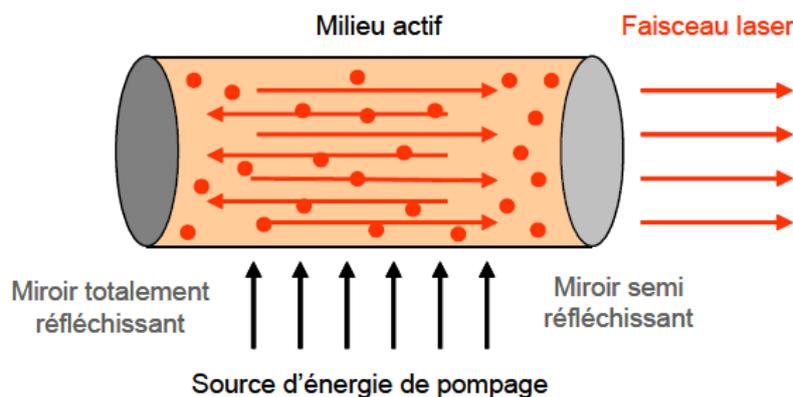


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'un laser

Le milieu actif d'un laser peut être constitué de composants variés (gaz, colorant, cristal, verre...) dont les propriétés optiques vont imposer la longueur d'onde d'émission. Le tableau I-1 ci-dessous montre quelques exemples de milieux amplificateurs, le type de laser correspondant ainsi que la (ou les) longueur(s) d'ondes associée(s).

Tableau I-1 : Exemples de lasers : longueur d'onde d'émission en fonction du type de laser et du milieu amplificateur

Milieu amplificateur	Type de laser	Longueur(s) d'onde d'émission laser ou domaine d'accordabilité (nm)
Fluorure de krypton (KrF)	Excimère	248
Rhodamine 590	Colorant	570 → 650
Hélium-Néon (He-Ne)	Gaz atomique	543 ; 594 ; 612 ; 633 1152 ; 3390
Titane : Saphir (Ti ³⁺ : Al ₂ O ₃)	Solide	800 → 1100
KYW : Ytterbium (Yb ³⁺ : KY(WO ₄) ₂)	Solide	1030
YAG : Néodyme (Nd ³⁺ : Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	Solide	1064
YAG : Néodyme (Nd ³⁺ : Y ₃ Al ₅ O ₁₂) triplé		355
Dioxyde de carbone (CO ₂)	Gaz moléculaire	9600 ; 10600

I.1. Propriétés d'une onde laser

Les propriétés principales des lasers sont une largeur spectrale relativement étroite, une intensité et une directionnalité qui permettent d'atteindre des puissances importantes de manière localisée, *a contrario* des lampes à incandescences, par exemple, pour lesquelles la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Les lasers peuvent être utilisés dans deux régimes de fonctionnement : continu et impulsif. La différence entre les deux régimes tient à la répartition temporelle dans laquelle l'énergie est contenue.

En régime continu, l'intensité lumineuse émise par le laser est une constante en fonction du temps, ainsi que la puissance moyenne P_{moy} associée (figure I-2a).

Dans le mode de fonctionnement impulsif (figure I-2b), l'énergie présente cette fois une répartition temporelle de la puissance. Des décharges lumineuses sont ainsi délivrées de manière quasi-instantanée permettant d'atteindre, pendant des périodes très brèves notées τ

(de la nanoseconde à l'attoseconde), des puissances instantanées P très élevées (du MW au PW). La puissance maximale atteinte est appelée « puissance crête » et notée P_c . L'intervalle temporel entre deux impulsions successives est modulable. Cette période correspond à une fréquence T appelée « taux de répétition » et varie classiquement de la centaine de millisecondes à la dizaine de nanosecondes (soit entre 10 Hz et 100 MHz). Dans le cas de laser ultrabref, les impulsions lumineuses peuvent pratiquement être considérées comme des Diracs¹ vis-à-vis des processus physico-chimiques et de transfert d'énergie.

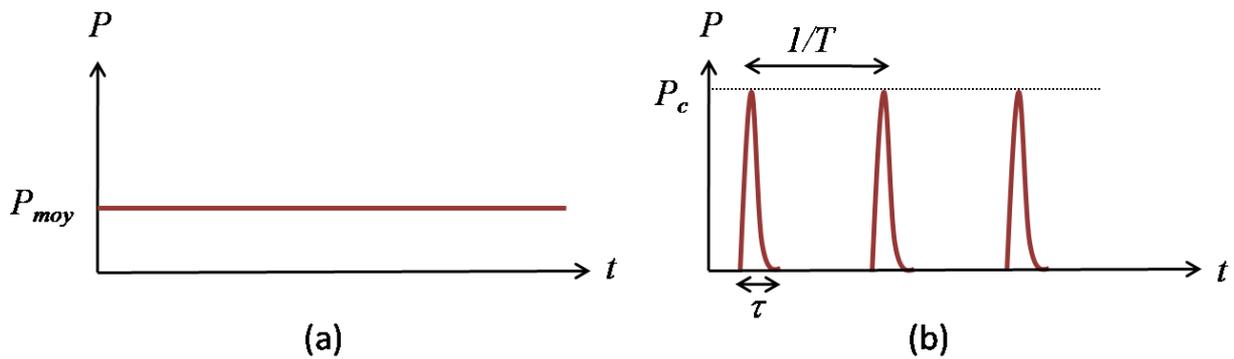


Figure I-2 : Profil temporel de la puissance d'un laser (a) continu et (b) impulsionnel

Ainsi, bien que la puissance crête puisse atteindre des valeurs très élevées, la puissance moyenne P_m sur la période T reste relativement proche des puissances atteintes en fonctionnement continu.

Dans la suite de cette partie, nous considèrerons essentiellement le cas des lasers impulsionnels.

¹ Un Dirac d'énergie peut être représenté comme une impulsion discrète d'énergie

I.1.2. Interaction laser-matériau : description des phénomènes physiques

Les phénomènes physiques qui ont lieu à l'échelle des temps courts (soit typiquement entre la femtoseconde (10^{-15} s) et la microseconde (10^{-6} s)) lors de l'interaction laser-matériau avec une impulsion lumineuse dans le cas d'une interaction résonante, peuvent être résumés temporellement en trois étapes : l'excitation des porteurs de charges, leur relaxation et les mouvements de matière qui induisent les modifications permanentes (figure I-3):

– tout d'abord, de façon quasi-instantanée (1 fs), l'onde lumineuse est absorbée par les électrons du matériau. Les électrons atteignent la bande de conduction du matériau et sont considérés dans un état quasi-libres. Ils peuvent encore absorber l'énergie de l'impulsion lumineuse (par Bremsstrahlung inverse²), et acquérir de l'énergie cinétique. Si elle est suffisante, en quelques dizaines de femtosecondes, les électrons vont pouvoir ioniser par collision les atomes voisins ; c'est l'ionisation par avalanche ou en cascade [*Keldysh 1965*].

– puis, ces électrons se thermalisent en une centaine de femtosecondes – temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des électrons (distribution de Fermi-Dirac). Après une picoseconde, les électrons se refroidissent en transférant leur énergie aux atomes neutres et ions voisins. Après dix picosecondes, la chaleur diffuse au sein du matériau.

– enfin, à partir d'une centaine de picosecondes, si l'énergie thermique est suffisante, le matériau commence à fondre. Les différents états de phase (solide, liquide voire gaz) peuvent provoquer une onde de choc [*Sakakura 2007*]. Après 1 ns, le matériau se re-solidifie, généralement de façon non uniforme, donnant lieu à des modifications structurales macroscopiques comme par exemple une variation locale de l'indice de réfraction. [*Sakakura 2005*].

² Le Bremsstrahlung inverse correspond à l'absorption d'un photon par un électron sous l'effet d'un champ électrique intense, comme celui d'un faisceau laser à impulsions ultrabrèves.

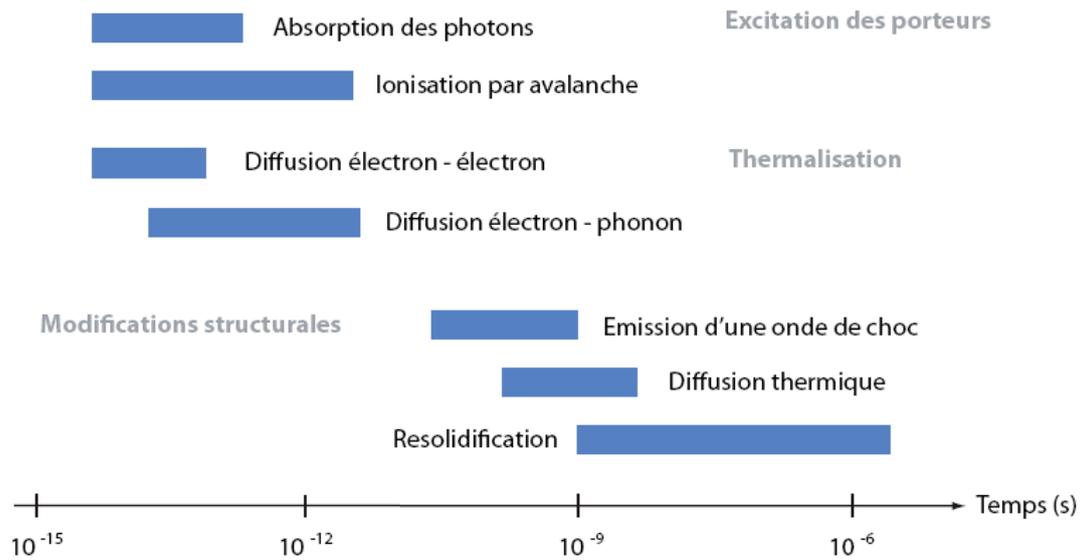


Figure I-3: Echelles de temps typiques des phénomènes physiques intervenant pendant l'interaction entre un laser ultracourt et la matière [Gattass 2008]

Aux phénomènes physiques peuvent s'ajouter des modifications photochimiques comme l'oxydo-réduction ou la nucléation. De tels processus sont susceptibles d'intervenir dans les matériaux contenant des ions mobiles [Liu 2009] ou dans lesquels les potentiels chimiques des éléments en présence le permettent [Espiau 2007]. Ces processus interviennent dans des échelles de temps relativement longues, de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde.

I.1.3. Dépendance thermique de la réponse du matériau en régime impulsionnel

Le couplage électron-phonon donne lieu à l'échauffement et à la diffusion thermique. Les paramètres cruciaux à ce niveau de l'interaction laser-matériau sont le taux de répétition T et le temps de relaxation thermique τ_p . Il faut alors considérer deux cas :

- si $T < \tau_p$: la chaleur résultant de l'absorption de l'impulsion est dissipée par le matériau avant l'absorption d'une nouvelle impulsion (figure I-4 en haut).
- si $T > \tau_p$: l'intervalle de temps entre deux impulsions consécutives est trop court pour permettre au matériau de dissiper l'énergie. La température locale du matériau s'accroît donc tant que l'irradiation se poursuit (figure I-4 en bas).

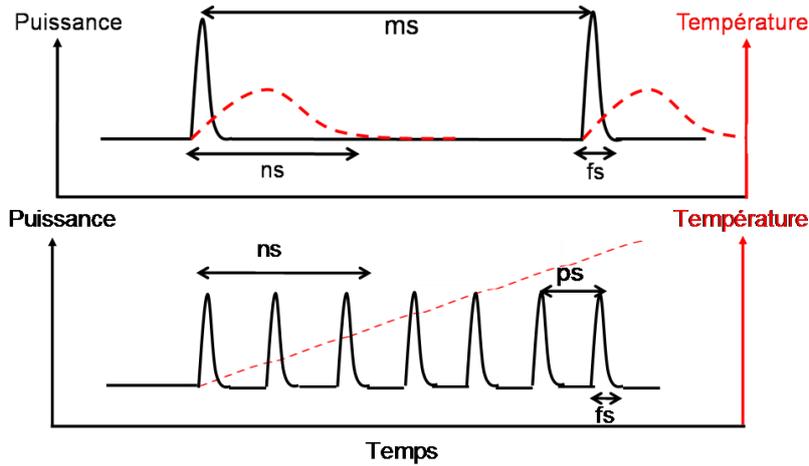


Figure I-4 : Représentation schématique de la réponse thermique (traits pointillés rouges) du matériau sous irradiation laser pour deux profils temporels des impulsions (traits pleins noirs) : en haut pour un taux de répétition faible de l'ordre du kHz, et en bas pour un taux de répétition élevé de l'ordre du THz

Ce paramètre thermique est à prendre en compte notamment pour des faisceaux focalisés [Schaffer 2003, Eaton 2005]. La diffusion des espèces chimiques est, en effet, très dépendante de la température. Shimizu *et al.* ont modélisé la variation de température induite au point focal dans un verre sodique commercial (B-270 Superwite fourni par Schott) [Shimizu 2010]. Lorsque le taux de répétition est faible (typiquement 1 kHz), la température locale augmente puis diminue de manière quasi-instantanée (figure I-5a). Lorsque le taux de répétition est plus élevé (typiquement 250 kHz et au-delà) la température locale croît continuellement jusqu'à atteindre une température maximale (figure I-5b). La diffusion thermique ne suffit alors plus à dissiper l'énergie accumulée impulsion après impulsion.

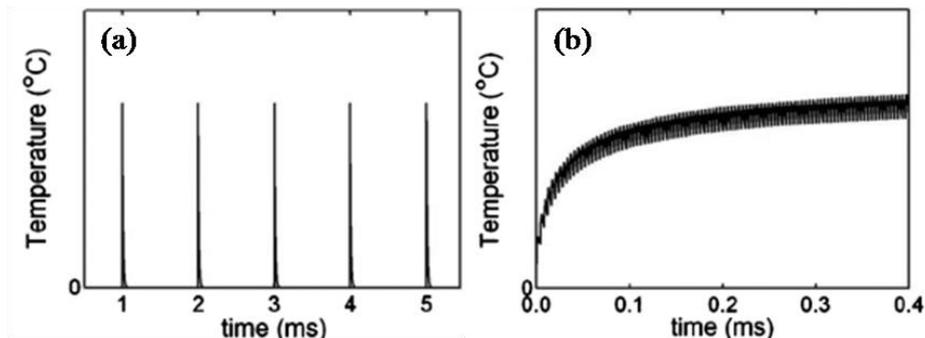


Figure I-5 : Elévation de température en fonction du nombre d'impulsions pour deux taux de répétition : (a) 1 kHz et (b) 250 kHz [Shimizu 2010]

I.1.4. Limites de l'utilisation des lasers : seuil d'endommagement et ouverture numérique

Il est parfois difficile de comparer directement les différents effets d'une irradiation laser, même pour le même matériau. En effet, les propriétés d'absorption de la puissance lumineuse sont largement dépendantes de la longueur d'onde du laser. Par ailleurs, les propriétés intrinsèques du matériau, notamment sa capacité calorifique, vont donner lieu à des phénomènes de diffusion thermiques variables d'un matériau à un autre. Les différences existant au sein des classes de laser, en particulier leur puissance et leur durée d'impulsion, vont également jouer sur les phénomènes photo-induits. Toutefois, quel que soit le laser utilisé, le verre présente toujours un seuil critique d'endommagement, correspondant à l'intensité maximale qu'il est capable de supporter, au-delà duquel le verre est endommagé ; on parle alors de *claquage optique*. Il est ainsi parfois commode de parler de fluence (énergie surfacique, exprimée en J/cm^2) ou d'irradiance (puissance surfacique, exprimée en W/cm^2). Précisons que la fluence et l'irradiance sont parfois confondues par abus de langage avec l'intensité, unité du système international qui s'exprime en candela (cd).

Afin d'évaluer de manière systématique l'influence de ces différents paramètres, il est d'usage courant de réaliser des matrices de points en faisant varier la densité d'énergie déposée (ou la fluence) en fonction du nombre d'impulsions (ou du taux de répétition). La figure I-6 représente les structures induites dans un verre borosilicate par un laser femtoseconde fibré dopé ytterbium, émettant des impulsions de 100 nJ à 1045 nm pour différentes conditions d'irradiation (nombre d'impulsions variant de 4×10^3 à 4×10^7 et taux de répétition variant de 100 kHz à 1 MHz) [Eaton 2005].

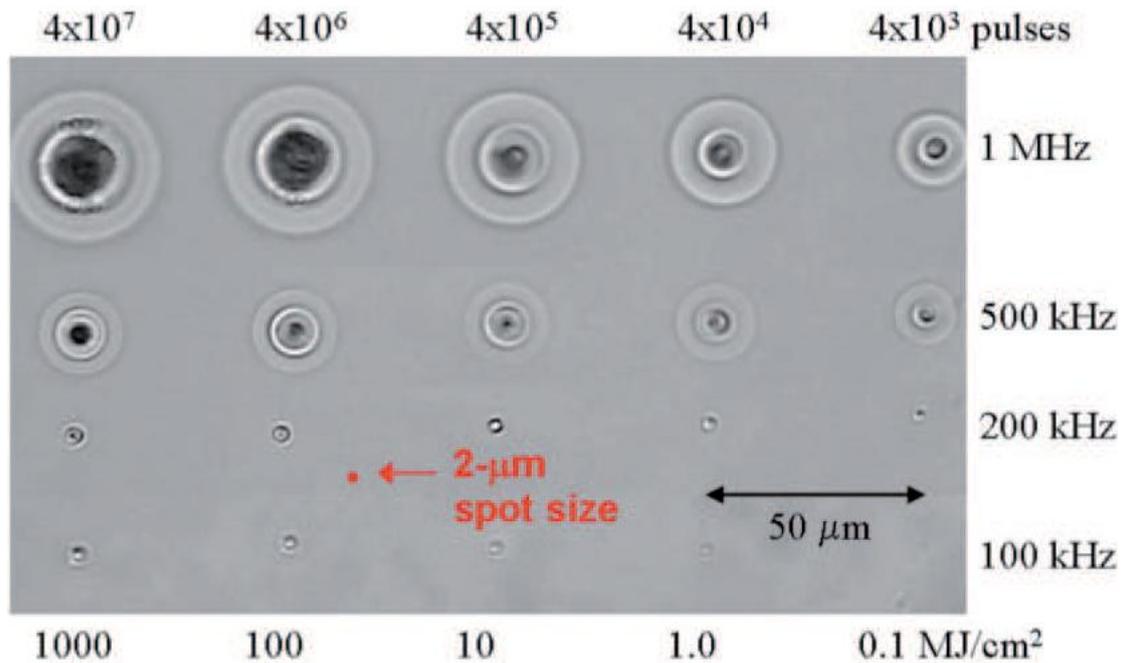


Figure I-6 : Structures induites dans un verre borophosphate par laser femtoseconde émettant des impulsions de 100 nJ à 1045 nm pour différentes conditions d'irradiation ($T = 100$ kHz – 1 MHz, $N = 4 \times 10^3 - 4 \times 10^7$) [Eaton 2005]

L'accumulation d'impulsions, rapprochées temporellement, provoque des dommages plus importants que lorsque le taux de répétition est plus faible, à nombre d'impulsions constant. 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.

La largeur temporelle des impulsions présente également un caractère fondamental dans la détermination du seuil énergétique de claquage optique. En effet, Stuart *et al.* ont constaté dans la silice fondue que la fluence critique d'endommagement augmentait comme la racine de la largeur de l'impulsion et ce, pour des valeurs de durée d'impulsion τ supérieures à 10 ps [Stuart 1996]. Pour des valeurs de τ inférieures (à partir de 100 fs), la fluence critique est assez largement surestimée par cette loi, du fait de la présence du processus d'ionisation par avalanche qui domine les autres phénomènes [Du 1999].

Dans le cadre de ce manuscrit, seul le cas de faisceaux dits « gaussiens » est considéré. Les faisceaux gaussiens présentent une distribution gaussienne de l'intensité lumineuse en fonction de la distance à l'axe de propagation (figure I-7)

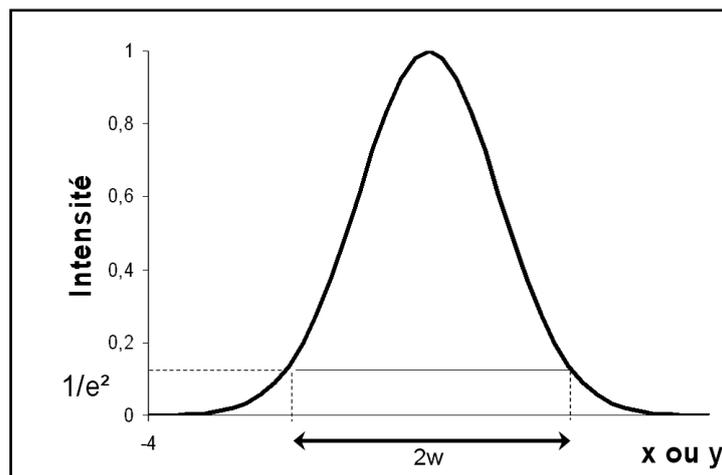


Figure I-7 : Profil d'intensité d'un faisceau gaussien

Les longueurs caractéristiques des faisceaux gaussiens sont représentées sur la figure I-8. Le rayon de courbure du faisceau, en tout point, est désigné par $R(z)$. Le rayon de la tache laser, dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation Oz , est désigné par $w(z)$. La section du faisceau diminue ($R < 0$) jusqu'à atteindre une valeur minimale notée $2w_0$ (soit un rayon égal à w_0 , appelé **col du faisceau ou waist**) pour $R = \infty$, puis le faisceau devient divergent au-delà pour $R > 0$. Le faisceau peut être considéré comme quasi parallèle à l'axe de propagation sur une longueur $2Z_R$ telle que $w(z) \leq w_0\sqrt{2}$, où Z_R désigne la longueur de Rayleigh telle que $Z_R = \pi w_0^2/\lambda$. Il faut bien noter que plus le faisceau est focalisé, plus il va diverger rapidement. Ceci signifie également que l'intensité lumineuse sera restreinte dans un voxel d'autant plus petit que la focalisation est importante.

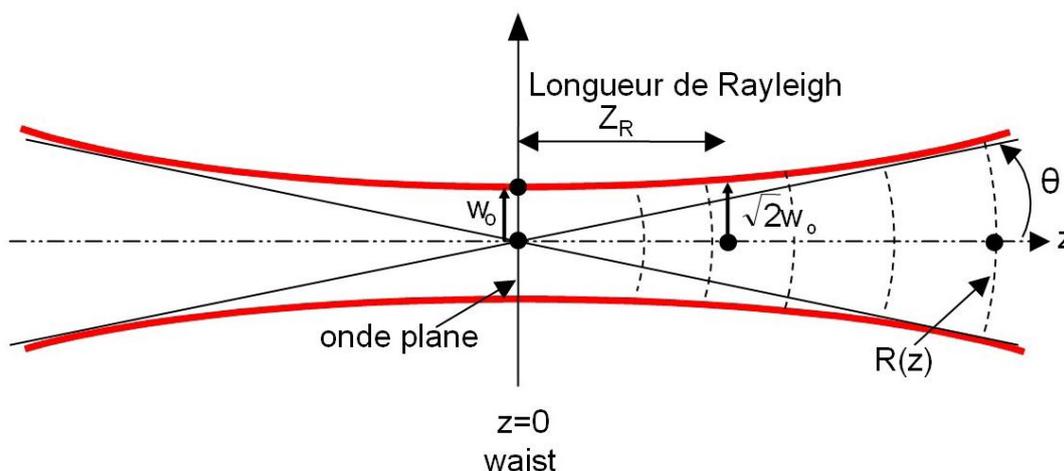


Figure I-8 : Longueurs caractéristiques d'un faisceau gaussien

Pour un faisceau laser gaussien de longueur d'onde λ et focalisé par un système

d'ouverture numérique NA (pour *numerical aperture*), la taille du faisceau, dans la zone focale, est donnée par les relations (I-1) et (I-2) [Delsart 2008]:

$$w_0 = \frac{0,518 \lambda}{NA} \quad (\text{I-1})$$

$$w_z = \frac{0,76 \lambda}{NA^2} \quad (\text{I-2})$$

L'ouverture numérique NA influe donc fortement sur la valeur du seuil d'endommagement. Pour un verre borosilicate, Schaffer *et al.* [Schaffer 2001] montrent ainsi que si le faisceau est fortement focalisé, le seuil d'endommagement est trois fois plus élevé que pour un faisceau faiblement focalisé (figure I-9). La focalisation du faisceau implique une réduction de la section du faisceau, conduisant à une irradiance plus importante. Ce résultat est extensible à la plupart des autres matériaux.

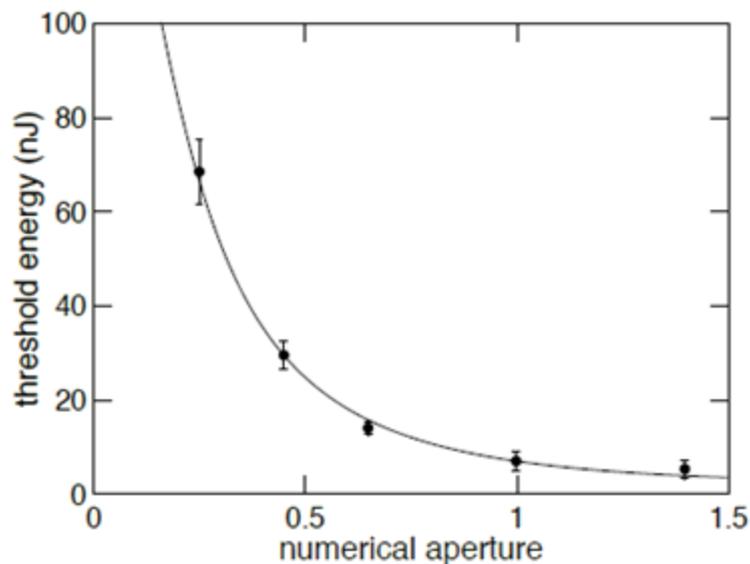


Figure I-9 : Dépendance du seuil d'endommagement en fonction de l'ouverture numérique NA dans un verre borosilicate de la société Corning (Corning 0211) [Schaffer 2001]

La valeur de NA conditionne ainsi la taille du volume focal, et donc la modification induite.

I.2. Introduction à l'optique non-linéaire : cas des matériaux non-polaires

I.2.1. Réponse optique et polarisation hors résonance

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un matériau résulte en une réponse dépendante à la fois des propriétés de l'onde (fréquence, intensité...) et de celles du matériau (position et écartement des niveaux électroniques, sections efficaces d'absorption...). En particulier, l'énergie du faisceau est fondamentale pour déterminer la nature des interactions. Une onde optique peut conduire à des transitions électroniques entre des niveaux de valence si l'énergie apportée est suffisante pour permettre le franchissement du gap optique voir l'ionisation. Il apparaît donc primordial d'identifier la nature du rayonnement ainsi que les propriétés diélectriques du matériau pour comprendre les différentes interactions mises en jeu.

La nature et la structure électronique du matériau considéré conditionnent directement la réponse optique. La position des niveaux électroniques est ainsi directement responsable des différents phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière qui se produisent sous l'effet d'une onde optique de faible intensité. En revanche, avec une onde lumineuse de type laser, la nature des interactions rayonnement-matière varie fortement en fonction des caractéristiques de l'onde laser et, en particulier, de son intensité.

La matière peut être vue de manière simpliste comme une somme de dipôles décomposables, d'après le modèle de Lorentz, comme des ensembles électron-atome reliés l'un à l'autre par une certaine force d'oscillateur. Hors résonance, l'application d'un champ optique, considéré comme une onde électromagnétique, tend à faire osciller les dipôles à la même fréquence que celle du champ électrique incident E . La réponse macroscopique, hors résonance, d'un tel système est observable au travers de la polarisation P traduisant la densité de dipôles par unité de volume, c'est-à-dire que la polarisation représente la somme des polarisations induites de chacun des dipôles et de leurs interactions. Pour des ondes de faible intensité, elle est directement proportionnelle au vecteur champ électrique E appliqué comme décrit par l'équation (I-3) :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) = P^l(t) \quad (\text{I-3})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité diélectrique d'ordre 1 du matériau.

I.2.2. Origine de la non-linéarité dans le milieu

L'optique non-linéaire est l'étude des phénomènes qui se produisent lorsqu'il y a modification des propriétés optiques d'un matériau sous l'excitation d'une source de lumière de forte intensité. L'effet non-linéaire est habituellement négligeable lorsque les intensités lumineuses impliquées sont faibles. L'avènement des lasers, dans les années 1960 [*Franken 1961*] (et les hautes puissances associées à ces derniers), a été l'élément déclencheur permettant de rendre possible les études expérimentales d'optique non-linéaire.

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont les valeurs s'approchent de celles assurant la cohésion des électrons aux noyaux atomiques ou aux molécules (10^6 V/m). Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. Ceci est à l'origine de la non-linéarité optique dans les milieux diélectriques. De manière théorique, tous les matériaux sont non-linéaires sous une excitation lumineuse suffisante.

I.2.3. Expression générale de la réponse optique non-linéaire

Pour exprimer la réponse optique non-linéaire hors résonance en physique classique, il est nécessaire de développer l'expression (I-3) de la polarisation hors résonance à des ordres supérieurs. Une première expression très simplifiée peut alors être obtenue [*Boyd 2008*] :

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \chi^{(4)} \mathbf{E}^4(t) + \dots] = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (\text{I-4})$$

où $\mathbf{P}_L = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(t)$ est la polarisation linéaire classique de susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$, et où \mathbf{P}_{NL} représente la polarisation non-linéaire qui fait intervenir les susceptibilités non-linéaires optiques $\chi^{(n)}$ d'ordre n .

Cette équation suppose que le milieu répond instantanément, impliquant que le milieu est transparent et non dispersif, ce qui n'est pas toujours le cas. De plus, l'expression (I-4) a été écrite avec des quantités scalaires, mais le champ et la polarisation sont en réalité des vecteurs (\mathbf{E} et $\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}$), de sorte que les susceptibilités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs de rang $(n+1)$.

La transformée de Fourier permet de relier le domaine temporel au domaine

fréquentiel et inversement. Pour une fonction quelconque f , la transformée de Fourier et son inverse sont définis comme suit :

$$\begin{cases} F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt \\ f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \end{cases} \quad (\text{I-5})$$

où ω désigne la fréquence telle que $\omega = c/\lambda$

L'expression du champ électrique dépendant du temps $E(t)$ sous sa forme fréquentielle $E(\omega)$ peut alors s'écrire, après transformée de Fourier, sous la forme :

$$E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{I-6})$$

En considérant la polarisation totale \vec{P} comme la somme de plusieurs polarisations, il est possible de décrire l'interaction du matériau considéré avec des champs différents $\vec{E}_m(\omega_m)$, oscillant à la fréquence ω_m . Les composantes P_i de Fourier, à l'ordre n , s'expriment alors comme :

$$P_i^{(n)}(\Omega) = \varepsilon_0 \sum_{jk\dots p} \chi_{ijk\dots p}^{(n)}(-\Omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E_j^{(n)}(\omega_1) E_j^{(n)}(\omega_2) \dots E_j^{(n)}(\omega_m) \dots E_j^{(n)}(\omega_n) \quad (\text{I-7})$$

où $\sum_{m=1}^n \omega_m = \Omega > 0$ et où Ω représente la fréquence de l'onde générée (strictement positive) et ω_m les termes sources avec $\chi_{ijk\dots p}^{(n)}$ un des 3^{n+1} termes de la matrice $\chi_{ijk\dots p}^{(n)}(-\Omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$

Les phénomènes non-linéaires prépondérants sont ceux du second ordre et du troisième ordre. Intéressons nous au cas de l'expression de la polarisation du second ordre.

I.2.4. Développement pour la polarisation du second ordre

En écrivant le champ oscillant aux fréquences ω_1 et ω_2 sous la forme $E(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t)$, l'expression de la polarisation $P_i^{(2)}(\Omega)$ à l'ordre 2 aboutit à l'obtention des cinq composantes de Fourier reportées dans le tableau I-2. Ω peut ainsi prendre les valeurs $(\omega_1 + \omega_2)$, $(\omega_1 - \omega_2)$, $2\omega_1$, $2\omega_2$ et 0.

Tableau I-2 : Expression des composantes de Fourier $P_i^{(2)}(\Omega)$ et processus physiques associés

Composante de Fourier $P_i^{(2)}(\Omega)$	Processus correspondant
$P(\omega_1 + \omega_2) = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)E_1 E_2$	Génération de somme de fréquence (GSF)
$P(\omega_1 - \omega_2) = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)E_1 E_2$	Génération de différence de fréquence (GDF)
$P(2\omega_1) = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}(2\omega_1)E_1^2$	Génération de second harmonique (GSH)
$P(2\omega_2) = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}(2\omega_2)E_2^2$	
$P(0) = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}(0)(E_1^2 + E_2^2)$	Rectification optique (RO)

Ces composantes correspondent respectivement à la génération de la somme de fréquences (GSF) pour le premier terme (figure I-10a et I-10b), à la génération de la différence de fréquences (GDF) pour le deuxième terme, à la génération de second harmonique (GSH) pour les troisième et quatrième termes (figure I-10c). Le dernier terme, dit de rectification optique (RO), correspond à la création d'un champ électrique statique dans le matériau. Quatre composantes, dont la fréquence est non nulle, sont présentes dans la polarisation non-linéaire d'ordre 2. Par exemple, pour la génération de second harmonique, deux photons de fréquence ω sont « consommés » et un photon de fréquence 2ω est généré.

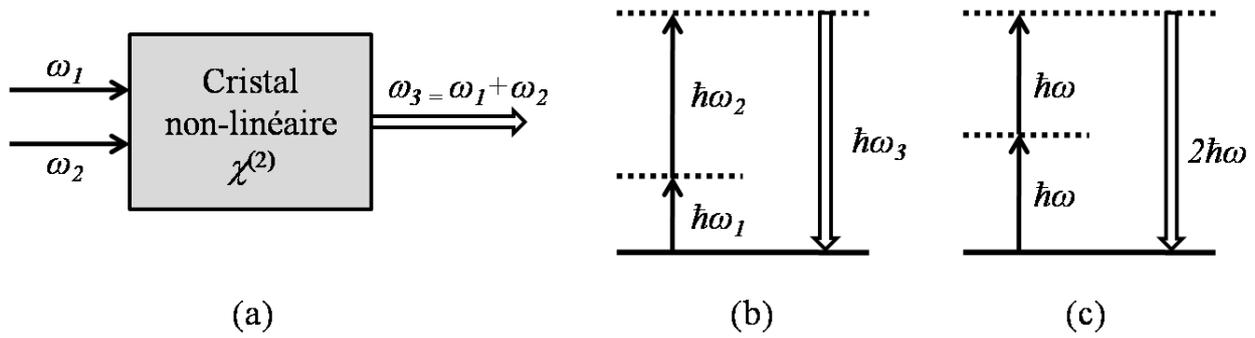


Figure I-10 : (a) Principe de la somme de fréquence, (b) Interprétation quantique de la génération de somme de fréquence (GSF) dans le cas où $\omega_1 \neq \omega_2$ et (c) Interprétation quantique de la génération du second harmonique lorsque $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Les niveaux virtuels d'énergie (en pointillés) ne sont pas des états d'énergie du matériau, transparent à ces fréquences.

Ce processus de mélange à 3 ondes peut être mieux compris en explicitant la susceptibilité d'ordre 2 dans laquelle les valeurs ω sont algébriques, soit :

$$\chi^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega) \quad (\text{I-8})$$

Les valeurs de $\chi^{(2)}$ sont, en principe, nulles pour les matériaux centrosymétriques. La non-linéarité d'ordre 2 ne pourra être obtenue que dans les matériaux non-centrosymétriques. L'utilisation de matériaux présentant une non-linéarité optique d'ordre 2 constitue alors un moyen efficace de doubler les fréquences des lasers. Par exemple, pour un laser « pompe » émettant à 1064 nm, il est possible d'obtenir un faisceau de longueur d'onde 532 nm en utilisant des cristaux, comme le dihydrogène-phosphate de potassium de formule KH_2PO_4 (appelé KDP) ou la forme β du diborate de baryum de formule $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (appelé BBO).

Le même type de raisonnement est applicable aux composantes de Fourier de la polarisation aux ordres supérieurs, permettant la description de divers phénomènes non-linéaires.

I.2.5. Exemples de phénomènes non-linéaires

Le développement de la polarisation au second ordre montre une diversité d'effets non-linéaires. Il est aisé d'imaginer alors la multiplicité des effets aux ordres supérieurs. Nous nous limiterons ici à la citation de phénomènes découlant des propriétés aux ordres 2 et 3 au travers de la description de certaines susceptibilités d'après les notations $\chi^{(2)}(\Omega; \omega_1, \omega_2)$ et $\chi^{(3)}(\Omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$.

I.2.5.a. Effet Pockels

L'effet Pockels correspond à un effet électro-optique où l'indice de réfraction du matériau est modifié sous l'application d'un champ électrique statique. Cet effet est considéré comme un mélange à trois ondes dont l'une a une fréquence nulle. L'expression de la susceptibilité à l'ordre 2 est $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$. Un matériau présentant un effet non-linéaire du second ordre élevé est susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif du type commutateur ou modulateur optique.

I.2.5.b. Génération de troisième harmonique

Il est possible de générer directement la troisième harmonique par un mélange à quatre ondes. La notation de la susceptibilité à l'ordre 3 traduit la conversion de trois photons de fréquence ω en un photon de fréquence 3ω : $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$.

Toutefois, compte-tenu des faibles valeurs de $\chi^{(3)}$ dans les diélectriques, le triplage de fréquence est réalisé classiquement, en procédant en cascade, par génération du second harmonique (GSH) ($\omega + \omega = 2\omega$) puis génération de somme de fréquences (GSF) ($\omega + 2\omega = 3\omega$) (figure I-11).

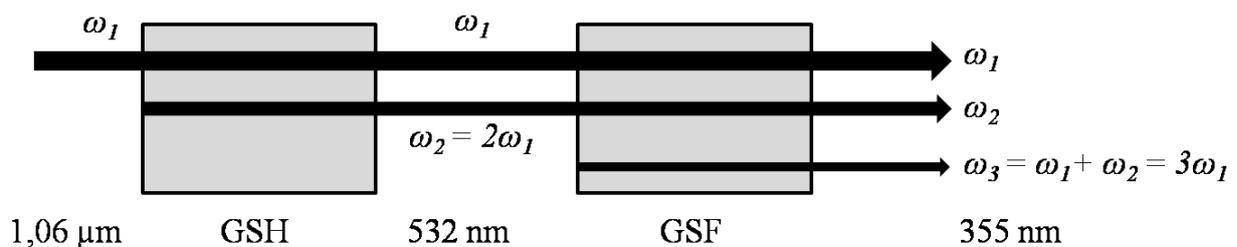


Figure I-11 : Génération de l'harmonique 3 à 355 nm par GSH puis GSF pour un laser néodyme de longueur d'onde 1,06 μm

I.2.5.c. Effet Kerr

Cet effet a été montré en 1964 par Mayer et Gires [Mayer 1964]. Dans un matériau isotrope, le terme $\chi^{(3)}$ est relié à la contribution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 . Cette contribution ne s'exprime que pour des faisceaux lumineux d'intensité I élevée suivant la relation (I-9).

$$n_2 = n_0 + n_2 I \quad (\text{I-9})$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire du milieu.

La relation entre $\chi^{(3)}$, n et n_2 peut s'écrire comme :

$$n_2 = \frac{\sigma \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p; -\omega_p; \omega_s)}{2 \varepsilon_0 n_0^2 c} \quad (\text{I-10})$$

où σ est un terme de dégénérescence, ω_s et ω_p sont les fréquences respectives des faisceaux sonde et pompe.

Le milieu non-linéaire va donc agir comme une lentille positive et va focaliser le faisceau incident de profil d'intensité gaussien (figure I-12). Un tel procédé peut ainsi être utilisé dans des applications de commutateur optique. En effet, avec une source lumineuse du type laser à impulsions ultracourtes, la variation d'indice induite est extrêmement rapide.

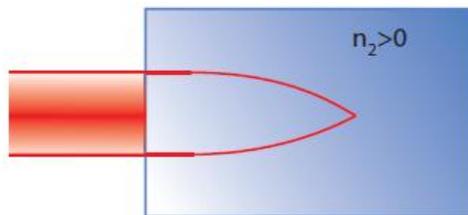


Figure I-12 : Illustration du phénomène d'autofocalisation causé par l'effet Kerr optique pour un faisceau gaussien

Le tableau I-3 résume quelques propriétés liées aux effets linéaires et non linéaires :

Tableau I-3 : Principaux phénomènes linéaires et non-linéaires hors résonance, fréquences des ondes impliquées et exemples d'applications

Ordre	Tenseur	Effet	Applications
1	$\chi^{(1)}$	Réfraction	Fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de second harmonique : $-2\omega ; \omega, \omega$	Doubleurs de fréquences
		Transposition de fréquence : $-\omega_3 ; \omega_1, \pm \omega_3$	Amplificateurs et oscillateurs paramétriques optiques
		Effet Pockels : $-\omega ; \omega, 0$	Modulateurs électro-optiques
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique : $-3\omega ; \omega, \omega, \omega$	Tripleurs de fréquence
		Mélange à quatre ondes : $-\omega_4 ; \omega_1, \omega_2, \omega_3$	Mélange de fréquences
		Effet Kerr optique : $-\omega_s ; \omega_p, -\omega_p, \omega_s$	Automodulation de phase

I.2.6. Effet non-linéaire résonant : l'absorption multi-photonique

De manière classique, la lumière incidente est atténuée au fur et à mesure de son passage à travers un matériau. Ceci est traduit par l'équation différentielle (I-11) qui, par intégration, donne une relation exponentielle (connue comme la loi de Beer-Lambert) entre l'intensité $I(\omega)$ du faisceau, son intensité initiale $I_0(\omega)$, son coefficient d'absorption linéaire α et l'épaisseur z du matériau traversé.

$$dI = -\alpha I dz \quad (\text{I-11})$$

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{I-12})$$

Cette relation, correspondant à l'absorption d'un photon $\hbar\omega_l$ entre un niveau fondamental $|a\rangle$ vers un niveau excité $|b\rangle$ (figure I-13a), n'est valable que pour des faisceaux de faible intensité. Typiquement, dans les verres phosphates, l'écart énergétique entre la bande

de valence (notée BV, équivalent au niveau $|a\rangle$) et la bande de conduction (notée BV, équivalent au niveau $|b\rangle$) est de l'ordre de 5 eV (≈ 250 nm), ce qui signifie que $\hbar\omega_l \geq 5$ eV.

Pour des faisceaux laser intenses, des effets non-linéaires résonants peuvent intervenir et mettre en jeu des coefficients d'absorption non-linéaires. L'équation différentielle est alors étendue aux ordres supérieurs de l'intensité dans la direction z de propagation [Boyd 2008]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha^{(1)}I - \alpha^{(2)}I^2 - \dots - \alpha^{(N)}I^N = -\sum_i^N \alpha^{(i)}I^i \quad (\text{I-13})$$

avec $\alpha^{(i)}$ le coefficient d'absorption à l'ordre i

Il existe une dépendance entre le coefficient d'absorption à l'ordre N et la susceptibilité $\chi^{(i)}$: une absorption à deux photons d'énergie (figure I-13b) dépend de la susceptibilité d'ordre 3, tandis qu'une absorption à quatre photons d'énergie (figure I-13c) est reliée à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 7 [Boyd 2008]. A partir de l'instant où le faisceau commence à être absorbé, la contribution des ordres supérieurs est négligeable.

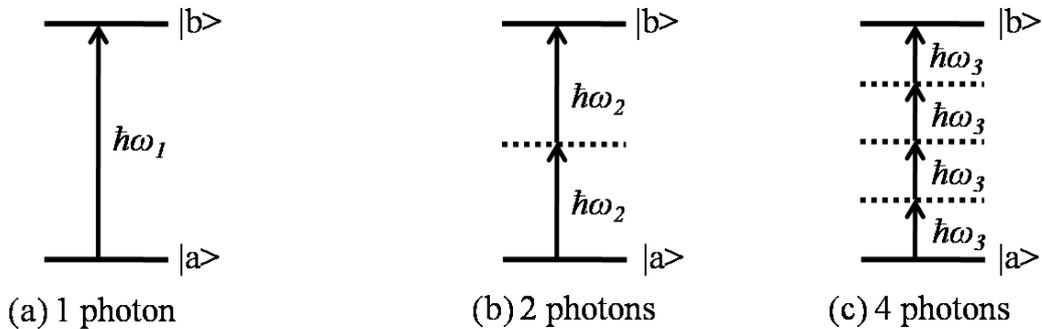


Figure I-13 : Absorption (a) linéaire, (b) à deux photons et (c) à quatre photons.

Les traits pleins représentent des niveaux d'énergie réels et les traits pointillés des niveaux virtuels.

La relation (I-13) signifie qu'une onde de fréquence éloignée des fréquences de transition du matériau peut être absorbée grâce à des processus non-linéaires. Pour un verre phosphate possédant un gap optique de l'ordre de 5 eV, l'énergie des photons laser nécessaire à une absorption à deux photons est de $\hbar\omega_2 = 2,5$ eV (≈ 500 nm). Pour une absorption à quatre photons, l'énergie requise vaut $\hbar\omega_3 = 1,25$ eV (≈ 1 μm), ce qui permet l'utilisation de laser impulsionnels émettant dans l'infrarouge.

Ainsi, en fonction de la largeur du gap optique du matériau vitreux, le régime du processus d'absorption sera conditionné par le choix de la source laser.

I.2.7. Exaltation de la non-linéarité près de la fréquence de résonance

Généralement, les non-linéarités sont exaltées lorsque les fréquences des champs mis en jeu sont proches des fréquences de transition du matériau. Par exemple, dans le cas du mélange à trois ondes de fréquences respectives ω_s , ω_q et ω_p , l'expression de la susceptibilité diélectrique d'ordre 2 peut être écrite sous la forme :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} P_F \sum_{mn} \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_\sigma)(\omega_{mg} - \omega_p)} \quad (1-14)$$

où $\omega_\sigma = \omega_p + \omega_q$, N est la densité de dipôles, $\hbar = h/c$ où h désigne la constante de Planck, P_F est un opérateur permettant de rendre compte des permutations des fréquences des champs pour obtenir tous les termes sources d'une polarisation à la fréquence ω_s , m , n et g désignent des niveaux virtuels ou réels, μ_{ab}^z correspond au moment de transition dipolaire électrique entre les niveaux a et b des champs d'indice z (égal à i , j et k) et ω_{mg} et ω_{ng} désignent les fréquences de résonance.

Dans cette expression, il est remarquable que les dénominateurs traduisent la possibilité d'avoir une résonance avec la fréquence d'un des champs externes. Ainsi, dans le cas de l'étude d'un phénomène non-résonant, ces phénomènes physiques sont à prendre en compte car la proximité d'une des deux résonances aura pour effet d'introduire une dispersion des valeurs non-linéaires, soit une exaltation lorsqu'on se rapproche de la résonance.

I.3. Etat vitreux, photosensibilité et structuration des verres

Nombre de matériaux comme les métaux ou certains semi-conducteurs absorbent le rayonnement dans le domaine du visible. Ceci implique que seule la surface d'un tel matériau est susceptible d'être modifiée lors d'une irradiation laser. La modification en volume n'est possible que pour des matériaux transparents aux longueurs d'onde laser utilisées. Les verres oxydes constituent de bons candidats en raison de leur transparence sur une large plage allant du proche ultraviolet au moyen infrarouge. Les recherches actuelles concentrent des efforts importants dans la structuration de matériaux vitreux, dans le but de réaliser des matériaux adaptés aux applications liées au domaine de la photonique. Le contrôle des propriétés tri-dimensionnelles induites repose en partie sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'interaction laser-verre. Un contrôle des propriétés avec une précision micrométrique peut être atteinte en utilisant des lasers et des objectifs adaptés présentant une large ouverture numérique (NA).

Afin de mieux comprendre les processus de photosensibilisation du verre, c'est-à-dire la manière dont il va réagir à une irradiation lumineuse, quelques généralités sur les structures et les propriétés optiques des verres sont présentées

I.3.1. Généralités sur les verres

I.3.1.a. Définition

A ce jour, la seule définition du verre sur laquelle la communauté s'accorde est : un matériau inorganique présentant le phénomène de transition vitreuse [*Zarzycki 1982*]. D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse T_g . Lors du refroidissement du liquide, si la viscosité est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu (figure I-14). Aucune discontinuité de la pente de l'enthalpie H (ou autre grandeur intensive du système comme le volume V) n'est alors observée au point de fusion T_f (à la différence du refroidissement lent permettant d'obtenir un cristal pour lequel on observe une variation de H/V). La viscosité du liquide augmente alors de manière exponentielle jusqu'à atteindre environ 10^{13} poises [*Paul 1990*]. A cette viscosité, le liquide surfondu commence à se « figer », c'est-à-dire que la rigidité empêche les

mouvements microscopiques locaux. Un changement de pente de l'enthalpie est alors constaté. La température à laquelle se produit ce changement correspond à la température de transition vitreuse T_g . Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide, appelé verre. Son entropie est plus élevée que dans un cristal et le temps de relaxation nécessaire pour atteindre l'équilibre cristallin est plus long que le temps de l'expérience. C'est pourquoi on parle d'état métastable, car un verre évolue inévitablement vers l'état cristallin à plus ou moins long terme.

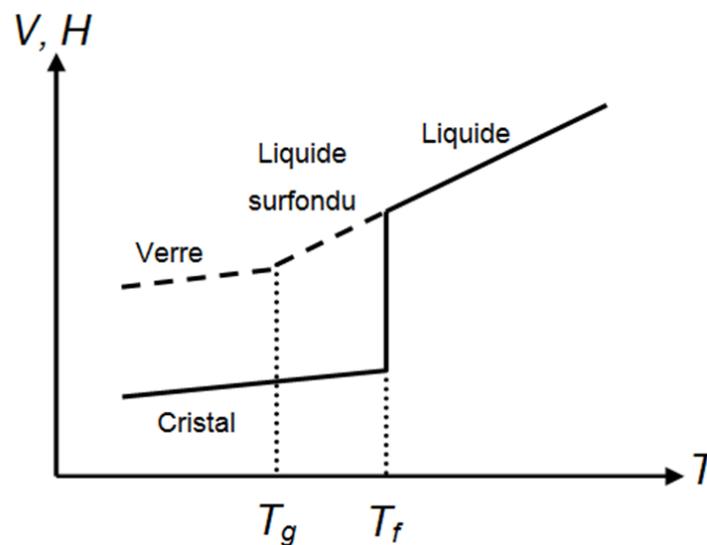


Figure I-14 : Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide pour un verre et un cristal

I.3.1.b. Composition des verres

Les propriétés qui nous intéressent étant liées au domaine du visible, le choix a été fait de ne présenter que le cas des verres d'oxydes.

Zachariasen [Zachariasen 1932] a établi une classification des oxydes permettant l'élaboration d'un verre selon 3 catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs, les composés intermédiaires (tableau I-4).

Les **formateurs de réseau** sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments les plus courants sont le silicium (sous la forme SiO_2), le bore (B_2O_3), le phosphore (P_2O_5), le germanium (GeO_2) et l'arsenic (As_2O_3). Ces éléments métalliques de

valence assez élevée (de 3 à 5) forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4) liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux. **Les modificateurs** ne peuvent pas former de verre à eux seuls dans des conditions de refroidissement normales. Ce sont des alcalins, des alcalino-terreux et, dans une moindre mesure, certains éléments de transition et les terres rares. Leur rayon ionique plus important que celui des formateurs, lié à une charge faible implique une diminution de la covalence de leurs liaisons avec les atomes d'oxygène. A l'échelle macroscopique, leur addition à des formateurs provoque une diminution de la température du liquidus et de la viscosité du liquide. Ils sont aussi appelés « fondants » en raison de ces propriétés facilitant l'élaboration du verre. Enfin, les **intermédiaires** sont soit des formateurs, soit des modificateurs du réseau vitreux (en fonction de la composition du verre). Les principaux éléments intermédiaires dans les verres oxydes sont l'aluminium, le zinc, le fer, ou encore le titane.

Tableau I-4 : Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen [Zachariasen 1932]

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		TeO ₂
		Nb ₂ O ₅
		Ga ₂ O ₃

La vision de Zachariasen, très valable dans les verres dits « classiques » comme les sodo-silicates de calcium, ne suffit pas à expliquer les structures locales dans certains verres exotiques. On peut citer par exemple le cas des verres tellurites [Soulis 2008].

I.3.2. Structure des verres

Un verre est un solide amorphe, qui peut être vu comme un réseau tridimensionnel semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. L'utilisation de la fonction de corrélation $g(R)$ permet de traduire cette organisation. D'un point de vue chimique, on peut considérer en partant d'un atome origine A, choisi arbitrairement dans une structure, que $g(R)$ traduit la probabilité de présence d'un atome B à une distance R de A (figure I-15) :

- dans un **solide cristallisé**, $g(R)$ est composé de pics discrets traduisant l'agencement périodique des atomes à des positions extrêmement précises,
- dans le cas d'un **gaz parfait** la disposition totalement aléatoire des atomes conduit à une probabilité de présence constante à n'importe quelle distance,
- dans un **liquide** on peut distinguer deux ou trois pics larges dont la position et l'élargissement proviennent des fluctuations des atomes autour de positions qui correspondent souvent aux deux premières sphères de coordination rencontrées dans les phases cristallines.

C'est ce dernier type de situation qui est présent dans les **matériaux vitreux** dont la structure se rapproche de celle d'un liquide.

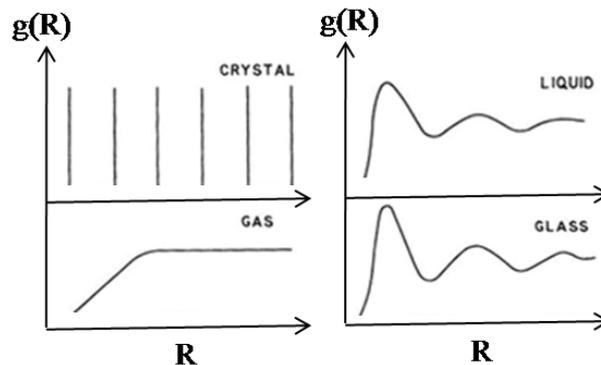


Figure I-15 : Fonctions de corrélation dans le cas d'un gaz parfait, d'un solide cristallisé, d'un liquide et d'un verre

Ceci se traduit sur un diffractogramme de rayons X par la présence d'un ou plusieurs halos de diffusion à opposer aux pics étroits obtenus dans le cas d'un cristal. La figure ci-après montre les diffractogrammes des structures du phosphate de zinc hydraté $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ sous sa forme cristalline (figure I-16a) et vitreuse (figure I-16b) [Takebe 2006].

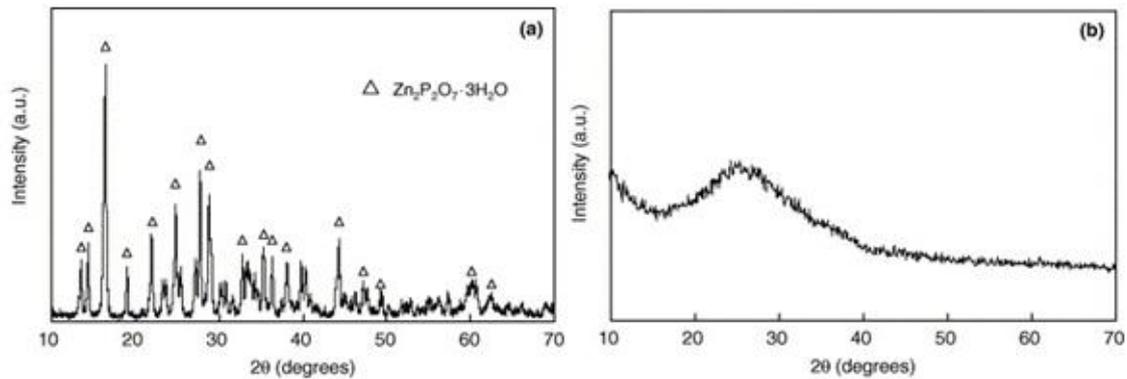


Figure I-16 : Diffractogramme du composé $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ sous forme (a) cristallisée et (b) vitreuse [Takebe 2006]

I.3.3. Photosensibilité des verres et photostructuration

Le terme « photosensibilité » désigne de manière générale la propriété d'un matériau à réagir sous l'effet de la lumière. Dans la suite du manuscrit, l'emploi du terme « photosensibilité » sera réservé aux **modifications photo-chimiques** induites par des faisceaux lumineux comme la rupture de liaisons chimiques ou la modification de l'état d'agrégation de certains constituants du matériau vitreux. Les modifications chimiques photo-induites peuvent ainsi être classées en deux catégories.

- modification du réseau proprement dit (rupture de liaisons...),
- modification de dopants, d'impuretés ou d'ions métalliques ($Ag^+ \rightarrow Ag^0 \dots$).

L'association des nouvelles générations de lasers intenses et de matériaux photosensibles permet de structurer localement le matériau de façon très précise. Le terme de **photostructuration** est alors employé. Selon que les modifications proviennent du réseau ou d'éléments d'adjonction, les termes de **photostructuration** « **intrinsèque** » ou « **extrinsèque** » seront respectivement utilisés. L'objectif des procédés associés est de créer des systèmes photoniques actifs [Ams 2009] notamment pour le transport de la lumière (guides d'onde, coupleurs), son filtrage (filtres de Bragg) ou encore sa conversion (doubleurs et tripleurs de fréquence). Grâce à la forte intensité lumineuse au point de focalisation du faisceau laser, une application très en vue est également le stockage de données.

I.3.4 Photostructuration des verres par des lasers

I.3.4.a. Point de départ

Les toutes premières expériences de modification photo-chimique sur les verres ressemblaient à des tentatives d'amélioration du processus photographique. Badger en 1945 puis Stookey en 1949 ont constaté que l'application de faisceaux ultraviolets sur des verres silicates contenant de l'argent permettait d'une part, d'abaisser la température de formation des particules métalliques [Badger 1945] et d'autre part, d'en contrôler la taille [Stookey 1949]. La structure électronique de la particule est étroitement liée à sa taille, ce qui donne lieu à des bandes d'absorption spécifiques dans le domaine visible. La couleur perçue étant de manière simplifiée la couleur complémentaire de la couleur absorbée, il devenait alors possible de se servir de verres à la manière de support photographique pour le développement de clichés en couleur. Cependant, le manque de directionnalité de la source lumineuse utilisée pour l'irradiation ne permettait pas un contrôle spatial complexe des modifications induites.

Plus tard, vers la fin des années 1970, les premiers processus de génération de défauts ont été observés dans les fibres optiques en silice contenant du germanium [Hill 1978]. L'origine de ce phénomène est lié à l'absorption à deux photons du rayonnement infrarouge du laser et à la formation de centres colorés par le piègeage d'un électron sur un atome de germanium [Russel 1991, Dong 1995]. La formation de tels centres provoque un accroissement local de l'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-4} à $1,5 \mu\text{m}$ [Hand 1990]

I.3.4.b. Structuration intrinsèque

La structuration intrinsèque correspond à la modification de la structure vitreuse, notamment au travers de ruptures et/ou de recombinaisons de liaisons, en particulier sur les verres chalcogénures et silicates. Citons le cas des verres chalcogénures du type As_xS_y qui possèdent une bande interdite d'environ 2 eV et une transparence dans l'infrarouge entre $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. Dans ce type de matériau, les liaisons interatomiques hétéropolaires As-S peuvent être brisées par irradiation dans le visible pour former des liaisons homopolaire As-As et S-S. La transparence dans le visible est modifiée et la fréquence de coupure est déplacée vers les hautes longueurs d'onde [Pfeiffer 1990]. Ce phénomène réversible thermiquement entraîne une réticulation plus importante du réseau vitreux et de ce fait un accroissement du volume local entraînant une modification de l'indice de réfraction. Ceci permet d'obtenir des micro-lentilles en surface du verre [Tanaka 2006] en utilisant un laser en mode continu.

Grâce aux lasers impulsionnels, il est possible de déposer des énergies relativement importantes dans des volumes extrêmement réduits, ce qui permet une fusion locale du matériau suivie d'un refroidissement rapide analogue à la trempe des matériaux vitreux [Gattass2008]. L'enchaînement fusion/refroidissement rapide aboutit à une modification locale de la densité de matière entraînant une variation de l'indice de réfraction. Ceci conduit dans de nombreux verres, en focalisant le faisceau, à la réalisation de guides d'onde possédant un indice de réfraction plus élevé que la région vitreuse qui l'entoure avec une variation d'indice généralement de l'ordre de 10^{-3} [Saliminia 2005, Efimov 2001]. L'équipe de Kazuyuki Hirao, de l'Université de Kyoto en 1996, a été pionnière dans ce domaine en s'intéressant aux modifications photo-induites par des lasers femtosecondes Ti^{3+} : saphir ($\lambda = 800$ nm) dans différents verres, depuis la silice fondue jusqu'aux fluorozirconates en passant par les silicates de plomb (SF6) et les chalcogénures (figure I-17). Davis *et al.* puis Hirao *et al.* ont montré la faisabilité de guides d'onde dans ces matériaux [Davis 1996, Hirao 1998]. Par la suite, les nombreuses études sur l'inscription dans les verres au moyen de lasers femtosecondes ont conduit à 100 publications dans la seule année 2006 d'après Krol [Krol 2008].



Figure I-17 : Observation par microscopie optique en transmission de guides d'ondes inscrits dans différents verres par un laser émettant à 800 nm de durée d'impulsion 120 fs à 200 kHz au travers d'un objectif de $NA = 0,1$ [Hirao 1998]

Une autre potentialité liée à la structuration intrinsèque concerne le stockage de données. L'équipe de Eric Mazur, à Harvard, a développé une méthode de stockage consistant

à générer des cavités (ou *voids*) au cœur du verre [Glezer 1996]. Il s'agit d'un codage binaire dans lequel les bits 0 et 1 sont définis par le fait que le faisceau de lecture rencontre une cavité ou non. Glezer *et al.* ont ainsi réalisé, plan par plan, un des premiers prototypes de stockage de données dans un verre de silice fondue (figure I-18). Cette approche a été revisitée peu de temps après par Qiu *et al.* [Qiu 1998] et plus récemment par notre équipe [Royon 2009].

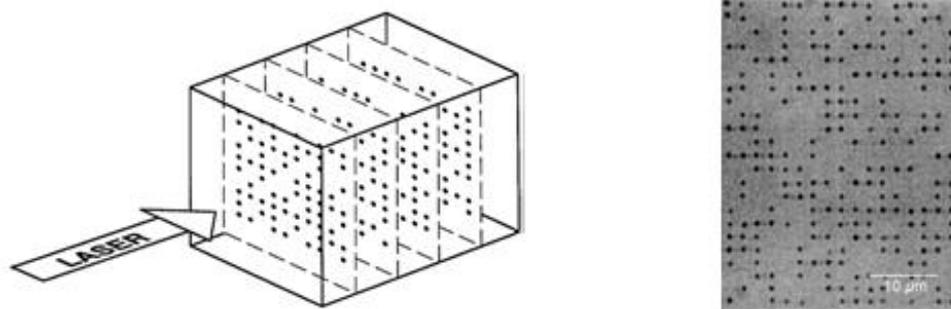


Figure I-18 : A gauche, schéma du procédé de stockage de données et à droite, vue par microscopie optique en transmission d'un des plans photo-inscrits dans un verre de silice fondue [Glezer 1996]

Dans la dernière décennie, plusieurs auteurs se sont intéressés au phénomène de structuration à des échelles de l'ordre de 200 nm et à la formation de nano-réseaux en utilisant un laser infrarouge. Le mécanisme de formation de ce type de structures est encore mal compris. Leur première démonstration a été faite en 2003 par Shimotsuma *et al.*, au cours d'une collaboration entre l'Université de Kyoto et l'Université de Southampton (figure I-19) [Shimotsuma 2003, Bricchi 2003], avant d'être reproduite par l'équipe de Paul Corkum, à l'Université d'Ottawa [Bhardwaj 2006], suivie de l'équipe de Lionel Canioni et Martin Richardson [Royon 2009] et de l'équipe de Bertrand Pommellec, à l'Université de Paris Sud [Pommellec 2008]. Il s'agit de structures biréfringentes présentant des modifications périodiques de l'indice de réfraction, suite à l'irradiation de verres de silice fondue par un laser femtoseconde, émettant à 800 nm, pour des taux de répétition intermédiaires de l'ordre de 200 kHz au travers d'un objectif de microscope $\times 100$ et $NA = 0,95$. Leur réalisation se fait dans un régime intermédiaire entre ceux de génération de guides d'onde et de cavités. L'origine de ces nano-réseaux, encore mal comprise, pourrait être due à des interférences entre l'onde laser incidente et l'onde plasma photo-induite [Shimotsuma 2003]. Une autre explication s'appuierait sur une formation en deux temps : une première étape d'expansion du plasma photo-induit sous forme de plans distribués de façon aléatoire suivie d'une seconde

étape d'organisation spatiale périodique de ces plans, suite à un effet de propagation de modes optiques TM entre ces plans [Bhardwaj 2006].

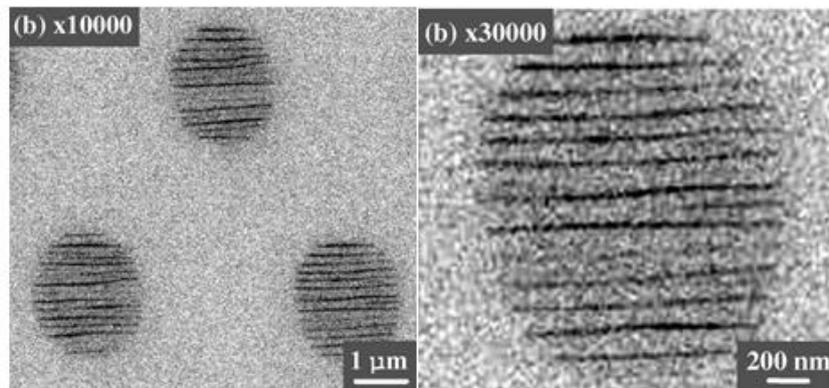


Figure I-19: Clichés de microscopie à balayage électronique en mode électrons rétrodiffusés (backscattering) de nano-réseaux inscrits dans un verre de silice fondue à deux grossissements ($\times 10\ 000$ et $\times 30\ 000$) [Shimotsuma 2003]

I.3.4.c Structuration extrinsèque

Cas des fibres optiques

La recherche de structuration extrinsèque par laser dans le domaine des télécommunications a trouvé des débouchés en s'orientant d'abord vers l'étude des défauts dans les fibres optiques, et en particulier sur les centres colorés dus au germanium [Cohen 1958, Yuen 1982, Gallagher 1993]. Le contrôle des variations d'indice au cœur de la fibre est alors obtenu en induisant les défauts directement par absorption linéaire, notamment grâce à l'utilisation de lasers excimères type ArF ($\lambda = 193\text{ nm}$) ou KrF ($\lambda = 248\text{ nm}$) [Atkins 1992].

On peut citer la réalisation de structures possédant une variation périodique de l'indice de réfraction, connues sous le nom de « réseaux de Bragg » [Limberger 1993, Archambault 1993]. Ce type de réseau agit comme un filtre réflecteur en réfléchissant une ou plusieurs longueurs d'onde λ_B et en laissant passer les longueurs d'onde différentes de la période³ Λ de variation de l'indice (figure I-20).

³ En toute rigueur la période Λ de variation d'indice du réseau de Bragg doit tenir compte de l'indice de réfraction modifié n_m : $\Lambda = \lambda_B/2n_m$

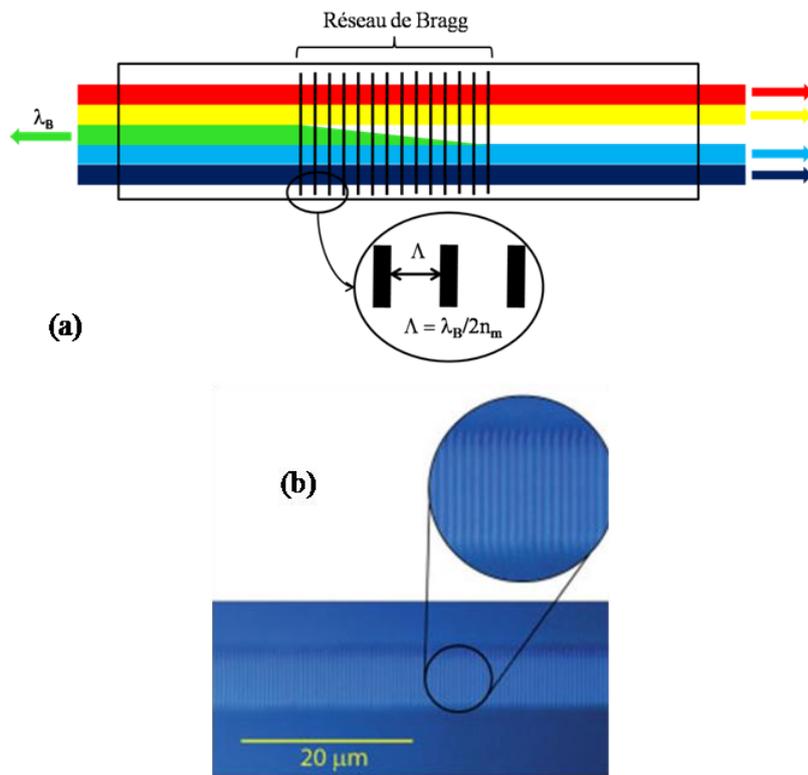


Figure I-20 : (a) Schéma descriptif d'un réseau de Bragg filtrant la longueur d'onde λ_B (ici la lumière verte) et (b) Exemple de réalisation d'un réseau de Bragg dans un phosphate dopé ytterbium [Ams 2009]

Précipitation de phases cristallines dans les verres

Certaines équipes se sont orientées vers la précipitation photo- et thermo-activée de phases cristallines dans les verres [Tani 1995]. Ces phases peuvent présenter le phénomène de doublement de fréquence, comme BaB_2O_4 ou LiNbO_3 , ou BaTiO_3 . Dans les années 1980, Borelli *et al.* ont montré qu'il était possible de modifier l'indice de réfraction par la précipitation de cristallites halogénés au sein de verres oxydes [Borelli 1985]. Suite à une irradiation laser suivi d'un traitement thermique ils ont obtenu une phase cristallisée de NaF diminuant localement l'indice de réfraction de manière importante. Sur la base de ces résultats, Efimov *et al.* ont réalisé un réseau de Bragg dans un verre de composition $15\text{Na}_2\text{O}-5\text{ZnO}-4\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-5\text{NaF}-1\text{KBr}-0,01\text{Ag}_2\text{O}-0,01\text{CeO}_2$ [Borgman 1989, Efimov 1999]

La structuration par laser peut permettre l'élévation locale de la température pour déstabiliser la matrice vitreuse, qui quitte alors le domaine métastable et rentre localement dans un régime de cristallisation. Une telle approche permet d'éviter un post traitement thermique. Bien qu'une des premières démonstrations de cristallisation dans les verres suite à une irradiation laser ait été faite en 1993 par Mai avec un laser CO₂ [Mai 1993], il faut attendre plusieurs années avant de voir des équipes précipiter des cristaux à partir d'un laser dans le proche infrarouge. Sato *et al.* ont rapporté en 2001 la précipitation de cristaux de Sm₂Te₆O₁₅ à partir de verres du système BaO-Sm₂O₃-TeO₂ suite à l'irradiation par un laser continu Nd³⁺ : YAG [Sato 2001]. Maciente *et al.* obtiennent pour la première fois des cristaux de β-BaB₂O₄ pour le doublage de fréquence à la surface de verres BaO-TiO₂-B₂O₃ après irradiation par un laser CO₂ [Maciente 2002], tandis que Miura *et al.* parviennent à ces mêmes cristaux, au cœur du verre, dans le système BaO-Al₂O₃-B₂O₃ grâce à un laser impulsif infrarouge Ti³⁺ : saphir [Miura 2000]. Yonesaki *et al.* observent avec le même type de laser la précipitation de cristaux LiNbO₃ et BaTiO₃ respectivement dans les matrices Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ et BaO-TiO₂-Na₂O-SiO₂ [Yonesaki 2005].

Précipitation de nanoparticules métalliques

Une autre voie de recherche s'est dessinée avec l'essor des nanoparticules métalliques, dont la taille varie typiquement entre la dizaine et la centaine de nanomètres (pour rappel le rayon typique des atomes varie entre 0,1 et 0,3 nm). Les éléments constitutifs appartiennent généralement au groupe Ib, *i.e.* Cu, Ag et Au.

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules diffèrent généralement de celles des matériaux massifs. Dans les matériaux massifs, les états électroniques sont sous forme de bandes de continuum d'énergie résultant de l'infinité d'orbitales mises en jeu. Dans le cas des nanoparticules métalliques, les propriétés électroniques sont dépendantes du nombre d'atomes les constituant, ce qui induit des propriétés optiques différentes de celles de l'atome (ou de la molécule) et du solide massif.

Pour décrire les propriétés optiques des nanoparticules métalliques dans les verres, plusieurs cas sont à distinguer :

- si les nanoparticules sont composées d'une dizaine d'atomes ou moins, on parle alors d'agrégats. Ces espèces possèdent des propriétés électroniques quantifiées proches de celles d'une molécule,
- si leur taille est de l'ordre des longueurs d'onde optiques, alors le processus optique majoritaire est lié à la diffusion de la lumière,
- dans le cas intermédiaire d'une dimension de l'ordre de plusieurs dizaines d'atomes, l'interaction d'une onde optique avec la nanoparticule va faire osciller les électrons libres de surface à une fréquence particulière Ω_P appelée « fréquence plasmon de surface », dont la valeur est différente de la fréquence d'oscillation des électrons libres du métal à l'état massif.

La fréquence plasmon de surface est couramment définie à partir de la théorie de Drude sur les métaux [Drude 1900] par l'équation (I-15):

$$\Omega_P = \frac{\omega_P}{\sqrt{\varepsilon_1^D + 2\varepsilon_M}} \quad (\text{I-15})$$

où ε_1^D correspond à la partie réelle de la permittivité diélectrique du métal dans l'approximation de Drude-Sommerfeld, ε_M est la permittivité diélectrique du milieu, et ω_P est la fréquence du plasmon de volume du métal massif définie pour N électrons de charge e et de masse m globalement déplacés par rapport à N ions définie telle que :

$$\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (\text{I-16})$$

Cet effet est dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice qui crée un champ électrique de dépolarisation en opposition au champ électrique local (assimilable au champ électrique extérieur). Le terme $\varepsilon_1^D + 2\varepsilon_M$, au dénominateur de l'équation (I-13), indique que la position de la fréquence plasmon de surface est gouvernée à la fois par la nature de la particule au travers du terme ε_1^D , mais également par la permittivité diélectrique ε_M du milieu dans laquelle la particule est contenue. Une très forte absorption apparaît autour de la valeur de la résonance plasmon, comme illustré en figure I-21a, par l'observation d'un

pic lorentzien centré sur la valeur $\omega_p = 3$ eV sur le spectre d'absorption de nanoparticules d'argent ($D = 13$ nm) [Burgin 2007].

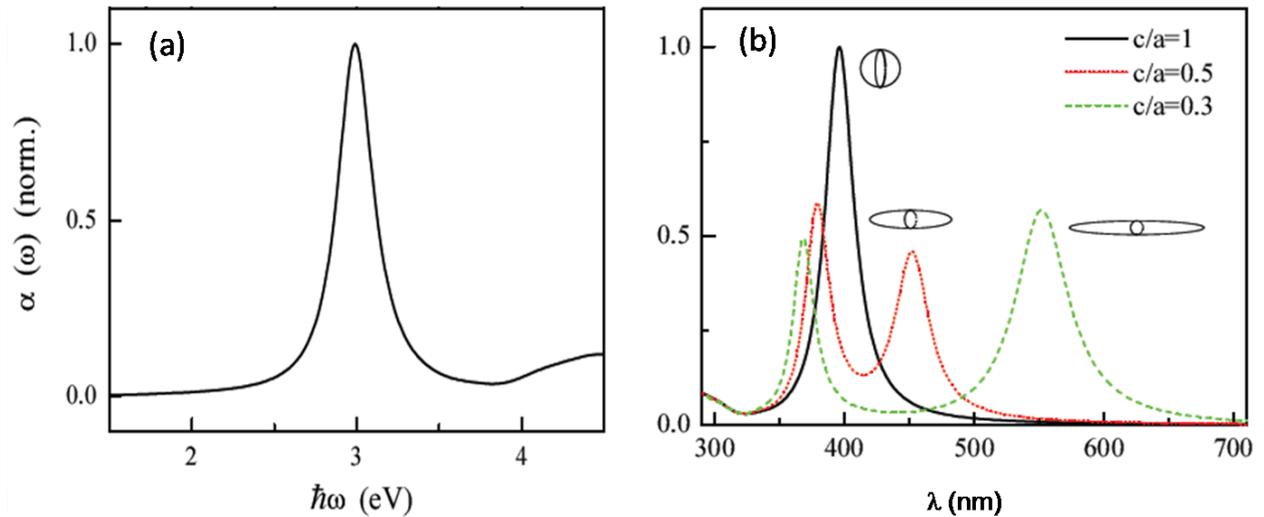


Figure I-21 : Spectres d'absorption normalisés (a) calculé pour des nanoparticules d'argent ($D = 13$ nm) dispersées dans un verre BaO- P_2O_5 montrant la fréquence de la résonance plasmon de surface autour de 3 eV et (b) pour un ensemble de nano-sphères d'argent avec $c/a = 1$ (trait plein) et de nano-ellipsoïdes « prolates » avec $c/a = 0,5$ (pointillés) et $0,3$ (tirets) dans un verre SiO_2 [Burgin 2007]

D'autres paramètres influent sur la position et l'intensité de la bande plasmon, comme la forme de la nanoparticule. Par exemple, pour des particules elliptiques de volume équivalent, le simple fait qu'une des dimensions soit plus grande que les autres induit une modification des propriétés optiques. La figure I-21b représente le coefficient d'absorption de nano-sphères d'argent avec $c/a = 1$ (trait plein) et de nano-ellipsoïdes « prolates » avec $c/a = 0,5$ (pointillés) et $0,3$ (tirets) dans un verre SiO_2 [Burgin 2007]. L'accroissement du rapport de forme induit un dédoublement de la bande d'absorption correspondant à l'apparition de modes optiques transversaux et longitudinaux. Une des conséquences de cet effet de forme est la modification de l'indice de réfraction en fonction de l'excentricité de la particule, pouvant donner lieu à un dichroïsme.

Intérêt des nanoparticules métalliques

Au-delà de la compréhension des mécanismes physico-chimiques opérant à ces échelles, les recherches sur les nanoparticules visent à la fonctionnalisation de systèmes dans lesquels deux matériaux sont associés pour obtenir des propriétés nouvelles synergiques.

Une des applications potentielles est leur utilisation en tant que « super-absorbeurs » pour améliorer les propriétés d'absorption et de conversion dans les panneaux photovoltaïques [Mizeikis 2011].

Par ailleurs, lors de l'excitation du plasmon de surface d'une nanoparticule, l'augmentation considérable du champ électrique local permet en particulier l'exaltation du signal optique d'une molécule en interaction proche avec la particule et ce, d'autant plus que la distance les séparant est courte. Citons quelques exemples :

- théoriquement, la non-linéarité peut être amplifiée puisque liée à la valeur de $\chi^{(3)}E^3$,
- la réponse Raman également. Cet effet présente un intérêt tout particulier depuis que Fleischmann *et al.* ont découvert l'effet SERS (*Surface Exaltation of Raman Scattering* ou exaltation de surface de la diffusion Raman) à la surface d'une électrode d'argent [Fleischmann 1974]. Murray et Alana ont montré en 1982 que l'intensité Raman variait en $1/r^{10}$, où r désigne la distance séparant l'adsorbat du centre de la particule métallique [Murray 1982],

- l'émission de fluorescence est exaltée. Kühn *et al.* ont montré qu'en approchant une nanoparticule d'or de 100 nm de diamètre d'une surface imprégnée de molécules luminescentes de terrylène, l'émission de fluorescence est multipliée par un facteur 13 [Kühn 2006]. La présence d'ions Ag^+ à la surface de nanoparticules en solution conduisait à une émission lumineuse très intense dans le visible, sous excitation UV, qui n'était pas observée lorsque seuls les ions ou les nanoparticules étaient présentes [Treguer 2005].

Obtention de nanoparticules dans les phases vitreuses

Dans ce qui suit, l'argent qui fait l'objet de cette thèse sera choisi comme exemple. En théorie, deux approches classiques pour obtenir des nanoparticules existent (figure I-22):

- l'approche « bottom-up » consiste à créer des matériaux en manipulant les ions, les molécules ou les atomes et en les assemblant (cette approche ne sera pas détaillée ici),
- l'approche « top-down » qui est le procédé opposé consistant à partir cette fois du matériaux massif. Elle consiste par exemple à fragmenter des objets de taille plus conséquente

pour obtenir des objets de dimension moins importante. Il est alors possible de partir du métal ou d'un oxyde de l'élément photosensible, ou bien directement de nanoparticules.

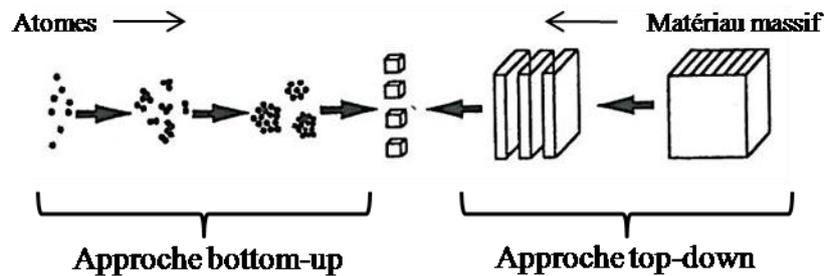


Figure I-22 : Approches bottom-up et top-down

Dans les verres, les méthodes d'obtention traditionnelles des nanoparticules consistent en des combinaisons successives de ces approches. Le métal peut être introduit soit directement lors de l'élaboration du verre, soit par procédé sol-gel, soit par un des processus classiques d'échange d'ions (typiquement le verre sodique est mis en présence d'une solution contenant des ions argent de manière à ce que l'échange $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ soit favorisé). Le métal peut également être introduit par implantation d'ions. Cette technique consiste à bombarder le matériau-hôte avec l'ion photosensible lui-même. Lorsque le verre contient déjà l'ion photosensible, la réduction ou l'agrégation est induite par bombardement du verre avec un ion léger comme l'argon Ar ou en utilisant des rayonnements ionisants (rayons X ou γ). Dans la plupart des cas, le verre subit également un traitement thermique (parfois en atmosphère réductrice, sous H_2 par exemple) pour provoquer l'agrégation des ions ou atomes. L'inconvénient de ces méthodes réside dans la répartition des particules dans l'épaisseur du verre et leur distribution en taille, souvent inhomogènes.

Par analogie, les lasers permettent également de précipiter des particules de taille variable ainsi que d'en moduler les propriétés optiques. Nous allons citer quelques exemples de structuration extrinsèque :

- Nahal *et al.* sont parvenus à précipiter des nanoparticules d'argent de forme dendritique grâce à un laser continu Ar^+ (émettant à plusieurs longueurs d'onde comprises entre 457,9 nm et 514,5 nm) à la surface d'un verre alumino-silicate sodique dans lequel l'argent a été inséré par échange d'ions [Nahal 2006]. Les dendrites sont localisées au

pourtour des figures d'Airy⁴, obtenues du fait de la focalisation du faisceau au travers d'une lentille,

- d'autres auteurs tirent profit des propriétés d'absorption des particules métalliques pour générer des systèmes photoniques comme des micro-lentilles [Antonov 2003, Rosenbluh 2003, Shimotsuma 2006]. Rosenbluh *et al.* ont proposé l'utilisation de verres contenant des nanoparticules d'argent modifiés par irradiation laser pour la fabrication de lentilles [Rosenbluh 2003]. L'échauffement pendant l'irradiation active à la fois la dissolution des nanoparticules et également la diffusion des espèces hors de la zone focale.,

- un grand nombre d'équipes a montré que la déformation de nanoparticules est susceptible de se produire sous irradiation laser, autant en régime continu [Nahal 2007] qu'impulsionnel [Kaempfe 2000, Kaempfe 2001, Podlipensky 2004]. La forme de la particule (oblate ou prolata) peut être modifiée dans la direction perpendiculaire à la polarisation linéaire d'un laser femtoseconde. Ceci induit une modification des propriétés optiques responsables de dichroïsme et/ou de biréfringence. [Kaempfe 2001]. Cette modification de la forme des particules s'accompagne de la fragmentation partielle des particules [Podlipensky 2004]. Une émission lumineuse dans le visible sous excitation UV est observée en périphérie des nanoparticules après fragmentation [Peyser 2001]. Elle est comparable aux émissions observées par Belharouak *et al.* lors de l'élaboration de verres phosphates d'argent en présence de l'espèce réduite Ag^0 attribuée à des centres Ag_2^+ [Belharouak 2001].

I.5. Résultats préliminaires et motivation du choix du sujet

Ces travaux de thèse trouvent leur source dans les études de la luminescence de l'argent dans les phosphates, menées depuis de nombreuses années dans le groupe à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). En 2001, I. Belharouak avait observé une forte exaltation de la luminescence attribuable à la présence d'ions Ag^+ ou de clusters Ag_2^+ autour de particules métalliques d'argent précipitées au sein de verres phosphates [Belharouak 2001]. F. Rocco a ensuite réalisé une étude sur les propriétés optiques (absorption et émission) d'agrégats d'argent en solution et d'ions argent à la surface

⁴ La nature ondulatoire de la lumière fait que celle-ci est diffractée après le passage à travers un trou, une fente ou une lentille. Plus la taille du trou diminue, plus l'effet de la diffraction est visible. Le cas particulier d'un trou parfaitement circulaire donne une figure de diffraction, appelée **tache d'Airy**, présentant un disque central et des cercles concentriques de plus en plus atténués quand on s'éloigne du centre.

de nanoparticules d'argent [Rocco 2007]. Une analogie entre les émissions des clusters d' Ag_m^{x+} en solution et celles observées dans des verres phosphates irradiés sous rayonnement γ a été constatée. Une collaboration étroite entre le groupe « *Matériaux pour l'Optique* » sous la direction successive d'Evelyne Fargin puis de Thierry Cardinal et l'équipe de Lionel Canoni, du groupe « *Short Lasers : Applications and Materials* » (SLAM⁵) du Laboratoire Onde et Matière en Aquitaine (LOMA⁶), qui dispose de sources laser à impulsions ultracourtes, a permis d'étudier la structuration de verres à l'argent par laser femtoseconde. Les travaux réalisés visaient à provoquer l'agrégation d'ions argent contenus dans une matrice vitreuse sous l'effet d'un faisceau à impulsions ultracourtes. Il a été montré lors de ces études que l'irradiation de verres phosphates de zinc contenant de l'argent par un laser infrarouge femtoseconde focalisé dans le volume permet d'obtenir des structures luminescentes de taille extrêmement réduite ($\approx 1 \mu\text{m}^3$) [Maurel 2009-1]. Les mécanismes mis en jeu lors de la formation de ces structures étaient mal compris, et les espèces chimiques constituant les structures n'ont pas été identifiées bien que la présence d'agrégats d'argent du type Ag_m^{x+} avec ($m = x+y$) possédant un rapport x/m faible était fortement suspectée.

Les clusters métalliques de type Ag_m^{x+} ($m < 12$), neutres ou chargés, se comportent plutôt comme des molécules. Ces clusters ont été essentiellement générés par radiolyse. Henglein *et al.* ont mis en évidence la possibilité de contrôler la formation de clusters par irradiation γ d'une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ [Henglein 1981]. Les auteurs ont montré, en phase liquide qu'au-delà de 12 atomes d'argent, la position des bandes d'absorption demeurait inchangée et n'était plus quantifiée. La position de la bande d'absorption correspond alors à la fréquence de résonance des plasmons de surface. En solution, plus le délai après l'impulsion radiolytique augmente, plus la taille des clusters croît. Malgré leur réactivité élevée, il est possible de stabiliser les espèces en solution, ce qui permet de mesurer leurs propriétés optiques. Les clusters d'argent absorbent dans le proche ultraviolet entre 250 nm et 400 nm. Les spectres d'absorption sont typiques de clusters faiblement chargés comme Ag_2^+ , Ag_4^{2+} ou encore Ag_8^{2+} (figure I-23) [Henglein 1989, Ershov 1993, Ershov 1995].

⁵ Anciennement « Matériaux en régime femtoseconde »

⁶ Ex-Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de Bordeaux

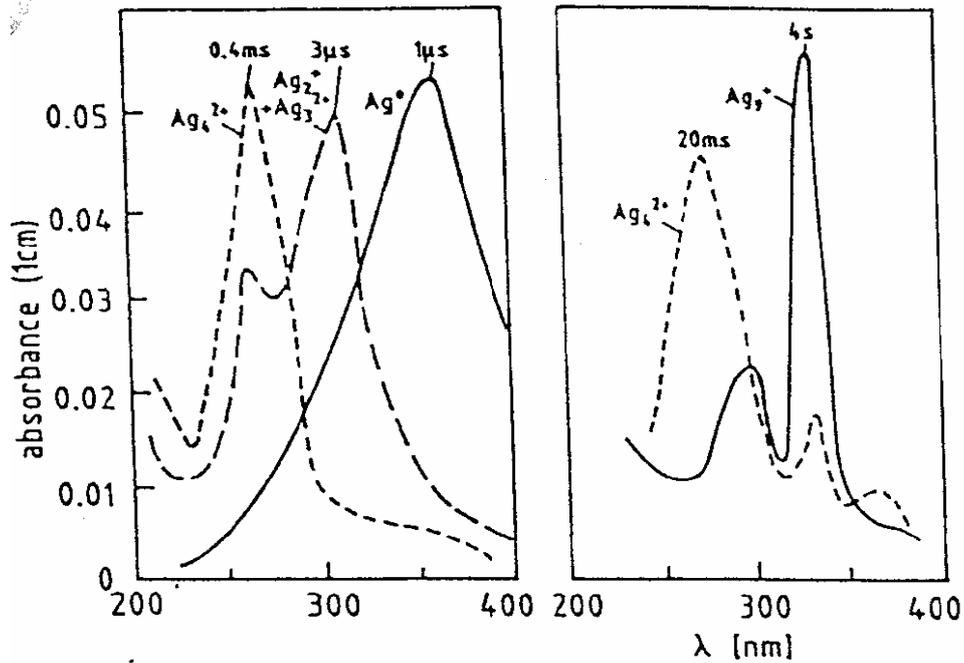


Figure I-23 : Spectres d'absorption de clusters d'argent Ag_m^{x+} en solution mesurés à différents délais après l'impulsion générant la radiolyse : $1 \mu s$ pour Ag^+ , $3 \mu s$ pour Ag_2^+ et Ag_3^{2+} , $0,4 ms$ et $20 ms$ pour Ag_4^{2+} et $4 s$ pour Ag_9^+ [Henglein 1989]

Dans la plupart des études décrites dans la littérature, les clusters présentent des propriétés de luminescence. A l'ICMCB, Treguer *et al.* sont parvenus à mesurer la fluorescence de particules chargées de Ag_{4+x}^{x+} et Ag_7^{x+} en solution, dont les durées de vie sont inférieures à 40 ps [Treguer 2005].

L'obtention de clusters Ag_m^{x+} en phase vitreuse est prometteuse. La difficulté principale est de contrôler l'agrégation. L'utilisation d'un laser femtoseconde infrarouge apporte des solutions et permet de contrôler la formation des espèces localement dans les matériaux vitreux.

C'est dans ce contexte, à savoir : résultats préliminaires intéressants et prometteurs ; et environnement local de physiciens aux compétences reconnues, qu'il a été choisi de poursuivre et d'amplifier les études de structuration, par laser IR femtoseconde, de verres de composition optimisées pouvant déboucher sur des applications dans le domaine de nouveaux dispositifs photoniques.

Bibliographie du chapitre I

[Ams 2009] M. Ams *et al.* « Ultrafast laser written active devices », *Laser & Photon. Rev.*, **3**(6) (2009), 535–544

[Antonov 2003] I. Antonov *et al.* « Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a continuous wave laser beam », *J. Appl. Phys.*, **93**(5) (2003), 2343-2348

[Atkins 1992] R. M. Atkins, V. Mizrahi, and T. Erdogan, « 248 nm induced vacuum UV spectral changes in optical fibre preform cores: support for a colour centre model of photosensitivity », *Electron. Lett.*, **29** (1993), 385–386

[Archambault 1993] J. L. Archambault, L. Reekie, and P. St. J. Russell, « 100% reflectivity Bragg reflectors produced in optical fibres by a single excimer laser pulses », *Electron. Lett.*, **29** (1993), 453–454

[Badger 1945] A.E. Badger and F.A. Hummel, « Effect of ultraviolet light on glass containing silver », *Phys. Rev.*, **68** (1945), 231

[Belharouak 2001] I. Belharouak *et al.*, « Silver particles in glasses of the Ag₂O-ZnO-P₂O₅ system », *J. Non-Cryst. Solids*, **649** (2001), 293-296

[Bhardwaj 2006] V.R. Bhardwaj *et al.*, « Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica », *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006), 057404

[Borelli 1985] N.F. Borelli, « Integral photosensitive optical device and method », U.S. patent 4514053 (1985)

[Borgman 1989] V.A. Borgman *et al.*, « Photo-thermal refractive effect in silicate glasses », *Sov. Phys. Dokl.*, **34** (1989), 1011

[Boyd 2008] R.W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd Edition, Academic Press, San Diego, (2008)

[Bricchi 2003] E. Bricchi, B. G. Klappauf, and P. G. Kazansky. « Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials », *Opt. Lett.*, **29**(1) (2003), 119–121

[Burgin 2007] J. Burgin, « Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et de l'ordre local dans les verres », Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2007

[Canioni 2008] L. Canioni *et al.*, « Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass », *Opt. Lett.*, **33**(4) (2008), 362–364

[Cohen 1958] A. J. Cohen and H. L. Smith, « Ultraviolet and infrared absorption of fused germania », *J. Phys. Chem. Solids*, **7**(1958), 301–306

[Davis 1996] K.M. Davis et al., « Writing waveguides in glass with a femtosecond laser », *Opt. Lett.*, **21**(21) (1996), 1729-1731

[Delsart 2008] C. Delsart, « Lasers et optique non-linéaire », Ed. Ellipses, Paris, (2008)

[Dong 1995] L. Dong et al., « Photoinduced absorption change in germanosilicate preforms: evidence for the color-center model of photosensitivity », *Appl. Opt.*, **34**(18) (1995), 3436-3440

[Drude 1900] P. Drude, « The theory of metals », *Annalen der Physik*, **1** (1900), 566

[Du 1999] D. Du et al., « Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs », *Appl. Phys. Letters*, **64**(23) (1994), 3071–3073

[Eaton 2005] S. Eaton et al., « Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate », *Optics Express*, **13**(12) (2005), 4708-4716

[Efimov 1999] O.M. Efimov et al., « High-efficiency bragg gratings in photothermorefractive glass », *Appl. Opt.*, **38** (1999), 619-627

[Efimov 2001] O.M. Efimov et al., « Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses », *Opt. Mat.*, **17** (2001), 379-386

[Ershov 1993] B.G. Ershov, E. Janata and A. Henglein, « Growth of silver particles in aqueous solution : long-lived “magic” clusters and ionic strength effects », *J. Phys. Chem.*, **97** (1993), 339-343

[Ershov 1995] B.G. Ershov, G.V. Ionova and A.A. Kiseleva, « Silver clusters : calculations of optical transitions and the formation and properties of “magic” positively charged clusters », *Russ. J. Phys. Chem.*, **69**(2) (1995), 260-270

[Franken 1961] P.A. Franken et al., « Generation of optical harmonics », *Phys. Rev. Letters*, **7** (1961), 118-120

[Fleischmann 1974] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, « Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode », *Chem. Phys. Lett.*, **26** (2) (1974), 163–166

[Gallagher 1993] M. D. Gallagher and U. L. Österberg, « Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass », *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 2771–2778

[Gattass 2008] R. Gattass and E. Mazur, « Femtosecond laser micromachining in transparent materials », *Nature Photonics*, **2** (2008), 219-225

[Glezer 1996] E.N. Glezer et al., « Three-dimensional optical storage inside transparent materials transparent materials », *Opt. Express*, **21**(24) (2005), 2023

[Hand 1990] D. P. Hand and P. St. J. Russell, « Photoinduced refractive index changes in germanosilicate fibers », *Opt. Lett.*, **15** (1990), 102–104

[Henglein 1981] A. Henglein and R. Trausch-Treml, « Optical absorption and catalytic activity of subcolloidal and colloidal silver in aqueous solution : a pulse radiolysis study », *J. Coll. Int. Sci.*, **80**(1) (1981), 84-93

[Henglein 1989] A. Henglein., « Non-metallic silver clusters in aqueous solution: stabilization and chemical reactions », *Chem. Phys. Lett.*, **154**(5) (1989), 473-476

[Hill 1978] K.O. Hill *et al.*, « Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication », *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978), 647

[Hirao 1998] K. Hirao and K. Miura, « Writing waveguides and gratings in silica and other related materials by a femtosecond laser », *J. Non-Cryst. Solids*, **239** (1998), 91-95

[Kaempfe 2000] M. Kaempfe *et al.*, « Morphological changes of silver nanoparticle distribution in glass induced by ultrashort laser pulses », *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 11847-11852

[Kaempfe 2001] M. Kaempfe *et al.*, « Polarization dependance of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses », *Eur. Phys. J. D*, **16** (2001), 237-240

[Keldysh 1965] L.V. Keldysh, « Ionization in the field of a strong electromagnetic wave », *Sov. Phys. JETP*, **20** (1965), 1307–1314

[Kreibig 1981] U. Kreibig, A. Althoff and H. Pressmann, « Veiling of optical single particle properties in many particle systems by effective medium and clustering effects », *Surf. Sci.*, **106**(1-3) (1981), 308-317

[Krol 2008] D.M. Krol, « Femtosecond laser modification of glass », *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008), 416-424

[Kühn 2006] Kühn *et al.*, « Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna », *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006), 017402

- [Limberger 1993] H. G. Limberger, P. Y. Fonjallaz, and R. P. Salathé, « Spectral characterisation of photoinduced high efficient Bragg gratings in standard telecommunication fibres », *Electron. Lett.*, **29**(1993), 47–49
- [Liu 2009] Y. Liu *et al.*, « Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation », *Opt. Lett.*, **34**(2) (2009), 136-138
- [Mai 1993] C. Mai, *Supplement Riv. Staz. Sper. Vetro*, **XXIII** (1993), 435
- [Maiman 1960] T. Maiman, « Stimulated optical radiation in ruby », *Nature*, **187** (1960), 494
- [Maciente 2002] A.F. Maciente *et al.*, « Surface crystallization of β -BaB₂O₄ phase using a CO₂ laser source », *J. Non-Cryst. Solids*, **306** (2002), 309-312
- [Maurel 2009-1] C. Maurel, « Verres pour la photostructuration », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2009
- [Mayer 1964] G. Mayer and F. Gires, *C.R. Acad. Sc.*, **258** (1964), 2039
- [Miura 1997] K. Miura, « Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser », *Appl. Phys. Lett.*, **71**(23), 3329
- [Miura 2000] K. Miura *et al.*, « Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses », *Opt. Lett.*, **25**(6) (2000), 408-410
- [Mizeikis 2011] V. Mizeikis, E. Kowalska and S. Juodkazis, « Resonant localization, enhancement, and polarization of optical fields in nano-scale interface regions for photocatalytic applications », *J. Nanosci. Nanotech.*, **11**(4) (2011), 2814-2822
- [Murray 1982] C.A. Murray and D.L. Allara, « Measurement of the molecule–silver separation dependence of surface enhanced Raman scattering in multilayered structures », *J. Chem. Phys.*, **76** (1982), 1290
- [Nahal 2006] A. Nahal *et al.*, « Laser-induced dendritic microstructures on the surface of Ag⁺-doped glass », *J. Appl. Phys.*, **100** (2006), 053503
- [Nahal 2007] A. Nahal and F. Moslehirad, « Laser-induced anisotropy in Ag⁺-doped glasses », *J. Mater. Sci.*, **42** (2007), 9075-9082
- [Othonos 1997] A. Othonos, « Fiber Bragg gratings », *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (1997), 4309
- [Paul 1990] A. Paul, « Chemistry of glasses », Chapman and Hall, 2nd Ed. (1990), London

[Peyser 2001] L.A. Peyser *et al.*, « Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters », *Science*, **291** (2001), 103

[Pfeiffer 1990] G. Pfeiffer, « Photodarkening in amorphous arsenic chalcogenides: Microscopic mechanisms and compositional trends », *Solid State Ionics*, **39**(1-2) (1990), 99-104

[Podlipensky 2004] A.V. Podlipensky *et al.*, « Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in solda-lime glass by 150 fs laser irradiation : a luminescence study », *J. Lumin.*, **109** (2004), 135-142

[Qiu 1998] J. Qiu *et al.*, « Three-dimensional optical storage inside a silica glass by using a focused femtosecond pulsed laser », *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **141** (1998), 699-703

[Rosenbluh 2003] M. Rosenbluh *et al.*, « Microfabrication of structures by laser light in metal-doped glasses », *Opt. Mat.*, **24** (2003), 401-410

[Rocco 2007] F. Rocco, « Matériaux nanocomposites pour l'optique », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2007

[Royon 2009] A. Royon, « Structuration non-linéaire de verres oxydes par laser femtoseconde dans le proche infrarouge », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2009

[Russel 1991] P. St.J. Russell *et al.*, « Optically-induced creation, transformation and organisation of defects and colour-centres in optical fibres », *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, in International Workshop on Photoinduced Self-Organization Effects in Optical Fiber, **1516**(1991), 47-54

[Sakakura 2007] M. Sakakura and M. Terazima, « Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass », *Phys. Rev. B*, **71** (2005), 024113

[Sakakura 2007] M. Sakakura *et al.*, Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass », *Optics Express*, **15** (2007), 5674-5686

[Saliminia 2005] A. Saliminia, R. Vallée and S.L. Chin, « Waveguide writing in silica glass with femtosecond laser pulses from an optical parametric amplifier at 1.5 μm », *Opt. Commun.*, **256** (2005), 422-427

[Sato 2001] R. Sato *et al.*, « YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **289** (2001), 228

[Schaffer 2001] C. B. Schaffer *et al.*, « Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy », *Optics Letters*, **26**(2) (2001), 93

[Schaffer 2003] C.B. Schaffer, J.F. Garcia, E. Mazur, « Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser », *Appl. Phys. A*, **76** (2003), 351–354

[Shimizu 2010] M. Shimizu *et al.*, « Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses », *J. Appl. Phys.*, **108** (2010), 073533

[Shimotsuma 2003] Y. Shimotsuma *et al.*, « Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses », *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003), 247405

[Shimotsuma 2006] Y. Shimotsuma *et al.*, « Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser », *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006), 646-656

[Soulis 2008] M. Soulis *et al.*, « The effect of modifier's cation valence in structural properties of TeO₂- based glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008), 143-149

[Stookey 1945] S.D. Stookey, « Photosensitive glass », *Ind. Eng. Chem.*, **41**(4) (1949), 856-861

[Stuart 1996] B.C. Stuart *et al.*, « Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics », *Phys. Rev. B*, **53** (1996), 1749 – 1761

[Tanaka 2006] K. Tanaka, A. Saitoh and N. Terakado, « Giant photo-expansion in chalcogenide glass », *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, **8**(6) (2006), 2058 - 2065

[Tani 1995] T. Tani, « Photographic sensitivity : Theory and Mechanisms », Oxford University Press (1995), New York

[Treguer 2005] M. Treguer *et al.*, « Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles », *Solid State Sci.*, **7**(7) (2005), 812-818

[Yonesaki 2005] Y. Yonesaki *et al.*, « Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser », *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005), 885-892

[Yuen 1982] M. J. Yuen, « Ultraviolet absorption studies of germanium silicate glasses », *Appl. Opt.*, **21**(1982), 136–140

[Zachariasen 1932] W.H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(10) (1932), 3841

[Zarzycki 1982] J. Zarzycki, « Les verres et l'état vitreux », Ed. Masson, Paris, (1982)

Chapitre II

*Structure et propriétés optiques du système
vitreux $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$*

II.1. Choix du système vitreux

La première partie de ce chapitre expose les raisons ayant poussé au choix de la matrice phosphate de zinc comme réseau hôte et de l'argent monovalent comme élément photosensible.

II.1.1. Cahier des charges

Le cahier des charges d'un matériau pour la photostructuration présente plusieurs points incontournables :

- l'élément photosensible doit permettre l'obtention d'un contraste optique mesurable après interaction avec un faisceau lumineux,
- la matrice doit être stable chimiquement à l'air et très peu sensible dans les conditions d'utilisation aux effets d'une irradiation lumineuse,
- le réseau-hôte doit permettre l'introduction d'une quantité d'ions photosensibles suffisamment importante, de manière à obtenir des effets d'amplitude suffisante.

II.1.2. Choix de l'argent comme élément photosensible

Les éléments du groupe 11 de la classification de Mendeleiev possèdent une couche de valence de la forme nd^{10} : le cuivre ($3d^{10} 4s^1$) l'argent ($4d^{10} 5s^1$) et l'or ($4f^{14} 5d^{10} 6s^1$). Ils ont déjà été étudiés dans le passé pour la photostructuration dans les solides isolants. Certains ions d^{10} , comme le cuivre et l'argent, présentent des propriétés de luminescence dépendant largement de leur environnement et de leur appariement. Les émissions lumineuses se manifestent sous la forme de bandes larges dans le proche UV ou le visible du fait de transitions de type $nd^{10} \leftrightarrow nd^9 (n+1)s^1$. Ces ions introduits dans les solides isolants constituent également de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'éclairage ou comme source solide pour laser accordable.

Dans les verres obtenus par des procédés de trempe classique, le cuivre et l'or peuvent présenter plusieurs degrés d'oxydation : +I et +II pour le cuivre, +I à +III pour l'or. L'argent quant à lui n'a qu'un degré d'oxydation usuel +I, sous la forme Ag^+ . Les atomes neutres peuvent également être obtenus sous atmosphère réductrice, mais ils perdent alors leurs propriétés de luminescence.

Lors de son introduction dans les verres, le cuivre subit une dismutation en Cu^+ et Cu^{2+} . Seul le cuivre (I) est luminescent. Le cuivre (II) conduit à une forte absorption sur un large domaine spectral couvrant le domaine visible. L'or est difficile à introduire dans les verres oxydes à des concentrations importantes.

Le choix de l'ion photosensible s'est donc porté sur l'argent. Lorsque l'argent s'apparie ou forme des agrégats de quelques atomes, ses propriétés optiques sont fortement affectées. Les différents traitements appliqués (irradiations et traitement thermique) peuvent ainsi être suivis, au travers des modifications de l'absorption optique ainsi que de la luminescence des échantillons, à condition de connaître au préalable les propriétés optiques des différentes espèces.

II.1.3. Choix du verre phosphate de zinc comme réseau hôte

II.1.3.a. Avantages des phosphates

Une partie importante des travaux de recherche depuis les années 1980 sur les verres luminescents à base d'argent a été consacrée aux systèmes phosphate ou silicate. Les verres phosphates présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux verres silicates. En particulier, des verres phosphates à forte teneur en argent peuvent être élaborés par des techniques classiques et ce, à des températures généralement inférieures à celles des silicates. Les phosphates sont en effet connus pour leur propension à accepter des quantités importantes d'ions argent, comme c'est le cas dans le verre $AgPO_3$ [Mesnaoui 1992]. Toutefois, ces liquides sont chimiquement agressifs et corrodent les creusets [Barz 1996], même constitués de métaux nobles [Campbell 1995]. Par ailleurs, outre des domaines de vitrification très étendus, les phosphates acceptent quasiment tous les oxydes jusqu'à des compositions pour lesquelles le pentoxyde de phosphore P_2O_5 est minoritaire, contrairement aux verres silicates dans lesquels le dioxyde de silice SiO_2 est largement majoritaire. En outre, la sensibilité aux rayonnements ionisants des verres phosphates contenant des ions argent est connue et largement utilisée depuis plusieurs dizaines d'années, notamment en dosimétrie X et γ [Becker 1967]. C'est pourquoi **nous nous sommes orientés vers des matériaux vitreux de type phosphates.**

II.1.3.b. Structure générale des réseaux phosphates

Les réseaux phosphates sont généralement de nature polymérique, dont l'unité est le tétraèdre PO_4 . Bien que l'atome de phosphore soit pentavalent, il n'est lié qu'à quatre atomes d'oxygène. Il est donc engagé dans une double liaison avec un atome d'oxygène. Les tétraèdres PO_4 sont liés entre eux par leurs sommets *via* les atomes d'oxygène qui sont alors nommés oxygènes pontants (notés BO en anglais pour *bridging oxygen*). Quatre entités tétraédriques peuvent ainsi être distinguées en fonction de tétraèdres, auxquels elles sont liées *via* les oxygènes pontants. Ils sont notés Q^n , n étant le nombre d'oxygènes pontants reliés au phosphore. Dans les unités Q^2 , les électrons π sont délocalisés sur les deux liaisons avec les oxygènes non-pontants. Les différentes entités présentes dans les réseaux phosphates sont représentées sur la figure II-24. Dans cette représentation la présence des cations est omise pour simplifier la lecture.

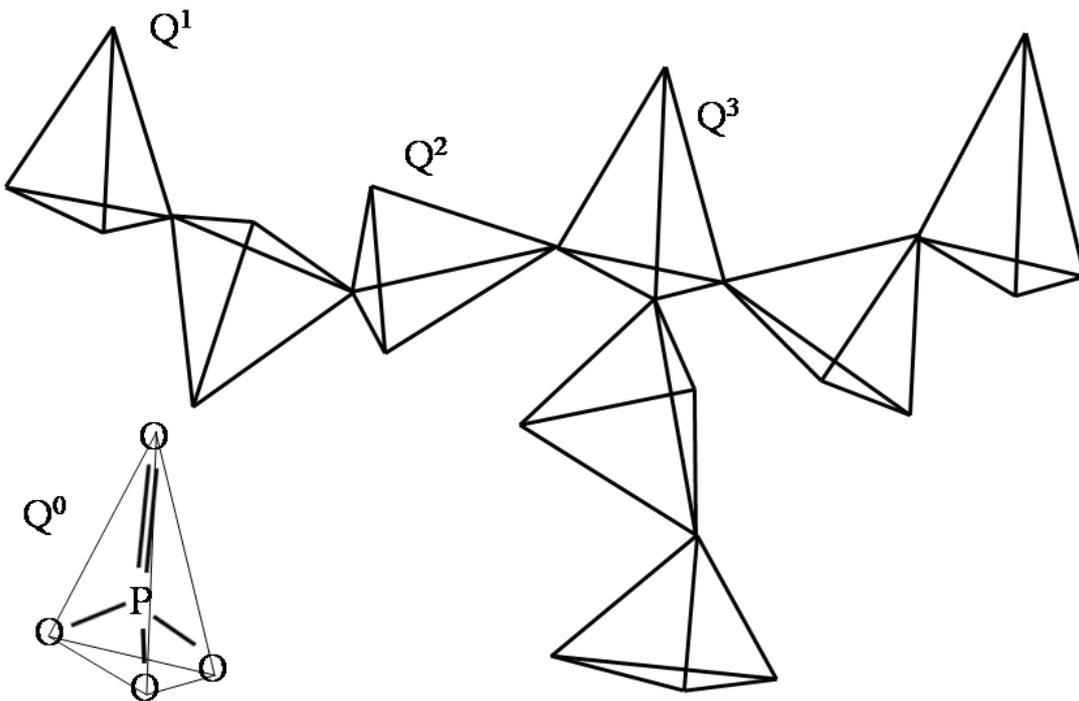


Figure II-24 : Schéma représentant les différentes unités structurales Q^n rencontrées dans les verres phosphates

Dans ce réseau composé d'oxydes formateurs viennent s'insérer les cations modificateurs. Ils sont reliés au réseau *via* les oxygènes non-pontants. Les liaisons entre les oxygènes et les cations sont de nature majoritairement ionique. Van Wazer *et al.* proposent la

formation d'un complexe type chélate entre les cations et les tétraèdres de phosphate [Van Wazer 1950], comme le montre la figure II-25a. Le réseau vitreux peut également comporter des oxydes intermédiaires, comme Al_2O_3 ou ZnO , dont le caractère formateur permet la réticulation du réseau par des liaisons majoritairement covalentes avec les groupements phosphate. Par exemple, la structure hypothétique d'un verre phosphate de zinc est représentée sur la figure II-25b.

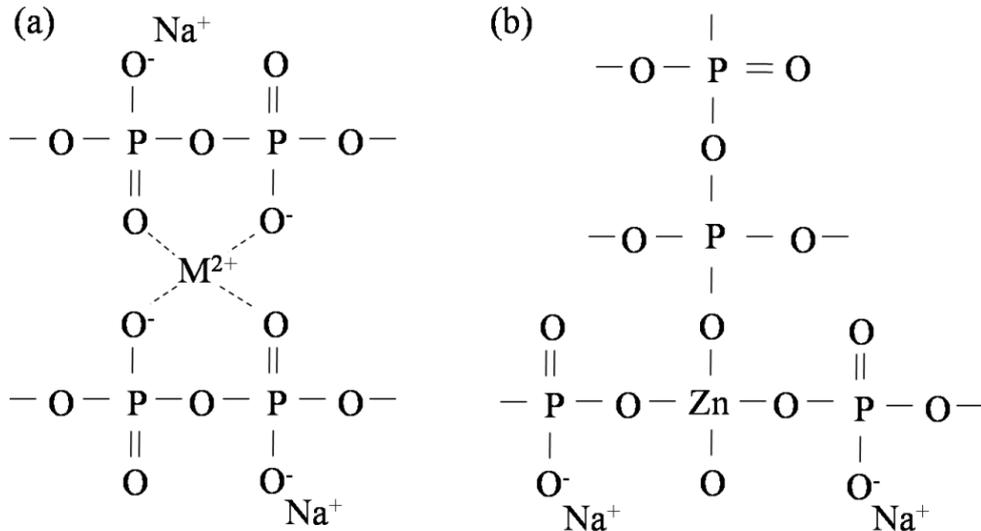


Figure II-25 :

(a) Formation de complexes de type chélate entre les phosphates et les cations modificateurs M^{2+} et (b) Formation de liaisons covalentes avec un oxyde intermédiaire (cas de ZnO)

II.1.3.c. Eléments de réponse à la corrosion des phosphates par l'eau : cas particulier de l'introduction de l'oxyde intermédiaire ZnO

La plupart des phosphates possède une faible résistance à la corrosion par l'eau, imputable à la pentavalence de l'atome de phosphore. Ce dernier, disposé en coordinence tétraédrique, présente au moins une liaison non-pontante par polyèdre unitaire PO_4 , fragilisant ainsi la structure vitreuse. La composition d'un verre phosphate influe directement sur la nature des entités formant le réseau. L'introduction d'un oxyde modificateur induit une dépolymérisation du réseau phosphate, et la formation d'oxygènes non-pontants (notés NBO). Les NBO créent des liaisons ioniques ou électrostatiques avec les cations issus des ions

modificateurs. Pour réduire la corrosion de ces verres par l'eau, une des clés est la minimisation du nombre de liaisons non-pontantes.

Cette solution passe par l'introduction de formateurs ou de modificateurs de réseau, qui vont s'insérer dans le réseau vitreux en formant des liaisons covalentes entre les chaînes phosphates. Nombreux sont les oxydes qui ont pu être associés aux phosphates, dans le but d'améliorer leur durabilité chimique : SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , ZnO ... La plupart de ces composés sont incompatibles avec l'étude visée dans ce travail de thèse. En effet l'amélioration de la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'interaction du verre avec des faisceaux lumineux est étroitement liée à l'absorption de la majorité des photons incidents par les ions argent Ag^+ . Ceci se manifeste par une longueur d'onde de coupure située dans l'UV autour de 270 nm. Lorsque certains des cations formateurs ou modificateurs précités sont incorporés dans la composition vitreuse des phosphates, les bandes d'absorption liées à ces nouveaux éléments peuvent soit venir se superposer à celle de l'argent monovalent, par exemple les ions fer(II) et fer(III) absorbent vers 250 nm [Ebeling 2002] ; soit la longueur d'onde de coupure est déplacée à plus basse énergie (*red-shift*), comme c'est le cas pour Ti^{4+} , Pb^{2+} et Nb^{5+} [Möncke 2004]. L'irradiation de verres contenant ces éléments par des faisceaux lumineux (en particulier le rayonnement UV) conduit à la photo-réduction de ces éléments vers des degrés d'oxydation inférieurs $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, $Pb^{2+} \rightarrow Pb^+$ et $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}/Nb^{3+}$ [Möncke 2006]. La silice SiO_2 et l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 présentent, dans certains verres phosphates, la particularité de réduire l'argent monovalent (d'après la réaction $Ag^+ \rightarrow Ag^0$) et de conduire à la formation de nanoparticules métalliques dès la trempe du verre [Belharouak 2001]. Belharouak *et al.* ont proposé, pour un verre polyphosphate, un processus d'oxydo-réduction expliquant la réduction de l'argent en présence de SiO_2 , impliquant un départ d'oxygène [Belharouak 2001] :



L'oxyde de zinc, quant à lui, n'est à notre connaissance pas impliqué dans des processus de photo-réduction sous faisceau lumineux intense et ne contribue pas particulièrement à l'obtention de nanoparticules.

L'introduction d'oxyde de zinc dans des phosphates a été rapportée comme pouvant grandement améliorer sa stabilité chimique. Le verre métaphosphate de sodium $NaPO_3$

présente une vitesse de dissolution dans l'eau de $10^2 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$) [Delahaye 1997]. Montagne *et al.* ont montré, dans le système $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{ZnO}$ (%_{mol}), qu'un taux $x = 33 \text{ \%}_{\text{mol}}$ de ZnO diminue considérablement la vitesse de dissolution du verre phosphate à $10^{0,5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$) [Montagne 1998]. Lorsque le taux de ZnO est faible ($< 15 \text{ \%}_{\text{mol}}$), seuls les sites Q^1 , spécifiques des bouts de chaînes, sont reliées entre eux par l'intermédiaire des ions Zn^{2+} . Lorsque le taux de ZnO augmente, les atomes d'oxygène non-pontants des sites Q^2 , en milieu de chaînes, sont également « complexés » par les ions Zn^{2+} , ce qui accroît la réticulation du réseau et, de fait, la durabilité du verre. La suppression des ions alcalins ou alcalino-terreux permet, également, une augmentation importante de la résistance à la corrosion par l'eau. Par exemple, le verre $Zn(\text{PO}_3)_2$ présente une vitesse de dissolution de $10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$) [Liu 1997] et le verre de composition $40P_2O_5-60ZnO$ possède une vitesse de dissolution de $10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$) [Takebe 2006].

Le choix de la **matrice hôte** a ainsi été naturellement orienté vers les **verres phosphates de zinc**.

II.1.4. Système vitreux choisi

Durant sa thèse à l'ICMCB en 1999, I. Belharouak [Belharouak 1999-1] a effectué la synthèse de verres dans le ternaire $P_2O_5-ZnO-Ag_2O$, en limitant son étude à des compositions non hygroscopiques dans un domaine restreint, dans le trapèze défini sur le diagramme ternaire par les compositions $AgPO_3$ et $Ag_4P_2O_7$ d'une part, et par les compositions $Zn(\text{PO}_3)_2$ et $Zn_2P_2O_7$ d'autre part (figure II-26). Le but était alors d'obtenir une émission de lumière blanche à partir d'une excitation dans l'UV. La présence simultanée d'ions Ag^+ , de paires $(Ag^+)_2$ (et de particules d'argent réduit en présence de $1 \text{ \%}_{\text{mol}}$ de SiO_2) a permis, en fonction de la composition, d'observer de larges bandes d'émission couvrant le domaine du visible de 350 nm à 800 nm.

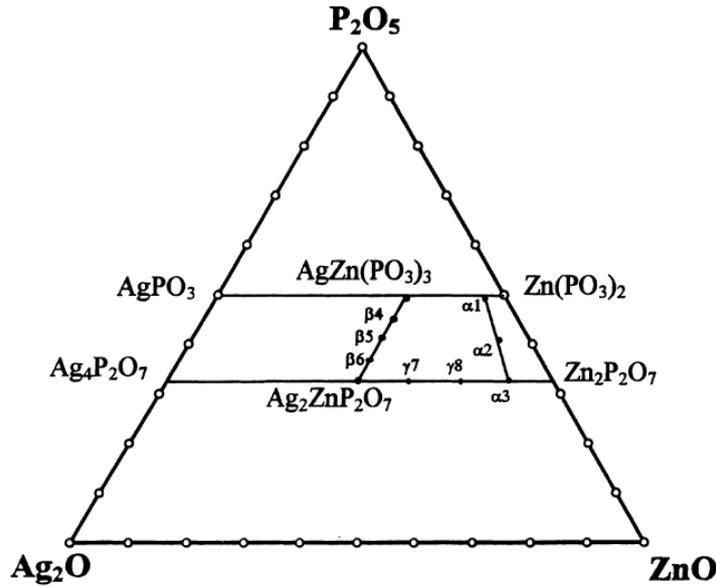


Figure II-26 : Localisation dans le ternaire $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$ des compositions vitreuses étudiées par Belharouak [Belharouak 1999-2]

En particulier, Belharouak a conclu que, parmi toutes les compositions étudiées, les verres du segment α présentaient le plus grand intérêt, en raison de leur grande stabilité sous excitation UV et également parce que la luminescence associée était particulièrement intense. Un des verres de ce système, de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO}\text{-}5\text{Ag}_2\text{O}$ (noté α_2 sur le diagramme en figure II-3), a été ré-étudié par Maurel au cours de sa thèse [Maurel 2009-1], pour suivre l'évolution des spectres de luminescence après irradiation γ et électronique. La focalisation d'un faisceau infrarouge femtoseconde dans ce verre a également été réalisée. Les spectres de luminescence obtenus montraient une forte analogie avec ceux obtenus par irradiation sous faisceau électronique γ et X [Maurel 2009-2].

Récemment, plusieurs études ont été menées afin de déterminer la relation entre la modification structurale, la formation de POHC, et la composition de verres du système $x\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(1\text{-}x)\text{ZnO}$ après irradiation par un laser femtoseconde Ti^{3+} : saphir ($\lambda = 800 \text{ nm}$) [Fletcher 2011-1, Fletcher 2011]. Les auteurs ont montré que dans les verres présentant un rapport $[\text{O}]/[\text{P}] \geq 3,25$ (typiquement les compositions $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}60\text{ZnO}$ et $35\text{P}_2\text{O}_5\text{-}65\text{ZnO}$), il n'y avait pas de modification structurale après irradiation. En revanche, dans les autres verres de la série, la formation de POHC était constatée, à partir de l'observation d'une large bande d'émission attribuée à ces centres vers 600 nm sous excitation à 488 nm et de la modification des bandes Raman associées à ces groupements. La composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO}\text{-}5\text{Ag}_2\text{O}$, étudiées par Belharouak et Maurel possède un rapport $[\text{O}]/[\text{P}]$ égal à $3,25$. Ce matériau n'est

donc pas censé subir de modification structurale sous irradiation par un faisceau IR femtoseconde intense. La formation de POHC dans ces verres n'est pas attendue non plus.

Néanmoins, ce verre présente une instabilité à long terme : une cristallisation a été observée sous forme d'un composé blanc. Les photos en figure II-27 montrent un échantillon cristallisé, typique du verre de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO}\text{-}5\text{Ag}_2\text{O}$, 65 mois (à gauche) et 75 mois (à droite) après élaboration. Sur la photographie de gauche, le verre n'est pas totalement cristallisé, tandis que sur la photo de droite, tout l'échantillon est cristallisé. La cristallisation s'est opérée de la gauche de l'échantillon vers sa droite. La forme des demi-cercles concentriques à la surface semble indiquer que la cristallisation s'est produite par étapes successives.

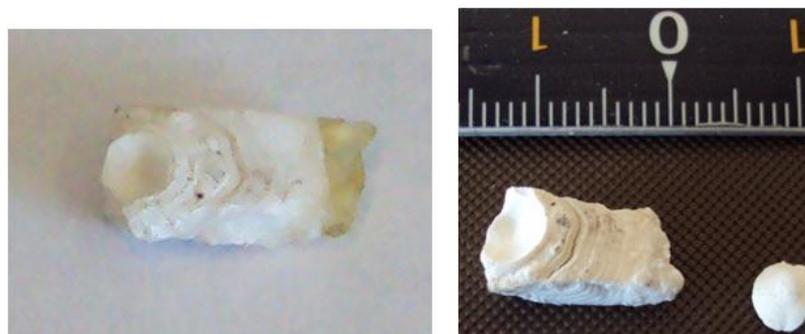


Figure II-27 : Evolution de la cristallisation du verre de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO}\text{-}5\text{Ag}_2\text{O}$ après 65 mois (photo de gauche) et après 75 mois (photo de droite)

Les diffractogrammes du composé cristallisé ont été enregistrés sur poudres. Le nombre important de raies de diffraction rend extrêmement complexe l'identification formelle des différentes phases cristallines. Les poudres sont majoritairement composées de phases phosphate de zinc hydratées, parfois hydrogénées, comme par exemple $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$. Bien que l'étude de la cristallisation des verres ne soit pas l'enjeu de cette thèse, des mécanismes réactionnels peuvent être proposés. Dans le cas qui nous concerne, la présence d'eau dans l'air est manifestement responsable des phénomènes de cristallisation. Stumm et Furrer ont développé une théorie de la coordination de surface pour des matériaux silicatés, qui décrit les mécanismes à l'origine de la dissolution et de la cristallisation des verres sous atmosphère humide [Stumm 1987]. Dans cette théorie, les cations formateurs du réseau vitreux possèdent en surface un nombre de coordination réduit ; ils agissent alors

comme des acides de Lewis *via* la présence de groupements hydroxylés. Cette théorie explique que la dissolution ou la cristallisation sont initiés par l'adsorption des protons sur les groupements hydroxylés. Les mécanismes de cristallisation qui s'ensuivent s'effectuent par hydrolyse ou par hydratation du réseau. Dans le cas de l'hydrolyse, les liaisons inter-chaînes de nature covalente s'hydratent difficilement. La dégradation du réseau se produit alors par l'hydrolyse des liaisons P-O-P en groupements P-OH d'après la réaction (II-2):



Le mécanisme d'hydratation du réseau est rencontré dans les verres dont les liaisons transversales (chélates métalliques, figure II-2a) sont majoritairement de nature ionique. L'eau diffuse dans le verre et hydrate le réseau vitreux. L'hydratation des cations modificateurs fragilise les liaisons avec les chaînes jusqu'à leur rupture.

Au vu des phases identifiées dans notre cas, à savoir $Zn(H_2PO_2)_2-H_2O$, par exemple, les mécanismes de cristallisation résultent certainement de l'association entre les phénomènes d'hydrolyse du réseau et d'hydratation des chaînes.

Le réseau choisi ne présentant pas la stabilité requise ; il a été nécessaire d'introduire un composé supplémentaire, pour améliorer la résistance chimique du verre. Comme indiqué au paragraphe II.1.3c., l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium ont été écartés en raison de la propension de l'aluminium et du silicium à générer des nanoparticules d'argent dans ce système vitreux. Dans la période 4 du tableau périodique de Mendeleiev se trouve le gallium, qui forme des liaisons très covalentes avec l'oxygène. C'est également un élément formateur de verre. Ilieva *et al.* ont montré, dans les compositions vitreuses $xGa_2O_3-(1-x)P_2O_5$ ($0,15 \leq x \leq 0,40$), que les chaînes phosphates étaient fortement réticulées par des polyèdres GaO_n , avec $4 \leq n \leq 6$ [Ilieva 2001]. Les auteurs ont constaté que les polyèdres sont majoritairement des octaèdres pour un taux de Ga_2O_3 faible. La coordinence des polyèdres diminue à mesure que le taux d'oxyde de gallium augmente, jusqu'à obtenir plus de 75 % de tétraèdres pour la composition la plus riche en Ga_2O_3 . Belkebir *et al.* ont synthétisé des gallophosphates de sodium dans lesquels la fraction des différents polyèdres est contrôlée par le rapport P/Ga [Belkebir 2000]. Ainsi, l'introduction d'oxyde de gallium dans les phosphates améliore considérablement la stabilité du réseau vitreux, grâce à la formation de liaisons Ga-O covalentes. L'oxyde de gallium est également transparent dans l'ultraviolet, ce qui permet de ne pas recouvrir les bandes d'absorption des ions argent.

Nous avons fait le choix de conserver le rapport P/Zn constant (c'est-à-dire la matrice « $40P_2O_5-55ZnO$ ») et de faire varier le rapport Ag/Ga. **Les compositions étudiées appartiennent ainsi au système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$.**

III.2. Elaboration et caractérisations structurales des matériaux vitreux

Dans cette partie, les conditions de synthèse des verres sont décrites. Les matériaux vitreux sont ensuite caractérisés par leurs propriétés thermiques et physiques, avant d'être décrits d'un point de vue structural.

II.2.1. Elaboration des verres

Les diverses compositions étudiées dans le système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$ ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques sont précisées dans le tableau II-5.

Tableau II-5 : Compositions molaires, températures de transition vitreuse T_g et masses volumiques ρ des verres étudiés dans le système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$

Echantillon	%Ag ₂ O	%Ga ₂ O ₃	N(Ag ⁺) ($\times 10^{21}$ ions/cm ³)	M (g/mol)	T _g (± 5 °C)	ρ ($\pm 0,05$ g/cm ³)
PZA5	5	0	1,96	113,12	375	3,69
PZA4G1	4	1	1,479	112,67	380	3,46
PZA2G3	2	3	0,916	117,79	394	3,21
PZA1G4	1	4	0,348	111,35	402	3,22
PZG	0	5	0	110,90	410	3,33

Les verres ont été préparés à partir de mélanges de quantité stœchiométriques de (NH₄)₂HPO₄ (Alfa Aesar, 98% ACS, CAS 7783-28-0), ZnO (Sigma Aldrich, 99+% ACS, CAS 1314-13-2), AgNO₃ (Alfa Aesar, 99,9+%, CAS 7761-88-8) et Ga₂O₃ (Alfa Aesar, 99,99%, CAS 12024-21-4). Les mélanges de réactifs sont soigneusement broyés dans un

mortier, afin d'obtenir un mélange homogène, facilitant la vitrification. Ils sont ensuite introduits dans un creuset en platine, puis placés dans un four pour subir un traitement de décomposition avant la fusion.

Ce cycle préalable (figure II-28) a été optimisé afin d'assurer la décomposition des réactifs au cours de la montée en température. Il s'accompagne de dégagements gazeux importants, à savoir H_2O et NH_3 lors de la décomposition de $(NH_4)_2HPO_4$ à 155 °C et NO_x pour $AgNO_3$ à 444 °C . A la fin du traitement thermique, le mélange est porté à 1100 °C pendant 1h, de manière à abaisser la viscosité. Le liquide ainsi obtenu est coulé dans un moule en laiton à température ambiante. Cette étape de descente brutale en température, nécessaire à l'obtention d'un verre, est appelée la trempe. Le verre est ensuite broyé, puis refondu, de manière à améliorer son homogénéité. En effet, compte-tenu des volumes produits, une agitation mécanique du liquide à haute température est impossible.

Le verre ainsi obtenu est recuit sous air, à une température de 350 °C ($\approx 30\text{ °C}$ en dessous de la T_g), pendant une durée minimum de 24 heures, dans le but d'éliminer les contraintes mécaniques internes. Ces contraintes proviennent de la trempe et des différences de vitesse de refroidissement entre le cœur et les surfaces extérieures du verre. Les échantillons sont ensuite découpés aux dimensions souhaitées avec une scie diamantée, puis polies mécaniquement sur une polisseuse Logitech, de manière à obtenir une qualité optique ($\lambda/10$) de la surface. La composition molaire des verres est contrôlée par microsonde de Castaing (voir annexe A.1.). En moyenne les écarts aux compositions théoriques sont de l'ordre du pourcent relatif.

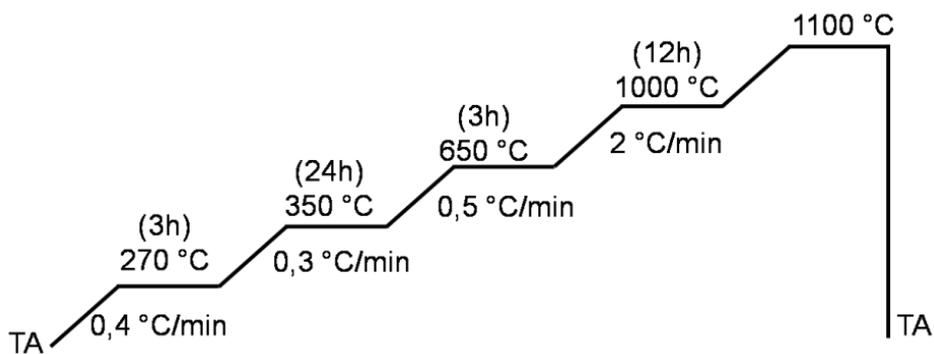


Figure II-28 : Cycle de traitement thermique (TA = température ambiante)

II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

La nature amorphe des échantillons élaborés a été systématiquement vérifiée par diffraction des rayons X (voir annexe A.2.). Les diffractogrammes présentaient tous des halos de diffusions, analogues à ceux du verre $40P_2O_5-55ZnO-5Ag_2O$, comme illustré en figure II-29.

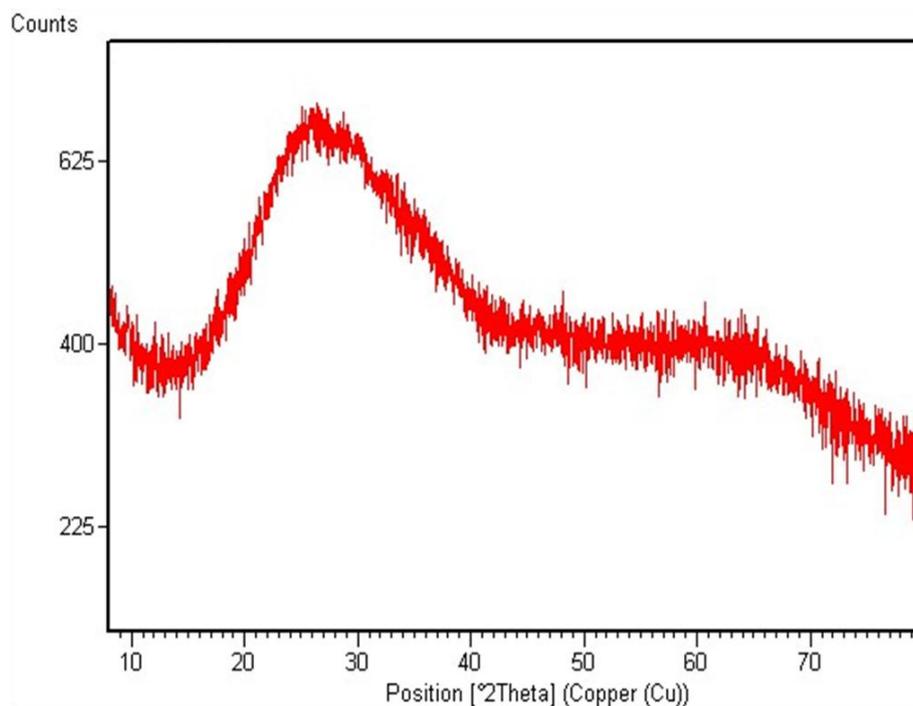


Figure II-29 : Diffractogramme du verre $40P_2O_5-55ZnO-5Ag_2O$

II.2.3. Analyse thermique

Les températures de transition vitreuses (T_g) des verres ont été mesurées par analyse différentielle calorimétrique (DSC) (voir annexe A.3.). Les valeurs sont regroupées dans le tableau II-5 et présentées sur la figure II-30.

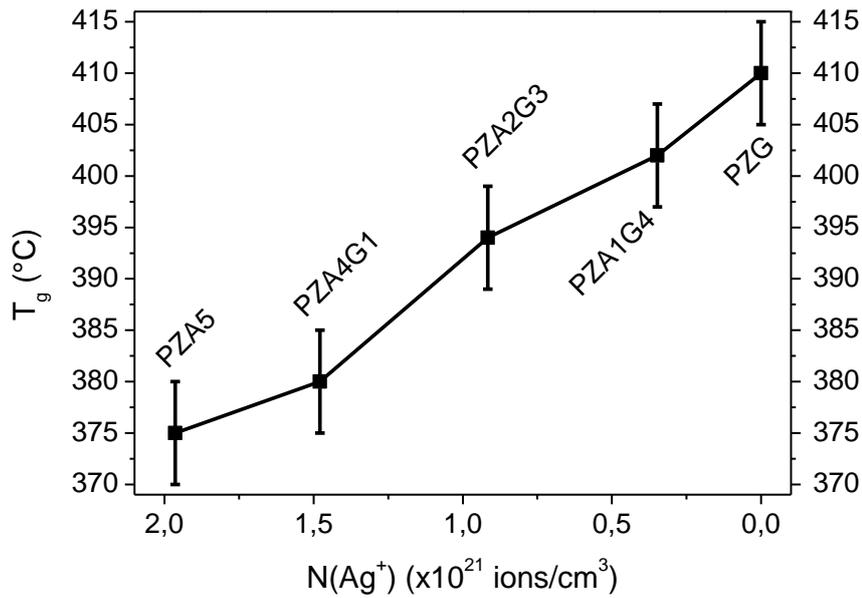


Figure II-30 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans les verres en fonction de la concentration volumique en ions argent

L'introduction progressive d'oxyde de gallium Ga_2O_3 et la diminution de la proportion d'oxyde d'argent Ag_2O dans la composition entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse.

Afin de mettre en évidence le rôle de l'argent et du gallium sur la T_g , deux compositions vitreuses supplémentaires autour de la composition PZA4G1 ont été élaborées (tableau II-6). Dans ces dernières, le rapport $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ est conservé.

Tableau II-6 : Compositions supplémentaires réalisées

Dénomination	Composition	$T_g (\pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$
PZA2G1	(1 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Ag}_2\text{O}$)-0,97(58 ZnO-42 P_2O_5)	389
PZA4G1	(1 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Ag}_2\text{O}$)-0,95(58 ZnO-42 P_2O_5)	376
PZA4G10	(10 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Ag}_2\text{O}$)-0,86(58 ZnO-42 P_2O_5)	395

Pour les compositions PZA4G1 et PZA2G1 pour lesquelles le taux d'oxyde de gallium est maintenu constant, lorsque le taux d'oxyde d'argent diminue, la température de transition vitreuse est plus élevée. Pour les compositions PZA4G1 et PZA4G10, pour lesquelles le taux d'oxyde d'argent est maintenu constant, lorsque le taux d'oxyde de gallium augmente, la température de transition vitreuse augmente.

La diminution de la concentration en ions argent, qui joue le rôle de modificateur, a pour effet de diminuer la fraction de liaisons chimiques de type ionique. L'augmentation du taux de liaisons covalentes augmente la rigidité du réseau et donc la température de transition vitreuse. Par ailleurs, une augmentation de la concentration en oxyde de gallium conduit à une réticulation accrue du réseau vitreux, vraisemblablement au travers de la formation de liaisons P-O-Ga, ce qui mène à une élévation de la température de transition vitreuse.

Il apparaît donc dans la figure II-30 que l'augmentation de la T_g est bien corrélée conjointement à la diminution de la concentration en oxyde d'argent et à l'augmentation du taux d'oxyde de gallium.

II.2.4. Mesure des masses volumiques

Les valeurs des masses volumiques ont été obtenues par détermination de la poussée hydrostatique que subissent les échantillons immergés dans l'orthophtalate de diéthyle [Rabardel 1966]. Le volume molaire V_m est ensuite obtenu en divisant la masse molaire du verre par sa masse volumique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-5 et représentés sur la figure II-31.

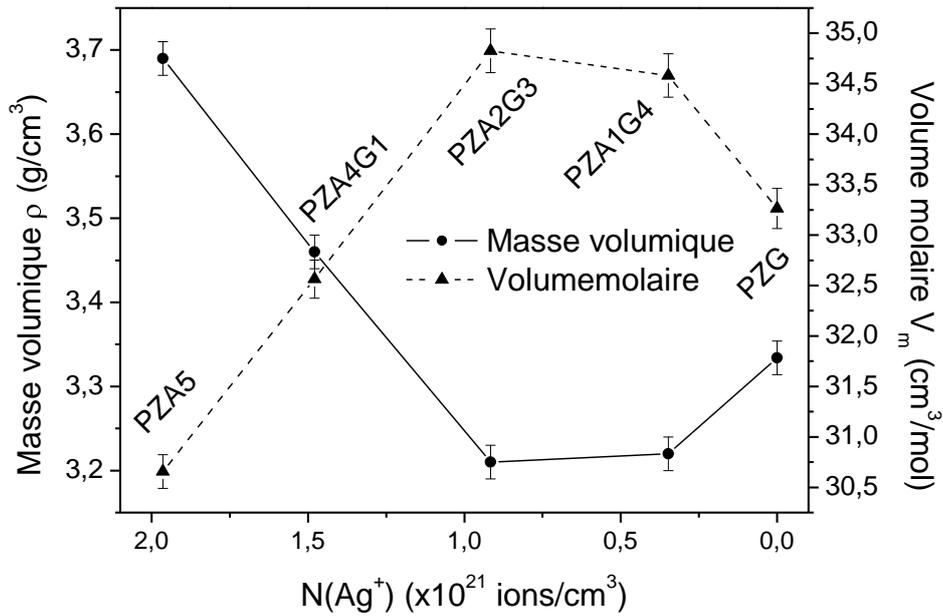


Figure II-31 : Masse volumique ρ et volume molaire V_m des différentes compositions vitreuses en fonction de la concentration volumique en ions argent

La masse volumique, en fonction de la composition, suit deux évolutions distinctes (zone I et zone II), réparties autour de la composition PZA2G3. La zone I est observée pour les concentrations en ions argent les plus élevées (PZA5 \rightarrow PZA2G3). La zone 2 correspond aux compositions pour lesquelles le taux d'oxyde de gallium est le plus élevé et le taux d'oxyde d'argent le plus faible (PZA2G3 \rightarrow PZG).

En partant de la composition la plus riche en argent (PZA5) vers la concentration la plus faible (PZG), une diminution de la masse volumique est observée dans la zone I, tandis que dans la zone II, l'effet inverse est observé. Cet effet de composition est certainement lié à une brutale modification de la structure du réseau vitreux.

L'augmentation du volume molaire dans la zone I est corrélée à une compacité moindre du réseau vitreux. Dans la zone II, à mesure que le taux d'oxyde d'argent diminue et que le taux d'oxyde de gallium augmente, la compacité du réseau croît. Un tel comportement est probablement lié à une modification des polyèdres de coordination et/ou de leur agencement.

II.2.5. Analyse de la structure à courte et moyenne distance par spectroscopie de diffusion Raman

En fonction de la composition du verre, la longueur des chaînes phosphates est plus ou moins importante. La composition de tout phosphate peut s'écrire sous la forme $aP_2O_5 + \sum_i b_i M_mO_n$. Un calcul simple permet de caractériser de manière simplifiée la longueur moyenne des chaînes, à partir du rapport R défini par :

$$R = \frac{\sum_i b_i}{a} \quad (\text{II-3})$$

R = 1 correspond aux métaphosphates (chaînes idéalement infinies)

R = 2 correspond aux pyrophosphates (groupements P_2O_7 isolés)

$1 < R < 2$ correspond aux oligophosphates (chaînes de longueur variable tendant vers l'infini lorsque le rapport R tend vers 1)

R = 3 correspond aux orthophosphates (entités PO_4^{3-} isolées)

Les verres étudiés ont un paramètre R proche de 1,5. La matrice peut ainsi être décrite comme un mélange d'entités orthophosphates, pyrophosphates et métaphosphates.

Nombre d'études ont déjà été menées en spectroscopies de diffusion Raman et de vibration infrarouge sur les verres phosphates d'alcalins $MePO_3$ (où Me = Na, Li) et d'alcalino-terreux $Me(PO_3)_2$ (où Me = Mg, Ca, Ba) [Moustafa 1998, Hudgens 1998, Velli 2004] ainsi que sur des verres du système P_2O_5-ZnO [Brow 1995, Efimov 1997]. D'autres travaux se sont étendus à l'introduction d'oxydes de métaux de transition (TMO) dans le système $P_2O_5-ZnO-TMO$ comme Ag_2O [Belharouak 1999-2], Fe_2O_3 [Pascuta 2010-1] ou encore MnO [Pascuta 2010-2]. Des travaux sur la potentialité de vitrifier des compositions du système $Ga_2O_3-P_2O_5$ ont également été réalisés par Ilieva *et al.* [Ilieva 2001]. Plus récemment, l'intérêt croissant des verres biocompatibles a conduit plusieurs équipes britanniques à travailler conjointement sur la structure de verres gallophosphates de sodium [Valappil 2008, Pickup 2009-1, Pickup 2009-2].

La spectroscopie Raman permet d'atteindre la structure à courte et moyenne distance des matériaux vitreux à travers l'analyse des modes de vibration des entités poly-atomiques qui les constituent. Les différentes bandes observées dans notre cas sur les spectres Raman ont été attribuées principalement à partir des travaux de Brow *et al.* [Brow 1995] et de Ilieva *et al.* [Ilieva 2001].

Les spectres Raman ont été réalisés sous la direction de Michel Couzi à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Le dispositif expérimental est détaillé dans l'annexe A.4..

II-2.5.a. Description des spectres

Les spectres des différents verres (figure II-32) ont tous la même allure composée de plusieurs enveloppes intenses autour de 705 cm^{-1} et 1175 cm^{-1} ainsi que de bandes ou d'épaulements moins intenses vers 350 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} . Toutes ces vibrations proviennent de groupements du réseau phosphate et peuvent parfois être associées à la présence du zinc en tant qu'oxyde intermédiaire.

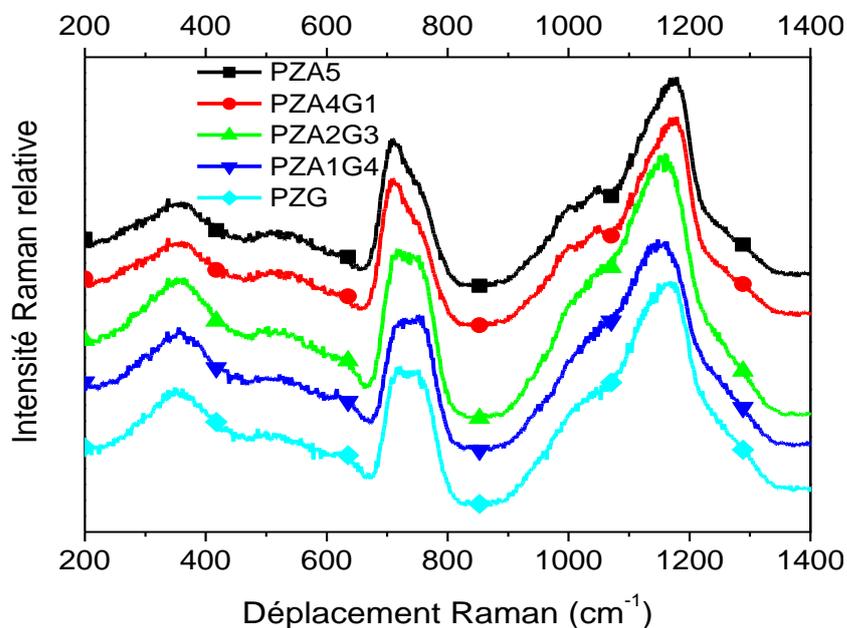


Figure II-32 : Spectres Raman des verres étudiés dans le système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$

La bande à 350 cm^{-1} est attribuée d'après Brow *et al.* [Brow 1995] aux modes de torsion des polyèdres phosphate en présence du zinc en tant que modificateur notés « $\delta_m(\text{P-O-Zn})$ ». D'après Ilieva *et al.* [Ilieva 2001] il est possible que cette bande soit également liée à des vibrations issues de modes de torsion symétriques de liaisons P-O-Ga, notés « $\delta(\text{P-O-Ga})$ ». La bande autour de 550 cm^{-1} est attribuée à des modes de torsion similaires avec cette fois le zinc en tant que formateur de réseau, notés « $\delta_f(\text{P-O-Zn})$ ». Une bande entre 600 cm^{-1} et 650 cm^{-1} est observable. Elle est attribuée à des modes de vibrations de tétraèdres GaO_4 [Miyaji 1991].

La bande principale à 705 cm^{-1} est associée aux vibrations symétriques des oxygènes pontants P-O-P, notée « $\nu_s(\text{P-O-P}), Q^2$ », présente dans les chaînes longues des métaphosphates. L'épaulement à 750 cm^{-1} est à rapprocher de vibrations symétriques des oxygènes pontants P-O-P, notée « $\nu_s(\text{P-O-P}), Q^1$ », présente dans les entités pyrophosphates.

Les vibrations à 1175 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} sont corrélées aux vibrations symétriques et antisymétriques d'entités PO_2 (oxygènes non pontants de milieu de chaîne), notées respectivement « $\nu_s(PO_2), Q^2$ » et « $\nu_{as}(PO_2), Q^2$ ». Le décalage en fréquence de la bande à 1175 cm^{-1} par rapport à la valeur de 1206 cm^{-1} obtenue par Brow *et al.* [Brow 1995] est liée au taux élevé de zinc dans le verre qui provoque un raccourcissement des chaînes phosphates et a été observée par Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-2] dans le cas du verre métaphosphate $AgZn(PO_3)_3$.

Les épaulements à 1000 cm^{-1} et 1048 cm^{-1} sont attribués à des modes d'élongation des liaisons P-O présentes dans les groupements Q^1 terminaux, notés respectivement « $\nu(\text{P-O}), Q^1$ », et « $\nu_s(PO_3), Q^1$ ».

La bande à 1123 cm^{-1} est à relier aux modes assymétriques d'élongation des liaisons P-O terminales caractéristiques des bouts de chaînes, notés « $\nu_{as}(\text{P-O}), Q^1$ »

L'épaulement observé à 970 cm^{-1} est attribué à un mode de vibration symétrique des liaisons P-O de groupements orthophosphates PO_4 isolés, noté « $\nu_s(PO_4), Q^0$ ». Ces entités ont été identifiées comme provenant de la dismutation de groupements pyrophosphates $(P_2O_7)^{4-}$ donnant naissance à des entités PO_4^{3-} isolées et des groupements $-O-(PO_2)^-$ caractéristiques des chaînes longues selon la réaction (II-4) [Quinn 1992, Efimov 1997] :



II.2.5.b.Simulation des spectres

Les spectres Raman peuvent être décomposés sur la base de sommes de fonctions gaussiennes à partir des vibrations décrites ci-dessus. La figure II- 33 représente un exemple de spectre simulé pour la composition PZA5 sur l'intervalle fréquentiel 650-1350 cm^{-1} .

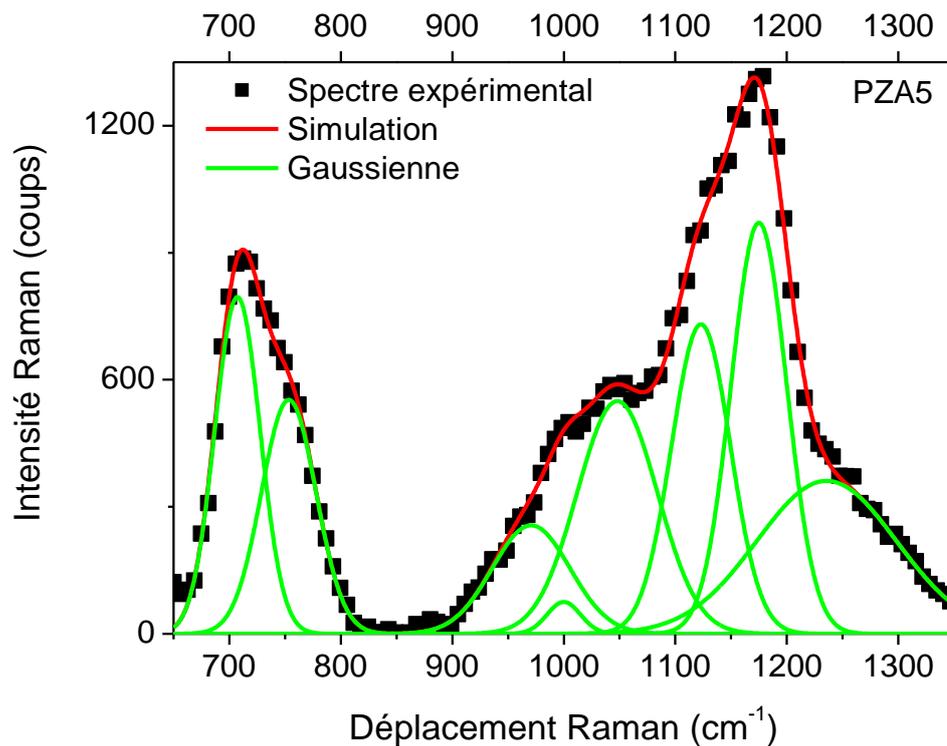


Figure II-33 : Simulation du spectre Raman à partir de fonctions gaussiennes. Les points noirs représentent le spectre expérimental, la courbe rouge le spectre simulé et les courbes vertes les fonctions gaussiennes

La table II-7 regroupe les valeurs moyennes des positions et des largeurs à mi-hauteur des positions des fonctions gaussiennes utilisées pour la simulation des spectres ainsi que les attributions proposées et les motifs phosphates associés.

Tableau II-7 : Paramètres de simulation (nombre d'onde et largeur à mi-hauteur), attribution des bandes et entité phosphate caractéristique

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	Attribution	Entité phosphate caractéristique
708	47	$\nu_s(P-O-P)$	Q^2
753	58	$\nu_s(P-O-P)$	Q^1
970	82	$\nu_s(PO_4)$	Q^0
1000	35	$\nu(P-O)$	Q^1
1048	85	$\nu_s(PO_3)$	Q^1
1123	65	$\nu_{as}(P-O)$	Q^1
1175	59	$\nu_s(PO_2)$	Q^2
1235	131	$\nu_{as}(PO_2)$	Q^2

L'intégration de l'aire sous les gaussiennes permet d'évaluer le pourcentage relatif de chacune des différents modes de vibration. Après intégration des aires, le calcul du pourcentage est réalisé en divisant l'intégration de la bande considérée par la somme des intégrations de toutes les bandes.

La figure II-34 représente l'évolution des pourcentages relatifs aux bandes associées aux motifs Q^2 caractéristiques de chaînes longues en fonction de la concentration volumique en ions argent.

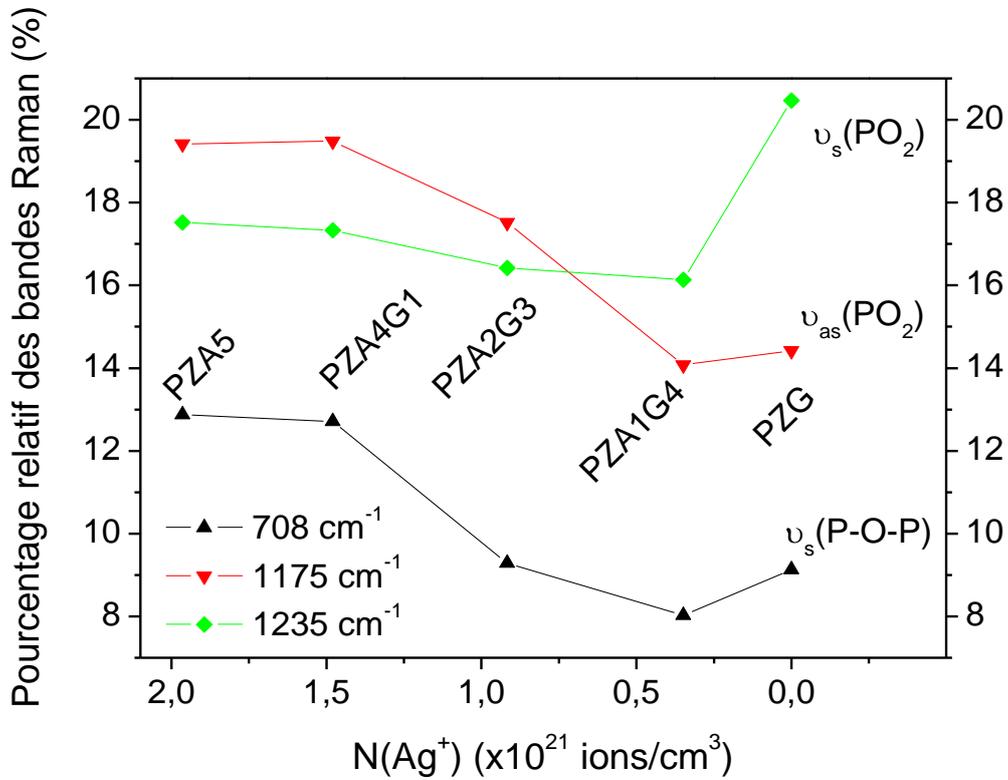


Figure II-34 : Evolution du pourcentage relatif des bandes Raman associées à des modes de vibration des motifs Q^2 en fonction de la concentration volumique en ions argent

Lorsque la concentration en ions argent diminue jusqu'à $0,92 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$, une diminution des contributions des vibrations « Q^2 » est observée. Pour la composition sans argent (PZG) les valeurs remontent.

La figure II-35 représente l'évolution des pourcentages relatifs aux bandes associées aux motifs Q^1 caractéristiques des vibrations de bout de chaînes ou de groupements pyrophosphate en fonction du taux d'oxyde d'argent.

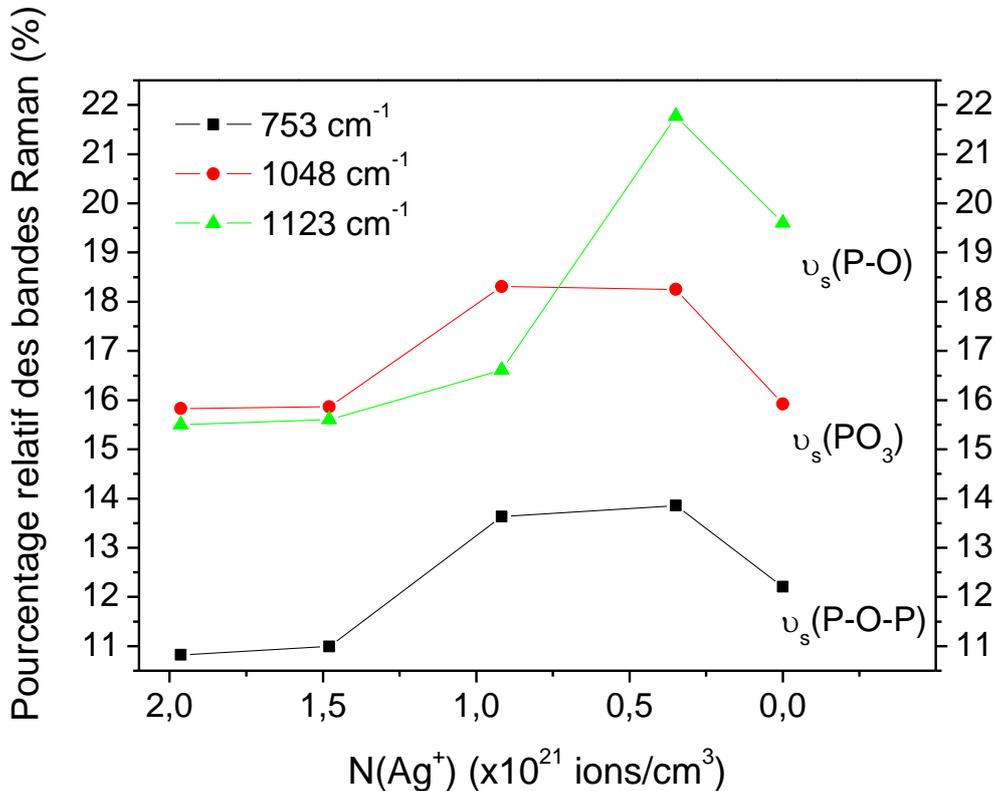


Figure II-35 : Evolution du pourcentage relatif des bandes Raman associées à des modes de vibration des motifs Q^1 en fonction de la concentration volumique en ions argent

Lorsque le taux d' Ag_2O diminue jusqu'à 1 %mol, une augmentation des contributions des vibrations « Q^1 » est observée. Pour la composition sans argent PZG les valeurs diminuent.

L'introduction d'oxyde de gallium dans la composition a pour conséquence une dépolymérisation du réseau, qui se traduit par un raccourcissement des chaînes phosphates. La quantité de motifs de bout de chaînes devient ainsi plus élevée, en regard des motifs de milieux de chaînes. L'introduction d'oxyde de gallium a une influence d'autant plus

importante que, pour une mole de Ga_2O_3 introduite à la place d' Ag_2O , deux moles d'oxygène viennent s'insérer dans la composition vitreuse, diminuant le degré de polymérisation.

L'évolution observée entre PZA1G4 et PZG peut s'expliquer par le caractère formateur de réseau de Ga^{3+} , qui peut former des liaisons covalentes reliant deux chaînes phosphates avec deux oxygènes originellement non-pontants. Dans la région des basses fréquences, entre 200 cm^{-1} et 675 cm^{-1} (figure II-36), l'intensité de la bande à 350 cm^{-1} croît lorsque le taux d'oxyde d'argent diminue et que le taux d'oxyde de gallium augmente.

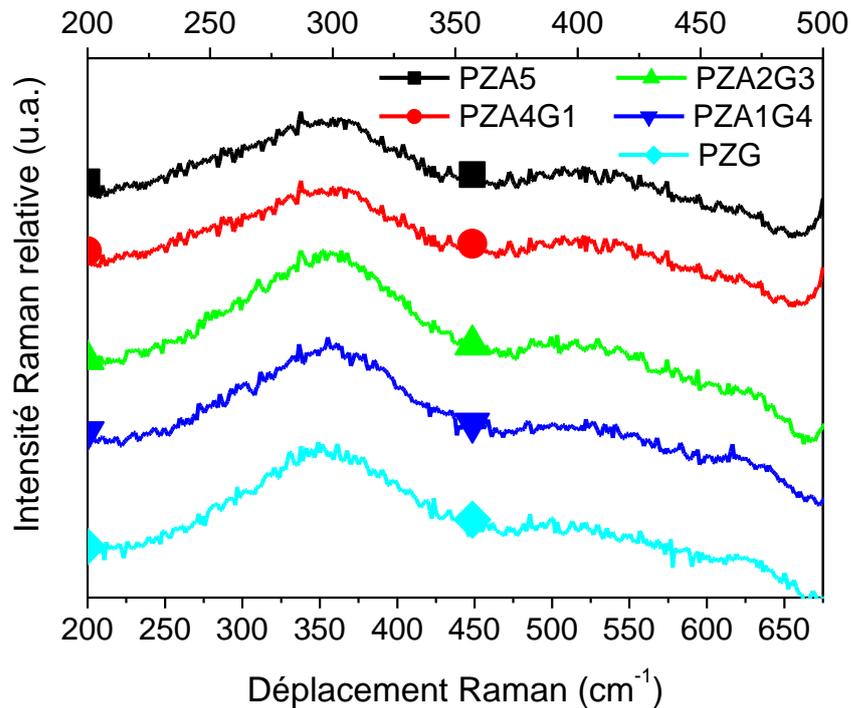
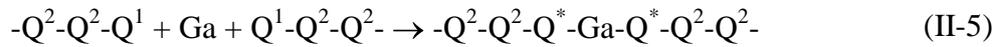


Figure II-36 : Agrandissement du spectre Raman entre 200 cm^{-1} et 650 cm^{-1}

La bande à 350 cm^{-1} a été attribuée aux modes de torsion des polyèdres phosphate en présence du zinc en tant que modificateur ($\delta_m(P-O-Zn)$) [Brow 1995] et à des modes de vibration issus de modes de torsion symétriques de liaisons P-O-Ga ($\delta(P-O-Ga)$) [Ilieva 2001]. L'évolution observée ne peut être reliée à une modification des $\delta_m(P-O-Zn)$, car le taux de zinc est le même pour tous les échantillons. Elle est donc étroitement liée à l'introduction de l'ion gallium dans le réseau vitreux en tant que formateur de réseau. Ce type de vibration a été associée dans d'autres verres gallates à des vibrations de type Ga-O-M [Miyaji 1991, Man 2000]. Dans l'hypothèse où les liaisons Ga-O-P vibrent à une fréquence proche de celle des

liaisons P-O-P de type Q^2 , le nombre de motifs Q^1 diminuerait artificiellement au profit des groupements Q^2 , selon le schéma réactionnel (II-5) :



où Q^* correspond aux motifs Q^1 reliés entre eux par un atome de gallium.

Les vibrations des motifs Q^1 liés par des ions gallium seraient alors perçus comme issus de motifs « pseudo- Q^2 ». Cette hypothèse est vraisemblable, car les liaisons des groupements Ga-O des tétraèdres GaO_4 oscillent à des fréquences intermédiaires entre 610 cm^{-1} et 650 cm^{-1} [Miyaji 1991]. Sur la figure II-37, les spectres Raman des verres PZA2G3 et PZG sont représentés entre 200 cm^{-1} et 675 cm^{-1} .

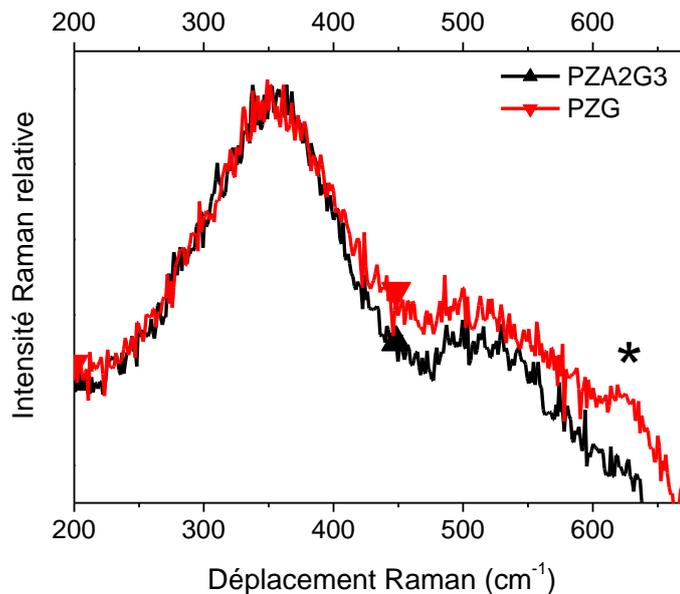


Figure II-37 : Agrandissement du spectre Raman entre 200 cm^{-1} et 650 cm^{-1}

Lorsque le taux d'oxyde de gallium s'élève, une bande vers 630 cm^{-1} , signalée par une astérisque, se détache du massif. La position de cette bande est en accord avec les observations décrites précédemment dans la littérature en spectroscopie Raman sur l'attribution de telles vibrations à des groupements GaO_x . La présence de polyèdres GaO_x ($x = 4, 5, 6$) a été mise en évidence par Hoppe *et al.* grâce à des techniques de diffusion des rayons X dans des verres $(P_2O_5)_{0,45}(CaO)_{0,16}(Na_2O)_{0,39-x}(Ga_2O_3)_x$. Dans le cas de verres de

composition proche du pyrophosphate, les auteurs ont montré que le gallium est majoritairement en configuration tétraédrique (GaO_4) [Hoppe 2002]

Il n'est pour le moment pas possible d'écarter l'hypothèse de liaisons Ga-O-Ga. Des mesures de RMN du ^{71}Ga sont en cours en collaboration avec J. Trebosc et L. Montagne de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) à l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL) pour tenter de déterminer l'environnement local du gallium.

II.3. Propriétés optiques des verres

II.3.1. Spectres d'absorption

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les spectres d'absorption est décrit dans l'annexe A.5..

La figure II-38 montre les seuils d'absorption pour les différents verres.

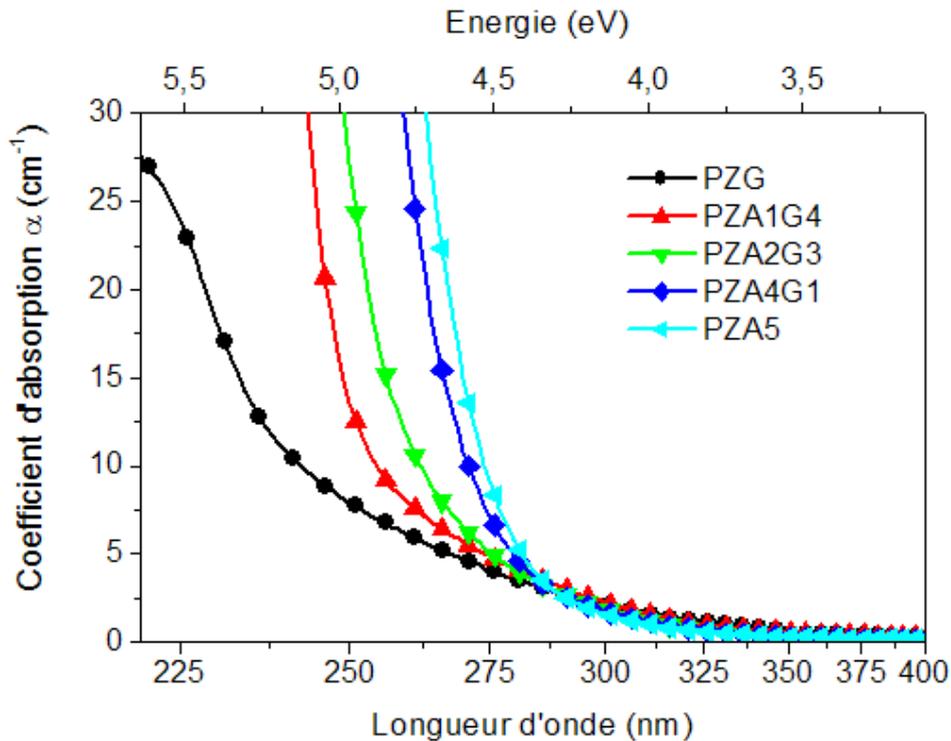


Figure II-38 : Spectres d'absorption UV-visible des différents verres

Pour le verre sans argent PZG, le spectre ne montre pas de saturation de la densité optique. Il présente deux épaulements : un premier vers 225 nm (eV) et un second vers 250

nm. Ces bandes d'absorption sont à attribuer à la présence de défauts et d'impuretés en très faible quantité dans le verre, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. La bande à 225 nm pourrait être reliée à la présence de centres électroniques (EC), comme des électrons piégés sur des groupements phosphates, formés lors de la trempe du verre [Ebeling 2002]. La bande vers 250 nm est similaire est dans ce cas attribuable à la présence de fer Fe^{3+} [Natura 2000]. Pour les compositions contenant de l'argent, les spectres présentent un front d'absorption avec une forte saturation. Pour des concentrations croissantes en argent, ce seuil se déplace progressivement vers les basses énergies (hautes longueurs d'onde).

La valeur du seuil d'absorption est déterminée arbitrairement, en prenant l'intersection de l'asymptote au front d'absorption avec l'axe des abscisses. Les valeurs des seuils pour les différentes compositions sont regroupées dans le tableau II-8.

Tableau II-8 : Valeur du seuil d'absorption pour les différentes compositions vitreuses à 300K

Echantillon	Valeur du seuil d'absorption	
	Longueur d'onde (nm) (± 1 nm)	Energie (eV) ($\pm 0,02$ eV)
PZG	247	5,02
PZA1G4	253	4,91
PZA2G3	261	4,76
PZA4G1	271	4,58
PZA5	278	4,46

Le tracé de la valeur du seuil d'absorption en fonction de la concentration volumique en ions argent est représenté en figure II-39.

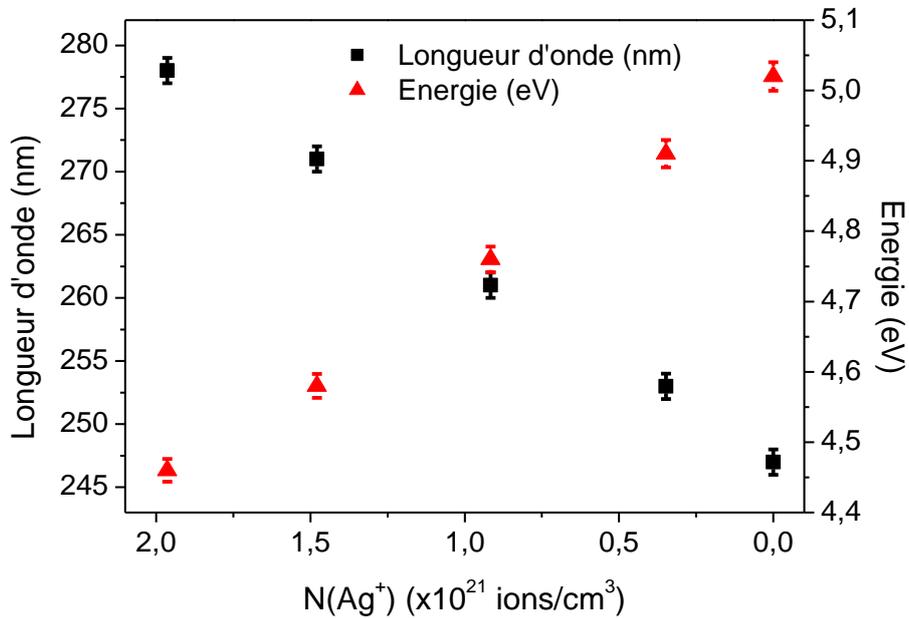


Figure II-39 : Evolution de la position du seuil d'absorption en fonction de la concentration en ions argent

La valeur du seuil d'absorption évolue linéairement avec le taux d'argent, dans la gamme de concentration étudiée.

II.3.2. Propriétés de luminescence

II.3.2.a. Etat de l'art sur la luminescence de l'argent monovalent dans les oxydes

La configuration électronique de l'argent atomique est $[Kr] 4d^{10} 5s^1$. La luminescence de l'argent monovalent, dans des solides isolants cristallisés ou vitreux, a été largement étudiée. Le caractère émetteur de l'argent monovalent dans des halogénures alcalins a été d'abord été mis en évidence en 1927 par Smakula [Smakula 1927], puis dans d'autres cristaux d'halogènes alcalins et alcalino-terreux [Boutinaud 1996, Boutinaud 2000] ainsi que dans

divers borates et phosphates [Meijerink 1993]. La luminescence est attribuée à la transition électronique $4d^95s^1 \leftrightarrow 4d^{10}$. Cette transition, normalement interdite par les règles de Laporte en raison de la parité des orbitales électroniques mises en jeu, est partiellement permise, par couplage des modes de vibration impairs du réseau hôte.

Dans les verres oxydes, trois centres émetteurs (A, B et C) ont été identifiés par Bondarenko *et al.* dans le système $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-Ag_2O$ [Bondarenko 1981]. La luminescence (A), typique de l'ion Ag^+ à faible concentration, se situe à 325 nm. La luminescence des centres (B) et (C), observées à des longueurs d'onde plus élevées, respectivement à 420 et 550 nm, a été attribuée par les auteurs à un « double centre Ag_2^+ », qui résulterait de l'association entre un Ag^0 et un Ag^+ . Ce centre pourrait être dû à la réduction partielle d'ions argent monovalents au cours de l'élaboration, car sous des conditions fortement oxydantes, cette émission n'apparaît pas.

Mesnaoui *et al.* [Mesnaoui 1992, Mesnaoui 1994] ont, quant à eux, distingué trois émissions (A), (B) et (C) dans des verres métaphosphates de composition $Na_{1-x}Ag_xPO_3$ et $Na_{1-x}Ag_xZnPO_3$:

- émission (A) : attribuée à l'ion Ag^+ isolé (environnement purement oxygéné) pour les matériaux faiblement dopés en argent ; émission comprise entre 300 et 450 nm avec un maximum à 380 nm. Un déplacement du maximum de la bande d'excitation de 230 nm à 280 nm est observé en fonction de la longueur d'onde d'émission du site (A) choisie, attribuée par les auteurs à l'occupation par les ions argent isolé de plusieurs sites cristallographiques de symétrie voisine,

- émission (C) : associée à la présence de paires Ag^+-Ag^+ en raison de l'analogie avec l'émission dans $AgPO_3$, et également parce que son intensité augmente avec le taux d'argent ; émission comprise entre 450 et 750 nm avec un maximum à 550 nm,

- émission (B) : très intense et soumise à un fort effet de concentration, attribuée à des transitions $5s^1 \leftrightarrow 5p^1$ dans les paires Ag^0-Ag^+ en raison de la brièveté de sa constante de déclin (ordre de la nanoseconde) ; émission comprise entre 400 et 550 nm avec un maximum à 450 nm.

Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-3, Belharouak 1999-4] ont comparé la luminescence dans le cristal et dans le verre $AgBaP_3O_9$ avec les résultats obtenus par Mesnaoui *et al.* dans le système $AgPO_3$ sous forme cristalline et vitreuse. Le spectre du cristal $AgBaP_3O_9$ présente une bande d'émission et d'excitation unique, caractéristique de l'ion Ag^+ isolé. De telles bandes sont aussi observées dans le spectre de la forme vitreuse. Les bandes

d'excitation et d'émission observées dans le spectre du composé $AgPO_3$ (cristal et verre) sont attribuées aux paires Ag^+-Ag^+ (tableau II-9).

Tableau II-9 : Luminescence de l'argent dans les phases cristallines et vitreuses $AgPO_3$ et $AgBaP_3O_9$ [Mesnaoui 1992, Belharouak 1999-3, Belharouak 1999-4]

Materials	(A) emission		(C) emission	
	Emission $\lambda \pm 0.1$ (nm)	Excitation $\lambda \pm 0.1$ (nm)	Emission $\lambda \pm 0.1$ (nm)	Excitation $\lambda \pm 0.1$ (nm)
Crystalline samples				
$AgPO_3$ (c)	-	-	550	350
$AgBaP_3O_9$ (c)	365	250	-	-
Glassy samples				
$AgPO_3$ (g)	-	-	550	350
$AgBaP_3O_9$ (g)	365	250	550	350

Pour des composés aussi riches en argent, la luminescence de l'espèce Ag^+ isolée n'est pas détectée. L'effet de l'appariement de l'argent a été déduit du spectre des verres $Na_{1-x}Ag_xPO_3$ [Mesnaoui 1994], par l'apparition de l'émission visible dans le prolongement de l'émission UV, lorsque la fraction x augmente. L'influence du taux d'argent sur la formation des paires Ag^+-Ag^+ a également été montré par Borsella *et al.* dans des verres de silice dopés à l'argent par échange d'ions [Borsella 1998]. La seconde émission, observée dans le verre $AgBaP_3O_9$ (figure II-40), est donc reliée à la présence de paires Ag^+-Ag^+ .

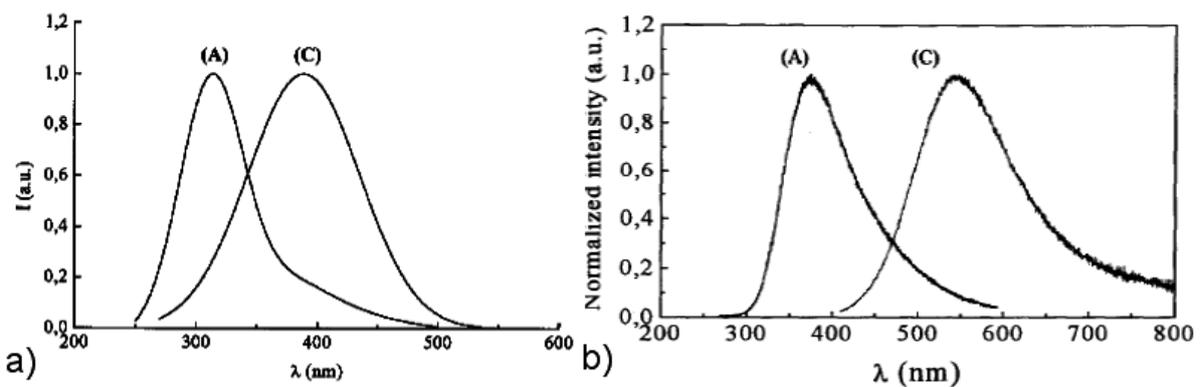


Figure II-40 : a) Spectre des bandes d'émission de Ag^+ dans le cristal $Na_{1,95}Ag_{0,05}ZnP_2O_7$ à $\lambda_{exc} = 320$ nm (émission (A)) et $\lambda_{exc} = 280$ nm (émission (C)) [Belharouak 2000] b) Spectres des bandes d'émission de l'argent dans le verre $AgBaP_3O_9$ à 300K pour $\lambda_{exc} = 250$ nm (émission (A)) et $\lambda_{exc} = 350$ nm (émission (C)) [Belharouak 1999-4]

II.3.2.b. Luminescence : émission, excitation et durées de vie

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la luminescence est décrit dans l'annexe A.6..

Pour le verre PZG sans argent, aucune luminescence n'a été détectée, quelles que soient les conditions d'excitation. Il est donc raisonnable d'attribuer toute émission détectée dans les verres contenant de l'oxyde d'argent à la présence exclusive de l'argent. Les différents spectres présentés ont été enregistrés à 300 K.

D'après la littérature, une bande d'émission intense est observée vers 380 nm pour une longueur d'onde d'excitation vers 265 nm, attribuée aux ions Ag^+ « isolés ». Pour le verre PZA5, Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-2] avaient également mesuré une émission autour de 550 nm pour une excitation à 350 nm, attribuée au paires Ag^+-Ag^+ . Cette luminescence a également été observée dans les verres étudiés ici. Son intensité est faible en regard des autres bandes d'émission. Nous avons choisi de ne pas la présenter. Seul le cas de la luminescence correspondant aux ions argent isolés est traité ici.

Influence de la concentration en ions argent et gallium sur la luminescence des verres

Afin de mettre en évidence le rôle des concentrations ioniques en argent et en gallium sur les propriétés de luminescence des ions argent isolés, plusieurs compositions vitreuses supplémentaires autour de la composition PZA4G1 ont été élaborées (tableau II-10). Dans ces dernières, le rapport P_2O_5/ZnO est conservé. Dans un premier cas, seul le taux d'oxyde d'argent varie, dans un second cas, seul le taux d'oxyde de gallium est modifié.

Tableau II-10 : Compositions vitreuses supplémentaires élaborées

Dénomination	Composition
PZA2G1	(2 Ag_2O -1 Ga_2O_3)-0,97(58 ZnO-42 P_2O_5)
PZA4G1	(4 Ag_2O -1 Ga_2O_3)-0,95(58 ZnO-42 P_2O_5)
PZA5G1	(5 Ag_2O -1 Ga_2O_3)-0,84(58 ZnO-42 P_2O_5)
PZA4G10	(4 Ag_2O -10 Ga_2O_3)-0,86(58 ZnO-42 P_2O_5)

Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 235$ nm) des verres PZA4G1 et PZA4G10, à taux d'argent constant, ainsi que les spectres des verres PZA2G1, PZA4G1 et PZA5G1 sont représentés en figure II-41.

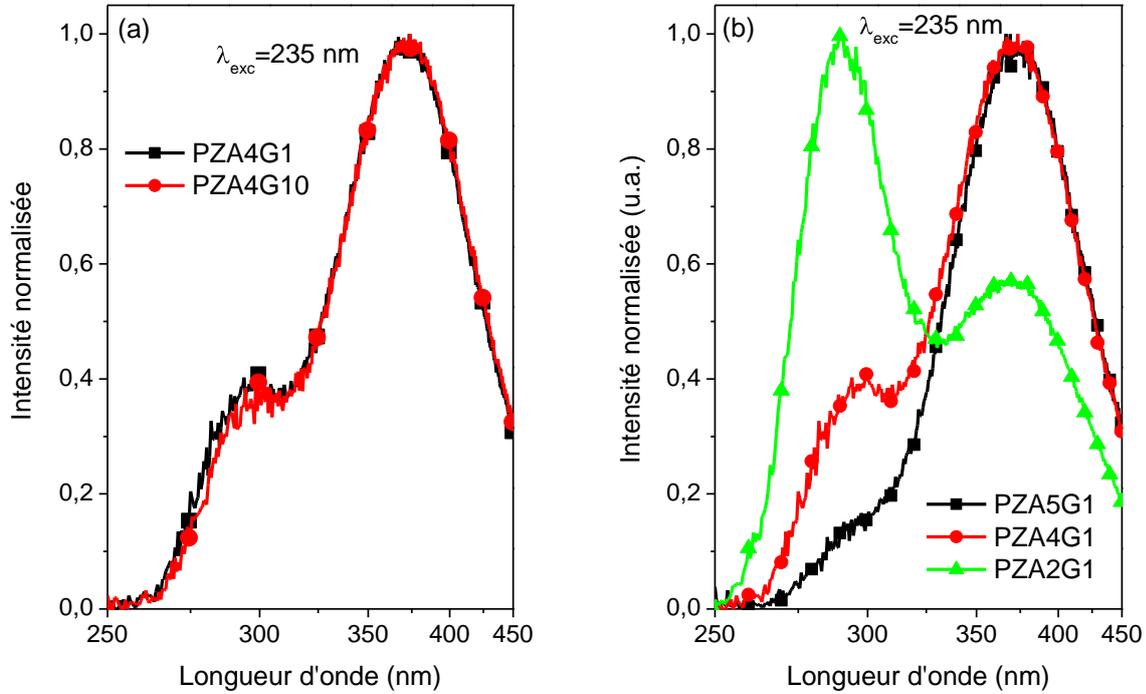


Figure II-41 : Spectres d'émission pour $\lambda_{exc} = 235$ nm

(a) en fonction du taux d'oxyde de gallium des verres PZA4G1 (carrés, en noir) et PZA4G10 (ronds, en rouge), à taux d'oxyde d'argent constant,

(b) en fonction du taux d'oxyde d'argent des verres PZA5G1 (carrés, en noir), PZA2G1 (losanges, en rouge) et PZA4G1 (triangles, en vert), à taux d'oxyde de gallium constant

A taux d'oxyde d'argent constant (figure II-41a), pour $\lambda_{exc} = 235$ nm, les spectres d'émission des verres PZA4G1 et PZA4G10 sont quasiment identiques. Une bande intense est observée, avec un maximum vers 370 nm, accompagnée d'un épaulement vers 290 nm. Aucune modification l'allure des bandes en fonction de la concentration en oxyde de gallium n'est constatée. **La concentration en ions gallium dans le matériau n'a pas d'influence sur la position des bandes d'émission.**

A taux d'oxyde de gallium constant (figure II-41b), les mêmes bandes sont observées pour le verre PZA5G1. Lorsque le taux d'oxyde d'argent diminue (PZA5G1 \rightarrow PZA4G1 \rightarrow PZA2G1), l'intensité de la bande à 290 nm croît. Pour le verre PZA2G1, le rapport entre les

bandes à 290 nm et 370 nm s'inverse. **Les bandes de luminescence sont fortement dépendantes de la concentration en ions argent.**

La conclusion de cette étude préliminaire est l'absence d'influence de la concentration en ions gallium sur l'émission de luminescence. Seul le taux d'oxyde d'argent va conditionner la réponse optique. **Pour les concentrations en ions Ag^+ les plus faibles, la bande à 290 nm est majoritaire, tandis que pour les verres les plus riches en ions Ag^+ la bande à 370 nm est prépondérante.**

Intéressons-nous à présent aux verres de la série $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$.

Spectres d'émission

La figure II-42 représente les spectres d'émission des verres du système $40P_2O_5-55ZnO-(5-x)Ag_2O-xGa_2O_3$.

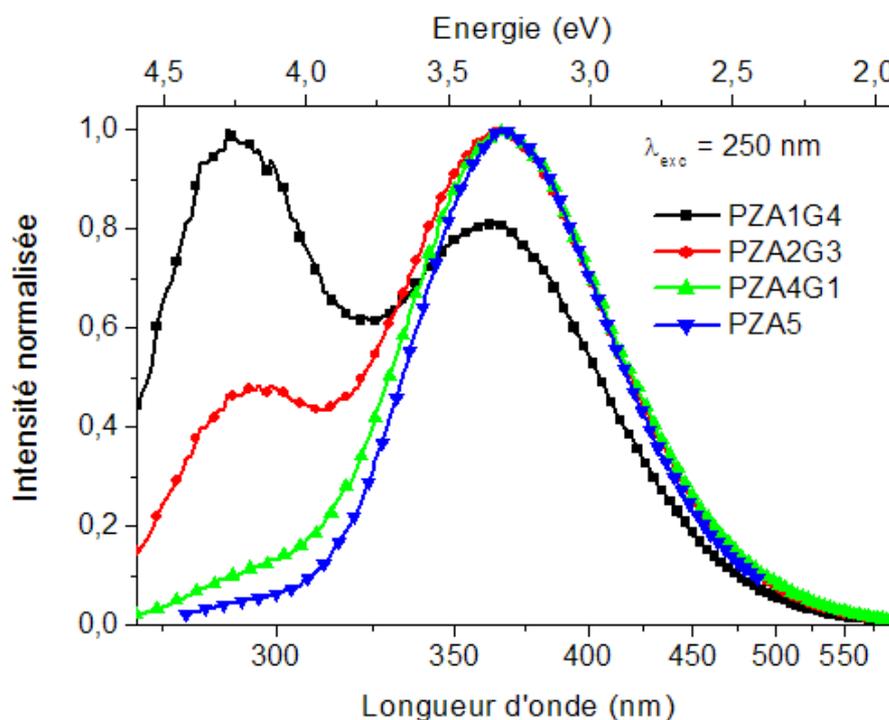


Figure II-42 : Spectres d'émission des verres pour une excitation à $\lambda_{exc} = 250$ nm

Sous excitation à 250 nm, le verre PZA5 (sans gallium) présente une émission sous la forme d'une bande large, dont le maximum est positionné vers 370 nm. Un faible signal entre 250 nm et 300 nm est également observé. Lorsque le taux d'argent diminue, un épaulement apparaît vers 290 nm. Pour les verres PZA2G3 et PZA1G4, cet épaulement évolue vers une bande distincte, dont l'intensité augmente progressivement. Notons (I) et (II) les bandes d'émission, dont le maximum est positionné respectivement à 290 nm et à 370 nm.

Il est possible de mieux discriminer les environnements, en jouant sur la longueur d'onde d'excitation. Le verre PZA1G4 est celui pour lequel la discrimination est la plus simple, en raison de l'amplitude très proche des deux bandes d'émission. La figure II-43 représente les spectres d'émission du verre PZA1G4 pour deux longueurs d'onde d'excitation ($\lambda_{exc} = 230$ nm et $\lambda_{exc} = 280$ nm).

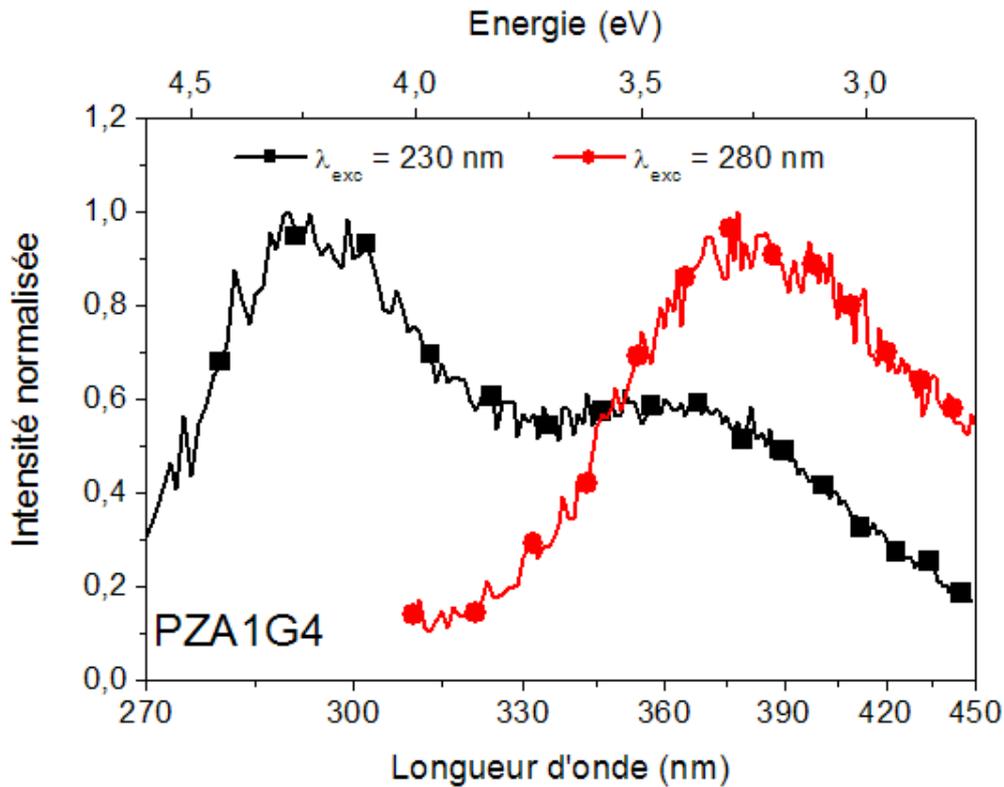


Figure II-43 : Spectres d'émission du verre PZA1G4 pour une excitation à $\lambda_{exc} = 230$ nm (carrés, en noir) et à $\lambda_{exc} = 280$ nm (ronds, en rouge)

Dans le cas d'une excitation à 230 nm, une bande d'émission vers 290 nm est observée, avec un épaulement à 365 nm. Dans le cas d'une excitation à 280 nm, seule la bande à 365 nm est visible. Une contribution du centre luminescent associé aux paires Ag^{+} -

Ag^+ à plus basse énergie, autour de 550 nm, est perceptible dans ce cas, compte-tenu de la forme de la bande d'émission : une seule gaussienne centrée à 365 nm ne permet pas de simuler complètement la bande d'émission du verre PZA5, il est nécessaire d'intégrer une composante supplémentaire vers 550 nm.

Le spectre d'excitation de la bande (II) à 365 nm a été largement mis en évidence par Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-2]. Il consiste en une bande d'excitation, dont le maximum est situé vers 260 nm (figure II-44).

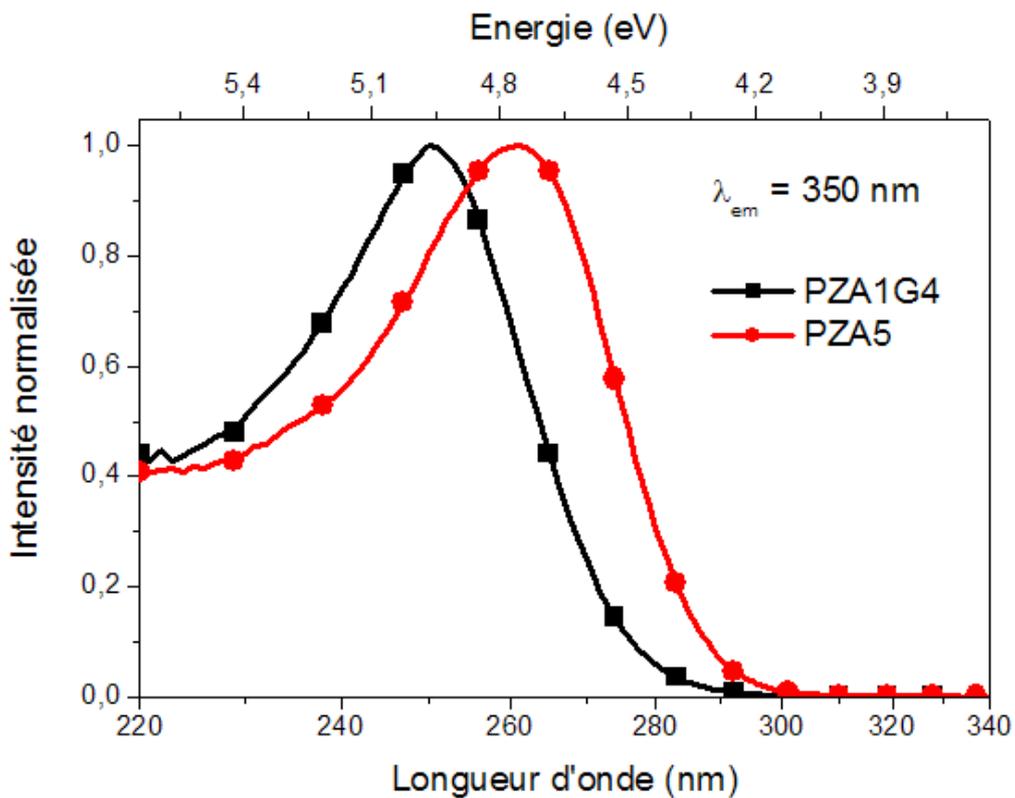


Figure II-44 : Spectres d'excitation des verres PZA1G4 et PZA5 ($\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$)

Pour le verre PZA1G4, la position du maximum de la bande d'excitation est observée vers 250 nm. L'explication proposée est liée à la proportion des deux environnements (I) et (II) autour de l'ion argent dans chacun des deux verres. Dans le verre PZA5, l'argent est majoritairement dans le site (II). La bande d'excitation associée est donc principalement à relier à ce site, avec une faible contribution de la bande d'excitation du site (I), ce qui explique sa position à plus basse énergie, vers 260 nm. Pour le verre PZA1G4, la contribution du site (I) est plus importante, ce qui conduit à un décalage du maximum de la bande d'excitation vers les plus hautes énergies, soit autour de 250 nm.

Les spectres d'excitation de la bande d'émission à 290 nm sont représentés en figure II-45.

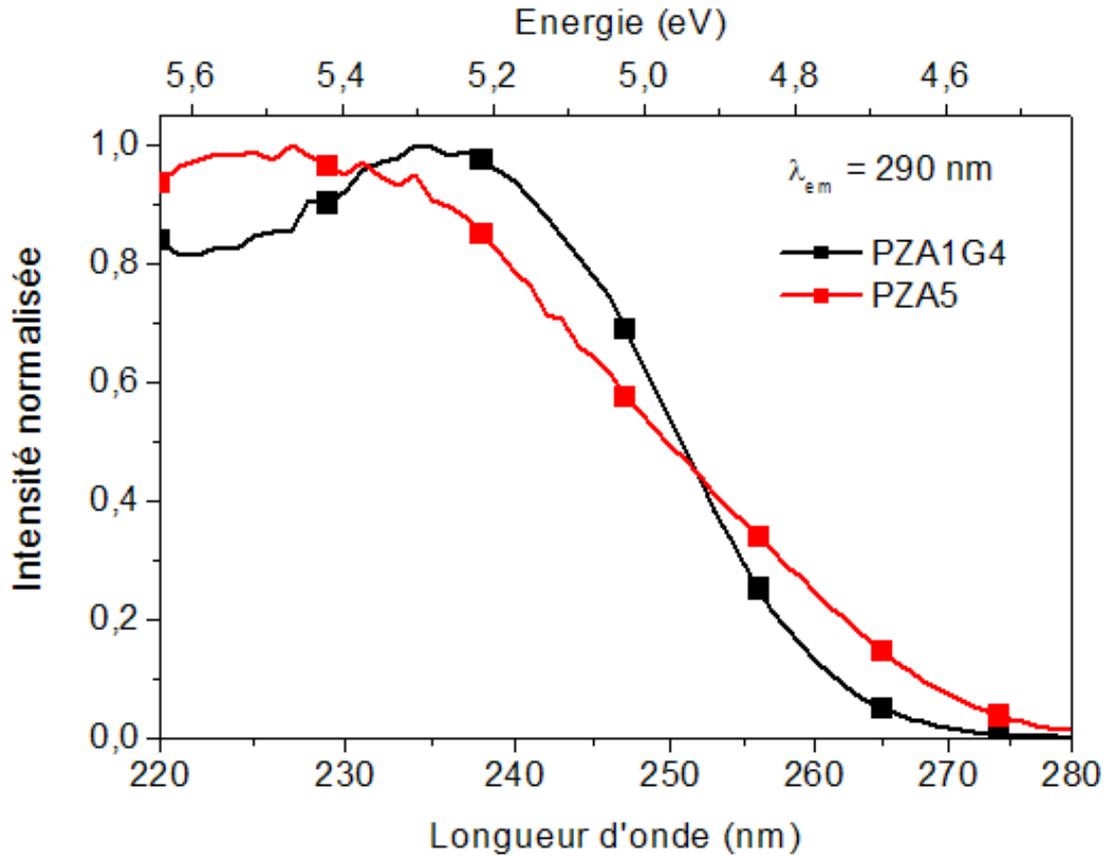


Figure II-45 : Spectres d'excitation des verres PZA1G4 et PZA5 ($\lambda_{em} = 290 \text{ nm}$)

Dans le cas du verre PZA5, une bande dont le maximum se situe vers 225 nm est observée ; pour le verre PZA1G4, le maximum est observé vers 240 nm. Le verre PZA5 contient peu d'ions argent associés à l'environnement (I). Il est difficile de dire si le signal obtenu est caractéristique de cet environnement. Pour les verres PZA1G4, la conclusion est plus évidente : puisque l'environnement (I) est majoritaire, la bande présentant un maximum correspond bien à la bande d'excitation de l'émission (I).

Durées de vie

Afin d'obtenir plus d'information sur la nature des émissions la mesure des déclin de luminescence a été effectuée. Les déclin ont été enregistrés aux longueurs d'onde spécifiques de chacune des émissions, c'est-à-dire :

– $\lambda_{exc} = 230$ nm et $\lambda_{em} = 300$ nm pour la luminescence (I),

– $\lambda_{exc} = 260$ nm et $\lambda_{em} = 365$ nm pour la luminescence (II).

A chaque fois les déclin ont pu être simulés par une décroissance mono-exponentielle.

Deux durées de vie distinctes ont ainsi été mesurées :

- la première τ_1 de l'ordre de (14 ± 2) μ s pour $\lambda_{exc} = 230$ nm et $\lambda_{em} = 300$ nm

- la seconde τ_2 de l'ordre de (35 ± 5) μ s pour $\lambda_{exc} = 260$ nm et $\lambda_{em} = 365$ nm

Ces deux durées de vie sont en accord avec les mesures effectuées par différents auteurs sur des borates [Meijerink 1993] ou des phosphates [Belharouak 2000, Belharouak 2001, El Masloumi 2008] contenant des ions argent. Pour ces auteurs, la durée de vie courte τ_1 a été mesurée lorsque les concentrations en argent étaient faibles, tandis que la durée de vie plus longue τ_2 était obtenue pour les concentrations en argent les plus élevées. Ces résultats concordent avec nos observations.

II.3.3. Discussion

Les verres étudiés présentent deux luminescences intrinsèques, dont les caractéristiques bien distinctes évoluent en fonction de la concentration en argent.

L'émission (I) à 300 nm est caractérisée par une durée de vie de l'ordre de 14 μ s, tandis que l'émission (II) à 365 nm a une durée de vie plus longue de l'ordre de 35 μ s. Ces deux émissions sont attribuées, d'après la littérature, à deux transitions optiques de l'ion Ag^+ « libre ». Le site (I) est supposé de plus basse symétrie, d'après des études dans les borates [Meijerink 1993].

Les modifications des propriétés optiques constatées montrent que, lorsque le taux d'oxyde d'argent diminue, l'émission (II) est de moins en moins intense. L'hypothèse de l'existence de deux sites pouvant accueillir l'argent monovalent dans la structure vitreuse est

proposée. Le premier site « rempli » est l'environnement responsable de l'émission (I). Une fois tous les sites (I) peuplés, les ions argent vont s'insérer dans le site (II).

II.4. Conclusions du chapitre II

Les différents verres élaborés ont été caractérisés structurellement. Une évolution forte est constatée avec en particulier une **diminution de la longueur des chaînes phosphates** à mesure que le taux d'oxyde d'argent diminue. L'introduction d'oxyde de gallium conduit à une dépolymérisation du réseau vitreux. Une modification structurale importante est observée, probablement liée à un **changement de coordinence des ions gallium**. Une fraction importante des motifs octaédriques GaO_6 évoluerait vers des motifs tétraédriques GaO_4 . Plusieurs questions subsistent. En particulier, la détermination de la proportion de sites tétraédriques et octaédriques pour le gallium et la mise en évidence de liaisons Ga-O-P ou Ga-O-Ga, par spectroscopies RMN ou EXAFS permettrait de compléter le modèle structural proposé.

L'influence de la composition des verres en ions argent et gallium sur les propriétés optiques a été évaluée. Un décalage de la longueur d'onde de coupure vers les basses énergies est observé à mesure que le taux en argent augmente, associé à la transition $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ de l'ion Ag^+ . **Deux émissions de luminescence** correspondant à cette transition électronique ont été mises en évidence :

- la première à haute énergie ($\lambda_{exc} = 230 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 300 \text{ nm}$) avec une durée de vie relativement courte ($\tau_1 = 14 \text{ }\mu\text{s}$), observée pour les plus basses concentrations en argent,

- la seconde à plus basse énergie ($\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 365 \text{ nm}$) présentant une durée de vie plus longue ($\tau_2 = 35 \text{ }\mu\text{s}$), lorsque la concentration en argent augmente.

La modification de la concentration en gallium n'a pas de conséquence sur les propriétés de luminescence. En revanche, l'importance du taux d'oxyde d'argent a été mise en exergue, et détermine la position et les rapports d'intensité des bandes d'émission.

Bibliographie du chapitre II

[Barz 1996] A. Barz et al., « Corrosion of crucible materials and their influence on structure of phosphate glasses » *Phosph. Res. Bull.*, **6** (1996), 331-336

[Becker 1967] K. Becker, « Radiophotoluminescent dosimetry », *At. Energy Rev.*, **5** (1967), 43-95

[Belharouak 1999-1] I. Belharouak, « Luminescence de l'argent dans les phosphates », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 1999

[Belharouak 1999-2] I. Belharouak et al., « Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the $\text{Ag}_2\text{O}\text{-ZnO}\text{-P}_2\text{O}_5$ system », *J. Non-Cryst. Solids*, **244** (1999), 238-249

[Belharouak 1999-3] I. Belharouak et al., « An EXAFS study of AgPO_3 and AgBaP_3O_9 », *Solid State Sci.*, **1**(5) (1999), 281-300

[Belharouak 1999-4] I. Belharouak et al., « Crystal structure and luminescence properties of silver in $\text{AgM}(\text{PO}_3)_3$ (M = Mg, Zn, Ba) », *J. Solid State Chem.*, **145** (1999), 97-103

[Belharouak 2000] I. Belharouak et al., « Luminescent properties of silver(I) diphosphate of compositions $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ », *J. Solid State Chem.*, **149** (2000), 284-291

[Belharouak 2001] I. Belharouak et al., « Silver particles in the ' $\text{Ag}_2\text{O}\text{-ZnO}\text{-P}_2\text{O}_5$ ' system », *J. Lumin.*, **293-295** (2001), 649-656

[Belkebir 2000] A. Belkebir et al., « Structural characterization of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O}\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ by MAS-NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy. I. Cations coordination », *Spectrochim. Acta A*, **56** (2000), 423-434

[Bondarenko 1981] E.G. Bondarenko et al., « Luminescence of phosphate glasses activated with silver », *J. Appl. Spectrosc.*, **35**(1) (1981), 744-749

[Borsella 1998] E. Borsella et al., « Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass », *Chem. Phys. Lett.*, **284** (1998), 429-434

[Boutinaud 1996] P. Boutinaud et al., « Optical centers related to silver in Ag^+ -doped strontium fluoride crystals », *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1996), 55-64

[Boutinaud 2000] P. Boutinaud and H. Bill, « Optical analysis of X-ray effects on Ag^+ -doped strontium-fluoride crystals », *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2000), 1663-1676

[Brow 1991] R. K. Brow, *et al.* « The effect of fluorine on the structure of phosphate glass », *Phys. Chem. Glasses*, **32**(5) (1991), 188-195

[Brow 1995] R.K. Brow *et al.*, « The short-range structure of zinc polyphosphate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, **191** (1995), 45-55

[Campbell 1995] J.H. Campbell and E.P. Wallerstein, « Effects of melting conditions on platinumium-inclusion content in phosphate laser glasses », *Glastech, Ber. Glass Sc. Technol.*, **18**(1) (1995), 11-21

[Delahaye 1998] F. Delahaye, « Influence de la solution altérante sur la dissolution des verres du système $(50\text{-}x)\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{CaO}\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ », Thèse de l'Université de Compiègne, Compiègne, France, 1997

[Ebeling 2002] P. Ebeling, D. Ehrt and M. Friedrich, « X-ray induced effects in phosphate glasses », *Opt. Mat.*, **20** (2002), 101-111

[Efimov 1997] A.M. Efimov, « IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the $2\text{ZnO}\text{-}\text{P}_2\text{O}_5\text{-}2\text{Me}_2\text{O}\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ join (Me being Na and Li) », *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997), 209-226

[El Masloumi 2008] M. El Masloumi, « Photoluminescence et cristallographie des polyphosphates de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M : La, Y) à l'état cristallisé ou vitreux », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2008

[Fletcher 2011-1] L.B. Fletcher *et al.*, « Direct femtosecond laser waveguide writing inside zinc phosphate glass », *Opt. Express*, **19**(9) (2011), 7929-7936

[Fletcher 2011-2] L.B. Fletcher *et al.*, « Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glass », *Opt. Mat. Express*, **1**(5) (2011), 845-855

[Hoppe 2002] U. Hoppe, D. Ilieva, and J. Neufeind, « The structure of gallium phosphate glasses by high-energy X-ray diffraction », *Z. Naturforsch.*, **57** (2002), 709–715

[Hudgens 1998] J.J. Hudgens *et al.*, « Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **223** (1998), 21-31

[Ilieva 2001] D. Ilieva *et al.*, « Infrared and Raman spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **283**(1-3) (2001), 195-202

[Liu 1997] H.S. Liu, T.S. Chin and S.W. Yung, « FTIR and XPS studies of low-melting $\text{PbO}\text{-}\text{ZnO}\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses », *Mat. Chem. Phys.*, **50**(1) (1997), 1-10

[Man 2000] S. Q. Man, E. Y. B. Pun, and P. S. Chung, « Praseodymium-doped alkali bismuth gallate glasses », **17**(1) (2000), *J. Opt. Soc. Am. B*, 23-27

[Rabardel 2006] L. Rabardel, M. Pouchard and P. Hagenmuller, « Détermination précise des masses spécifiques par poussée hydrostatique », *Mat. Res Bull.*, **6**(12) (1971), 1325-1335

[Maurel 2009-1] C. Maurel, « Verres pour la photostructuration », Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2009

[Maurel 2009-2] C. Maurel *et al.*, « Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations », *J. Lumin.*, **129**(12) (2009), 1514-1518

[Meijerink 1993] A. Meijerink, M.M.E. Van Heek and G. Blasse, « Luminescence of Ag^+ in crystalline and glassy $SrBO_4$ », *J. Phys. Chem. Solids*, **54**(8) (1993), 901-906

[Mesnaoui 1992] M. Mesnaoui *et al.*, « Spectroscopic properties of Ag^+ ions in phosphate glasses of $NaPO_3-AgPO_3$ system », *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**(6) (1992), 1001-1013

[Mesnaoui 1994] M. Mesnaoui *et al.*, « Photoluminescent metaphosphates activated by monovalent silver », *Adv. Mat. Res.*, **1-2** (1994), 83-88

[Miyaji 1991] F. Miyaji and S. Sakka, « Structure of $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **134** (1991), 77

[Möncke 2004] D. Möncke and D. Ehrt, « UV light induced photoreduction in phosphate and fluoride-phosphate glasses doped with Ni^{2+} , Ta^{5+} , Pb^{2+} and Ag^{2+} compounds », *Glass Sci. Technol.*, **77**(5) (2004), 239-248

[Möncke 2006] D. Möncke and D. Ehrt, « Photoinduced redox-reactions and transmission changes in glasses doped with 4d- and 5d-ions », *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006), 2631-2636

[Montagne 1998] L. Montagne, G. Palavit and R. Delaval, « Effect of ZnO on the properties of $(100 - x)(NaPO_3)-xZnO$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **223**(1-2) (1998), 43-47

[Moustafa 1998] Y.M. Moustafa and K. El-Egili, « Infrared spectra of sodium phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **240** (1998), 144-153

[Natura 2000] U. Natura, T. Feurer and D. Ehrt, « Kinetics of UV laser defects in high performance glasses », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **166-167** (2000), 470-475

[Pascuta 2010-1] P. Pascuta *et al.*, « Influence of iron ions on the structural and magnetic properties of some zinc-phosphate glasses », *Mat. Chem. Phys.*, **123** (2010), 767-771

[Pascuta 2010-2] P. Pascuta *et al.*, « The structural role of manganese ions on some zinc phosphate glasses and glass ceramics », *J. Alloys Compd.*, **504** (2010), 479-483

[Pickup 2009-1] D.M. Pickup *et al.*, « Preparation, structural characterization and antibacterial properties of Ga-doped sol-gel phosphate-based glasses », *J. Mater. Sci.*, **44** (2009), 1858-1867

[Pickup 2009-2] D.M. Pickup *et al.*, « Structural characterization by x-ray methods of novel antimicrobial gallium-doped phosphate-based glasses », *J. Chem. Phys.*, **130** (2009), 064708

[Quinn 1994] J.C. Quinn, G.H. Beall and J.E. Dickinson, *Proceedings of the XVIth International Congress on Glass*, **4** (1992), 79

[Smakula 1927] A. Smakula, « Some absorption spectra of phosphorescent alkali halides with silver and copper as active metals », *Z. Phys.*, **45** (1927), 1-12

[Stumm 1987] W. Stumm and G. Furrer, « The dissolution of oxides and aluminum silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics », **in** *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, Ed. J. Wiley and Sons (1987), 197-219

[Suzuya 2004] K. Suzuya *et al.*, « The structure of binary zinc phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **345&346** (2004), 80-87

[Takebe 2006] H. Takebe, Y. Baba and M. Kuwabara, « Dissolution behavior of ZnO P2O5 glasses in water », *J. Non-Cryst. Solids*, **352**(28-29) (2006), 3088-3094

[Valappil 2008] S.P. Valappil *et al.*, « Antimicrobial gallium-doped phosphate-based glasses », *Adv. Funct. Mat.*, **18** (2008), 732-741

[Van Wazer 1950] J.R. Van Wazer and D.A. Campanella, « Structure and properties of the condensed phosphates. IV. Complex ion formation in polyphosphate solutions », *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), 655-663

[Velli 2004] L.L. Velli *et al.*, « Structural investigation of metaphosphate glasses », *Phys. Chem. Glasses*, **42**(2) (2004), 178-181

Chapitre III

*Photochimie et modifications optiques induites
sous faisceau laser UV nanoseconde – Cas du
verre $40P_2O_5-55ZnO-4Ag_2O-1Ga_2O_3$*

III. Introduction

Lors de la structuration des verres avec un laser à impulsions ultracourtes, le voxel d'interaction est de l'ordre du micromètre cube. Dans notre cas, le laser utilisé pour structurer le matériau à cette échelle est un laser infrarouge femtoseconde fonctionnant à un taux de répétition élevé. Les processus réactionnels envisagés sont, *a priori*, des phénomènes de photo-ionisation, de création de paires électron-trou, de réactions photochimiques ainsi que des effets thermiques. Bien que les mécanismes d'interaction ne sont pas les mêmes en fonction de la nature du rayonnement utilisé (laser, rayon γ ...), les réponses optiques après irradiation présentent de nombreuses similitudes, laissant apparaître des espèces produites similaires. Il paraît donc important, sur le matériau étudié, de répertorier la modification de la réponse optique et, si possible, les différentes espèces formées suite à l'interaction avec un rayonnement et une élévation de température.

L'approche expérimentale développée dans ce chapitre propose d'étudier de manière séparée les divers phénomènes, pour permettre une compréhension progressive des mécanismes et tenter d'identifier les différentes espèces induites lors de l'interaction avec un laser femtoseconde haute cadence :

- dans un premier temps, des **irradiations γ** à l'échelle du matériau massif ont été réalisées. Les mécanismes à l'œuvre consistent essentiellement en la formation de paires électron-trou dans l'ensemble du matériau,

- dans un second temps, un **laser ultraviolet nanoseconde fonctionnant à un taux de répétition faible** est utilisé. L'absorption lumineuse est de type linéaire. Cette irradiation favorise également la formation de paires électron-trou, tout en limitant les effets thermiques. La zone d'interaction est réduite à un cylindre de section millimétrique (de la dimension du faisceau laser) traversant de part en part l'échantillon vitreux,

- enfin, un **traitement thermique** est appliqué sur les échantillons irradiés au préalable par faisceau laser UV nanoseconde, de manière à évaluer l'effet de la température sur les espèces photo-produites.

La plupart des espèces photo-induites absorbent fortement le rayonnement dans le domaine UV-visible. Les spectroscopies optiques (absorption, luminescence) sont donc des outils de choix pour l'étude de la formation de ces espèces. Certaines de ces espèces sont

également paramagnétiques. En conséquence, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) peut apporter des informations supplémentaires sur ces dernières, formées lors de l'irradiation, lorsque l'échantillon présente un volume irradié suffisant.

III.1. Etat de l'art

Les espèces formées suite aux différentes irradiations peuvent être séparées en deux groupes. Le premier correspond aux défauts (pièges et trous électroniques) induits dans la matrice phosphate. Le second correspond aux différentes espèces issues des réactions rédox avec les ions argent. Les paragraphes ci-après décrivent ainsi les systèmes phosphates ne contenant pas d'argent avant d'aborder le cas des verres photo-sensibilisés à l'argent.

III.1.1. Défauts intrinsèques photo-induits dans les verres phosphates

Les défauts dans les verres phosphates, induits la plupart du temps par irradiation X ou γ , ont été observés dès les années 1960. Bishay a étudié l'effet des conditions de synthèse des verres aluminophosphates et des ions alcalins introduits dans le mélange de précurseurs sur les propriétés de coloration par rayonnement γ [Bishay 1961]. Trois bandes d'absorption à 540 nm (2,3 eV), 430 nm (2,9 eV) et 225 nm (5,5 eV) ont été observées. Les bandes à 540 nm (2,3 eV) et 430 nm (2,9 eV) ont été attribuées à des centres-trous sur des atomes d'oxygène non-pontants (NBOHC⁷). Bishay a constaté que l'ajout de certains oxydes, comme GeO_2 ou As_2O_3 , provoquait une diminution de l'intensité de ces deux bandes, due à un transfert du trou des NBOHC sur les ions germanium et arsenic.

Plus tard, Griscom *et al.* [Griscom 1983] se sont appuyés sur divers matériaux irradiés par des rayons γ , comme par exemple les cristaux $MgHPO_3 \cdot 6H_2O$ et $CaPO_3$ et des verres du système binaire $P_2O_5-SiO_2$, afin de proposer une description de quatre défauts structuraux associés aux motifs phosphates (figure III-46). Ces différents défauts ont été identifiés par corrélation entre les mesures d'absorption optiques et de spectroscopie RPE. Les deux premiers défauts sont issus du même groupement précurseur : un atome de phosphore lié à trois atomes d'oxygène et possédant un doublet électronique libre sur l'atome de phosphore (défaut P1, figure III-46). Le second défaut peut être issu de deux réactions. Soit il provient

⁷ NBOHC pour *Non-Bridging Oxygen Hole Center*

d'un électron piégé sur le même groupement précurseur que pour le défaut précédent, ce qui a pour conséquence la rupture d'une des liaisons phosphore-oxygène ; soit il est issu de l'association entre un trou et un atome de phosphore lié à deux atomes d'oxygène et présentant deux doublets électroniques libres et une orbitale vacante (défaut P4, figure III-46). Le troisième type de défaut est issu de la capture d'un électron par un atome de phosphore lié à quatre atomes d'oxygène pontants (défaut P2, figure III-46). Le quatrième type de défaut est associé à un atome de phosphore possédant deux atomes oxygènes pontants et deux oxygènes non-pontants présentant une lacune électronique au niveau des deux atomes d'oxygène non-pontant (défaut POHC⁸, figure III-46). Deux mécanismes sont envisagés quant à la formation de ce défaut : soit le départ d'un électron, soit la combinaison avec un trou. Le spin électronique non-apparié est ainsi partagé entre les deux atomes d'oxygène non-pontants.

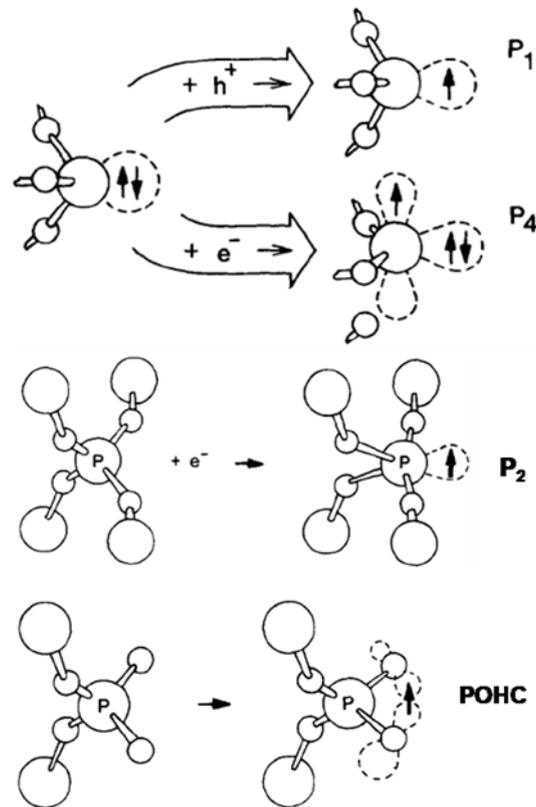


Figure III-46 : Modèles proposés par Griscom et al. pour la formation des différents défauts P₁, P₄, P₂ et POHC dans les phosphates [Griscom 1983]. Les petites sphères représentent les atomes d'oxygène et les grandes sphères représentent les atomes de phosphore. Les flèches verticales représentent les spins d'électrons non-appariés.

⁸ POHC pour *Phosphorous Oxygen Hole Center*

L'équipe de Doris Ehrt, de l'Otto-Schott-Institut à Jena (Allemagne), s'est appuyée sur les attributions de Griscom *et al.* pour évaluer l'effet d'irradiations ionisantes (X, lasers excimères) dans des verres phosphates [Ebeling 2002] et fluorophosphates [Ebeling 2000, Ehrt 2000], pour des applications en télécommunication dans les fibres optiques. Outre les quatre défauts cités précédemment, les auteurs ont observé un cinquième type de défaut, attribué à un centre trou situé à proximité d'un oxygène (OHC⁹). Leurs études ont, en particulier, permis de mettre en évidence plusieurs bandes d'absorption dans le visible, reliées aux trous POHC. Le tableau III-11 regroupe les différentes caractéristiques associées aux défauts dans les phosphates déterminés par Ebeling *et al.* [Ebeling 2002]. Les centres électroniques (EC) absorbent majoritairement dans l'UV et les centres trous absorbent dans le visible.

Dans les verres fluorophosphates, un mécanisme de génération des défauts après irradiation laser nanoseconde ou femtoseconde a été proposé [Natura 2000, Natura 2001-1]. Les sources laser utilisées dans ces travaux sont principalement des lasers excimères ArF ($\lambda = 193$ nm) et KrF ($\lambda = 248$ nm). La présence d'impuretés absorbant dans l'UV (typiquement entre 200 nm et 250 nm), comme par exemple l'ion Pb^{2+} , est primordiale pour la formation des défauts. La formation des défauts par irradiation laser nanoseconde (ns) est expliquée par un processus en deux temps, introduisant une étape de transfert d'énergie entre les ions Pb^{2+} , excités par un premier photon UV, et les précurseurs des futurs défauts. Ces derniers peuvent alors absorber un autre photon UV pour atteindre la bande de conduction, permettant ainsi la création du défaut D (centre-trou ou centre électronique). Le processus est plus simple pour l'irradiation laser femtoseconde (fs), d'après les mêmes auteurs, puisqu'il peut être expliqué par une absorption bi-photonique du faisceau laser impulsif (KrF à 248 nm), permettant directement le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Par la suite, Natura *et al.* ont constaté qu'en opérant un recuit thermique entre 100°C et 400 °C, chacun des défauts sur les phosphates (HC et EC) présente une cinétique de recombinaison qui leur est propre [Natura 2001-2]. Ce paramètre thermique présente une importance capitale quant à la stabilité des centres trous et des centres pièges issus des irradiations par laser impulsif.

⁹ OHC pour Oxygen Hole Center

Tableau III-11 : Constantes paramagnétiques et absorption optique des défauts photo-induits dans les verres phosphates d'après Ebeling et al. [Ebeling 2002]. Pour les paramètres RPE, W est la largeur de la raie RPE à la moitié de son amplitude ; A_{iso} (isotrope) est l'éclatement hyperfin dû au ^{31}P , autrement dit l'écart (en mT) entre deux raies ; g_m est la valeur centrale entre les valeurs de g des deux raies d'un doublet, définie telle que $g_m = (g_1 + g_2)/2$.

Défaut	Type	Structure [Griscom 1983]	Paramètres RPE	Absorption optique		
				λ (nm) ± 5 nm	E (eV)	W (eV)
POHC	HC		$W = 1$ mT	540	$2,30 \pm 0,02$	0,50
			$A_{iso} = (4,0 \pm 0,3)$ mT	430	$2,89 \pm 0,04$	1,00
			$g_m = 2,008 \pm 0,003$	325	$3,82 \pm 0,04$	1,12
PO ₃	EC		$W = 10$ mT	210	$5,90 \pm 0,06$	1,00
			$A_{iso} = (86 \pm 2)$ mT			
			$g_m = 2,065 \pm 0,005$			
PO ₄	EC		$W = 9$ mT	240	$5,12 \pm 0,06$	1,00
			$A_{iso} = (126 \pm 2)$ mT			
			$g_m = 2,142 \pm 0,008$			
PO ₂	EC ?		$W = 7$ mT	265	$4,68 \pm 0,08$	1,00
			$A_{iso} = (27 \pm 2)$ mT			
			$g_m = 2,006 \pm 0,003$			
OHC	HC	Structure non-identifiée relié à un atome d'oxygène	$W = 7$ mT	295	$4,28 \pm 0,06$	1,00
			$g_m = 2,014 \pm 0,001$			

Les verres concernés dans les études citées dans le paragraphe précédent sont des verres ultraphosphates et métaphosphates possédant des chaînes phosphate longues et ne

contenant pas d'élément photosensible comme l'argent. Des verres de composition plus proches de celles étudiées dans ce manuscrit (*i.e.* polyphosphates contenant de l'argent) ont été développés à partir des années 50, notamment pour des applications en dosimétrie des rayonnements ionisants [Schulman 1951, Becker 1967]. Les verres utilisés étaient désignés sous le nom de verres « radiophotoluminescents » (RPL), terme étendu aux modifications des propriétés de photoluminescence suite à un traitement par rayonnement de haute énergie.

III.1.2. Radiophotoluminescence et espèces extrinsèques photo-induites dans les verres

Le terme « radiophotoluminescence » a été introduit en 1922 par Przibram qui l'a redéfini en 1925 comme « l'émission d'un matériau originellement non luminescent sous lumière UV ou visible mais responsable d'une émission après pré-traitement par un rayonnement ionisant » [Przibram 1925]. En 1951 Schulman *et al.* ont restreint ce terme à la création de centres luminescents quasi-stables pas ou peu dégradés par un rayonnement d'excitation (de lecture) [Schulman 1951] et ont mis au point le premier dosimètre basé sur la RPL. Ce dosimètre contient un bloc de verre aluminophosphate de barium, de potassium et d'argent émettant sur une bande large autour de 600 nm sous excitation à 365 nm. A partir de la fin des années 1960 une recherche intense a porté sur l'identification des espèces photo-induites.

Yokota et Imagawa ont mené des études en irradiant des verres aluminophosphates de lithium et d'argent à basse température (77 K) [Yokota 1966]. Ils ont identifié six centres photo-induits par RPE : l'atome Ag^0 , l'ion Ag^{2+} , le dimère Ag_2 , le trimère Ag_3 , les multimères $Ag_{n \geq 4}$ et le centre-trou hPO_4 . Seules les espèces photo-induites de l'argent sont luminescentes d'après leur étude.

Le centre Ag^0 , formé par la capture d'un électron dans l'orbitale 5s de l'ion Ag^+ , est très étroitement lié avec le centre trou hPO_4 dans lequel le trou serait localisé sur une liaison $3d-2p\pi$ d'un tétraèdre PO_4 . A 77 K, le centre Ag^0 est dans un état quasiment isolé. Lorsque la température augmente (195 K), la plupart de centres Ag^0 évolue vers un état « stabilisé », tandis qu'une faible fraction se recombine avec des centres hPO_4 . Les auteurs indiquent également qu'un autre centre Ag^0 existerait. Ce dernier a été davantage mis en évidence dans des verres faiblement concentrés en argent.

Le centre Ag²⁺ est issu du transfert du trou d'un centre hPO₄ vers une des orbitales moléculaires d_{x²-y²} d'un ion Ag⁺, sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique. Au cours des étapes successives de montée en température, les trous électroniques piégés sous forme de centre hPO₄ disparaissent, au profit des centres Ag²⁺, qui doivent être plus profonds et donc plus stables.

Le dimère Ag₂ apparaît à 77 K pour les échantillons les plus concentrés en argent, c'est-à-dire lorsque les distances entre ions Ag⁺ est de l'ordre de 6-9 Å. Après irradiation les espèces Ag⁰ formés sont couplées par interaction d'échange¹⁰. Pour les verres moins concentrés en argent, le dimère Ag₂ n'apparaît qu'à température ambiante ce qui constitue, d'après les auteurs, une preuve de la diffusion à température ambiante de l'espèce Ag⁰.

Les espèces Ag₃ et Ag_{n≥4}, formées à partir du dimère Ag₂, ne sont obtenues que pour les doses d'irradiation les plus élevées. A noter que dans ces travaux, les espèces Ag₂, Ag₃ et Ag_{n≥4} sont supposés avoir une charge formelle nulle. Il est probable qu'il s'agisse en fait d'espèces Ag_m^{x+} (où x ≤ m). Les travaux en RPE effectués par Michalik et Kevan sur la stabilisation d'agrégats d'argent dans les zéolithes¹¹ par irradiation γ sont très complémentaires de cette étude [Michalik 1986], en raison de l'obtention d'agrégats de nucléarité bien définie et pouvant être parfaitement caractérisés. Les spectres RPE de clusters de la forme Ag_m^{x+} ont ainsi pu être tabulés pour des agrégats comptant m = 8 atomes d'argent.

Feldmann et Treinin [Feldmann 1967] ont tenté de caractériser les bandes d'absorption optique apparaissant après irradiation γ, par couplage avec des mesures en RPE. Ils ont observé trois bandes d'absorption dans l'UV-visible à 275 nm, 315 nm et 365 nm à 77 K, qu'ils ont attribué respectivement aux espèces Ag²⁺, Ag₂⁺ et Ag⁰. L'attribution des deux bandes à haute énergie était proposée en faisant l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre les ions Ag²⁺ et Ag₂⁺.

Plus récemment, Möncke et Ehrh ont irradié différents verres très faiblement concentrés en argent (50 ppm et 5000 ppm d'ions Ag⁺) avec des lasers excimères ArF (λ = 193 nm) et KrF (λ = 248 nm,) pour observer les espèces photo-induites [Möncke 2004-1,

¹⁰ L'interaction d'échange est un effet quantique qui accroît ou décroît l'énergie d'un ou plusieurs électrons lorsque leurs fonctions d'ondes se superposent

¹¹ Argiles alumino-silicates de sodium

Möncke 2004-2]. Ils ont attribué trois bandes d'absorption spécifiques des espèces Ag²⁺ et Ag₂⁺ et Ag⁰, respectivement à 275 nm, 300 nm et 405 nm.

Des équipes russes se sont intéressées aux mécanismes responsables de la RPL dans les verres dosimètres, vers les années 1990 [Syutkin 1992-1, Syutkin 1992-2, Dmitryuk 1996]. Ils se sont appuyés sur les résultats d'irradiations γ de verres « modèles » du système xNaPO₃-(100-x)Ca(PO₃)₂ contenant 0,1 % en masse d'Ag₂O, de composition chimique proche de celle du verre dosimètre radiophotoluminescent. Dans les verres sans argent, seuls les centres paramagnétiques PO₃²⁻ et PO₄⁴⁻ sont observés [Dmitryuk 1996]. Le centre électronique PO₄⁴⁻ n'est stable qu'à 77 K et évolue pour former le centre PO₃²⁻ à 300 K [Syutkin 1992-2]. Dans les verres avec argent les centres PO₄²⁻, Ag⁰, Ag²⁺, Ag₂⁺ et Ag₃²⁺ sont observés [Syutkin 1992-1, Syutkin 1992-2]. Les réactions envisagées sont les suivantes : Ag⁰ + Ag⁺ → Ag₂⁺ et Ag₂⁺ + Ag⁺ → Ag₃²⁺. L'espèce Ag²⁺ serait issue du transfert du trou PO₄²⁻ (analogue au trou hPO₄) sur un ion Ag⁺ : PO₄²⁻ + Ag⁺ → PO₄³⁻ + Ag²⁺. Pour Syutkin *et al.*, les atomes Ag⁰ disparaissent au-delà de 273 K [Syutkin 1992-1]. Pour ces auteurs, la formation des multimères est certainement contrôlée par la diffusion de l'argent ionique Ag⁺ [Syutkin 1992-1], mais nécessite le transfert d'un électron d'un groupement phosphate vers un ion Ag⁺ pour initier les réactions [Syutkin 1992-2]. En présence d'argent, les groupements phosphate jouent ainsi majoritairement le rôle de centres-trou tandis que les ions Ag⁺ peuvent piéger les trous et les électrons.

Espiau de Lamaestre *et al.* [Espiau 2007] ont recherché les agrégats à l'origine de la nucléation de nanoparticules, après irradiation ionique ou γ de verres silicates. Ces auteurs ont identifié les espèces Ag⁰, Ag²⁺ et Ag₂⁺ ainsi que des défauts intrinsèques dans les groupements silicates. Les bandes d'absorption optiques à 310 nm et à 345 nm sont attribuées respectivement aux espèces Ag₂⁺ et Ag⁰. Un pic d'absorption à 280 nm, observé lors de traitements thermiques entre 486 K et 823 K, est attribué aux oligomères Ag_m^{x+} (x ≤ m). Pour ces auteurs, la formation de ces espèces suppose que les ions Ag⁺ et les atomes Ag⁰ sont mobiles.

En 2001, Watanabe *et al.* ont procédé à des irradiations par laser IR femtoseconde sur des verres phosphates de composition 17,2Na₂O-12,1Al₂O₃-64,6P₂O₅-0,2Ag₂O (en %_{mol}) [Watanabe 2001]. La composition de ces verres est proche de celle du verre GD-450, fourni

par l'entreprise japonaise Chiyoda Technol. Corp. ($22,5Na_2O-12,5Al_2O_3-70,5P_2O_5-0,35Ag_2O$, en %_{mol}), utilisé en dosimétrie. Ils ont comparé les spectres de luminescence en émission et en excitation des zones irradiées avec les spectres obtenus par Schulman [Schulman 1951] et Yokota [Yokota 1966]. La présence de la bande d'excitation à 320 nm, corrélée à la bande d'émission à 600 nm, leur a permis de conclure à la présence des espèces Ag^{2+} et Ag^0 , sans parvenir à attribuer spécifiquement l'émission de RPL. La RPL observée après irradiation par un laser IR fs ne présente, quant à elle, que l'émission à 460 nm. Shimotsuma *et al.* ont montré que l'irradiation par un laser IR fs conduisait à la réduction des ions argent ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$) [Shimotsuma 2005]. Sur cette base Miyamoto *et al.* ont attribué la bande à 460 nm aux atomes Ag^0 [Miyamoto 2010].

Hsu *et al.* ont également observé deux bandes d'émission à 470 nm et 650 nm, sous excitation à 337 nm, dans une étude portant sur l'effet de l'introduction croissante d'argent dans le verre $xAg_2O-(100-x)(30Na_2O-10Al_2O_3-60P_2O_5)$ sur les propriétés de RPL après irradiation γ [Hsu 2010]. Deux effets sont observés par ces auteurs :

- pour une dose d'irradiation similaire, l'intensité de la bande à 470 nm augmente lorsque la concentration en Ag_2O est plus importante. Cette constatation indique pour les auteurs que la bande à 470 nm est liée à un effet de concentration de l'argent après irradiation, et qu'elle peut être la trace d'agrégats d'argent,

- pour la concentration en Ag_2O la plus faible (0,05 %mol), l'intensité relative de la bande à 650 nm augmente lorsque la dose d'irradiation croît. Cette observation indique que cette bande est probablement reliée au processus de création de paires électron-trou.

Le tableau III-12 regroupe les caractéristiques physico-chimiques associées aux différentes espèces de l'argent observées dans la littérature.

Tableau III-12 : Exemples de constantes paramagnétiques (hf = couplage hyperfin), absorption optique et émission de luminescence des espèces photo-induites de l'argent

Espèce	Absorption optique		Paramètres RPE	Emission	
	λ (nm)	E (eV)		λ (nm)	E (eV)
Ag ⁰	365 [Feldman 1967] 405 [Möncke 2004-2] 345 [Espiau 2007]	3,40 3,06 3,59	$g = 1,98$ [Yokota 1966] $g_{hf1} = 2,156$ et $g_{hf2} = 1,830$ (par couplage hyperfin) [Yokota 1966]	460 [Miyamoto 2010] 470 [Hsu 2010]	2,70 2,64
Ag ²⁺	275 [Feldman 1967, Möncke 2004-2]	4,51	$g_{\parallel} = 2,403$ $g_{\perp} = 2,071$ [Yokota 1966] $g_{\parallel} = 2,316$ $g_{\perp} = 2,049$ [Michalik 1986] $g_{\parallel} = 2,28$ $g_{\perp} = 2,04$ [Espiau 2007]	660 [Hsu 2010]	1,88
Ag ₂ ⁺	315 [Feldman 1967] 300 [Möncke 2004-2] 310 [Espiau 2007]	3,94 4,14 4,00	$g = 1,986$ [Yokota 1966] $g = 1,983$ [Syutkin 1992-1] $g = 1,994$ [Espiau 2007]	Pas de luminescence mentionnée	
Ag ₃ ⁿ⁺	280 ? [Espiau 2007]	4,43 ?	$g = 2,043$ (Ag ₃ ⁰) $g = 1,972$ (Ag ₃ ²⁺) [Michalik 1986] $g = 1,98$ (Ag ₃ ²⁺) [Syutkin 1992-1]	630 nm [Syutkin 1992-1]	1,97
Ag _n ^{≥4}	?		$g = 1,966$ [Yokota 1966, Michalik 1986]	Pas de luminescence mentionnée	

Malgré les nombreuses travaux consacrés à l'étude de la RPL, le mécanisme de luminescence n'est pas totalement élucidé. La bande d'émission à 650 nm est obtenue systématiquement par les différents auteurs [Yokota 1966, Feldman 1967, Syutkin 1992-1, Möncke 2004-2, Espiau 2007, Hsu 2010] en excitant le matériau dans un large domaine spectral entre 270 et 400 nm. Dans la littérature, les auteurs se basent sur l'hypothèse que le spectre de l'ion Ag²⁺ présente une seule bande d'absorption, vers 280 nm. L'hypothèse d'un spectre d'absorption plus complexe, avec deux bandes d'absorption vers 280 nm et 325 nm pourrait expliquer l'observation d'une luminescence « systématique » de cette espèce, indépendamment de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

La bande à 470 nm, quant à elle, n'est observée que plus ponctuellement, et semble dépendre davantage de la composition des verres que des paramètres expérimentaux de l'irradiation. Dans le cas de clusters d'argent absorbants, les observations de la littérature rapportent des bandes d'absorption entre 270 nm et 320 nm [Feldman 1967, Möncke 2004-2, Espiau 2007]. La modélisation par Ershov *et al.* de la structure électronique de clusters d'argent chargés positivement montre que ces derniers présentent, pour la plupart, plusieurs transitions optiques comprises entre 280 et 400 nm [Ershov 1995]. D'après les auteurs, pour les clusters composés de 2 à 4 atomes d'argent, deux transitions optiques, positionnées vers 290 nm et 350 nm, sont particulièrement intenses. C'est pourquoi il ne paraît pas déraisonnable d'envisager un modèle simplifié pour l'absorption des agrégats d'argent, avec deux bandes d'absorption à ces longueurs d'onde.

III.1.3. Bilan

Les bandes d'absorption, après irradiation dans les verres contenant de l'argent, sont majoritairement attribuées aux diverses espèces photo-induites de l'argent, dans le proche UV et dans le visible. Les spectroscopies de luminescence et de résonance paramagnétique électronique permettent d'apporter des réponses sur l'état d'agrégation de ces espèces.

Dans la section suivante, les effets de deux types d'irradiations (irradiation γ et irradiation près du seuil d'absorption par laser UV nanoseconde) sur les verres PZA4G1 (de composition 40P₂O₅-55ZnO-4Ag₂O-1Ga₂O₃) ont été examinées. Lors de la structuration par

laser IR femtoseconde, ces verres sont ceux qui présentent les structures photo-induites les plus régulières et les plus stables.

III. 2. Effet d'une irradiation par rayonnement gamma

Les irradiations γ ont été réalisées en utilisant une source ^{137}Cs disponible au laboratoire de Biophysique de l'Université de Bordeaux 2, délivrant un débit de dose de $0,36 \text{ kGy.h}^{-1}$. Des doses d'irradiation comprises entre $0,18 \text{ kGy}$ et $5,4 \text{ kGy}$ ont été délivrées.

III.2.1. Absorption

Les spectres d'absorption des verres irradiés sont présentés en figure III-47. Des bandes d'absorption apparaissent entre 280 nm et 500 nm lorsque la dose d'irradiation augmente.

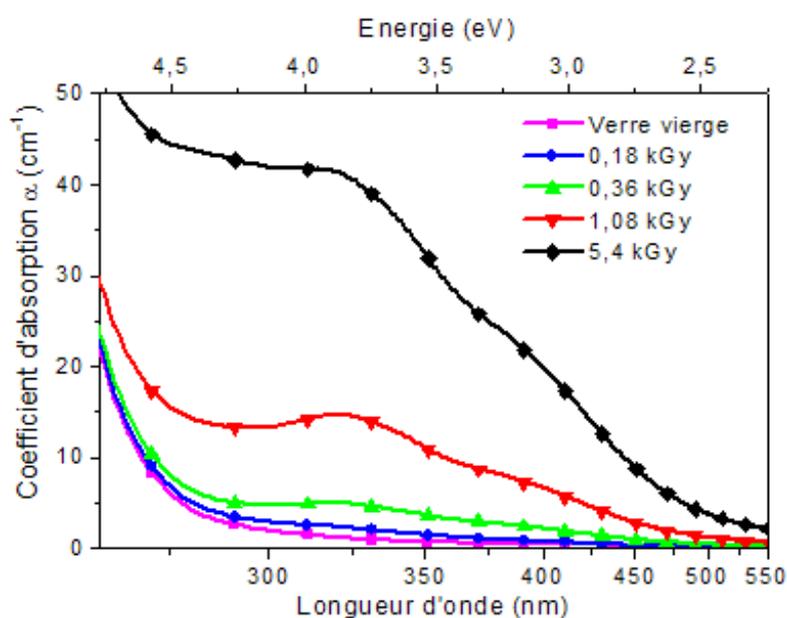


Figure III-47 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différentes doses d'irradiation de $0,18 \text{ kGy}$ à $5,4 \text{ kGy}$

Les spectres des verres irradiés après soustraction du spectre du verre non-irradié sont représentés sur la figure III-48.

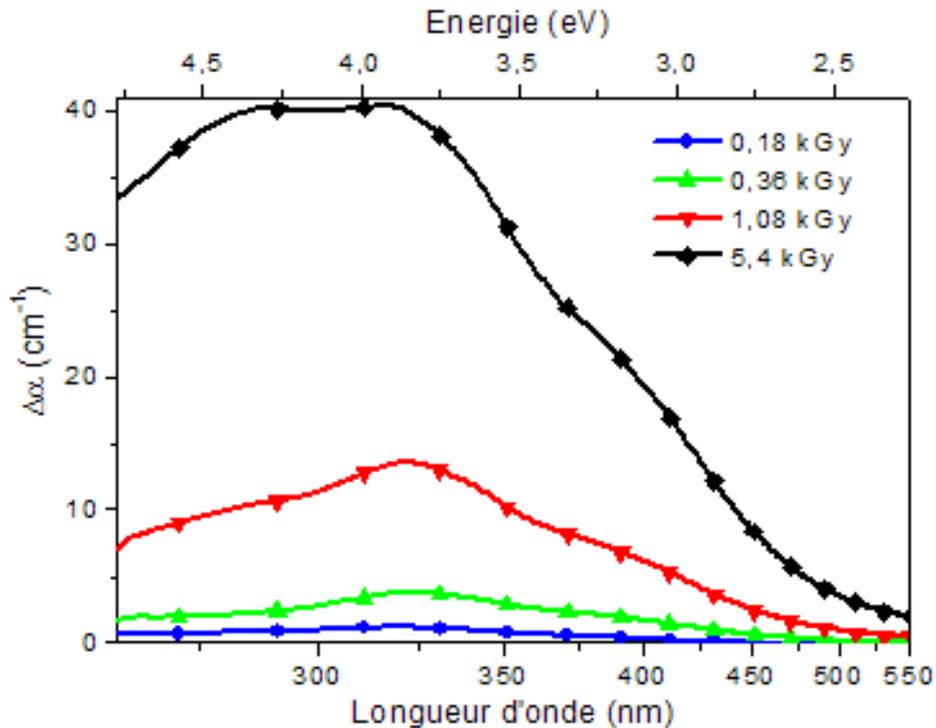


Figure III-48 : Spectres différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés

Plusieurs bandes sont visibles vers 280 nm et vers 320 nm, accompagnées d'un épaulement vers 380 nm. L'intensité de ces bandes augmente lorsque la dose d'irradiation croît. Une désomation sous la forme de fonctions gaussiennes des espèces photo-induites a été réalisée à partir des spectres différence. Un maximum de cinq fonctions gaussiennes a été nécessaire pour pouvoir simuler les spectres. Le tableau III-13 regroupe les caractéristiques des bandes nécessaires à la simulation des spectres.

Tableau III-13 : Paramètres des fonctions gaussiennes utilisées pour simuler les spectres

Position		Largeur à mi-hauteur	
E (eV)	λ (nm)	FWHM (eV)	FWHM (nm)
$4,82 \pm 0,05$	257 ± 3	$0,26 \pm 0,02$	14 ± 1
$4,46 \pm 0,05$	278 ± 3	$0,94 \pm 0,02$	61 ± 2
$3,80 \pm 0,05$	326 ± 4	$0,71 \pm 0,02$	63 ± 2
$3,22 \pm 0,05$	385 ± 6	$0,80 \pm 0,02$	102 ± 3
$2,39 \pm 0,05$	520 ± 10	$0,94 \pm 0,02$	240 ± 5

La contribution à 4,82 eV (≈ 260 nm), requise pour permettre un bon accord de la simulation avec les données expérimentales, est attribuée à des défauts sur les motifs phosphates, et peut également traduire la présence des ions argent de la matrice, compte-tenu de l'absorption du verre vierge, particulièrement élevée pour des longueurs d'onde inférieures à 270 nm. La bande à 520 nm est attribuée à la présence de groupements POHC.

La figure III-49 montre un exemple de simulation du spectre différence, pour une dose d'irradiation de 5,4 kGy dans l'intervalle spectral compris entre 260 nm et 550 nm. Seul le pied de la bande à 260 nm apparaît sur ce spectre.

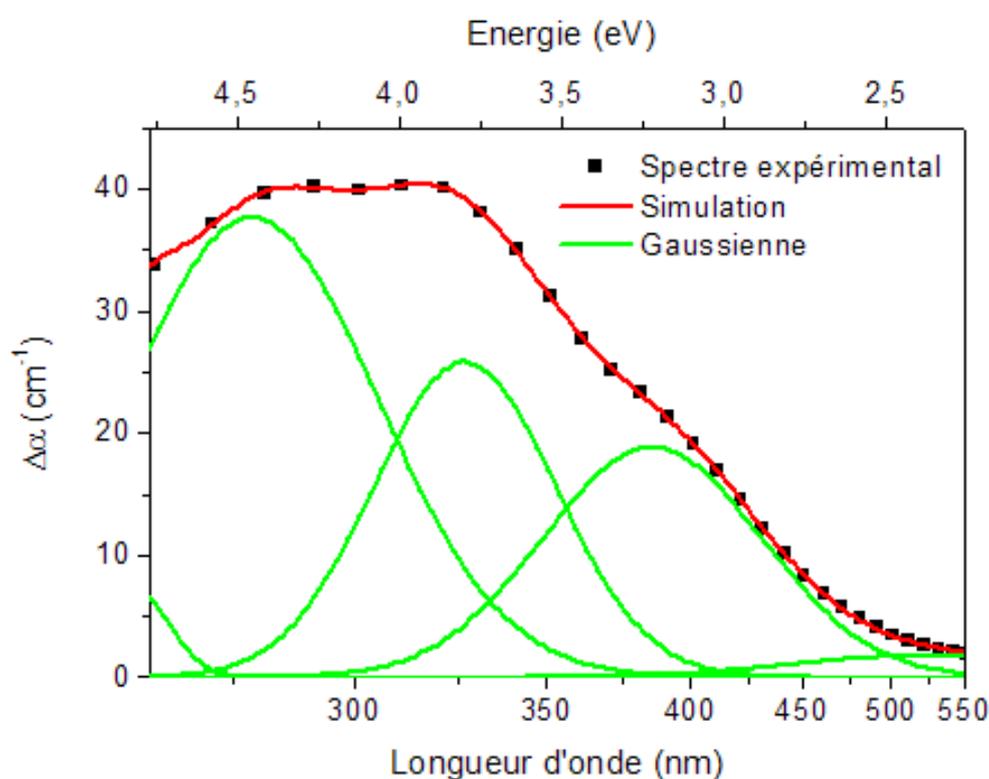


Figure III-49 : Simulation du spectre différence du verre PZA4G1, pour une dose d'irradiation de 5,4 kGy

L'évolution des populations des espèces photo-induites de l'argent (figure III-50) a été suivie, en fonction de la dose d'irradiation, par intégration des bandes d'absorption à 280 nm, 325 nm et 385 nm.

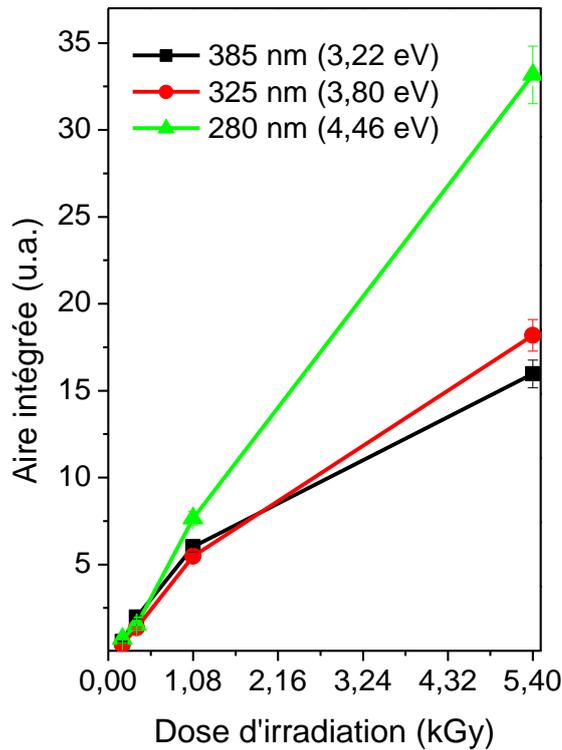


Figure III-50 : Evolution de l'aire des bandes associées aux espèces photo-induites de l'argent en fonction de la dose d'irradiation

D'après la littérature (*cf* tableau III-12), la bande vers 325 nm est attribuée aux espèces Ag₂⁺ ou Ag₃²⁺, et la bande vers 380 nm à des atomes Ag⁰.

L'aire de la bande vers 280 nm présente une croissance rapide quasiment linéaire en fonction de la dose d'irradiation. Elle est potentiellement associée aux agrégats d'argent de taille plus importante, de la forme Ag_m^{x+}.

Une inflexion de l'allure des courbes à dose croissante d'irradiation est observée pour les bandes vers 325 nm et 380 nm. Il peut correspondre à une limitation des réactions de formation des différentes espèces. Par exemple, les cinétiques de combinaison des électrons avec les ions argent, ou la diffusion des ions Ag⁺ et Ag⁰ pour former le dimère Ag₂⁺, sont susceptibles d'être les facteurs influant sur les vitesses de réaction.

Les espèces potentiellement formées dans les premiers instants sont le centre-trou Ag²⁺ et le centre électronique Ag⁰, d'après les équations respectives (III-2) et (III-3). Par la suite, la réaction décrite dans l'équation (III-4) conduit à l'obtention du dimère Ag₂⁺, puis par agrégation aux clusters d'argent de la forme Ag_m^{x+}.



Des éléments de réponse à cette observation sont apportés dans le paragraphe suivant.

III.2.2. Résonance paramagnétique électronique

Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) des verres irradiés ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (ENSCP-Chimie ParisTech, Paris), sous la coordination de Daniel Caurant et Laurent Binet.

Le dispositif expérimental utilisé est détaillé dans l'annexe A.7.. Les spectres RPE obtenus dans le domaine compris entre 2400 G et 4000 G (soit un facteur g compris entre 2,80 et 1,68) sont présentés sur la figure III-51.

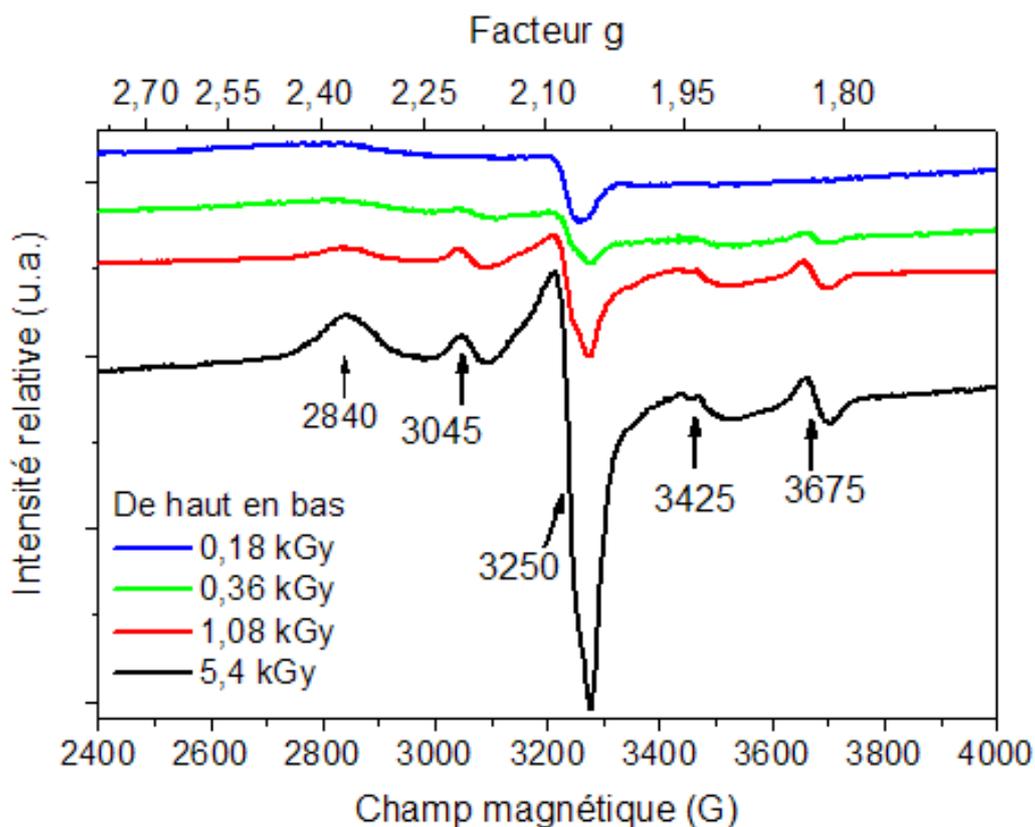


Figure III-51 : Spectres RPE des verres après irradiation γ

Quatre signaux d'absorption intenses sont observés sur le spectre du verre irradié à 5,4 kGy, aux valeurs de champ 2840 G, 3045 G, 3250 G et 3675 G, correspondant respectivement à des valeurs de facteur g égales à 2,363, 2,204, 2,065 et 1,826. Les signaux observés présentent des allures analogues aux signaux mesurés récemment après irradiation γ par Fan *et al.* dans un système vitreux proche du notre (verre polyphosphate d'aluminium, de lithium et d'argent) [Fan 2010].

La position des signaux d'absorption vers 2840 G ($g = 2,363$) et 3250 G ($2,065$) concorde avec celle attribuée dans la littérature aux espèces Ag²⁺ [Michalik 1986, Espiau 2007]. Les signaux correspondent à une orientation particulière des polyèdres (Ag²⁺, nO²⁻ (ligands)) par rapport au champ magnétique B extérieur. Pour Ag²⁺, la symétrie d'environnement est axiale ; il y a donc 2 orientations particulières (pour 3250 G, B est parallèle à l'axe du complexe (g_{\parallel}) et pour 2840 G, B est orthogonal à cet axe (g_{\perp}).

La position des signaux d'absorption vers 3045 G ($g = 2,204$) et 3675 G ($1,826$) correspond aux attributions faites à des centres Ag⁰ [Yokota 1966, Michalik 1986, Espiau 2007]. Ces signaux ne correspondent pas à une symétrie axiale, car l'électron correspondant est dans une orbitale s (pas de couplage spin-orbite) et le facteur g est isotrope. Dans ce cas, les composantes à 3045 et 3675G sont dûes à l'interaction hyperfine AS.I entre le spin électronique de l'électron et le spin nucléaire des noyaux isotopes ¹⁰⁷Ag et ¹⁰⁹Ag.

Les simulations réalisées à partir des spectres pour les espèces Ag⁰ et Ag²⁺ ont conduit aux valeurs de facteur g et de constante de couplage hyperfine A suivantes :

- Ag⁰ : $g_{\text{iso}} = 1,97$ et $A_{\text{iso}} = 570$ G, en supposant les signaux d'absorption de forme gaussienne. Les valeurs simulées sont extrêmement proches de celles observées dans la littérature ($g = 1,98$ [Yokota 1966]),

- Ag²⁺ : $g_x = 2,054$; $g_y = 2,073$, $g_z = 2,365$ et $A_x = 25$ G, $A_y = 25$ G, $A_z = 31$ G en supposant les signaux d'absorption de forme gaussienne. Dans ce cas, les valeurs calculées sont intermédiaires entre celles obtenues dans la littérature [Michalik 1986, Espiau 2007]. L'explication proposée est que les variations de la composition vitreuse conduisent à modifications des champs de ligands (atomes d'oxygènes). Cette hypothèse est confirmée par le fait que g_x n'est pas tout à fait égal à g_y , ce qui indique une légère distorsion rhombique du site occupé par Ag²⁺. La symétrie est néanmoins quasi-axiale.

L'amplitude de ces signaux augmente avec la dose d'irradiation. Même si les largeurs pic-à-pic évoluent légèrement en fonction de la dose d'irradiation, l'intensité relative approchée I peut être obtenue à partir de l'équation (III-5) :

$$I \propto Y_{\max}(\Delta H_{pp})^2 \quad (\text{III-5})$$

dans laquelle Y_{\max} représente l'amplitude pic-à-pic du signal et ΔH_{pp} la largeur pic-à-pic d'après Wertz et Bolton [Wertz 1972].

Les intensités des signaux 3250 G et à 3675 G, caractéristiques respectivement des espèces Ag^{2+} et Ag^0 , sont reportées en figure III-52, en fonction de la dose d'irradiation,

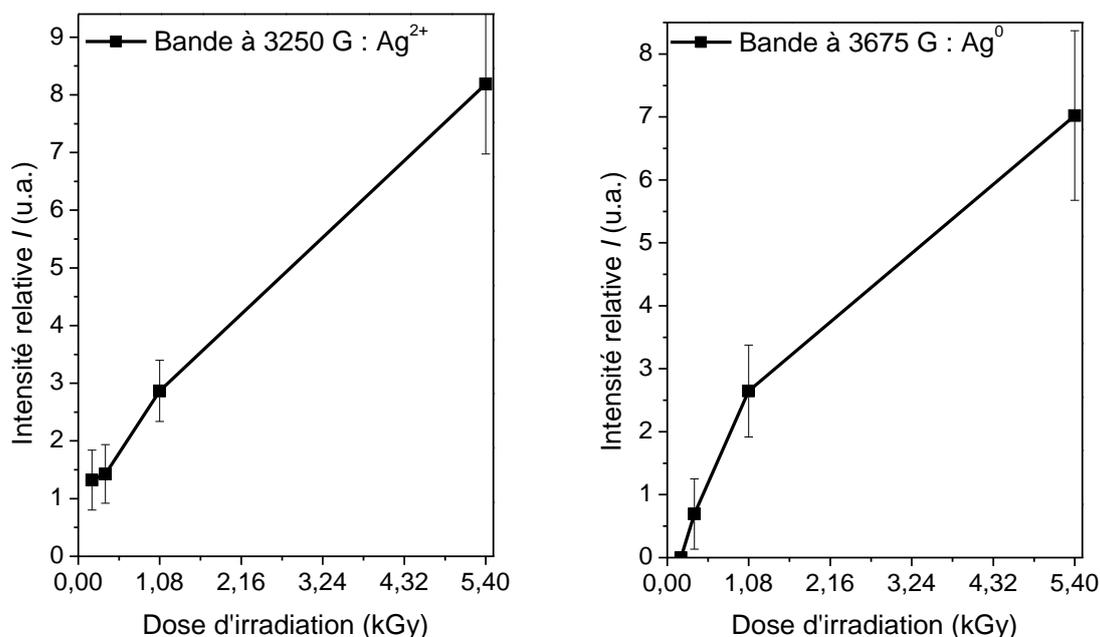


Figure III-52 : Intensité des signaux RPE à 3250 G (à gauche) et à 3675 G (à droite) en fonction de la dose d'irradiation

L'intensité de la bande à 3250 G, attribuée aux ions Ag^{2+} , augmente quasiment linéairement avec la dose d'irradiation. La bande à 3675 G, associée aux ions Ag^0 , augmente fortement jusqu'à 1,08 kGy puis de manière plus modérée jusqu'à 5,4 kGy.

L'évolution de l'intensité du signal RPE à 3675 G est comparable à celle observée pour les aires de la bande d'absorption optique à 380 nm (figure III-50), également attribuée

aux atomes Ag^0 . La rupture de pente, observée dans les deux cas, peut traduire l'agrégation d'atomes d'argent pour les plus fortes doses d'irradiation, provoquant l'atténuation des signaux liés aux atomes Ag^0 . La conséquence attendue est l'apparition concomitante de signaux de résonance RPE associés aux agrégats d'argent du type Ag_n . De telles espèces possèdent des facteurs g variables autour de $g = 1,96$, ce qui correspond à une valeur de champ magnétique proche de 3425 G dans notre cas.

Un agrandissement du domaine spectral situé entre 3350 G et 3500 G est présenté sur la figure III-53.

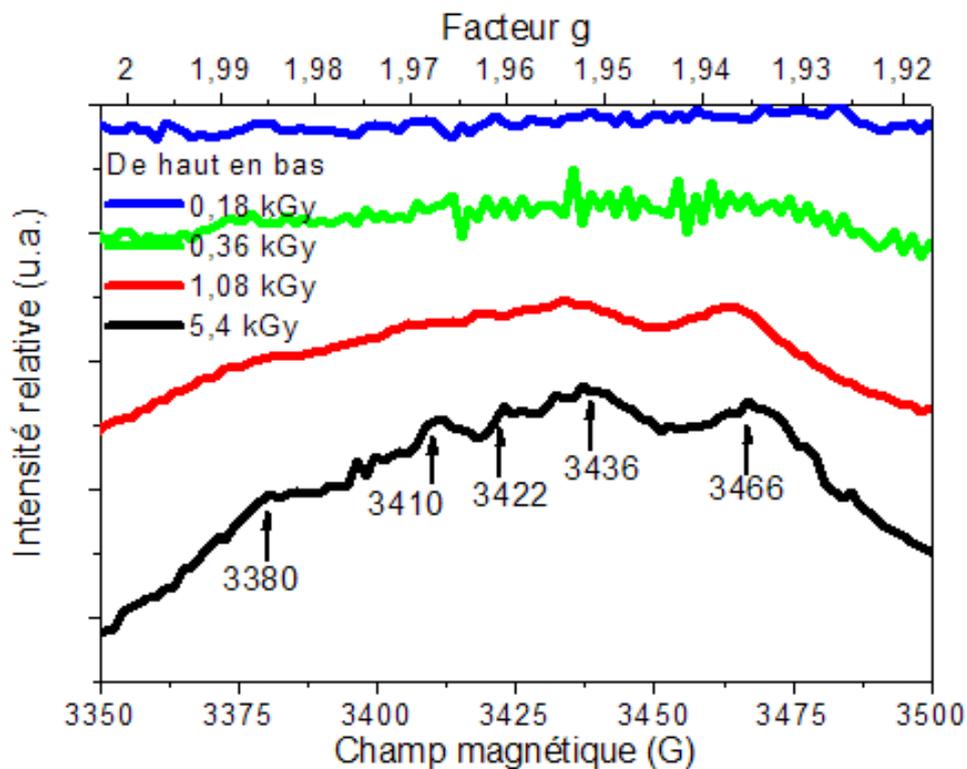


Figure III-53 : Agrandissement de la figure III-51 dans le domaine [3350 ; 3500] G

Un minimum de cinq signaux de résonance de faible intensité sont observables autour de 3425 G ($g = 1,959$), sur les spectres des verres irradiés à 1,08 kGy et 5,4 kGy, aux valeurs de champ magnétique de 3380 G ($g_1 = 1,985$), 3410 G ($g_2 = 1,967$), 3422 G ($g_3 = 1,961$), 3436 G ($g_4 = 1,952$) et 3466 G ($g_5 = 1,936$).

La première bande est attribuée à l'ion Ag₃²⁺ d'après Syutkin *et al.* [Syutkin 1992-1]. La bande à 3410 G peut être associée à ce trimère [Michalik 1986] ou à des agrégats de nucléarité plus élevée, comme Ag_{n≥4} [Yokota 1966, Michalik 1986]. Toutefois il n'est pas possible de conclure définitivement sur l'attribution de cette bande. Les trois bandes à champ plus élevé sont décrites par Yokota et Imagawa comme caractéristique des agrégats [Yokota 1966]. Le fait que ces bandes ne soient pas visibles dans les verres irradiés à 0,18 kGy et 0,36 kGy semble indiquer que, pour ces doses d'irradiation, la quantité d'atomes Ag⁰ localement formée n'est pas suffisante pour permettre l'obtention d'agrégats de la forme Ag_m^{x+}.

La spectroscopie RPE permet de mettre en évidence sans ambiguïté la formation de centre-trous (Ag²⁺) et de centres électroniques (Ag⁰) dans l'ensemble des échantillons irradiés. Des centres moléculaires du type Ag_m^{x+} sont également formés en faible proportion dans ces échantillons, mais il n'est pas possible de les quantifier à l'heure actuelle.

III.2.3. Luminescence

III.2.3.a. Emission

La RPL en dosimétrie, sur des verres alumino-phosphates d'argent, est mesurée pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm et une longueur d'onde d'émission au maximum de la bande d'émission à $\lambda_{\text{em}} = 606$ nm. La figure III-54 représente les spectres d'émission normalisés des verres irradiés pour les longueurs d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm, proche de celle utilisée en dosimétrie, et $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. Plus la dose d'irradiation augmente, plus l'intensité de fluorescence collectée croît.

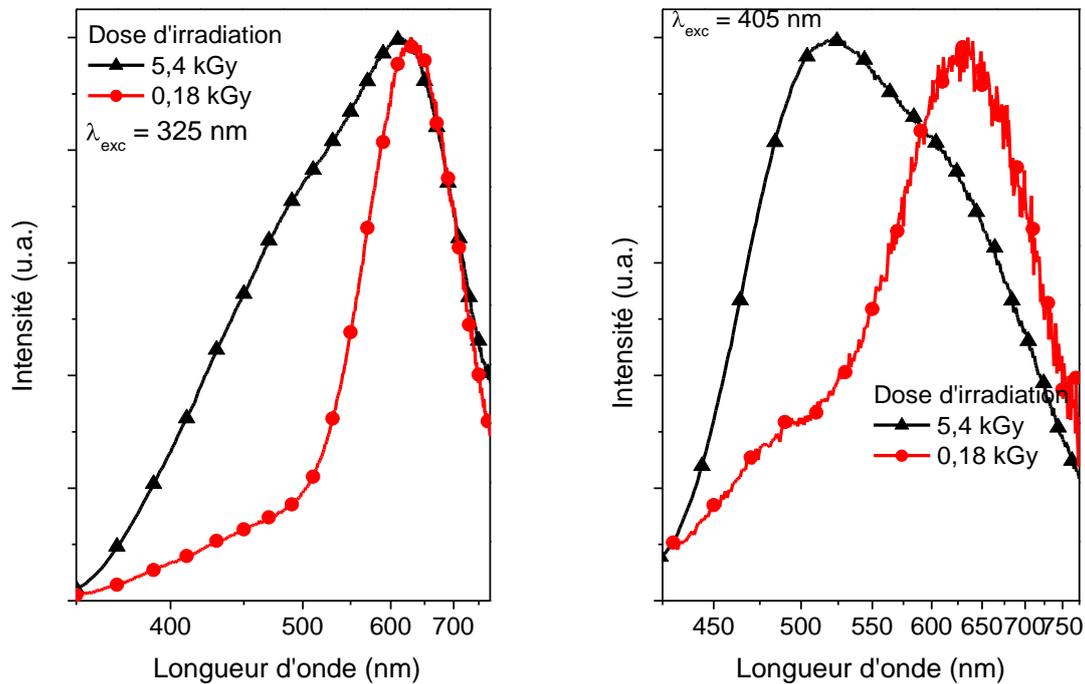


Figure III-54 : Spectres d'émission normalisés des verres après irradiation γ (à gauche, $\lambda_{exc} = 325$ nm et à droite, $\lambda_{exc} = 405$ nm) pour les doses d'irradiation de 0,18 kGy (en rouge) et 5,4 kGy (en noir)

Les verres irradiés possèdent une émission maximale à $\lambda = 630$ nm ainsi qu'une bande autour de 500 nm. L'intensité de cette bande augmente lorsque la dose d'irradiation est plus importante.

L'émission à 630 nm a été attribuée par Hsu *et al.* aux ions Ag^{2+} [Hsu 2010] et l'émission à 500 nm aux atomes Ag^0 d'après plusieurs auteurs [Miyamoto 2010, Hsu 2010]. Les spectres pour les longueurs d'excitation $\lambda_{exc} = 375$ nm (non présenté) et $\lambda_{exc} = 405$ nm présentent des allures très similaires, suggérant la formation d'espèces luminescentes de nucléarité et de charge proche.

Les spectres ont été modélisés en considérant des contributions de forme gaussienne. Les paramètres des simulations sont indiqués dans le tableau III-14 :

Tableau III-14 : Paramètres des bandes gaussiennes utilisées pour simuler les spectres d'émission des verres irradiés γ

	Position		Largeur à mi-hauteur	
	λ (eV)	λ (nm)	FWHM (eV)	FWHM (nm)
Bande 1	2,5 \pm 0,1	500 \pm 20	0,6 \pm 0,1	120 \pm 20
Bande 2	1,97 \pm 0,03	630 \pm 0,07	0,55 \pm 0,03	180 \pm 10

Un exemple de simulation pour le verre irradié γ avec une dose de 5,4 kGy est représenté en figure III-55.

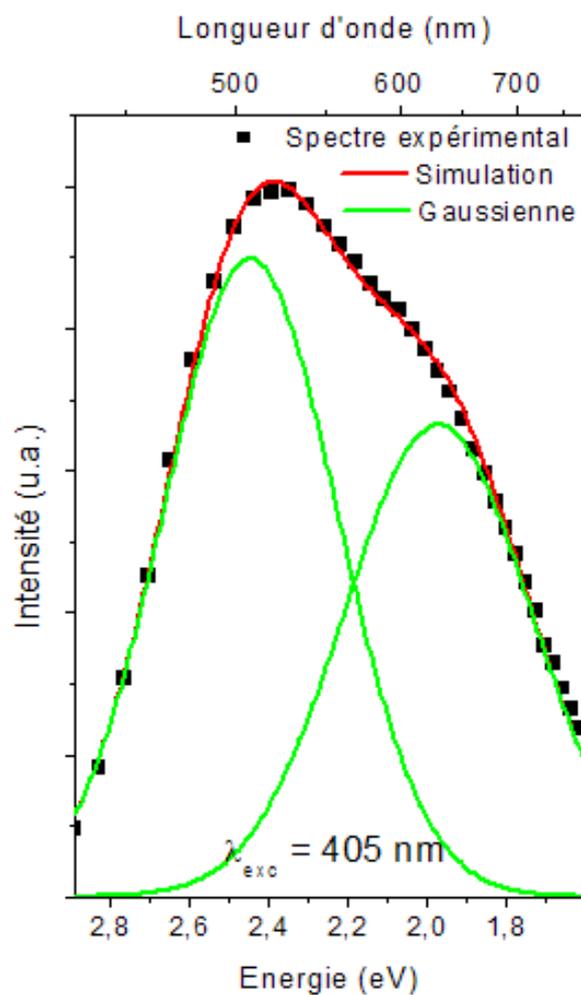


Figure III-55 : Simulation du spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$) du verre irradié γ pour une dose d'irradiation de 5,4 kGy

Les courbes relatives à l'émission à 500 nm, en rouge, augmentent avec la dose d'irradiation. Le phénomène opposé est observé pour l'émission à 630 nm, en noir, et ce quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

L'intégration des courbes correspondant aux différentes contributions permet d'observer les évolutions spectrales, en fonction de la dose d'irradiation (figure III-56).

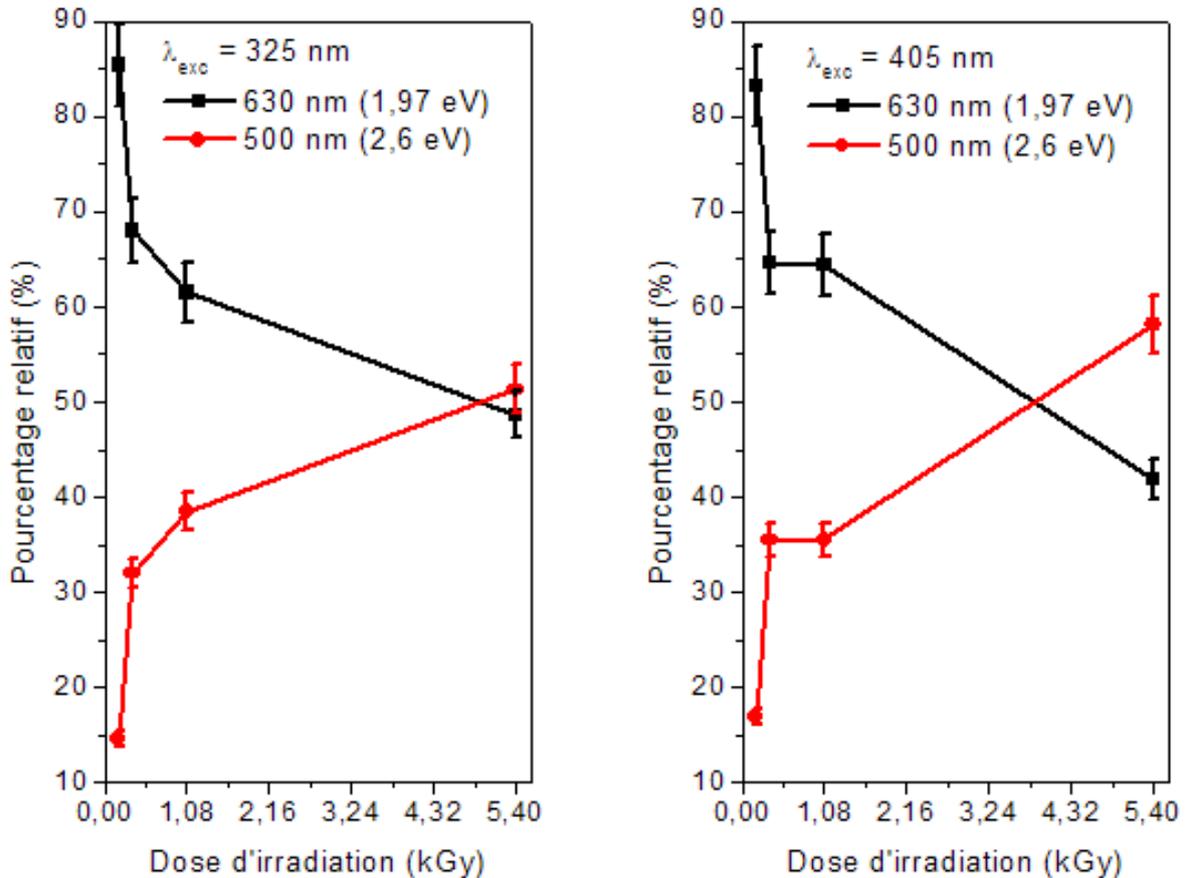


Figure III-56 : Intégration des gaussiennes réalisées à partir des simulations pour $\lambda_{exc} = 325$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 405$ nm (à droite)

Lorsque la dose d'irradiation augmente, la luminescence vers 500 nm devient prépondérante. Cette observation est d'autant plus sensible que la longueur d'onde d'excitation est élevée.

III.2.3.b. Excitation

Les spectres d'émission en figure III-56 montrent une dépendance marquée du signal d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Plus la longueur d'onde d'excitation est élevée, plus l'intensité de la bande vers 500 nm est importante. Les spectres d'excitation pour différentes longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{em} = 500$ nm et $\lambda_{em} = 700$ nm) sont tracés en figure III-57, pour les doses d'irradiation 0,18 kGy et 5,4 kGy.

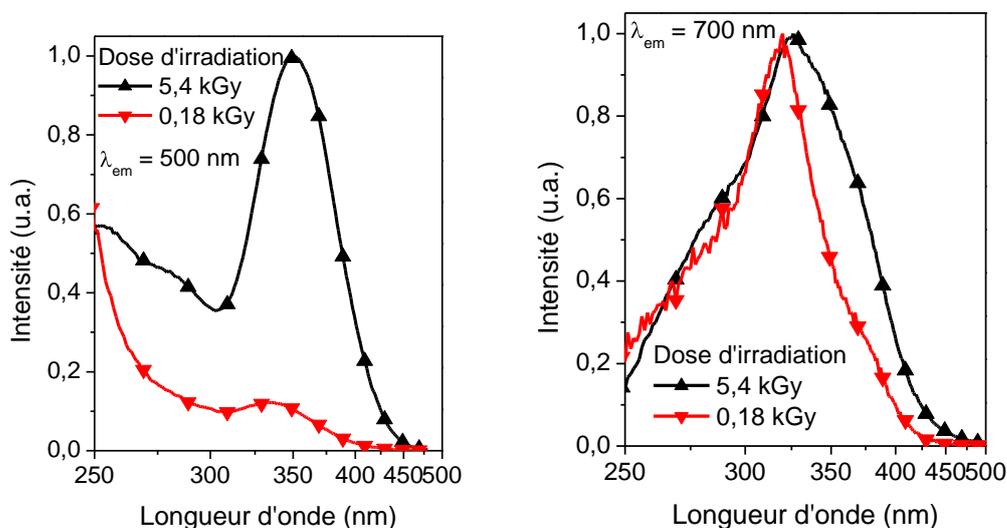


Figure III-57 : Spectres d'excitation normalisés des verres irradiés γ pour différentes longueurs d'onde d'émission (à gauche, $\lambda_{em} = 500$ nm en haut et à droite, $\lambda_{em} = 700$ nm) pour les doses d'irradiation 0,18 kGy et 5,4 kGy

Les spectres d'excitation ont des allures complexes. Par comparaison avec le spectre d'excitation du verre vierge, plusieurs bandes d'excitation apparaissent entre 250 nm et 500 nm. Une première bande large est observée vers 350 nm avec un épaulement vers 280 nm, pour une émission à 500 nm. Sur les spectres d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 700 nm, le maximum de la bande est situé vers 320 nm pour le verre irradié à 0,18 kGy. Ce maximum s'accompagne de deux épaulements vers 280 nm et 380 nm. Leur intensité relative augmente lorsque la dose d'irradiation croît. Ces bandes correspondent à celles observées sur les spectres d'absorption (figures III-49 et III-50). Il apparaît donc que l'émission vers 630 nm est liée à l'absorption vers 320 nm. Pour l'émission vers 500 nm, il semble qu'elle soit à mettre en relation avec deux bandes d'excitation vers 280 nm et 350 nm.

III.2.3.c. Mesures de durées de vie

Les déclin de luminescence ont été obtenus sur un fluorimètre équipé d'un lampe flash, permettant la mesure de durées de vie au-delà de la microseconde. Le déclin de luminescence d'un verre irradié pour une dose de 5,4 kGy $\lambda_{exc} = 325$ nm et $\lambda_{em} = 680$ nm est présenté en figure III-58.

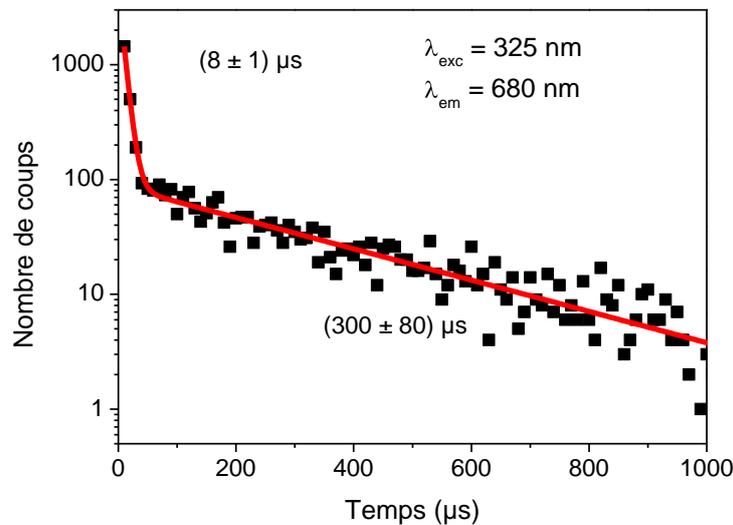


Figure III-58 : Déclin de luminescence mesurés sur le verre irradié à 5,4 kGy pour $\lambda_{ex} = 325$ nm et $\lambda_{em} = 680$ nm

La simulation de la courbe de déclin de luminescence par une décroissance bi-exponentielle donne des durées de vie $\tau_1 = (8 \pm 1) \mu s$ et $\tau_2 = (300 \pm 80) \mu s$.

L'attribution du temps de vie τ_1 à une bande de luminescence spécifique n'est pas possible, puisque τ_1 est observé dans tous les déclinés simulés pour des longueurs d'onde d'excitation variant entre 325 nm et 405 nm, et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 400 et 700 nm. La durée de vie τ_2 , beaucoup plus longue, est probablement liée à des paires Ag^+-Ag^+ , d'après les travaux de Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-2].

L'hypothèse de durées de vie plus courtes n'a pas pu être confirmée : le montage permettant ce dernier type de mesure est basé sur l'utilisation d'un laser impulsionnel

émettant à 355 nm. L'exposition des verres au faisceau, même fortement atténué, conduit au photo-blanchiment du matériau.

Des durées de vie comprises entre 1 μ s et 30 μ s ont déjà été reportées dans des verres RPL après irradiation par faisceau γ [Schneckenburger 1981]. Ce type de durée de vie est compatible avec une émission de défaut et d'élément de transition de type d-d. Elle ne semble pas correspondre à une émission d'agrégats d'argent, qui sont considérés posséder une durée de vie plus courte, de l'ordre de quelques nanosecondes [De Cremer 2009]. Par conséquent, il pourrait s'agir de l'émission de l'ion Ag²⁺.

III.2.3.d. Conclusions de l'étude par irradiation γ

Cette étude de modification des propriétés optiques par rayonnement γ a permis d'identifier deux centres photo-induits (Ag⁰ et Ag²⁺) et de suggérer la présence d'une variété d'agrégats de type Ag_m^{x+} (x < m) en très faible proportion.

Les mesures de luminescence ont conclu à la présence de plusieurs centres émetteurs. Le premier centre émet vers 500 nm pour une excitation vers 280 nm et 350 nm. L'autre centre présente une émission autour de 630 nm avec une bande d'excitation vers 320 nm

En conclusion, de manière schématique, l'irradiation γ produit dès les premières doses d'irradiation les espèces Ag⁰ et Ag²⁺. Les atomes Ag⁰ présentent une absorption vers 380 nm. Les ions Ag²⁺ semblent être responsables de l'émission vers 630 nm pour une excitation vers 320 nm, en considérant les résultats RPE et les spectres de luminescence à faible dose. La durée de vie de l'ordre de 8 μ s est susceptible d'être reliée à une transition de type d-d de l'ion Ag²⁺. La bande d'excitation vers 320 nm n'est certainement pas unique, une bande supplémentaire est envisageable vers 280 nm ou 380 nm, qui correspondrait à l'éclatement des orbitales d. A forte dose d'irradiation, il apparaît de nouvelles bandes d'absorption autour de 280 nm, 320 nm et 350 nm qui sont très probablement reliées à la formation de clusters Ag_m^{x+}.

Ces hypothèses peuvent être résumées en représentant les spectres des différentes espèces sous la forme schématique d'absorptions discrètes (figure III-59).

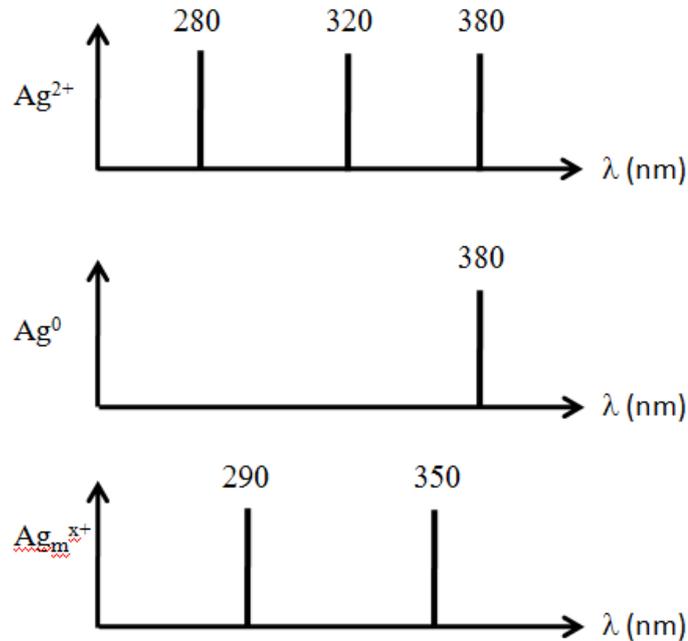


Figure III-59 : Hypothèses concernant les spectres d'absorption des différentes espèces photo-induites

III.3. Effet d'une irradiation laser UV nanoseconde

L'utilisation d'un laser permet d'atteindre des fluences beaucoup plus élevées que dans le cas de l'irradiation par le rayonnement γ que nous avons utilisé. L'intérêt de ce mode d'irradiation réside dans la possibilité de déposer l'énergie du laser dans un domaine spatial nettement plus restreint que par irradiation γ , puisque la puissance lumineuse est délivrée exclusivement dans le volume de focalisation du faisceau. En régime femtoseconde et à des taux de répétitions élevés, la photo-réduction des espèces est directement combinée aux effets thermique. Dans cette partie, ces phénomènes sont découplés, en procédant d'abord à des irradiations par absorption linéaire d'un faisceau UV, puis en réalisant des traitements en température.

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les irradiations par laser UV nanoseconde est décrit dans l'annexe A.8.1.

III.3.1. Modifications induites par quelques impulsions

Malgré la faible cadence du laser UV (10 Hz), la température locale de l'échantillon peut s'élever de plusieurs dizaines de degrés. Le suivi des propriétés optiques dès les premières impulsions de l'irradiation par laser UV nanoseconde renseigne alors sur la nature des défauts/espèces photo-induites avant accumulation de chaleur. Les paragraphes suivants détaillent les propriétés optiques induites après un maximum de 50 impulsions. L'irradiance utilisée est de 67 MW.cm^{-2} .

III.3.1.a. Absorption

Les spectres d'absorption des verres irradiés par quelques dizaines d'impulsions sont tracés en figure III-60.

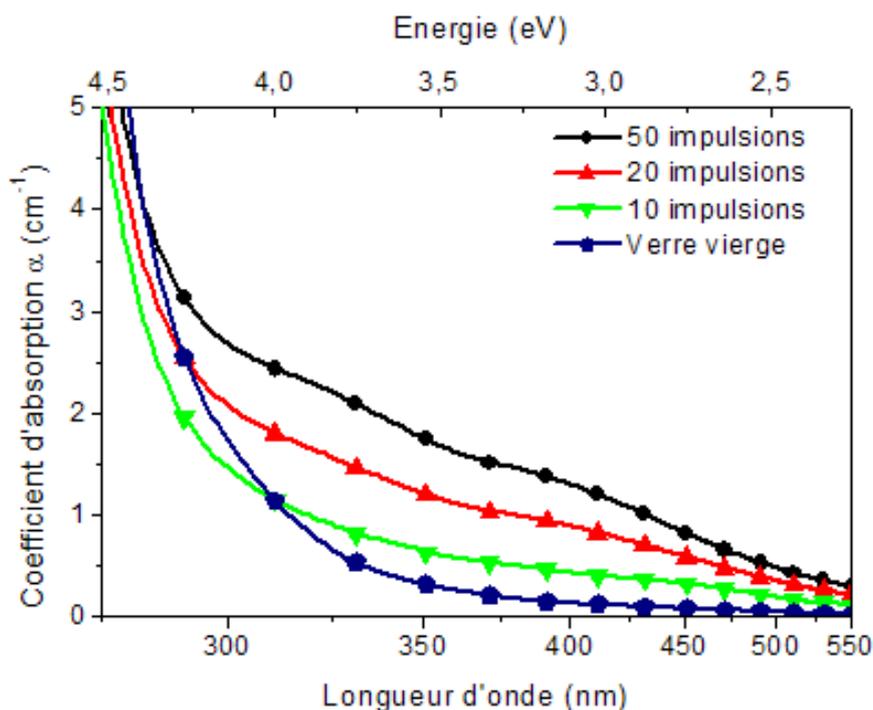


Figure III-60 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différents nombre d'impulsions laser UV nanoseconde

Des modifications de la forme du spectre d'absorption sont visibles dès la première impulsion. Cependant, ces modifications ne deviennent reproductibles et significatives qu'après une dizaine d'impulsions. Une faible variation du coefficient d'absorption est alors

observée dans la région spectrale comprise entre 300 nm et 550 nm. Deux épaulements vers 320 nm et 380 nm sont discernables à partir de 20 impulsions et bien distincts pour 50 impulsions. Le tracé des spectres d'absorption différence (figure III-61) confirme ces observations.

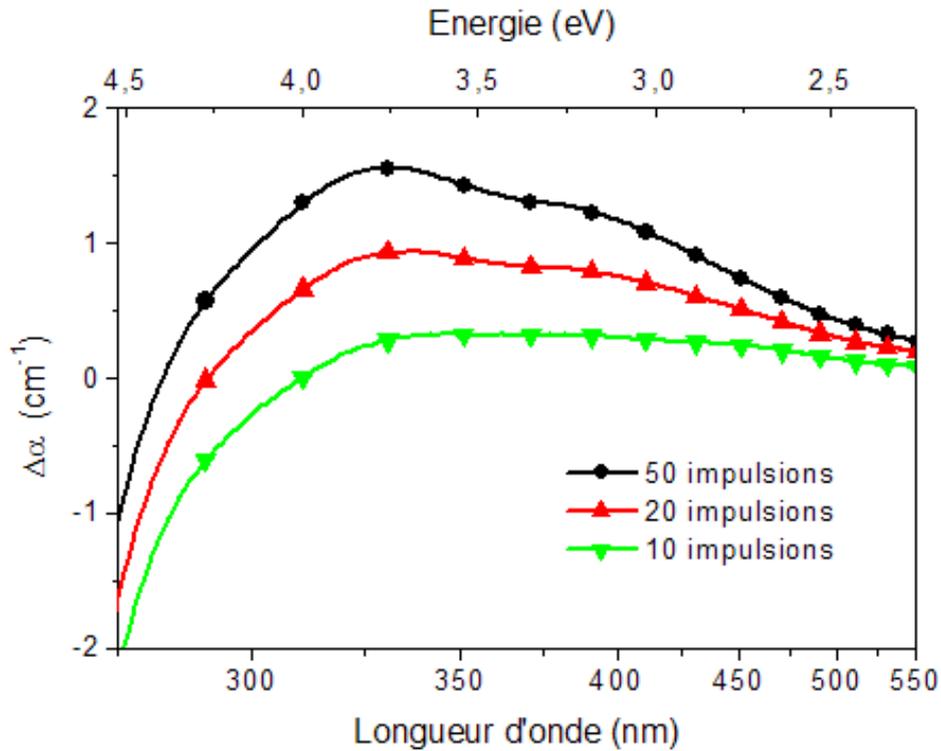


Figure III-61 : Spectres différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés

Pour une dizaine d'impulsions, le profil du spectre d'absorption entre 300 nm et 500 nm est relativement constant. A partir de 20 impulsions, deux épaulements se distinguent vers 325 nm et 380 nm puis s'amplifient après 50 impulsions.

En-deçà de 300 nm, la différence $\Delta\alpha$ des coefficients d'absorption des spectres du verre irradié et du verre vierge donne un signal négatif. Dans un premier temps, cette différence peut traduire une consommation locale des ions argent (absorbant en dessous de 300 nm), induisant une diminution de l'absorption. Pour 20 impulsions, $\Delta\alpha$ se rapproche de 0 cm^{-1} et devient positive pour 50 impulsions. Cette observation s'accompagne de la présence d'un épaulement vers 300 nm sur le spectre d'absorption différence du verre irradié par 50 impulsions, signifiant la présence d'une ou plusieurs espèces fortement absorbantes à cette

longueur d'onde, qui peuvent être à rapprocher des absorptions optiques attribuées aux agrégats d'argent mesurés en RPE après irradiation γ (figure III-49).

En conclusion, les bandes d'absorption observées apparaissent dans les mêmes domaines de longueur d'onde que dans le cas de l'irradiation γ , confirmant la similarité des espèces photo-induites.

Aucun signal RPE relatif aux espèces créées n'a pu être mesuré, compte tenu de la très faible densité de centres photo-produits après 50 impulsions laser.

III.3.1.b. Luminescence

Signaux d'émission

Les spectres d'émission sont présentés en figure III-62 pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

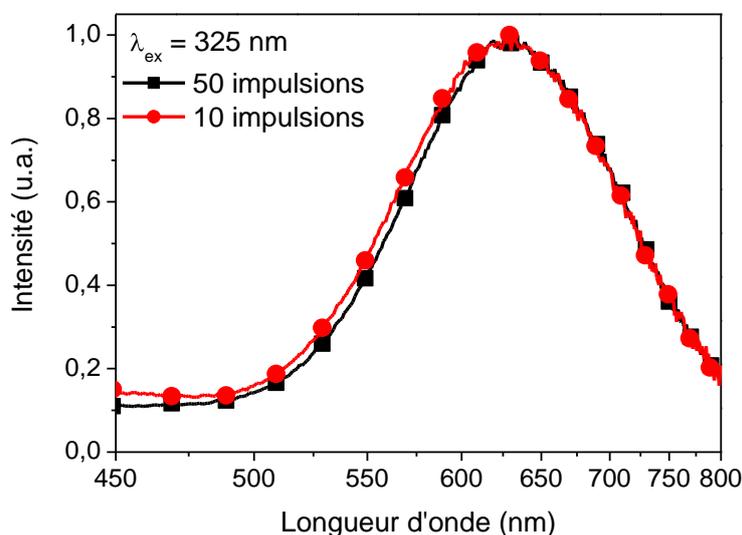


Figure III-62 : Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 325$ nm) des verres irradiés après 10 et 50 impulsions par laser UV nanoseconde

Une bande d'émission unique, avec un maximum situé autour de 630 nm, est observée pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. Lorsque les photons UV sont absorbés par le matériau, la formation des centres électroniques Ag⁰ et des centres-trous Ag²⁺ est simultanée. Le centre Ag⁰ n'étant pas mentionné comme espèce luminescente dans la littérature, la bande à 630 nm est attribuable aux ions Ag²⁺. Un signal de faible intensité est mesuré entre 450 nm et 550 nm. Ce signal lumineux de faible intensité peut inclure la luminescence intrinsèque du verre vierge, liée aux paires Ag⁺-Ag⁺, mais également la lumière diffusée issue du monochromateur d'excitation, ce qui rend difficile l'interprétation dans ce domaine spectral.

La bande d'émission à 630 nm peut être modélisée dans les mêmes conditions que celles obtenues après irradiation γ . Les conditions de modélisations sont indiquées dans le tableau III-15 :

Tableau III-15 : Paramètres de la gaussienne utilisée pour simuler les spectres d'émission après irradiation laser UV nanoseconde

Position		Largeur à mi-hauteur	
λ (eV)	λ (nm)	FWHM (eV)	FWHM (nm)
1,97 ± 0,03	630 ± 10	0,54 ± 0,04	176 ± 13

La position et la largeur à mi-hauteur sont comparables à celles obtenues au paragraphe III.2.3.a. dans le tableau III.14.. Cette émission pourrait donc correspondre à l'émission d'ions Ag²⁺.

Signaux d'excitation

Les spectres d'excitation pour $\lambda_{em} = 700$ nm sont représentés sur la figure III-63. Le choix de cette longueur d'onde d'émission permet de limiter l'effet de la faible émission vers 500 nm.

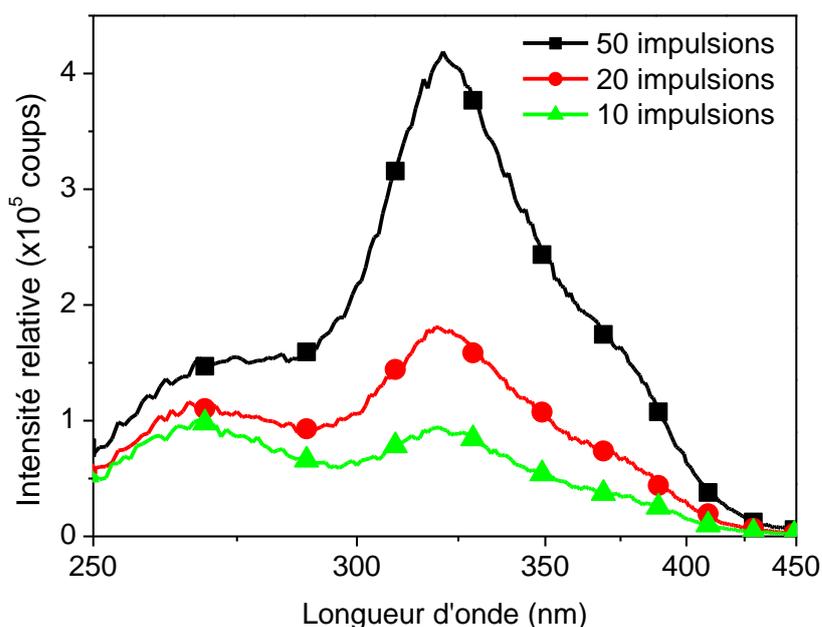


Figure III-63 : Spectres d'excitation des verres irradiés par 10, 20 et 50 impulsions au laser UV nanoseconde, pour $\lambda_{em} = 700 \text{ nm}$

Sur le spectre d'excitation il apparaît trois bandes vers 280 nm, 325 nm et 380 nm. Lorsque le nombre d'impulsions croît, l'intensité relative des bandes à 325 nm et 380 nm augmente.

Ces bandes peuvent être simulées sous la forme de contributions de type gaussienne. Les paramètres de simulation sont indiqués dans le tableau III-16.

Tableau III-16 : Paramètres des gaussiennes utilisées pour simuler les spectres d'excitation après irradiation laser UV nanoseconde

Position		Largeur à mi-hauteur	
λ (eV)	λ (nm)	FWHM (eV)	FWHM (nm)
$5,50 \pm 0,05$	225 ± 3	$0,62 \pm 0,03$	26 ± 1
$4,59 \pm 0,03$	270 ± 3	$0,73 \pm 0,03$	43 ± 1
$3,86 \pm 0,03$	320 ± 3	$0,49 \pm 0,02$	41 ± 2
$3,39 \pm 0,03$	365 ± 4	$0,52 \pm 0,02$	56 ± 2

Pour assurer une simulation correcte des spectres, les bandes d'excitation associées au verre vierge PZA4G1 à $\lambda \approx 230$ nm et $\lambda \approx 270$ nm ont été prises en compte. En raison de sa faible intensité, la bande à 230 nm n'est pas représentée sur le spectre d'excitation simulé du verre irradié par 50 impulsions (figure III-64).

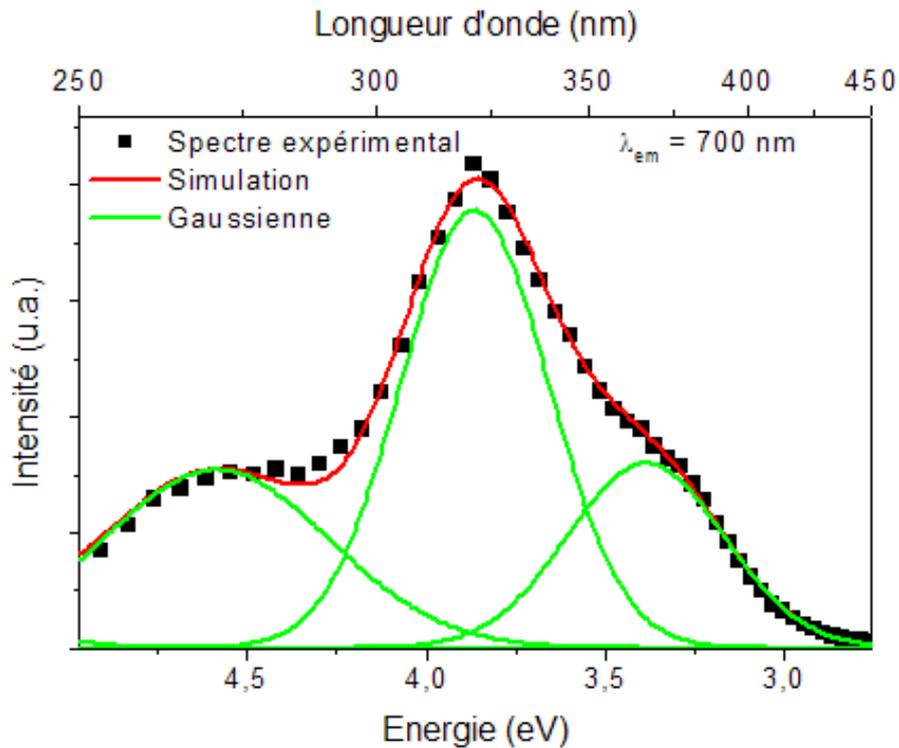


Figure III-64 : Simulation du spectre d'excitation du verre irradié au laser UV nanoseconde après 50 impulsions

Les bandes simulées ont été intégrées. Les courbes d'évolution relatives aux intégrations sont tracées en figure III-65.

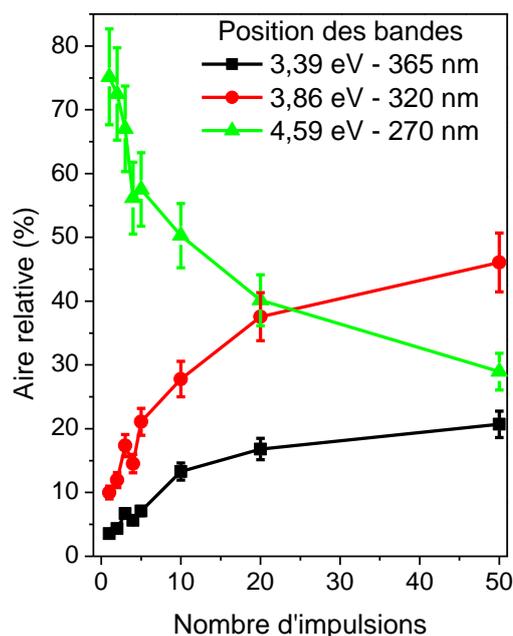


Figure III-65 : Intégration des bandes d'excitation simulées des verres irradiés au laser UV nanoseconde pour quelques impulsions

A mesure que le nombre d'impulsions augmente, la contribution des bandes d'excitation du verre vierge (230 nm et 270 nm) est de moins en moins importante, ce qui répond bien à notre attente. Les bandes vers 320 nm et 365 nm semblent donc reliées et correspondent donc probablement aux bandes d'excitation de l'ion Ag^{2+} . Il n'apparaît pas ici de bande liée à Ag^{2+} vers 280 nm, comme supposé précédemment (figure II-59)

Mesures de durée de vie

Les mesures ont été réalisées sur un fluorimètre Spex Fluorolog-2 (Horiba Jobin Yvon) équipé avec une lampe flash. Ce montage permet de mesurer des durées de vie supérieures à la microseconde. Dans la mesure où la fluorescence émise est assez faible, il est difficile de mesurer les durées de vie pour certains échantillons.

La mesure n'a pu être effectuée que pour les verres ayant reçu 10 impulsions ou plus. La fluorescence émise étant la plus intense pour une émission à $\lambda_{em} = 600$ nm les mesures de durées de vie ont été réalisées à cette longueur d'onde d'émission pour les longueurs d'onde

d'excitation $\lambda_{exc} = 325$ nm, $\lambda_{exc} = 355$ nm et $\lambda_{exc} = 405$ nm. La figure III-66 rassemble les durées de vie déduites des mesures de déclin.

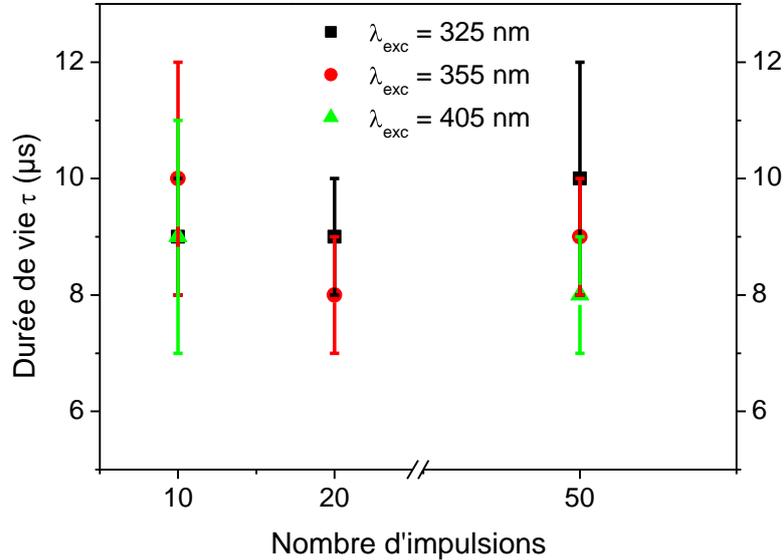


Figure III-66 : Durées de vie déduites à $\lambda_{em} = 600$ nm pour $\lambda_{exc} = 325$ nm, $\lambda_{em} = 355$ nm et $\lambda_{exc} = 405$ nm

Seule une durée de vie autour de (9 ± 3) μs a été enregistrée dans ces conditions quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Compte-tenu du montage utilisé, il n'est pas possible d'exclure les durées de vie plus courtes (de l'ordre de la centaine de nanosecondes ou inférieures), compte tenu de la largeur des impulsions (6 μs). En outre, aucun signal n'est enregistré au-delà de 50 μs sur ces échantillons, ce qui traduit l'absence de durées de vie longs.

La durée de vie mesurée est en accord avec la présence d'ions Ag^{2+} et des transitions interdites entre orbitales d.

III.3.2. Influence du nombre d'impulsions

Dans cette partie, les échantillons ont été irradiés sur des durées plus longues, ce qui correspond à des nombres d'impulsions variant de 6 000 à 180 000 impulsions.

III.3.2.a. Absorption

Les spectres d'absorption des verres irradiés sont représentés en figure III-67.

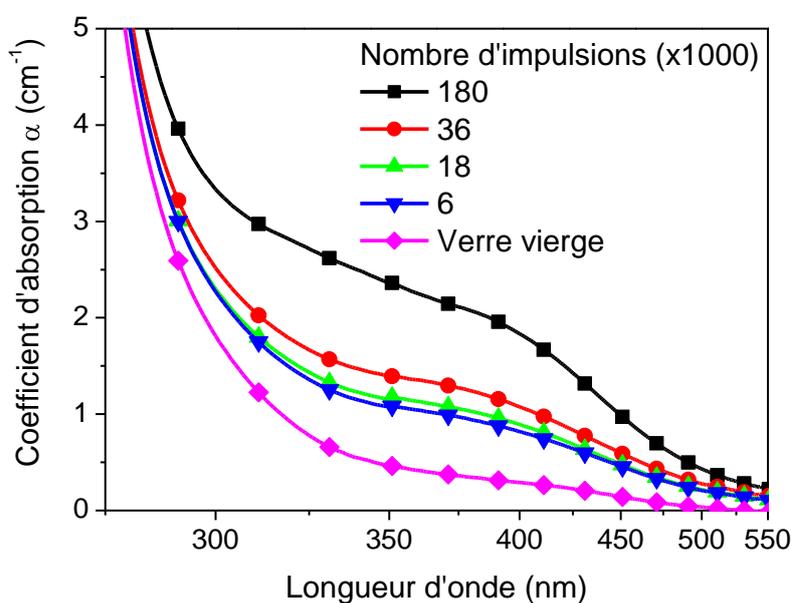


Figure III-67 : Spectres d'absorption du verre PZA4G1 pour différents nombre d'impulsions laser UV nanoseconde

Des bandes d'absorption similaires à celles observées dans le verre irradié par quelques impulsions (figure III-60) apparaissent dans le domaine 300 nm-550 nm.

Les spectres différence sont présentés sur la figure III-68.

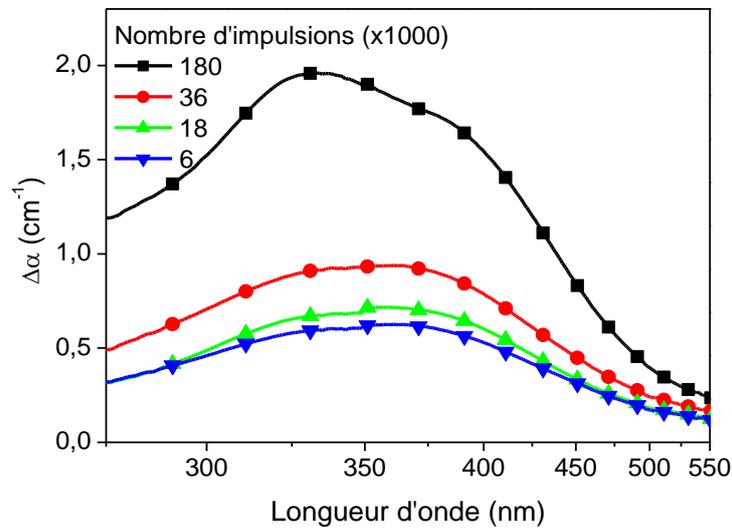


Figure III-68 : Spectres d'absorption différence obtenus en soustrayant le spectre du verre vierge à ceux des verres irradiés pour un nombre d'impulsions compris entre 6000 et 180000

Deux bandes distinctes à 320 nm et 380 nm sont visibles. Un épaulement est présent pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Son intensité relative diminue avec la dose d'irradiation, indiquant qu'il est probablement lié à l'absorption intrinsèque des ions argent du verre vierge.

III.3.2.b. Luminescence

Signaux d'émission

Les spectres d'émission sont représentés en figure III-69 pour les longueurs d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 325$ nm et $\lambda_{ex} = 405$ nm.

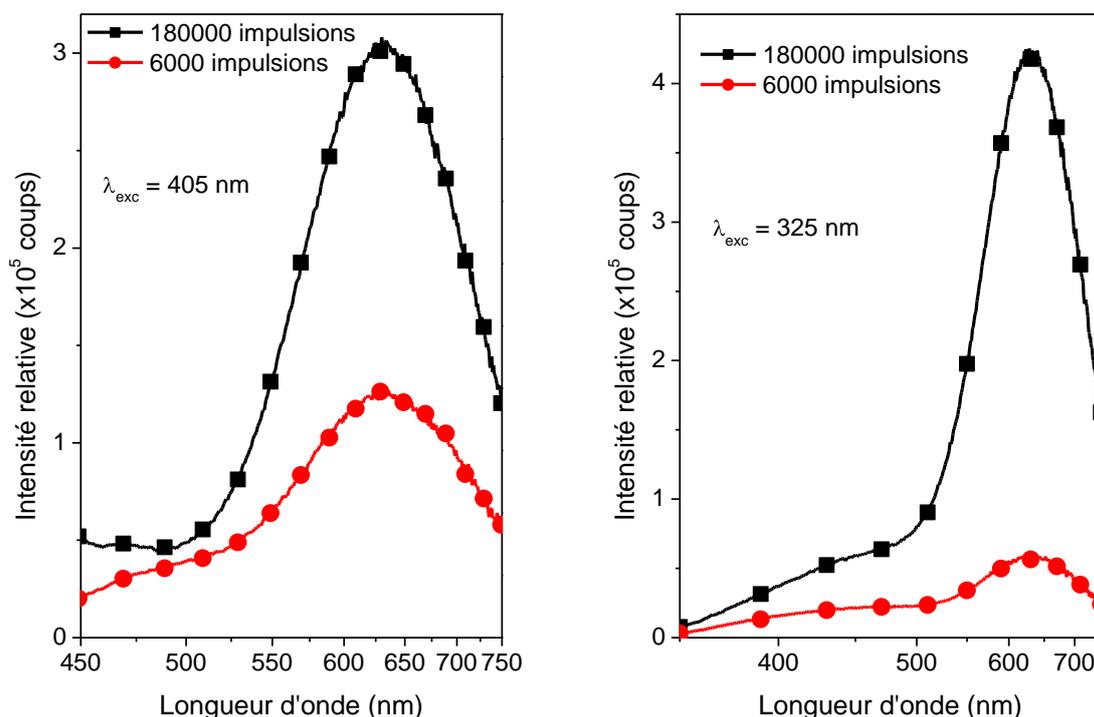


Figure III-69 : Spectres d'émission des verres irradiés par 6000 et 180000 impulsions pour $\lambda_{exc} = 405$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 325$ nm (à droite)

Aux longueurs d'onde d'excitation choisies, les spectres présentent une bande large dont le maximum est situé à 630 nm avec un faible épaulement vers 450 nm. Ces bandes sont analogues à celles rencontrées dans le cas des irradiations γ . La bande vers 450 nm, présente dans les deux conditions d'excitation, est probablement issue de la luminescence des paires Ag^+-Ag^+ présentes dans le verre vierge [Belharouak 1999-2], ainsi que de phénomènes de diffusion inhérents à l'appareillage de mesure. Néanmoins, l'hypothèse d'une émission vers 450 nm, relative à des espèces photo-induites, ne peut être écartée. Compte-tenu des conditions de mesure, il n'a pas été possible de la mettre distinctement en évidence.

Signaux d'excitation

Les spectres d'excitation, pour $\lambda_{em} = 600$ nm et $\lambda_{em} = 700$ nm, sont représentés en figure III-70. Les spectres d'excitation pour des émissions à des longueurs d'onde inférieures à 600 nm n'apportent pas d'information supplémentaire, dans la mesure où, pour de faibles

émissions photo-induites vers 500 nm, l'émission intrinsèque des ions argent (ions isolés ou paires) est prépondérante et recouvre les émissions photo-induites.

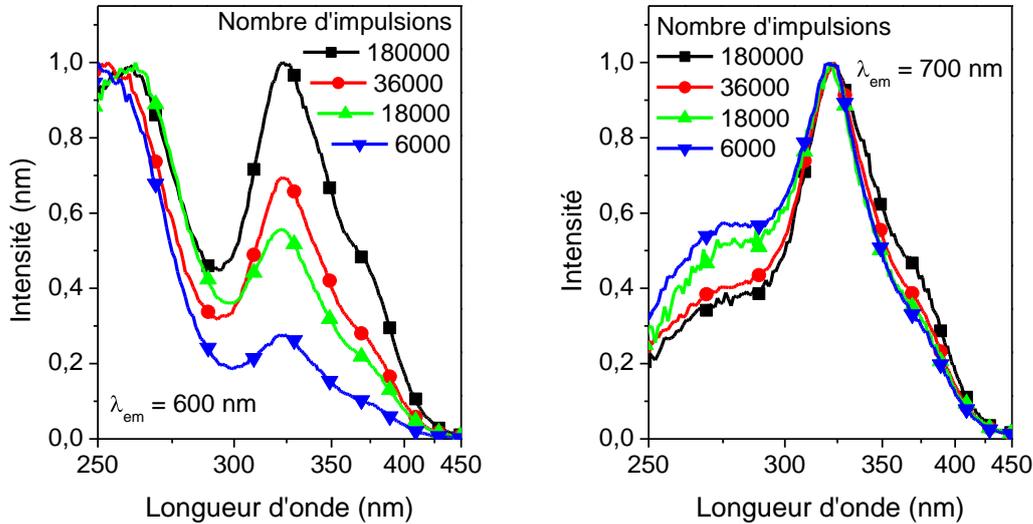


Figure III-70 : Spectres d'excitation en fonction du nombre d'impulsions pour $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$ (à gauche) et $\lambda_{em} = 700 \text{ nm}$ (à droite)

Pour $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$, le même profil spectral entre 300 nm et 500 nm est constaté, avec une bande intense vers 325 nm et un épaulement autour de 380 nm. Pour un nombre d'impulsions croissant, l'intensité de ces bandes, associées aux centres Ag^{2+} , augmente de manière importante avec un décalage du maximum de la bande à 250 nm jusqu'à 260 nm est constaté.

Pour $\lambda_{em} = 700 \text{ nm}$, une bande intense vers 325 nm, ainsi que deux épaulements vers 280 et 380 nm, sont observés. Lorsque le nombre d'impulsions augmente, une diminution de l'intensité de la bande à 280 nm est constatée. Les bandes d'excitation vers 325 et 380 nm augmentent en intensité relative. La contribution de la bande vers 630 nm provient donc principalement des bandes d'excitation vers 325 et 380 nm, attribuées aux centres-trous Ag^{2+} . La diminution relative de la bande à 280 nm indique qu'elle a une origine différente de celle avancée dans le cas d'une irradiation γ . Elle pourrait provenir de la réponse du verre vierge, due aux paires Ag^+-Ag^+ , qui présente une faible émission dans ce domaine spectral [Belharouak 1999-2].

Mesures de durée de vie

Les mesures des durées de vie des verres irradiés par plusieurs milliers d'impulsions, sur le fluorimètre Fluorolog-2 Spex (Horiba-Jobin Yvon) équipé d'une lampe flash, ont abouti à la même conclusion que dans le cas des irradiations par quelques impulsions. Une seule durée de vie est mise en évidence de l'ordre de $(9 \pm 3) \mu s$.

Pour tenter de détecter des durées de vie plus courtes, des mesures ont été effectuées avec le laser nanoseconde comme source impulsionnelle ($\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$) (voir Annexe A.6.2.b.). Les spectres sont enregistrés toutes les 50 nanosecondes.

La figure III-71 montre les spectres accumulés sur le verre irradié par 180000 impulsions pour plusieurs délais après l'impulsion sonde.

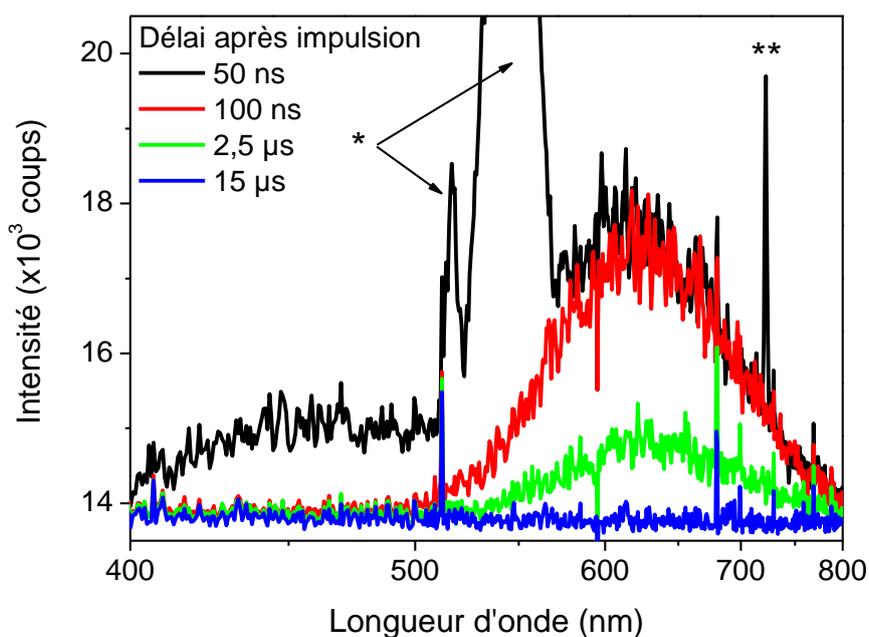


Figure III-71 : Spectres d'émission enregistrés à différents délais après l'impulsion sonde ($\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$) après irradiation du verre PZA4G1 par 180000 impulsions (= impulsion laser, ** = diffraction au deuxième ordre du réseau d'analyse)*

Lors de la mesure, le premier spectre collecté simultanément avec l'impulsion dans les premières 50 nanosecondes présente cinq contributions vers 450 nm, 515 nm, 532 nm, 630 nm et 710 nm. Le pic observé vers 515 nm ainsi que la raie très intense autour de 532 nm sont

associées à la seconde harmonique de l'impulsion laser. En effet, le laser source est un laser IR dont la fréquence est doublée ($1064/2 = 532$ nm), puis triplée par somme de fréquence ($1064/3 = 355$). La raie à 515 nm correspond à l'émission minoritaire du laser néodyme à 1030 nm après doublage de fréquence. La raie à 710 nm provient de la diffraction au deuxième ordre de la raie excitatrice à 355 nm sur les réseaux du monochromateur du spectromètre d'émission.

Une bande de faible intensité entre 400 nm et 500 nm est observable uniquement pour le premier intervalle d'acquisition de 50 nanosecondes après l'impulsion. Cette bande possède une durée de vie très courte, largement inférieure à 50 nanosecondes, que l'on ne peut pas mesurer dans cette configuration. Compte-tenu des conditions de mesure résolues en temps, il est possible d'exclure l'hypothèse d'une lumière parasite. Une autre bande large dont le maximum est situé vers 630 nm est visible, et décroît progressivement après l'impulsion.

Les durées de vie sont déduites à partir des coupes des spectres, à une longueur d'onde d'émission donnée. Après 15 μ s, le signal de fluorescence détecté par la caméra CCD était retourné au niveau du bruit de fond. Les durées de vie longues, de l'ordre de 300 μ s comme vu précédemment après irradiation γ , n'ont pas été observées. Un déclin de luminescence pour $\lambda_{exc} = 355$ nm et $\lambda_{em} = 630$ nm est représenté sur la figure III-72.

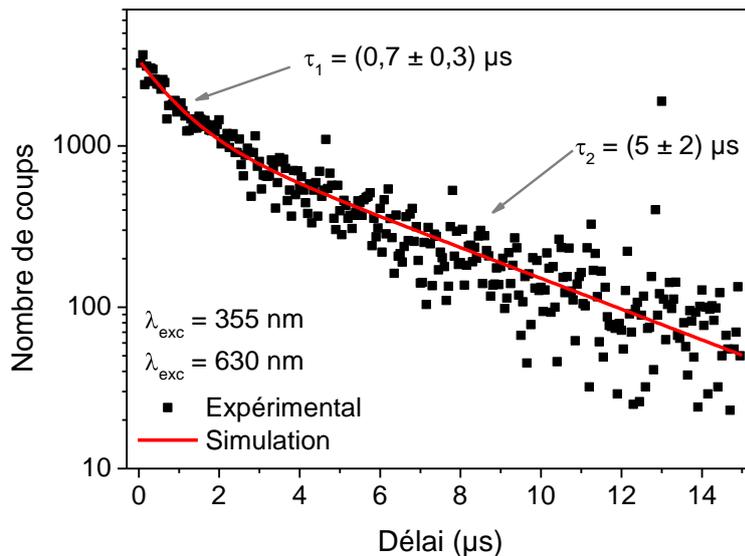


Figure III-72 : Déclin de luminescence pour $\lambda_{ex} = 355$ nm et $\lambda_{em} = 630$ nm

Deux durées de vie ont ainsi été mesurées, en simulant les déclins de luminescence à partir de fonctions exponentielles. Le premier est de l'ordre de $(5 \pm 2) \mu s$ et le second de l'ordre de $(0,7 \pm 0,3) \mu s$.

La plus longue durée est compatible avec celle mesurée dans le cas des irradiations γ sur le fluorimètre équipé d'une lampe flash. Elle est attribuable à des ions Ag^{2+} . La durée de vie de l'ordre de $0,7 \mu s$ est également reliée à l'émission à 630 nm. Elle pourrait avoir pour origine des phénomènes d'extinction ou de transfert d'énergie.

Concernant l'émission de courte durée mesurée entre 400 nm et 500 nm, elle ne peut être attribuée à des ions argent et difficilement à des centres colorés. Une durée de vie inférieure à 50 nanosecondes est davantage compatible avec des espèces moléculaires de la forme Ag_m^{x+} . En raison de la faible intensité de cette bande, l'utilisation d'un appareillage adapté à la mesure de durées de vie de l'ordre de la nanoseconde n'a pas donné de résultats.

III.3.2.c. Bilan sur les effets d'une irradiation par laser UV nanoseconde

Une émission intense vers 630 nm apparaît suite à l'irradiation par laser UV nanoseconde, attribuée à des ions Ag^{2+} . Ces ions résulteraient de la capture d'un trou formé lors de l'irradiation. Plusieurs bandes d'absorption semblent être corrélées à cette émission, notamment vers 325 nm et 380 nm. La durée de vie mesurée entre 5 et 8 μs est compatible avec la proposition de formation de ces centres-trous Ag^{2+} .

III.3.3. Traitement thermique et évolution des propriétés optiques

Afin d'évaluer l'effet de la température sur les espèces photo-produites au sein des verres, des traitements thermiques ont été réalisés, consécutivement à une irradiation par laser UV nanoseconde de 18000 impulsions. Cette irradiation a été choisie car elle permet d'obtenir des signaux optiques de bonne intensité, tout en ayant un temps d'irradiation acceptable de 30 minutes. Les traitements thermiques ont été réalisés en faisant varier la température et la durée de traitement thermique. Trois températures de traitement ont été utilisées (200 °C, 300 °C et 400 °C) et trois durées de traitement ont été appliquées (2 min, 5 min et 10 min).

III.3.3.a. Absorption

La figure III-73 présente les spectres d'absorption et les spectres différence des échantillons, après traitement thermique de 5 minutes à différentes températures.

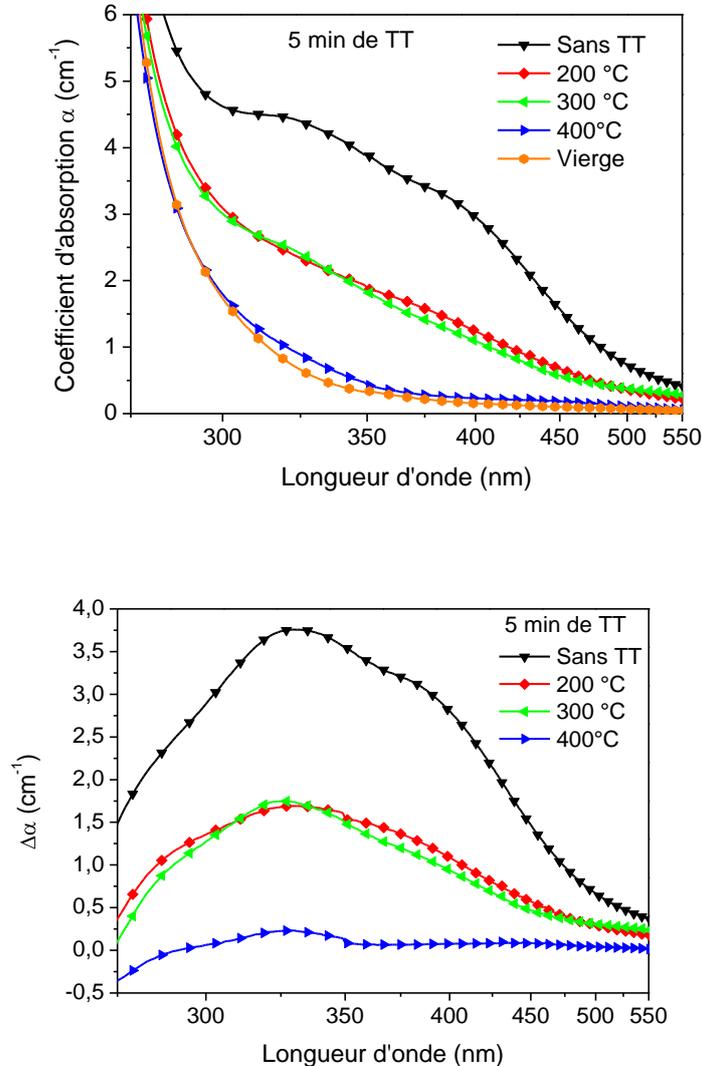


Figure III-73 : Spectres d'absorption (en haut) et spectres différence (en bas) après irradiation laser (18000 impulsions) suivie d'un traitement thermique de 5 minutes, pour différentes températures (TT = traitement thermique)

Avant traitement thermique, les bandes caractéristiques à 320 nm et 380 nm sont observées sur le spectre d'absorption du verre non traité thermiquement. La présence de la bande à 280 nm est également remarquée sur les spectres différences. Après 5 minutes de

traitement thermique à 200 °C, une diminution d'un facteur deux du coefficient d'absorption est observé dans tout le domaine spectral entre 280 nm et 450 nm. Une plus forte décroissance de l'intensité des bandes d'absorption est également remarquée lorsque la température est portée à 300 °C. Le traitement thermique à 400 °C atténue fortement les trois bandes d'absorption.

Les spectres d'absorption pour plusieurs durées de traitement thermique à 300 °C sont présentés en figure III-74.

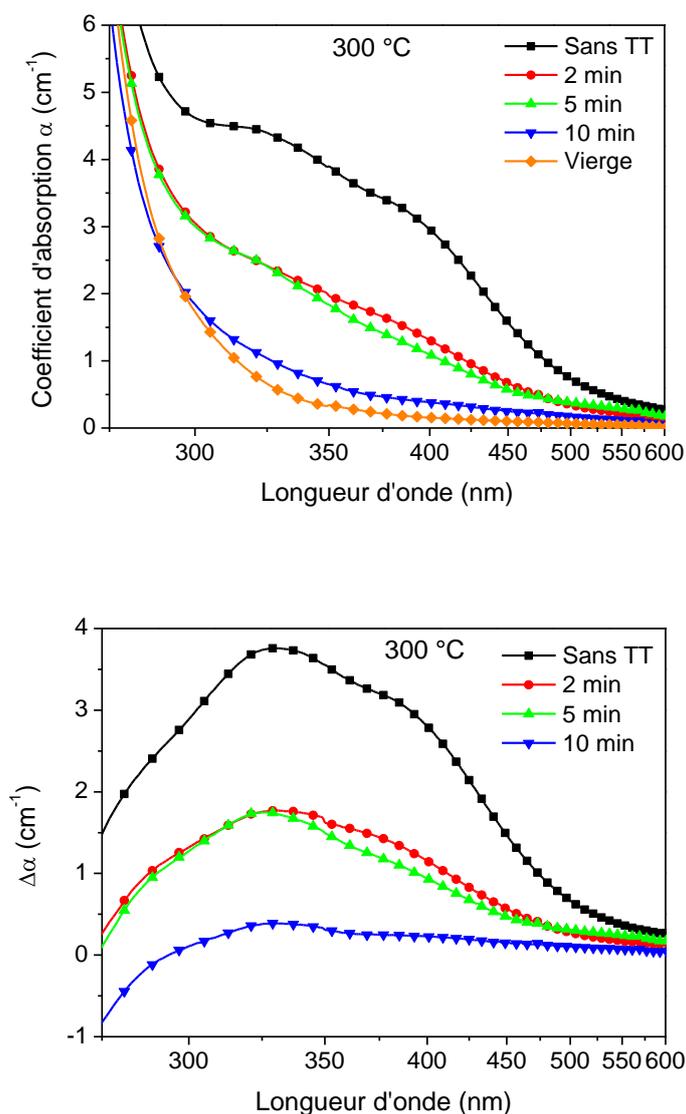


Figure III-74 : Spectres d'absorption (en haut) et spectres différence (en bas) après irradiation laser (18000 impulsions) suivie d'un traitement thermique à 300 °C, pour différentes durées (TT = traitement thermique)

A température constante, une diminution d'un facteur deux du coefficient d'absorption est observée entre 280 nm et 450 nm, pour des durées de traitement thermique très courtes. Entre 2 minutes et 5 minutes de traitement thermique, la bande à 380 nm paraît plus sensible aux effets de la température, alors que les espèces dont les maxima d'absorption sont situés autour de 280 nm et 320 nm semblent suivre une évolution similaire.

III.3.3.b. Luminescence

Traitement thermique à 200 °C

Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ nm) sans traitement thermique et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes sont présentés en figure III-75.

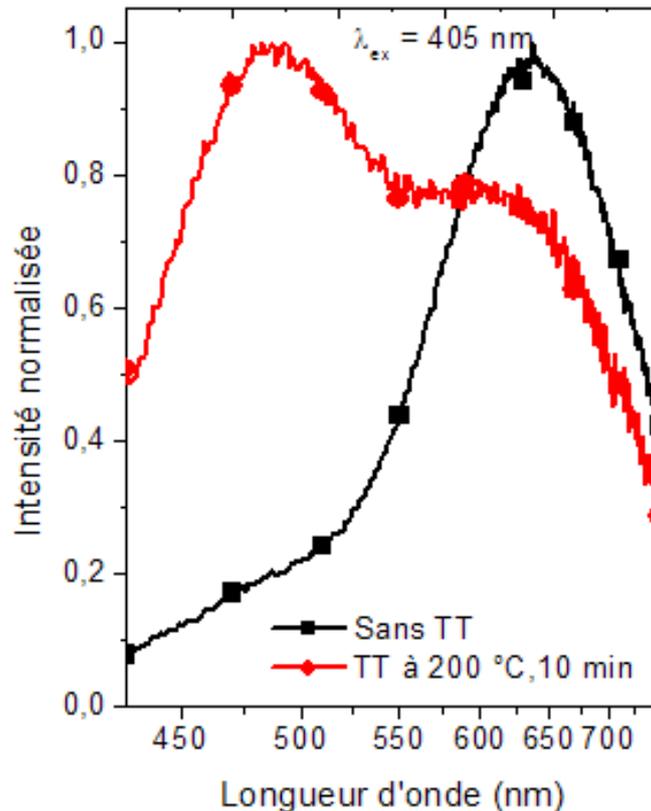


Figure III-75 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

Avant traitement thermique, comme indiqué précédemment, les bandes caractéristiques vers 500 nm et 630 nm sont observées. La bande à 630 nm est la plus intense. L'émission vers 500 nm est à la limite de la détection. Comme indiqué précédemment, le signal de faible intensité mesuré peut inclure la luminescence intrinsèque du verre vierge (paires Ag^+-Ag^+) ainsi que la mesure de signal diffusé provenant du fluorimètre. Après traitement thermique, une émission d'intensité plus faible est observée. Quand la durée de traitement thermique croît, l'intensité relative de la bande d'émission vers 500 nm augmente et devient significative pour une durée de traitement de 10 minutes. Cette évolution traduit deux phénomènes :

- la baisse de la concentration en espèces Ag^{2+} , émettrice vers 630 nm,
- l'apparition d'une nouvelle bande vers 500 nm.

Les spectres d'excitation des verres avant et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes, pour les longueurs d'onde d'excitation $\lambda_{em} = 700$ nm et $\lambda_{em} = 600$ nm sont représentés sur la figure III-76.

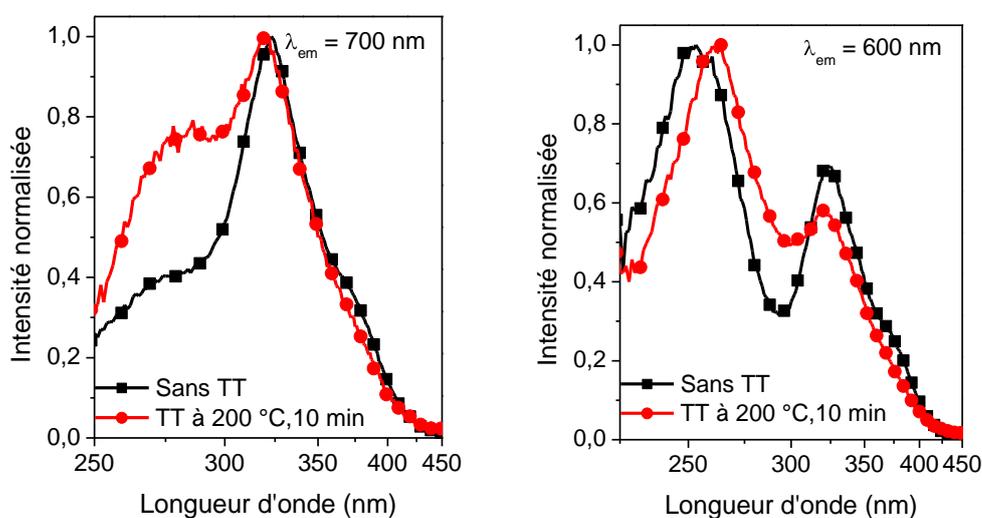


Figure III-76 : Spectres d'excitation (à gauche, $\lambda_{em} = 700$ nm et à droite, $\lambda_{em} = 600$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 200 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

Sur le spectre d'émission à $\lambda_{em} = 700$ nm, deux effets sont observés. Lorsque la durée du traitement thermique augmente, la bande d'excitation vers 380 nm est fortement atténuée.

En revanche, une bande intense vers 280 nm augmente avec le temps de traitement thermique, associée aux agrégats d'argent du type Ag_m^{x+} .

Sur le spectre d'excitation à $\lambda_{em} = 600$ nm, des évolutions similaires sont visibles : une diminution importante de la bande à 380 nm ainsi que de la bande à 325 nm, et un décalage du maximum de la bande d'excitation à 250 nm qui se décale vers 270 nm, pouvant laisser soupçonner l'apparition d'une contribution vers 280 nm.

Traitement thermique à 300 °C

Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 325$ nm) sans traitement thermique et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes sont représentés sur la figure III-77.

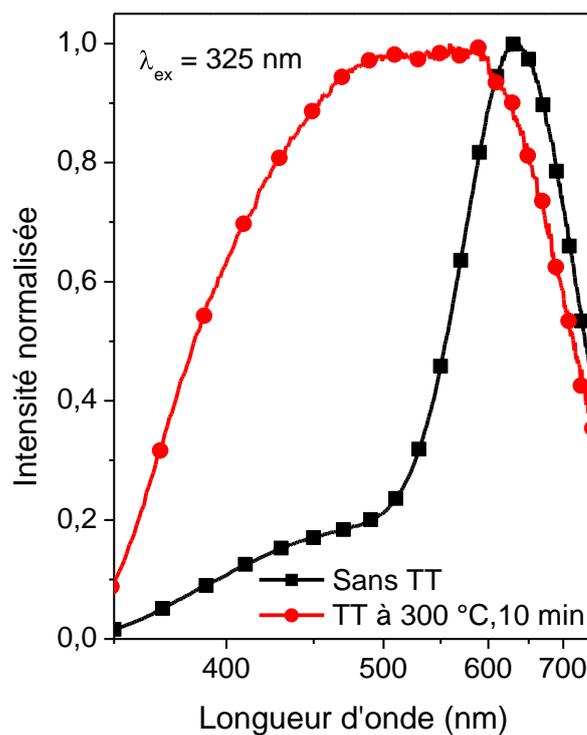


Figure III-77 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 325$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

L'évolution des spectres montre l'apparition d'une large bande d'émission de 450 nm à 650 nm pour un traitement de 10 minutes à 300 °C. Cette nouvelle contribution traduit la

formation de plusieurs espèces émettrices, ainsi que la transformation ou la disparition d'une partie des centres-trous Ag^{2+} émettant à 630 nm.

Les spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 600$ nm) avant et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes sont représentés sur la figure III-78

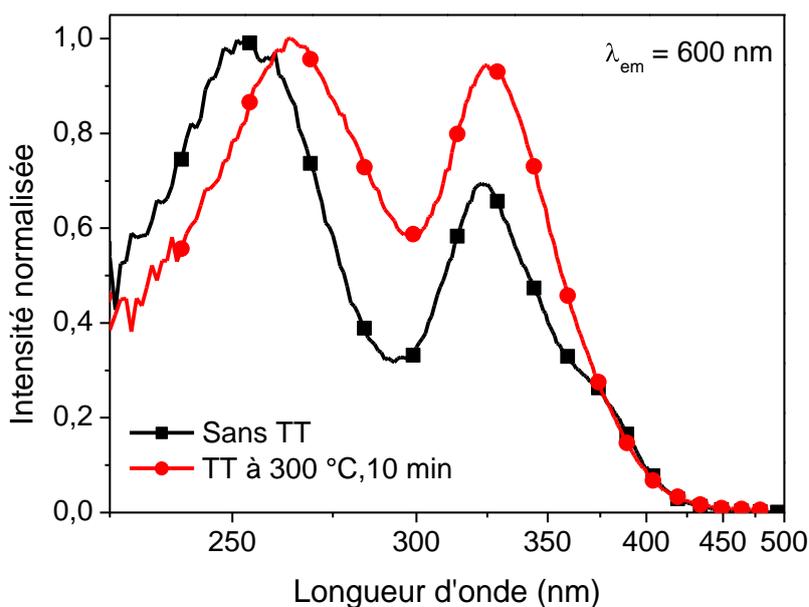


Figure III-78 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 600$ nm) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 300 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

Les spectres d'excitations ($\lambda_{em} = 600$ nm), montrent un élargissement de la bande vers 325 nm, dont l'intensité relative augmente fortement. Un déplacement vers 270 nm du maximum de la bande à 250 nm est également observé lors du traitement à 200 °C. L'épaulement vers 380 nm disparaît après traitement thermique. Il semble donc que les nouvelles bandes d'émission sont liées

- à des bandes d'excitation en dessous de 300 nm, responsables du décalage du maximum de la bande d'excitation à 250 nm,
- à l'émergence d'une bande d'excitation vers 325 nm.

Traitement thermique à 400 °C

Les spectres d'émission ($\lambda_{exc}= 405$ nm et $\lambda_{exc}= 325$ nm) sans traitement thermique et après traitement thermique à 400 °C pendant 10 minutes sont représentés sur la figure III-79.

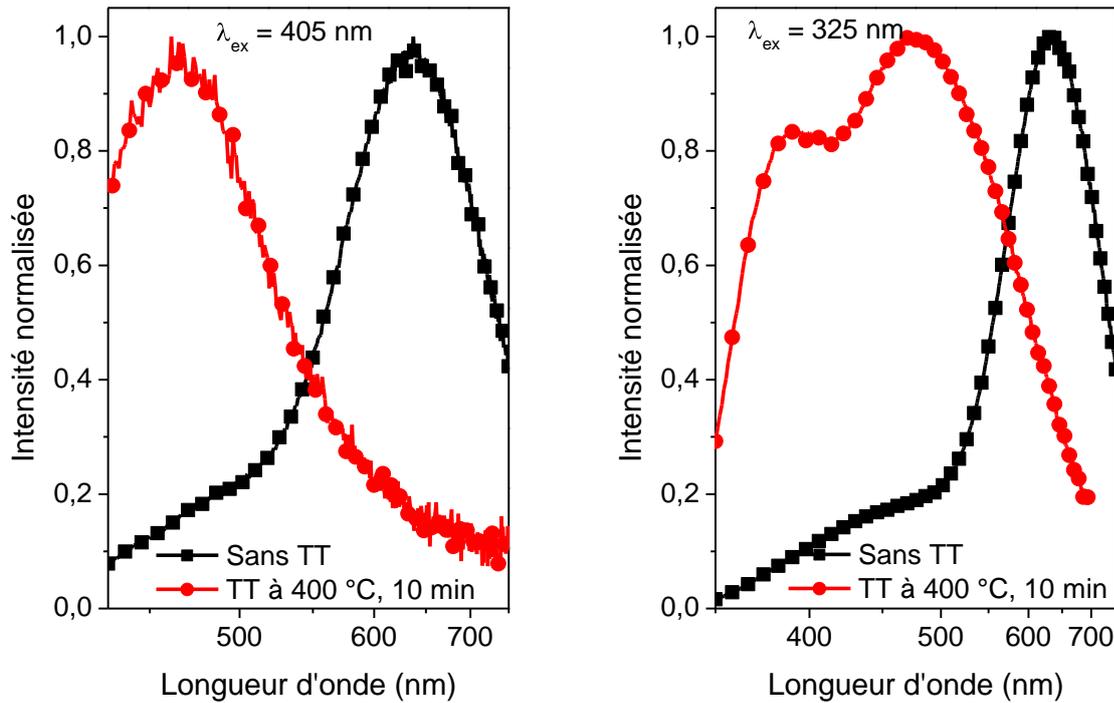


Figure III-79 : Spectres d'émission à $\lambda_{exc}= 405$ nm (à gauche) et $\lambda_{exc} = 325$ nm (à droite) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 400 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

A cette température de traitement thermique, les modifications spectrales sont très importantes. Assez rapidement, les espèces émettrices à 630 nm sont moins présentes, et après 10 minutes de traitement, elles ont quasiment toutes disparu. Sur le spectre d'émission, pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, une contribution large centrée vers 480 nm apparaît. Pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm, cette bande est également présente. Elle est accompagnée d'une autre bande d'émission vers 380 nm.

Les spectres d'excitation (pour $\lambda_{em} = 600$ nm et 700 nm) associés à ces bandes d'émission sont représentés en figure III-80.

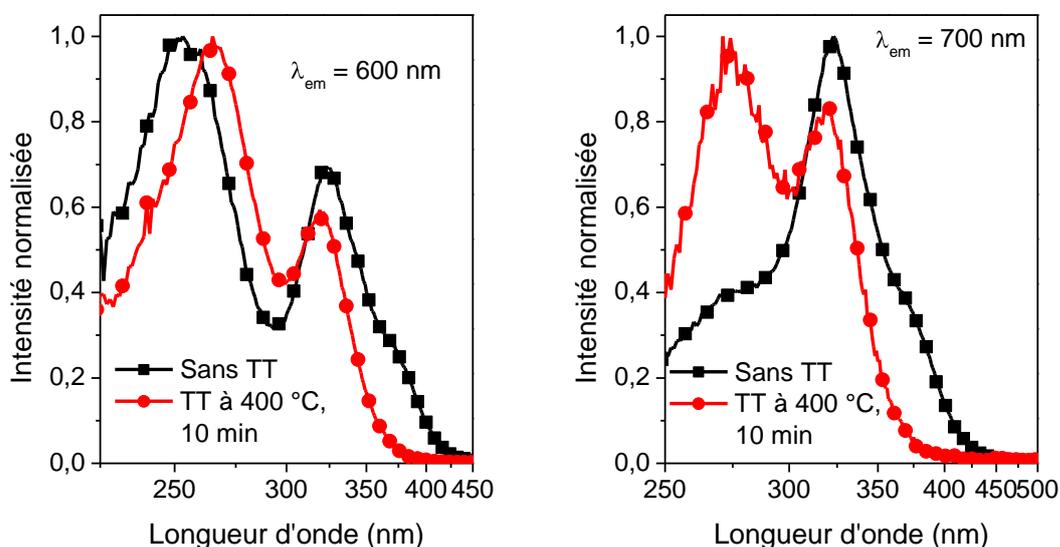


Figure III-80 : Spectres d'excitation pour $\lambda_{em} = 600$ nm (en haut) et $\lambda_{em} = 700$ nm (en bas) sans traitement thermique (carrés, en noir) et après traitement thermique à 400 °C pendant 10 minutes (ronds, en rouge) (TT = traitement thermique)

Pour $\lambda_{em} = 600$ nm, l'effet de la température est similaire à celui observé à 200 °C et 300 °C. Une disparition progressive de la bande à 380 nm est observée accompagnée d'un décalage du maximum de la bande d'excitation de 250 nm à 270 nm.

Pour $\lambda_{em} = 700$ nm, un comportement analogue est visible pour la bande à 380 nm. Un effet remarquable est mis en évidence par la présence d'une bande vers 280 nm d'intensité significative, qui devient prédominante après 10 minutes de traitement thermique à 400 °C.

Mesures de durées de vie

Les mesures de durées de vie, en fonction de la durée du traitement thermique, présentées en figure III-81, ont été réalisées sur le fluorimètre Spex Fluorolog-2, qui permet de mesurer des durées de vie supérieures à la microseconde.

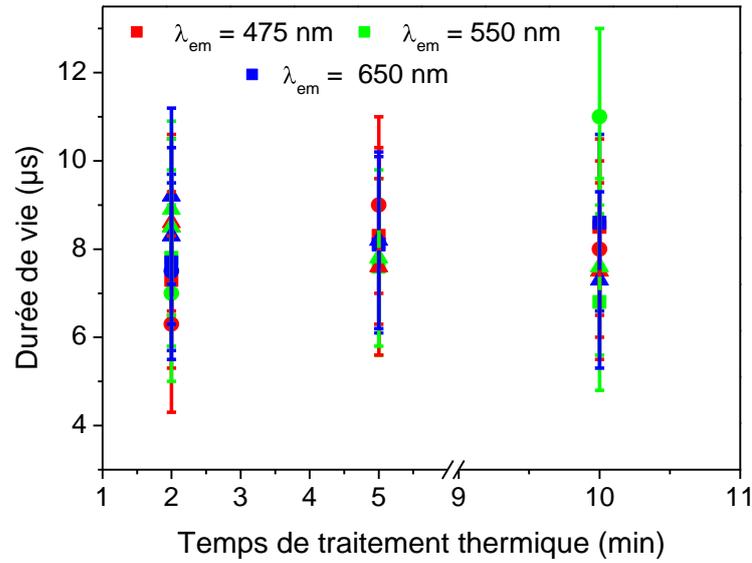


Figure III-81 : Durées de vie déduites des déclins de luminescence, en fonction de la durée du traitement thermique

Comme pour l'ensemble des verres irradiés décrits jusqu'à présent, une durée de vie de (8 ± 3) μs est mesurée, attribuée à des centres-trou Ag^{2+} . La faible intensité des signaux de luminescence n'a pas permis la mesure des durées de vie en utilisant un laser nanoseconde émettant à 355 nm comme source impulsionnelle en garantissant une fluence qui ne crée pas de centres photo-induits.

III.3.3.c. Conclusions sur les effets thermiques

Le traitement thermique à la suite de l'irradiation par laser UV nanoseconde conduit à une forte diminution de la luminescence. La bande d'émission associée à la formation de centres colorés Ag^{2+} disparaît progressivement avec l'élévation de température et la durée de traitement thermique. Cette évolution se traduit sur le spectre d'absorption par une disparition progressive des bandes au-delà de 350 nm, due à la disparition des ions Ag^{2+} et probablement également des atomes Ag^0 .

Le traitement thermique conduit à l'apparition de nouvelles bandes d'émission qui semblent liées à plusieurs centres émetteurs. L'émission recouvre un large domaine spectral

de 350 nm à 650 nm, avec deux contributions vers 380 nm et 500 nm. Les bandes d'excitation associées se situent vers 280 nm et 325 nm. Ces nouvelles émissions sont à corrélérer avec l'élévation de température, qui facilite la mobilité des électrons et des trous, mais aussi des ions et des atomes. La disparition des ions Ag^{2+} est donc manifestement liée à la relaxation des trous. Les nouvelles bandes d'émission résultent probablement de centres émetteurs issus de l'agrégation d'atomes Ag^0 et d'ions Ag^+ . En effet, la bande vers 480 nm a été attribuée par Belharouak *et al.* [Belharouak 1999-2] à des centres moléculaires, dont la durée de vie courte de l'ordre de la nanoseconde serait liée à des transitions permises $5s \leftrightarrow 5p$ [Mesnaoui 1994].

Cette hypothèse est en accord avec la présence de multimères du type Ag_m^{x+} . Ershov *et al.* ont réalisé des calculs portant sur les transitions optiques de clusters d'argent Ag_m^{x+} pour des valeurs de $m \leq 14$ atomes, en solution aqueuse [Ershov 1995]. D'après ces auteurs, de nombreux agrégats possèdent plusieurs bandes d'absorption entre 250 nm et 400 nm, en particulier les clusters de faible nucléarité (m petit), dont nous pouvons citer quelques exemples :

- pour l'ion Ag_2^+ , le calcul indique deux transitions vers 310-320 nm (niveaux s-p) et vers 360-400 nm (niveaux s-s),
- pour l'ion Ag_3^{2+} , le calcul indique deux transitions vers 260-285 nm (niveaux s-p^{*}) et vers 275-320 nm (niveaux s-s),
- pour l'ion Ag_4^{2+} , deux transitions sont indiquées, vers 270-293 nm (niveaux s-p^{*}) et vers 320-390 nm (niveaux s-s),
- enfin l'ion Ag_8^{n+} en symétrie cubique présente une vingtaine de transitions optiques dans ce domaine spectral, en fonction de sa charge.

Bien que l'existence de multimères du type Ag_8^{m+} dans les verres requière une mobilité importante des ions Ag^+ et des atomes Ag^0 , la présence de dimères et de trimères est largement envisageable. La superposition des luminescences dans le visible associées aux transitions optiques de ces espèces est susceptible de donner lieu à des spectres complexes, et peut expliquer la forte augmentation de l'intensité de la bande d'excitation à 325 nm.

III.4. Conclusions du chapitre III

L'objectif de ce chapitre était l'étude de l'influence des conditions d'irradiation sur la nature des espèces photo-induites sous irradiation gamma ou faisceau laser et les implications sur les propriétés optiques. L'effet de la température a également été exploré.

Après irradiation par rayonnement γ , **plusieurs espèces photo-induites** comme les **centres colorés Ag²⁺ et Ag⁰**, en concentration élevée, ont été identifiés par RPE, ainsi que des **agrégats** de nucléarité plus importante, **de la forme Ag_m^{x+}**, à forte dose d'irradiation.

La caractérisation optique des matériaux irradiés, tant par rayonnement γ que par faisceau laser UV, a permis l'attribution de la **bande d'émission vers 630 nm ainsi que la bande d'absorption à 325 nm à l'ion Ag²⁺**.

Les effets de la température sur les propriétés optiques, après irradiation laser, ont été mis en évidence. Ils se traduisent par des fortes modifications des spectres de luminescence, suggérant des changements dans la nature des espèces émettrices. Le **centre Ag²⁺** présente une **faible stabilité thermique**, ce qui conduit à sa disparition, probablement par le biais de la dissociation de la paire entre l'ion Ag⁺ et du trou h⁺. Lorsque la température augmente, deux centres luminescents apparaissent, émettant vers 380 nm et 480 nm. Des bandes d'excitation distinctes ont été mises en évidence. Ces centres sont attribués à des **espèces moléculaires du type Ag_m^{x+}**, en raison de leur durée de vie courte.

Les mesures effectuées permettent de proposer une représentation schématique de la position des bandes d'absorption des différents centres photo-induits (figure III-82). Sur le schéma, les traits épais représentent les bandes attribuées avec certitude, tandis que les traits sous forme de tirets représentent les bandes d'absorption supposées d'après les résultats de la littérature et les observations faites au cours de ce chapitre.

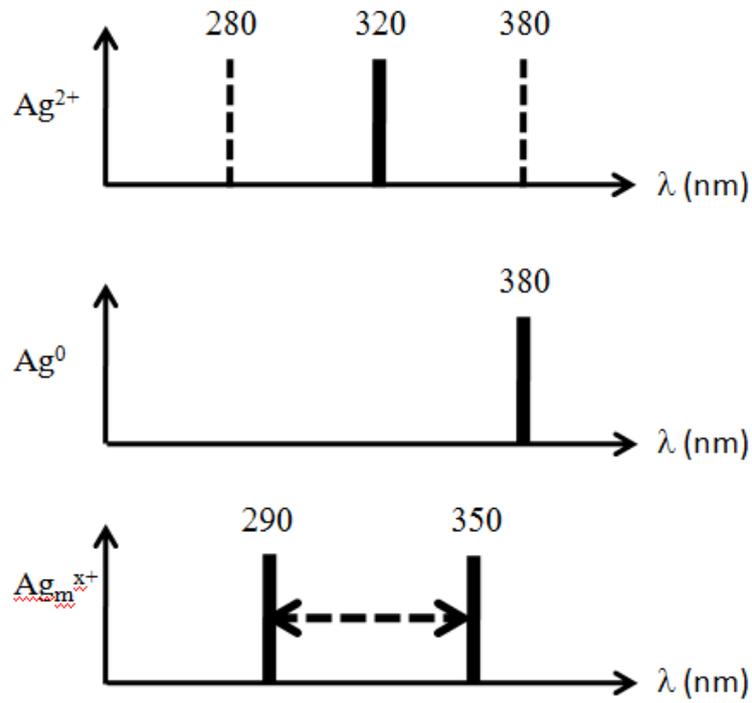


Figure II-82 : Représentation schématique de la position des différents centres absorbants (traits pleins : bandes attribuées avec certitude ; tirets : positions déduites de la littérature et des observations de ce chapitre)

Bibliographie du chapitre III

[Becker 1967] K. Becker, « Radiophotoluminescent dosimetry », *At. Energy Rev.*, **5** (1967), 43-95

[Belharouak 1999-2] I. Belharouak *et al.*, « Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the Ag₂O-ZnO-P₂O₅ system », *J. Non-Cryst. Solids*, **244** (1999), 238-249

[Bishay 1961] A.M. Bishay, « Gamma-Ray Induced Coloring of Some Phosphate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(11) (1961), 545–552

[Chan 2002] J.W. Chan *et al.*, « Fluorescence spectroscopy of color centers generated in phosphate glasses after exposure to femtosecond laser pulses », *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(5) (2002), 1037-1040

[De Cremer 2009] G. De Cremer *et al.*, « Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 3049-3056

[Dmitryuk 1996] A.V. Dmitryuk *et al.*, « The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent glass », *J. Non-Cryst. Solids*, **202** (1996), 173-177

[Ebeling 2000] P. Ebeling, D. Ehrt and M. Friedrich, « Study of radiation-induced defects in fluoride-phosphate glasses by means of optical absorption and EPR spectroscopy », *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.*, **73**(5) (2000), 156-162

[Ebeling 2002] P. Ebeling, D. Ehrt and M. Friedrich, « X-ray induced effects in phosphate glasses », *Opt. Mater.*, **20** (2002), 101-111

[Ehrt 2000] D. Ehrt, P. Ebeling and U. Natura, « UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264** (2000), 240–250

[Ershov 1995] B.G. Ershov, G.V. Ionova and A.A. Kiseleva, « Silver clusters: calculations of optical transitions and the formation and properties of “magic” positively charged clusters », *Russ. J. Phys. Chem.*, **69**(2) (1995), 239-248

[Espiau 2007] R. Espiau de Lamaestre *et al.*, « Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses : Analogy with photography », *Phys. Rev. B.*, **76** (2007), 205431

[Feldmann 1967] T. Feldmann and A. Treinin, « Inorganic radicals trapped in glasses at room temperature. IV. Silver radicals in metaphosphate glass », *J. Chem. Phys.*, **47**(8) (1967), 2754-2758

[Griscom 1983] D.L.Griscom *et al.*, « Fundamental defect centers in glass: Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers », *J. Appl. Phys.*, **54**(7) (1983), 3743 -3762

[Hsu 2010] S.M. Hsu *et al.*, « Effect of silver concentration on the silver activated phosphate glass », *Mat. Chem. Phys.*, **123** (2010), 172-176

[Mesnaoui 1994] M. Mesnaoui *et al.*, « Photoluminescent metaphosphates activated by monovalent silver », *Adv. Mat. Res.*, **1-2** (1994), 83-88

[Michalik 1986] J. Michalik and L. Kevan, « Paramagnetic silver clusters in Ag-NaA zeolithe: electron spin resonance and diffuse reflectance studies », *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(15) (1986), 4247-4253

[Möncke 2004-1] D. Möncke and D. Ehrt, « UV light induced photoreduction in phosphate and fluoride-phosphate glasses doped with Ni^{2+} , Ta^{5+} , Pb^{2+} and Ag^+ compounds », *Glass. Sci. Technol.*, **77**(5) (2004), 239-247

[Möncke 2004-2] D. Möncke and D. Ehrt, « Irradiation induced defects in glasses resulting in the photoionization of polyvalent dopants », *Opt. Mater.*, **25** (2004), 425-437

[Miyamoto 2010] Y. Miyamoto *et al.*, « Emission and excitation mechanism of radiophotoluminescence in Ag^+ -activated phosphate glass », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **619** (2010), 71-74

[Natura 2000] U. Natura, T. Feurer and D. Ehrt, « Kinetics of UV laser defects in high performance glasses », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **166-167** (2000), 470-475

[Natura 2001-1] U. Natura and D. Ehrt, « Modeling of excimer laser radiation induced defect generation in fluoride phosphate glasses », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **174** (2001), 151-158

[Natura 2001-2] U. Natura and D. Ehrt, « Generation and healing behavior of radiation-induced optical absorption in fluoride phosphate glasses: the dependence on UV radiation sources and temperature », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **174** (2001), 143-150

[Przibram 1925] K. Przibram, *Wien. Ber. Ila*, 134 (1925) 233

[Schulman 1951] J.H. Schulman *et al.*, « Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence », *J. Appl. Phys.*, **22**(12) (1951), 1479-1487

[Schneckenburger 1981] H. Schneckenburger, D. F. Regulla, and E. Unsöld, « Time-resolved investigations of radiophotoluminescence in metaphosphate glass dosimeters », *Appl. Phys. A*, **26** (1981), 23-26

[Shimotsuma 2005] Y. Shimotsuma *et al.*, « Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser », *J. Non-Cryst. Solids.*, **352** (2005), 646-656

[Syutkin 1992-1] V.M. Syutkin, A.B. Astashkin and A.V. Dmitryuk, « Paramagnetic electron silver centers in phosphate glasses », *Fiz. Khim. Stekla*, **18**(1) (1992), 139-148

[Syutkin 1992-2] V.M. Syutkin, A.V. Dmitryuk and V.A. Tolkachev, « Kinetics of formation of di- and trinuclear silver complexes in radiophotoluminescent glasses », *Fiz. Khim. Stekla*, **18**(3) (1992), 66-76

[Watanabe 2001] Y. Watanabe *et al.*, « Photosensitivity in phosphate glasses doped with Ag^+ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses », *Appl. Phys. Lett.*, **78**(15) (2001), 2125-2127

[Wertz 1972] J. E. Wertz and J. R. Bolton, « Electron spin resonance: elementary theory and practical applications », New York: McGraw-Hill (1972)

[Yokota 1966] R. Yokota and H. Imagawa, « Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass », *J. Phys. Soc. Jap.*, **23**(5) (1966), 1038-1048

Chapitre IV

Structuration par laser infrarouge

femtoseconde –

Application au stockage de données

IV. Introduction

La microstructuration par laser femtoseconde possède de nombreux avantages. En particulier, elle offre l'opportunité de réaliser des structures en trois dimensions avec une précision élevée, de l'ordre du micron. Ce réel avantage permet d'éviter l'élaboration de systèmes multi-couches, couramment choisis dans l'industrie microélectronique. La principale restriction sur les matériaux est la transparence au rayonnement laser et sa tenue au flux. Enfin, les dispositifs lasers expérimentaux offrent une simplicité relative et les sources lasers deviennent commercialement accessibles.

Cette partie décrit les variables expérimentales explorées pour l'inscription au sein d'un verre phosphate de zinc et de gallium contenant des ions argent, ainsi que leur influence sur les paramètres des structures photo-induites. Une application de la microstructuration par laser femtoseconde au stockage de données est également présentée.

IV.1. Influence des paramètres expérimentaux

[Bellec 2009-1, Bourhis 2010]

L'inscription laser a été réalisée au sein de l'équipe « Short Lasers : Applications and Materials » (SLAM) du Laboratoire Ondes et Matériaux en Aquitaine (LOMA)¹² à Bordeaux, dirigée par le Pr. Lionel Canioni.

Le laser utilisé est un oscillateur Yb^{3+} : KGW pompé par une diode et équipé d'un modulateur acousto-optique, permettant l'émission d'impulsions d'énergie comprise entre 0 et 200 nJ d'une durée de 470 fs à 1030 nm, à un taux de répétition maximal de 10 MHz. Le faisceau est focalisé au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $\text{NA} = 0,52$ (voir annexe A.8.2.). Les variables de l'expérience sont l'irradiance et le nombre d'impulsions. Le verre utilisé est le verre PZA4G1 de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO-}4\text{Ag}_2\text{O-}1\text{Ga}_2\text{O}_3$ (%mol). Avant irradiation, le verre est poli jusqu'à l'obtention d'un polissage de qualité optique ($\lambda/10$). Le faisceau est focalisé 200 μm sous la surface du verre, pour éviter les phénomènes de claquage optique à l'interface air-verre.

¹² Anciennement Equipe « Matériaux en Régime Femtoseconde » du Centre de Physique Moléculaire et Optique Hertzienne (CPMOH)

IV.1.1. Approche systématique

Pour évaluer l'effet des variables sur les propriétés optiques du verre, en particulier pour déterminer les différents seuils qui définissent l'endommagement et le changement d'indice, une procédure a été mise en place sous la forme d'une matrice d'interaction, comme décrit sur la figure IV-83.

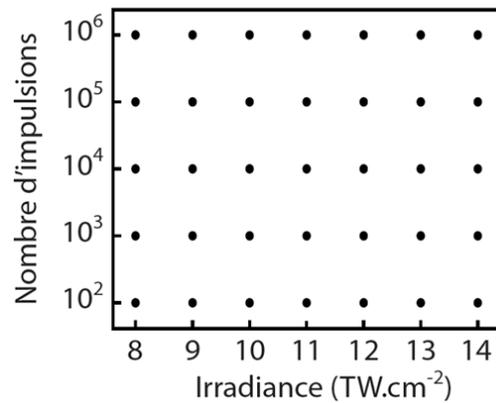


Figure IV-83 : Description de l'approche systématique sous la forme d'une matrice de points (I ; N)

Cette matrice permet de faire varier pour les points successifs selon l'axe des abscisses, l'irradiance I par pas de 1 TW.cm⁻², et selon l'axe des ordonnées, le nombre d'impulsions N par pas d'un ordre de grandeur.

Après irradiation, l'échantillon est visualisé sous microscope en lumière blanche (figure IV-84 à gauche).

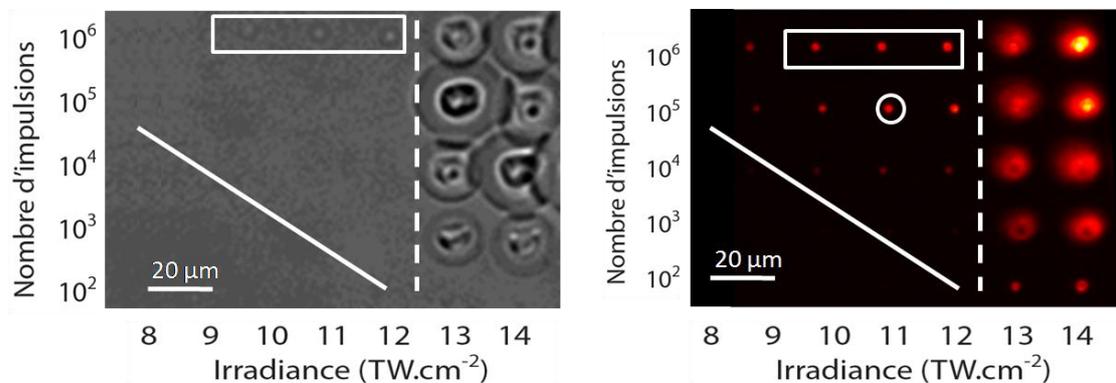


Figure IV-84 : Images du plan focal après irradiation : microscopie en lumière blanche (à gauche) et microscopie confocale de fluorescence en couleurs pour $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ (à droite) (la couleur ne rend compte que de l'intensité de fluorescence)

Trois domaines sont distingués :

- le premier, pour des irradiances strictement supérieures à 12 TW.cm^{-2} , à droite de la ligne pointillée. Dans cette zone, le verre présente un endommagement important, sous la forme de fractures irrégulières. Cette zone est uniquement dépendante de l'irradiance. Le seuil d'endommagement est atteint quel que soit le nombre d'impulsions [Canioni 2008],

- le second, dans la zone encadrée pour plusieurs valeurs d'irradiance et pour un nombre d'impulsions de 10^6 . Entre 9 TW.cm^{-2} et 12 TW.cm^{-2} , les structures photo-induites sont visibles sous microscope optique. Elles possèdent un profil circulaire régulier et présentent une variation de l'indice de réfraction supérieure à 10^{-4} . L'obtention de variation d'indice est donc délimitée par un seuil en nombre d'impulsions, ce qui traduit un seuil en température compte-tenu du taux de répétition du laser (10 MHz),

- pour les autres points de la matrice, aucune modification détectable sous microscope optique en lumière blanche n'est observée.

Sous excitation à 405 nm, en microscopie confocale de fluorescence (cf. Annexe A.9.), une émission lumineuse dans le visible au-delà de 405 nm est observée, dépendante des paramètres d'irradiation (figure IV-84 à droite) :

- pour des irradiances supérieures à 12 TW.cm^{-2} , la fluorescence est intense mais extrêmement diffuse,

- dans la zone encadrée, dans laquelle les structures photo-induites présentent une variation d'indice de réfraction visible, une fluorescence est également présente de manière ponctuelle,

- dans la région pour laquelle aucune variation d'indice n'était observée, il apparaît que certains points de la matrice sont également émetteurs, avec des intensités de fluorescence plus faible,

- en dessous du trait plein, plus aucune fluorescence n'est observée. Ce trait oblique indique que le seuil pour l'inscription de la luminescence dépend de l'irradiance et du nombre d'impulsions.

L'agrandissement d'une des structures, matérialisée sur la figure IV-84 à droite dans le cercle blanc, montre la répartition spatiale de la fluorescence, sous la forme d'un anneau d'environ $1,6 \mu\text{m}$ de diamètre (figure IV-85 à gauche).

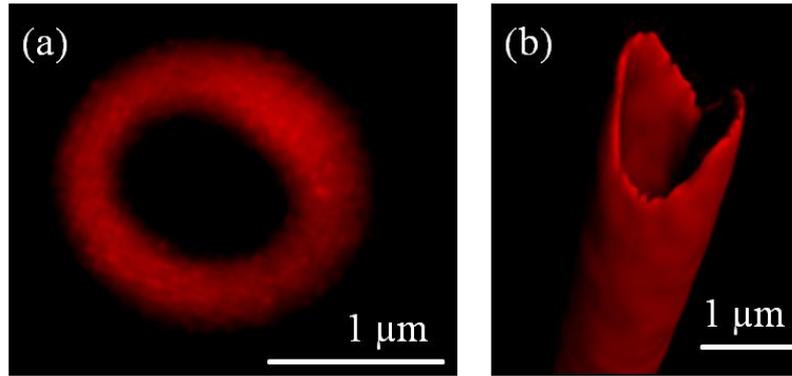


Figure IV-85 : Image en fluorescence confocale ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$) des structures photo-induites par laser femtoseconde (a) coupe dans le plan et (b) reconstruction de plusieurs plans

La reconstruction à partir de plusieurs plans montre que les structures ont une organisation tubulaire et que seule la paroi du tube est responsable de l'émission de fluorescence. La longueur de l'objet est directement déterminée par le paramètre confocal b et largeur du col w_0 du faisceau de profil supposé gaussien (figure IV-86).

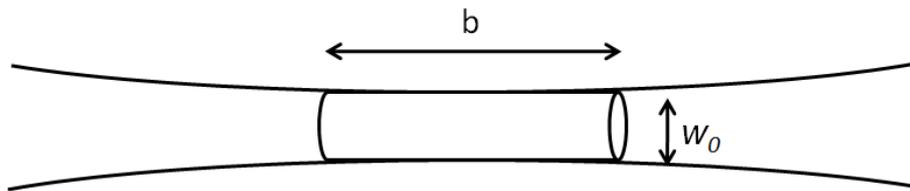


Figure IV-86 : Grandeurs caractéristiques d'un faisceau gaussien focalisé

Nous rappelons que le paramètre confocal b [Boyd 2008] défini tel que :

$$b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda_0} \quad (\text{IV-1})$$

où λ_0 désigne la longueur d'onde du faisceau

Dans notre cas ($w_0 = 1026 \text{ nm}$ et $\lambda_0 = 1030 \text{ nm}$), le calcul du paramètre confocal donne $b = 6,45 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à la longueur minimale du tube photo-induit.

L'épaisseur de la paroi fluorescence est limitée par la limite de diffraction de la lumière. En microscopie de fluorescence confocale, la limite de résolution R_C est donnée par la relation [Wilson 1984] :

$$R_C = \frac{0,87\lambda}{2NA} \quad (\text{IV-2})$$

Avec l'appareillage de microscopie confocale de fluorescence utilisé ($\lambda = 405$ nm et $NA = 0,63$). R_C vaut alors environ 280 nm. L'analyse fine de la fluorescence de la paroi est donc limitée par la limite de diffraction optique. L'épaisseur de l'anneau mesurée correspond à cette limite expérimentale.

Plusieurs types de modifications, contrôlées par les paramètres étudiés, sont ainsi provoqués par l'irradiation laser. Pour la conception de dispositifs optiques en trois dimensions, il apparaît essentiel de posséder une très bonne maîtrise des propriétés optiques induites afin de permettre la structuration laser dans les mêmes conditions en tout point du volume. Un endommagement du matériau aux irradiances élevées doit être évité, de même que la présence de variations d'indice importantes, qui modifieraient les conditions de propagation du faisceau laser au sein du matériau, aboutissant, par exemple, au comportement d'une micro-lentille.

IV.1.2. Absorption non-linéaire et expérience pompe-sonde

IV.1.2.a. Théorie

A 1030 nm, le verre est transparent au rayonnement. La formation de structures fluorescentes ne peut donc pas s'expliquer par une absorption linéaire de l'énergie du faisceau en fonction de l'intensité du faisceau. Pour des lasers de fortes intensités, les processus multi-photons sont prépondérants.

D'après l'équation I-13 (paragraphe I.2.6.), en considérant qu'un seul processus d'absorption multi-photon domine à une longueur d'onde donnée, l'absorption à k photons $\alpha^{(k)}$ est directement proportionnelle à I^k , où I est l'intensité du faisceau laser qui traverse le

matériau (équation IV-3). La mesure de l'absorption du faisceau en fonction de l'intensité du faisceau (ou de son irradiance) permet, à partir de l'établissement d'une loi de puissance, de déterminer l'ordre k de l'absorption multi-photonique.

Le processus de photo-ionisation induit la présence d'un gaz d'électrons « libres » dans le matériau. En prenant comme hypothèse un modèle de Drude [Drude 1900] pour l'ionisation du matériau, la densité d'électrons éjectés de la bande de valence vers la bande de conduction N_e s'écrit :

$$N_e = \frac{cn_0\varepsilon_0 m_e}{e^2\tau_c L} \left(1 + \frac{4\pi^2 c^2 \tau_c^2}{\lambda^2} \right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV-3})$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire du verre à $\lambda = 1030$ nm ($n_0 = 1,58$), ε_0 est la permittivité diélectrique dans le vide, m_e la masse de l'électron, τ_c le temps de collision électronique considéré comme égal à 0,4 fs [Temnov 2006], L la longueur d'interaction du faisceau (supposée du même ordre de grandeur que le paramètre confocal b) soit ici $L \approx 6,5$ μm et T est le coefficient de transmission du faisceau laser incident.

La mesure de la transmission permet donc *a priori* de calculer la densité électronique induite lors de l'irradiation laser. La densité électronique N_e est proportionnelle au taux d'ionisation à k photons W_k pendant la période optique Δt [Boyd 2008] :

$$N_e = W_k \cdot \Delta t \quad (\text{IV-4})$$

où $\Delta t = 2\pi/\omega$

W_N est relié au coefficient d'absorption à k photons $\alpha^{(k)}$ par la relation :

$$W_N = \frac{\alpha^{(k)} I^k}{k\hbar\omega} \quad (\text{IV-5})$$

Ce qui conduit à l'expression (IV.6) :

$$N_e = \frac{\alpha^{(k)} I^k}{k\hbar\omega} \cdot \Delta t = f(I^k) \quad (\text{IV.6})$$

Le tracé de la densité électronique calculée par l'équation IV-4, en fonction de l'irradiance I , suit donc une loi de puissance.

IV.1.2.b. Expérience pompe sonde

L'ordre de l'ionisation multi-photon et la densité électronique ont été mesurées au LOMA de Bordeaux grâce à une expérience pompe-sonde. La partie physique de l'expérience est décrite plus amplement dans la thèse de Matthieu Bellec soutenue en 2009 à l'Université de Bordeaux [*Bellec 2009-2*].

Le schéma de principe de l'expérience est présenté en figure IV-87. Une impulsion pompe et une impulsion sonde issues de la même source sont obtenues par l'utilisation d'un cube séparateur polarisant. La fréquence de l'onde sonde est doublée en passant par un cristal non-linéaire de BBO placé sur le trajet du bras sonde. Les deux faisceaux sont recombinaés par l'utilisation d'un second cube séparateur polarisant. Une ligne à retard est placée sur le trajet du faisceau sonde. Les deux impulsions sont focalisées puis recollimatées par l'intermédiaire d'objectifs de microscope en réflexion ($NA = 0,52$). Cette technique permet de sélectionner spectralement le faisceau sonde en sortie *via* un prisme lors de son analyse et de contrôler la superposition des deux impulsions. Le signal du faisceau sonde est analysé par une photodiode et une détection synchrone. Expérimentalement, la mesure donne la valeur de la transmission $T = I_s(0)/I_s(L)$ avec $I_s(0)$ l'intensité du faisceau sonde avant le gaz d'électrons et $I_s(L)$ après la traversée du gaz d'électrons.

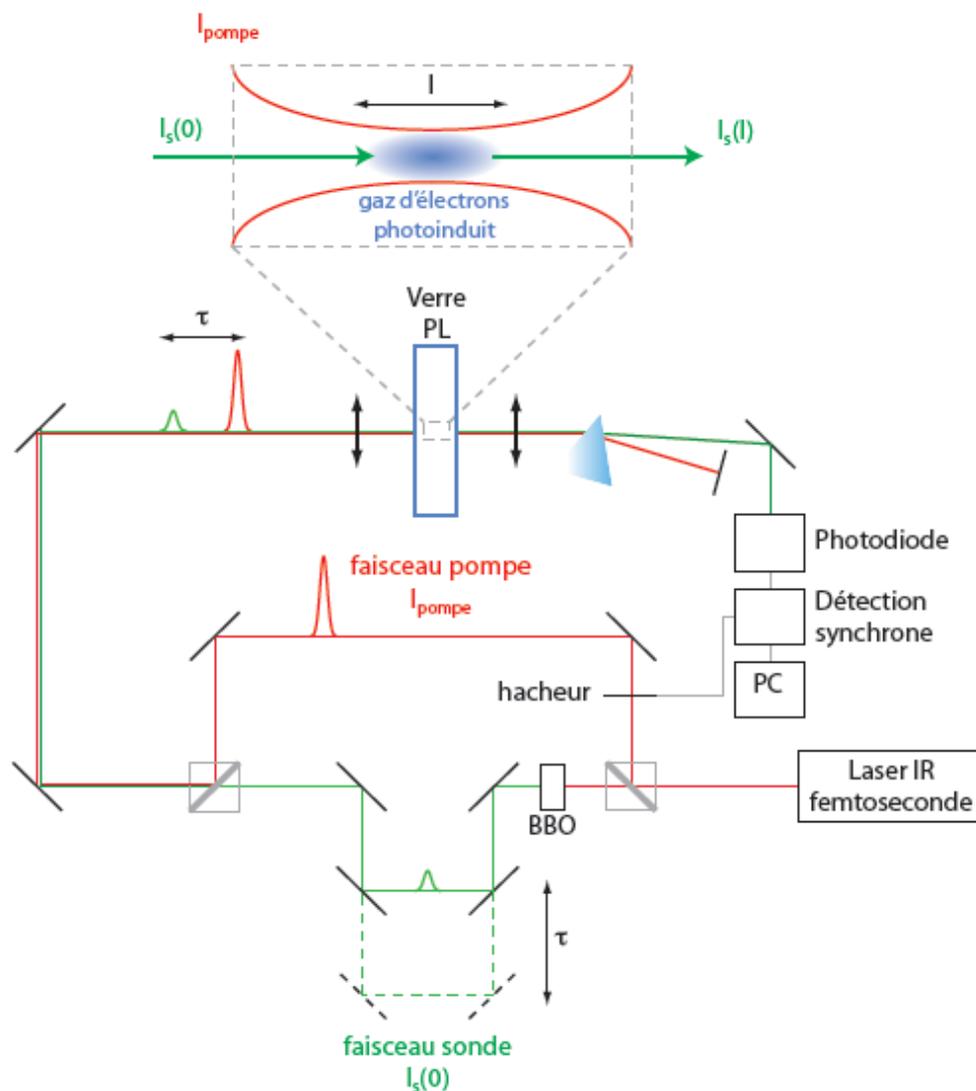


Figure IV-87 : Schéma de principe d'une expérience d'absorption pompe-sonde

IV.1.2.c. Résultats

Dans notre cas, la majorité des impulsions pompe est transmise à plus de 99% pour une irradiance donnée. Même après un nombre d'impulsions important, aucun effet d'accumulation ou d'atténuation des impulsions pompe sur le signal transmis n'est remarqué. Les variations d'absorption attendues sont extrêmement faibles, en raison de la taille de la zone de focalisation qui est très restreinte (tube de 1 μm de diamètre et 10 μm de long). La figure IV-88 représente l'absorption du faisceau sonde en fonction de l'irradiance pour 5×10^6 impulsions.

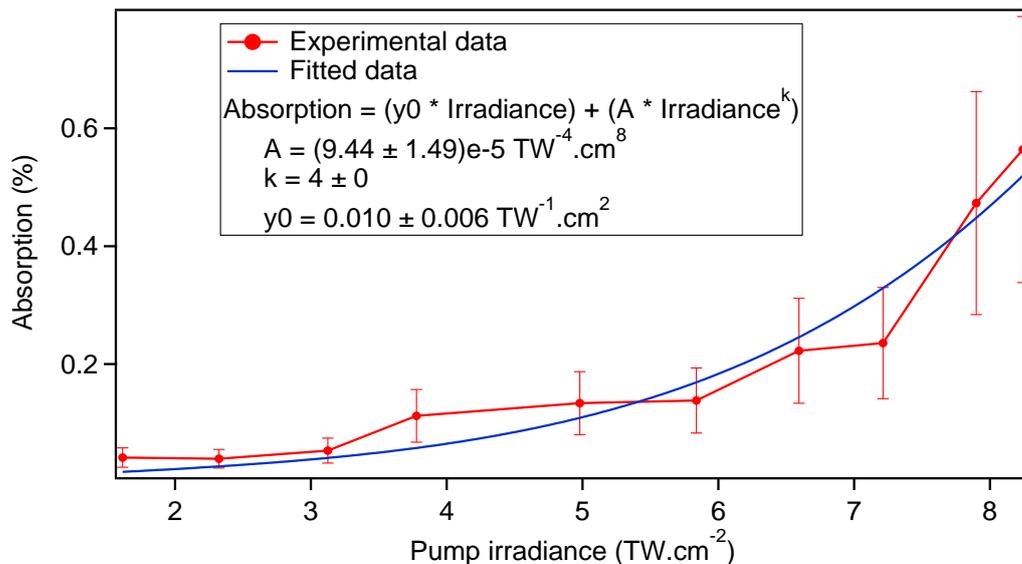
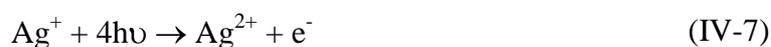


Figure IV-88 : Evolution de l'absorption du faisceau sonde par le verre, en fonction de l'irradiance du faisceau pompe, pour 5×10^6 impulsions

Comme attendu, l'absorption est inférieure à 1 % dans les conditions de mesure. La simulation par une fonction en puissance 4 de l'irradiance est en accord avec les points expérimentaux. L'ionisation induite dans nos conditions expérimentales est donc une ionisation à quatre photons. Cette conclusion est en accord avec les propriétés intrinsèques du matériau. Le seuil d'absorption du verre est situé autour de 270 nm (soit 4,58 eV) et la longueur d'onde du laser est de 1030 nm (soit 1,21 eV). Une absorption à quatre photons correspond à une absorption à $4 \times 1,21 = 4,84$ eV, soit environ 260 nm. Cette bande est associée à la transition $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ des ions Ag^+ isolés. La première étape du processus de structuration pourrait donc correspondre à l'ionisation directe des ions argent :



Le calcul de la densité électronique donne des valeurs comprises entre $0,6$ et $3,0 \times 10^{17}$ électrons. cm^{-3} . Le tracé de $N_e = f(I)$ est représenté en figure IV-89.

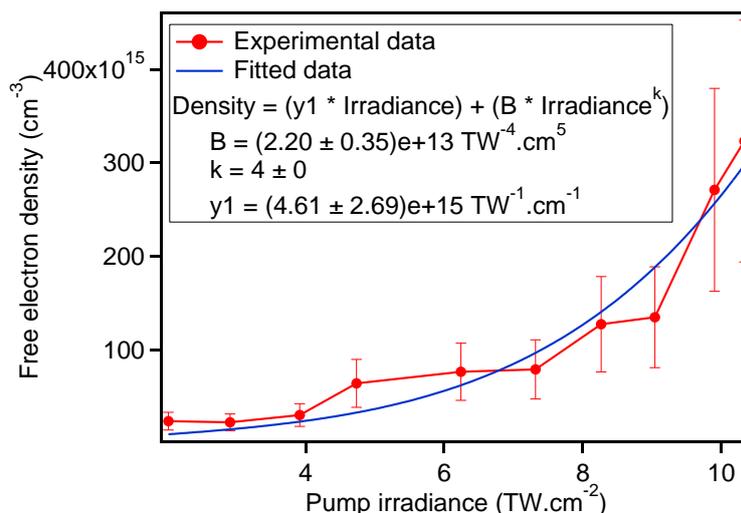


Figure IV-89 : Densité électronique photo-induite en fonction de l'irradiance du faisceau pompe, pour 5×10^6 impulsions

La simulation des points expérimentaux par une fonction de l'irradiance à la puissance k confirme les valeurs obtenues par le calcul à partir des mesures de transmission. Les densités électroniques mesurées sont de l'ordre de 10^{17} électrons.cm⁻³, dans l'hypothèse où l'absorption est quasi-instantanée (ce qui est le cas ici). La dynamique de l'absorption a été mesurée. L'absorption est maximale à zéro délai (simultanément à l'impulsion), puis décroît rapidement pour devenir nulle après 1,8 ps. L'absorption peut ainsi être considérée comme quasiment instantanée, en regard de la durée entre deux impulsions laser qui est de 10 ns.

La concentration en ions argent du verre est de l'ordre de 10^{21} ions.cm⁻³. Compte-tenu du mécanisme initial proposé, après 5×10^6 impulsions à 10 MHz, un ion Ag⁺ sur mille environ est concerné par le processus de photo-ionisation. En supposant que les électrons se combinent à un taux de 100% avec les ions Ag⁺ présents, la concentration en atomes Ag⁰ formés est de l'ordre de 10^{17} cm⁻³.

IV.1.3. Evolution des paramètres des structures photo-induites

IV.1.3.a. Evolution de la fluorescence

Sous excitation à 405 nm, les spectres d'émission présentent la forme d'une bande large dans le visible. Nous décrirons plus en détail les caractéristiques spectrales de ces

bandes par la suite. En première approche, l'intensité lumineuse émise par les structures a été mesurée sous excitation à 405 nm et intégrée sur le domaine spectral entre 450 et 750 nm, en faisant varier l'irradiance et le nombre d'impulsions. Ce mode opératoire a été répété pour plusieurs taux de répétition allant de 10 MHz à 10 kHz. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-90 en échelle de couleurs : le blanc correspond à l'intensité lumineuse la plus faible, le noir à l'intensité la plus élevée et les intensités intermédiaires sont en dégradés de rouge. L'intensité maximale est mesurée pour le point de mesure correspondant à 10^7 impulsions, pour une irradiance de $11 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et pour un taux de répétition de 10 MHz. Elle est représentée par un carré plein noir sur la figure IV-90a.

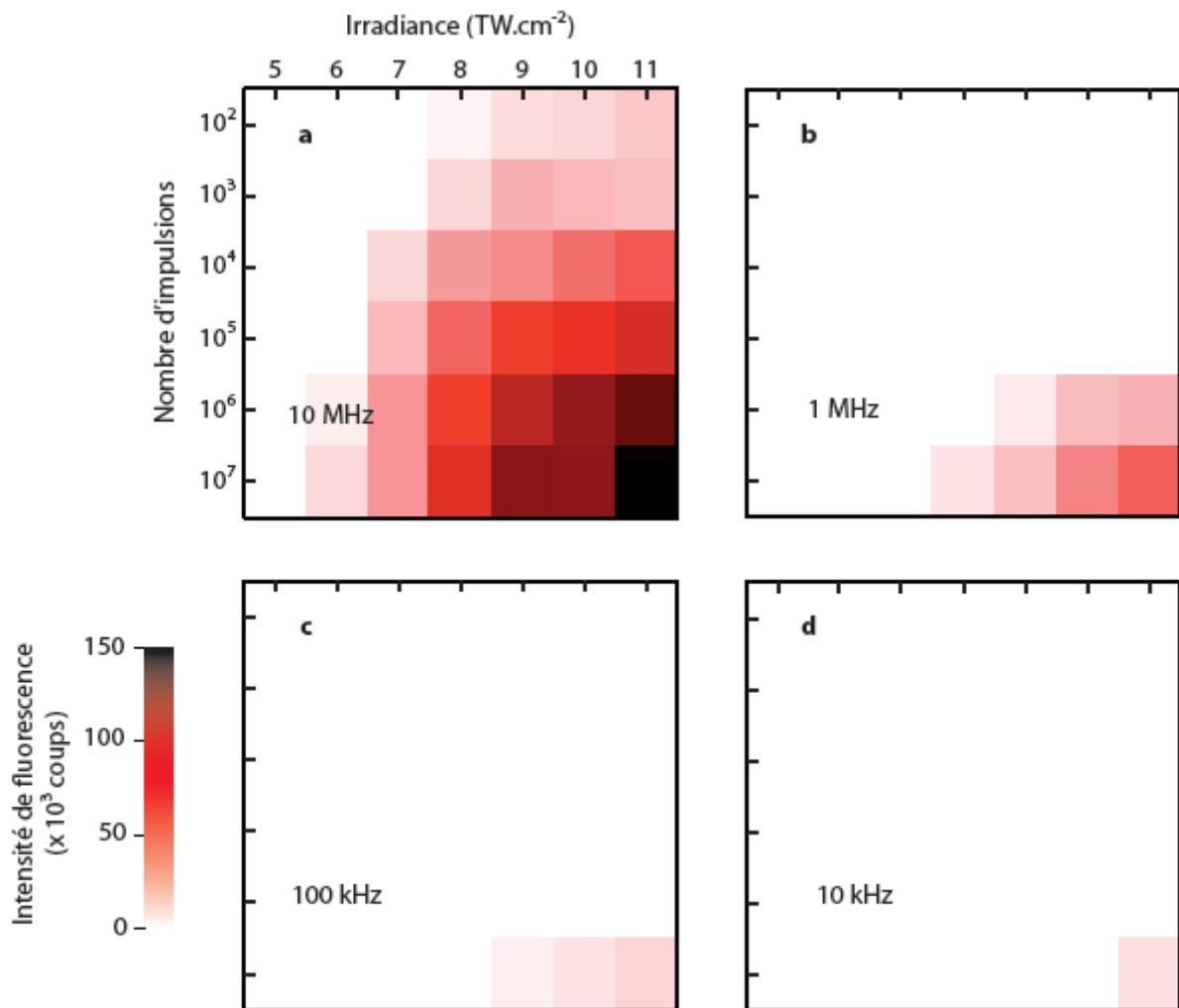


Figure IV-90 : Intensité de fluorescence en fonction de l'irradiance et du nombre d'impulsions pour différents taux de répétition : a. 10 MHz, b. 1 MHz, c. 100 kHz, et d. 10 kHz

Deux conclusions sont déductibles de ces représentations. La première conclusion est qu'il est nécessaire d'avoir une irradiance et un nombre d'impulsion élevés pour obtenir une fluorescence importante. L'intensité de la fluorescence émise a une dépendance linéaire avec l'irradiance et logarithmique avec le nombre d'impulsions [Bellec 2010]. La seconde conclusion est qu'il est nécessaire d'avoir un taux de répétition élevé. Sur les graphes à 10 kHz et 100 kHz, seuls quelques points pour 10^7 impulsions montrent une augmentation notable de la fluorescence. Le nombre de points émetteurs augmente et devient très important lorsque le taux de répétition passe de 1 MHz à 10 MHz. Le régime femtoseconde à faible cadence limite les phénomènes thermiques lors de l'interaction laser-verre. Un taux de répétition suffisamment élevé conduit à des effets d'accumulation thermique. Dans le cas du fort taux de répétition (10 MHz), une augmentation locale de la température est induite, qui permet l'activation à la fois de la diffusion des espèces et l'accroissement de la réactivité chimique. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous détaillerons les propriétés optiques des structures photo-induites. La plus grande variété dans les intensités de fluorescence est obtenue pour un taux de répétition de 10 MHz (soit 100 ns entre deux impulsions successives), ce qui permet une flexibilité des propriétés en fonction des différents paramètres. Par la suite, les résultats présentés ont été obtenus à cette cadence du laser.

IV.1.3.b. Diamètre des structures et notion de seuil de création

Pour une irradiance donnée, le diamètre de l'anneau et la distribution de la fluorescence au sein de l'anneau est dépendante du nombre d'impulsions. A la figure IV-91a est présenté le cas de deux structures obtenues après 10^3 impulsions et 10^6 impulsions. Pour le nombre d'impulsions le plus faible, une zone de fluorescence correspondant à la distribution spatiale en intensité du faisceau gaussien est obtenue, tandis que pour le nombre d'impulsion élevé, la fluorescence est répartie sous forme annulaire. La figure IV-91b représente l'évolution du diamètre Δx de l'anneau en fonction du nombre d'impulsions pour une irradiance de $7,4 \text{ TW.cm}^{-2}$. Jusqu'à 10^3 impulsions, l'anneau est difficilement discernable ; il s'agit plutôt d'une tache de fluorescence homogène. A partir de 10^4 impulsions, la forme annulaire se dessine clairement, avec une disparition de la luminescence au centre de la structure. Cette tendance traduit un effet de seuil, qui marque la limite basse à partir de

laquelle les espèces photo-induites sont stables sous illumination UV (source UV de lecture de longueurs d'onde d'excitation $\lambda=375$ nm ou 405 nm en mode continu).

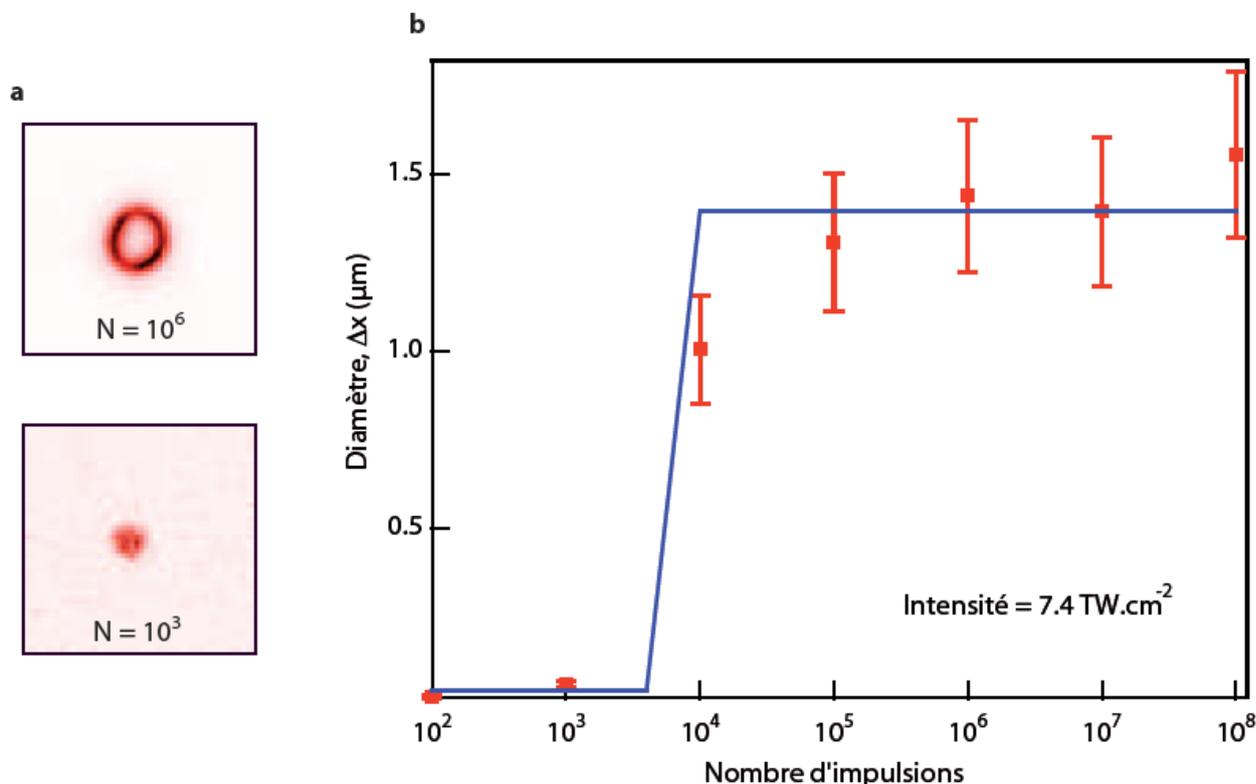


Figure IV-91 : (a) Images en microscopie confocale de fluorescence de deux structures photo-induites : en haut, pour 10^6 impulsions et en bas, pour 10^3 impulsions ; (b) Evolution du diamètre Δx de l'anneau en fonction du nombre d'impulsions (irradiance de $7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Les différences de structures luminescentes peuvent s'expliquer par le fait que dès les mille premières impulsions, les espèces photo-induites sont majoritairement des paires électron-trou (Ag^0 et Ag^{2+}). Après un nombre d'impulsions plus important, les effets d'accumulation thermique provoquent l'élévation locale de la température. Il a été montré théoriquement qu'après 10^4 impulsions, à 10 MHz, pour une irradiance de $7,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la température dépassait 400°C [Bellec 2009-1]. La diffusion des espèces est alors accrue. Les espèces non thermiquement stables comme les centres Ag^0 et Ag^{2+} relaxent ou réagissent pour former des agrégats d'argent de la forme Ag_m^{x+} .

L'hypothèse de formation des structures photo-induites est la suivante : dès les premières impulsions, les processus d'absorption multi-photonique arrachent les électrons aux ions argent, ce qui conduit à la formation d'espèces Ag^{2+} . Les électrons se combinent aux ions

Ag^+ environnants ce qui aboutit à l'obtention des atomes neutres Ag^0 . Les agrégats moléculaires du type Ag_m^{x+} sont formés par diffusion et agrégation des espèces mobiles, constituant le bord interne de l'anneau. L'absence de luminescence au centre de l'anneau peut être expliquée par des phénomènes de photo-dissociation des espèces formées.

IV.2. Mesures chimiques

La présence de propriétés optiques nouvelles, après irradiation par laser femtoseconde, traduit la modification physico-chimique locale du matériau. Deux problèmes majeurs sont rencontrés. D'abord, les structures photo-induites sont inscrites au cœur du verre, 200 μm sous la surface. Ensuite, elles ne présentent pas de variation d'indice observable sous microscope en champ clair et les mesures en microscopie électronique à balayage ne permettent pas de distinguer les structures de la surface du verre. Une méthodologie a été mise au point, qui permet d'amener les structures à la surface et de réaliser un contraste optique suffisant, pour autoriser à la fois la visualisation de la structure et son analyse chimique.

IV.2.1. Morphologie des structures

IV.2.1.a. Polissage

La première étape consiste à ramener les structures à la surface. Nous rappelons que les structures sont des micro-cylindres de diamètre égal à 1 μm et de longueur 10 μm . Les polisseuses permettant d'obtenir des surfaces de qualité optique utilisent généralement des poudres, dont la granulométrie varie entre 30 μm et 3 μm . La précision d'un polissage mécanique avec ces instruments ne permet pas de ramener précisément à la surface du verre un plan focal irradié d'une taille de quelques micromètres, sauf au moyen de manipulations longues et laborieuses.

Pour pallier cet inconvénient, les structures ont été réalisées sur des épaisseurs importantes par déplacements micrométriques dans l'axe z grâce aux platines de translation. Le déplacement est effectué sur plusieurs centaines de microns. Les matrices dans le plan (xy) sont ainsi constituées de tubes de plusieurs centaines de micromètres de longueur. Le polissage mécanique permet alors de ramener à la surface du verre la matrice de points.

IV.2.1.b. Attaque acide et microscopie électronique à balayage (MEB)

L'absence de contraste optique rend impossible la visualisation des structures en microscopie électronique à balayage (MEB). Pour créer ce contraste, nous nous sommes basés sur l'hypothèse suivante : puisque les propriétés optiques sont différentes (fluorescence), ces modifications impliquent une différence de réactivité chimique de la de surface dans les zones irradiées et non irradiées.

Plusieurs attaques de la surface du verre irradié ont été réalisées, en plongeant le verre pendant 20 s dans une solution diluée d'acide nitrique dont le pH est ajusté à 3,95 unités pH. L'ajustement du pH et l'optimisation du temps de plongée permettent de contrôler la cinétique d'hydrolyse de la surface du verre. La plongée de l'échantillon dans une solution au pH trop acide donne lieu à une attaque trop importante du verre. A l'inverse, un temps de plongée trop court ne révèle que partiellement les structures. La figure IV-92 montre l'image MEB de la surface d'un verre irradié, après attaque chimique dans les conditions optimisées. Quatre structures sont révélées. Plusieurs zones apparaissent : un anneau blanc à l'extérieur, un anneau noir à l'intérieur et un picot blanc au centre.

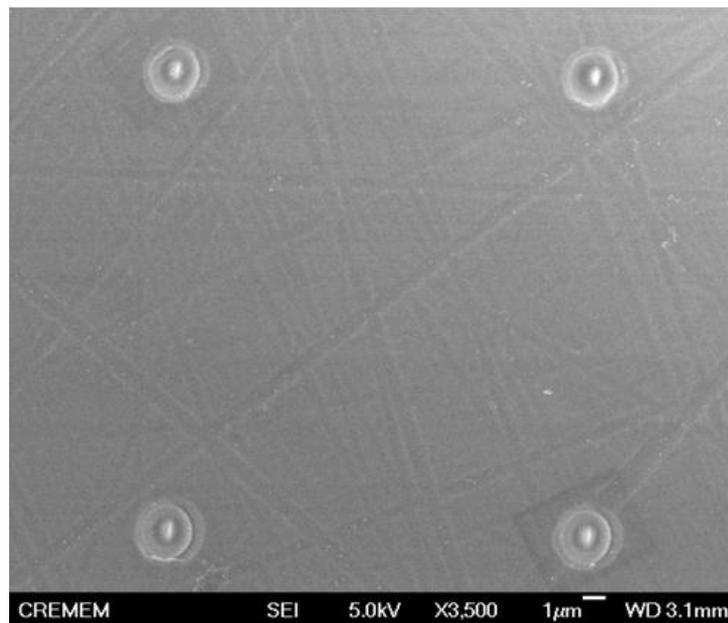


Figure IV-92 : Images en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires SEI) de structures photo-induites par laser IR femtoseconde

A un grossissement supérieur, les observations précédentes (figure IV-93a) sont confirmées. L'anneau externe blanc mesure 2,3 μm de diamètre. Un agrandissement de la région proche de l'anneau externe est présenté sur la figure IV-93b.

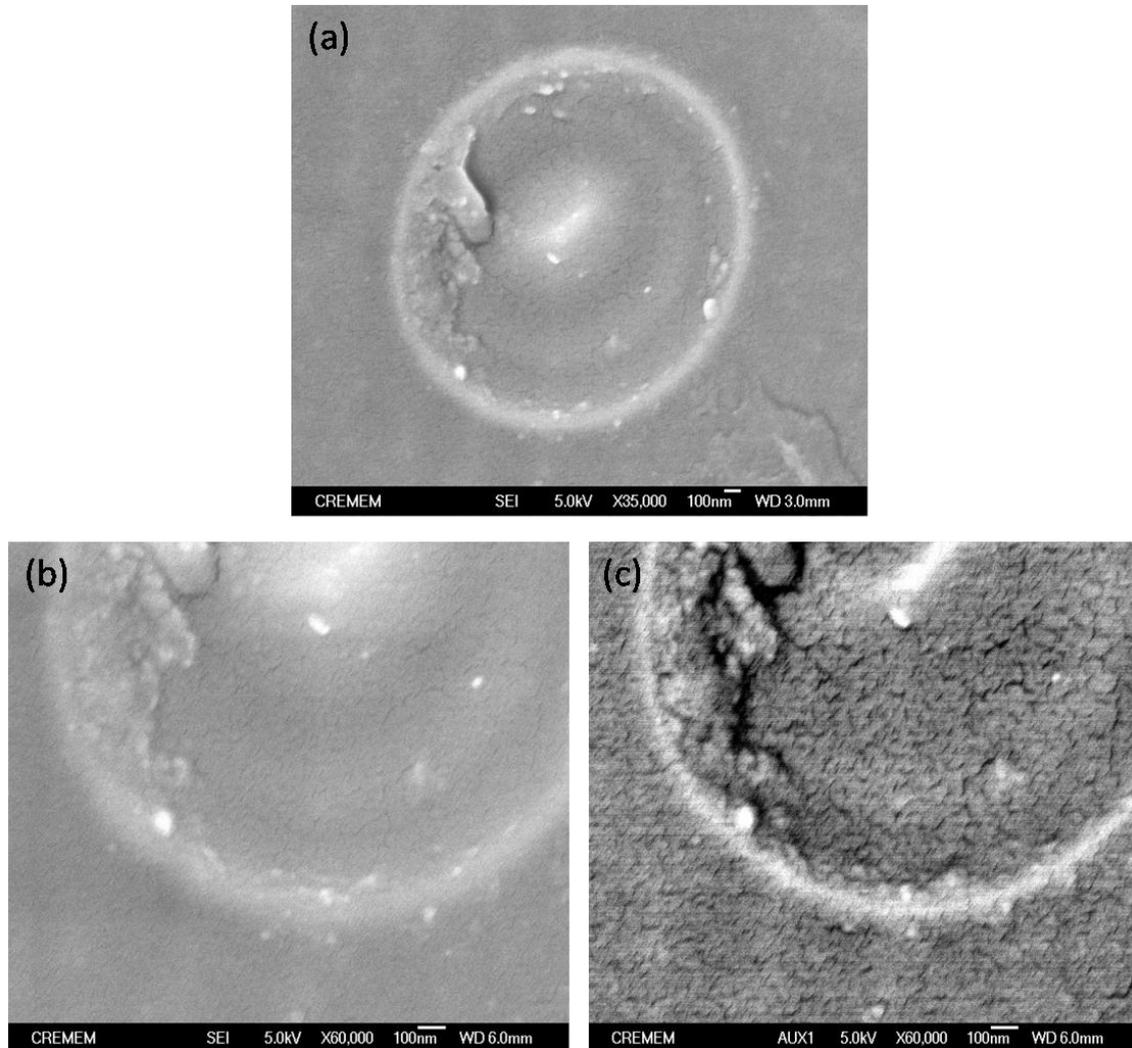


Figure IV-93 : Agrandissements des images en microscopie électronique à balayage d'une structure : (a) et (b) en mode électrons secondaires (SEI) et (c) en électrons rétrodiffusés (BSE)

Le contraste blanc est toujours présent dans la zone externe, ainsi qu'au centre de la structure. Le mode d'observation « électrons secondaires » (SEI) ne permet pas de dire si le contraste observé est lié à une modification de la composition chimique ou purement à un effet de topologie. Le mode « électrons rétrodiffusés » (BSE), quant à lui, le permet, puisque l'éjection en rétrodiffusion des électrons est liée à la masse atomique des éléments composant

l'échantillon. La photographie en mode BSE de la région correspondant à la figure IV-93b en SEI est montrée sur la figure IV-93c. Le cliché apparaît en différents tons de gris, ce qui traduit une homogénéité de la composition en surface du verre. Deux régions apparaissent nettement en blanc le centre de la structure ainsi que son pourtour. Le contraste observé est susceptible de correspondre à des zones dans lesquelles se trouvent des éléments présentant une forte densité électronique, comme c'est le cas pour l'argent, par exemple.

L'épaisseur de l'anneau externe est estimée à 80 nm par cette mesure.

En mode BSE des craquelures sont visibles entre l'anneau externe et le picot central. Un agrandissement de la zone intermédiaire (notée zone B) entre le centre de la structure et l'anneau externe est présenté en figure IV-94.

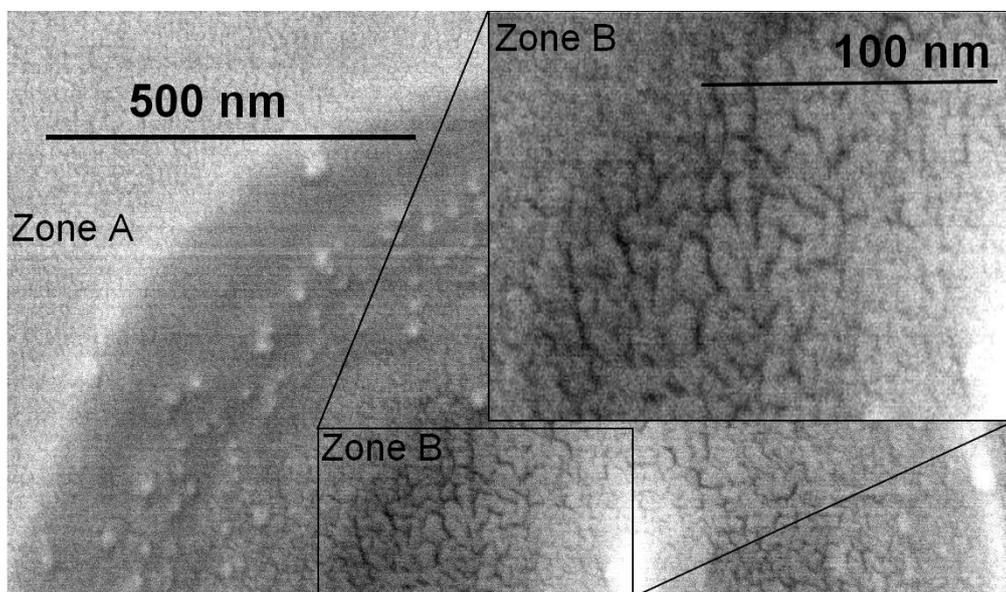


Figure IV-94 : Zone de porosité (zone B) dans la région comprise entre l'anneau externe et le picot central. La zone A correspond à la zone extérieure non irradiée

Les craquelures sont nettement visibles. Il peut s'agir de zones poreuses dans lesquelles la structure du verre a été fortement modifiée après l'interaction laser. Il convient de rester prudent, car cette observation peut provenir de la couche métallique déposée pour éviter l'accumulation des électrons à la surface du matériau. Les densités électroniques locales élevées, les paires électron-trou photo-induites ainsi que la migration d'espèces, comme les ions argent Ag_m^{x+} , lors de l'irradiation, sont également susceptibles d'avoir modifié la structure vitreuse. Plusieurs études ont montré que l'interaction de lasers avec des semi-conducteurs pour des fluences élevées peut conduire à des densités électroniques très

importantes conduisant à des modifications à l'échelle du réseau cristallin [Siders 1999, Rousse 2001]. Dans notre cas, les mesures de diffusion Raman en configuration confocale, à une résolution spatiale de 1 μm , n'ont abouti à aucune observation de ce type. La résolution spatiale de l'ordre de la taille de la structure n'a pas permis d'isoler les différentes régions.

IV.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Pour confirmer la présence d'un picot central résiduel au centre des structures photo-induites après attaque chimique, des mesures de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées (voir annexe A.10.1.). Ces mesures sont difficiles en raison de la taille des structures à observer, qui doivent avoir été parfaitement repérées au préalable. La figure IV-95 représente la reconstruction tridimensionnelle d'une structure photo-induite, sur laquelle le picot central visible en MEB est également présent en AFM.

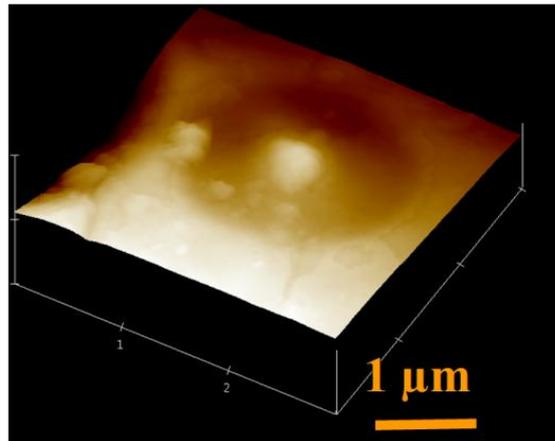


Figure IV-95 : Représentation 3D d'une structure photo-induite après attaque chimique

Sur la figure IV-96 des coupes transversales de la structure décrite en figure IV-94 sont représentées.

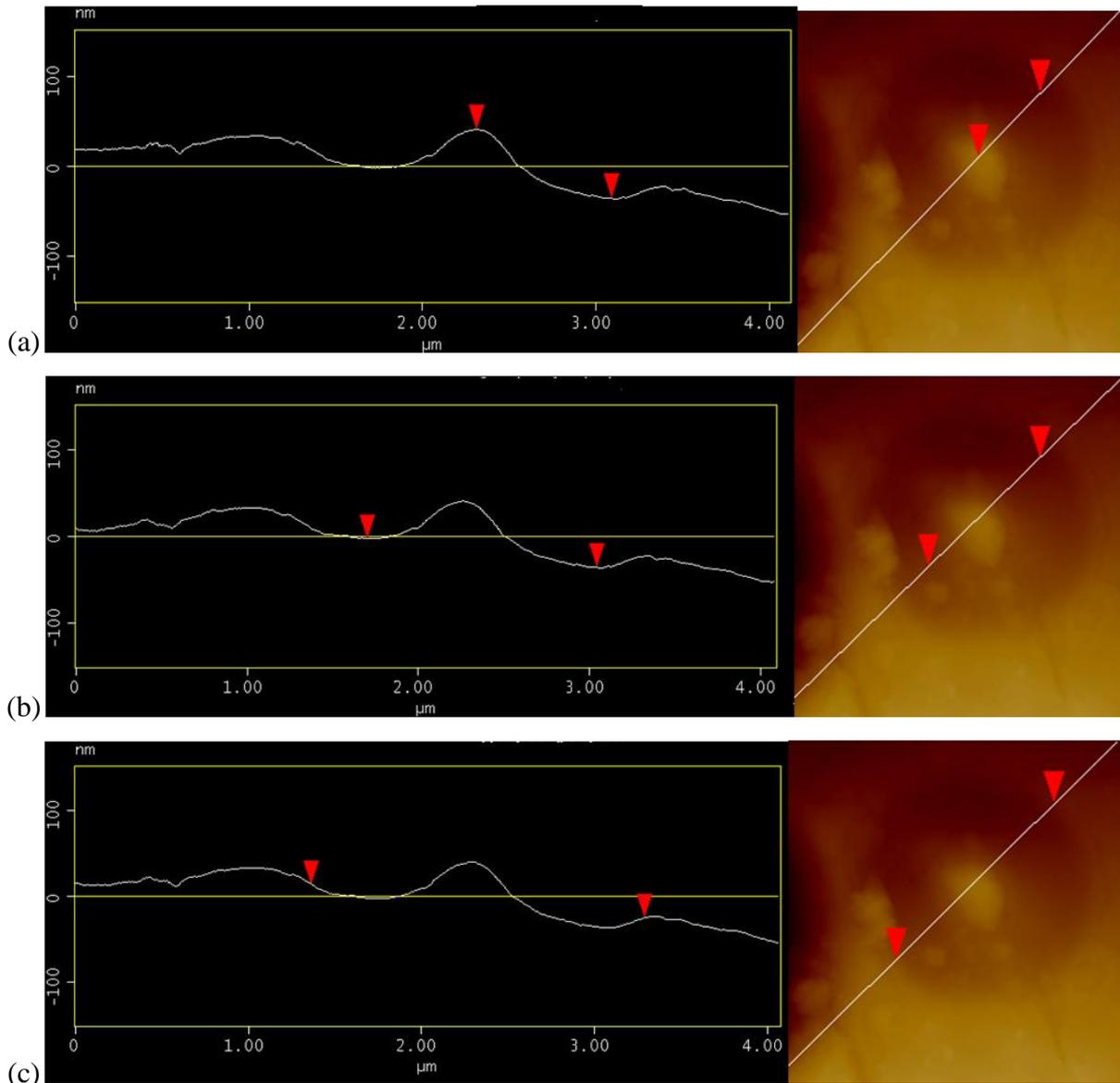


Figure IV-96 : Grandeurs caractéristiques mesurées par microscopie à force atomique (AFM) : (a) profondeur de l'attaque chimique, (b) distance entre les deux vallées de part et d'autre du picot central, (c) largeur de la structure

- Les triangles rouges délimitent les grandeurs caractéristiques de la structure :
- la profondeur du défaut liée à l'attaque chimique (sur la figure IV-96a), ici de l'ordre de 100 nm,
 - la distance entre les deux vallées autour du picot central (figure IV-96b), dans ce cas environ 1,2 μm ,
 - la largeur de l'anneau (figure IV-96c), approximativement 1,8 μm

Les mesures en AFM confirment les observations faites en MEB. Il reste à déterminer exactement la position de l'anneau fluorescent : sur le pourtour de la structure MEB ou au fond des vallées là où l'acide a davantage attaqué le verre ?

IV.2.3. Corrélation fluorescence-morphologie

Les images montrées précédemment sont juxtaposées dans la figure IV-97 pour montrer la corrélation qui existe entre les différentes mesures permettant de décrire les propriétés des structures photo-induites

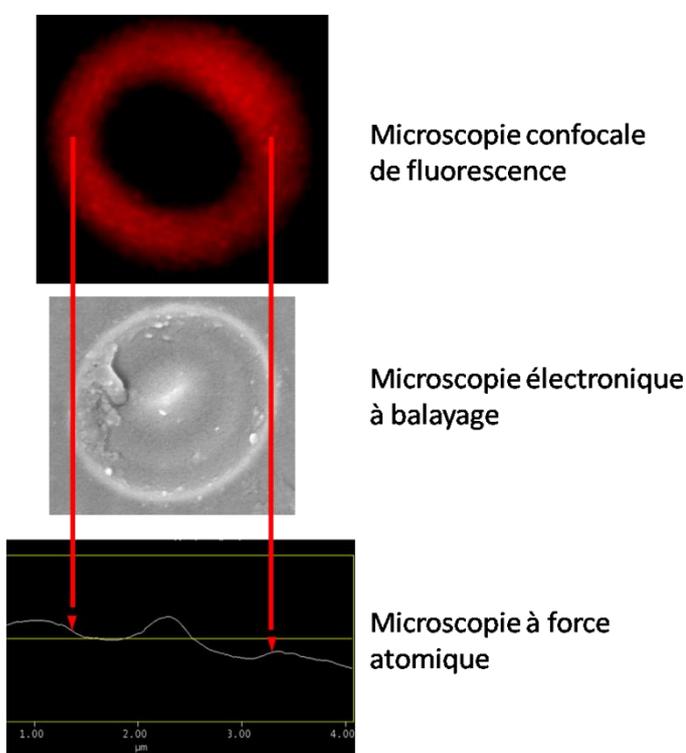


Figure IV-97 : Corrélation entre les mesures de microscopies de fluorescence confocale, électronique à balayage et à force atomique

Pour une structure photo-induite donnée, le diamètre de l'anneau fluorescent correspond à l'anneau externe observé en imagerie MEB. La juxtaposition de la coupe AFM confirme la présence de l'anneau fluorescent sur la région fortement contrastée en mode électrons rétrodiffusés.

Ces conclusions donnent des indications quant à la taille de la zone fluorescente. La résolution du microscope confocal de fluorescence, dans la configuration utilisée, permettait

une résolution de l'ordre de 300 μm , laissant envisager une surestimation de la répartition spatiale de la luminescence observée. Compte-tenu de la largeur de la zone contrastée observée en microscopie électronique à balayage, il est probable que la zone responsable de l'émission lumineuse intense observée, sous excitation à une longueur d'onde de 405 nm, provienne majoritairement de l'anneau de 80 nm de largeur, constitué d'espèces émettrices à base d'argent.

IV.2.4. Analyse de composition locale par microsonde de Castaing

Des analyses en microsonde de Castaing ont été réalisées sur plusieurs structures photo-induites. Ce type de mesure convient particulièrement bien aux verres contenant des ions mobiles, dont la diffusion est favorisée par l'élévation locale de la température. Plusieurs études utilisant cette technique rapportent des modifications de composition importantes dans des verres silicates de sodium contenant des ions argent [Dai 2010] ou des ions europium [Liu 2009], après irradiation par des lasers femtoseconde fortement focalisés. Dans ces travaux, les mesures ont été décrites sur des structures annulaires mesurant entre 10 μm et 20 μm de diamètre. Les fluences utilisées induisaient un plasma. Un passage du matériau à l'état liquide était envisagé.

L'élévation de température due aux effets d'accumulation thermique liés au taux de répétition élevé (10 MHz) du laser a été modélisée pour 10^4 impulsions [Bellec 2009-1]. La modélisation n'a pas pu être réalisée pour un plus grand nombre d'impulsions, en raison du temps de calcul nécessaire. La température augmente lorsque le nombre d'impulsions croît. Pour 10^4 impulsions, elle est inférieure à la température de transition T_g du verre (380 °C). Plus le nombre d'impulsions augmente, moins la température augmente vite. Il est fort probable que la température dépasse la T_g , lorsque le nombre d'impulsions devient très important. Sur les images de microscopie optique en champ clair (figure IV-2), une modification de l'indice de réfraction, similaire à celle observée par Dai et Liu [Dai 2010, Liu 2009], est détectée pour 10^6 impulsions, traduisant une possible fusion locale suivie d'un brusque refroidissement du matériau.

Dans notre cas, aucune variation de la composition n'a été détectée par microsonde de Castaing sur des anneaux dont la taille est environ 2 μm . Le volume d'analyse de la sonde est de l'ordre du μm^3 et les variations attendues sont contenues dans un tube dont la paroi mesure

80 nm de largeur. Les variations de concentration atomiques supposées étant relativement faibles, de l'ordre du pourcent atomique, elles sont probablement noyées dans l'effet de moyenne lié au volume d'analyse de la sonde. Les spectroscopies Auger et XPS, dont les tailles de sonde sont, en théorie, plus petites, n'ont pas permis non plus de révéler des modifications de la composition locale du matériau après irradiation.

IV.2.5. Microscopie électronique en transmission

La présence de nanoparticules métalliques a également été vérifiée en microscopie électronique en transmission (TEM). Une collaboration *via* le projet européen ESTEEM¹³ a été mise en place avec G. Van Tandeloo et S. Bals, du département EMAT (Electron Microscopy for Material Science) de l'Université d'Anvers (Belgique), qui disposent de ressources importantes en TEM. Plusieurs échantillons ont été amincis par la technique FIB (Focused Ion Beam) puis analysés en TEM. La présence de nanoparticules, dont le diamètre varie entre 5 nm et 20 nm, a été détectée. Ces mesures sont très exploratoires et les résultats sont à prendre avec précautions. Le verre photosensible est susceptible d'être modifié lors des différentes étapes de préparation et de mesure, à la fois par la technique d'amincissement FIB, qui utilise un faisceau d'ions Ar, et par la technique de mesure TEM, qui utilise un faisceau d'électrons. Le risque principal est d'induire la présence de nanoparticules initialement absentes avant la mesure. Aucune absorption due à une bande plasmon de surface, caractéristique des particules métalliques de taille nanométrique, n'avait en effet été mesurée avant l'analyse par TEM.

IV.3. Propriétés optiques

Dans cette partie correspondant à la mise en évidence des propriétés optiques des structures photo-induites, la taille/le volume des objets à analyser, souvent de l'ordre du μm^3 , a été le problème majeur rencontré.

¹³ Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy

IV.3.1. Absorption

Les spectres d'absorption des espèces fluorescentes, dans le cas de l'irradiation par laser femtoseconde, sont extrêmement difficiles à mesurer de manière macroscopique, en raison de la taille des structures. La mesure sur un spectromètre d'absorption UV-visible (Cary Varian 500) ne permet pas de différencier le verre avant et après irradiation.

Cependant, une mesure a été réalisée en utilisant un montage d'absorption sous microscope [Maurel 2009]. La source lumineuse est une lampe deutérium-halogène focalisée sur l'échantillon par un condenseur. La lumière transmise est collectée par un objectif de microscope et envoyée vers un spectromètre équipé d'une caméra CCD. Entre 400 nm et 800 nm, aucune différence n'a été observée. La figure IV-98 représente le spectre différence entre une zone irradiée et une zone non-irradiée, dans l'intervalle spectral compris entre 260 nm et 360 nm.

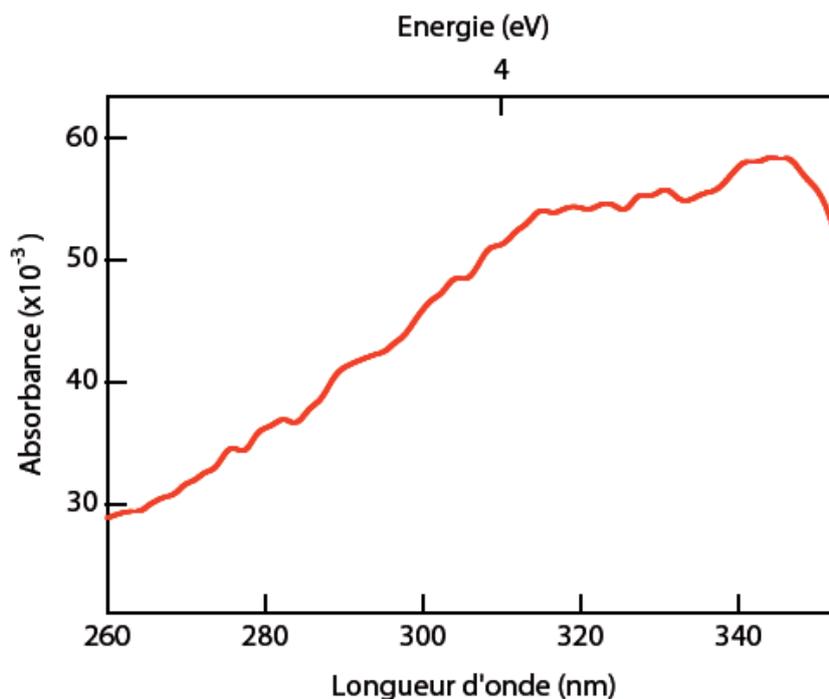


Figure IV-98 : Spectre d'absorption différentielle entre une zone irradiée par laser femtoseconde ($I = 9,8 \text{ TW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N = 10^7$ impulsions) et une zone non-irradiée

Le spectre est composé d'une bande large présentant un maximum vers 340 nm qui s'accompagne d'un épaulement vers 310 nm. De telles bandes ont été associées dans le chapitre précédent aux espèces photo-induites Ag^{2+} , vers 325 nm, et aux agrégats Ag_m^{x+} , vers 290 nm et 320 nm.

IV.3.2. Luminescence

IV.3.2.a. Approche macroscopique

Dans une première approche, la luminescence d'une zone irradiée a été mesurée à l'aide d'un fluorimètre (Spex Fluorolog-2, Horiba Jobin-Yvon) avec une tache d'excitation dont la taille est d'environ un millimètre carré, qui ne permet pas de résoudre spatialement la luminescence des structures. Afin d'obtenir une valeur moyenne et d'écartier un possible artefact lors de la fabrication des tubes, la zone d'excitation englobe vingt-cinq tubes fluorescents.

Signal d'émission

Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) mesurés dans cette configuration sont représentés sur la figure IV-99.

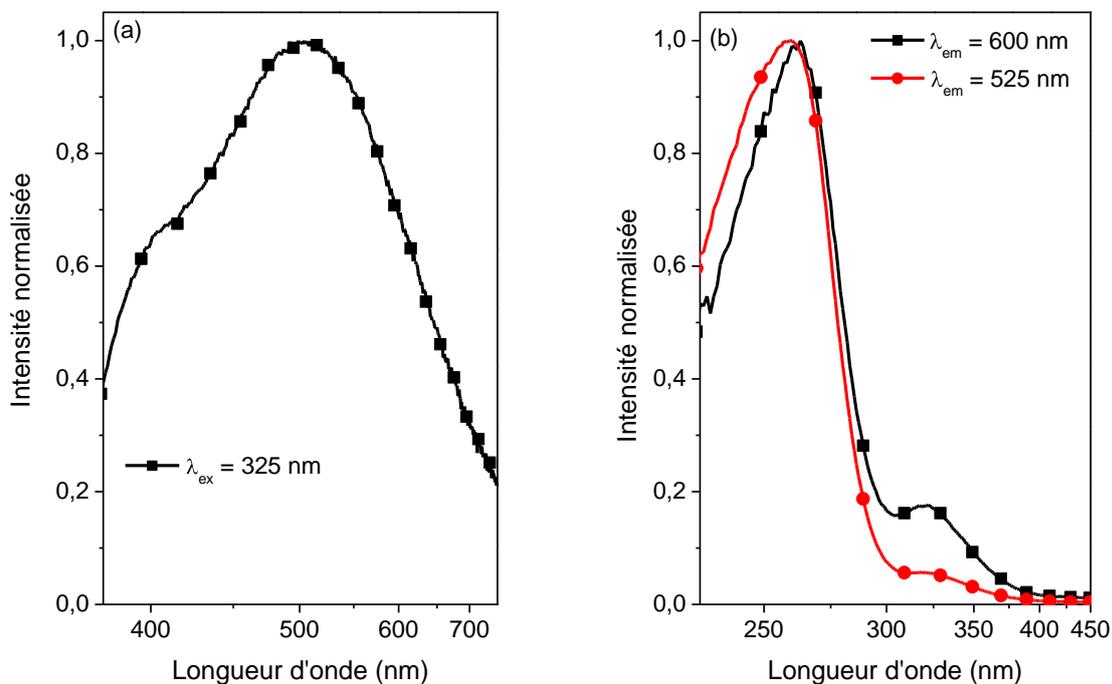


Figure IV-99 : (a) Spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) et (b) spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) macroscopique des espèces photo-induites par laser IR femtoseconde (10 MHz , 11 TW.cm^{-2} , 10^6 impulsions)

Sur le spectre d'émission (figure IV-99a), deux composantes intenses sont visibles vers 400 nm et 500 nm avec un épaulement vers 650 nm.

Sur les spectres d'excitation (figure IV-99b), plusieurs bandes sont observées vers 265 nm et vers 325 nm.

La bande d'émission vers 500 nm avait été associée dans le chapitre III, pour des irradiations longues du matériau aux rayonnements γ et UV, à des espèces possédant une durée de vie courte inférieure à 50 ns, qui est compatible avec une transition $5s \leftrightarrow 5p$ provenant d'agrégats moléculaires de la forme Ag_m^{x+} , comme cela sera montré au paragraphe IV.3.2.c.. Cette bande est relativement stable thermiquement, puisqu'elle subsiste pour des traitements à plusieurs centaines de degrés Celsius. La bande d'émission vers 400 nm n'a été mesurée que dans le cas des échantillons traités à haute température (400 °C). Cette bande est susceptible d'être caractéristique d'agrégats moléculaires de la forme Ag_m^{x+} , avec $m \geq 3$, ou d'émetteurs à proximité de particules métalliques.

En ce qui concerne les bandes d'excitation, la position du maximum de la bande vers 265 nm indique la présence de plusieurs contributions attribuées aux ions Ag^+ isolés et aux agrégats de la forme Ag_m^{x+} . La bande d'excitation vers 320 nm semble également devoir être relié à ces agrégats, en raison de la faible intensité de la bande d'émission vers 630 nm.

Discussion sur l'approche macroscopique

Dans le chapitre III, l'évolution des spectres de luminescence, en fonction de la température et de la durée des traitements thermiques, après irradiation par un laser UV, avait permis de mettre en évidence la présence de **barrières de potentiel**, déterminant les limites de stabilité de certaines espèces, comme les ions Ag^{2+} , par exemple. Les traitements thermiques effectués étaient alors longs (plusieurs minutes). Par ailleurs, il a été montré que l'élévation de la température (de plusieurs centaines de degrés) était une condition indispensable à la formation d'agrégats du type Ag_m^{x+} .

Après irradiation par un laser IR femtoseconde, la présence de bandes de luminescence attribuées à des clusters de la forme Ag_m^{x+} indique que la température a été suffisamment élevée pour permettre leur formation. La présence résiduelle sur la bande d'émission d'une contribution vers 630 nm, associée aux ions Ag^{2+} , révèle un **aspect cinétique** supplémentaire. A 10 MHz et avec un nombre d'impulsions de 10^6 , l'irradiation par

laser IR femtoseconde dure 1 milliseconde, et le retour à la température ambiante est supposé être du même ordre. La formation d'agrégats $Ag_{m \times n}$ est ainsi très rapide lorsque les effets thermiques entrent en jeu, tandis que la disparition des centres-trous Ag^{2+} a une cinétique plus longue.

IV.3.2.b. Approche microscopique

Les microscopes confocaux de fluorescence sont essentiellement adaptés à l'imagerie. La spectroscopie de fluorescence sous microscope permet difficilement d'obtenir une résolution spatiale en dessous du micromètre.

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe GSM de Vincent Rodriguez à l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux), un spectromètre de diffusion micro-Raman a été utilisé pour collecter le signal de fluorescence. L'avantage de ce type d'appareil est de permettre une résolution spatiale assez élevée, de l'ordre du μm^3 , doublée d'une sensibilité élevée. Bien souvent, les phénomènes de fluorescence sont considérés comme parasites dans les expériences Raman. Dans notre cas, les choix appropriés de la longueur d'onde d'excitation et du réseau de diffraction au sein du monochromateur permettent de collecter le spectre Raman dans les premiers milliers de cm^{-1} ainsi que le spectre de fluorescence aux nombres d'onde plus élevés.

Afin d'identifier les espèces photo-produites et de tenter de résoudre leur distribution spatiale sur la structure annulaire observée, les mesures ont été réalisées sur des anneaux de grande dimension ($\approx 10 \mu m$) obtenus après une irradiation au-dessus du seuil pour lequel une variation de l'indice de réfraction est observée. L'irradiation laser a été réalisée en émettant 10^6 impulsions à un taux de répétition de 10 MHz et à une fluence de $11 TW \cdot cm^{-2}$. De tels paramètres imposent une très forte élévation de la température, au-delà de la température de transition vitreuse. Il convient donc de rester prudent lors de la comparaison avec les structures plus petites. Des informations intéressantes ont toutefois pu être extraites.

Spectre d'émission pour $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$

La figure IV-100 à gauche représente une structure fluorescente de 10 μm de diamètre environ, obtenue après irradiation par laser IR femtoseconde (10 MHz, 11 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10^6 impulsions)

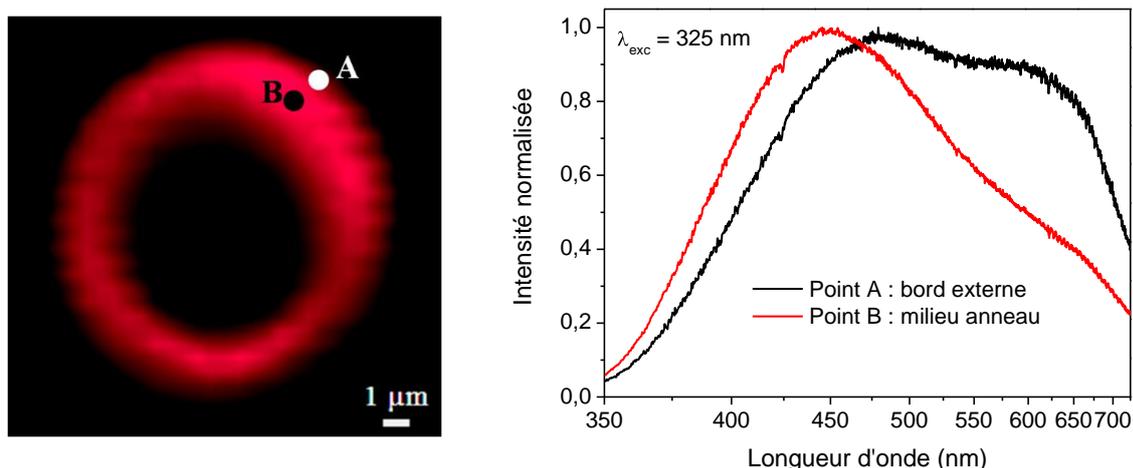


Figure IV-100 : A gauche : anneau fluorescent obtenue après irradiation par laser IR femtoseconde (10 MHz, 11 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10^6 impulsions); à droite, spectres de luminescence des points A (bord externe de l'anneau) et B (milieu de l'anneau)

Sur la figure IV-100 à droite sont tracés les spectres d'émission correspondant aux points A et B. Sur le spectre A, correspondant au bord externe de l'anneau deux bandes d'émission sont visibles vers 500 nm et 630 nm. Sur le spectre B correspondant au milieu de l'anneau, la bande vers 500 nm est décalée vers 430 nm, tandis que la bande vers 630 nm n'est plus présente que sous la forme d'un épaulement.

Conclusions sur les mesures microscopiques

La présence de la bande d'émission vers 630 nm est à corrélérer aux centres-trous Ag^{2+} . La bande vers 500 nm peut être associée aux clusters de la forme Ag_m^{x+} . Le décalage vers 430 nm de la bande vers 500 nm peut provenir de la superposition d'une contribution supplémentaire d'un émetteur à plus basse longueur d'onde, comme le centre émettant vers 380 nm observé dans le chapitre III.3.3.b. (figure III-75).

Les mesures effectuées dans le cadre de l'approche microscopique corroborent les conclusions issues de l'approche macroscopique. La présence de la bande d'émission vers 630 nm à l'extérieur de l'anneau indiquerait que la température en périphérie reste plus faible, puisque dans le cas contraire les centres Ag^{2+} auraient disparu, en raison de leur faible stabilité thermique. Pour les agrégats d'argent, l'effet inverse est constaté. Ces espèces sont produites soit pour une forte dose d'irradiation, soit pour une forte élévation de la température, de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. L'effet cumulé de ces deux conditions peut expliquer la présence de la bande large vers 500 nm à la périphérie et sur le bord interne de l'anneau. La répartition des espèces semble ainsi suivre un gradient radial (figure IV-101), en fonction de la stabilité thermique des espèces. Les différents paramètres influant sur ce gradient ainsi que son amplitude n'ont pas pu être déterminée.

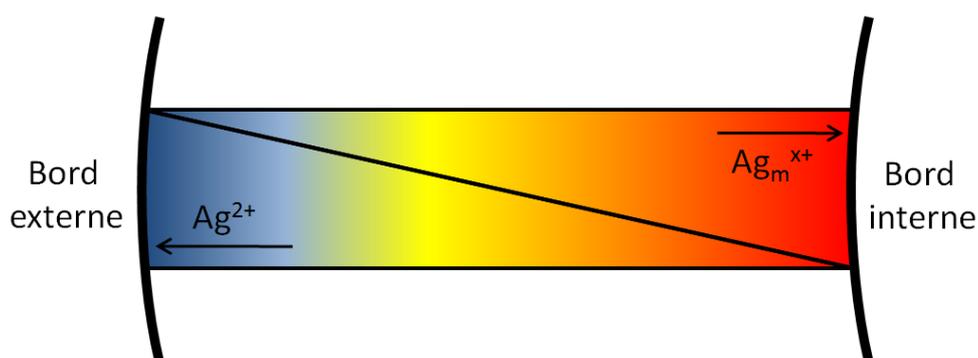


Figure IV-101 : Répartition schématique des espèces photo-induites sur l'épaisseur de l'anneau fluorescent

IV.3.2.c. Mesures de durées de vie

Les durées de vie des structures induites par irradiation laser IR femtoseconde sont difficiles à mesurer, en raison de la faible proportion de signal obtenu sur des fluorimètres classiques comme le Spex Fluorolog-2 (Horiba Jobin-Yvon). L'utilisation de sources impulsionnelles, comme dans notre cas le montage à partir d'un laser UV nanoseconde, ne permet pas non plus d'extraire suffisamment de signal des zones irradiées sans induire des espèces photo-induites supplémentaires.

Les agrégats d'argent du type Ag_m^{x+} , dont les caractéristiques spectrales sont en théorie plus proches de celles de molécules, sont supposés avoir des durées de vie très courtes, de l'ordre de la nanoseconde.

La mesure de telles durées de vie courtes est possible grâce à la technique FLIM (pour *Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy*). Cette technique, disponible au BIC (*Bordeaux Imaging Center*) du Centre de Génomique Fonctionnelle de Bordeaux, consiste à exciter la fluorescence par absorption à deux photons d'une source laser impulsionnelle (Leica DMIRE TCS SP2 AOBs). Le schéma de l'expérience est représenté sur la figure IV-102. Dans notre cas, il s'agit d'un laser Ti^{3+} : saphir, émettant des impulsions à 910 nm, d'une largeur de 200 fs, à une cadence de 76 MHz (soit une impulsion toutes les 13 ns). Cette valeur détermine la limite haute des temps mesurables par cette technique. Les temps courts sont limités par l'appareillage de détection électronique (photomultiplicateurs et système de comptage de photon unique). Ils sont estimés à 50 ps.

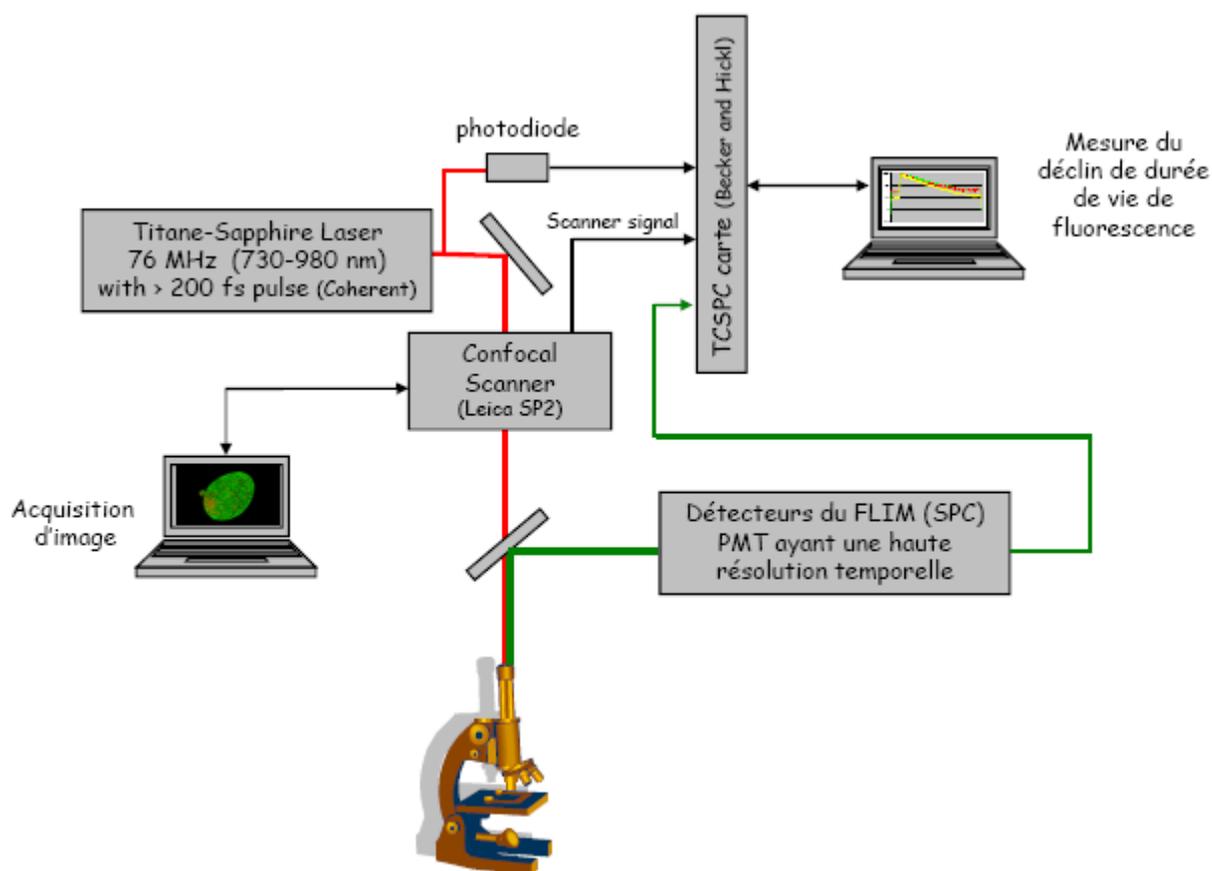


Figure IV-102 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer les durées de vie de luminescence à partir de la technique confocale FLIM

La technique confocale FLIM nécessitant des échantillons fortement fluorescents, les irradiations par laser IR femtoseconde ont été effectuées à un taux de répétition de 10 MHz, à une fluence de 12 TW.cm^{-2} , et pour un nombre d'impulsions de 10^7 , sous la forme d'une matrice de points sur une zone couvrant $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

La figure IV-103 montre le déclin de luminescence enregistré dans ces conditions.

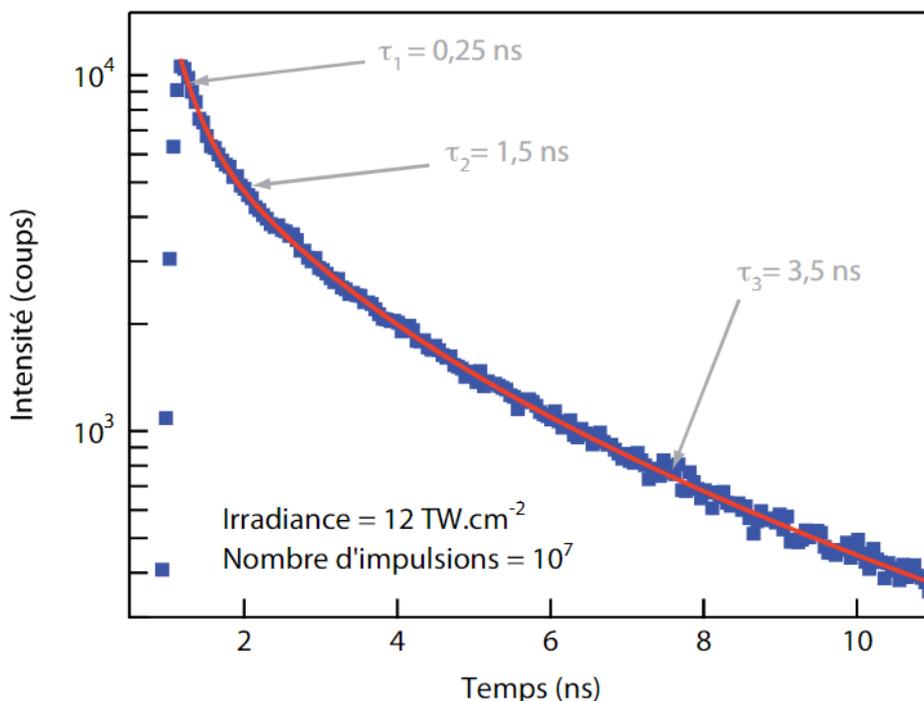


Figure IV-103 : Déclins de luminescence enregistrés par la technique FLIM sur un échantillon irradié par laser IR femtoseconde (10 MHz, 11 TW.cm^{-2} , 10^6 impulsions) [Bellec 2010]

Dans ces conditions, les déclins de luminescence enregistrés ont permis de déterminer plusieurs durées, comprises entre 0,25 ns et 3,5 ns. La durée de vie de 0,25 ns est liée aux conditions instrumentales. Les durées de vie de 1,4 ns et 3,5 ns ont été mesurées.

Ces durées de vie seraient compatibles avec l'existence d'agrégats d'argent de la forme Ag_m^{x+} . De telles durées de vie ont été reportées dans des alumino-silicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et d'argent. Après photo-activation par un laser émettant à 355 nm, des agrégats comme Ag_3^{n+} et Ag_6^{m+} , par exemple, étaient observés. Les durées de vies mesurées pour ces espèces étaient alors de l'ordre de la nanoseconde [DeCremer2009, De Cremer 2010].

IV.4. Génération de second harmonique et microscopie électrique à champ proche

La mesure de l'émission de fluorescence dans différentes zones d'un l'anneau obtenu par une irradiation à haute dose (phénomène combiné de luminescence induite et de variation d'indice de réfraction) montre une distribution spatiale des espèces photo-induites. Cette distribution d'espèces, si elle existe pour des anneaux formés sans forte variation d'indice de réfraction, doit induire nécessairement un (ou plusieurs) gradient(s) de charges qui peuvent être considérées, en première approximation, comme réparties de manière radiale (cf figure IV-104). Sur le bord externe, les centre-trous Ag^{2+} sont en quantité plus importante que les agrégats Ag_m^{x+} . Au centre de l'anneau, le rapport entre les deux espèces est à l'avantage des agrégats. La mesure d'un champ électrique interne constituerait alors la preuve indirecte qu'un tel gradient existe localement. Le sens du champ interne \vec{E}_{DC} dépend de la distribution des charges dans la zone annulaire.

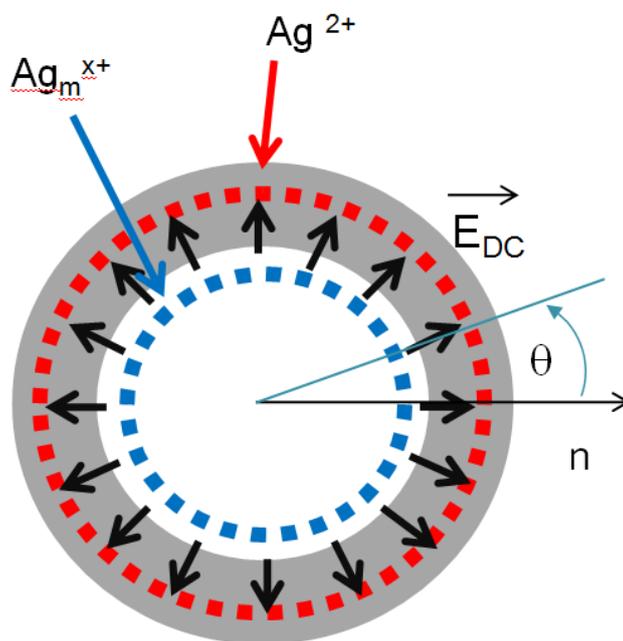


Figure IV-104 : Schéma représentant le gradient de charges matérialisé par le champ interne \vec{E}_{DC} supposé entre les agrégats d'argent Ag_m^{x+} et les centres-trous Ag^{2+}

Plusieurs expériences peuvent répondre à la question : la microscopie de génération de second harmonique, et la microscopie électrique à champ proche.

IV.4.1. Génération de second harmonique (GSH)

La mesure expérimentale a été menée au CREOL, University of Central Florida dans le cadre de la co-tutelle de thèse de J. Choi [Choi 2010]. Elle est schématisée en figure IV-105.

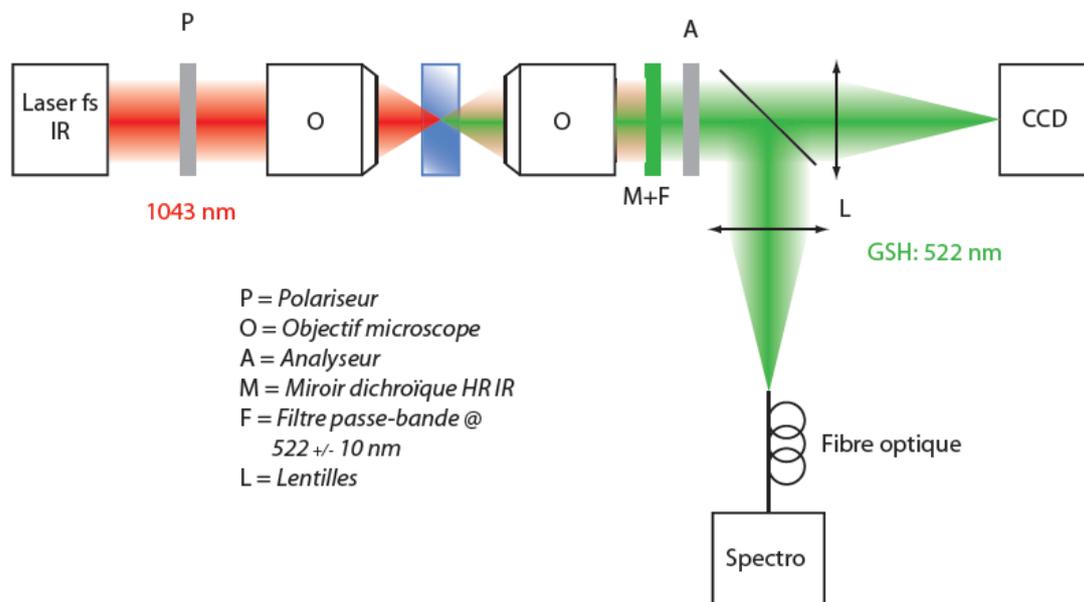


Figure IV-105 : Montage expérimental de mesure de génération de seconde harmonique

Un laser impulsionnel émettant des impulsions à 1043 nm a été utilisé, 450 fs, 1,5 MHz (μ Jewel – IMRA). Le laser est focalisé avec un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA = 0,25$ sur la zone irradiée avec une irradiane plus faible (i.e. $< 1 \text{ TW.cm}^{-2}$). Le faisceau sonde est polarisé TM. 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 $522 \pm 10 \text{ nm}$). Le signal de GSH est collecté par une camera CCD pour la visualisation. La GSH peut être analysée en polarisation en plaçant un analyseur avant les détecteurs.

Le modèle de champ interne organisé radialement selon la figure IV-22 a été modélisé. Les détails sur la partie physique des calculs sont présentés dans les thèses de Ji-Yeon Choi [Choi 2009] et de Matthieu Bellec [Bellec 2009]. Les valeurs des composantes de la polarisation et l'intensité du signal de GSH ont été calculées de manière théorique en fonction de la polarisation du faisceau infrarouge.

La génération de second harmonique est un phénomène issu d'un mélange non-linéaire à trois ondes. En tenant compte du caractère tensoriel de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 $\chi^{(3)}$, la composante de la polarisation d'ordre 3 correspondant à la fréquence 2ω s'écrit de façon générale comme :

$$P_i(2\omega) = 3\varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-2\omega; \omega; \omega, 0) E_j^{sonde}(\omega) E_k^{sonde}(\omega) E_l^{int}(0) \quad (IV-8)$$

où i, j, k et l renvoient aux composantes cartésiennes des champs.

Quatre configurations des faisceaux source et de second harmonique existent en fonction de la polarisation horizontale (H) ou verticale (V) des faisceaux. L'ensemble des polarisations (HH, HV, VH et VV) a été étudié. Pour ne pas alourdir le manuscrit, seul le cas de la configuration HH est présenté dans ce qui suit. En considérant un champ source polarisé horizontalement (selon l'axe x), les réponses non-linéaires selon les axes horizontaux (x) et verticaux (y) s'écrivent respectivement :

$$\begin{cases} P_x(2\omega) = 3\varepsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} (E_x^{sonde})^2 E^{int} \cos \theta \\ P_y(2\omega) = 3\varepsilon_0 \chi_{yxyx}^{(3)} (E_y^{sonde})^2 E^{int} \sin \theta \end{cases} \quad (IV-9)$$

La polarisation induite va générer un champ électrique local cohérent, oscillant à 2ω , tel que

$$P(2\omega) \propto E_{loc}(2\omega) \quad (IV-10)$$

La propagation de ce champ local va déterminer l'intensité du signal de second harmonique généré. En prenant en compte la fonction de transfert optique du système d'imagerie, notée FTO(r) prenant en compte la distribution radiale du champ local E_{loc} , l'intensité de second harmonique $I_{HH}(2\omega)$ s'exprime comme :

$$I_{HH}(2\omega) = k. \left| \chi_{xxxx}^{(3)} \right|^2 \cdot \left| FTO(r) * (E_x^{sonde})^2 E^{int} \right|^2 \cdot \cos^2 \theta \quad (IV-11)$$

où k représente une constante de proportionnalité

La simulation théorique et l'image expérimentale sont représentées sur la figure IV-106 pour la configuration HH des faisceaux source et de second harmonique.

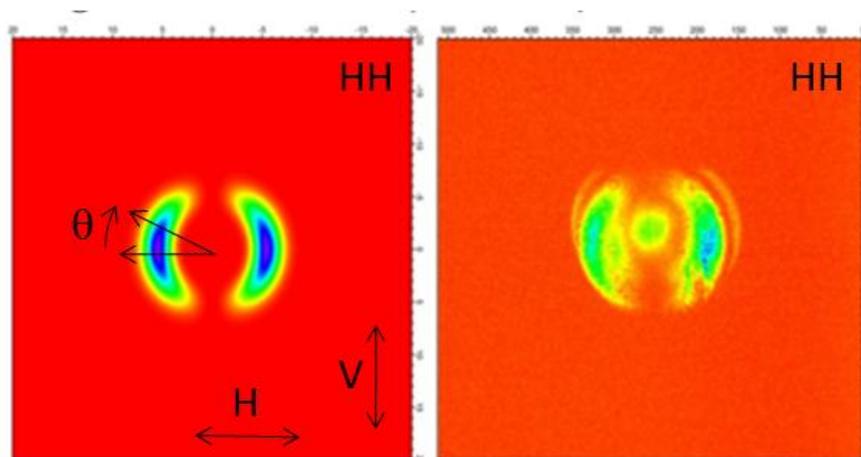


Figure IV-106 : Signal de génération de second harmonique théorique (à gauche) et expérimental (à droite) pour la configuration HH des faisceaux source et de second harmonique

La distribution calculée sur la figure IV-106 à gauche présente une distribution circulaire. Une dépendance angulaire de l'intensité de second harmonique est observée, qui correspond au terme $\cos(\theta)$ dans l'équation (IV-11). L'absence de signal le long de l'axe vertical est également expliquée par cette relation, puisqu'il correspond à l'angle $\theta = 90^\circ$, pour lequel le terme $\cos(\theta)$ s'annule.

Le signal expérimental obtenu, sur la figure IV-106 à droite, est en bon accord avec le signal théorique. La distribution de l'intensité suit la même évolution que celui prédit par la théorie, à l'exception d'un signal apparaissant au centre de l'anneau. Les mesures ont montré que ce signal était indépendant de la polarisation. Il peut provenir du modèle, qui est bidimensionnel (2D) et ne tient pas compte de l'organisation tridimensionnelle (3D) des structures. En 2D, la symétrie impose un signal nul au centre, tandis qu'en 3D d'autres contributions sont susceptibles d'induire un signal central. Ce signal central peut également traduire l'existence d'un autre type d'espèces à cet endroit, pouvant expliquer l'origine du picot central observé en microscopie électronique à balayage.

La dépendance angulaire du signal a été observée quelle que soit la configuration des faisceaux source et de second harmonique (polarisation HH, HV, VH et VV), permettant d'attester la distribution circulaire radiale du signal de second harmonique.

La présence d'un signal de GSH est caractéristique d'une zone de charge d'espace, ce qui traduit bien la présence d'un **gradient électrique et d'un champ interne**.

IV.4.2. Microscopie à force électrostatique (EFM)

Pour confirmer la présence d'un contraste électrique dans les structures photo-induites après attaque chimique, des mesures d'EFM ont été réalisées (voir annexe A.10.2.). Cette technique permet, par la mesure locale des gradients électriques existant dans le matériau, de mettre en évidence les hétérogénéités électriques.

Pour créer chaque ligne de l'image EFM, deux balayages sont nécessaires. Tout d'abord, un premier balayage en mode « tapping » est réalisé, sans appliquer de tension entre la pointe et l'échantillon. Ce premier passage permet d'obtenir une image topographique, qui va permettre de connaître la hauteur en chacun des points de l'échantillon. Un second balayage est ensuite effectué, au cours duquel la distance échantillon-pointe du cantilever est maintenue constante et en appliquant une tension entre la pointe et l'échantillon. Cette tension va créer un champ électrique entre le point et l'échantillon ce qui se traduit par une variation de la fréquence de vibration du cantilever, qui va donner l'image EFM.

Pour réaliser ces mesures, une collaboration a été instaurée avec Annie Pradel et Andrea Piarristeguy de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et Michel Ramonda du Laboratoire de Microscopie en Champ Proche (LMCP), tous les trois à l'Université de Montpellier 2.

La figure IV-107 montre l'image en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{exc} = 405$ nm) d'une structure photo-induite par laser femtoseconde.

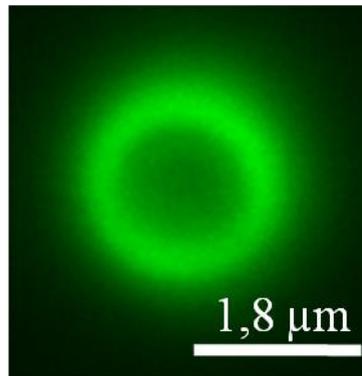


Figure IV-107 : Image en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{exc} = 405$ nm) d'une structure photo-induite par laser femtoseconde

Le diamètre de la structure photo-induite, mesurée par microscopie confocale de fluorescence, est de 1,8 μm. L'échantillon vitreux contenant cet anneau a subi une attaque chimique, et la topographie a été mesurée par AFM en mode tapping. La reconstruction 3D après attaque chimique est représentée sur la figure IV-108.

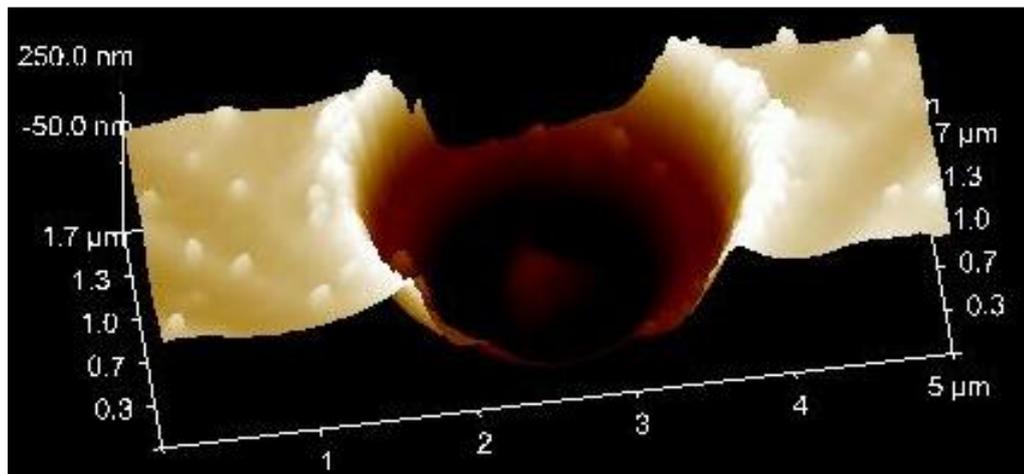


Figure IV-108 : Image AFM reconstruite en 3D de la structure photo-induite après attaque chimique

La forme circulaire observée traduit bien la répartition spatiale correspondant à l'anneau fluorescent. La présence du picot au centre est encore remarquable. Une vue en coupe selon l'axe du diamètre de l'anneau est reportée en figure IV-109.

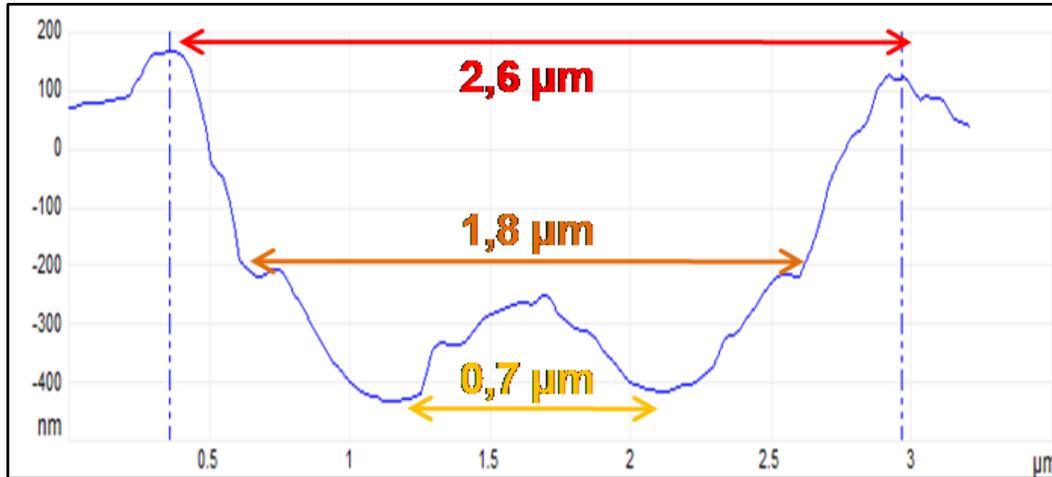


Figure IV-109 : Coupe transversale de la structure photo-induite

La symétrie observée permet de déterminer plusieurs grandeurs caractéristiques :

- la distance entre les bords supérieurs du cratère (2,6 µm),
- la distance entre les deux épaulements observés à mi-hauteur entre la surface et le fond du cratère (1,8 µm),
- la distance entre les deux vallées au fond du cratère (0,7 µm).

En se référant à l'échelle de la figure IV-107, le diamètre de l'anneau fluorescent est localisé à mi-pente du cratère formé après attaque chimique. Une autre donnée est la profondeur de l'attaque chimique qui est de 500 nm environ. Nous discuterons de ce dernier point au paragraphe suivant.

L'image EFM en superposition du signal de topographie AFM est reportée en figure IV-110. En EFM, les zones sombres correspondent aux zones les plus conductrices.

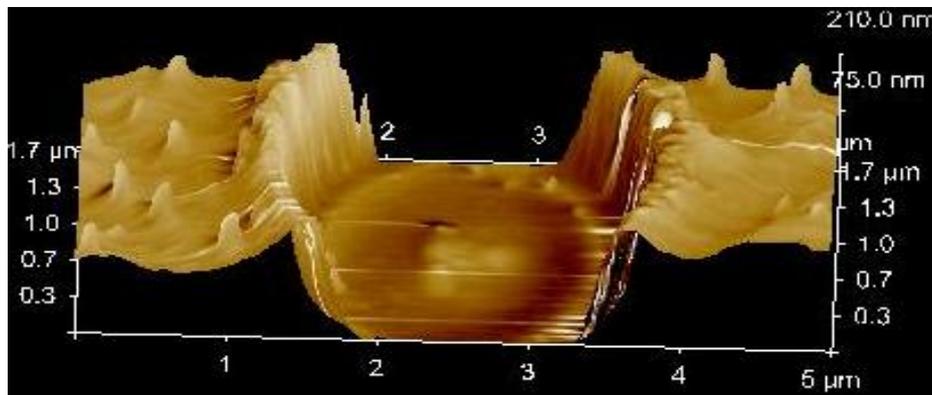


Figure IV-110 : Superposition des signaux AFM et EFM

Un contraste électrique est observable au fond du cratère en deux endroits : au pied des pentes ainsi qu'au centre du cratère, à droite. Ces travaux en EFM sont extrêmement récents et prometteurs. En effet, ils pourraient confirmer les hypothèses de gradient de champ interne, distribué radialement. Toutefois, la profondeur de l'attaque chimique, environ 500 nm, pourrait créer artificiellement un contraste. La pointe doit être maintenue à une distance constante de la surface. Une dénivellation importante est susceptible d'induire une oscillation parasite qui peut biaiser le signal sur le pourtour du fond du cratère, tant à la descente qu'à la remontée de l'autre côté. De nouvelles mesures avec différentes attaques chimiques sont nécessaires, pour affiner la description du champ enterré.

IV.5. Mécanismes de formation des structures photo-induites et nanostructuration 3D

IV.5.1. Proposition de mécanismes

A la suite des mesures présentées tout au long du présent manuscrit, un mécanisme de formation des structures photo-induites peut être proposé, en incorporant photochimie et effet thermiques. Avant irradiation le matériau ne contient que des ions Ag^+ . Le laser interagit ensuite avec le matériau. Durant les premiers milliers d'impulsions, seules des paires électron-trou sont créées. Ces paires évoluent en se combinant avec les ions argent du milieu pour

former les espèces Ag^0 et Ag^{2+} . Les espèces alors formées peuvent réagir entre elles pour former les premiers agrégats de faible nucléarité dans toute la zone de focalisation. Il faut alors attendre un nombre d'impulsions plus important pour que les phénomènes d'accumulation thermique accroissent la température au point focal et induisent un gradient thermique de l'intérieur vers l'extérieur. Le gradient thermique a plusieurs conséquences :

- la première est liée à la thermochimie. Nous avons présenté les effets de l'élévation thermique sur la disparition des centres électron-trou et sur la formation des agrégats d'argent. Lorsque la température s'élève, les signaux associés aux espèces Ag^0 et Ag^{2+} diminuent, ce qui signifie soit que les centres et les trous sont relaxés, soit que ces espèces sont consommées pour former des agrégats de taille plus importante comme Ag_3^{2+} ,

- la seconde est relative à la diffusion des espèces. L'élévation de température abaisse les barrières énergétiques augmentant de fait les coefficients de diffusion. Une migration des espèces est supposée du centre du point focal vers la périphérie. La température diminuant de l'intérieur vers l'extérieur, un gradient de diffusion s'établit sur le pourtour de la structure photo-induite. Au vu des spectres de luminescence qui traduisent une proportion de centres trou Ag^{2+} plus importante vers la périphérie.

- au centre de l'anneau, l'irradiance est telle que toutes les espèces formées sont photo-dissociées.

Cette proposition de mécanismes est illustrée en figure IV-111.

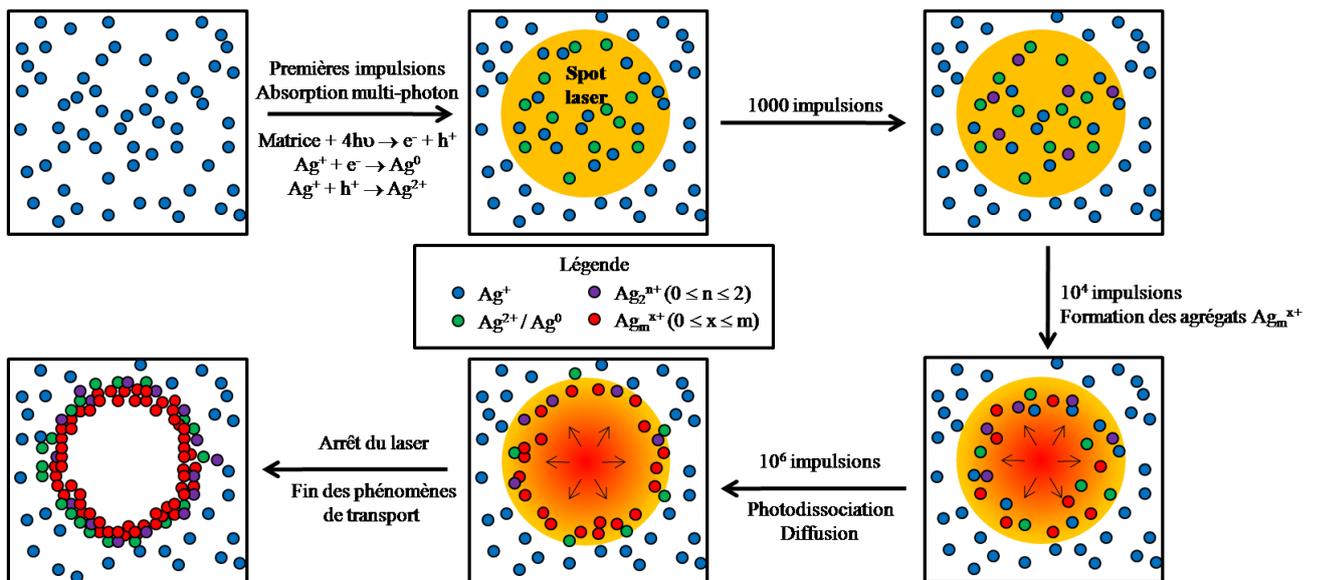


Figure IV-111 : Proposition de mécanisme conduisant à la formation des structures photo-induites

IV.5.2. Nanostructuration 3D

La structure typique obtenue dans cette étude, après irradiation par laser IR femtoseconde, est un tube dont la section est circulaire (figure IV-112). Un déplacement de la platine dans une ou plusieurs directions de l'espace ouvre alors la porte à une structuration de propriétés en deux ou trois dimensions.

Le déplacement de la platine dans le plan d'irradiation est schématisé sur la figure IV-112b. L'image associée en microscopie électronique à balayage, en figure IV-112c, montre une structure linéaire. Cette structure consiste en réalité en une succession de structures qui se chevauchent. A l'exception du premier cercle formé, toutes les structures voient tour à tour, dans ce cas, les parties de leur paroi proches du centre de l'anneau suivant « effacées ». La structure finale résulte ainsi de l'enchaînement des arcs supérieurs et inférieurs de l'anneau. Cette conclusion provient essentiellement du fait que, dans notre cas, le pas de déplacement de la platine est relativement grand, ce qui permet de visualiser cet effet sur l'image IV-112c.

Des structures plus complexes sont envisageables, toujours dans le plan d'irradiation comme, par exemple, le croisement de deux lignes. Une première ligne est inscrite. Une seconde la traverse ensuite orthogonalement (figure IV-112d). Comme montré dans le cas de la ligne simple, les parois de la première ligne sont « effacées » par le faisceau lors de l'inscription de la seconde ligne. Une image en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) montre le résultat en figure IV-112e. Ce résultat montre qu'à la fois photo-dissociation et diffusion chimique au centre du spot laser interviennent dans le processus de structuration par ce type de faisceau laser.

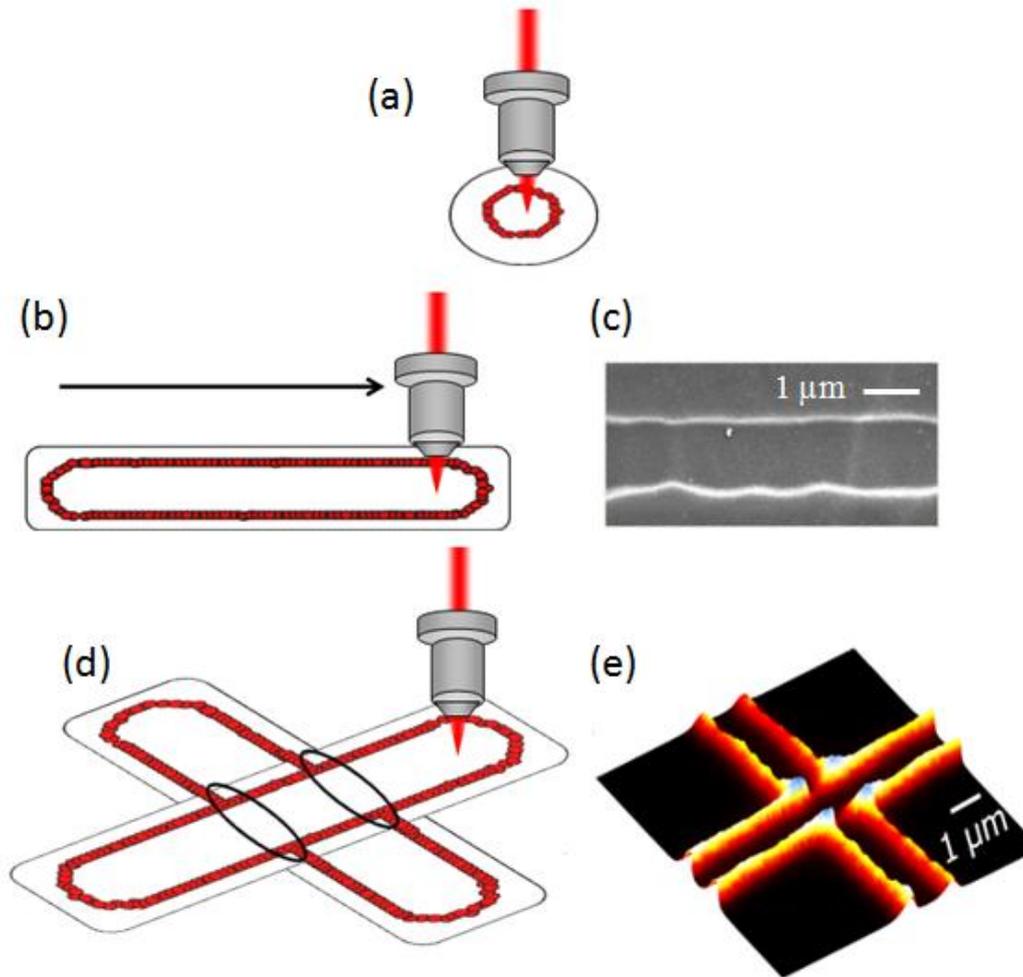


Figure IV-112 : (a) Schéma de principe de l'inscription d'une structure simple, (b) Schéma de principe de l'inscription d'une ligne et (c) image MEB (mode électrons secondaires) associée, (d) Schéma de principe du croisement de deux lignes et (e) image en microscopie de fluorescence confocale ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$) associée (code couleur par valeur d'intensité croissante : rouge < jaune < bleu)

Outre des propriétés de fluorescence et de génération de second harmonique, Canioni *et al.* ont montré que la présence de l'anneau fluorescent crée également une interface qui peut être utilisée pour obtenir la génération de troisième harmonique [Canioni 2008]. La structuration tridimensionnelle par laser impulsif permet ainsi d'envisager des dispositifs optiques complexes, dans un volume conséquent de matériau.

IV.6. Structuration par laser IR femtoseconde: vers une application au stockage de données ?

IV.6.1. Introduction au stockage de données

D'ordinaire, les informations sont codées sous formes de « bits » 0 ou 1. L'inscription de CD correspond à la formation de creux et de bosses par pressage correspondants aux bits. Pour l'inscription de CD-ROM, DVD ou disques Blu-ray, le principe de gravure est approximativement le même. Un laser continu est focalisé dans une couche située à la surface ou au cœur du disque. Lorsque le laser atteint cette couche, il produit une modification de la structure de cette couche. Cela reproduit la succession de trous et de bosses du CD. La taille minimale du point sur lequel le laser peut être focalisé est limitée par la diffraction. Il dépend de la longueur d'onde de la lumière et de l'ouverture numérique de la lentille utilisée pour le mettre au point. En diminuant la longueur d'onde, comme dans le cas du Blu-ray avec une diode à 405 nm et en utilisant un système à double lentille avec une meilleure ouverture numérique, le laser peut être focalisé beaucoup plus précisément sur la surface du disque. Avec des pointages lumineux plus précis, il peut ainsi stocker plus d'informations sur le disque dans un même espace.

Lors de la lecture, le passage d'une zone modifiée à une zone non modifiée retranscrit les bits. Les limitations principales rencontrées avec les supports et les lecteurs commercialement utilisés sont liées à la diffraction de la lumière et au fait que la gravure n'est réalisée que sur une surface, c'est-à-dire en deux dimensions.

Une piste pour dépasser ces limitations est de se servir de la propriété d'émission de fluorescence des structures photo-induites par laser femtoseconde IR pour augmenter les capacités de stockage de l'information.

IV.6.2. Potentiel de la structuration par laser IR femtoseconde

[Royon 2010]

La variété des différents paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour contrôler l'émission de fluorescence des structures photo-induites permet d'envisager le stockage de données comme application à la structuration par laser femtoseconde IR. Pour assurer la

perennité du stockage de données, les irradiations considérées ont été réalisées dans le régime thermique qui permet la stabilisation des agrégats d'argent, à savoir à une cadence de 10 MHz, à une irradiane de 10 TW.cm^{-2} et pour un nombre maximum de 10^7 impulsions. Cinq points de mesure (que l'on nommera iso-points) ont été effectués pour chacun des 256 jeux de données. Le nombre 256 représente le codage hexadécimal couramment employé en informatique pour le stockage de l'information.

L'intensité de fluorescence, sous excitation confocale à 405 nm, a été mesurée et intégrée sur le domaine spectral correspondant à l'émission de fluorescence des espèces photo-induites, à savoir entre 450 nm et 800 nm. Les valeurs mesurées sont reportées en figure IV-113, en fonction du nombre d'impulsions. Le bruit de lecture est estimé à 2000 coups. L'échantillonnage a été déterminé tous les 4000 coups pour discriminer deux niveaux successifs.

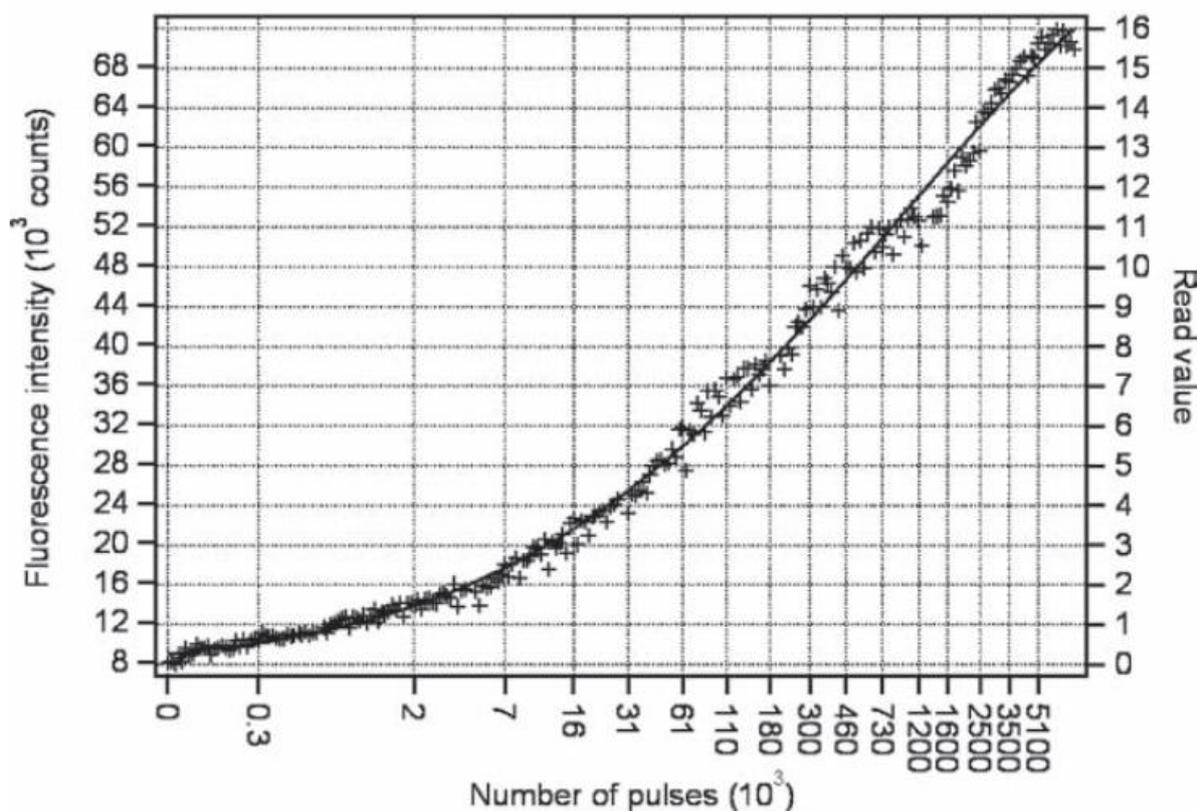


Figure IV-113 : Evolution de l'intensité de fluorescence des 256 lignes de 5 iso-points en fonction du nombre d'impulsions (cadence de 10 MHz, irradiane de 10 TW.cm^{-2})

En tenant compte des incertitudes liées à la mesure de la fluorescence, une échelle linéaire de 16 niveaux d'intensité a ainsi été distinguée.

Pour valider les performances potentielles à partir du principe énoncé ci-dessus, un ensemble de données correspondant au portrait de Claude Cohen-Tannoudji, lauréat français du prix Nobel en 1997, a été enregistré dans le verre PZA4G1¹⁴. La photo originale, présentée en figure IV-114, est programmée en 256 niveaux de gris. Elle est ensuite inscrite grâce au laser IR femtoseconde au cœur du verre à 150 μm de profondeur (figure IV-114a). L'image inscrite mesure 300 μm \times 300 μm avec un espacement des pixels de 3 μm , soit 100 pixels dans chacune des deux dimensions. Les pixels de l'image sont constitués par les structures photo-induites (cf agrandissement de la figure IV-114b), dont l'intensité de fluorescence est contrôlée par la dose déposée, c'est-à-dire le nombre d'impulsions. Enfin, l'image est décodée en utilisant les 16 niveaux de gris décrits précédemment par un système optique utilisant principalement une diode émettant à 405 nm. Ce système est similaire à ceux disponibles dans les lecteurs Blu-ray disponibles dans le commerce. L'affichage du portrait reconstruit est réalisé en 256 niveaux de gris (figure IV-114c).

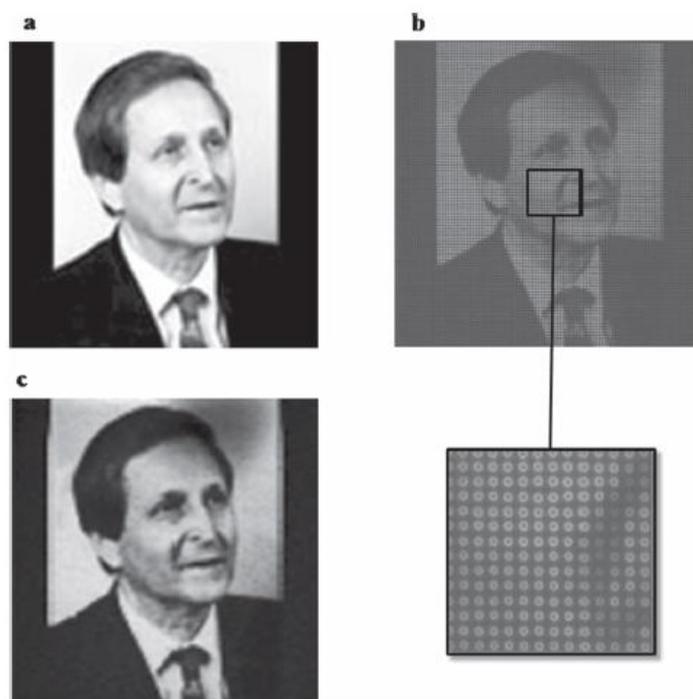


Figure IV-114 : Portrait de Claude Cohen-Tannoudji : (a) Image originale de 100 \times 100 pixels encodée en 256 niveaux de gris, (b) Image observée en microscopie confocale de fluorescence ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$) et agrandissement d'une région constituée de structures photo-induites (diamètre 2 μm , espacement de 3 μm) et (c) Image décodée affichée en 256 niveaux de gris

¹⁴ Pour rappel la composition de ce verre est 40P₂O₅-55ZnO-4Ag₂O-1Ga₂O₃ (% mol)

L'image originale est reproduite fidèlement. La pixellisation observable provient de la technique de décodage qui a été choisie. En effet, en décodant l'image en 16 niveaux de gris au lieu de 256, il y a une perte de résolution légère.

La possibilité de gravure sur plusieurs plans a été évaluée également en inscrivant plusieurs motifs plans similaires au portrait précédent, avec un écart entre les plans de 20 μm dans la direction de l'axe vertical. Les images, observées par microscopie confocale de fluorescence, sont visibles avec un contraste élevé. Aucun phénomène de « cross-talk¹⁵ » n'est observé, confirmant la maturité de la technique pour des applications dans le stockage de données en 3D. En considérant un encodage sur 256 niveaux de gris, la capacité maximale de stockage est de l'ordre de 280 Tbit.cm⁻³, soit classiquement sur nos échantillons 28 Tbits (dans notre cas, les échantillons vitreux utilisés mesurent typiquement 1 cm² \times 1 mm, soit 0,1 cm³). Pour information, la capacité des Blu-ray est de l'ordre de 3,1 Gbit par couche soit 12,5 Gbit pour le plus performant : le Blu-ray 4 couches.

Cette étude a débouché sur un brevet de valorisation en France en 2010 étendu à l'international en 2011 [*Canioni 2011*].

IV. 7. Conclusions du chapitre IV

L'utilisation d'un laser infrarouge à impulsions ultracourtes permet de tirer profit du phénomène d'absorption non-linéaire pour réaliser l'inscription de structures en trois dimensions dans le verre. Les propriétés optiques de ces structures sont modulables en fonction des paramètres du laser (nombre d'impulsions, irradiance...).

Un nombre important de techniques de caractérisations a été mis en œuvre pour permettre la compréhension de la physico-chimie locale du matériau pendant et après irradiation. La limitation principale à l'étude de ces structures est leur taille, qui est sensiblement celle de la plupart des sondes d'analyse physique et chimique.

Les différentes **espèces photo-induites** sont réparties sous forme d'un **gradient radial** du centre vers l'extérieur de la zone focale. Cette répartition rend compte de la stabilité

¹⁵ Le cross-talk est un phénomène de recouvrement qui peut se produire lorsque les plans sont trop rapprochés les uns des autres. Au cours de la lecture du signal provenant d'un plan, des signaux provenant des plans inférieurs et supérieurs peuvent venir se superposer, abaissant le contraste et mélangeant les informations. La résolution axiale en microscopie confocale est suffisante dans notre cas pour éviter ce phénomène.

thermique des espèces : les centres-trous Ag^{2+} , peu stables, sont surtout présents en périphérie de l'anneau, tandis que les agrégats de la forme Ag_m^{x+} constituent majoritairement le centre de l'anneau. Il reste à évaluer le gradient de température lors de l'écriture.

Un **gradient de charges électriques** au sein de la structure luminescente a été mis en évidence par une mesure de la génération de second harmonique, suggérant fortement l'**existence d'un champ électrique interne**. La microscopie en champ proche à force électrostatique (EFM), possédant une résolution à l'échelle du nanomètre, a démontré un potentiel important pour améliorer la description fine de la réactivité locale du matériau.

L'**application** de la technologie développée au **stockage de données** est extrêmement encourageante, et de nombreuses améliorations sont possibles, aussi bien au niveau du matériau (homogénéité du verre, sensibilité en relation avec la concentration en argent...) que du banc de structuration laser (choix de la longueur d'onde d'irradiation, focalisation du faisceau...).

Bibliographie du chapitre IV

[Bellec 2009-1] M. Bellec *et al.*, « Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass », *Opt. Express*, **17**(12) (2009), 10304-10318

[Bellec 2009-2] M. Bellec, « Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photoluminescent », Thèse de l'Université de Bordeaux, Bordeaux, 2009

[Bellec 2010] M. Bellec *et al.*, « 3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass », *J. Phys. Chem. C*, **114**(37) (2010), 15584-15588

[Boyd 2008] R.W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd Edition, Academic Press, San Diego, (2008)

[Canioni 2008] L. Canioni *et al.*, « Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass », *Opt. Lett.*, **33**(4) (2008), 362–364

[Canioni 2011] L. Canioni *et al.*, « Procédés d'écriture et de lecture de données par fluorescence sur un support photosensible, support et dispositif associés », Brevet FR1054177 du 28/05/2010 déposé en France, étendu à l'international PCT/FR2011/051219

[Choi 2010] J. Choi, « Écriture par laser de fonctionnalités optiques : éléments diffractifs et ONL », Thèse de l'Université de Bordeaux, Bordeaux, 2010

[Dai 2010] Y. Dai *et al.*, « High repetition rate femtosecond laser irradiation-induced elements redistribution in Ag-doped glass », *Appl. Phys. B*, **103**(3) (2010), 663-667

[DeCremer 2009] G. DeCremer *et al.*, « Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 3049-3056

[DeCremer 2010] G. DeCremer *et al.*, « In situ observation of the emission characteristics of zeolite-hosted silver species during heat treatment », *Chem. Phys. Chem.*, **11** (2010), 1627-1631

[Drude 1900] P. Drude, *Ann. Phys.*, **306**(3) (1900), 566 ; P. Drude, *Ann. Phys.*, **308**(11) (1900), 369

[Maurel 2009] C. Maurel *et al.*, « Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations », *J. Lumin.*, **129**(12) (2009), 1514-1518

[Rousse 2001] A. Rousse *et al.*, « Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution », *Nature*, **410** (2001), 65-68

[Royon 2010] A. Royon *et al.*, « Silver clusters embedded in glass as perennial high capacity optical recording medium », *Adv. Mater.*, **22**(46) (2010), 5282-5286. Highlighted in *Nature* **468**(9) (2010).

[Temnov 2006] V. V. Temnov *et al.*, « Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization », *Phys. Rev. Lett.*, **97**(23) (2006), 237403-237406

[Siders 1999] C. W. Siders *et al.*, « Detection of non-thermal melting by ultrafast X-ray diffraction », *Science*, **286**(5443) (1999), 1340- 1342

[Wilson 1984] T. Wilson and C. Sheppard, Theory and practice of scanning optical microscopy, Academic Press, 1984

[Liu 2009] Y. Liu *et al.*, «Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation », *Opt. Lett.*, **34**(2) (2009), 136-138

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, de nouvelles compositions vitreuses ont été élaborées afin d'explorer leurs potentialités pour l'inscription de contrastes optiques à l'échelle sub-micronique. L'obtention de fonctionnalités nouvelles à cette échelle constitue en effet un enjeu considérable pour la fabrication et la miniaturisation de composants tout-optique.

Dans le premier chapitre, l'analyse bibliographique a mis en évidence l'intérêt et les potentialités des technologies laser pour la structuration des matériaux vitreux contenant des ions photosensibles. Différents concepts ont été abordés telles que les notions d'optique non-linéaire, de structure chimique et de photosensibilité des verres, et de photostructuration des verres par les lasers. Le rôle du taux de répétition du laser impulsionnel dans les phénomènes thermiques a été souligné. Le contexte scientifique à l'origine du projet a été décrit, mettant en lumière le caractère original du sujet, à l'interface entre chimie des matériaux et physique des lasers. La complexité du sujet réside dans l'obtention de matériaux aux propriétés optiques originales. Aux contraintes optiques se superpose la nécessité de comprendre les mécanismes photo-chimiques, pour permettre un contrôle des modifications optiques induites sous faisceau.

Le second chapitre traite du choix du matériau, sur la base des performances physiques et optiques liées aux éléments constitutifs du verre. L'influence du gallium comme agent structurant est démontré, au travers de l'étude de la structure et des propriétés physiques des verres élaborés.

Des modifications structurales importantes sont observées lors de l'introduction croissante de l'ion Ga^{3+} dans la structure des verres, notamment la dépolymérisation du réseau. Cette dernière est compensée par l'intercalation du gallium entre les chaînes phosphates, qui conduit à la formation de polyèdres GaO_x , avec x compris entre 4 et 6.

Les mesures montrent que la concentration en ions argent joue un rôle prépondérant sur la réponse optique des verres étudiés, en particulier grâce à la description des propriétés de luminescence du verre à l'état massif. Deux environnements sont mis en évidence pour l'ion argent isolé : le premier pour $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 300 \text{ nm}$ ($\tau_1 = 14 \text{ }\mu\text{s}$), et le second pour $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 365 \text{ nm}$ ($\tau_2 = 35 \text{ }\mu\text{s}$).

Dans le troisième chapitre, l'évolution des propriétés optiques sous irradiation du verre choisi, de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO-}4\text{Ag}_2\text{O-}1\text{Ga}_2\text{O}_3$ (%_{mol}), sont décrites. Ce matériau présente le meilleur compromis entre stabilité chimique et propriétés optiques après irradiation. L'étude comparative, entre irradiation γ et illumination sous faisceau laser UV nanoseconde, permet de détecter un certain nombre de centres à base d'argent.

La présence de plusieurs espèces photo-induites, comme Ag^0 et Ag^{2+} en proportion importante, et d'agrégats de la forme Ag_m^{x+} , sont mise en évidence par résonance paramagnétique électronique. Les centres Ag^0 et Ag^{2+} sont formés dès les premières illuminations, tandis que les agrégats n'apparaissent que lorsque la dose d'irradiation devient plus élevée.

Les mesures optiques montrent plusieurs bandes de luminescence. Des évolutions spectrales comparables sont observées entre les irradiations γ et laser UV nanoseconde. Trois bandes d'absorption, pointant vers 290 nm, 325 nm et 380 nm, sont directement liées aux espèces photo-induites. L'excitation lumineuse dans ces bandes d'absorption résulte en des émissions lumineuses dans la partie visible du spectre. En particulier, l'émission vers 630 nm est attribuée à l'ion Ag^{2+} . L'émission centrée vers 480 nm, quant à elle, présente une durée de vie très courte, inférieure à la nanoseconde. Cette propriété semble indiquer la nature moléculaire du centre émetteur, potentiellement un ion du type Ag_3^{2+} .

Une évaluation de l'influence de la température sur l'évolution des propriétés optiques permet de montrer la faible stabilité thermique du centre Ag^{2+} . Lorsque la température croît, l'émission vers 630 nm s'atténue fortement jusqu'à disparaître pour les durées de traitement thermique les plus importantes. En parallèle, deux bandes d'émission vers 380 nm et 480 nm sont observées, dont l'intensité augmente à mesure que le traitement est plus long. Ces espèces sont fortement suspectées être des centres moléculaires de la forme Ag_m^{x+} . L'agrégation de ces centres est facilitée par l'élévation de la température, qui favorise la diffusion chimique des espèces et qui abaisse les barrières d'énergie d'activation nécessaire à la formation de liaisons fortes entre les atomes d'argent.

Dans la quatrième et dernière partie, la structuration de propriétés optiques est réalisée par focalisation d'un faisceau IR femtoseconde du verre de composition $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}55\text{ZnO-}4\text{Ag}_2\text{O-}1\text{Ga}_2\text{O}_3$ (%_{mol}) a été structuré

Le mécanisme est amorcé par un processus d'absorption non linéaire à 4 photons. L'évolution de l'intensité de la fluorescence montre une dépendance linéaire avec l'irradiance

et logarithmique avec le nombre d'impulsions. La fluorescence présente une répartition spatiale originale sous la forme d'un cylindre, dont seule la paroi est émettrice. Une coupe transversale de la structure résulte en la visualisation d'un anneau. Les caractéristiques de cette fluorescence dépendent de l'irradiance et du nombre d'impulsion du laser haute cadence utilisé.

L'utilisation de plusieurs techniques, comme la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la microscopie confocale de fluorescence, permet d'apporter des informations sur la corrélation entre la morphologie des structures photo-induites et la répartition spatiale de la fluorescence sur et autour de l'anneau.

Les mesures optiques confirment la relation entre la luminescence observée et l'élévation de température liée au taux de répétition élevé du laser. Sur des structures présentant une variation d'indice, pour lesquelles un fort accroissement thermique s'est produit au cours de l'irradiation, la position du maximum des bandes d'émission passe de 630 nm sur l'extérieur de l'anneau à 480 nm à l'intérieur de l'anneau. Cette évolution des propriétés optiques en fonction du gradient thermique est susceptible d'être extrapolée aux structures de taille plus réduite ($\approx 1 \mu\text{m}$). La présence d'un gradient de charges a également été mis en évidence par génération de seconde harmonique. Cette analyse conduit à proposer un modèle de formation des structures, dans lequel les espèces peu stables thermiquement sont situées sur le pourtour extérieur de l'anneau, tandis que les espèces plus stables comme les agrégats de la forme Ag_m^{x+} sont positionnés à l'intérieur de l'anneau.

. Les variations d'intensité de luminescence ont été utilisées pour élaborer une échelle de gris comprenant 16 niveaux. Des informations sous la forme d'images ont été encodées puis décodées grâce à cette échelle de gris, sur plusieurs épaisseurs. Cette technique tridimensionnelle permet d'atteindre des densités de stockage très élevées et a débouché sur le dépôt d'un brevet de valorisation.

En poursuite à court terme de ce travail, la durabilité des matériaux vierges devra être testée, par des tests de lixiviation ou de vieillissement (sous UV, en atmosphère humide...). Par ailleurs, des mesures de l'environnement du gallium pourraient permettre de mieux comprendre la corrélation entre structure et propriétés optiques, dont le lien n'a pas été clairement montré. L'étude d'autres systèmes vitreux, comme des verres silicates ou borates, par exemple, constitue une voie de recherche intéressante pour mettre en évidence les modifications structurales et optiques liées à l'introduction conjointe d'oxyde de gallium et d'argent. En ce qui concerne les verres après irradiation, des mesures à basse température

devraient permettre de mettre en évidence les dépendances entre les bandes de luminescence de manière à améliorer la compréhension des mécanismes photochimiques. Enfin, des mesures de luminescence très résolues spatialement (de l'ordre de 10 nm), par microscopie optique en champ proche (*SNOM*, pour *Scanning Near-field Optical Microscopy*) pourraient améliorer la description de la distribution des espèces photo-induites dans l'anneau fluorescent.

Le potentiel de la structuration de verres photosensibles par laser IR femtoseconde est démontré, à condition de combiner astucieusement science des matériaux et interaction laser-matière. A plus long terme, l'étude réalisée dans ce manuscrit présente des perspectives dans plusieurs champs de recherche. Le contrôle tridimensionnel de contrastes optiques (variation d'indice, fluorescence, génération de second et de troisième harmonique...) permet d'envisager leur intégration dans des composants optiques, comme les fibres optiques ou les supports de stockage de données, par exemple. Plus largement, la possibilité de contrôler localement les modifications photo-induites est extensible à d'autres matériaux. L'agrégation de particules à la surface ou au cœur du matériau est susceptible de servir de germe à la croissance de cristaux et de nano-cristaux. Une telle démarche pourrait permettre de fabriquer des matériaux composites, afin d'intégrer des fonctionnalités complémentaires

Annexe

Techniques expérimentales

A.1. Analyse par Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (en anglais *Electron Probe Micro-Analysis, EPMA*) est une méthode d'analyse élémentaire non destructive consistant à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

A.1.1. Principe

Une microsonde électronique est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, éventuellement d'autres détecteurs (électrons, photons visibles), et aussi d'un microscope optique (figure A-115).

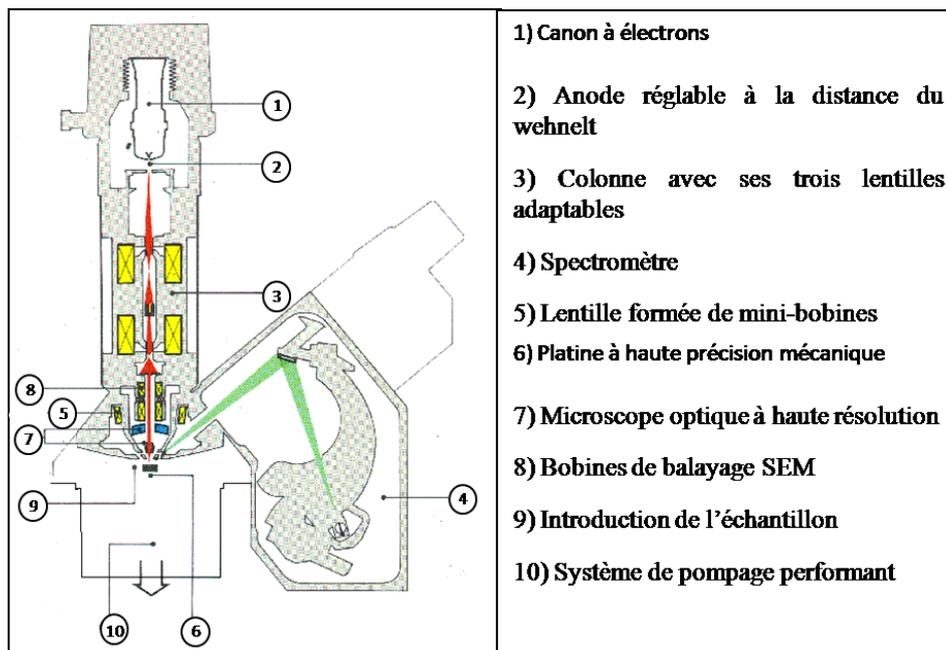


Figure A-115 : Description de l'appareillage d'une microsonde de Castaing

Le canon à électrons utilise le plus souvent l'effet thermoélectronique, ce qui correspond tout simplement à un fil de tungstène en pointe (le filament) qui est chauffé par effet Joule à une température de 2700 K. Les électrons émis par le filament sont accélérés par le champ électrique qui règne entre le filament (polarisé négativement) et l'anode reliée à la masse. Ce champ

électrique correspond à la tension d'accélération des électrons. La colonne électronique est constituée de plusieurs lentilles électromagnétiques, dont le but est à la fois d'obtenir sur l'échantillon un faisceau focalisé de faible diamètre et d'ajuster l'intensité du faisceau primaire en fonction des besoins.

Un faisceau d'électrons fortement accélérés (tension de plusieurs keV) irradie une faible surface, de l'ordre du micron carré, de l'échantillon prélevé. Au cours de l'irradiation, un électron d'un niveau de cœur est éjecté. Un réarrangement d'un électron de valence vers le trou électronique généré s'ensuit, provoquant l'émission d'un photon dans la gamme de rayonnement X.

L'émission électronique de surface est constituée essentiellement d'électrons secondaires peu énergétiques sensibles au relief de la surface, et d'électrons rétrodiffusés d'énergie proche de celle des électrons émis par le canon et dont l'intensité dépend essentiellement du numéro atomique des éléments en surface, soit de la composition chimique du matériau.

L'émission électromagnétique de surface est constituée de photons X émis par fluorescence en surface d'un échantillon lorsqu'il est excité par un faisceau incident d'électrons de très grande énergie émis par un canon à électrons. Le principe de base de la microsonde X consiste à analyser par spectroscopie ce rayonnement X dont les raies sont caractéristiques des différents éléments qui constituent le matériau. Depuis sa mise en œuvre en 1951 par Castaing, cette technique est couramment employée pour la caractérisation des matériaux.

L'analyse du spectre des rayons X peut se faire de deux manières :

- une première méthode basée sur la dispersion de l'énergie (*EDS* pour *Energy Dispersive Spectroscopy*) où un semi-conducteur jouant le rôle de détecteur produit des pics de tension proportionnels à l'énergie des photons X émis après excitation.
- la deuxième méthode est fondée sur la dispersion de longueur d'onde (*WDS* pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Les photons X sont alors séparés par diffraction de Bragg sur des cristaux taillés selon des plans réticulaires précis.

A.1.2. Aspect instrumental

L'appareillage utilisé est une microsonde électronique à émission de RX (CAMECA SX 100) avec 3 spectromètres WDS et un EDS Bruker AXS). Il est couplé avec un

microscope électronique à balayage permettant la visualisation des surfaces en mode « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés ».

Le détecteur EDS utilisé est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X d'énergie E_0 produit dans le cristal un nombre N de paires électrons-trous proportionnel à l'énergie du photon. La charge collectée par les électrodes aux bornes d'une capacité en série avec un préamplificateur est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident: Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. Les différences raies observées pour chaque élément correspondent aux transitions électroniques engendrées par le rayonnement X.

La détection WDS est faite grâce à quatre types de cristaux différents. Chaque cristal utilisé en tant que monochromateur est associé à une gamme énergétique spécifique. Les cristaux utilisés dans notre cas sont répertoriés dans le tableau A-17.

Tableau A-17: Caractéristiques des cristaux analyseurs utilisés lors des analyses microsonde.

Fluorure de lithium LiF (2) Pentaérythriol $C_5H_{12}O_4$ et (3) Phtalate acide de thallium $C_8H_5O_4Tl$

Cristal	Distance inter-réticulaire (nm)	Domaine d'analyse		Eléments/ Raies analysées
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	
LIF ⁽¹⁾	0,4027	0,035 - 0,40	35,5 - 3,10	Zn / K_α - Ga / K_α
PET ⁽²⁾	0,874	0,18 - 0,72	6,81 - 1,73	Ag / L_α
TAP ⁽³⁾	2,575	0,54 - 2,11	2,31 - 0,59	P / K_α

Les conditions expérimentales pour l'ensemble de nos analyses sont les suivantes :

- Tension d'accélération du faisceau d'électrons exciteur 20 keV
- Courant d'excitation 20 nA
- Taille de la sonde $1 \mu\text{m}^3$

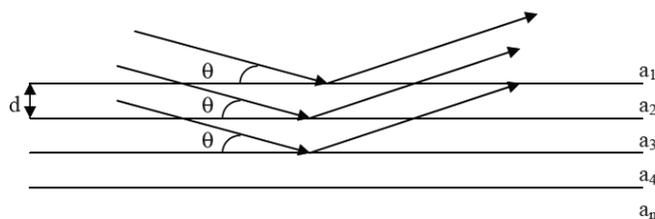
Les échantillons sont métallisés au préalable par dépôt d'une fine couche d'or d'environ 2 nanomètres.

La limite de détection absolue de l'appareil est d'une dizaine de ppm pour les éléments présentant un nombre atomique supérieur à celui du sodium. Cependant, lorsque la teneur en élément à doser est très faible, il est parfois nécessaire de travailler avec un courant d'excitation élevé et de réaliser de longues acquisitions. L'erreur relative est directement liée à la qualité de surface des échantillons qui doivent être plans et polis. La qualité des témoins ainsi que la méthode de correction influent également sur la précision des résultats. De manière générale, l'erreur relative est d'environ de 1 à 2% de la concentration massique.

A.2. Diffraction des rayons X

A.2.1. Principe

Les matériaux cristallins sont considérés comme des empilements d'atomes formant des plans réticulaires. Ces plans peuvent diffracter un rayonnement de petite longueur d'onde (quelques Angströms), tel que les rayons X, lorsqu'ils sont en condition de Bragg : le faisceau incident de longueur d'onde λ ne peut être diffracté par une famille de plan (h, k, l) que s'il rencontre ces plans sous un angle θ , dit angle de Bragg (figure A-116).



d = distance réticulaire
a = plan réticulaire

Figure A-116 : Diffraction d'un rayonnement par les plans réticulaires d'un cristal

En effectuant une rotation de l'échantillon polycristallin, on peut faire diffracter tous ses plans réticulaires et ainsi obtenir un diffractogramme sur lequel chaque diffraction par un plan apparaît sous la forme d'un pic plus ou moins intense. Un diffractogramme est donc caractéristique d'une phase donnée.

A.2.2. Aspect instrumental

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur quelques milligrammes de verres broyés sous forme de poudres. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical-Routine. L'acquisition des diffractogrammes est faite pour des angles compris entre 8 et 80° par pas de 0,1°. Le support utilisé étant en aluminium, les pics correspondants sont parfois visibles sur les diffractogrammes. Les diffractogrammes présentant des raies correspondant à des phases cristallines ont été comparés aux bases de données JCPDS-ICDD, ICSD, CSDD et CSD à partir des logiciels EVA et X'Pert de manière à en déterminer leur nature cristallographique.

A.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence, permettant de mettre en évidence des changements de phase comme la transition vitreuse T_g . Un appareil Netzsch DTA 4040 PC a été utilisé. Une masse d'échantillon comprise entre 50 et 100 milligrammes est introduite dans un creuset en platine, l'analyse est effectuée sous air avec une rampe de 15°C/min. La température de transition vitreuse T_g est déterminée au niveau du changement de pente, et la température de cristallisation T_x au pied du pic correspondant. Un thermogramme typique et les températures caractéristiques sont représentés sur la figure A-117.

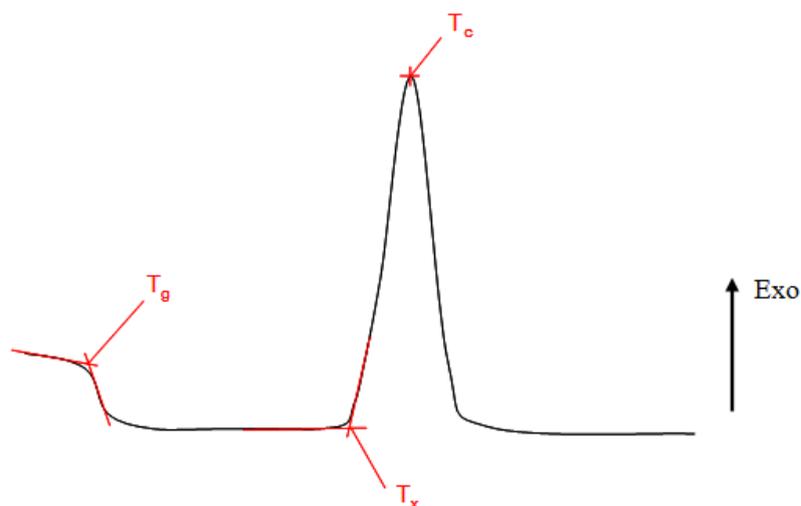


Figure A-117 : Thermogramme typique des verres étudiés et températures remarquables

A.4. Spectroscopie de diffusion Raman

Les matériaux vitreux ne présentent pas d'ordre à longue distance, ainsi les techniques classiques de détermination structurale, telles que la diffraction des rayons X ou des neutrons, ne sont pas adaptées pour leur caractérisation. Cependant, ce désordre structural des verres à longue distance n'exclut pas un ordre à courte et moyenne distance. Ce dernier peut être caractérisé par des techniques spécifiques comme les spectroscopies vibrationnelles.

Les atomes situés de part et d'autre d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre. Ils oscillent à une fréquence ν comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . Chaque vibration est caractéristique de la composition du matériau. Les spectroscopies vibrationnelles sont de ce fait des sondes des environnements locaux. Les règles de sélection des différentes spectroscopies vibrationnelles étant différentes, les informations retirées de chacune d'entre elles sont donc complémentaires.

A.4.1. Principe

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 loin des fréquences de résonance optique, une partie de ce faisceau est transmise, une autre est réfléchi, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions. L'analyse spectrale de ce rayonnement diffusé montre que la majeure partie possède la même fréquence que l'onde incidente (**diffusion élastique Rayleigh**), et une très faible quantité (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} fois l'intensité incidente) est diffusée inélastiquement à des fréquences différentes $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$; c'est l'**effet Raman**. Ces nouvelles fréquences de vibrations sont la conséquence de changements de polarisabilité, induits par le champ électrique de l'onde excitatrice, selon l'équation (A-1):

$$P_{\text{induit}} = \alpha \cdot E \quad (\text{A-1})$$

avec \mathbf{E} oscillant à la fréquence ν_i de sorte que : $E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t)$

Il y aura une activité Raman lorsque la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q sera non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une **variation de la polarisabilité** de la molécule. Dans ce cas, nous avons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Q}\right) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} \cdot E \quad (\text{A-2})$$

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)^2 \quad (\text{A-3})$$

Deux processus de diffusion interviennent dans l'effet Raman (figure A-118). Le premier est caractérisé par une diffusion d'un niveau vibrationnel inférieur vers un niveau supérieur (effet Stokes) alors que le second correspond à une diffusion d'un niveau vibrationnel supérieur vers un niveau inférieur (effet anti-Stokes).

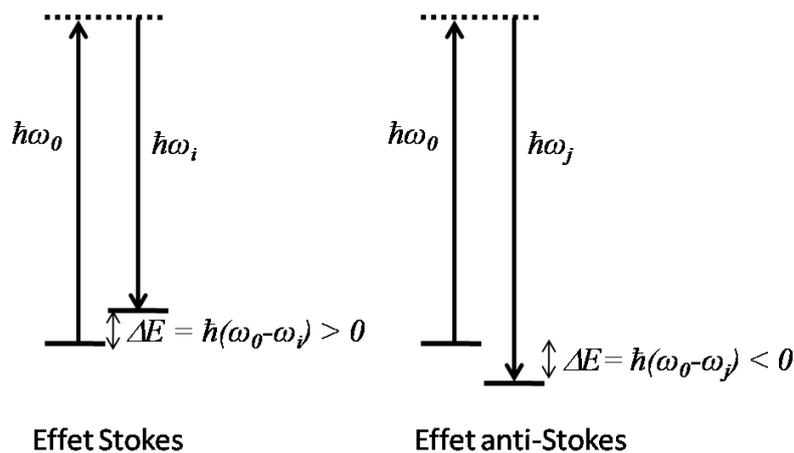


Figure A-118 : Schémas de principe des effets Raman Stokes (à gauche) et anti-Stokes (à droite)

Les fréquences spectrales mesurées sont exprimées en décalage de nombre d'onde ou décalage Raman défini comme la différence des nombres d'onde incident et diffusé $\Delta\omega = \omega_0 - (\omega_0 - \omega_i) = \omega_i$. Le spectre des changements de fréquences (figure A-119) est donc caractéristique de l'échantillon, mais pas de la source utilisée. En conséquence, les **déplacements Raman** $\Delta\omega$ sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié et correspondent aux fréquences de vibrations de la molécule. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes

et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

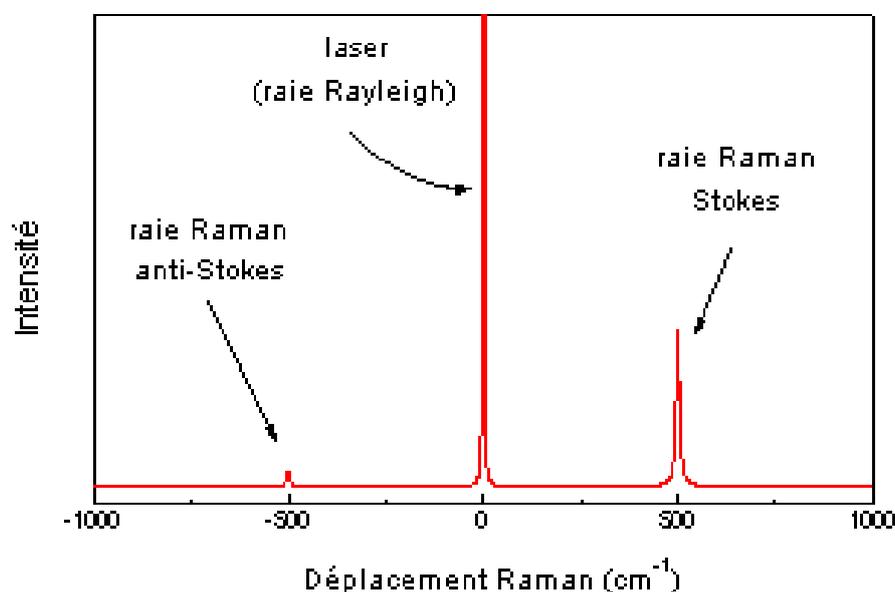


Figure A-119 : Spectre Raman pour un composé présentant un seul mode de vibration

La spectrométrie Raman est donc un moyen très efficace pour mettre en évidence les différents groupements élémentaires qui constituent la charpente des verres. Les **entités fortement polarisables** telles que les liaisons P-O ou Zn-O auront un signal fort avec cette technique, elle est ainsi parfaitement adaptée à l'étude de nos compositions. Dans le cas de matériaux désordonnés comme les verres des bandes larges sont obtenues à la place des raies.

A.4.2. Aspect instrumental

Les spectres Raman ont été collectés entre 200 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} à température ambiante à l'aide d'un appareil de micro-Raman confocal Labram (Horiba/Jobin-Yvon) en rétrodiffusion équipé d'un microscope équipé d'un objectif $\times 100$ (figure A-120). Une excitation par un laser continu à 532 nm ($P_{\text{moy}} = 5,5 \text{ mW}$) est utilisée. Un filtre notch holographique rejetant la diffusion Rayleigh est utilisé. La lumière rétrodiffusée est alors collectée par ce même objectif puis transmise sélectivement à travers le filtre Notch vers un détecteur CCD refroidi. La résolution spectrale typique utilisée avec ce système est de 2 cm^{-1} . Les échantillons étaient placés sous forme de lames présentant leurs deux faces polies de qualité optique.

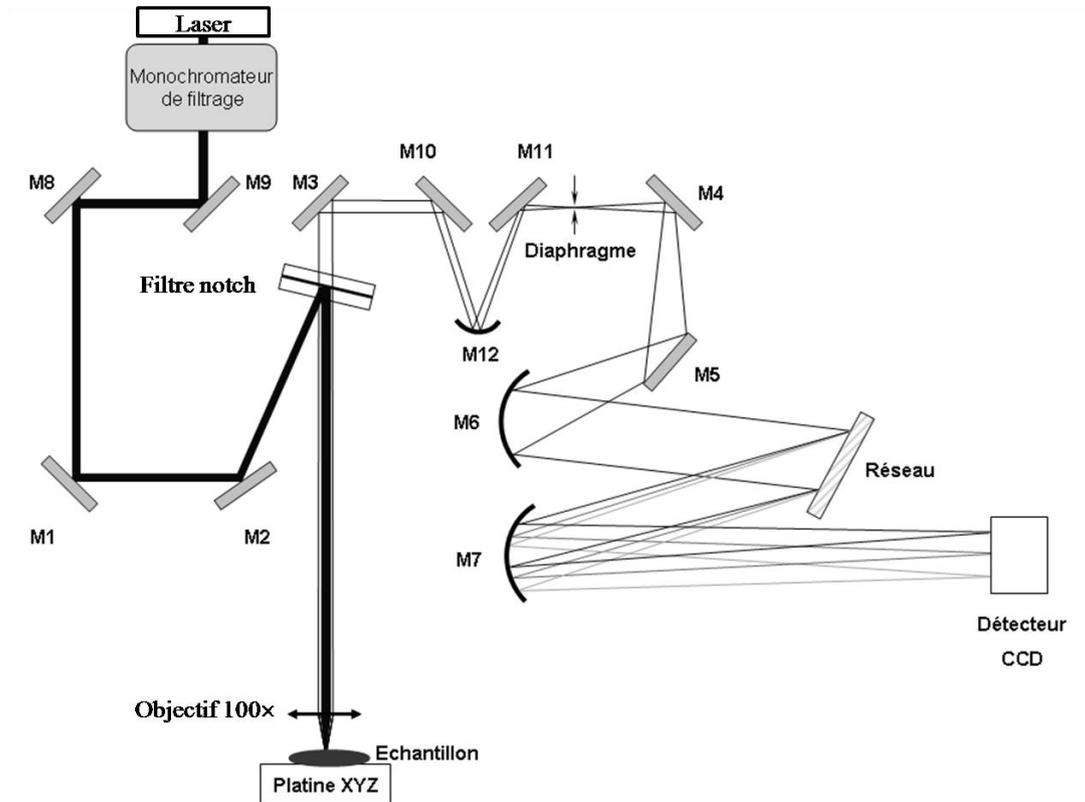


Figure A-120 : Schéma du système Raman confocal

A.5. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

A.5.1. Principe

La transparence d'un verre est délimitée aux faibles longueurs d'onde dans les domaines du proche ultraviolet ou du visible par l'absorption de la lumière *via* des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. Cette absorption est intrinsèque au matériau et dépend directement des éléments chimiques le constituant. De manière très simplifiée il y a absorption lorsque l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident permet de franchir la bande interdite (ou *bandgap*) d'énergie E_g c'est-à-dire $\hbar\omega \geq E_g$ (figure A-121). L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie.

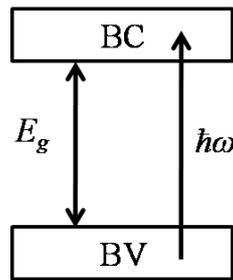


Figure A-121 : Schéma simplifié de l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). E_g désigne la valeur du gap optique

A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique. La figure A-122 représente la structure électronique d'un composé amorphe de manière plus réaliste. La longueur d'onde de coupure n'est alors plus la valeur unique $\hbar\omega$, mais est composée d'une distribution de longueurs d'onde autour de cette valeur, ce qui se traduit par un front d'absorption sur la mesure spectrophotométrique.

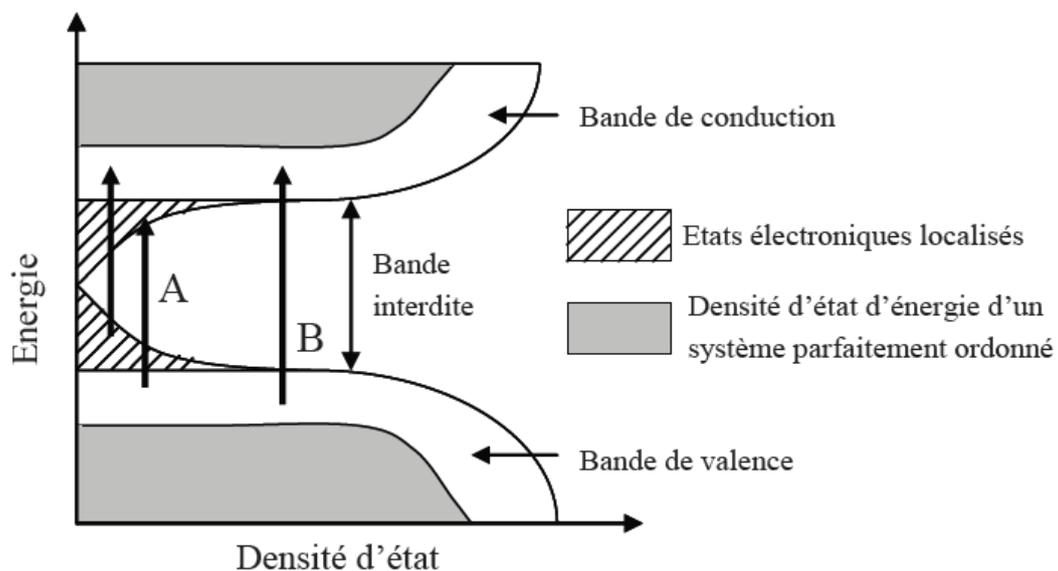


Figure A-122 : Représentation schématique réaliste de la structure électronique d'un composé amorphe

La mesure de l'atténuation dI de l'intensité I de la lumière à mesure que cette dernière traverse une épaisseur différentielle dx du matériau permet de déterminer les valeurs du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ suivant la relation différentielle (A-4) :

$$dI = -\alpha(\omega)I dx \quad (\text{A-4})$$

Cette relation n'est valable que lorsque le matériau ne présente pas de diffusion de la lumière comme pour les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse ; dans le cas contraire il convient de tenir compte de ce paramètre diffusif supplémentaire. Par intégration l'équation (A-5) donne une loi d'atténuation exponentielle reliant l'intensité entrant dans le matériau à son épaisseur x :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{A-5})$$

avec I_0 l'intensité incidente

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ s'écrit alors :

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{A-6})$$

A.5.2. Aspect instrumental

Les spectres de transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 5000 à double faisceau entre 200 et 800 nm avec un pas de 1 nm. Deux sources lumineuses sont utilisées pour couvrir le domaine spectral mesuré : une lampe deutérium H₂ pour l'UV et une lampe tungstène W pour le visible. Le monochromateur est un réseau blazé à 250 nm possédant 1200 traits/mm. L'appareil est équipé d'un détecteur photomultiplicateur Hamamatsu R928. Le rayonnement émis par la lampe passe par le réseau de manière à obtenir un faisceau dit monochromatique de bande passante 2 nm. Il est ensuite séparé en deux faisceaux dont le premier sert de référence tandis que le second traverse l'échantillon. Le schéma du spectrophotomètre est présenté sur la figure A-123 :

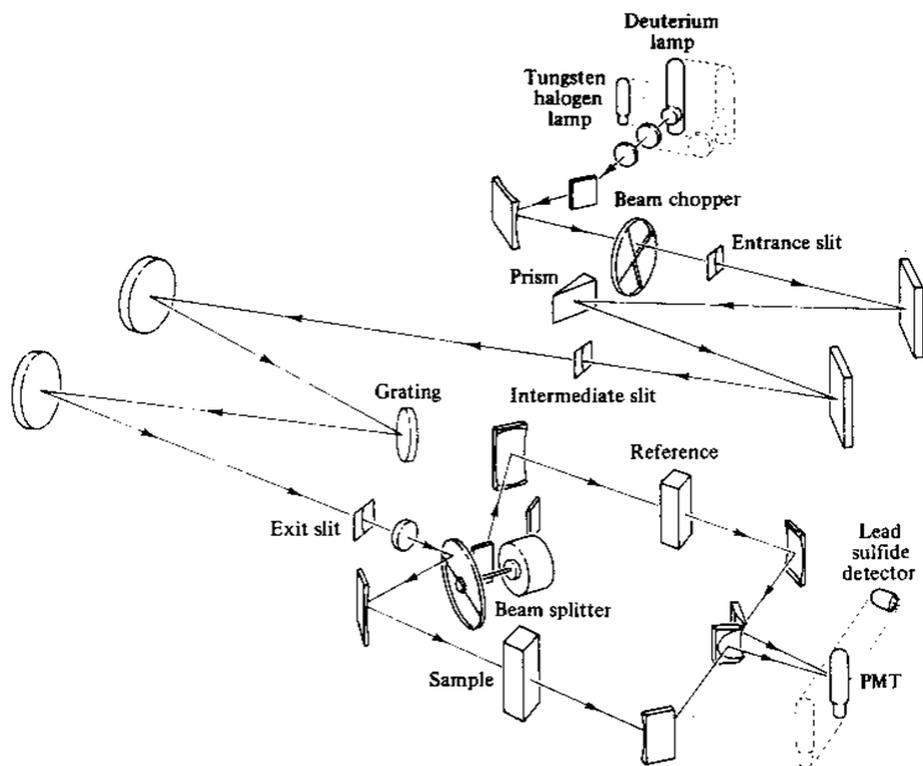


Figure A-123 : Schéma descriptif du spectrophotomètre VARIAN Cary 5000

D'un point de vue expérimental l'appareil fournit la mesure I/I_0 de laquelle est déduite les valeurs de la transmission $T = (I/I_0)$. La figure A-124 présente le spectre de transmission obtenu pour un verre phosphate de zinc contenant de l'argent.

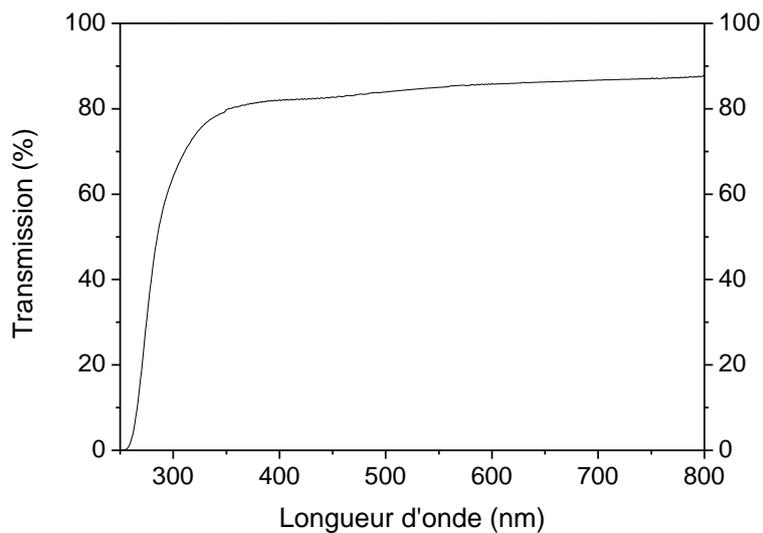


Figure A-124 : Spectre de transmission d'un verre de composition $40P_2O_5-55ZnO-4Ag_2O-1Ga_2O_3$ (%mol)

Aux longueurs d'onde élevées les verres sont parfaitement transparents. Les pourcentages de transmission dont les valeurs sont comprises entre 80 % et 90 % s'expliquent par les réflexions sur les faces avant et arrière de l'échantillon. Un modèle simple de réflexion multiple reposant sur le principe de la réflexion de Fresnel pour lequel permet de le montrer. A incidence normale, les coefficients de Fresnel pour la réflexion R et la transmission T à une interface sont donnés par les relations :

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{et} \quad T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{A-7})$$

où n_1 et n_2 sont les indices respectifs du milieu 1 et du milieu 2.

Dans notre cas, le milieu 1 est l'air, d'indice $n_1 = 1$ et le milieu 2 le verre. Les indices de réfraction du verre ont été mesurés par ellipsométrie dans le Groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux, en collaboration avec V. Rodriguez et F. Adamietz.

Les valeurs obtenues (1,584 à 935 nm, 1,596 à 532 nm, 1,612 à 405 nm) indiquent une dispersion de l'indice relativement faible permettant de considérer l'indice de réfraction comme une constante dans le domaine spectral d'intérêt hors des résonances avec $n_2 = 1,584$. Les valeurs des coefficients de Fresnel à la face avant de l'échantillon sont alors $R_1 = 5,05$ % et $T_1 = 94,95$ %. Lorsque le faisceau arrive sur la face arrière, la fraction transmise vaut $T_2 = T_1^2 = 90,1$ % et la fraction réfléchie vers la face avant vaut $R_2 = T_1 \times R_1 = 4,8$ %. A l'interface suivante la fraction $T_3 = R_2 \times T_1 = 4,56$ % et l'intensité réfléchie vers la face arrière vaut $R_3 = R_1 \times R_2 = 0,24$ %. A la face arrière la fraction transmise est $T_4 = R_3 \times T_1 = 0,012$ %. La fraction transmise vers le détecteur est alors environ $T_2 + T_4 \approx T_2$. Les réflexions internes après le premier aller-retour sont donc négligeables. La transmission est alors approximativement de 90 %. Cette valeur est très proche de celle mesurée expérimentalement.

Les spectres de transmission obtenus ont donc été corrigés de manière à obtenir une transmission de 100 % dans le domaine de plus grande transparence par soustraction de la valeur de la transmission à 800 nm considéré en première approche comme liée à la réflexion de Fresnel. La densité optique OD définie par $OD = \log(I/I_0)$ est une grandeur sans dimension dépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude les échantillons vitreux se présentaient sous la forme de lames de quelques millimètres

d'épaisseur dont les deux faces avaient subi un polissage de qualité optique. Il est alors possible de calculer le coefficient d'absorption linéaire intrinsèque au matériau en ramenant l'expression A-8 à une épaisseur de 1 mm grâce à la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{OD}{x \log e} = \frac{2,303 \times OD}{x} \quad (\text{A-8})$$

La figure A-125 représente le coefficient d'absorption typique d'un verre de composition 40P₂O₅-55ZnO-4Ag₂O-1Ga₂O₃ (%_{mol}) après soustraction de la réflexion de Fresnel et normalisation par l'épaisseur de l'échantillon analysé.

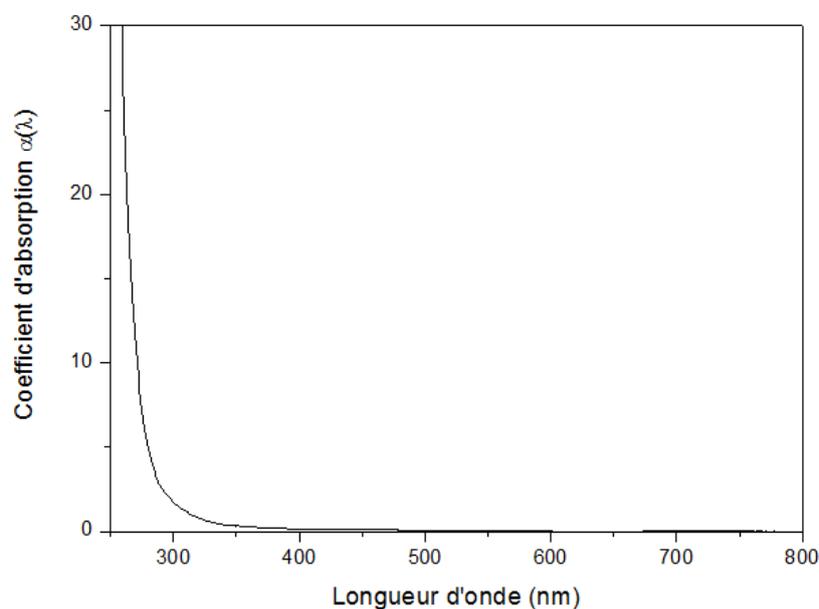


Figure A-125 : Coefficient d'absorption d'un verre de composition 40P₂O₅-55ZnO-4Ag₂O-1Ga₂O₃ (%_{mol})

A.6. Luminescence résolue en temps

A.6.1. Principe

La luminescence regroupe l'ensemble des émissions de lumière résultant de l'excitation d'un matériau. Elle peut être provoquée par différentes sources d'énergie : on parle ainsi de photoluminescence dans le cas d'une excitation par des radiations électromagnétiques, de cathodo-luminescence pour une excitation par un faisceau d'électrons.

L'énergie du rayonnement d'excitation est absorbée par une espèce A du réseau vitreux qui passe alors à un état d'énergie supérieure. L'espèce excitée A* retourne à l'état fondamental suivant des processus radiatifs et/ou non-radiatifs. Dans les premiers, il y a conversion de l'énergie d'excitation en rayonnement lumineux (émission de photons), dans les seconds, transformation sous forme de chaleur par génération de vibrations de réseau (émission de phonons). La figure A-126 schématise l'absorption d'un photon d'excitation de longueur d'onde λ_{ex} (flèche bleue) depuis un niveau électronique de l'espèce A vers un niveau électronique de l'espèce excitée A*. Cette absorption est suivie d'une désexcitation non-radiative vers le niveau vibrationnel de plus basse énergie (flèche rouge). Une fois le niveau vibrationnel le plus bas atteint une désexcitation radiative se produit vers le niveau électronique fondamental accompagnée de l'émission d'un photon de longueur d'onde λ_{em} (flèche verte).

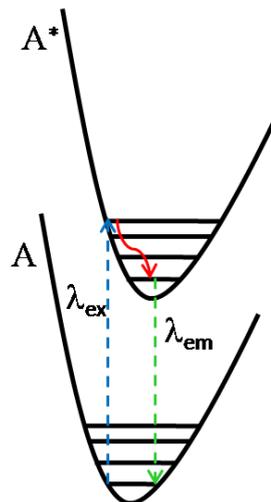


Figure A-126 : Schéma de principe de la luminescence : absorption d'un photon de longueur d'onde λ_{exc} (flèche bleue) suivie d'une désexcitation non-radiative avec dissipation calorifique (flèche rouge) puis d'une désexcitation radiative accompagnée de l'émission d'un photon de longueur d'onde λ_{em} (flèche verte)

Toute émission de radiation lumineuse nécessite préalablement l'absorption d'une énergie. Les phénomènes d'absorption et d'excitation du composé solide sont étudiés à l'aide des spectres d'absorption et d'excitation. Alors que le spectre d'absorption représente l'énergie totale absorbée par le composé, c'est-à-dire la somme des énergies à l'origine des transitions radiatives et non-radiatives, le spectre d'excitation figure la partie de l'énergie absorbée qui conduit à une luminescence à une (ou des) longueur(s) d'onde donnée(s).

La désexcitation non-radiative s'effectue par une cession d'énergie d'un niveau vibrationnel à un autre. Elle s'effectue dans un temps très court (10^{-13} s) comparativement à la durée de vie radiative de l'état excité qui peut varier de 10^{-8} - 10^{-7} s pour des transitions permises à 10^{-3} - 10^{-2} s voire plus longues pour des transitions interdites par les règles de sélection.

L'accès aux durées de vie radiatives peut être obtenu au travers de l'utilisation d'une source d'excitation impulsionnelle. Ce type d'excitation promet une population de centres N du niveau $|a\rangle$ au niveau $|c\rangle$ dans l'état excité (figure A-127a). S'ensuit généralement une ou plusieurs transitions non-radiatives symbolisée(s) par une flèche arrondie vers le niveau $|b\rangle$. Les centres excités peuvent retourner à l'état fondamental du niveau $|b\rangle$ au niveau $|a\rangle$ en émettant un rayonnement lumineux d'intensité décroissant dans le temps.

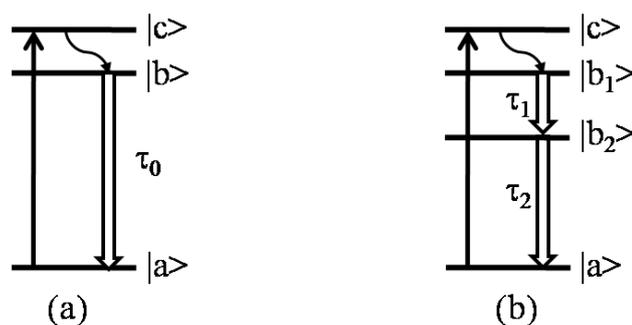


Figure A-127 : (a) Schéma général de désexcitation à trois niveaux de durée de vie τ_0 et (b) cas plus complexe d'un système multi-niveaux pour un même centre associé aux durées de vie τ_1 et τ_2

L'évolution temporelle de la population excitée suit une loi générale de la forme :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -AN(t) \quad (\text{A-9})$$

où A représente la probabilité de déclin.

La solution de l'équation différentielle A-10 donne la densité de centres excités à un temps t :

$$N(t) = N_0 e^{-At} \quad (\text{A-10})$$

où N_0 est la densité de centres excités à $t = 0$ c'est-à-dire juste après l'impulsion lumineuse. L'intensité lumineuse émise est proportionnelle à la densité de centres désexcités par unité de temps, ce qui peut être écrit :

$$I_{em}(t) = I_0 e^{-At} \quad (\text{A-11})$$

La durée de vie τ de l'état excité est définie comme le temps nécessaire pour que l'intensité $I(t)$ atteigne la valeur I_0/e , soit $\tau = 1/A$. Cette valeur peut être déduite de la pente de la droite $\log(I) = f(t)$. D'une manière plus générale, lorsque plusieurs espèces sont excitées, ou dans le cas d'un système multi-niveaux (figure A-127b), la réponse est multi-exponentielle et l'intensité de fluorescence peut s'écrire sous la forme :

$$I(t) = \sum_i^n C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{A-12})$$

où n est le nombre d'espèces qui contribuent au signal de fluorescence. Chaque espèce i possède un temps de décroissance caractéristique τ_i et un poids C_i associé.

Typiquement, le signal détecté est similaire à celui représenté en figure A-128 avec un augmentation brusque de l'intensité immédiatement après l'impulsion excitatrice, suivie d'une diminution progressive exponentielle décroissante de l'intensité détectée.

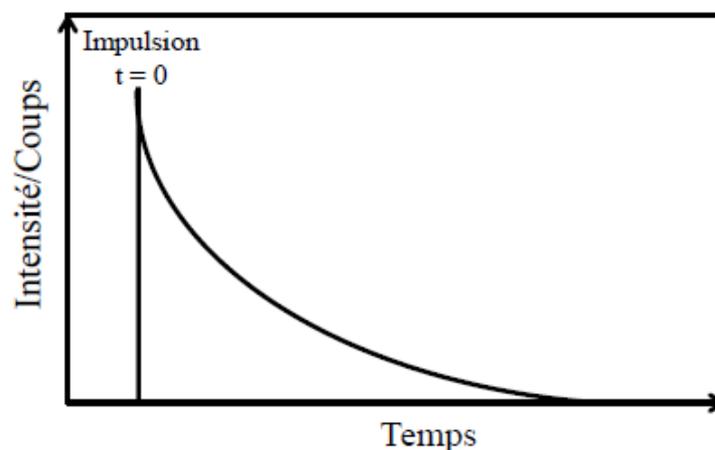


Figure A-128 : Représentation d'un enregistrement de durée de vie pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission données

A.6.2. Aspect instrumental

A.6.2.a. Mesure des spectres d'émission et d'excitation

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre de type SPEX Fluorolog-2 (figure A-128) piloté au moyen du programme DM3000. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet des excitations en continu de 200 nm à 800 nm.

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs de distance focale 22 cm dont le montage est de type Czerny-Turner. Le monochromateur situé en amont de l'échantillon permet de sélectionner une longueur d'onde d'excitation. L'émission provenant du composé irradié est filtrée par le monochromateur situé en aval de l'échantillon. Le signal d'émission est détecté et amplifié par un photomultiplicateur Hamamatsu R298 refroidi par effet Peltier.

Les spectres d'émission sont systématiquement corrigés du profil de réponse de l'ensemble du système de détection grâce à un fichier de correction tenant compte de la variation de transmission du monochromateur et de la réponse du photomultiplicateur. Les spectres d'excitation sont corrigés du profil d'émission de la lampe grâce à un système de détection de l'intensité d'excitation (Rhodamine + P.M. de référence) situé en sortie de monochromateur d'excitation.

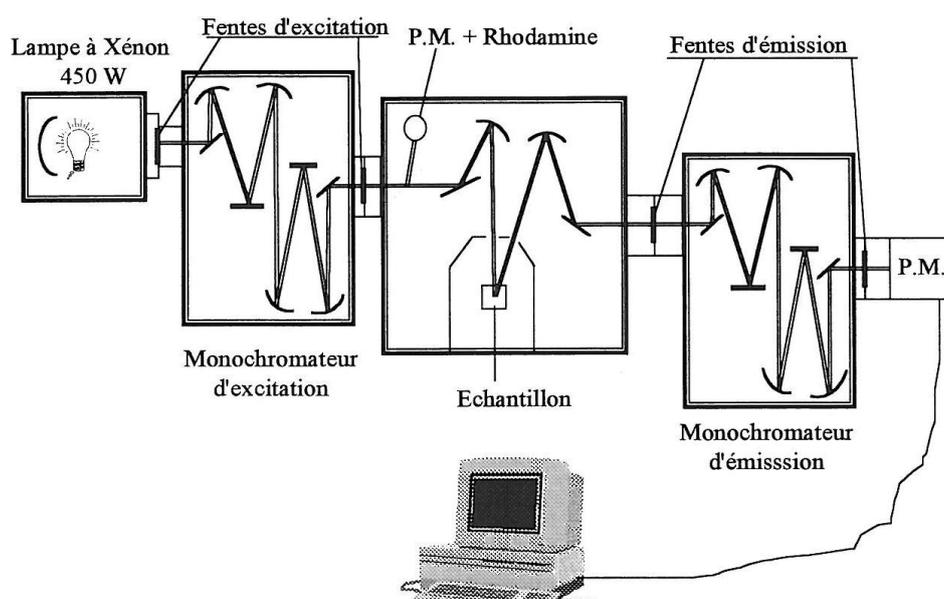


Figure A-129 : Schéma de principe du spectrofluorimètre Spex Fluorolog-2

A.6.2.b. Mesure des durées de vie

Plusieurs appareillages ont été nécessaires pour mesurer les durées de vie des espèces luminescentes caractérisées dans ce manuscrit. Les valeurs s'échelonnent sur des échelles temporelles pouvant varier de plusieurs ordres de grandeurs, depuis la nanoseconde jusqu'à la microseconde.

Pour les **durées de vie supérieures à 10 μ s** les mesures ont été obtenues au moyen d'un phosphorimètre de type Spex Fluorolog-2 utilisant une lampe xénon pulsée de largeur temporelle à mi-hauteur de 3 μ s et possédant un double monochromateur en excitation et en émission. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu R298 refroidi par effet Peltier et couplé à un comptage de photons.

Pour les **durées de vie comprises entre 50 ns et 10 μ s** les mesures ont été réalisées à l'aide d'un laser Nd³⁺:YAG triplé émettant des impulsions à 355 nm de largeur temporelle à mi-hauteur de 5-7 ns. Le faisceau présentait un diamètre de 1 mm sur échantillon et l'énergie déposée était de 0,4 nJ par pulse, soit une irradiance d'environ 320 kW/cm². La fluorescence émise était collectée par un jeu de lentilles puis injectée dans une fibre optique après focalisation au travers d'une lentille convergente. En sortie de fibre la lumière diffractée par un spectromètre MS260i (Oriel) double réseau en configuration Czerny-Turner puis analysé par une caméra ICCD iStar 720 (Andor Technology) permettant une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde.

A.7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

A.7.1. Principe

La spectroscopie RPE est utilisée pour la caractérisation d'espèces paramagnétiques possédant par définition au moins un électron apparié. Dans le cas d'un électron libre, le moment magnétique μ_e est défini comme :

$$\mu_e = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (\text{A-13})$$

avec \mathbf{S} le moment angulaire de spin, g_e le facteur de Landé ($g_e = 2$) et μ_B le magnéton de Böhr. Soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense \mathbf{B} , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états (figure A-130), correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique E_m associée à chacun de ces états est donnée par :

$$E_m = g \mu_B m_S B \quad (\text{A-14})$$

où g un facteur spectroscopique dont la valeur est proche de celle de g_e . La différence d'énergie $\Delta E = g \mu_B B$ entre ces deux états augmente linéairement avec le champ magnétique. Si un électron non-apparié est associé avec un noyau de spin nucléaire non-nul le moment magnétique de ce dernier va affecter l'électron, conduisant au phénomène de couplage hyperfin dont les caractéristiques ne seront pas développées ici.

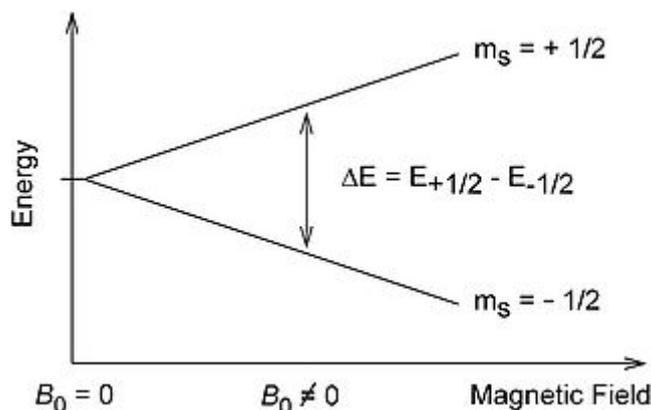


Figure A-130 : Séparation des niveaux d'énergie Zeeman (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe B_0

La transition entre les deux niveaux de Zeeman peut être induite par un champ électromagnétique de fréquence ν si l'énergie $h\nu$ est égale à ΔE soit :

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B B \quad (\text{A-15})$$

Cette dernière équation est utilisée pour déterminer le facteur g dont la valeur est caractéristique de l'espèce paramagnétique mais également de sa géométrie et de son environnement. D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les états quantiques.

A.7.2. Aspect instrumental

En principe les spectres RPE peuvent être obtenus soit en variant la fréquence du photon incident en maintenant la valeur du champ magnétique constante, soit en travaillant à fréquence fixe et à champ magnétique variable. La deuxième configuration est la plus pratique compte-tenu du fait qu'il est difficile de trouver des sources micro-ondes dont le rayonnement est modulable, un klystron émettant un champ électromagnétique monochromatique. Les aimants disponibles sur le marché permettent de moduler relativement aisément les valeurs du champ magnétique d'intérêt.

Les spectres RPE sont souvent représentés sous la forme d'une dérivée première du fait de la modulation du champ magnétique B (figure A-131). Il est possible de remonter à l'absorption du champ par intégration du signal.

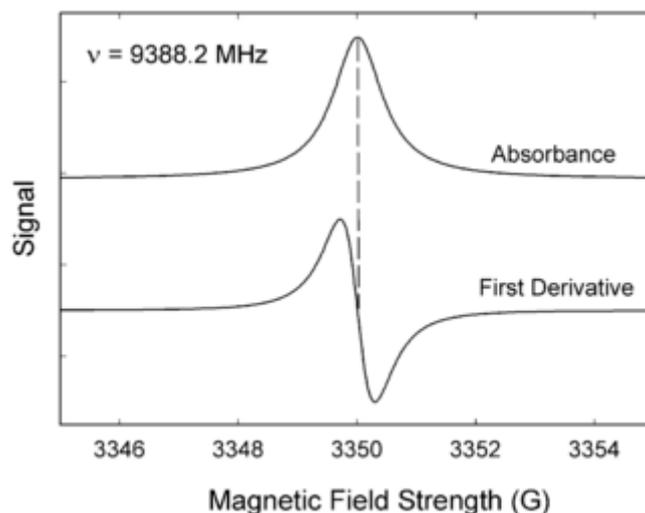


Figure A-131 : Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe

Les spectres RPE ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type Bruker ESP300e travaillant en bande X (rayonnement micro-onde, $\nu \sim 9,45 \text{ GHz}$). Les balayages ont été faits sur une gamme large dans un premier temps pour des valeurs de champ magnétique H comprises entre 100 et 9000 G puis les zones de mesures ont été réduites au domaine 2400 G - 4000 G. Quelques milligrammes d'échantillon sous forme de poudre dans un tube quartz ont été nécessaires pour l'étude.

A.8. Inscription laser

A.8.1. Laser UV nanoseconde

Le laser UV nanoseconde utilisé est un laser Nd:YAG (Surelite Continuum L10) fonctionnant en modes bloqués pompé par lampes flash équipé de cristaux non linéaires BBO (BaB_2O_4) pour obtenir en sortie la longueur d'onde de 355 nm. La durée des impulsions varie entre 5 ns et 7 ns. Le taux de répétition est de 10 Hz, l'énergie par impulsion est de 80 mJ à 355 nm.

Le faisceau est focalisé par un système de lentilles de manière à ce que le diamètre du faisceau sur l'échantillon soit d'environ 5 mm, soit une fluence de 320 J.cm^{-2} et une irradiance de 67 MW.cm^{-2} .

A.8.2. Laser IR femtoseconde

Le laser IR femtoseconde utilisé est un laser t-Pulse 500 (Amplitude Systems) construit autour de deux milieux amplificateurs Yb : KYW pompés par diode fibrée, fonctionnant en modes bloqués. La longueur d'onde de sortie est de 1030 nm. La durée des impulsions est de 470 fs, l'énergie par impulsion est de 500 nJ. Le taux de répétition utilisé est de 10 MHz. Il peut être modifié grâce à l'utilisation d'un modulateur acousto-optique qui permet en outre de modifier également l'énergie des impulsions.

Le faisceau est focalisé dans le matériau par l'intermédiaire d'un objectif de microscope apochromatique de grossissement $36\times$ et d'ouverture numérique $\text{NA} = 0,52$. L'échantillon est déplacé par des platines de translation motorisées à précision micrométrique.

A.9. Microscopie de fluorescence confocale

A.9.1. Principe

L'observation de l'émission lumineuse à l'échelle du micromètre est possible grâce à trois type d'appareil : les microscopes à épi-fluorescences, les microscopes confocaux et les microscopes optiques à champ proche (SNOM pour *scanning near-field optical microscopy*).

Un **microscope à épi-fluorescence** permet de détecter des signaux d'émission de faible intensités en utilisant des sources lumineuses peu intenses (comme les lampes à vapeur de mercure ou de xénon à arc). L'inconvénient de ce type d'appareil provient du fait que lorsqu'un objet est épais, qu'il présente un relief important, ou bien lorsqu'il est incliné par rapport à l'objectif, seule une partie de l'objet est nette dans l'image. La lumière émise par le plan focal, donc l'image nette, est perdue dans la fluorescence émise par les plans adjacents au plan focal, qui par définition sont flous. Sans traitement post-acquisition il n'est pas possible de voir l'émission sur un seul plan d'acquisition.

Les **SNOM** sont des appareillages coûteux qui permettent de compenser la diffraction, une des limitations de la microscopie optique. En effet, lorsqu'un objet, ou le détail d'un objet, est plus petit que la longueur d'onde de la lumière qui l'éclaire. La lumière est diffusée sous la forme d'une tache, il n'est pas possible d'avoir une image nette du détail. Une des manières de résoudre ce problème consiste à placer le détecteur de lumière très proche de la surface. La lumière est apportée et récupérée par une fibre optique ; la surface observée est limitée par un trou plus petit que la longueur d'onde de la lumière. Ainsi, seule l'onde évanescente est observée et non pas l'onde dispersée. Des détails plus petits que la longueur d'onde de la lumière peuvent ainsi être observés. Ces appareillages sont assez coûteux et relativement rares à l'échelle mondiale.

Les **microscopes confocaux de fluorescence** quant à eux utilisent généralement un faisceau laser comme source excitatrice. Le rayon laser est concentré par une lentille. La surface est balayée en positionnant un sténopé (*pinhole* en anglais) devant le détecteur, dans un plan focal conjugué au plan focal de l'objectif (plans confocaux). De cette manière, seuls les photons provenant du plan focal passent le sténopé et participent à la formation de l'image, d'où le nom « confocal » (synonyme de monofocal). La lumière provenant des plans adjacents (floue) est arrêtée par les bords du trou. Il est ainsi possible d'obtenir une coupe optique nette correspondant uniquement au plan focal. En faisant varier ce plan on obtient une succession de coupes donnant des informations nettes et précises dans les trois dimensions de

l'objet observé. Le schéma de principe de fonctionnement d'un microscope confocal est présenté sur la figure A-132.

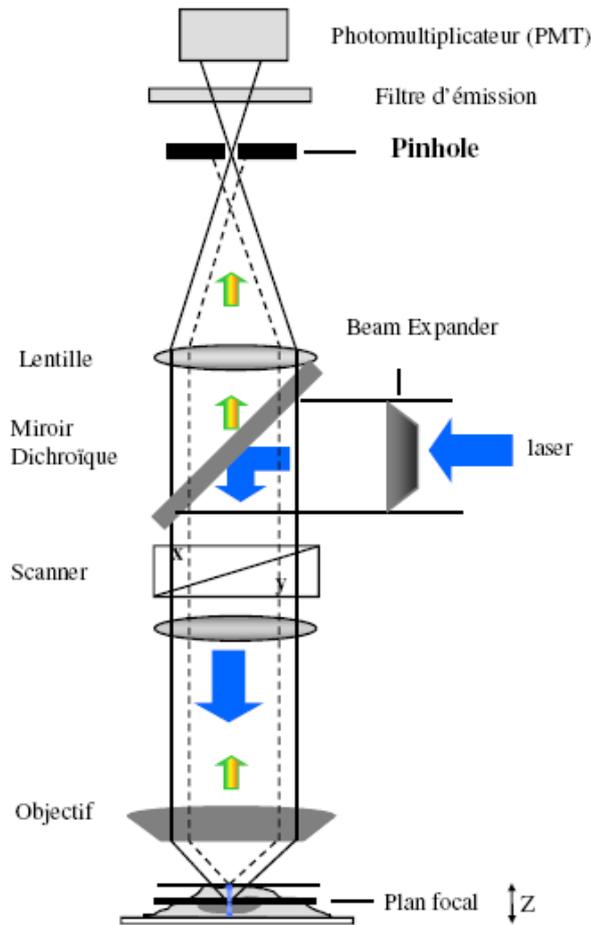


Figure A-132 : Schéma de principe d'un microscope confocal de fluorescence

La résolution spatiale de ce type d'instrument plus importante que celle des microscopes à épi-fluorescence :

- résolution latérale $d_{x,y} = 0,4 \times \lambda / NA$
- résolution axiale $d_z = 1,4 \times \lambda / NA^2$

soit environ 260 nm en résolution latérale et 1,43 μm en résolution axiale pour une diode laser émettant à 405 nm au travers d'un objectif 63 \times .

A.9.2. Aspect instrumental

Le microscope confocal est un microscope Leica TCS SP2 disponible à la plateforme Bordeaux Imaging Center (BIC) du Centre de Génomique Fonctionnelle de Bordeaux

(Université Bordeaux Segalen - UMS 3420 CNRS - US4 INSERM). Le faisceau source est une diode laser émettant à 405 nm focalisée au travers d'un objectif apochromatique à huile de grossissement 63×. Le déplacement de l'échantillon est assuré par une platine galvanométrique. Les détecteurs utilisés sont des tubes photo-multiplificateurs (PMT).

A.10. Microscopie en champ proche

La microscopie à force atomique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avant et après interaction avec les lasers. Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, Van der Waals, électrostatiques, friction...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe et la surface de l'échantillon.

A.10.1. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe du microscope à force atomique (*AFM* pour *Atomic Force Microscopy*) est basé sur l'interaction avec une surface d'une pointe sonde, idéalement atomique, fixée à un micro-levier flexible de raideur k (cantilever) (figure A-133). La pointe balaye la surface, et les forces d'interaction, proportionnelles à la déflexion, sont suivies par un système de détection de la déflexion du micro-levier. Un asservissement permet d'éloigner ou de rapprocher la surface de la pointe pour contrôler la force exercée par la pointe sur l'échantillon, et donc d'imaginer la topographie de la surface: il est possible de fonctionner avec des forces répulsives (non-contact) ou attractives (contact).

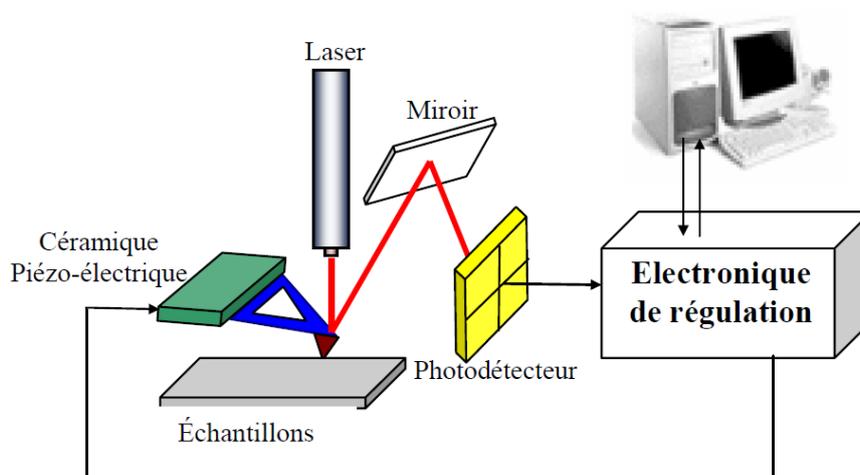


Figure A-133 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Dans le mode le plus ancien (contact), une pointe ultrafine supportée à l'extrémité d'un levier souple encastré (cantilever) est amenée au contact de la surface. Un système, constitué d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et d'une photodiode à quadrants, permet la mesure de la déflexion de celui-ci. Grâce à un système piézoélectrique un balayage est effectué parallèlement à la surface, les variations de différence de tension entre les quadrants de la photodiode permettant de mesurer les variations de déflexion et de torsion du levier. Un asservissement en déflexion équivaut donc, pour un matériau donné, à un asservissement en hauteur de la pointe qui est ajustée grâce à un système piézoélectrique.

Pour éviter la déformation ou la dégradation des surfaces molles (polymères, matières biologiques, etc...) induites par les forces de frottement en mode contact, des modes oscillants ont été développés. Grâce à un bimorphe piézoélectrique, le levier est soumis à une vibration proche de la fréquence de résonance de celui-ci. En présence de la surface, cette vibration subit des variations d'amplitude et de phase donnant accès à la topologie mais aussi à des propriétés locales (élasticité, viscoélasticité, forces d'adhésion, attractives...) et donc à autant de modes d'imageries. Ces modes oscillants se déclinent largement et permettent de faire varier les interactions du mode « contact intermittent » (**tapping**) aux modes « non-contact ». Il est nécessaire de prévoir une bonne isolation du son et des vibrations. La résolution latérale est déterminée par le pas du balayage et/ou le rayon de courbure de la pointe. Typiquement à l'air et dans les liquides (eau, solvant ...) la résolution est de l'ordre de 10 nm soit l'échelle moléculaire. L'amplitude balayée est comprise entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres. La longueur des leviers est comprise entre 100 et 200 μm , la largeur de 10 à 30 μm et l'épaisseur inférieure au μm . En non-contact, ils sont en silicium avec des pointes de forme conique, des fréquences de résonance allant de 100 à 400 kHz et des constantes de raideurs comprises entre 10 et 100 N/m. L'apex de la pyramide supportée par le cantilever est bien entendu un paramètre important. La raideur et la fréquence de résonance du cantilever sont deux paramètres auquel l'expérimentateur prêtera attention en fonction de l'échantillon à étudier.

L'appareillage de microscopie à force atomique utilisé est un microscope à force atomique Nanoscope Dimension 3100 (Veeco), Les mesures ont été effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale de silicium en mode tapping.

A.10.2. Microscopie à force électrostatique (EFM)

La microscopie à force électrostatique (*EFM* pour *Electrostatic Force Microscopy*) apporte des informations sur la nature de l'interaction entre deux électrodes (pointe-échantillon) lorsque le système est polarisé et permet de mesurer quantitativement le gradient de force électrostatique entre la pointe et l'échantillon à partir de la variation de fréquence de résonance de l'oscillateur (levier+pointe). En effet, le décalage de la fréquence de résonance mesuré ($\Delta f = f^* - f_0$) est directement proportionnel au gradient de la force d'interaction. La mesure donne ainsi accès aux interactions entre la pointe et l'échantillon modifiées par l'application d'une tension, et donc aux variations locales de propriétés électriques du matériau. Dans cette configuration expérimentale la topologie est enregistrée dans un premier passage en mode « tapping », suivi par un deuxième passage décalé en hauteur (mode « lift ») au cours duquel la pointe est polarisée et le levier est maintenu à la fréquence de résonance par une boucle de régulation (asservissement sur la phase de l'oscillateur maintenue à zéro par décalage de fréquence) qui permet d'acquérir une image du gradient d'interaction.

L'appareillage de microscopie à force électrostatique utilisé est un microscope à force atomique Nanoscope Dimension 3100 (Veeco), équipé d'une extension TUNA (Tunneling Atomic Force Microscopy) qui permet de mesurer un courant local lorsque l'échantillon est polarisé. Les mesures sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale PtIr5, supportée par un levier de constante de raideur de 2 N.m^{-1} , de résistivité comprise entre $0,01 \text{ } \Omega\text{.cm}$ et $0,02 \text{ } \Omega\text{.cm}$, et une fréquence de vibration de 60 kHz.