



**HAL**  
open science

## Analyses des forces photo-induites par le laser femtoseconde dans les verres à base de silice

R. Desmarchelier

► **To cite this version:**

R. Desmarchelier. Analyses des forces photo-induites par le laser femtoseconde dans les verres à base de silice. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112121 . tel-01064070

**HAL Id: tel-01064070**

**<https://theses.hal.science/tel-01064070>**

Submitted on 15 Sep 2014

**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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :  
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire : *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay*

THESE

PHYSICO-CHIMIE

par

**Rudy DESMARCHELIER**

Analyses des forces photo-induites par le laser femtoseconde  
dans les verres à base de Silice

**Date de soutenance : 04/07/2014**

**Composition du jury :**

Directeur de thèse :  
Rapporteurs :

Bernard BOURGUIGNON  
Antonello DE MARTINO  
Razvan STOIAN

Directeur de recherche, Université Paris Sud  
Directeur de recherche, Ecole Polytechnique  
Chercheur, Université St Etienne

Examineurs :

Bertrand POUHELLEC  
Giuseppe BELLOMONTE

Directeur de recherche, Université Paris Sud  
Ingénieur, Thalès









## Remerciements

*Ce travail présenté dans ce mémoire de thèse est issu d'une collaboration entre l'équipe Surface, Interfaces : Réactivité et Nanostructuration (SIRN) à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) et le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide (LPCES) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) où j'ai réalisé le principal de mes travaux. Je remercie Bernard Bourguignon, Philippe Brechignac, et Jean Pierre Mahy de m'avoir accueillie dans leurs instituts dont ils en ont assumé respectivement la direction.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Antonello De Martino, Stoian Razvan, Bertrand Poumellec, Giuseppe Bellomonte et Bernard Bourguignon d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. En particulier, merci à Stoian Razvan et Antonello De Martino de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être rapporteur.*

*Je tiens à remercier sincèrement Bernard Bourguignon, Bertrand Poumellec et Matthieu Lancry d'avoir encadrer mes travaux, pour tout le temps qu'ils ont pu me consacrer et pour leur lecture attentive de ce mémoire ainsi que pour leurs précieuses remarques.*

*Merci à l'équipe du LPCES de l'ICMMO, tout particulièrement l'ingénieur Antoine Weickman et le doctorant-enseignant Abdelouahed Erraji-Chahid qui ont contribué à une bonne ambiance dans LE bureau (clin d'œil à 3Monts qui se reconnaîtra). Merci également aux deux ex-doctorants de Shanguai, la souriante Xuan et l'académique Chaxing de nous avoir fait découvrir leur pays.*

*Merci à l'équipe de l'ISMO, tout particulièrement Aimeric Ouvrard et Christophe Lefumeux pour leurs disponibilités et aides sur l'utilisation de la chaîne laser et appareils associés, sans oublié les ex-doctorants Jijing Wang, Emilie Bulard et Ahmed Ghalgaoui qui ont contribué à mettre une bonne ambiance. Je remercie chaleureusement Martine Basset, secrétaire de l'école doctorale onde et matière, pour sa bonne humeur et sa sympathie.*

*Ma renaissance s'adresse aussi à Laurent Nahon, Gustavo Garcia, Nelson de Oliveira et Jean-François Gil de la ligne DESIRS du Synchrotron SOLEIL à St Aubin, à Marie-Paule Planté et Philippe Gogol de la CTU-IEF de m'avoir, entre autres, former à l'utilisation de l'ellipsomètre spectroscopique et de son aide, à Luc Bousset et Elodie Monsellier du laboratoire d'Enzymologie et de*

*Biochimie Structurales (LEBS) pour leur disponibilité lors de l'utilisation de spectropolarimètre.*

*Je tiens enfin à remercier du fond du cœur ma famille pour leur soutien, tout particulièrement ma femme qui a su m'encourager pour venir à bout de la rédaction de mon mémoire et de sa patience à me supporter.*

## Résumé

Au delà du simple dépôt d'énergie obtenu par des lasers à impulsions longues, le laser femtoseconde conduit à la création de forces agissant sur la matière qui impriment une nanostructuration en volume dans la silice classée dans les dommages de type II. Si on s'avérait capable de maîtriser ces forces, on pourrait alors dépasser les applications actuelles des lasers et ouvrir de nouvelles possibilités en sciences des matériaux. Une partie de cette thèse vise à caractériser et à comprendre les transformations induites par le laser.

Dans un premier temps, cette thèse contribue à l'amélioration de nos connaissances concernant la sensibilité de l'interaction à la direction d'écriture et de la polarisation. A travers l'étude des propriétés optiques de la biréfringence linéaire et de l'analyse fine des observations des traces d'interaction, on a pu mettre en évidence son origine dans l'asymétrie spatiale du faisceau et conforter le modèle de la biréfringence de forme à l'origine d'une forte biréfringence. L'ensemble des études a permis la détermination des mécanismes physiques mis en jeu lors de l'irradiation laser en volume.

La seconde découverte, également à la base de cette thèse, est la présence d'une chiralité photo-induite. Dans ce sens, nous avons étudié les propriétés circulaires mais la caractérisation de celles-ci soulève des problèmes techniques : les mesures sont faussées en raison de la présence simultanée de fortes propriétés linéaires et de faibles propriétés circulaires. Néanmoins, l'interprétation des mesures mettent en évidence la présence d'une circularité sans pour autant la quantifier.

**Mots-clés :** laser femtoseconde, optique non linéaire, silice, écriture asymétrique, propriétés optiques

## Abstract

Beyond the simple deposit of energy with long pulse lasers, the femtosecond laser created forces acting on the matter, which print 3D nanostructuring in silica, classified as type II damage. If one proves to be able to control these forces, one could exceed the current applications of the lasers and open new possibilities in materials sciences. This thesis contributes to characterize and understand the transformation induced by the laser.

At first, this thesis contributes to improve our knowledge about the sensitivity of the interaction to the writing and polarization directions. The study of the optical properties of linear birefringence and analysis of the observations of the laser/matter interaction highlight his origin to the beam asymmetry and consolidate the model of form birefringence at the origin of a strong birefringence. All studies have allowed the determination of possible physical mechanisms during the laser irradiation.

Second discovery, also at the base of this thesis, is the presence of an photo-induced chirality. In this direction, we studied the circular properties but the characterization of those raises technical problems: measurements are distorted because of the simultaneous presence of strong linear properties and weak circular properties. Nevertheless, the interpretation of measurements highlights the presence of a circularity without revealing its amplitude.

**Keywords :** femtosecond laser, non-linear optics, silica, asymmetric writing, optical properties







# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 : PRINCIPES DE BASE.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1. LES VERRES DE SILICE .....</b>	<b>19</b>
1.1.1. STRUCTURE .....	19
1.1.2. LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES VERRES DE SILICE.....	21
<b>1.2. PROPAGATION D'IMPULSIONS LASER ULTRACOURTES DANS UN MATERIAU VITREUX.....</b>	<b>24</b>
1.2.1. PRINCIPES DE BASE.....	24
1.2.2. L'AUTOFOCALISATION PAR EFFET KERR .....	26
1.2.3. LA FILAMENTATION.....	26
1.2.4. L'AUTOMODULATION DE PHASE.....	27
1.2.5. LA DISPERSION SPECTRALE ET ELARGISSEMENT TEMPOREL.....	27
1.2.6. LE CHIRP SPATIAL.....	29
1.2.7. L'INCLINAISON DU FRONT D'ONDE.....	31
1.2.8. MESURE GRENOUILLE .....	33
<b>1.3. INTERACTIONS LASER FEMTOSECONDE DANS LES VERRES.....</b>	<b>35</b>
1.3.1. IONISATION ET RELAXATION EN CHAMP INTENSE .....	36
1.3.2. MODIFICATIONS DE LA MATIERE INDUITES PAR IRRADIATION LASER FEMTOSECONDE.....	40
<b>1.4. NOTION DE POLARISATION ET PROPRIETES OPTIQUES DU MATERIAU .....</b>	<b>48</b>
1.4.1. POLARISATION DE LA LUMIERE .....	48
1.4.2. LES BIREFRINGENCES LINEAIRE ET CIRCULAIRE .....	50
1.4.3. LES DICHROÏSMES LINEAIRE ET CIRCULAIRE .....	52
1.4.4. LE FORMALISME DE JONES .....	53
<b>1.5. CONCLUSION.....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>62</b>
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>69</b>
<b>2.1. LES ECHANTILLONS .....</b>	<b>69</b>
<b>2.2. L'INSCRIPTION EN VOLUME AU MOYEN D'UN LASER FEMTOSECONDE .....</b>	<b>70</b>
2.2.1. BANC D'ECRITURE LASER A L'ISMO .....	70
2.2.2. BANC D'INSCRIPTION A L'ICMMO .....	75
<b>2.3. MESURE DE LA BIREFRINGENCE LINEAIRE .....</b>	<b>79</b>
2.3.1. PRINCIPE DE LA MESURE DANS LE CAS D'UN ECHANTILLON AYANT DE LA BIREFRINGENCE LINEAIRE SEULE.....	79
2.3.2. METHODOLOGIE DE LA MESURE .....	81
2.3.3. DETERMINATION DE L'IMPACT DES ERREURS.....	82
2.3.4. CONCLUSION.....	91
<b>2.4. MESURE DE LA BIREFRINGENCE CIRCULAIRE.....</b>	<b>92</b>
2.4.1. PRINCIPE DE MESURE .....	92
2.4.2. DETERMINATION DE LA BIREFRINGENCE CIRCULAIRE .....	92
<b>2.5. MESURE DU DICHROÏSME LINEAIRE .....</b>	<b>93</b>
2.5.1. PRINCIPE ET MESURE EN CONFIGURATION ELLIPSOMETRIQUE .....	93
2.5.2. PRINCIPE ET MESURE EN CONFIGURATION PHOTOMETRIQUE .....	95
2.4.3. ETUDE DES ERREURS DE MESURE.....	98
2.4.4. CONCLUSION.....	102
<b>2.6. MESURE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE.....</b>	<b>102</b>

2.6.1. PRINCIPE DE MESURE .....	102
2.6.2. MESURE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE .....	103
2.6.3. ERREURS DE MESURE.....	105
<b>2.7. INFLUENCE DU TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE IRRADIEE SUR LA MESURE DU DICHROÏSME</b> .....	<b>109</b>
2.7.1. INFLUENCE DU TAUX DE RECOUVREMENT SUR LA MESURE DU DICHROÏSME LINEAIRE .....	110
2.7.1. INFLUENCE DU TAUX DE RECOUVREMENT SUR LA MESURE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE.....	110
<b>2.8. CONCLUSION.....</b>	<b>111</b>

### **CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ECRITURE ORIENTATIONNELLE ASYMETRIQUE.....113**

<b>3.1. INFLUENCE DE L'ENERGIE SUR LES EFFETS D'ASYMETRIE .....</b>	<b>114</b>
3.1.1. ETUDE DE LA BIREFRINGENCE LINEAIRE DE LA MICROSTRUCTURE DES TRACES LASER .....	115
3.1.2. INTERPRETATION .....	124
3.1.3. CONCLUSION.....	128
<b>3.2. INFLUENCE DU TAUX DE RECOUVREMENT SUR LES EFFETS D'ASYMETRIE .....</b>	<b>128</b>
3.2.1. ECHANTILLON EN SILICE DOPEE 12% MASSIQUE EN GERMANIUM.....	130
3.2.2. ECHANTILLON DE VERRE LNS (32,5Li <sub>2</sub> O-27,5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SiO <sub>2</sub> ) .....	136
3.2.3. INTERPRETATIONS.....	137
3.2.4. CONCLUSION.....	142
<b>3.3. INFLUENCE DE LA PROFONDEUR DE FOCALISATION .....</b>	<b>142</b>
3.3.1. RESULTATS.....	142
3.3.2. INTERPRETATION .....	144
<b>3.3.3. CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DE LA PROFONDEUR DE FOCALISATION .....</b>	<b>148</b>
<b>3.4. CONCLUSION.....</b>	<b>148</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>149</b>

### **CHAPITRE 4 : ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE DICHROÏSME PHOTO-INDUITS PAR LE LASER FEMTOSECONDE DANS LA SILICE ..... 151**

<b>4.1. MESURES DE DICHROÏSME LINEAIRE.....</b>	<b>152</b>
4.1.1. MESURE DE L'ATTENUATION.....	153
4.1.2. MESURE DE LA PHOTOLUMINESCENCE (PL).....	155
4.1.3. INTERPRETATION .....	161
4.1.4. CONCLUSION.....	168
<b>4.2. MESURE DE DICHROÏSME CIRCULAIRE .....</b>	<b>171</b>
4.2.1. MESURE EN PHOTOMETRIE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE .....	171
4.2.2. MESURE DE PHOTOLUMINESCENCE .....	173
4.2.3. INTERPRETATIONS.....	176
4.2.4. CONCLUSION SUR LE DICHROÏSME CIRCULAIRE .....	179
<b>4.3. CONCLUSION.....</b>	<b>180</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>182</b>

### **CONCLUSION .....183**

### **ANNEXES.....187**

<b>ANNEXE 1 : FICHE D'INSCRIPTION DE L'ECHANTILLON UPS516 .....</b>	<b>188</b>
<b>ANNEXE 2 : FICHE D'INSCRIPTION DE L'ECHANTILLON UPS472A .....</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXE 3 : FICHE D'INSCRIPTION DE L'ECHANTILLON UPS492 .....</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE 4 : FICHE D'INSCRIPTION DE L'ECHANTILLON UPS493D .....</b>	<b>191</b>

<b>ANNEXE 5 : FIGURE DE DIFFRACTION UPS492.....</b>	<b>192</b>
<b>ANNEXE 6 : SIMULATION DE LA MESURE DE LA BIREFRINGENCE LINEAIRE .....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXE 7 : SIMULATION DE LA MESURE DU DICHROÏSME LINEAIRE .....</b>	<b>200</b>
<b>ANNEXE 8 : SIMULATION DE LA MESURE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE.....</b>	<b>204</b>
<b>ANNEXE 9 : VERS LA SIMULATION DE LA LUMINESCENCE EN POLARISATION LINEAIRE.....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXE 10 : VERS LA SIMULATION DE LA LUMINESCENCE EN POLARISATION CIRCULAIRE.....</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXE 11 : THEORIE DE LA DIFFUSION DES NANOPANS .....</b>	<b>211</b>
<b><u>LISTE DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS.....</u></b>	<b><u>213</u></b>



## Introduction générale

La photosensibilité de certains verres à des rayonnements laser a été perçue dans les années 1990 comme un outil de fonctionnalisation du matériau. La chimie prenait alors sa place puisque cette photosensibilité dépendait de la composition chimique du verre et de son environnement physico-chimique pendant son histoire thermique. De plus, les propriétés physiques finales étaient issues d'une photochimie du solide. Les lasers utilisés à l'époque, bien que relativement intenses pour produire des modifications substantielles, demeuraient encore dans l'optique linéaire ou dans celle non-linéaire à deux photons et devaient souvent utiliser les défauts ponctuels de structure absorbant dans le gap comme étape initiale. Le faisceau laser était de structure homogène, axisymétrique et déposait son énergie lumineuse principalement par absorption linéaire.

L'arrivée du laser femtoseconde, dont les impulsions sont très puissantes, a complètement transformé cette vision. La densité de puissance crête est telle que l'on est d'emblée dans le domaine de l'optique non-linéaire avec la possibilité de « traverser » le gap de la silice avec six photons à 800nm ou huit photons à 1030nm. En effet, les impulsions femtoseconde permettent, en délivrant l'énergie dans un volume contrôlé, d'atteindre aisément des densités de puissance très élevée (typiquement  $10^{12-14} \text{W/cm}^2$  après focalisation). Ces excitations multiphotoniques mènent à des réactions physico-chimiques photo-induites et à diverses modifications structurales : des changements d'ordre (changement de température fictive), des changements de phase (re-cristallisation, séparation de phases), des migrations chimiques,... Ces modifications induisent des modifications de propriétés physiques (indice de réfraction scalaire ou tensoriel, propriétés optiques non-linéaire d'ordre deux (doublement de fréquence...) ou d'ordre trois, ...). C'est un candidat attractif pour de nombreuses applications puisque les effets photo-induits sont par nature fortement localisés en 3D.

L'utilisation d'impulsions brèves présente une caractéristique originale : une grande largeur spectrale (100fs  $\approx$  10nm). La mise en phase des composantes spectrales est l'objectif du constructeur de lasers pour parvenir à une compression maximale de l'impulsion (durée minimale de l'impulsion). Mais ces composantes peuvent être séparées, modifiées et recombinaées pour produire des impulsions de formes variées qui ont des effets différents dans le matériau. *Notamment, des champs de force et non plus des champs d'énergie sont produits. Leur contrôle ouvre la porte à une science des matériaux par laser. C'est dans cette voie que l'équipe de Bertrand Pommellec s'est maintenant engagée en collaboration avec une équipe de l'ISMO dirigée par Bernard Bourguignon qui dispose déjà d'un banc d'inscription 3D et des compétences permettant de générer et de caractériser des faisceaux présentant des paramètres spatio-spectraux-temporels variés.*

La compréhension de ce type d'interaction avec la lumière permettra d'évaluer correctement le potentiel industriel de cette nouvelle méthode et d'utiliser au maximum les qualités et les spécificités de l'interaction : forte biréfringence linéaire (80%), dichroïsme linéaire à fort contraste, émission de fluorescence polarisée et directionnelle, diminution ou augmentation de l'indice de réfraction ( $10^{-2}$ ) ou encore une stabilité thermique extraordinaire ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). L'atténuation peut être inférieure à 1dB/cm et la

vitesse d'écriture peut atteindre 1 cm/s. Pour couronner le tout, cela est fait localement en 3D en raison de la forte interaction non linéaire résultant en une résolution latérale de l'ordre du micron. Ces caractéristiques devraient conduire à d'énormes progrès en photonique. D'une manière générale, nous pensons que nous serons en mesure de montrer la possibilité de réaliser des composants optiques à bas coût et permettant de transformer n'importe quel faisceau caractérisé par un ensemble de paramètres ( $\vec{k}(r)$ ,  $\vec{e}(r)$  et  $I(r)$ ) où  $r$  correspond à un point dans la section transversale du faisceau,  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $\vec{e}$  est le vecteur de polarisation et  $I$  est l'intensité, en n'importe quel autre faisceau ayant des paramètres différents. *L'écriture directe au moyen de laser femtoseconde ouvre ainsi une porte sans précédent permettant la micro/nano-structuration en 3D des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des matériaux transparents avec des fonctionnalités inaccessibles par d'autres procédés.* Dans cette direction, les chercheurs projettent de produire de nouvelles structures et donc des nouveaux dispositifs optiques 3D tels que des lentilles de Fresnel, des axicons, des lames à retard (e.g. pour la compensation d'aberrations), des réseaux de Bragg en volume (e.g. compression d'impulsions ou stabilisation de lasers fibrés) ou encore des éléments biréfringents tels que des réseaux de micro-lames d'onde pour la polarimétrie, des convertisseurs de polarisation radiale/azimutale. Ces dispositifs présentent d'énormes potentialités pour la micro-optique, les communications, les lasers, les systèmes de stockage de données ou l'imagerie. L'impact au niveau industriel est reconnu et il est clair que cette technologie sera source d'emplois. Ainsi, ce laser devrait devenir un outil de choix s'il est bien maîtrisé (et c'est l'un des objectifs de ce travail de thèse) pour la réalisation de micro dispositifs optiques en 3D.

Les problèmes fondamentaux sont de bien décrire les structures du plasma d'électrons libres produits à l'issue de la phase d'ionisation multiphotonique (transition à travers le gap de l'isolant transparent). Le solide intervient comme source d'électrons. Sa microstructure organise le plasma en cohérence avec celle du faisceau lumineux. Puis, après l'impulsion, cette distribution de densité électronique est « imprimée » par piégeage des électrons dans le solide. Elle pourra être utilisée comme source par l'impulsion suivante assurant ainsi un effet mémoire. Dans cette opération, le solide n'est pas détruit ; on reste en dessous du seuil de vaporisation, il est restructuré dans le champ de force créé par le laser. On peut donc imaginer orienter la matière. Ainsi certains processus dans l'interaction du verre avec une impulsion courte de lumière d'intensité élevée sont nouveaux et surprenants. En particulier deux découvertes récentes sont à la base de cette thèse.

La première est la mise en évidence de la présence d'une chiralité photo-induite dans la silice au moyen d'un laser femtoseconde. La seconde découverte a été effectuée par un de nos proches collaborateurs à l'Université de Southampton. Ce sont des nanoréseaux (imprimés par le plasma) auto-organisés qui sont en fait les plus petites structures (de pas de 300 nm, d'épaisseur de 30 nm) jamais créées par la lumière.

La troisième est notre découverte d'une interaction sensible à la direction d'écriture, ce qui est original. C'est ainsi que suite à de premières expériences réalisées à l'ISMO, nous avons observé des différences d'effet entre balayer l'échantillon (centrosymétrique) avec le faisceau laser, pour une direction donnée, dans un sens et dans l'autre ; un peu comme on peut voir une différence entre écrire une ligne de caractères de droite à gauche ou de gauche à droite avec le même porte-plume ! Ce comportement asymétrique de l'interaction trouve son origine, sans doute, dans le processus d'interaction entre le laser et la matière. Il apparaît que l'impulsion est ultra-

courte et que le faisceau au point focal n'est probablement pas axisymétrique. Ainsi à mon arrivée au laboratoire, l'équipe de Bertrand Poumellec avait déjà montré qu'une partie du champ de déformation induit s'inversait. Il a été proposé que cette rupture de symétrie provienne d'une asymétrie dans le faisceau du laser. De plus ces structures asymétriques se traduisent de manière originale sur plusieurs propriétés telle que l'apparition d'une forte biréfringence linéaire, d'un dichroïsme linéaire. Ces observations expérimentales posent un grand nombre de questions auxquelles nous devons répondre avant de pouvoir les exploiter efficacement. En conséquence, une partie de cette thèse vise à caractériser et à comprendre les transformations induites par laser dans les verres de silice, leurs types et leur organisation.

Dans un premier temps, le chapitre 1 fait un rappel sur les notions de base nécessaires pour une pleine compréhension de cette thèse. On y verra ainsi la structure de la silice qui compose nos échantillons et la propagation d'impulsion laser ultracourtes dans ces verres. On y verra également que lors de la propagation, il se produit différents processus d'interaction et de modifications structurales. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les propriétés optiques anisotropes (biréfringence et dichroïsme) d'un matériau optique. Ces propriétés seront mesurées tout au long de cette thèse dans le cadre de nos études.

Le second chapitre sera dédié aux techniques expérimentales nécessaires pour réaliser l'ensemble de nos études des chapitres 3 et 4. On y verra ainsi les bancs d'écriture laser en 3D dont on dispose dans chacun des deux laboratoires, l'ISMO et l'ICMMO, laboratoires dans lesquels j'ai réalisé ma thèse dans le cadre d'une collaboration financée par un projet ANR intitulé FLAG. J'y développe nos méthodes de caractérisations de la biréfringence linéaire, du dichroïsme linéaire et du dichroïsme circulaire ainsi que les problèmes de mesures liés à nos échantillons qui contiennent à la fois plusieurs propriétés qui sont potentiellement distribuées le long de la trace laser.

Le chapitre 3 présente l'étude des effets asymétriques basée sur l'étude de la biréfringence linéaire et d'images réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) de la coupe transverse des traces laser photo-inscrites dans nos échantillons. Cette coupe sera réalisée au moyen d'un simple clivage mécanique et les échantillons seront observés sans revêtement conducteur afin de préserver leurs caractéristiques. Ces effets seront étudiés en fonction de différents paramètres d'écriture : la configuration d'écriture, l'énergie des impulsions laser, le taux de recouvrement d'impulsions et la profondeur de la focalisation dans le matériau.

Dans le dernier chapitre, on développe la mesure des dichroïsmes linéaire et circulaire. En particulier, nous avons cherché dans cette partie à mettre en évidence la présence d'effets circulaires issus de l'irradiation laser. Cette circularité peut-être présente pour deux raisons : la présence d'objets chiraux ou d'un ensemble chiral d'objets chiraux ou non. Nous tenterons de répondre à cette question après avoir procédé prudemment à la mise en évidence de propriétés circulaires.





## Chapitre 1 : Principes de base

Ce premier chapitre va présenter les principes physico-chimiques qui interviendront dans les chapitres suivants basés sur des expériences et des simulations.

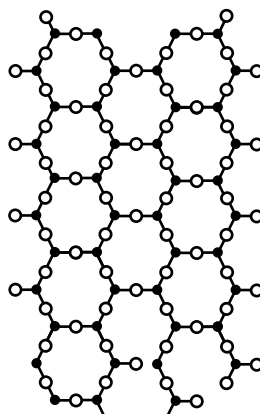
Les deux premières parties de ce chapitre posent les bases concernant la structure du matériau étudié à savoir les verres à base de silice ainsi que la propagation du laser femtoseconde dans ce matériau. La troisième partie expose les différentes interactions possibles avec la matière lors de la propagation de ces impulsions ultracourtes et enfin, une quatrième partie est dédiée aux bases de la polarisation et aux propriétés optiques du matériau liées à celle-ci telles que la biréfringence et le dichroïsme qu'ils soient linéaires ou circulaires.

### 1.1. Les verres de silice

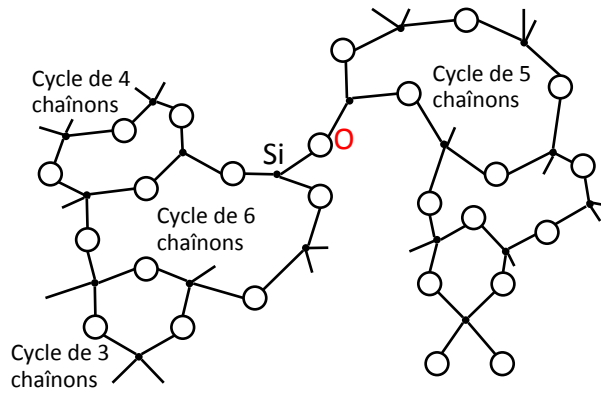
Les verres à base de silice ont été beaucoup étudiés et en particulier depuis la découverte de leur photosensibilité au rayonnement Ultraviolet (UV) à la fin des années 70 [1]. A partir des années 60, les effets du bombardement électronique sur les verres ont été étudiés avec des sources fortement énergétiques de l'ordre du MeV [2-4]. Dès les années 80, quelques auteurs ont commencé à utiliser des faisceaux électroniques moins énergétiques (de l'ordre du keV) afin d'étudier les changements induits dans le volume et les modifications optiques induites [5-7]. Quelle que soit le type d'irradiation, ces changements reposent sur des modifications structurales induites par l'irradiation. C'est pourquoi nous commençons ce premier chapitre par une description de la structure et des propriétés optiques des verres de silice.

#### 1.1.1. Structure

La plupart des verres commerciaux contiennent de nombreux constituants inclus dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ . Le verre présentant la composition la plus simple est le verre de silice pure, malgré sa difficulté à être élaboré techniquement. Il est composé par un réseau irrégulier constitué de motifs  $\text{SiO}_4$  tétraédriques disposés de façon désordonnée (Figure 1.1.1).



(a)



(b)

Figure 1.1.1 : Structures cristalline (a) et désordonnée (b) du verre

Il existe diverses possibilités d'assemblages des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  entre eux. Mais la configuration la plus stable qui s'instaure est celle pour laquelle la distance Si-Si sera la plus grande, ce qui est réalisé dans un assemblage par les sommets. Ce mode d'assemblage se retrouve dans toutes les formes de silice : le quartz, la trydimite, la cristobalite et la coésite. La silice soumise à une très haute pression peut adopter une structure rutile sous la forme d'octaèdres  $\text{SiO}_6$ , c'est la stishovite [8].

L'atome d'oxygène possède des états électroniques définis ( $[\text{He}] + 2s^2 2p^4$ ) qui, en raison de la configuration orbitale, privilégie un angle de liaison de  $109^\circ$ . Les liaisons  $\sigma$  purement covalentes ont tendance à former cet angle de liaison, tandis que les liaisons  $\pi$  conduisent à un angle de  $180^\circ$ . La liaison intermédiaire du groupement Si-O-Si donne un angle moyen de  $145^\circ$  [9] qui admet une certaine dispersion, correspondant à une distance Si-Si d'environ  $3.12 \text{ \AA}$ . La distance Si-O varie entre  $1.62 \text{ \AA}$  et  $1.77 \text{ \AA}$  et la distance O-O est comprise entre  $2.50 \text{ \AA}$  et  $2.65 \text{ \AA}$  [10]. L'assemblage complet de tous les tétraèdres dans le verre de silice forme ainsi un réseau tridimensionnel présentant seulement un ordre à courte distance, mais ne possédant pas d'ordre à grande distance. Cette représentation de la structure correspond à la définition du réseau désordonné. On distingue trois échelles spatiales dans l'état amorphe. Elles sont définies ci-dessous.

#### 1.1.1.1. L'ordre à courte distance

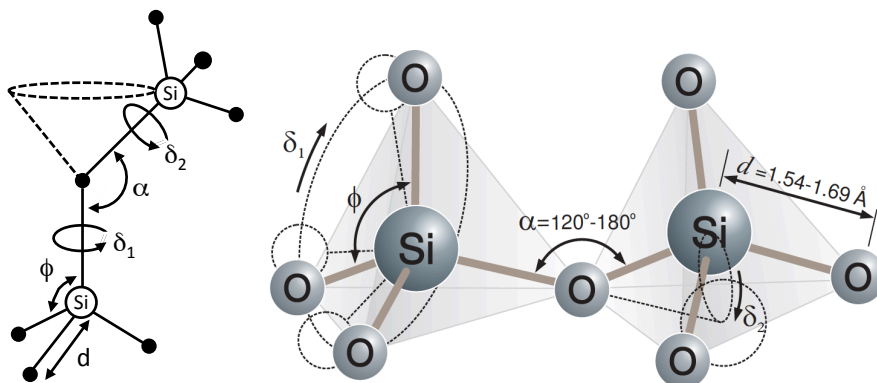


Figure 1.1.2 : Liaison de deux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  d'ordre à courte distance [11]

A courte distance, l'ordre est régi par la coordinence du silicium : un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre et chaque oxygène est partagé entre 2 tétraèdres pour respecter la stœchiométrie  $\text{SiO}_2$  (Figure 1.1.2).

#### 1.1.1.2. *L'ordre à moyenne distance*

Le verre est un cas particulier des systèmes désordonnés, car il possède un ordre à moyenne distance. Ce dernier est dû à la connectivité moléculaire. Il y a toujours quatre tétraèdres entourant un tétraèdre donné. Cependant, il n'y a pas de symétrie de translation euclidienne [12]. On définit la longueur de corrélation comme le nombre de tétraèdres successifs correctement ordonnés. Les lacunes dans la structure permettent à des tétraèdres de tourner. Dans ce cas, la longueur de corrélation ou le degré de polymérisation peut varier suivant la méthode d'élaboration.

La structure d'un verre refroidi est figée à partir d'une température dite température fictive du système  $T_f$  [13]. La silice possède le même ordre à moyenne distance que la forme cristalline de la tridymite et la cristobalite. Quand la silice est élaborée sous hautes pressions [14], son volume spécifique est plus faible. Elle adopte alors une structure plus dense, cette nouvelle configuration se rapprochant de celle du quartz ou de la coésite.

#### 1.1.1.3. *L'ordre à longue distance*

Les changements que l'on discutera ici sont notamment l'induction d'une cristallisation (équivalent à une transformation de phase) ou la redissolution d'agrégats ou de précipités.

### 1.1.2. **Les défauts ponctuels dans les verres de silice**

Un verre peut être soumis à une multitude de traitements comme le chauffage, la haute pression et l'irradiation laser femtoseconde. Ces traitements vont modifier localement l'enchaînement Si-O-Si-O pour former des défauts. La définition d'un défaut dans le verre est différente de la définition qu'on en donne dans un cristal. En effet, dans un cristal, toute exception dans la symétrie de translation est considérée comme un défaut. Dans un verre, cette symétrie de translation n'existe pas et cette définition ne peut donc pas s'appliquer. La notion de défaut est alors basée sur la notion d'ordre chimique. Le réseau parfait du verre de silice peut être présenté comme un enchaînement de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  reliés entre eux par des atomes d'oxygène communs (cf figure 1.1.1). Ainsi, chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène doit avoir deux siliciums comme plus proches voisins. Toute exception dans cet enchaînement  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  peut être considérée comme un défaut. Chaque défaut présente une structure et des propriétés (d'absorption, de fluorescence, de magnétisme, etc...) qui lui sont propres. Afin de mieux comprendre et par la suite de maîtriser l'impact des défauts ponctuels sur les propriétés de la silice, il est indispensable de connaître leur structure atomique. Celle-ci est généralement déterminée par une combinaison de résultats expérimentaux de spectroscopie et de calculs théoriques de chimie quantique. La technique expérimentale qui s'est rapidement avérée comme la plus adaptée pour développer et confirmer les modèles de défauts a été la RPE (Résonance Paramagnétiques Electronique). Bien que la RPE ne soit

a priori applicable qu'aux défauts paramagnétiques\*, l'absence de signal RPE dans le cas d'un défaut diamagnétique† peut se révéler être une information importante dans la recherche des modèles. Appliquée de manière rigoureuse, la RPE peut ainsi indiquer la composition des orbitales des fonctions d'ondes des spins des électrons célibataires, ainsi que la nature chimique, l'encombrement et l'environnement stériques des atomes. Chaque défaut possède ainsi une signature RPE qui lui est propre. Si on arrive donc à démontrer la corrélation entre le signal RPE et une bande d'absorption optique, on peut en déduire l'origine de celle-ci. Un certain nombre de bandes d'absorption ont ainsi pu être identifiées.

Commencée il y a plusieurs décennies, l'étude des défauts ponctuels est pourtant loin d'être terminée. La structure de nombreux défauts, les bandes d'absorption qui leur sont associées, ou encore les mécanismes qui conduisent à leur apparition ou disparition, font encore l'objet de nombreux désaccords. Pour plus de précisions sur les propriétés des défauts ponctuels, on pourra se reporter aux travaux de Griscom [15, 16], de Garapon [17], de Skuja [18, 19] et Trukhin [20].

### 1.1.2.1. Les défauts ponctuels dans les verres de silice

Dans ce paragraphe, les défauts ponctuels sont présentés en deux groupes : ceux apparaissant dans les verres sur-stœchiométriques, et ceux apparaissant dans les verres sous-stœchiométriques.

- **Les défauts ponctuels présents dans les verres sous-stœchiométriques.**

Dans les verres sous-stœchiométriques, les principaux défauts sont les oxygènes non-pontants et les atomes de Si en sous-coordinance correspondant à des cassures de liaisons Si-O [21].

- Les ODC (Oxygen Deficient Centers) ou défauts déficitaires en oxygène

Ce sont des défauts diamagnétiques, intrinsèques et dus à une sous-stœchiométrie en oxygène.



Figure 1.1.3 : Défauts déficitaires en oxygène diamagnétiques, SiODC(I) à gauche (a) et SiODC(II) à droite (b) [11]

Deux modèles sont couramment utilisés pour expliquer la structure des ODC, l'un préconise un atome de silicium divalent (Si sous-coordiné, c'est-à-dire que l'on a deux

\* Les défauts paramagnétiques sont caractérisés par le fait qu'ils possèdent un spin non nul, résultant le plus souvent de la présence d'un électron non-apparié.

† Les défauts diamagnétiques présentent des orbitales qui sont soit vides, soit occupées doublement. Ces défauts ne peuvent être observés que par spectroscopie optique.

liaisons Si-O seulement), l'autre une liaison Si-Si (ou absence d'oxygène entre 2 Si) : Deux bandes d'absorption sont généralement attribuées aux défauts SiODC. Ces bandes sont situées à 5eV et 7,6eV et on leur associe en fait deux types de défauts SiODC, respectivement les SiODC(I) et les SiODC(II). Dans la silice pure, la bande d'absorption à 7,6eV (SiODC(I)) est très intense, contrairement à celle à 5eV (SiODC(II)). Elle est de plus présente dans tous les types de verres sous-stœchiométriques en oxygène.

- Les centres SiE'

Les centres SiE' sont des défauts paramagnétiques puisqu'ils possèdent un électron célibataire. Dans les verres de silice, quatre variantes de SiE' ont été mises en évidence : E $\alpha$ ', E $\beta$ ', E $\gamma$ ' et E $\delta$ '. Ces quatre formes présentent des caractéristiques très proches en RPE. Si on veut les distinguer, un appareillage possédant une très bonne résolution est indispensable.

Pour les centres E $\alpha$ ', E $\beta$ ', E $\gamma$ ', l'électron célibataire est localisé sur une orbitale hybride construite à partir d'orbitales 3s et 3p, sur un seul atome Si. Seul l'environnement proche varie suivant le type de défaut. Dans le cas de E $\delta$ ', l'électron célibataire peut être délocalisé sur plusieurs Si voisins. Le centre E $\gamma$ ' est le plus stable des 4 centres [17].

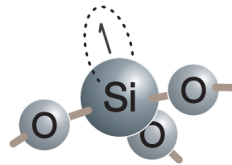


Figure 1.1.4 : Représentation du centre E' générique (E $\gamma$ ') [11]

Sous irradiation, les populations de défauts dans les verres de silice pure sont modifiées. Les défauts SiODC(II), précurseurs des centres E $\gamma$ ', diminuent ainsi au profit des centres E' (une lacune d'oxygène, en perdant un électron, donne un centre E').

- **Défauts ponctuels dans les verres de silice sur-stœchiométriques en oxygène**

Par opposition à la sous-stœchiométrie en oxygène qui se caractérise par des liaisons Si-Si, l'excès d'oxygène est généralement mis en évidence par la présence d'un atome d'oxygène interstitiel dans l'enchaînement Si-O-Si-O-..., ce qui conduit à une liaison O-O, encore appelé liaison peroxyde. Dans les verres de silice pure stœchiométrique, la densité de liaisons Si-Si est égale à celle de liaisons peroxydes [22]. Une autre forme possible de l'excès d'oxygène dans un verre est la présence de molécules d'oxygène interstitielles. L'oxygène moléculaire est caractérisé par deux bandes d'absorption à 0,98 eV et 1,62eV [23]. Cet oxygène est susceptible de réagir avec des lacunes d'oxygène pour former des liaisons peroxydes.

- Les liaisons peroxydes

D'après un calcul ab initio de Pacchioni [24], la liaison O-O mesure 1,44Å (la liaison Si-O mesure environ 1,6Å) et présente une énergie de liaison de 34,3kcal/mol ce qui est inférieure à l'énergie de la liaison Si-O, qui vaut 111kcal/mol. De nombreux auteurs associent la liaison peroxyde à une bande d'absorption à 3,76eV. Cependant, cette hypothèse n'est pas soutenue par les résultats de modélisation. Par ailleurs, la position ainsi que la largeur de la bande à 3,76eV sont similaires à celles de Cl<sub>2</sub> en phase gazeuse. Une autre identification possible pour la bande d'absorption à 3,76eV est donc une molécule Cl<sub>2</sub> interstitielle. Notons également que les GeODC absorbent également à

3,76eV. Finalement, la (les) bande(s) d'absorption liée(s) aux liaisons peroxydes est (sont) donc mal connue(s).

- Les ORC (Oxygen Relative Centers)

Il existe trois types de centres paramagnétiques associés à des atomes d'oxygène :

- les trous électroniques sur des oxygène non-portants (NBOHC pour Non Bridging Oxygen Hole Center)  $\equiv Si - O^\circ$  : il peut être visualisé comme une partie d'oxygène d'un lien cassé comme le montre la figure 1.1.5. Il est électriquement neutre et paramagnétique et représente le défaut intrinsèque lié à l'oxygène élémentaire le plus simple ;

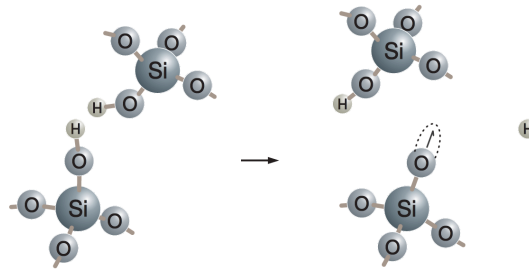


Figure 1.1.5 : Un exemple de structure atomique de NBOHC montrant un procédé possible de génération d'un NBOHC dans de la silice humide [11]

- les radicaux peroxyde (POR pour PerOxyde Radical)  $\equiv Si - O - O^\circ$  : il est un défaut paramagnétique avec un trou au dessus des orbitales de type  $\pi$  d'anti-liaison du lien O-O dans la structure ;
- les trous électroniques autopiégés (STH pour Self Trapped Hole)  $\equiv Si - O^\circ - Si \equiv$

## 1.2. Propagation d'impulsions laser ultracourtes dans un matériau vitreux

Ce chapitre pose les bases de la propagation des impulsions laser dans un milieu diélectrique linéaire et non-linéaire ainsi que la définition les différentes notions relatives aux impulsions femtosecondes.

### 1.2.1. Principes de base

L'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique est déduite des équations de Maxwell et s'écrit de la forme suivante [25]:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.2.1)$$

où  $\vec{E}$  désigne le champ électrique ;  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique vérifiant la relation  $\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$  avec  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique ;  $\vec{P}$  est la polarisation. La polarisation  $\vec{P}$  induite par les dipôles électriques est une fonction non-linéaire du champ électrique  $\vec{E}$  et peut être développée en puissances croissantes du champ électrique [25] dans l'approximation dipolaire tel que :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots) \quad (1.2.2)$$

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (1.2.3)$$

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (1.2.4)$$

où  $\chi^{(i)}$  est la susceptibilité et  $\vec{P}^{(i)}$  est la polarisation de  $i^{\text{ème}}$  ordre où selon la description classique de l'optique non-linéaire [26-28], le vecteur polarisation est la somme de la polarisation linéaire  $\vec{P}_L = \vec{P}^{(1)}$  et de la polarisation non-linéaire  $\vec{P}_{NL} = \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$ . Dans un milieu centrosymétrique tel que celui du verre de silice, le tenseur de susceptibilité d'ordre deux est identiquement nul en raison du centre d'inversion [25-27, 29]. On a donc :

$$\chi^{(2)} = 0 \quad (1.2.5)$$

En simplifiant l'expression de la polarisation (1.2.2) à l'ordre 3, on obtient l'expression dans le cas d'un matériau isotrope :

$$\vec{P} = \varepsilon_0\bar{\chi}^{(1)}\vec{E} + \varepsilon_0\bar{\chi}^{(3)}\vec{E}\cdot\vec{E}\cdot\vec{E} \quad (1.2.6)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\bar{\chi}^{(1)} + \bar{\chi}^{(3)}\vec{E}\cdot\vec{E})\vec{E} \quad (1.2.7)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0\left(n_0^2 - 1 + \frac{3}{4}\chi_{eff}^{(3)}|\vec{E}|^2\right)\vec{E} \quad (1.2.8)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0\left[n_0^2\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{n_0^2}|\vec{E}|^2\right) - 1\right]\vec{E} \quad (1.2.9)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0(n^2 - 1)\vec{E} \quad (1.2.10)$$

où  $n_0^2 = \chi_{eff}^{(1)} + 1$  est l'indice de réfraction linéaire du milieu et  $n = n_0\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{n_0^2}|\vec{E}|^2\right)^{\frac{1}{2}}$  est l'indice de réfraction du milieu. En effectuant le développement limité de  $(1 + x)^a$  à l'ordre 1, on obtient :

$$n \approx n_0\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{n_0^2}|\vec{E}|^2\right)^{\frac{1}{2}} = n_0 + \frac{3}{8}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{n_0}|\vec{E}|^2 = n_0 + \frac{3}{8}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{\varepsilon_0cn_0^2}I = n_0 + n_2I \quad (1.2.11)$$

où  $I = \varepsilon_0cn_0|\vec{E}|^2$  est l'intensité laser et  $n_2 = \frac{3}{8}\frac{\chi_{eff}^{(3)}}{\varepsilon_0cn_0^2}$  est l'indice de réfraction non-linéaire qui conduit à l'effet Kerr optique développé dans la partie 1.2.2.

L'équation d'évolution de l'enveloppe du champ électrique est donnée par la relation [30] :

$$T\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{i}{2k_0}\Delta_T E - \frac{ik_0''}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} + i\frac{k_0}{n_0}(n_2I)E \quad (1.2.12)$$



où  $T = \left(1 + \frac{i}{k_0 v_g} \frac{\partial}{\partial \tau}\right)$  est un opérateur ;  $k_0 = \frac{\omega_0}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  est le vecteur d'onde dans le vide ;  $\omega_0$  est la pulsation centrale de l'onde ;  $\lambda_0$  est la longueur d'onde centrale de l'onde et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ;  $\Delta_T = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right)$  est le Laplacien transverse de l'enveloppe du champ électrique en coordonnées cylindrique ;  $k_0'' = \frac{d^2 k}{d\omega^2} \Big|_{\omega_0}$  est la dispersion de vitesse de groupe (GVD) ;  $\tau = t - \frac{z}{v_g}$  représente le temps retardé ; avec  $\frac{i}{2k_0} \Delta_T E$  est le terme de diffraction dans un milieu d'indice  $n_0$  en coordonnées cylindriques ;  $\frac{ik_0''}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2}$  est le terme de dispersion de la vitesse de groupe ;  $i \frac{k_0}{n_0} (n_2 I) E$  est le terme relatif à l'effet Kerr optique.

### 1.2.2. L'autofocalisation par effet Kerr

L'autofocalisation de la lumière est un processus dans lequel l'intensité du faisceau modifie les propriétés optiques du matériau, en particulier l'indice de réfraction. Du fait de la distribution spatiale en intensité (profil gaussien), le faisceau laser induit une variation d'indice tel que l'indice au centre du faisceau soit plus grand qu'à sa périphérie.

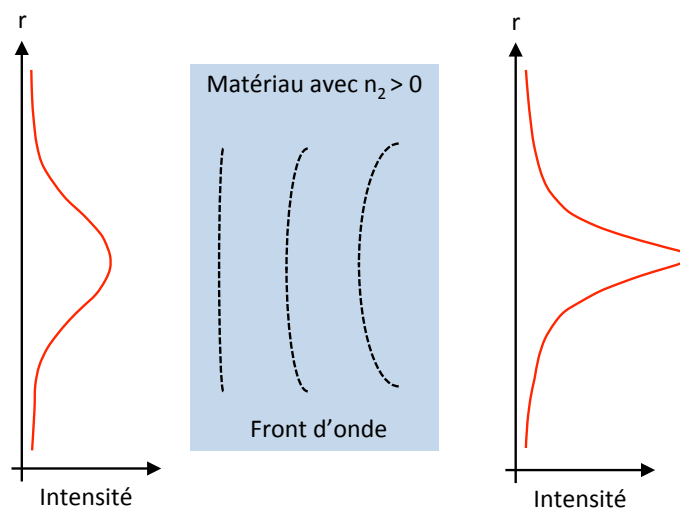


Figure 1.2.1 : Schématisation du principe d'autofocalisation produit par l'effet Kerr optique

Ainsi, le matériau agit comme une lentille à gradient d'indice de focale positive, appelé lentille Kerr, entraînant une convergence du faisceau en son foyer comme le montre la figure 1.2.1.

### 1.2.3. La filamentation

Lorsqu'il y a équilibre entre l'effet d'autofocalisation par effet Kerr, celui de la défocalisation due à la formation d'un plasma d'électrons libres excités le laser et l'effet de diffraction présent pendant toute la propagation de l'impulsion d'autant plus forte que la taille du faisceau est petite.

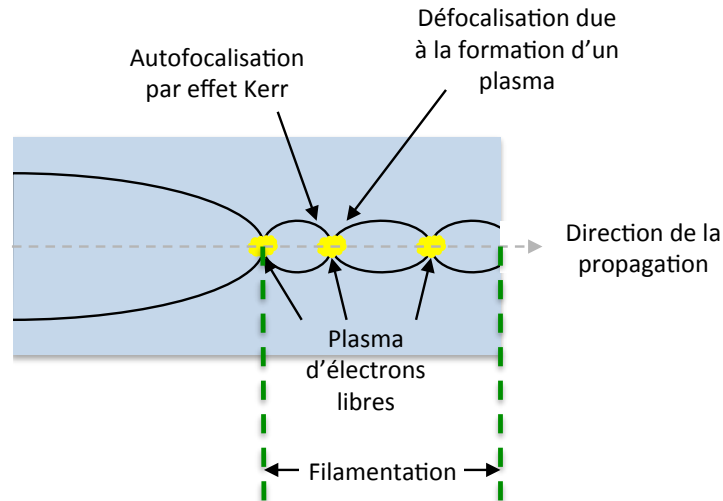


Figure 1.2.2 : Représentation des cycles de focalisation (due à l'effet Kerr)/défocalisation (dû au plasma) donnant lieu au phénomène de filamentation

Le faisceau laser se propage alors avec un diamètre constant : ce processus est appelé la filamentation (figure 1.2.2). Ce phénomène se produit lorsque la puissance du faisceau laser est supérieure ou égale à la puissance critique définie par la relation [25] :

$$P_{cr} = \frac{\pi(0,61\lambda_0)^2}{8n_0n_2} \quad (1.2.13)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde du laser dans le vide. Dans le cas de nos expériences d'irradiation d'échantillon de silice, on a :  $\lambda_0 = 1030nm$  ;  $n_2 = 3,2 \cdot 10^{-16} cm^2/W$  et  $n_0 = 1,45$  à  $1030nm$ . La puissance critique déduite est 3,3MW.

#### 1.2.4. L'automodulation de phase

Comme on la vu précédemment, l'intensité du faisceau se propageant dans un milieu induit une variation de l'indice de réfraction. Cette variation conduit à un décalage de phase dans l'impulsion et donc à une modification du spectre en fréquence. Cette modification du spectre se traduit par un élargissement spectral.

#### 1.2.5. La dispersion spectrale et élargissement temporel

La largeur spectrale relativement importante qui est associée aux impulsions femtosecondes rend nécessaire la prise en compte des lois de dispersion des éléments optiques rencontrés par l'impulsion. En effet ces éléments dispersifs et en particulier l'objectif de microscope permettant de focaliser les impulsions, peuvent changer les caractéristiques spectro-temporelles. Si on considère les matériaux transparents dans le visible et l'IR comme la silice, leur indice varie en fonction de la longueur d'onde, c'est la dispersion chromatique. La relation analytique permettant de relier l'indice de réfraction et la longueur d'onde est appelée l'équation de Sellmeier et s'écrit sous la forme suivante :

$$n_0^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (1.2.14)$$

où  $B_{1,2,3}$  et  $C_{1,2,3}$  sont les coefficients de Sellmeier propres au matériau. Le tableau 1.2.1 donne ces coefficients pour deux matériaux.

Coefficients	Silice pure	Suprasil 1
$B1$	0,6961663	0,473115591
$B2$	0,4079426	0,631038719
$B3$	0,8974794	0,906404498
$C1 [\mu\text{m}^2]$	$4,67914826 \cdot 10^{-3}$	$1,2995717 \cdot 10^{-2}$
$C2 [\mu\text{m}^2]$	$1,35120631 \cdot 10^{-2}$	$4,1280922 \cdot 10^{-3}$
$C3 [\mu\text{m}^2]$	97,9340025	$9,87685322 \cdot 10^{-1}$

Tableau 1.2.1 : Coefficients de Sellmeier pour trois matériaux : la silice pure et le Suprasil 1.

Considérons le domaine temporel du champ électrique d'une onde incidente sans couplage avec la variable  $z$  notée  $E_{in}(t)$  traversant un milieu dispersif. L'expression du champ électrique incident est :

$$E_{in}(t) = \exp(-\Gamma_0 t^2) \exp(i\omega_0 t) \quad (1.2.15a)$$

où  $\Gamma_0 = \frac{2 \ln 2}{\Delta t_0^2}$  avec  $\Delta t_0$ , la durée à mi-hauteur de l'impulsion laser Gaussienne dans le temps entrante ; ou dans l'espace de Fourier :

$$\tilde{E}_{in}(\omega) = \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega^2}\right] \quad (1.2.15b)$$

où  $\Delta\omega = 2\sqrt{\Gamma_0}$  est la largeur spectrale de l'impulsion, ou dans le domaine des longueurs d'onde  $\Delta\omega = 2\pi c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ . Après traversée du milieu, l'onde sortante acquiert une phase spectrale  $\phi(\omega)$  correspondant au décalage temporel des composantes spectrales. Cette phase peut se développer en une série de Taylor autour de la pulsation centrale  $\omega_0$  tel que :

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \left.\frac{d\phi}{d\omega}\right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left.\frac{d^2\phi}{d\omega^2}\right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (1.2.16)$$

L'onde sortant peut s'écrire sous la forme :

$$\tilde{E}_{out}(\omega) = \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma_0}\right] \exp[i\phi(\omega)] \quad (1.2.17)$$

ou dans l'espace temporel :

$$E_{out}(t) = \exp[-\Gamma(t - \phi'_0)^2] \exp[-i(\omega_0 t - \phi_0)] \quad (1.2.18)$$

où •  $\Gamma = \frac{2 \ln 2}{\Delta t^2}$  est définie par la relation  $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} + i2\phi_0''$  ce qui conduit à définir

l'élargissement de la durée de l'impulsion  $\Delta t = \Delta t_0 \sqrt{1 + \left(4 \ln 2 \frac{\phi_0''}{\Delta t_0^2}\right)^2}$  dans le

cas d'une impulsion Gaussienne ;

- $\phi_0$  est le terme de phase constante ;
- $\phi_0' = \left. \frac{d\phi}{d\omega} \right|_{\omega_0}$  est le retard représentant le temps de trajet optique, par conséquent, il ne modifie pas les caractéristiques du faisceau ;
- $\phi_0'' = \left. \frac{d^2\phi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0}$  en est appelé la phase quadratique et représente la dispersion de délais de groupe (ou GDD selon l'acronyme anglophone : Group Delay Dispersion).

Le GDD introduit donc un retard de propagation variable en fonction de la fréquence (ou longueur d'onde) du laser se propageant dans un milieu, ce phénomène est à l'origine du *chirp* temporel. Ce terme est proportionnel à la dispersion de la vitesse de groupe (GVD) définie par  $k_0'' = \left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{k_0}$  tel que  $\phi_0'' = k_0'' z$ .

La GVD s'exprime également en fonction de la longueur d'onde sous la forme :

$$k_0'' = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \left( \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) \quad (1.2.19)$$

Ce terme est spécifique à chaque matériau ou système optique et s'exprime en  $\text{fs}^2 \cdot \text{mm}^{-1}$ . Pour la silice, il est égal à  $k_0'' = 36,11 \text{fs}^2 \cdot \text{mm}^{-1}$  à 800nm.

### 1.2.6. Le *chirp* spatial

Le *chirp* est issue de la langue anglo-saxonne et signifie un glissement de fréquence. En optique, le *chirp* est appliqué à une déformation du spectre sous la forme d'un élargissement. Un faisceau spatialement *chirpé* a ses composantes fréquentielles, ou spectrales, séparées dans l'espace, transversalement à la direction de propagation. C'est une déformation spatio-spectro-temporelle très commune et souvent indésirable en optique ultrarapide et peut être introduit par différents éléments de montage optique.

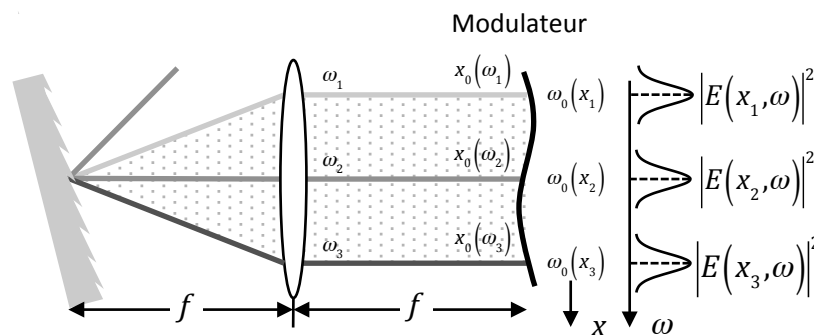


Figure 1.2.3 : Génération d'un *chirp* spatial dans un réseau de diffraction. La lentille de focale  $f$  met fin à la dispersion angulaire des composantes spectrales

Par exemple, le passage du faisceau par un réseau optique introduit une dispersion angulaire  $\beta_\omega = \frac{dr(\omega)}{d\omega}$  au faisceau, avec  $r(\omega)$ , l'angle de réfraction suivant la fréquence de l'onde. Après propagation libre, les composantes fréquentielles se séparent naturellement dans l'espace, il en résulte un *chirp* spatial (figure 1.2.3). Il y a deux différentes définitions au *chirp* spatial [31], l'une évoque la dispersion spatiale et l'autre, un gradient de fréquence. Afin de comprendre ces deux définitions, on commence par définir un champ électrique non *chirpé* sous la forme :

$$E(x, \omega) = E(x)E(\omega) = \exp\left[-\left(\frac{x}{\Delta x}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{\omega}{\Delta\omega}\right)^2\right] \quad (1.2.20)$$

où  $\Delta x$  est le waist du faisceau laser suivant l'axe  $x$  et  $\Delta\omega$  est la largeur spectrale. Initialement, les amplitudes spatiale et spectrale ne sont pas couplées. En présence d'un *chirp* spatial et en admettant qu'il existe dans la seule dimension spatiale des  $x$ , les variables  $(x, \omega)$  du champ électrique  $E(x, \omega)$  sont liées. Pour un *chirp* spatial linéaire, ce profil apparaît incliné. La Figure 1.2.4 montre l'intensité d'un tel faisceau dans le domaine  $x - \omega$ . Le degré de *chirp* spatial peut être caractérisé par la mesure de l'inclinaison (ou « tilt » pour les anglophones) de la trace.

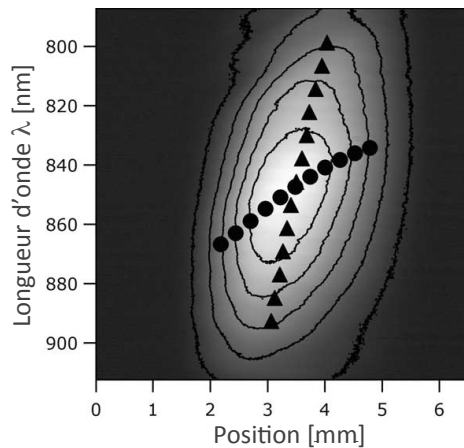


Figure 1.2.4 : Profil d'intensité dans le domaine spatio-spectral d'un faisceau linéairement chirpé. La ligne de triangles représente la fonction  $\omega_0(x)$ , qui détermine le gradient de fréquence, et la ligne de cercles représente la fonction  $x_0(\omega)$ , qui détermine la dispersion spatiale [31]

Cependant, il y a deux possibilités intuitives de mesure de l'inclinaison dans cette trace spatio-spectrale. La première implique la mesure de la position du centre du faisceau  $x_0$  pour chaque composante spectrale, qui conduit à la fonction  $x_0(\omega)$  que l'on appellera la dispersion spectrale. Le *chirp* spatial peut être également définie par la pente  $\zeta = \frac{dx_0}{d\omega}$ . La deuxième implique la mesure de la fréquence centrale  $\omega_0$  pour chaque partie spatiale, qui conduit à la fonction  $\omega_0(x)$  que l'on appellera le gradient de fréquence. Le *chirp* spatial peut être définie par la pente  $v = \frac{d\omega_0}{dx}$ . L'expression du champ électrique linéairement *chirpé* faisant apparaître la dispersion spectrale s'écrit sous la forme :

$$E(x, \omega) = E_x(x, \omega)E_\omega(\omega) = \exp\left[-\left(\frac{x-\zeta\omega}{\Delta x}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{\omega}{\Delta\omega}\right)^2\right] \quad (1.2.21)$$

La réorganisation des fonctions exponentielles permet de faire apparaître également le gradient de fréquence. Le champ électrique est de la forme :

$$E(x, \omega) = E_x(x)E_\omega(\omega, x) = \exp\left[-\left(\frac{x}{\Delta x'}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{\omega - vx}{\Delta\omega'}\right)^2\right] \quad (1.2.22)$$

où  $\Delta\omega' = \left(\frac{1}{\Delta\omega^2} + \frac{\zeta^2}{\Delta x^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  représente la largeur spectrale de la fréquence réduite due au *chirp* spatial ;  $\Delta x' = \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{v^2}{\Delta\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  représente le grandissement du diamètre du faisceau du au *chirp* spatial. Ces deux expressions 1.2.21 et 1.2.22 permettent de mettre en évidence la relation, non triviale, entre la dispersion spectrale  $\zeta$  et le gradient de fréquence  $v$  :

$$v = \frac{\zeta}{\zeta^2 + \left(\frac{\Delta x}{\Delta\omega}\right)^2} \quad (1.2.23)$$

### 1.2.7. L'inclinaison du front d'onde

Le développement de système laser permettant la génération d'impulsions femtosecondes implique nécessairement un ou plusieurs éléments dispersifs tels que des prismes et des réseaux. Ces éléments dispersifs introduisent généralement une inclinaison du front d'onde du faisceau, qui est directement proportionnel à l'angle de dispersion [32-36]. L'inclinaison du front d'onde est le phénomène de distorsion spatio-temporel issu de l'effet cumulé du *chirp* temporel et spatial [37, 38]. Il est défini par :

$$p = p_{DA} + p_{CS+CT} \quad (1.2.24)$$

où •  $p_{DA} = k_0\beta$  est associé au terme de dispersion angulaire  $\beta_\omega = \frac{dr}{d\omega}$  et  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  est le nombre d'onde ; On exprimera préférentiellement la dispersion angulaire suivant la longueur d'onde  $\beta_\lambda = \frac{dr}{d\lambda}$ . On calcule aisément la relation entre  $\beta_\omega$  et  $\beta_\lambda$  :

$$\beta_\omega = \frac{dr}{d\omega} = -\frac{\lambda^2}{2\pi c} \beta_\lambda \quad (1.2.25)$$

•  $p_{CS+CT} = \phi_0''v$  est associé au terme issu de la combinaison entre le gazouillement spatial caractérisé par le gradient de fréquence  $v = \frac{d\omega_0}{dx}$  et du chirp temporel caractérisé par la dispersion de délais de groupe  $\phi_0'' = \left.\frac{d^2\phi(\omega)}{d\omega^2}\right|_{\omega=\omega_0}$

L'angle entre le front de l'impulsion et la direction de propagation est donnée par la relation :

$$\tan \gamma = pc \quad (1.2.26)$$

La figure 1.2.5 montre la formation d'une inclinaison du front d'onde d'angle  $\gamma$  par la combinaison :

- de la dispersion angulaire  $p_{DA}$  :

Pour un réseau de diffraction, on a la relation :

$$\sin i + \sin r = m \frac{\lambda}{a} \quad (1.2.27)$$

où  $i$  est l'angle du faisceau incident,  $r$  est l'angle du faisceau diffracté,  $m$  est l'ordre de diffraction, et  $a$  est le pas du réseau. On en déduit par le calcul que :

$$r(\lambda) = \text{Arcsin} \left[ m \frac{\lambda}{a} - \sin i \right] \rightarrow r(\omega) = \text{Arcsin} \left[ m \frac{2\pi c}{\omega a} - \sin i \right] \quad (1.2.28)$$

et

$$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{m}{a} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(m \frac{\lambda}{a} - \sin i\right)^2}} \approx \frac{m}{a \cos i} = \beta_\lambda \quad (1.2.29)$$

D'après la relation (1.2.24), on établit la relation de dispersion angulaire en fonction de la pulsation angulaire :

$$\beta_\omega = \frac{dr}{d\omega} = -\frac{\lambda^2}{2\pi c} \beta_\lambda \approx -\frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{m}{a \cos i} \quad (1.2.30)$$

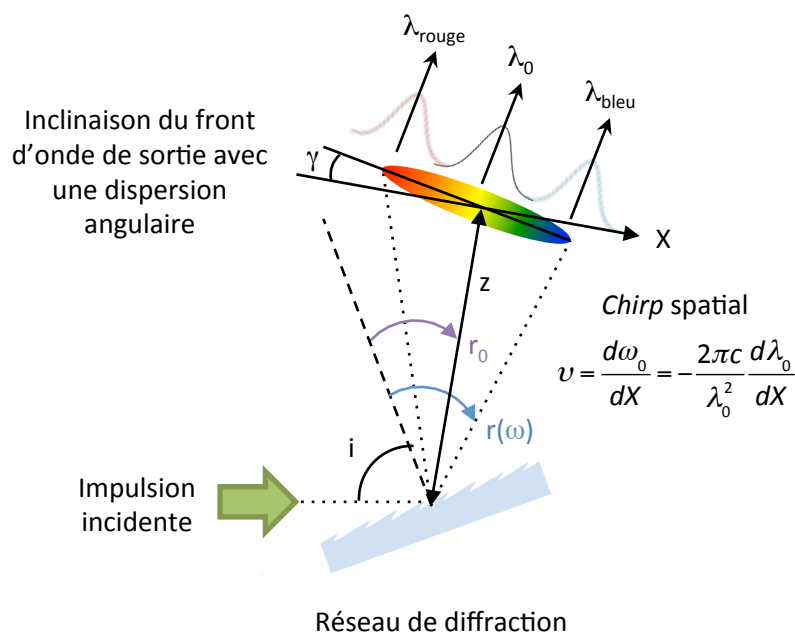


Figure 1.2.5 : Le réseau de diffraction introduit une inclinaison du front d'onde au moyen de la dispersion angulaire  $\beta(\omega)$  et d'un chirp temporel

A l'ordre 1 ( $m=1$ ), on en déduit la contribution de la dispersion angulaire de l'inclinaison du front d'onde :

$$p_{DA} = k_0 \beta \approx -k_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \frac{1}{a \cos i} = \frac{2\pi \lambda_0^2}{\lambda_0} \frac{1}{2\pi c} \frac{1}{a \cos i} = \frac{\lambda_0}{c} \frac{1}{a \cos i} \quad (1.2.31)$$

- du *chirp* temporel  $p_{CT}$  :

Pour un réseau de diffraction standard, la phase spectrale  $\phi(\omega)$  s'écrit :

$$\phi^{(\text{réseau})}(\omega) = \frac{\omega}{c} z \cos r_0 \cos r(\omega) \quad (1.2.32)$$

où  $r_0 = r(\omega_0)$  est l'angle de diffraction pour la longueur d'onde  $\lambda_0$  et  $z$  est la distance de propagation avec réflexion sur le réseau. On en déduit la relation :

$$\phi_0^{(\text{réseau})}(\omega) = \frac{\omega_0}{c} z \cos^2 r_0 \quad (1.2.33)$$

De cette même expression, on en déduit également le GVD :

$$\phi_0'' = \left. \frac{d^2 \phi^{(\text{réseau})}(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} = -\frac{4\pi^2 c}{\omega_0^3} \frac{m^2}{a^2 \cos^2 i} z \cos^2 r_0 \quad (1.2.34)$$

- du *chirp* spatial  $p_{CS}$

La relation (1.2.26) permet d'établir la relation géométrique (cf fig. 1.2.5) :

$$\tan r(\omega) = \frac{X(\omega)}{z} \quad (1.2.35)$$

On en déduit le *chirp* spatial :

$$\zeta = \frac{dX(\omega)}{d\omega} = z \frac{d \tan r(\omega)}{d\omega} \approx -\frac{2\pi c m}{a \omega^2 \cos^3 i} z \quad (1.2.36)$$

La relation (1.2.22) permet de retrouver le *chirp* spatial  $v = \frac{d\omega_0}{dX}$ . Cet exemple d'une onde réfléchiée par un réseau de diffraction montre bien la dépendance des *chirp* spatial et temporel sur l'inclinaison du front d'onde.

### 1.2.8. Mesure GRENOUILLE

Le système de caractérisation FROG (Frequency-resolved Optical Gating) est une mesure spectro-temporelle des impulsions ultra-courtes par auto-corrélation. Son principe repose sur un montage de type Michelson, dans lequel les impulsions résultantes de la séparation d'amplitude convergent dans un cristal non-linéaire pour y générer une harmonique, comme le montre la figure 1.2.6 (lignes vertes), puis on mesure le spectre de cet harmonique. En faisant varier pas à pas la taille de l'un des bras du Michelson, on peut reconstituer une trace FROG en deux dimensions (fréquence et temps) restituant l'amplitude et la phase de l'onde incidente. La GRENOUILLE (grating-eliminated nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields) est un appareil permettant la caractérisation de faisceau laser femtoseconde en mesurant l'intensité et la phase à la fois temporelle et spectrale de l'impulsion, le profil spatial du faisceau mais également, le *chirp* spatial en  $\mu\text{m}/\text{nm}$  et l'inclinaison du front d'onde en  $\text{fs}/\text{mm}$  ou en degrés.



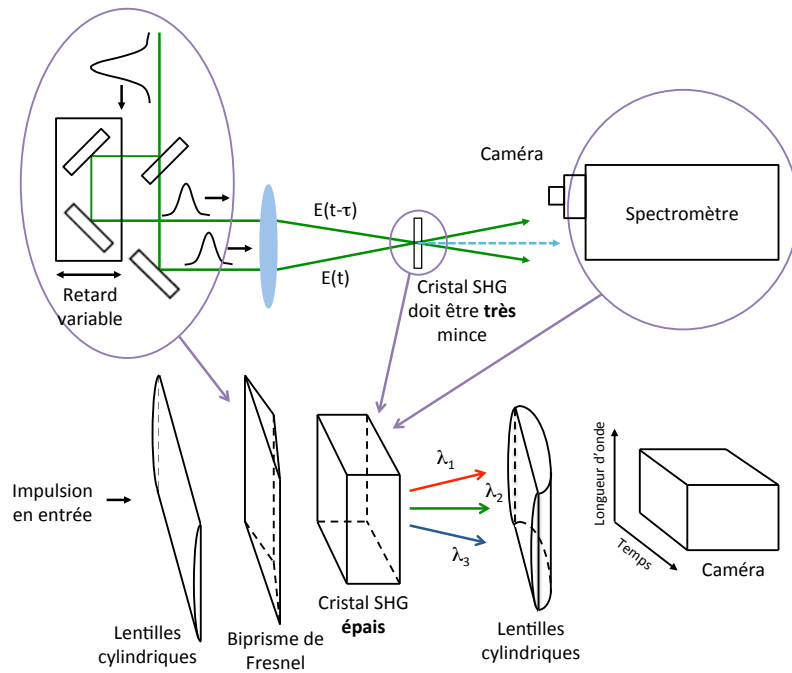


Figure 1.2.6 : Comparaison entre un système de caractérisation de faisceau femtoseconde SHG FROG (en haut) et le système simplifié GRENOUILLE (en bas) [39]

La figure 1.2.6 fait la comparaison entre le système de caractérisation SHG FROG et celui simplifié de la GRENOUILLE [39, 40]. L'étage de retard du système FROG est remplacé par un biprisme de Fresnel qui induit un retard variables spatialement, ce qui permet de tracer le retard sur l'axe horizontal de la caméra CCD de sorte que l'autocorrelation puisse être produite avec une seule impulsion. Le cristal SHG épais permet une séparation des composantes spectrales suivant l'autre axe du CCD. Développons deux exemples de faisceau chirpé traversant le système GRENOUILLE.

- Effet du *chirp* spatial

Une impulsion spatialement et linéairement *chirpé* entre dans le biprisme de Fresnel.

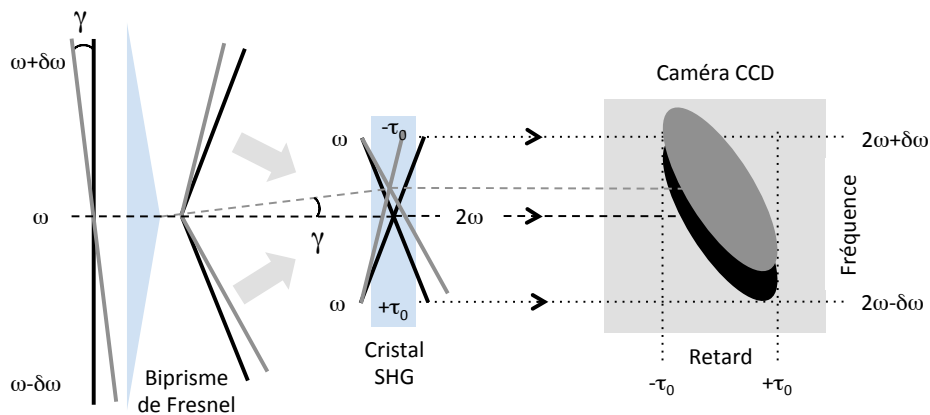


Figure 1.2.7 : Propagation d'une impulsion spatialement chirpée (noir) et de front d'onde incliné (gris) dans la GRENOUILLE et trace au niveau de la caméra CCD

Le biprisme scinde spatialement l'impulsion en deux impulsions qui se croisent dans le cristal SHG. Le gazouillement spatial entraîne une variation linéaire suivant la longueur d'onde et la position dans le CCD : la trace GRENOUILLE apparaîtra inclinée comme le montre la figure 1.2.7 [41, 42].

- Effet de l'inclinaison du front d'onde

La figure 1.2.7 représente également le croisement géométrique dans le cristal SHG d'une impulsion inclinée (rouge) et non-inclinée (verte) coupé au niveau du biprisme de Fresnel afin de comprendre la trace GRENOUILLE. Dans le cas d'une impulsion non-inclinée (verte), le croisement des impulsions se fait au centre du cristal SHG contrairement au cas d'une impulsion de front d'onde incliné causé par le shift du front d'onde. Il en résulte un décalage dans l'axe des fréquences.

### 1.3. Interactions laser femtoseconde dans les verres

Afin d'introduire l'intérêt des lasers femtoseconde pour l'interaction laser-matière, la présente section présente de façon succincte les mécanismes d'interaction dans les verres sous l'influence d'un champ électromagnétique intense et ultra-bref. De nombreuses études fondamentales sur les processus physiques mis en jeu ont été menées permettant des progrès notables dans la compréhension de ces mécanismes et d'aboutir à une vision assez claire des processus d'interaction représentés dans la figure 1.3.1.

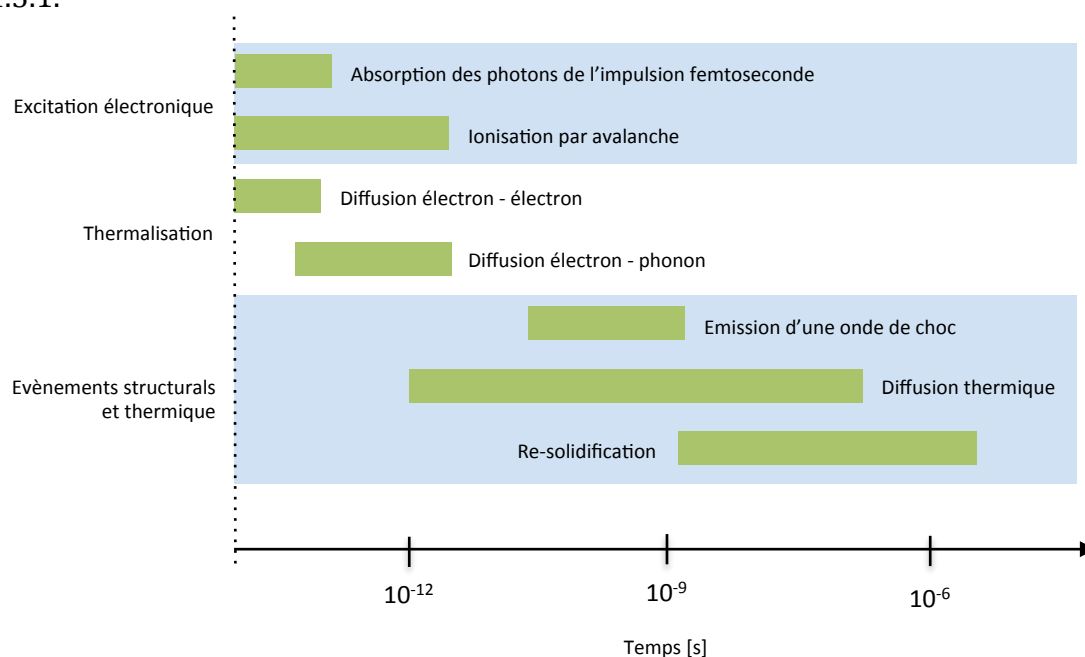


Figure 1.3.1 : Echelle des temps des phénomènes physiques intervenant durant l'interaction laser-matière [43].

La figure 1.3.1 montre l'échelle de temps des mécanismes d'interaction qui peut être résumé en trois étapes : l'excitation électronique, la thermalisation, les différents mécanismes de relaxation et les modifications permanentes. Une partie de l'énergie

laser absorbée par les électrons est transférée au réseau (i.e. aux phonons) sur une durée d'une dizaine de picosecondes dans la silice. Après quelques nanosecondes, il y a émission d'une onde de choc évanescence. Sur l'échelle de temps de la nanoseconde à la microseconde, la chaleur se propage autour de la zone focale. Pour les cadences suffisamment faibles pour éviter l'accumulation de chaleur, le matériau revient à température ambiante en quelques microsecondes. A une énergie suffisamment élevée, ces processus peuvent aussi causer un mouvement ionique non-thermique et laissent des modifications structurales permanentes telles qu'une déformation inélastique (densification ou expansion selon les conditions d'irradiation et la composition du matériau), l'apparition d'une réponse élastique (contraintes) dans et autour de la zone irradiée et la formation de défauts ponctuels qui absorbent dans l'UV et le VUV, etc... Ces mécanismes sont développés dans la suite.

### 1.3.1. Ionisation et relaxation en champ intense

Les solides que nous avons étudiés au cours de cette thèse sont pour l'essentiel des matériaux diélectriques à large bande interdite, choisis soit pour leur nombreuses applications dans différents domaines qui peuvent être l'optique. Nous avons ainsi étudié la silice ( $\text{SiO}_2$ ), la silice dopée (Ge, F) et un verre  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  dédié à la photo-précipitation de micro/nano-cristaux de  $\text{LiNbO}_3$ .

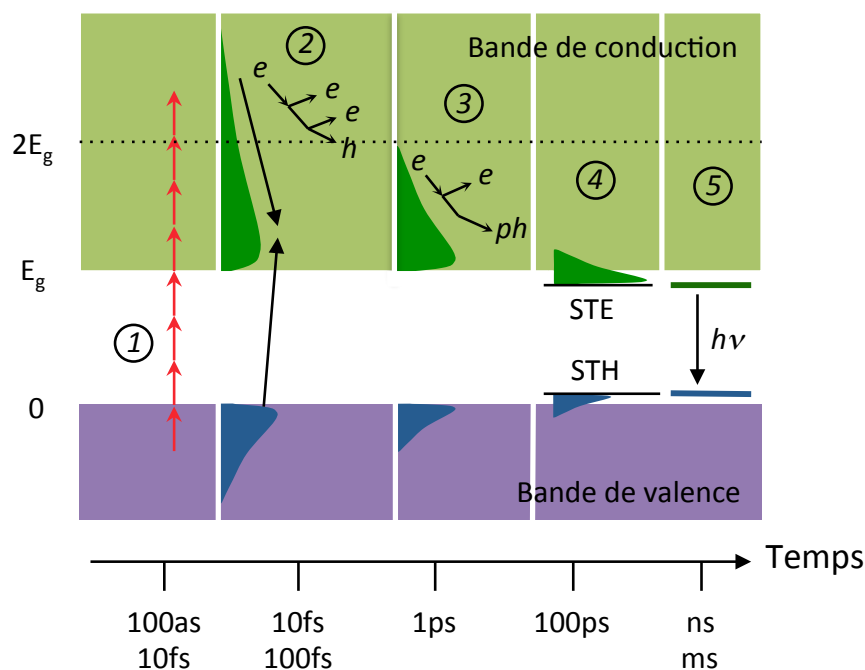


Figure 1.3.2 : Schéma représentant les différents mécanismes élémentaires intervenant pendant et après l'interaction entre une impulsion brève et un échantillon diélectrique. 1 : excitation électronique : soit multiphotonique ( $h\nu < E_g$ ) soit à un photon ( $h\nu > E_g$ ) ; 2 : relaxation électronique : processus de collisions inélastiques électrons-électrons ou ionisation par impact ; 3 : relaxation électronique, suite : thermalisation via les collisions avec le réseau ; 4 : piégeage et localisation des charges (excitons auto-piégés) ; 5 : recombinaison radiative des excitons [HDR Stéphane Guizard].

Dans ces matériaux, la bande de conduction est vide et les plus hauts états électroniques peuplés sont ceux du haut de la bande de valence. Entre les deux, la bande interdite est de l'ordre de 7 à 9 eV, et est donc très supérieure à l'énergie des photons incidents (1,5 eV pour le laser Ti-Sa émettant un rayonnement à la longueur d'onde de 800nm). L'excitation électronique depuis la bande de valence vers la bande de conduction ne peut donc se produire que par un processus non linéaire tel que l'absorption simultanée de plusieurs photons. Ce processus d'ionisation multi-photonique ne peut être observé que pour des éclaircissements élevés. Il a été démontré qu'à ces éclaircissements élevés, se produit également un phénomène de « chauffage » des électrons dans la bande de conduction qui continuent à absorber un grand nombre de photons après avoir franchi la bande interdite. Ainsi au moyen d'expériences de photoémission, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons a permis d'obtenir la distribution en énergie des électrons dans la bande de conduction qui s'étale entre 10 et 40eV dans le cas de la silice et pour des conditions d'irradiation similaires aux expériences mentionnées dans ce mémoire. Ces différents processus physiques ainsi que les échelles de temps correspondantes, sont schématisés sur la figure 1.3.2. Les différents paragraphes ci-dessous suivent la séquence temporelle représentée sur cette figure 1.3.2.

### 1.3.1.1. Les mécanismes de photo-ionisation

La photo-ionisation se découple elle-même en trois régimes de transition (fig. 1.3.3) : l'ionisation multi-photonique ou l'effet tunnel, le troisième étant une combinaison des deux régimes. Cette transition d'ionisation est caractérisé par le paramètre de Keldysh [44, 45] :

$$\gamma = \frac{\omega\sqrt{2m^*E_g}}{eE} \quad (1.3.1)$$

où  $m^*$  et  $e$  sont respectivement la masse effective et la charge de l'électron excité,  $E_g$  est l'énergie du gap et  $E$  est l'intensité du champ électrique laser oscillant à la pulsation  $\omega$ . Pour des fortes intensités laser (typiquement supérieure à  $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ ), l'ionisation se fait préférentiellement par effet tunnel, tandis que l'ionisation multiphotonique a lieu pour des intensités laser plus faibles. Ces deux mécanismes sont détaillés sur la figure 1.3.3.

#### - Ionisation multiphotonique

L'ionisation multiphotonique est une excitation non-linéaire due à l'absorption simultanée de plusieurs photons par un électron. Pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, l'électron doit absorber suffisamment de photons pour dépasser l'énergie du gap du matériau. Pour un laser femtoseconde à la longueur d'onde de 800nm, l'énergie d'un photon est 1,5eV. Pour la silice, l'énergie de gap est de 9eV donc l'électron doit absorber 6 photons pour qu'il y ait ionisation. Le taux d'ionisation multiphotonique s'exprime suivant la relation  $P(I) = \sigma_K I^K$  où  $\sigma_K$  est la section efficace d'absorption et  $I^K$  est l'intensité laser pour  $K$  photons.

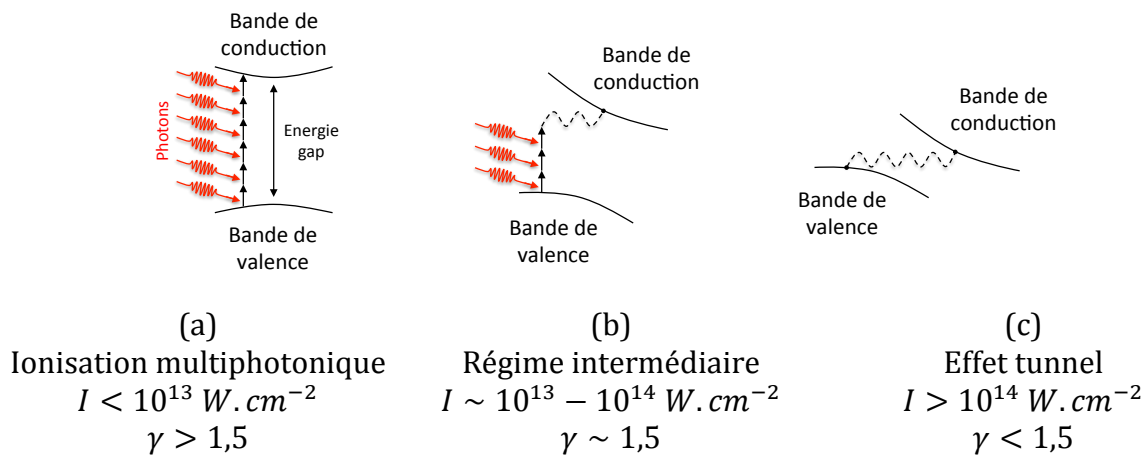


Figure 1.3.3 : Récapitulatif des mécanismes de photo-ionisation d'un atome à partir des illustrations schématiques d'ionisation multiphotonique par absorption simultanée de plusieurs photons (a), effet tunnel résultant de la déformation des bandes sous l'effet d'un champ électrique intense (c) et régime intermédiaire avec la combinaison des deux mécanismes (b)

- Ionisation par effet tunnel

Sous l'effet du champ électrique extrêmement intense du laser, la structure de bandes du matériau se trouve modifiée : les bandes sont inclinées. Le puits de potentiel coulombien qui lie un électron de valence au noyau de son atome est alors suffisamment diminué pour que l'électron puisse traverser cette barrière énergétique par effet tunnel, et peupler ainsi la bande de conduction. D'après le paramètre de Keldysh, ce phénomène a lieu pour des champs très intenses, supérieurs à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  [30]. Ces deux mécanismes de photo-ionisation constituent un moyen d'initier l'ionisation des atomes. Les très fortes densités de puissance atteintes grâce aux impulsions ultra-courtes permettent de créer des électrons libres dans la bande de conduction, qui sont ensuite susceptibles d'être la source d'un phénomène d'ionisation par avalanche s'ils ont acquis ensuite suffisamment d'énergie par « chauffage électronique ».

1.3.1.2. Ionisation par avalanche électronique

L'avalanche électronique est un mécanisme d'ionisation qui démarre lorsque la densité d'électrons libres est suffisamment importante dans le matériau. La production de ces électrons initiaux ou électrons « source » provient majoritairement de l'ionisation multiphotonique. Le mécanisme consiste en une absorption d'énergie lumineuse par les électrons, suivie d'une ionisation par collisions électroniques. Un électron initialement présent dans la bande de conduction absorbe linéairement plusieurs photons, ce qui le place dans des niveaux d'énergie supérieure dans cette même bande. Ceci correspond à un chauffage par effet Joule. Remarquons que le moment doit être conservé, l'électron doit donc absorber ou émettre un photon lors de l'absorption d'un photon. Lorsque cet électron a absorbé suffisamment de photons pour que son énergie dépasse celle du minimum de la bande de conduction d'au moins l'énergie de gap du matériau, il peut alors ioniser par collision un électron de la bande de valence. On obtient donc deux électrons de même énergie au bas de la bande de conduction. Le mécanisme se répète alors : chaque électron absorbe à nouveau l'énergie lumineuse du laser et ionise à son tour un électron de la bande de valence, donnant ainsi lieu à un effet d'avalanche.

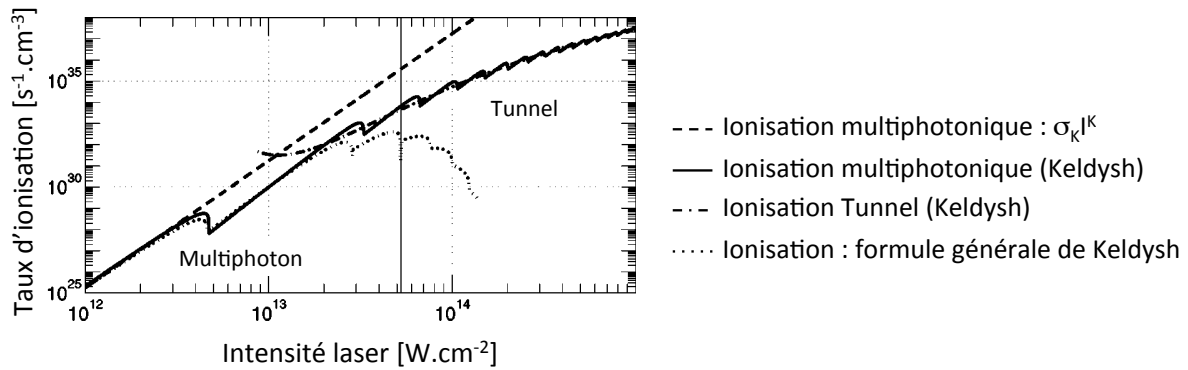


Figure 1.3.4 : Taux d'ionisation à 9eV calculé à partir des deux formules de Keldysh pour l'ionisation multiphotonique ( $\gamma \gg 1$ ), l'effet tunnel ( $\gamma \ll 1$ ) et à partir de la formule générale de Keldysh [46]

Les lasers actuels permettent d'atteindre des éclaircissements où le régime tunnel est normalement prédominant (figure 1.3.4) cependant il n'est pratiquement jamais atteint. Quelques résultats obtenus et publiés par notre équipe sur ce point montre que dans nos conditions expérimentales ( $NA = 0,5$  et  $I = 1-30TW.cm^{-2}$ ), le principal mécanisme d'ionisation est une ionisation de type multiphotonique à 6 photons dans la silice et 5 photons dans la silice dopée Germanium. A noter que dans nos conditions expérimentales, on ne détecte ni d'ionisation par effet tunnel, ni la présence d'ionisation par avalanche pour des durées d'impulsions inférieures à 200fs [47, 48].

### 1.3.1.3. Mécanismes de relaxations

Après cette phase d'excitation électronique qui a lieu pendant l'impulsion excitatrice, les porteurs de charge photo-excités sont « hors équilibre » et vont se thermaliser avec le solide par différents mécanismes suivant leur énergie cinétique. Si l'énergie des électrons est supérieure à la bande interdite, les collisions inélastiques entre électrons de la bande de conduction et de la bande de valence, ou l'ionisation par impact, peuvent se produire à l'échelle de l'attoseconde (fig. 1.3.2-1). Dans ce cas, l'électron perd une énergie importante, au moins égale à la bande interdite et on se retrouve avec deux électrons de plus faible énergie en bas de la bande de conduction. Pour des échelles de temps allant de la femtoseconde à la picoseconde (fig. 1.3.2-2), les électrons de plus basse énergie transfert leur énergie essentiellement via les collisions avec le réseau, par émission de phonons acoustiques ou optiques. Dans certains matériaux, la paire électron-trou ou exciton induit une polarisation locale et une déformation du réseau (fig. 1.3.2-3). A cette déformation ou déplacement atomique, définie dans la partie suivante, correspond l'apparition de niveaux électroniques dans la bande interdite, sur lesquels les porteurs de charge vont pouvoir se localiser (fig. 1.3.2-4). On parle de piégeage des excitons (ou *self-trapped excitons* noté STE). Ce mécanisme a une durée de vie très courte et se produit pour un faible pourcentage de porteurs de charge. La STE a été étudié dans tous les halogénures d'alcalins [49]. Il a été mis en évidence beaucoup plus récemment dans la silice et la silice dopée, et constitue l'étape intermédiaire entre l'excitation électronique et la formation de défauts ponctuels, également connus sous l'appellation de « centres colorés ». Pour finir, les électrons non piégés vont se recombiner avec un trou de la bande de valence (fig. 1.3.2-5).

### 1.3.2. Modifications de la matière induites par irradiation laser femtoseconde

Les modifications structurales du verre sont, bien sûr, dépendantes de l'efficacité de transfert de l'énergie lumineuse à la matière. Comme nous m'avons dit au préalable, dans le cas d'une impulsion lumineuse ultracourte et suffisamment puissante, les transitions interbandes par absorption multiphotonique sont possibles. Elles conduisent à la création d'un plasma d'électrons quasi-libres qui est suivi par des relaxations électroniques (STE, défauts ponctuels, chauffage du réseau). Comme on l'a vu dans la partie précédente, lors de la phase de relaxation, des déformations peuvent avoir lieu dans certains matériaux. Dans la silice, il est observé trois régimes de transformations structurales : une modification isotropique de l'indice de réfraction du milieu [50], une modification anisotropique de l'indice de réfraction principalement due à de la biréfringence de forme selon la littérature [51-53], et des micro-explosions menant à des trous [54]. Ces régimes de modification dépendent non seulement des paramètres laser : énergie, durée des impulsions, taux de répétition du laser, longueur d'onde, polarisation (état et orientation), ouverture numérique, profondeur de focalisation, vitesse d'écriture... [55] mais également des propriétés du matériau : bande interdite, viscosité, densité, capacité calorifique, conductivité thermique et leurs dépendances avec la température [56-59]. Ces trois régimes sont l'origine de mécanismes de modifications intrinsèques au matériau.

#### 1.3.2.1. Mécanismes de modifications intrinsèques

##### - Modifications structurelles et densification

Dans une vision extrêmement simpliste de l'effet de la relaxation du plasma d'électrons libres créé par irradiation laser, on peut dire que le transfert d'énergie des électrons libres au réseau vitreux conduit à de très fortes élévations locales de température qui peuvent atteindre plusieurs milliers de degrés [60] (et des pressions élevées), jusqu'à la fusion locale du verre, induisant une densification (ou une expansion en fonction de la relation entre la densité et la température fictive par exemple) de la région irradiée lors du refroidissement ultra-rapide du verre de l'ordre de quelques microsecondes [61].

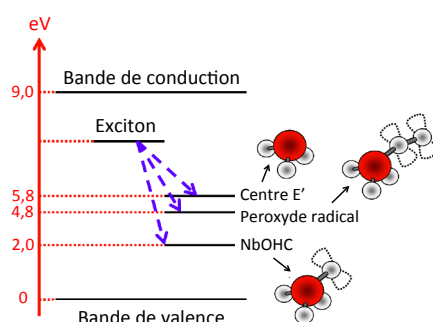


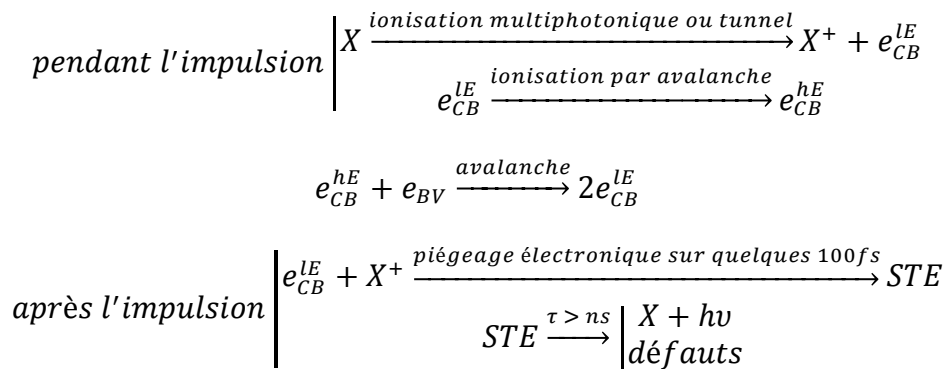
Figure 1.3.5 : Représentation schématique des niveaux d'énergie d'excitation vers l'exciton et des défauts intrinsèques dans la silice  $\text{SiO}_2$  créés par irradiation femtoseconde : centre  $E'$ , peroxyde radical et nonbridging oxygen-hole center NbOHC [62]

Cela se traduit par exemple par un angle moyen des Si-O-Si plus faible et donc un décalage de certaines bandes infrarouges (par exemple, la vibration d'élongation

antisymétrique centrée vers 1120cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'un changement dans la statistiques des cycles D1 et D2 observés en Raman [61, 63], D1 et D2 étant associées respectivement aux vibrations de cycles à 4 et 3 tétraèdres. Dans la silice, ces modifications structurales sont corrélées à une augmentation de l'indice de réfraction, de l'ordre de 10<sup>-3</sup> dans des conditions d'écriture proche des nôtres. L'hypothèse de densification locale du verre comme contribution à l'augmentation de l'indice de réfraction a été avancée lors des premières publications à ce sujet [50, 64-70] suite à l'observation au microscope à force atomique de l'enfoncement de la surface de quelques dizaines de nanomètre au niveau de la zone irradiée.

- Défauts ponctuels et centres colorés

Pour un diélectrique, la relaxation du plasma d'électrons libres de la bande de conduction peut s'effectuer soit par recombinaison radiative directe des paires électron-trou soit par piégeage dans des états intermédiaires dans le gap. La figure 1.3.5 montre un diagramme simplifié des niveaux d'énergie spectroscopique du SiO<sub>2</sub> après irradiation [47]. Une paire électron-trou peut se trouver piégée dans un état d'excitation proche du bas de la bande de conduction, qui se désexcite ensuite thermiquement en un centre E' (lacune en oxygène). La création de ces défauts, ou centres colorés, résulte de la rupture homolytique de liaisons et/ou du piégeage d'un trou ou d'un électron [69], autorisant ainsi des déplacements d'atomes et des réorganisations structurales conduisant à de nouveaux arrangements atomiques stables. Le modèle de Lorentz permet de relier directement la variation de l'indice de réfraction à la concentration des défauts. Notamment, l'augmentation de l'indice est d'autant plus forte que le défaut se situe profondément dans le gap [70]. La présence de ces défauts dans le verre est révélée par la collecte de la photo-luminescence. Il a notamment été observé une large bande de fluorescence autour de 630nm soit 1,97eV, correspondant à la création de centres NBOHC dans la silice après irradiation laser femtoseconde, corrélée avec l'augmentation de l'indice de réfraction [63].



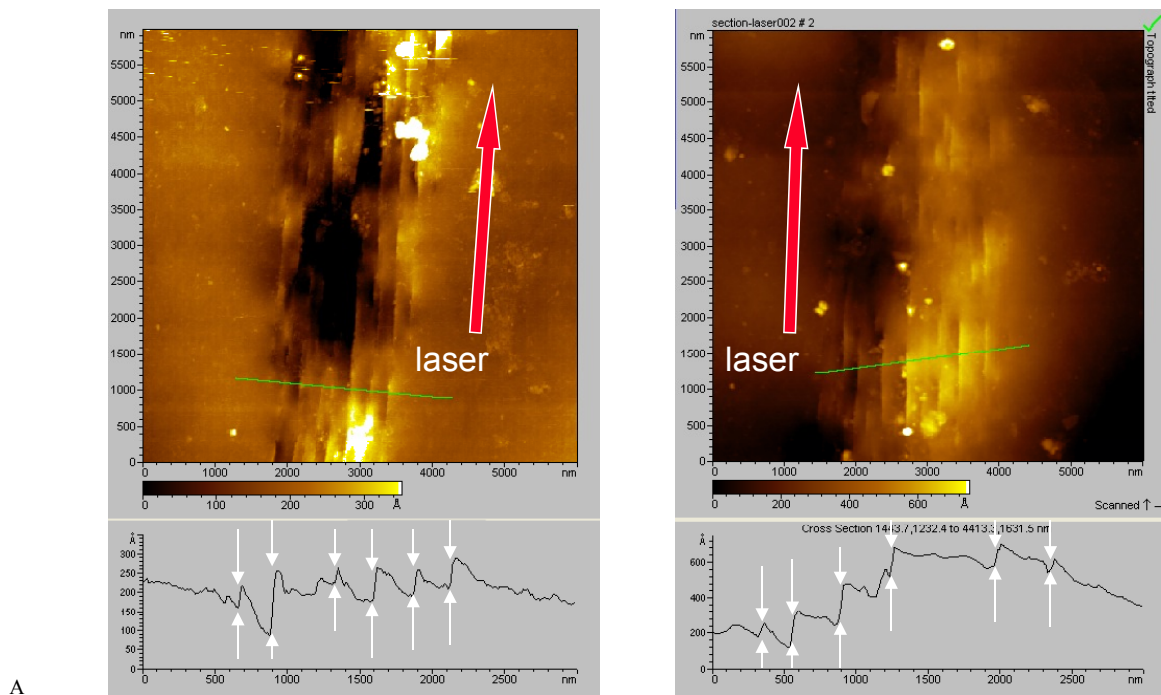
Ces dernières années notre équipe a travaillé sur des mécanismes cinétiques du type ci-dessus pour rendre compte de nos résultats expérimentaux [48] : l'équation quasi-chimique traduit l'excitation d'électrons dans la bande de conduction, puis leur accélération par absorption supplémentaire de photons, puis la relaxation par création de STE et relaxation de STE par création de défauts ponctuels.

- Contraintes mécaniques

Plusieurs équipes ont mis en évidence la présence d'une zone de contraintes mécaniques, éventuellement associée à des propriétés de biréfringence dans la zone



irradiée, liées à la polarisation du faisceau laser incident [51, 71-73]. Ceci constitue une indication supplémentaire en faveur d'une densification à l'origine de la modification d'indice, issue d'un processus de fusion-resolidification à l'intérieur du verre. De récentes simulations prenant en compte les champs de contrainte dans le matériau [74] suggèrent que les contraintes mécaniques est induite par la densification dans la zone d'absorption non-linéaire du champ optique. Dans les cristaux, rendus amorphes par irradiation femtoseconde, il est possible d'observer une zone guidante dans la région ayant subi des contraintes mécaniques tout autour de la zone irradiée [68]. D'autres expériences sont en accord avec cette explication, en montrant même une zone non guidante au centre due à la diminution de l'indice de réfraction [75].



*Figure 1.3.6 : Images en mode tapping en AFM et profils AFM à travers la région focale pour deux traces laser écrites dans des directions opposées. L'énergie utilisée dans l'impulsion est  $0,4 \mu\text{J}$ . La polarisation est dans le plan des figures. Les flèches blanches indiquent les discontinuités. A droite des discontinuités, la matière est toujours surélevée par rapport à la gauche [76]*

Comme nous l'avons dit précédemment une grande différence avec les lasers à impulsions ultra-courtes est la formation d'un plasma d'électrons « libres » comme étape intermédiaire entre l'absorption de la lumière et l'inscription dans le solide. Le plasma se structure sous l'influence de la lumière en relation avec le solide. La structuration dans l'espace de la densité du plasma donne lieu à un champ de force dans le solide qui conduit ensuite après extinction de l'impulsion au stockage d'un champ de contrainte. Ce champ de contrainte est visible par microscopie, donnant lieu à une topographie lors d'un clivage d'une plaque de verre dans laquelle on a « écrit » des traces lasers (fig. 1.3.6). C'est un domaine frontière entre plasma et interaction laser-matière qui n'a encore été que peu exploré et qui fournit des résultats et des questionnements nouveaux. Ainsi notre équipe a mis en évidence un effet étonnant : un cisaillement alterné le long du trajet du laser qui résulte d'une interaction de la silice

avec une interférence entre l'onde optique fondamentale et sa troisième harmonique. Nous avons établi qu'il existe trois types de déformation en cisaillement [76] : deux types ayant des effets à large distance comme on peut le voir sur les figures en fausse couleur ci-dessus. Ils sont visibles autour de la trace laser. Un autre type de cisaillement existe à l'intérieur de la trace. Ils sont disposés à intervalles plus ou moins réguliers. Le fait surprenant est qu'ils sont tous de mêmes signes à l'intérieur d'une trace et cela quel que soit le déplacement du laser. Il y a donc là une homochiralité dont nous cherchons l'origine. Plus énigmatique encore, nous avons pu montrer qu'une partie des cisaillements à longue distance s'inverse avec la direction de déplacement du faisceau. Cette partie sera discutée dans le chapitre 3 qui est consacré aux effets orientationnels et directionnels.

#### - Effets thermiques

Deux types d'effets thermiques fondamentalement différents sont susceptibles d'intervenir : celui provoqué par une impulsion unique, et celui résultant de l'accumulation d'un grand nombre d'impulsions successives. Des expériences étudiant l'effet d'une impulsion [77] démontrent la possibilité de contrôler la morphologie de la zone modifiée en ajustant l'énergie du faisceau. Cette zone peut ainsi correspondre au volume focal lorsque l'énergie est réglée à une valeur proche du seuil de dommage. Dans ces conditions, les effets thermiques semblent donc absents.

Dans un régime d'irradiation par un grand nombre d'impulsions à cadence faible (par exemple  $< 200\text{kHz}$  dans la silice), le matériau refroidit jusqu'à température ambiante entre deux impulsions successives. En effet l'énergie déposée par une impulsion dans le volume focal est évacuée par diffusion thermique dans la masse du matériau en environ une microseconde dans  $\text{SiO}_2$ . Aucun mécanisme d'accumulation thermique n'est attendu a priori, la modification du matériau étant effectuée de manière indépendante par chaque impulsion. Par contre, il est possible d'observer des effets d'incubation dus au grand nombre d'impulsions. Lors d'une forte focalisation ( $\text{ON} = 1,4$ ), Schäffer et al. [78] n'observent pas d'effets d'incubation : la taille de la zone modifiée augmente avec l'énergie mais pas avec le nombre d'impulsions ; par contre, le  $\Delta n$  augmente avec le nombre d'impulsions. En revanche, lors d'une faible focalisation ( $\text{ON} = 0,25$ ), l'incubation est responsable de la diminution du seuil de dommages, comme observé lors d'expériences de surface [79, 80]. Dans ce dernier cas, il a été démontré lors d'expériences [81] que l'effet de l'incubation est double : i) il modifie l'absorption par accumulation de défauts ponctuels ii) il introduit de nouvelles possibilités de déposition d'énergie dans le réseau cristallin, en plus du couplage électron-phonon. Ces possibilités sont basées sur un couplage des électrons piégés dans le réseau. L'augmentation de la concentration des défauts est proportionnelle à la concentration initiale de défauts, à l'incrément du nombre d'impulsions, et dépend aussi du nombre de sites atomiques susceptibles d'être affectés pendant le processus d'accumulation. Toujours dans ce régime de faible cadence ( $< 200\text{kHz}$ ), Streltsov et Borelli [67] ont montré dans la silice que l'augmentation d'indice en fonction de l'énergie laser semble suivre l'augmentation de température provoquée par une seule impulsion. D'un autre côté, comme une température élevée ( $2500^\circ\text{C}$ ) limite l'augmentation d'indice, l'effet de la température n'est pas clairement établi.

Avec une faible cadence ( $0,1\text{-}1\text{kHz}$ ), Sakakura et al. [82] observent un phénomène d'oscillation temporelle de l'indice de réfraction dans un verre sodo-calcique jusqu'à environ  $2\text{ ns}$  après le passage de l'impulsion femtoseconde, qu'ils associent à un effet majoritairement thermique mais couplé à une onde de pression. Une contribution

thermique d'une impulsion unique à la modification d'indice n'est donc pas à écarter (par exemple au travers d'un changement de température fictive), mais des études complémentaires sont à mener pour apporter des réponses à cette question. Dans un régime de cadence élevée ( $>1$  MHz), la période entre deux impulsions est plus courte que le temps de diffusion thermique de l'énergie hors du volume focal. Le train d'impulsions chauffe alors progressivement le matériau, cette accumulation thermique conduisant à la modification d'un volume de matériau largement supérieur au volume focal [83]. De plus, la diffusion thermique est isotrope et le volume de la zone chauffée augmente avec le nombre d'impulsions. Le mécanisme intervenant est une fusion locale, en accord avec les simulations correspondantes [83]. Lors de l'arrêt de l'irradiation, le matériau se resolidifie avec d'éventuels mécanismes de densification pour la silice (due à l'existence d'une « anomalie » entre la densité et la température fictive : la silice devient plus dense à température fictive élevée contrairement aux autres matériaux vitreux). Une étude de la contribution thermique à l'augmentation de l'indice de réfraction en fonction de la cadence laser est proposée par Eaton et al. [60], suite à l'observation de l'augmentation de la taille de la zone modifiée avec le taux de répétition des impulsions laser [84]. Un effet d'accumulation thermique a été mis en évidence à partir de 200 kHz dans un verre borosilicate ayant un gap faible : 3,9 eV, en accord avec les expériences de Schäffer et al. [83]. Dans les deux cas, le diamètre de la zone modifiée correspond au diamètre calculé comme devant être fondu, lorsque l'on prend en compte les caractéristiques du verre correspondant. Osellame et al. [85] montrent que les effets d'accumulation thermique pour la production de guides d'ondes à haute cadence dépendent étroitement du type de verre utilisé.

### 1.3.2.2. Type et seuil de dommages

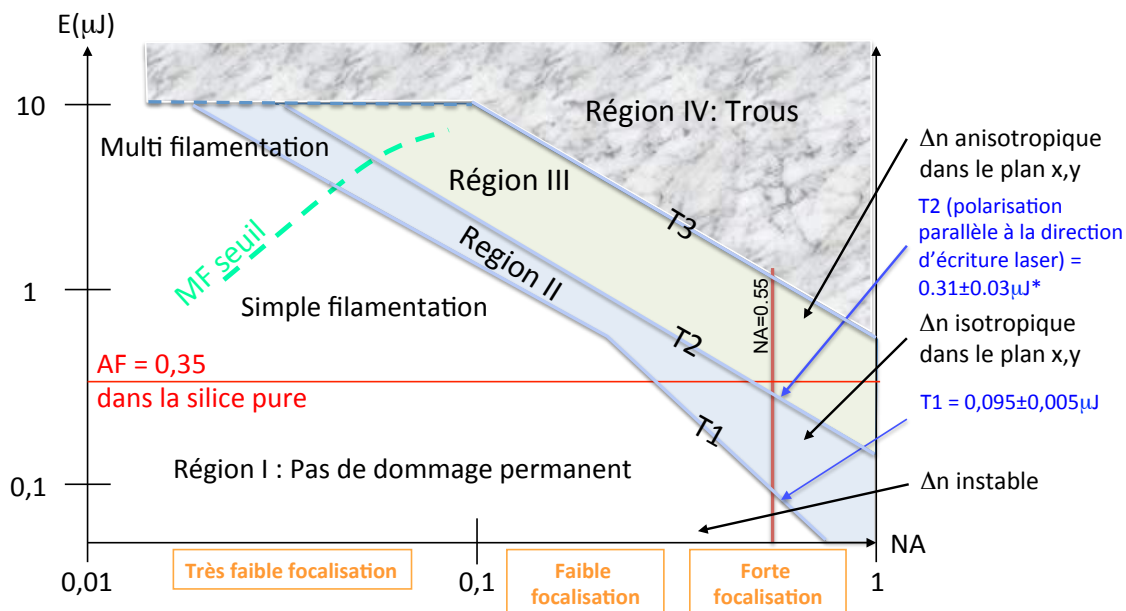


Figure 1.3.7 : Diagramme des différents types de dommage suivant l'énergie des impulsions laser et l'ouverture numérique (ON) de la focalisation. MF : multi-filamentation ; AF : Auto-focalisation ; T1, T2 et T3 : seuils des différents type de dommages ; \* T2 (polarisation perpendiculaire à la direction d'écriture laser) =  $0,17 \pm 0,05 \mu\text{J}$ . Paramètres d'écriture laser : 800nm ; 160fs ; 100kHz ; 100 $\mu\text{m/s}$  ; configuration parallèle ;  $\text{SiO}_2$  [55]

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, il existe trois types de modifications permanentes dans la silice. Ces trois types de modifications délimitent quatre régions représentées dans le diagramme de la figure 1.3.7 en fonction de l'énergie et de l'ouverture numérique de la focalisation. Dans la silice pure, il faut franchir un premier seuil T1 ( $0.085 \pm 0.015 \mu\text{J}/\text{impulsion}$  dans nos conditions d'irradiation : 800nm, 120fs, 100kHz,  $100 \mu\text{m}/\text{s}$  et  $\text{NA}=0,55$ ) pour observer un changement d'indice de réfraction (Région II). Il est peu sensible au dopage [86]. Un deuxième seuil d'endommagement T2 est situé à environ  $0.31 \pm 0.05 \mu\text{J}/\text{impulsion}$  pour les paramètres laser que nous utilisons couramment. Entre ces deux seuils (région II), le changement d'indice de réfraction est permanent et isotrope et la valeur maximale obtenue est de  $10^{-3}$ ; la stabilité thermique est aux alentours de 1h à  $600^\circ\text{C}$ . Entre le deuxième et un troisième seuil d'endommagement respectivement T2 et T3 (à environ  $1 \mu\text{J}/\text{impulsion}$ ), le changement d'indice peut atteindre  $10^{-2}$  ; il est fortement anisotrope et présente une stabilité allant jusqu'à 2 heures à  $1000^\circ\text{C}$ . Dans nos conditions d'irradiation, ce seuil est très sensible au dopage en particulier Ge et F. Cela constitue la région III. Les caractéristiques de ces régions sont détaillées ci-après.

- Modification isotrope (T1)

A basse énergie, une légère augmentation (de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ ) de l'indice de réfraction est observée dans la silice. Elle est attribuée à une densification due à un refroidissement rapidement du volume focal initialement très chaud [87, 88]. De plus, la focalisation des impulsions laser femtoseconde donne lieu à une contrainte qui joue un rôle dans cette densification sous certaines conditions [89]. On a discuté précédemment que les centres colorés induits par irradiation laser femtoseconde pouvaient être également responsables d'une partie du changement d'indice de réfraction à travers la relation de Kramers-Kronig (un changement d'absorption mène à un changement d'indice de réfraction puisque ces deux quantités sont des complexes conjugués de la constante diélectrique) [65]. Bien qu'il ait été observé des centres colorés induits dans les verres irradiés [67, 90], il n'y a eu jusqu'à présent aucune preuve expérimentale d'un lien fort entre la formation de centre coloré et le changement d'indice induit. Des guides d'ondes formés en silice avec un laser femtoseconde infrarouge [91] ont montré des pics d'absorption photo-induit à 213nm et 260nm correspondant aux défauts respectif centre E' et NBOHC. Cependant, les deux centres colorés ont été complètement effacés après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , bien qu'il ait conservé ses propriétés guidantes jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Par conséquent, il est peu probable que les centres colorés aient joué un rôle significatif dans le changement d'indice de réfraction [91]. D'autres résultats conduisent à conclure que la stabilité thermique des centres colorés produits dans des verres de borosilicate et de silice n'est pas compatible avec celle du changement d'indice de réfraction [67]. Il a été récemment montré, pour les verres phosphatés dopés Ytterbium utilisés pour les guides d'onde, que seulement 15% des centres colorés contribué à l'augmentation de l'indice de réfraction [92].

Notre équipe a récemment publié un modèle de mécanisme physico-chimique original pour expliquer ces observations. Nous avons proposé que le premier seuil T1 soit fondé sur la modification de la température fictive  $T_f$  du verre quand la durée de l'impulsion de chaleur correspondant à l'énergie lumineuse est supérieure au temps de relaxation. Pour cela nous avons résolu l'équation de Fourier et pris en compte les variations de capacité calorifique, de diffusion thermique, de module de cisaillement et de viscosité avec le dopage et la température. Les résultats montrent que la température fictive augmente jusqu'à une température fictive supérieure (de plusieurs centaines de degrés)

à la température fictive initiale puis ne varie plus de manière significative. Nous avons, aussi, observé la dépendance de la photosensibilité avec la composition chimique du verre dans la famille des silices dopées germanium, phosphore, fluor.

La première observation d'un seuil que nous pouvons rapporter sous une irradiation suffisamment intense est la diminution de la transmission optique. On l'observe sur une gamme étendue de longueurs d'onde de l'infrarouge au bleu [30, 46]. Ceci indique que le verre est modifié dans sa structure. L'énergie seuil correspondante est définie par la relation [44, 93] :

$$E_{th} = \frac{I_{th}\Delta t\lambda^2}{\pi(NA)^2 + I_{th}\frac{\lambda^2}{P_{cr}}} \quad (1.3.2)$$

où  $I_{th}$  est l'intensité de l'onde ;  $\Delta t$  est la durée des impulsions ;  $\lambda$  est la longueur d'onde ; NA est l'ouverture numérique de la lentille de focalisation et  $P_{cr}$  est la puissance critique définie à la relation (1.2.13). Nous faisons l'hypothèse qu'une telle transformation du verre résulte de la relaxation non-radiative des STE avec le réseau. Ce couplage correspond à une augmentation de la température du réseau qui peut atteindre plusieurs milliers de degrés au point focal limité par la conduction thermique [94]. Si l'augmentation de la température est assez longue pour transformer le verre, ceci définit le premier seuil, nommé type 1.

- Modification anisotrope (Type 2)

Pour des impulsions d'énergie plus élevée, on observe un second seuil qui est fondé sur l'apparition de nanostructures (fig. 1.3.8) causées par exemple l'interférence entre le champ laser et l'onde plasma d'électron selon l'un des modèles [52].

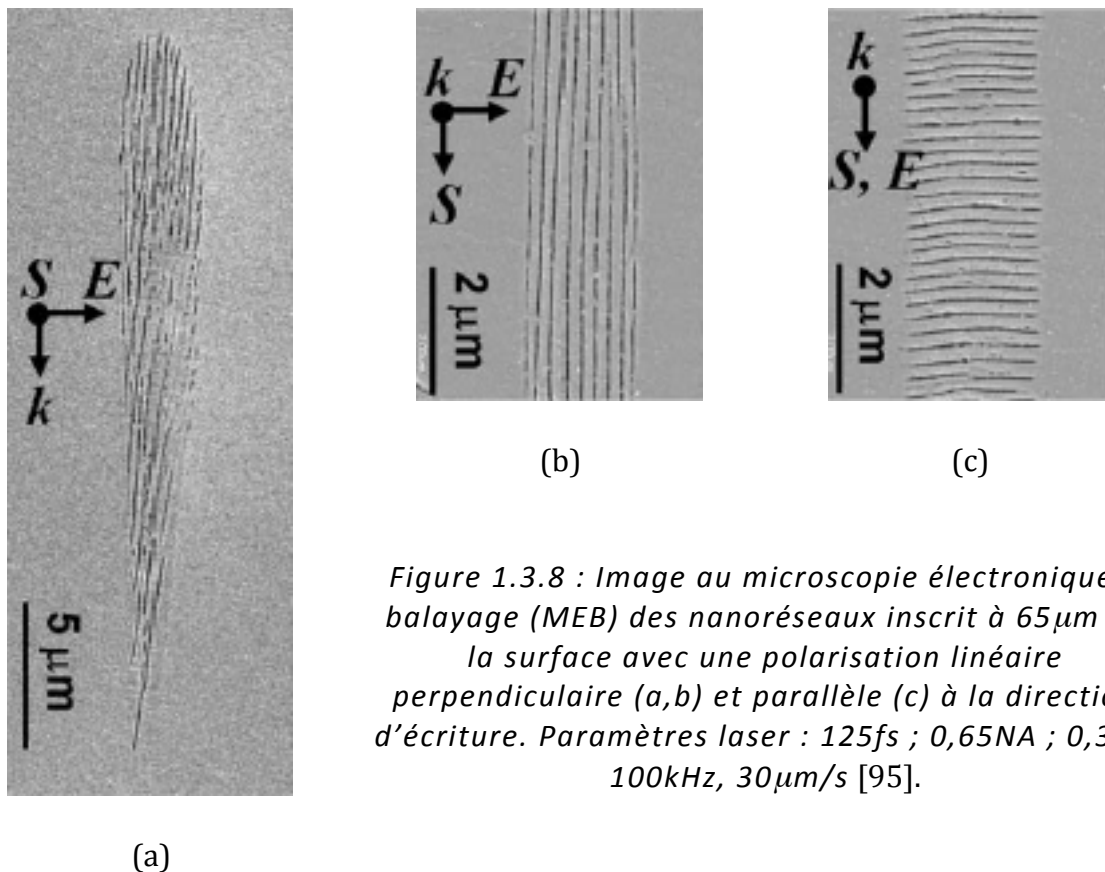
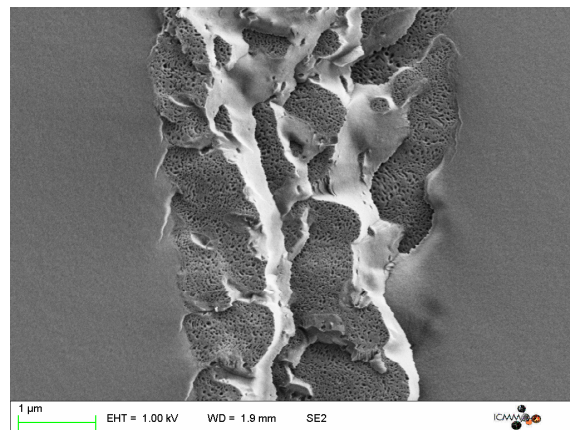


Figure 1.3.8 : Image au microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoréseaux inscrit à  $65\mu\text{m}$  de la surface avec une polarisation linéaire perpendiculaire (a,b) et parallèle (c) à la direction d'écriture. Paramètres laser : 125fs ; 0,65NA ;  $0,3\mu\text{J}$ , 100kHz,  $30\mu\text{m/s}$  [95].

Cette découverte a été faite par Y. Shimotsuma et P. Kazansky en 2003. Il restait à déterminer la nature de ces nanoplans. Certains y voyaient des fractures, d'autres des déplétions d'oxygène [52]. Notre équipe a récemment élucidé cette question en analysant avec notre nouveau SEM (à canon à effet de champ) les nanoplans. Ils sont formés par une décomposition de la silice (formation de silice nanoporeuse) due à un chauffage électronique conduisant à une expulsion des atomes d'oxygène ionisés. Les atomes d'oxygène se retrouve ainsi en position interstitielle et se recombine pour former des bulles d'oxygène (fig. 1.3.9). Suivant la densité de bulles et compte tenu des forces de cisaillement, cela peut produire des fracturations du matériau. Cette décomposition de la silice en nanoplans poreux ne peut s'effectuer, contrairement à la modification de la  $T_f$ , que par accumulation d'une impulsion à la suivante. Comme la matière s'est complètement refroidie entre les impulsions, nous avons proposé une accumulation de défauts ponctuels. Nous expliquons alors les variations avec le dopage par des productions de défauts qui varient fortement. On favorise cette production en ajoutant du Germanium ou, à l'inverse, on peut l'inhiber pour n'observer que du changement d'indice isotrope en ajoutant du Fluor ; résultats intéressants selon le type d'application envisagée.



*Figure 1.3.9 : Image en électrons secondaires du clivage d'une trace laser. La partie contrastée représente la zone qui a été irradiée par le laser. Les zones apparaissant blanches sont des zones qui, bien que ayant été irradiées, sont restées dense, alors que les parties qui présentent des trous (porosités) sont les nanoplans qui ont été clivés dans leur plan.*

#### - Micro-explosion (Type III)

Pour des impulsions d'énergie encore plus élevée donnant lieu à des intensités crêtes supérieures à  $10^{14} \text{W/cm}^2$ , des trous en volume sont réalisables par irradiation laser femtoseconde. Ils sont à l'origine d'un mécanisme appelé l'explosion Coulombienne. Un premier modèle a été proposé par l'équipe de Fleischer [96] et également rapporté plus récemment par Schaffer [97]. Le mécanisme à la base de la formation des trous est brièvement le suivant : quand la densité d'excitations à un point dans la matière est très grande, la force Coulombienne entre les ions peut surmonter leur énergie de liaison. Dans ce cas, des ions sont également déplacés vers des positions interstitielles aux alentours du point de départ. Il en résulte la formation de cavité entourée par une coquille de haute densité. Le seuil correspond est noté T3 dans notre diagramme de seuils. De tels trous peuvent être exploités pour le stockage 3D de l'information [98].

Poumellec et al. regroupe une synthèse des travaux sur les différentes énergies de ces seuils en fonction des paramètres d'écriture laser dans la référence [86].

## 1.4. Notion de polarisation et propriétés optiques du matériau

### 1.4.1. Polarisation de la lumière

Dans les milieux infinis non chargés et dans le cas des ondes planes homogènes, l'équation de Maxwell  $div \vec{D} = 0$  impose l'orthogonalité des vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{k}$ . Le champ  $\vec{D}$  est donc situé dans le plan d'onde. Si  $z$  est la direction de propagation de l'onde dans un milieu isotrope, on a  $\vec{k} = k_z \hat{z}$ . Le vecteur induction électrique  $\vec{D}$  s'exprime alors, en notation complexe, par la relation :

$$\vec{D}(z, t) = \vec{D}_0 \exp[-i(\omega t - k_z z)] \quad (1.4.1)$$

où  $\vec{D}_0$  est un vecteur complexe, situé dans le plan d'onde, qui caractérise l'état de polarisation de l'onde ;  $\omega$  est la pulsation de l'onde ;  $k_z = nk_0 = n \frac{\omega}{c}$  est le vecteur d'onde suivant  $z$  et  $n$  est l'indice de réfraction vu par l'onde dans la direction de propagation. Dans le repère cartésien orthonormé  $Oxy$  de vecteurs unitaires  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$ , il vient :

$$\vec{D}_0 = \bar{\epsilon} \vec{E} = \epsilon_{xx} E_x e^{i\phi_x} \hat{x} + \epsilon_{yy} E_y e^{i\phi_y} \hat{y} \quad (1.4.2)$$

où  $E_{x,y}$  sont des constantes réelles positives telle que l'intensité du champ électrique s'écrit  $I_0 = E_{x,0}^2 + E_{y,0}^2$ ,  $\phi_{x,y}$  sont des phases définies à  $2\pi$  près,  $\bar{\epsilon}$  est le tenseur de permittivité absolue tel que  $\bar{\epsilon} = \epsilon_0 \bar{\epsilon}_r$  où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont les coefficients du tenseur de permittivité relative  $\bar{\epsilon}_r$  décrit plus en détail dans la section 1.4.2.1. Dans le plan d'onde, les composantes cartésiennes réelles du vecteur  $\vec{D}(z, t)$  s'écrit sous la forme :

$$\vec{D}(z, t) = \begin{bmatrix} D_x(z, t) \\ D_y(z, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 \epsilon_{xx} E_{x,0} \cos(\omega t - k_z z - \phi_x) \\ \epsilon_0 \epsilon_{yy} E_{y,0} \cos(\omega t - k_z z - \phi_y) \end{bmatrix} \quad (1.4.3)$$

Les caractéristiques de cet état de polarisation dans le plan  $z = 0$  vérifient l'équation suivant, après élimination du terme temporel :

$$\frac{E_x^2}{E_{x,0}^2} + \frac{E_y^2}{E_{y,0}^2} - \frac{2E_x E_y \cos \phi}{E_{x,0} E_{y,0}} = \sin^2 \phi \quad (1.4.4)$$

où  $\phi = \phi_y - \phi_x$  est le déphasage entre les vibrations orthogonales  $E_x(t)$  et  $E_y(t)$ . Par convention, cette quantité sera désormais prise dans l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$ . Cette équation correspond au cas général de l'état de polarisation elliptique. Le tableau 1.4.1 montre la polarisation de la lumière pour différentes valeurs du déphasage  $\phi$  pour une onde où les amplitudes  $E_{x,0}$  et  $E_{y,0}$  sont égales.

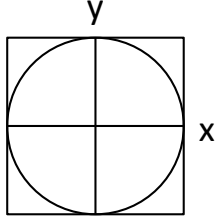
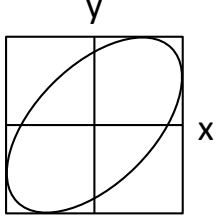
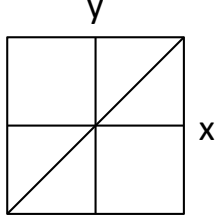
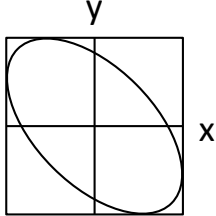
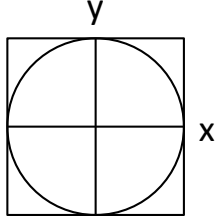
	<p>(a)  <math>\phi = -\frac{\pi}{2}</math>            polarisation circulaire droite</p>
	<p>(b)  <math>\phi = -\frac{\pi}{4}</math>            polarisation elliptique droite</p>
	<p>(c)  <math>\phi = 0</math>            polarisation linéaire</p>
	<p>(d)  <math>\phi = +\frac{\pi}{4}</math>            polarisation elliptique gauche</p>
	<p>(e)  <math>\phi = +\frac{\pi}{2}</math>            polarisation circulaire gauche</p>

Tableau 1.4.1 : Différentes formes de l'ellipse en fonction du déphasage

Le sens de rotation de l'extrémité du vecteur polarisation  $\vec{D}$  sur l'ellipse le long de l'axe de propagation est déterminé suivant le signe de l'angle de phase  $\phi$ . La convention du sens utilisée généralement par les opticiens est relative à la direction d'observation, cette direction sera la direction  $-\hat{z}$ . Par conséquent, si  $\phi < 0$ , le sens de rotation est directe, et est dite gauche. Si  $\phi > 0$ , le sens est rétrograde, et est dite droite. La figure 1.4.1 représente une ellipse dans le plan  $Oxy$ . La grandeur  $\psi$  appelée l'ellipticité, est définie par le rapport du petit axe de l'ellipse noté  $a$  sur le grand axe de l'ellipse noté  $b$  telle que  $\tan(\psi) = \frac{a}{b}$ . L'ellipticité est une mesure de la polarisation d'une onde électromagnétique et est une grande utilité dans la mesure du dichroïsme circulaire que l'on verra par la suite.



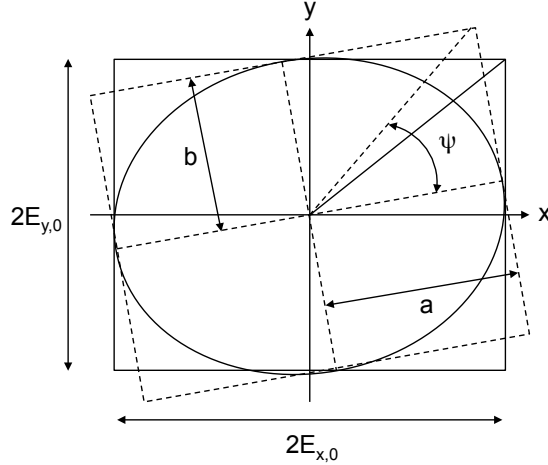


Figure 1.4.1 : Paramètres d'un état de polarisation elliptique

## 1.4.2. Les biréfringences linéaire et circulaire

### 1.4.2.1. Définition

Dans le cas d'un milieu isotrope comme la silice, l'indice de réfraction reste inchangé quel que soit la direction de propagation de l'onde dans ce milieu. A l'opposé, un milieu est dit anisotrope si l'indice de réfraction dépend de la direction de propagation de l'onde, le matériau est alors dit biréfringent. Il en existe deux cas, les milieux uniaxes qui possède un axe optique<sup>‡</sup> unique et les milieux biaxes qui en possède deux. Ces deux cas sont développés par la suite. La distribution d'indice du milieu est décrite par une grandeur matricielle dite tenseur diélectrique  $\epsilon$  tel que :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \bar{\chi}^{(1)} \vec{E} = \epsilon_0 [1 + \bar{\chi}^{(1)}] \vec{E} = \epsilon_0 \bar{\epsilon}_r \vec{E} = \bar{\epsilon} \vec{E} \quad (1.4.5)$$

où  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  sont respectivement le champ d'induction et le champ électrique de l'onde,  $\vec{P}$  est la polarisation induite par le champ électrique,  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique,  $\bar{\epsilon}_r$  est le tenseur permittivité relative du matériau propre du milieu tel que :

$$\bar{\epsilon}_r = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.4.6)$$

Pour des milieux isotropes, le tenseur s'écrit :

$$\bar{\epsilon}_r = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{xx} \end{bmatrix} \quad (1.4.7)$$

où  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = n_0^2$  avec  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu. Pour des milieux anisotropes, on discerne deux cas :

<sup>‡</sup> On appelle axes optiques d'un milieu anisotrope, les directions de l'espace selon lesquelles une onde peut se propager dans le milieu avec une seule vitesse de phase.

- Cas des milieux uniaxes : systèmes cristallins trigonal, tétragonal et hexagonal

Les milieux uniaxes ont deux indices principaux distincts, appelés indice ordinaire  $n_o$  et extraordinaire  $n_e$ . La différence  $\Delta n_l = n_e - n_o$  définit la biréfringence linéaire du milieu. Pour de tel milieu, le tenseur de permittivité s'écrit quand on utilise la base propre du matériau tel que :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_r = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.4.8)$$

où  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = n_o^2$  et  $\epsilon_{zz} = n_e^2$ .

- Cas des milieux biaxes : systèmes cristallins triclinique, monoclinique et orthorhombique

Les milieux biaxes ont trois indices de réfractions principaux distincts. Le tenseur de permittivité s'écrit alors :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_r = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.4.9)$$

Par la suite, on considérera uniquement le cas d'un milieu uniaxe. On définit également la biréfringence circulaire comme étant le rapport  $\Delta n_c = n_d - n_g$  relatif aux indices  $n_d$  et  $n_g$  respectivement liés aux polarisations circulaires droite et gauche.

#### 1.4.2.2. Biréfringence de forme induite par le laser femtoseconde

Il est montré lors de plusieurs études que la focalisation d'impulsions laser femtoseconde faiblement énergétique (régime de type 1) dans la silice provoque un champ de contrainte dû à une densification au point focal et qui est à l'origine d'une biréfringence [99-101]. Ce phénomène est appelé biréfringence de contraintes. Cependant, la biréfringence peut résulter d'une anisotropie sur une plus grande échelle que la molécule, mais plus petite que l'échelle de la longueur d'onde de la lumière.

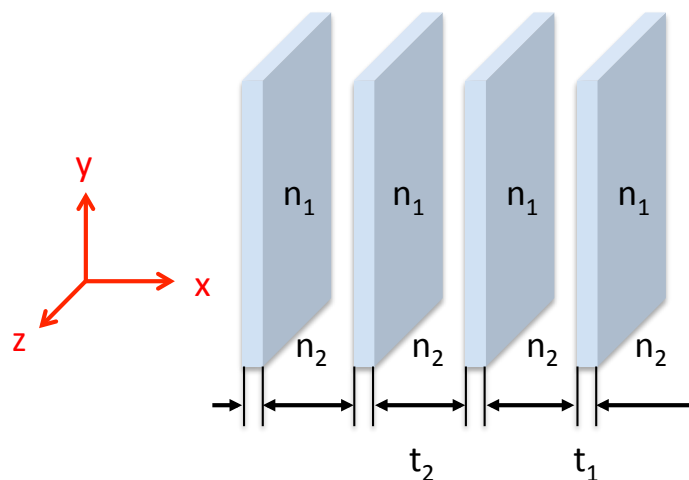


Figure 1.4.2 : Assemblage périodique de couches minces parallèles d'indice  $n_1$  et d'épaisseur  $t_1$  espacé d'une distance  $t_2$  dans un milieu d'indice  $n_2$

Dans ce cas, on parle de biréfringence de forme [102-104]. On n'a vu que dans le régime T2, des nanostructures, dont la périodicité n'est pas nécessaire pour l'observation de biréfringence de forme, apparaissent au niveau de la zone focale comme il est schématisé sur la figure 1.3.8.

Déterminons les biréfringences linéaires théoriques. On considère une onde de la forme :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_{0,x} \cos(\omega t - k_z z - \phi_x) \\ E_{0,y} \cos(\omega t - k_z z - \phi_y) \end{bmatrix} \quad (1.4.10)$$

où  $\phi_{x,y} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{x,y} l$  est le déphasage suivant l'axe considéré x ou y. Bricchi [105] montre théoriquement que les indices de réfraction sont de la forme :

$$n_x^2 = \frac{n_1^2 n_2^2}{\tau n_2^2 + (1-\tau) n_1^2} = n_e^2 \quad (1.4.11)$$

$$n_y^2 = \tau n_1^2 + (1-\tau) n_2^2 = n_o^2 \quad (1.4.12)$$

où  $\tau = \frac{t_1}{t_1+t_2}$  est la fraction du volume total occupé par les lames minces. On en déduit la biréfringence linéaire de l'assemblage de la figure 1.4.2 :

$$\Delta n = n_y - n_x = n_o - n_e \geq 0 \quad (1.4.13)$$

### 1.4.3. Les dichroïsmes linéaire et circulaire

Un matériau présente une propriété de dichroïsme s'il révèle une différence d'absorption de l'intensité de l'onde incidente selon sa polarisation. Cette propriété se rencontre habituellement dans les liquides isotropes et solutions du fait de la structure des molécules et renseigne sur la structure des molécules qui le composent. De même que pour la biréfringence, on différencie le dichroïsme linéaire et circulaire suivant l'état de polarisation de l'onde incidente traversant le milieu. Par la suite, on développe le cas du dichroïsme circulaire et on fera l'analogie avec le dichroïsme linéaire.

Soit un champ électrique circulaire d'amplitude initial  $E_0$  traversant un milieu de longueur  $l$ . D'après la définition d'un milieu dichroïque circulaire et la loi de Beer-Lambert, suivant l'état de la polarisation circulaire gauche ou droite, l'expression des champs sortant  $E_{g,d}$  s'écrit :

$$E_{g,d} = E_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha'_{g,d} l\right) \S \quad (1.4.14)$$

où  $\alpha'_{g,d} = \frac{4\pi\kappa_{g,d}}{\lambda}$  est le coefficient d'absorption défini dans l'intensité et  $\kappa_{g,d}$  est le coefficient d'extinction linéique. On définit le dichroïsme circulaire comme la différence des coefficients d'absorption respectifs aux polarisations circulaires gauche et droite tel que :

$$DC = \Delta\alpha'_c = \alpha'_d - \alpha'_g \text{**} \quad (1.4.15)$$

<sup>§</sup> Les chimiste utilise la relation  $I = I_0 10^{-\alpha l}$  où  $\alpha = \alpha' \ln(10)$

<sup>\*\*</sup> Les chimistes analysant des solutions, et non des solides, définissent le dichroïsme circulaire par  $\Delta\epsilon$  où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire tel que  $\epsilon = \alpha/c$  où  $c$  est la concentration.

En pratique, le dichroïsme circulaire est défini par l'ellipticité  $\psi$  lié au champ électrique par la relation :

$$\tan \psi = \frac{E_d - E_g}{E_d + E_g} \quad (1.4.16)$$

En considérant que l'ellipticité et que le dichroïsme circulaire soit petit, on en déduit une relation de proportionnalité entre ces deux termes tel que :

$$\psi \approx -\frac{1}{4} \Delta \alpha'_c l \quad (1.4.17)$$

De même que pour le dichroïsme circulaire, on définit le dichroïsme linéaire par la relation :

$$DL = \Delta \alpha'_l = \alpha'_y - \alpha'_x \quad (1.4.18)$$

NB: Les chimistes utilisent la relation  $I = I_0 10^{-\alpha l}$  où  $\alpha = \alpha' \ln(10)$  et définissent le dichroïsme circulaire par  $\Delta \epsilon$  où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire tel que  $\epsilon = \alpha/c$  où  $c$  est la concentration

#### 1.4.4. Le formalisme de Jones

- Généralités

Afin de représenter l'état de polarisation d'une onde électromagnétique, il faut utiliser un concept mathématique adapté au problème à traiter. La nature vectorielle de l'état de la polarisation suggère d'utiliser une représentation matricielle de ce dernier. Sa représentation mathématique la plus simple est celle d'un vecteur à deux composantes appelé vecteur de Jones. Il s'écrit sous la forme, pour un vecteur  $\vec{E}$  :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_{x,0} e^{i\phi_x} \\ E_{y,0} e^{i\phi_y} \end{bmatrix} \quad (1.4.19)$$

Sous sa forme normalisée, le vecteur de Jones peut aussi s'écrire par le vecteur :

$$\hat{E} = \frac{1}{\sqrt{E_{x,0}^2 + E_{y,0}^2}} \begin{bmatrix} E_{x,0} \\ E_{y,0} e^{i\phi} \end{bmatrix} \quad (1.4.20)$$

Le tableau 1.4.2 représente quelques exemples de vecteurs de Jones associés aux états de polarisation d'onde lumineuse. Cette représentation est très utile pour calculer l'évolution d'un état de polarisation dans un système optique. Cette évolution sera décrite par une matrice de transfert  $\vec{M}$  appelée matrice de Jones tel que :

$$\vec{E}_f = \vec{M} \cdot \vec{E}_i \quad (1.4.21)$$

où  $\vec{E}_i$  est la matrice de Jones de l'état de polarisation initiale de l'onde ;  $M$  est la matrice de Jones de transfert et  $\vec{E}_f$  est l'état de polarisation finale de l'onde. La matrice de

transfert caractérise le système optique tel un polarisateur rectiligne  $\theta$  de matrice de Jones :

$$\bar{M}_p = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (1.4.22)$$

Etat de polarisation	Vecteur de Jones
Rectiligne, suivant l'axe Ox	$\hat{x} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Rectiligne, suivant l'axe Oy	$\hat{y} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Rectiligne, à un angle de $\theta$ de l'axe Ox	$\hat{t} = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}$
Circulaire gauche	$\hat{g} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ +i \end{bmatrix}$
Circulaire droite	$\hat{d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$
Elliptique	$\hat{j} = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ e^{i\phi} \sin \theta \end{bmatrix}$

Tableau 1.4.2 : Vecteurs de Jones associés à différents états de polarisation

L'intérêt d'utiliser ce formalisme réside essentiellement que l'on peut l'appliquer à un milieu complexe.

- Matrice de Jones d'un milieu anisotrope

Dans le cas général, la matrice de Jones d'un élément optique dont les vecteurs propres sont  $V_1$  et  $V_2$  est une matrice 2x2 à quatre composantes [106] :

$$\bar{M} = \frac{1}{uu^* + vv^*} \begin{bmatrix} \lambda_1 uu^* + \lambda_2 vv^* & (\lambda_1 - \lambda_2) uv^* \\ (\lambda_1 - \lambda_2) vu^* & \lambda_2 uu^* + \lambda_1 vv^* \end{bmatrix} \quad (1.4.23)$$

où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les valeurs propres associées aux vecteurs propres  $\vec{V}_1$  et  $\vec{V}_2$ , qui peuvent éventuellement être complexes, tels que :

$$\vec{V}_1 = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \text{ et } \vec{V}_2 = \begin{bmatrix} -v^* \\ u^* \end{bmatrix} \quad (1.4.24)$$

Les vecteurs seront normés si  $uu^* + vv^* = 1$ .

- Anisotropie linéaire

On définit le repère OXY associé à l'échantillon et Oxy associé aux axes de la biréfringence de l'échantillon tel que l'axe lent soit confondu avec l'axe Ox et fasse un angle  $\alpha$  avec l'axe horizontal OX. Les valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  associées aux propriétés linéaires sont :

$$\lambda_1 = \lambda_x = \exp \left[ i \left( \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_x l \right) \right] = e^{i\phi_x} \text{ et } \lambda_2 = \lambda_y = \exp \left[ i \left( \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_y l \right) \right] = e^{i\phi_y} \quad (1.4.25)$$

où  $\phi_{x,y}$  sont des phases généralisées complexes,  $\lambda$  est la longueur de l'onde traversant le milieu anisotrope,  $\tilde{n}_{x,y}$  sont les indices complexes associés respectivement aux polarisations linéaires x et y tel que  $\tilde{n}_{x,y} = n_{x,y} + i\kappa_{x,y}$  où  $n_{x,y}$  sont les indices de réfraction linéaire et  $\kappa_{x,y}$  sont les coefficients d'extinction. On définit les deux variables  $\delta = \frac{\pi}{\lambda} (n_y - n_x)$  relatif à la biréfringence linéaire et  $\varepsilon = \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_y - \kappa_x)$  relatif au dichroïsme linéaire. Les vecteurs propres  $V_1$  et  $V_2$  associées aux valeurs propres, c'est-à-dire à l'axe lent suivant Ox et l'axe rapide suivant Oy sont :

$$\vec{V}_1 = \vec{V}_x = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) \\ \sin(\alpha) \end{bmatrix} \text{ et } \vec{V}_2 = \vec{V}_y = \begin{bmatrix} -\sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \end{bmatrix} \quad (1.4.26)$$

Les vecteurs étant normés, on en déduit la matrice  $M_l$  telle que :

$$M_l = \begin{bmatrix} e^{i\phi_x} \cos^2(\alpha) + e^{i\phi_y} \sin^2(\alpha) & (e^{i\phi_x} - e^{i\phi_y}) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ (e^{i\phi_x} - e^{i\phi_y}) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\phi_y} \cos^2(\alpha) + e^{i\phi_x} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \quad (1.4.27)$$

On introduit la phase moyenne  $\psi_l$  et la différence de phase  $\phi_l$ , définie par :

$$\psi_l = \frac{\phi_x + \phi_y}{2} \text{ et } \phi_l = \phi_y - \phi_x \quad (1.4.28)$$

On en déduit une écriture des phases  $\phi_x$  et  $\phi_y$  suivant la phase moyenne et la différence de phase tel que :

$$\phi_x = \psi_l - \frac{\phi_l}{2} \text{ et } \phi_y = \psi_l + \frac{\phi_l}{2} \quad (1.4.29)$$

On reporte dans l'expression de la matrice  $M_l$  :

$$\begin{aligned} M_l &= \begin{bmatrix} e^{i(\psi_l - \frac{\phi_l}{2})} \cos^2(\alpha) + e^{i(\psi_l + \frac{\phi_l}{2})} \sin^2(\alpha) & \left( e^{i(\psi_l - \frac{\phi_l}{2})} - e^{i(\psi_l + \frac{\phi_l}{2})} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{i(\psi_l - \frac{\phi_l}{2})} - e^{i(\psi_l + \frac{\phi_l}{2})} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i(\psi_l + \frac{\phi_l}{2})} \cos^2(\alpha) + e^{i(\psi_l - \frac{\phi_l}{2})} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \\ &= e^{i\psi_l} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_l}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_l}{2}} \sin^2(\alpha) & \left( e^{-i\frac{\phi_l}{2}} - e^{i\frac{\phi_l}{2}} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{-i\frac{\phi_l}{2}} - e^{i\frac{\phi_l}{2}} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_l}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_l}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \quad (1.4.30) \end{aligned}$$

On définit la matrice d'un déphaseur optique  $Deph_0(\phi_l, \alpha)$  telle que :

$$Deph_0(\phi_l, \alpha) = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_l}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_l}{2}} \sin^2(\alpha) & (e^{-i\frac{\phi_l}{2}} - e^{i\frac{\phi_l}{2}}) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ (e^{-i\frac{\phi_l}{2}} - e^{i\frac{\phi_l}{2}}) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_l}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_l}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \quad (1.4.31)$$

On retrouve dans 1.4.30 l'expression de la matrice de Jones d'un déphaseur optique atténuant a définie par :

$$Deph(\psi_l, \phi_l, \alpha) = e^{i\psi_l} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_l}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\phi_l}{2}\right) \cos(2\alpha) & -i \sin\left(\frac{\phi_l}{2}\right) \sin(2\alpha) \\ -i \sin\left(\frac{\phi_l}{2}\right) \sin(2\alpha) & \cos\left(\frac{\phi_l}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\phi_l}{2}\right) \cos(2\alpha) \end{bmatrix} \\ = e^{i\psi_l} Deph_0(\psi_l, \phi_l, \alpha) \quad (1.4.32)$$

où  $\alpha$  est l'angle entre l'axe lent et l'axe horizontal et  $\phi_l$  et  $\psi_l$  sont les déphasages définis en 1.4.25 :

$$\phi_l = \phi_y - \phi_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\tilde{n}_y - \tilde{n}_x) l = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_x) l + i \frac{2\pi}{\lambda} (\kappa_y - \kappa_x) l$$

$$\psi_l = \frac{\phi_x + \phi_y}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\tilde{n}_y + \tilde{n}_x) l = \frac{\pi}{\lambda} (n_y + n_x) l + i \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_y + \kappa_x) l$$

Le déphasage s'écrit alors  $\phi_l = 2(\delta + i\varepsilon)l = 2(\delta_l + i\varepsilon_l)$ . On définit également les variables  $\delta_+ = \frac{\pi}{\lambda} (n_y + n_x)$  et  $\varepsilon_+ = \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_y + \kappa_x)$ . La phase moyenne s'écrit  $\psi_l = (\delta_+ + i\varepsilon_+)l = \delta_{l,+} + i\varepsilon_{l,+}$ .

- Anisotropie circulaire

Les valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  associées aux propriétés circulaires sont telles que :

$$\lambda_1 = \lambda_g = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_g l\right) = e^{i\phi_g} \text{ et } \lambda_2 = \lambda_d = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_d l\right) = e^{i\phi_d} \quad (1.4.33)$$

où  $\lambda$  est la longueur de l'onde traversant le milieu anisotrope,  $\tilde{n}_{g,d}$  sont les indices complexes associés respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite telle que  $\tilde{n}_{g,d} = n_{g,d} + i\kappa_{g,d}$  où  $n_{g,d}$  sont les indices de réfraction linéaire et  $\kappa_{g,d}$  sont les coefficients d'extinction. Les vecteurs propres  $V_1$  et  $V_2$  associées aux valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$V_1 = \hat{g} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \text{ et } V_2 = \hat{d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -v^* \\ u^* \end{bmatrix} \quad (1.4.34)$$

On reporte les vecteurs et les valeurs propres sur la matrice de Jones d'un milieu anisotrope et on obtient :

$$M_c = -\frac{1}{i} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} i (e^{i\phi_g} + e^{i\phi_d}) & -\frac{1}{2} (e^{i\phi_g} - e^{i\phi_d}) \\ \frac{1}{2} (e^{i\phi_g} - e^{i\phi_d}) & -\frac{1}{2} i (e^{i\phi_d} + e^{i\phi_g}) \end{bmatrix}$$

$$= i \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}i (e^{i\phi_g} + e^{i\phi_d}) & -\frac{1}{2}(e^{i\phi_g} - e^{i\phi_d}) \\ \frac{1}{2}(e^{i\phi_g} - e^{i\phi_d}) & -\frac{1}{2}i (e^{i\phi_d} + e^{i\phi_g}) \end{bmatrix} \quad (1.4.35)$$

On introduit la phase moyenne  $\psi_c$  et la phase différentielle  $\phi_c$ , définie par :

$$\psi_c = \frac{\phi_d + \phi_g}{2} \text{ et } \phi_c = \phi_d - \phi_g \quad (1.4.36)$$

On en déduit :

$$\phi_g = \psi_c - \frac{\phi_c}{2} \text{ et } \phi_d = \psi_c + \frac{\phi_c}{2} \quad (1.4.37)$$

On définit les deux variables  $\rho = \frac{\pi}{\lambda}(n_d - n_g)$  relatif à la biréfringence circulaire et  $\sigma = \frac{\pi}{\lambda}(\kappa_d - \kappa_g)$  relatif au dichroïsme circulaire. Le déphasage s'écrit alors  $\phi_c = 2(\rho + i\sigma)l = 2(\rho_l + i\sigma_l)$ . On définit également les deux variables  $\rho_+ = \frac{\pi}{\lambda}(n_d + n_g)$  et  $\sigma_+ = \frac{\pi}{\lambda}(\kappa_d + \kappa_g)$ . Le phase moyenne s'écrit  $\psi_c = (\rho_+ + i\sigma_+)l = \rho_{l,+} + i\sigma_{l,+}$ . On reporte les égalités dans la matrice de Jones et on obtient :

$$\begin{aligned} M_c &= i \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}i \left[ e^{i(\psi_c - \frac{\phi_c}{2})} + e^{i(\psi_c + \frac{\phi_c}{2})} \right] & -\frac{1}{2} \left[ e^{i(\psi_c - \frac{\phi_c}{2})} - e^{i(\psi_c + \frac{\phi_c}{2})} \right] \\ \frac{1}{2} \left[ e^{i(\psi_c - \frac{\phi_c}{2})} - e^{i(\psi_c + \frac{\phi_c}{2})} \right] & -\frac{1}{2}i \left[ e^{i(\psi_c + \frac{\phi_c}{2})} + e^{i(\psi_c - \frac{\phi_c}{2})} \right] \end{bmatrix} \\ &= e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left( e^{-i\frac{\phi_c}{2}} + e^{i\frac{\phi_c}{2}} \right) & -\frac{1}{2}i \left( e^{-i\frac{\phi_c}{2}} - e^{i\frac{\phi_c}{2}} \right) \\ \frac{1}{2}i \left( e^{-i\frac{\phi_c}{2}} - e^{i\frac{\phi_c}{2}} \right) & \frac{1}{2} \left( e^{i\frac{\phi_c}{2}} + e^{-i\frac{\phi_c}{2}} \right) \end{bmatrix} \\ &= e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left( 2 \cos \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \right) & -\frac{1}{2}i \left( -2i \sin \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \right) \\ \frac{1}{2}i \left( -2i \sin \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \right) & \frac{1}{2} \left( 2 \cos \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \right) \end{bmatrix} \\ &= e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \cos \left( \frac{\phi_c}{2} \right) & -\sin \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \\ \sin \left( \frac{\phi_c}{2} \right) & \cos \left( \frac{\phi_c}{2} \right) \end{bmatrix} \quad (1.4.38) \end{aligned}$$

où  $\phi_c$  est le déphasage circulaire tel que  $\phi_c = \phi_d - \phi_g = \frac{2\pi}{\lambda} [n_d - n_g]l + i \frac{2\pi}{\lambda} [\kappa_d - \kappa_g]l$ . On définit la matrice de rotation optique  $Rot_0(\theta)$  d'angle de rotation  $\theta = \frac{\phi_c}{2}$  telle que :

$$Rot_0(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (1.4.39)$$

On retrouve dans 1.4.38 l'expression de la matrice de Jones d'un rotateur optique atténuante :



$$Rot(\psi_c, \phi_c) = e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \end{bmatrix} = e^{i\psi_c} Rot_0(\phi_c) \quad (1.4.40)$$

- Matrice de Jones d'un milieu anisotrope linéaire et circulaire intriqué

On considère un élément optique d'épaisseur  $l$  composé d'un ensemble de  $k$  propriétés optiques présenté sous forme de fines couches d'épaisseur  $z$  identique. L'ensemble de ces  $k$  propriétés est associé à une matrice de Jones  $M$  et chaque propriété est associée à une matrice  $M_k$ . On a :

$$M = M_k \dots M_2 M_1 \quad (1.4.41)$$

La matrice  $M$  de l'ensemble des propriétés optiques peut se développer comme une série de Taylor en  $z$  telle que :

$$M = \sum_0^\infty \frac{z^k}{k!} \left. \frac{d^k M}{dz^k} \right|_{z=0} \quad (1.4.42)$$

Soit la matrice de Jones  $N_k$ , associé à une propriété optique de  $M_k$ , indépendante de l'épaisseur  $z$ . La matrice  $N_k$  est définie par la relation :

$$N_k = \frac{dM_k}{dz} M_k^{-1} \quad (1.4.43)$$

ou, sous la forme d'une intégrale :

$$M_k = \exp\left(\int_0^z N_k dz\right) \quad (1.4.44)$$

On reporte l'équation 1.4.43 dans 1.4.42 et on obtient à l'ordre 1 :

$$M_k = \sum_0^\infty \frac{z^k}{k!} N^k M_K(0) = I + N_K z \quad (1.4.45)$$

avec  $M_K(0) = I$  où  $I$  est la matrice identité. En reportant 1.4.45 dans 1.4.41, on obtient à l'ordre 1 :

$$M = M_k \dots M_2 M_1 = (I + N_K z) \dots (I + N_2 z)(I + N_1 z) = I + N z \quad (1.4.46)$$

avec  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_z$ . On obtient la relation entre la matrice  $N = \begin{bmatrix} n_{11} & n_{12} \\ n_{21} & n_{22} \end{bmatrix}$  indépendantes de  $z$  composée de l'ensemble des tranches des propriétés optiques de l'élément et la matrice  $M$  de l'élément optique sur la totalité de son épaisseur. Par ailleurs, les valeurs et vecteurs propres sont définies par :

$$\begin{cases} \lambda_1 = T + Q \\ \lambda_2 = T - Q \end{cases} \text{ et } \begin{cases} V_1 = \begin{bmatrix} S + Q \\ n_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \\ V_2 = \begin{bmatrix} S - Q \\ n_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -v^* \\ u^* \end{bmatrix} \end{cases} \quad (1.4.47)$$

$$\text{avec } \begin{cases} T = \frac{1}{2}(n_{11} + n_{22}) \\ S = \frac{1}{2}(n_{11} - n_{22}) \\ Q = \sqrt{S^2 + n_{12}n_{21}} \end{cases}$$

La relation 1.4.43 permet d'écrire l'égalité  $\lambda = \frac{d}{dl} \ln \lambda'$  d'où  $\lambda' = e^{\lambda l}$ . On obtient l'expression des valeurs propres de  $M$  en fonction des coefficients de la matrice de  $N$  :

$$\begin{cases} \lambda'_1 = e^{Tl} e^{Ql} \\ \lambda'_2 = e^{Tl} e^{-Ql} \end{cases} \quad (1.4.48)$$

Calculons la matrice  $N$  pour un matériau ayant des propriétés linéaires et circulaires. La matrice  $N$  s'écrit alors :

$$N = N_D + N_R \quad (1.4.49)$$

où la matrice de l'élément entier est composé par la matrice d'un élément déphaseur  $N_D$  associé aux propriétés linéaires et d'un élément rotateur  $N_R$  associé aux propriétés circulaires. En reportant la relation (1.4.38) dans (1.4.43), on obtient :

$$\begin{aligned} N_R &= \frac{d \text{Rot}[\psi_c(l), \phi_c(l)]}{dl} \{ \text{Rot}[\psi_c(l), \phi_c(l)] \}^{-1} \\ &= \frac{d}{dl} \text{Rot}_0[\phi_c(l)] \{ \text{Rot}_0[\phi_c(l)] \}^{-1} + iI \frac{d}{dl} \psi_c(l) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{dl} \phi_c(l) \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + iI \frac{d}{dl} \psi_c(l) \\ &= \begin{bmatrix} 0 & -\frac{(\rho+i\sigma)}{2} \\ \frac{\rho+i\sigma}{2} & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} i(\rho_+ + i\sigma_+) & 0 \\ 0 & i(\rho_+ + i\sigma_+) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.4.50)$$

où  $I$  est la matrice identité. En reportant la relation (1.4.32) dans (1.4.43), on obtient :

$$\begin{aligned} N_D &= \frac{d \text{Deph}(\psi_l(l), \phi_l(l), \alpha)}{dl} \text{Deph}(\psi_l(l), \phi_l(l), \alpha) \\ &= \frac{d}{dl} \text{Deph}_0[\phi_l(l), \alpha] \{ \text{Deph}_0[\phi_l(l), \alpha] \}^{-1} + iI \frac{d}{dl} \psi_l(l) \\ &= -\frac{1}{2} i \frac{d}{dl} \phi_l(l) \begin{bmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) \end{bmatrix} + iI \frac{d}{dl} \psi_l(l) \\ &= \begin{bmatrix} -i \frac{(\delta+i\varepsilon)}{2} \cos(2\alpha) & -i \frac{(\delta+i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) \\ -i \frac{(\delta+i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) & i \frac{(\delta+i\varepsilon)}{2} \cos(2\alpha) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} i(\delta_+ + i\varepsilon_+) & 0 \\ 0 & i(\delta_+ + i\varepsilon_+) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.4.51)$$

En reportant les relations (1.4.50) et (1.4.51) dans (1.4.49), on obtient :

$$N = \begin{bmatrix} -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \cos(2\alpha) & -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) - \frac{(\rho + i\sigma)}{2} \\ -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) + \frac{(\rho + i\sigma)}{2} & i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \cos(2\alpha) \end{bmatrix} \dots$$

$$\dots + \frac{1}{4} i [(\rho_+ + i\sigma_+) + (\delta_+ + i\varepsilon_+)] l \quad (1.4.52)$$

Dans le cas général, en reportant les vecteurs propres en (1.4.7) et les valeurs propres en (1.4.48) dans la matrice (1.4.23), on en déduit la matrice  $M_{int}$  des propriétés intriquées :

$$M_{int} = e^{Tl} \begin{bmatrix} \cosh Ql + \frac{S}{Q} \sinh Ql & \frac{n_{12}}{Q} \sinh Ql \\ \frac{n_{21}}{Q} \sinh Ql & \cosh Ql - \frac{S}{Q} \sinh Ql \end{bmatrix} \quad (1.4.53)$$

avec :

$$T = \frac{1}{2} i \left\{ \frac{d}{dl} [\psi_i(l) + \psi_c(l)] \right\} = \frac{1}{2} i [(\delta_+ + i\varepsilon_+) + (\rho_+ + i\sigma_+)]$$

$$S = -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \cos(2\alpha)$$

$$Q = i \sqrt{(\delta + i\varepsilon)^2 + (\rho + i\sigma)^2} = iQ'$$

$$n_{12} = -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) - \frac{(\rho + i\sigma)}{2}$$

$$n_{21} = -i \frac{(\delta + i\varepsilon)}{2} \sin(2\alpha) + \frac{(\rho + i\sigma)}{2}$$

La matrice des propriétés intriquées s'écrit sous sa forme développée :

$$M_{int}(\delta, \varepsilon, \rho, \sigma, \alpha) = e^{Tl} \begin{bmatrix} \cosh Ql - \frac{i(\delta+i\varepsilon)}{2Q} \cos(2\alpha) \sinh Ql & \left[ -\frac{i(\delta+i\varepsilon)}{2Q} \sin(2\alpha) - \frac{(\rho+i\sigma)}{2Q} \right] \sinh Ql \\ \left[ -\frac{i(\delta+i\varepsilon)}{2Q} \sin(2\alpha) + \frac{(\rho+i\sigma)}{2Q} \right] \sinh Ql & \cosh Ql + \frac{i(\delta+i\varepsilon)}{2Q} \cos(2\alpha) \sinh Ql \end{bmatrix} \quad (1.4.54)$$

Exemple : On peut prendre pour exemple deux cas particuliers, où l'axe lent est suivant l'axe horizontal X ( $\alpha = k\pi$ ) et l'axe lent est suivant l'axe vertical Y ( $\alpha = \frac{\pi}{2} + k\pi$ ), on obtient :

$$M_{int}(k\pi) = e^{Tl} \begin{bmatrix} \cosh Ql - i \frac{\delta+i\varepsilon}{2Q} \sinh Ql & -\frac{\rho+i\sigma}{2Q} \sinh Ql \\ \frac{\rho+i\sigma}{2Q} \sinh Ql & \cosh Ql + i \frac{\delta+i\varepsilon}{2Q} \sinh Ql \end{bmatrix} \quad (1.4.55)$$

$$M_{int} \left( \frac{\pi}{2} + k\pi \right) = e^{Tl} \begin{bmatrix} \cosh Ql + i \frac{\delta - i\varepsilon}{2Q} \sinh Ql & -\frac{\rho + i\sigma}{2Q} \sinh Ql \\ \frac{\rho + i\sigma}{2Q} \sinh Ql & \cosh Qz - i \frac{\delta + i\varepsilon}{2Q} \sinh Ql \end{bmatrix} \quad (1.4.56)$$

## 1.5. Conclusion

Dans une première partie, abordant le côté purement matériau, on a vu les différentes structures des verres ainsi que les défauts pouvant exister dans celle-ci. Dans une seconde partie, à présent purement optique, on a vu les perturbations spatio-temporelles liées à la propagation d'impulsions laser ultracourt dans les matériaux et sera importante pour le chapitre 3 de ce mémoire. La troisième partie lie les deux parties précédentes par l'interaction rayonnement/matière. Il traite de l'état de l'art des connaissances/expériences jusqu'à présent. La quatrième et dernière partie aborde les propriétés optiques du matériau et interviendra dans le chapitre 4 de ce mémoire. Le chapitre suivant expose les différents moyens expérimentaux pour la mesure des propriétés optiques.

## Bibliographie

1. Hill, K.O., et al., *Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication*. Applied Physics Letters, 1978. **32**(10): p. 647-649.
2. Arnold, G.W. and W.D. Compton, *Radiation effects in silica at low temperatures*. Phys. Rev., 1959. **116**(4): p. 802-811.
3. Primak, W. and R. Kampwirth, *The radiation compaction of vitreous silica*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**(12): p. 5651-5658.
4. Rajaram, M., T.-E. Tsai, and E.J. Fribele, *Radiation-Induced Surface Deformation in Low-Thermal-Expansion Glasses and Glass-Ceramics*. Advanced Ceramic Materials, 1988. **3**(6): p. 598-600.
5. Barbier, D., M. Green, and S.J. Madden, *Waveguide fabrication for integrated optics by electron beam irradiation of silica*. Journal of Lightwave Technology, 1991. **9**(6): p. 715-720.
6. Dellin, T.A., D.A. Tichenor, and E.H. Barsis, *Volume, index-of-refraction, and stress changes in electron-irradiation vitreous silica*. Applied Physics, 1977. **48**(3): p. 1131.
7. Syms, R.R.A., T.J. Tate, and M.F. Grant, *Reduction of propagation loss in silica-on-silicon channel waveguides formed by electron beam irradiation*. Electronics Letters, 1994. **30**(18): p. 1480-1481.
8. Stishov, S.M. and S.V. Popova, *New dense polymorphic modification of silica*. Geokhimiya, 1961. **10**: p. 837-839.
9. Warren, B.E., *Summary of work on atomic arrangement in glass*. American Ceramic Society, 1941. **24**(8): p. 256-261.
10. Liebau, F., *Structural chemistry of silicates*. 1985.
11. Salh, R., *Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review*. Crystalline Silicon-Properties and Uses, edited by S. Basu (InTech, Rijeka, 2011), 2011: p. 135-172.
12. Wright, A.C., *The structure of vitreous silica: what have we learned from 60 years of diffraction studies?* Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **179**: p. 84-115.
13. Lancry, M., E. Régnier, and B. Poumellec, *Fictive temperature in silica-based glasses and its application to optical fiber manufacturing*. Progress in Materials Science, 2012. **57**(1): p. 63-94.
14. Arndt, J., *Physics and Chemistry of Glasses*, 1983. **24**: p. 104-10.
15. Griscom, D.L., *The natures of point defects in amorphous silicon dioxide*, in *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology*, L.S.a.D.L.G. G. Pacchioni, Editor. 2000. p. 117-159.
16. Griscom, D.L., *Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass: Optical Materials*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1 October 1991. **99**(1154): p. 923-942.
17. Garapon, J., *Etude théorique des défauts déficitaires en oxygène dans la silice pure ou dopée.*, 2001, Université de Paris Sud.
18. Skuja, L.N., *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **239**(Section 1. Defect studies in vitreous silica and related materials): p. 16-48.
19. Skuja, L., *Optical properties of defects in silica*. Pacchioni, G., Skuja, L., Griscom, D. ed. Defect in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics : Science and Technology, ed. P.a.C. Mathematics. 2000, Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic.

20. Trukhin, A.N., et al., *Cathodoluminescence and IR absorption of oxygen deficient silica - influence of hydrogen treatment*. Radiation effects and defects in solids., 1999. **149**: p. 61-68.
21. Silin, A.R., *Defects in glasses*. Radiation Effects and Defects in Solids, 1995. **134**(1-4): p. 7-10.
22. Araujo, R., *Oxygen vacancies in silica and germania glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **197**: p. 164-169.
23. W., H., B.H. U., and M. A., *New absorption bands in pure and F-doped silica optical fibres*. Electronics Letters, 1983. **19**(16): p. 616-617.
24. Pacchioni, G. and G. Ieranò, *Ab initio theory of optical transitions of point defects in SiO<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, 1998. **57**: p. 818-832.
25. Boyd, R.W., *Nonlinear optics*. 1992: Academic Press, 3 edition (April 11, 2008).
26. Shen, Y.R., *The principles of nonlinear optics*. 1984: Wiley.
27. Agrawal, G.P., ed. *Non-linear effects in optical fibers*. 1989, Academic Press, San Diego.
28. Shen, Y.R., *Recent Advances in nonlinear optics*. Review of modern physics, 1976. **48**: p. 1-32.
29. Toulouse, J., *Optical nonlinearities in fibers: review, recent examples, and systems applications*. Lightwave Technology, Journal of, 2005. **23**(11): p. 3625-3641.
30. Sudrie, L., *Propagation non-linéaire des impulsions laser femtosecondes dans la silice*, 2002, Université de Paris Sud XI Orsay.
31. Gu, X., S. Akturk, and R. Trebino, *Spatial chirp in ultrafast optics*. Optics Communications, 2004. **242**(4-6): p. 599-604.
32. Bor, Z., et al., *Femtosecond pulse front tilt caused by angular dispersion*. Optical Engineering, 1993. **32**(10): p. 2501-2504.
33. Pretzler, G., A. Kasper, and K.J. Witte, *Angular chirp and tilted light pulses in CPA lasers*. Applied Physics B, 2000. **70**(1): p. 1-9.
34. Varjú, K., et al., *High-precision measurement of angular dispersion in a CPA laser*. Applied Physics B, 2002. **74**(1): p. s259-s263.
35. Hebling, J., *Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion*. Optical and Quantum Electronics, 1996. **28**(12): p. 1759-1763.
36. Sharma, A.K., et al., *Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulselaser beams without ambiguity of its sign using single-shot tilted pulse-front autocorrelator*. Opt. Express, 2006. **14**(26): p. 13131-13141.
37. Akturk, S., et al., *Pulse-front tilt caused by spatial and temporal chirp*. Opt. Express, 2004. **12**(19): p. 4399-4410.
38. Diels, J.C. and W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena*. 1996: Academic Press.
39. O'Shea, P., et al., *Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement*. Opt. Lett., 2001. **26**(12): p. 932-934.
40. O'Shea, P., et al., *Practical issues in ultra-short-pulse measurements with 'GRENOUILLE'*. Applied Physics B, 2004. **79**(6): p. 683-691.
41. Akturk, S., et al., *Measuring spatial chirp in ultrashort pulses using single-shot Frequency-Resolved Optical Gating*. Opt. Express, 2003. **11**(1): p. 68-78.
42. Akturk, S., et al., *Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulses using GRENOUILLE*. Opt. Express, 2003. **11**(5): p. 491-501.
43. Gattass, R.R. and E. Mazur, *Femtosecond laser micromachining in transparent materials*. Nat Photon, 2008. **2**(4): p. 219-225.

44. Chris, B.S., B. André, and M. Eric, *Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*. Measurement Science and Technology, 2001. **12**(11): p. 1784.
45. Keldysh, L.V., *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Soviet Physics JETP, 1965. **20**: p. 1307-1314.
46. Couairon, A., et al., *Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses*. Physical Review B, 2005. **71**(12): p. 125435.
47. Mao, S.S., et al., *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2004. **79**(7): p. 1695-1709.
48. Lancry, M., et al., *Time-resolved plasma measurements in Ge-doped silica exposed to infrared femtosecond laser*. Physical Review B, 2011. **84**(24): p. 245103.
49. Wasiela, A., G. Ascarelli, and Y. Merle d'Aubigné, *Détection optique de la résonance électronique de l'exciton autopiégé dans les halogénures alcalins ; observation d'un croisement de niveaux*. J. Phys. France, 1974. **35**(5): p. 466.
50. Miura, K., et al., *Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(23): p. 3329-3331.
51. Sudrie, L., et al., *Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses*. Optics Communications, 1999. **171**(4-6): p. 279-284.
52. Shimotsuma, Y., et al., *Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses*. Physical Review Letters, 2003. **91**(24): p. 247405.
53. Hnatovsky, C., et al., *Pulse duration dependence of femtosecond-laser fabricated nanogratings in fused silica*. Applied Physics Letters, 2005. **87**: p. 14104-1/3.
54. Juodkasis, S., et al., *Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures*. Phys Rev Lett, 2006. **96**(16): p. 166101-166101.
55. Poumellec, B., et al., *Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters [Invited]*. Optical Materials Express, 2011. **1**(4): p. 766-782.
56. Chan, J.W., et al., *Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(15): p. 2371-2373.
57. Siegel, J., et al., *Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold*. Applied Physics Letters, 2005. **86**: p. 121109.
58. Vega, F., et al., *Mechanisms of refractive index modification during femtosecond laser writing of waveguides in alkaline lead-oxide silicate glass*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(2): p. 021109.
59. Zoubir, A., et al., *Femtosecond laser fabrication of tubular waveguides in poly(methyl methacrylate)*. Opt. Lett., 2004. **29**(16): p. 1840-1842.
60. Eaton, S.M., et al., *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Optics Express, 2005. **13**(12): p. 4708-4716.
61. Bressel, L., et al., *Femtosecond laser induced density changes in GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> glasses: fictive temperature effect*.
62. Mauclair, C., *Spatio-temporal ultrafast laser tailoring for bulk functionalization of transparent materials*, 2010, Jean Monnet.
63. Chan, J.W., et al., *Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses*. Opt. Lett., 2001. **26**(21): p. 1726-1728.

64. Davis, K.M., et al., *Writing waveguides in glass with a femtosecond laser*. Optics Letters, 1996. **21**(21): p. 1729-1731.
65. Hirao, K. and K. Miura, *Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **239**(1): p. 91-95.
66. Bernasconi, M., *Ab-initio molecular dynamics simulation of amorphous silica surface.*, in *Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: Science and Technology.*, L.S.a.D.L.G. G. Pacchioni, Editor. 2000, Kluwer: Dordrecht.
67. Streltsov, A.M. and N.F. Borrelli, *Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses*. J. Opt. Soc. Am. B, 2002. **19**(10): p. 2496-2504.
68. Nolte, S., et al., *Waveguides produced by ultrashort laser pulses inside glasses and crystals*. 2002: p. 188-196.
69. Efimov, O., et al., *Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses*. Optical Materials, 2001. **17**(3): p. 379-386.
70. Petite, G., et al., *Ultrafast processes in laser irradiated wide bandgap insulators*. Applied Surface Science, 1997. **109-110**(0): p. 36-42.
71. Poumellec, B., et al., *Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica*. Optics Express, 2003. **11**(9): p. 1070-1079.
72. Gorelik, T., et al., *Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz*. Applied Physics A, 2003. **76**(3): p. 309-311.
73. Sudrie, L., et al., *Study of damage in fused silica induced by ultra-short IR laser pulses*. Optics Communications, 2001. **191**(333-339).
74. Zhang, X.R., X. Xu, and A.M. Rubenchik, *Simulation of microscale densification during femtosecond laser processing of dielectric materials*. Applied Physics A, 2004. **79**(4-6): p. 945-948.
75. Canning, J., et al., *Anatomy of a femtosecond laser processed silica waveguide [Invited]*. Optical Materials Express, 2012. **1**(5): p. 998-1008.
76. Poumellec, B., et al., *Non reciprocal writing and chirality in femtosecond laser irradiated silica*. Optics Express, 2008. **16**(22): p. 18354-18361.
77. Schaffer, C., *Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(9): p. 1441.
78. Schäffer, C.B., *Interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials*, 2001, Harvard.
79. Lenzner, M., et al., *Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses*. Applied Physics A, 1999. **69**(4): p. 465-466.
80. Ashkenasi, D., et al., *Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation*. Applied Surface Science, 1999. **150**(1-4): p. 101-106.
81. Stoian, R., *Investigations of the dynamics of material removal in ultrashort pulsed laser ablation of dielectrics*. 2000.
82. Sakakura, M. and M. Terazima, *Oscillation of the refractive index at the focal region of a femtosecond laser pulse inside a glass*. Opt. Lett., 2004. **29**(13): p. 1548-1550.
83. Schaffer, C., J. García, and E. Mazur, *Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2003. **76**(3): p. 351-354.
84. Shah, L., et al., *Waveguide writing in fused silica with a femtosecond fiber laser at 522 nm and 1 MHz repetition rate*. Optics Express, 2005. **13**(6): p. 1999-2006.
85. Osellame, R., et al., *Optical properties of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti:sapphire femtosecond oscillator*. Opt. Express, 2005. **13**(2): p. 612-620.



86. Poumellec, B. and M. Lancry. *Damage Thresholds in Femtosecond Laser Processing of Silica: A Review*. in *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides*, OSA Technical Digest (CD). 2010. Optical Society of America.
87. Chan, J.W., et al., *Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2003. **76**(3): p. 367-372.
88. Brückner, R., *Properties and structure of vitreous silica. I*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1970. **5**(2): p. 123-175.
89. Sakakura, M., et al., *Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250kHz irradiation of femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(23): p. 231112-231112-3.
90. Chan, J.W., et al., *Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses*. Applied Physics A, 2003. **76**(3): p. 367-372.
91. Saliminia, A., R. Vallée, and S.L. Chin, *Waveguide writing in silica glass with femtosecond pulses from an optical parametric amplifier at 1.5um*. Optics Communications, 2005. **256**(4-6): p. 422-427.
92. Dekker, P., et al., *Annealing dynamics of waveguide Bragg gratings: evidence of femtosecond laser induced colour centres*. Opt. Express, 2010. **18**(4): p. 3274-3283.
93. Schaffer, C., et al., *Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy*. Opt. Lett, 2001. **26**(2): p. 93-95.
94. Lancry, M., et al., *Dependence of the femtosecond laser refractive index change thresholds on the chemical composition of doped-silica glasses*. Optical Materials Express, 2011. **1**(4): p. 711-723.
95. Hnatovsky, C., et al., *Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching*. Applied Physics A, 2006. **84**(1-2): p. 47-61.
96. Fleischer, R., P. Price, and R. Walker, *Solid-state track detectors: Applications to nuclear science and geophysics*. Annual Review of Nuclear Science, 1965. **15**(1): p. 1-28.
97. Schaffer, C., et al., *Laser-induced microexplosions in transparent materials: microstructuring with nanojoules*. Proceedings of SPIE, 1999. **3616**: p. 143.
98. Glezer, E.N., et al., *Three-dimensional optical storage inside transparent materials*. Optics Letters, 1996. **21**(24): p. 2023-2025.
99. Bhardwaj, V., et al., *Stress in femtosecond-laser-written waveguides in fused silica*. Optics Letters, 2004. **29**(12): p. 1312-1314.
100. Bellouard, Y., et al., *Nanoindentation and birefringence measurements on fused silica specimen exposed to low-energy femtosecond pulses*. Opt. Express, 2006. **14**(18): p. 8360-8366.
101. Fernandes, L.A., et al., *Stress induced birefringence tuning in femtosecond laser fabricated waveguides in fused silica*. Opt. Express, 2012. **20**(22): p. 24103-24114.
102. Born, M. and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 1999: CUP Archive.
103. Bricchi, E., B.G. Klappauf, and P.G. Kazansky, *Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials*. Optics Letters, 2004. **29**(1): p. 119-121.
104. Shimotsuma, Y., et al., *Ultrafast Manipulation of Self-Assembled Form Birefringence in Glass*. Advanced Materials, 2010. **22**(36): p. 4039-4043.

105. Bricchi, E., *Femtosecond laser micro-machining and consequent self-assembled nano-structures in transparent materials*. 2005.
106. Huard, S., *Polarisation de la lumière*. 1994.



## Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse reposent sur la création de structures en volume, en particulier des modifications de type 2, photo-induites dans des échantillons de silice au moyen d'une irradiation réalisée par laser femtoseconde. Les deux premières parties présentent respectivement le type d'échantillons ainsi que les bancs d'inscription laser utilisés pour modifier les matériaux en volume. Les parties suivantes décrivent les techniques expérimentales utilisées afin de déterminer de façon quantitative les changements de propriétés optiques de nos échantillons et en particulier la création de propriétés optiques anisotropes linéaires et circulaires.

### 2.1. Les échantillons

Le Suprasil 1 est un verre de silice de type III dans la classification d'Hetherington. C'est un composé de silice d'une grande pureté produit par l'hydrolyse à la flamme de  $\text{SiCl}_4$ . Il existe différents types de Suprasil : 331, 312, 3001, 3002, 300, 1, 2 Grade A... Nos échantillons seront uniquement du Suprasil 1. Il contient une grande quantité d'espèces hydroxyles notées OH (1000ppm massique dans le cas du suprasil 1 fourni par Heraeus). En revanche la concentration d'impuretés métalliques, qui peuvent présenter des bandes d'absorption électronique au voisinage des longueurs d'onde de nos lasers, est très faible (<1ppb). L'indice de réfraction des matériaux transparents en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est généralement décrite avec l'équation de Sellmeier telle que :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (2.1)$$

où les coefficients de Sellmeier sont  $B_1 = 4,73115591 \cdot 10^{-1}$ ;  $B_2 = 6,31038719 \cdot 10^{-1}$ ;  $B_3 = 9,06404498 \cdot 10^{-1}$ ;  $C_1 = 1,29957170 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ ;  $C_2 = 4,12809220 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$  et  $C_3 = 9,87685322 \cdot 10^1 \mu\text{m}^2$ . On obtient un indice de réfraction de 1,453 à 800nm et de 1,450 à 1030nm.

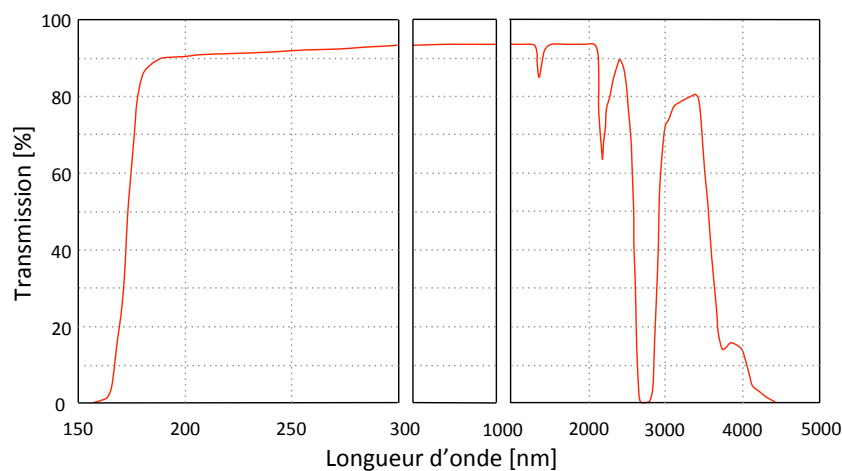


Figure 2.1 : Spectre en transmission d'un échantillon de Suprasil 1

Ces deux longueurs d'onde correspondent à la raie centrale d'émission de nos lasers femtoseconde. Il présente un indice homogène ( $\Delta n < 5.10^{-6}$ ) et des propriétés optiques isotropes (biréfringence linéaire  $< 10^{-7}$ ). Ce matériau sera donc particulièrement bien adapté pour étudier les modifications induites par irradiation laser femtoseconde. La courbe de transmission optique du Suprasil 1 (courbe bleue) indique que la transmission est supérieure à 93% entre 300nm et 1000nm. Le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  est inférieur à  $0,01\text{cm}^{-1}$  à 200nm. Les principales bandes d'absorption se situent aux alentours des longueurs d'onde  $1,39\mu\text{m}$ ,  $2,2\mu\text{m}$  et  $2,72\mu\text{m}$ , elles sont liées à la présence d'espèces hydrogénées. Aucune fluorescence n'est détectée pour une longueur d'onde d'excitation centrée à 254nm indiquant l'absence ou la très faible quantité de défauts ponctuels de type ODC(II) avant les irradiations

## 2.2. L'inscription en volume au moyen d'un laser femtoseconde

Durant ces trois années de thèse, j'ai utilisé deux chaînes lasers femtosecondes, l'une à l'Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay (ISMO), l'autre à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). Les deux prochaines parties décrivent ces deux lasers ainsi que les bancs d'inscription associés. A noter que j'ai réalisé en grande partie ces bancs d'inscription avec l'aide d'un ingénieur.

### 2.2.1. Banc d'écriture laser à l'ISMO

#### 2.2.1.1. Présentation de la chaîne laser femtoseconde

- Oscillateur laser

Le laboratoire dispose d'une chaîne laser composée d'un oscillateur laser femtoseconde MIRA 900-S de la société Coherent. Cet oscillateur est basé sur un cristal de Saphir dopé avec des ions de Titane ( $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ti}:\text{Saphir}$ ) qui est pompé à 532nm à une puissance moyenne de 5W par un laser à solide  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  (pompé par diodes) et doublé en fréquence (Verdi-V5 de Coherent). L'architecture de l'oscillateur est représentée sur la figure 2.2.1.

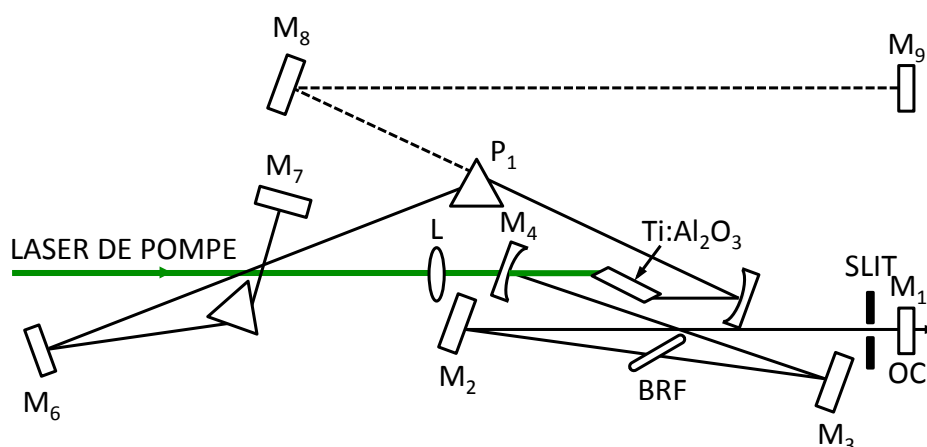


Figure 2.2.1 : Schéma de l'architecture de l'oscillateur laser femtoseconde MIRA 900-S COHERENT avec L : lentille ; M : miroir ;  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  : cristal de Saphir dopé au Titane ; P : Prisme ; BRF : filtre biréfringent ; SLIT : fente ; OC : coupleur optique

Le fonctionnement impulsionnel est assuré par un système de blocage de mode basé sur un effet de lentille de Kerr. En régime impulsionnel, l'effet Kerr dans le cristal de Ti:Saphir conduit à une autofocalisation du faisceau. La présence d'une fente dans la cavité favorise alors le mode impulsionnel au détriment d'un fonctionnement continu. La cavité comprend également un système de compensation de la dispersion de vitesse de groupe. La dispersion de vitesse de groupe positive introduite par les multiples passages dans le cristal est compensée par les prismes introduisant de la dispersion chromatique négative afin de remettre en phase les différentes composantes spectrales émises par le cristal. Les spécifications sont données dans le tableau suivant :

- Laser de pompe VERDI-V5 continu

PARAMETRES	SPECIFICATIONS
Puissance de sortie	5W
Longueur d'onde	532nm
Diamètre du faisceau à $1/e^2$	2,25mm $\pm$ 10%
Divergence du faisceau	0,35mrad $\pm$ 10%
$M^2$	<1,1
Stabilité de la puissance	$\pm$ 1%
Bruit	<0,02% rms
Polarisation	>100 :1 ; linéaire vertical

- Oscillateur laser femtoseconde MIRA 900-S

PARAMETRES	SPECIFICATIONS
Puissance de sortie	650mW
Longueur d'onde d'accord	700 à 980nm
Durée des impulsions (autocorrélation)	< 200fs
Fréquence de répétition	76MHz, nominal
Diamètre du faisceau	0,8mm
Divergence du faisceau	1,7mrad
Mode spatial	TEM <sub>00</sub>
Stabilité	< 3%
Bruit	< 0,1%
Polarisation	Linéaire horizontale

*Tableau 2.2.1 : Spécifications de l'oscillateur et du laser de pompe*

- Amplificateur optique paramétrique (OPA, optical parametric amplifier)

L'OPA Alpha-1000C/S de B.M. Industries est composé d'un étireur, d'un amplificateur régénératif et d'un compresseur. Dans le cas d'impulsions très courtes, l'amplification d'impulsions nécessite un étirement afin de ne pas atteindre les seuils de dommage des matériaux amplificateur. L'étirement consiste à augmenter la durée des impulsions avec, par exemple, un réseau de dispersion optique. Ensuite, les impulsions vont être amplifiées dans un amplificateur régénératif. Le milieu amplificateur est composé d'un cristal Ti :Saphir pompé à 527nm par un laser Nd :YLF en fonctionnement impulsionnel de type Q-switch actif basé sur l'effet Pockels. Les impulsions issues de l'étireur vont traversées de multiple fois le milieu amplificateur de manière à obtenir un maximum de

gain. Enfin, les impulsions vont passer par un compresseur optique qui effectue l'opération inverse de l'étirement. Les données techniques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

- Laser de pompe Thomson-CSF 621-D de B.M. Industrie

PARAMETRES	SPECIFICATIONS
Puissance de sortie	15W@3kHz 12mJ@1kHz
Longueur d'onde	527nm
Durée des impulsions	500ns@1kHz 750ns@5kHz
Fréquence de répétition	1 à 5kHz
Divergence du faisceau	5mrad
Mode spatial	Multiple transverse
Stabilité	1%
Polarisation	Linéaire horizontale

- Amplificateur femtoseconde Alpha 1000S de B.M. Industries

PARAMETRES	SPECIFICATIONS
Puissance de sortie	920mW
Longueur d'onde d'accord	750 à 850nm
Durée des impulsions	100fs
Fréquence de répétition	1kHz
Profil spatial	Gaussien
Stabilité	< 1% rms
Polarisation	Linéaire horizontal

Tableau 2.2.2 : Spécifications de l'amplificateur et du laser de pompe

Pour finir, le faisceau sera dirigé soit directement sur le banc d'inscription laser, soit dans un système intermédiaire appelé NOPA, pour noncolinear optical parametric amplifier ou en français, amplificateur paramétrique optique non colinéaire.

- Amplificateur paramétrique optique non colinéaire

Nous disposons en sortie de la chaîne laser femtoseconde d'un NOPA permettant d'obtenir des impulsions laser de quelques milliwatts à 1kHz, inférieure à la centaine de femtosecondes et accordable sur l'ensemble du spectre visible. L'amplification paramétrique optique repose sur le principe de la différence de fréquence dans un cristal non linéaire du second ordre.

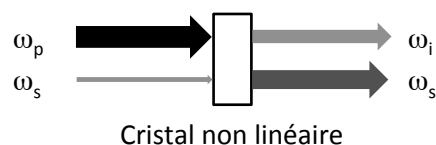


Figure 2.2.3 : Principe de l'amplification paramétrique optique

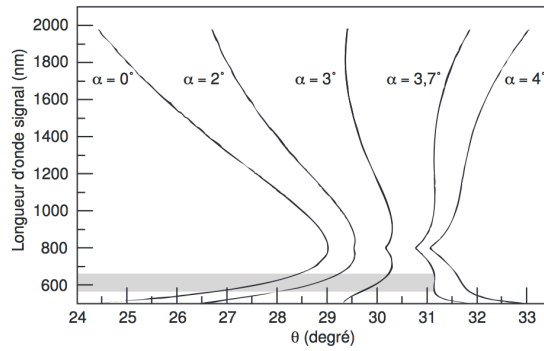


Figure 2.2.4 : Angle d'accord de phase  $\theta$  pour un cristal de BBO type I avec différents angles  $\alpha$  entre les champs pompe et signal [thèse Monmayrant]

Ce principe est rappelé sur la figure 2.2.3. Un champ de pompe intense, de pulsation  $\omega_p$ , ainsi qu'un champ signal très faible, de pulsation  $\omega_s$  sont envoyés dans un cristal non linéaire. Par différence de fréquence, une partie des photons du champ pompe, est convertie en paires de photons de pulsations  $\omega_s$  et  $\omega_i$  où  $\omega_i$  est la pulsation complémentaire (ou idler) telle qu'elle vérifie la relation de conservation de l'énergie  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ . L'interaction au sein du cristal du champ de pompe avec le champ signal se traduit par une amplification de ce dernier et de l'apparition d'un champ complémentaire. Dans le cas d'impulsions ultracourtes, plusieurs processus limitent cette amplification notamment liée à la dispersion de groupe. La configuration non colinéaire permet de lever ces limitations. L'idée est d'introduire un angle entre l'impulsion de pompe et l'impulsion signal. Pour un angle bien choisi, l'accord de phase est vérifié sur une plage spectrale qui couvre une grande partie du spectre visible.

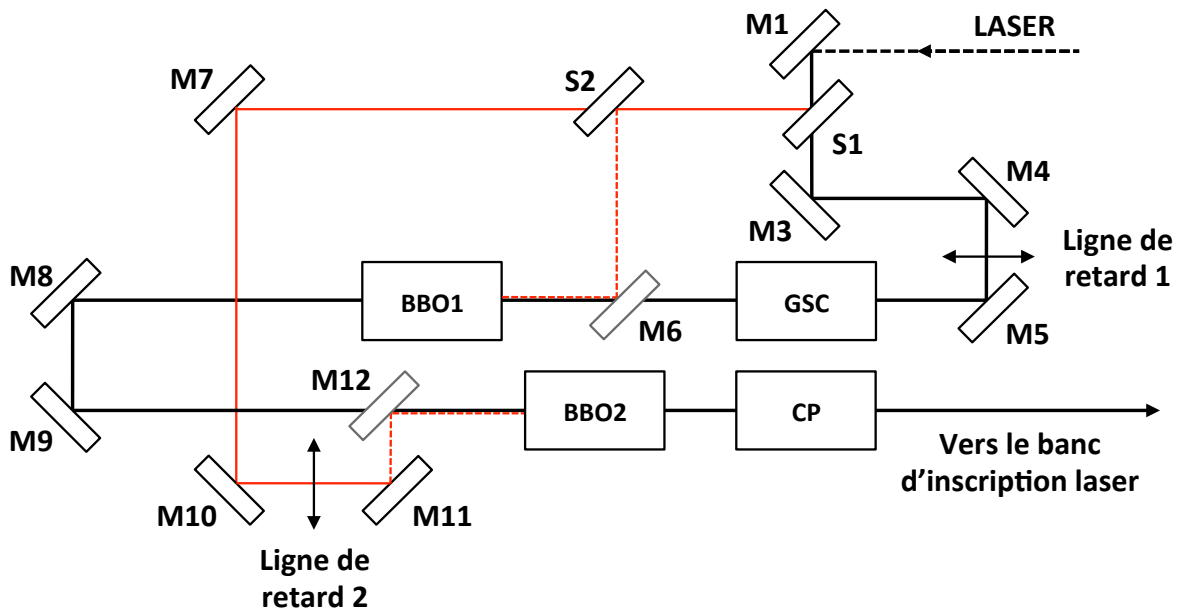


Figure 2.2.5 : Montage simplifié du NOPA à double amplification avec M : miroir ; S : séparatrice ; GSC : générateur de supercontinuum ; BBO : cristal non linéaire BBO type 1 ; CP : compresseur à prismes. Le chemin optique du faisceau principe est en noir, celui du faisceau pompe est en rouge.



La figure 2.2.4 montre l'évolution de l'angle d'accord de phase  $\theta$  en fonction de la longueur du champ signal, pour différents angles  $\alpha$  entre le champ pompe et le signal. Ceci est tracé pour un cristal de BBO type I et une impulsion pompe centrée à 400nm. Par exemple, pour  $\alpha = 3,7$ degrés, l'accord de phase est constant sur une plage allant de 530nm à 630nm (rectangle gris sur la figure). La figure 2.2.5 présente le NOPA tels qu'il est développé à l'ISMO. Après que le faisceau soit parfaitement collimaté par un télescope, il est divisé en deux bras par la séparatrice S1 ; l'un des bras sera dédié à l'amplification (rouge) c'est-à-dire à la pompe, l'autre sera le bras principe (noir) dans lequel le faisceau sera amplifié, une première fois au niveau du cristal BBO1 et une deuxième fois au niveau du cristal BBO2. Après le passage du deuxième cristal, le faisceau sera compressé par un système optique à prismes.

- Banc d'écriture laser

En sortie de ce système laser se trouve le banc d'écriture laser 3D. Il est constitué d'un système de contrôle de la polarisation d'une part et de l'énergie par impulsion d'autre part. Le contrôle de l'énergie est réalisé au moyen d'une lame demi-onde (LDO) suivie d'un polariseur (CP) de type Glan-Laser.

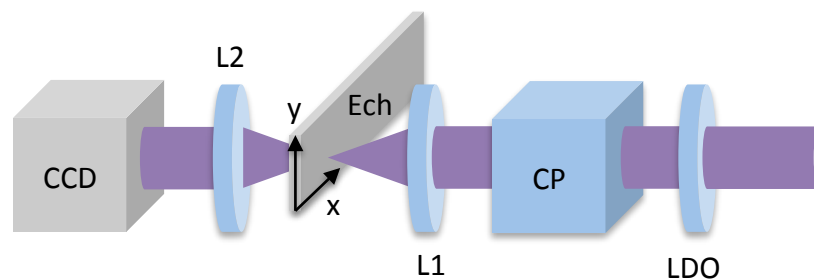


Figure 2.2.6 : Schéma du montage du banc d'inscription laser. LDO : Lame demi-onde ; PBS : Cube polariseur ; L1,2 : Lentille de microscope ; CCD : Caméra CCD ; Ech : Echantillon en silice sous la forme d'une lame fixée sur des platines de translation

Afin de contrôler automatiquement l'énergie au cours des inscriptions (pendant une trajectoire ou d'une trajectoire à l'autre), la lame demi-onde est montée sur une platine de rotation motorisée. Le faisceau est enfin focalisé dans un échantillon de silice au moyen d'un objectif de microscope (L1).

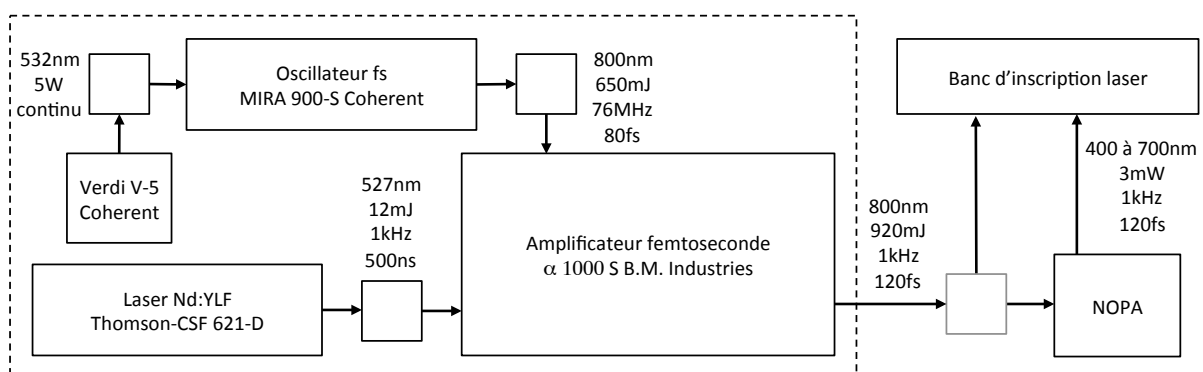


Figure 2.2.7 : Schéma de la chaîne laser inscrit dans le rectangle en pointillé, du NOPA et du banc d'inscription laser

L'échantillon (noté Ech) est fixé sur deux platines de translation contrôlées par ordinateur par l'intermédiaire d'un contrôleur Newport ESP300. Afin de pouvoir positionner au mieux notre échantillon, un système d'imagerie en transmission est installé derrière notre échantillon comme il est représenté sur la figure 2.2.6. On pourra si nécessaire ajouter des filtres entre l'objectif de microscope L2 et l'échantillon afin de réduire l'intensité du faisceau transmis et éviter d'endommager la caméra CCD. La figure 2.2.7 schématise l'ensemble des éléments décrit ci-dessus dans le système laser et le banc d'inscription présent à l'ISMO avec un rappel des spécifications du laser.

### 2.2.2. Banc d'inscription à l'ICMMO

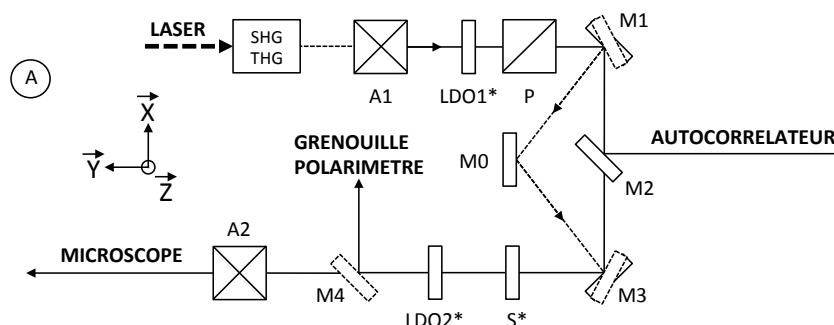
- Présentation de la chaîne laser femtoseconde à haute cadence

Le laboratoire dispose d'un laser femtoseconde de type Satsuma provenant de chez Amplitudes Systèmes. Une partie des impulsions issues d'un oscillateur fibré cadencé à 30MHz est amplifiée au moyen d'une fibre optique microstructurée dopée. Ce milieu amplificateur est basé sur une fibre de silice dopée Ytterbium et pompée par une diode laser, il émet ainsi un rayonnement laser à 1030nm.

PARAMETRES	SPECIFICATIONS
Puissance de sortie	Quelques centaines de milliwatts
Longueur d'onde	1030nm +/- 10nm
Durée des impulsions (autocorrelation)	< 300fs
Fréquence de répétition	1Hz à 5MHz (avec pulse picker)
Diamètre du faisceau	2,3mm +/- 0,2mm
M <sup>2</sup>	<1,3
Polarisation	Linéaire horizontale

Tableau 2.2.3 : Performances techniques du laser SATSUMA

Le régime femtoseconde est obtenu avec un miroir semi-conducteur à absorbant saturable (SESAM) qui va absorber plus ou moins le rayonnement en fonction de la puissance optique et favoriser le régime impulsif par rapport au régime continu. La durée des impulsions est ajustable entre 300fs et 10ps au moyen d'un table de translation motorisée permettant de jouer sur le compresseur. La fréquence native du laser est ajustable entre 100kHz et 5MHz au moyen d'un premier pulse picker (basé sur un modulateur acousto-optique). Un second pulse picker nous permettra de modifier aisément la fréquence des impulsions sans modifier la fréquence native du laser et permettra ainsi d'obtenir des taux de répétition allant de 1Hz à 5MHz.



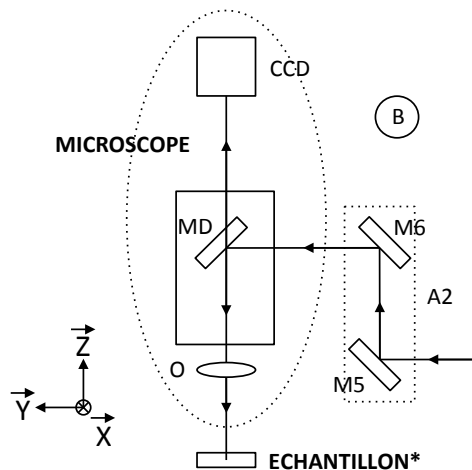


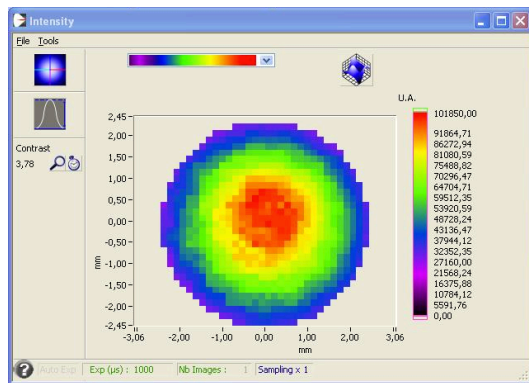
Figure 2.2.8 : Première partie du banc d'inscription : A : SHG/THG : générateur de second (515nm) et troisième (343nm) harmonique ; A<sub>1,2</sub> : ascenseur optique ; LDO<sub>1,2</sub> : lame demi-onde ; P : polariseur ; M<sub>0,...,4</sub> : miroir ; S : shutter et deuxième partie du banc : B : A<sub>2</sub> : ascenseur optique composé des miroirs M<sub>5,6</sub> ; MD : miroir dichroïque ; O : optique de focalisation composé soit d'une lentille asphérique, soit d'un objectif de microscope. Les éléments notés avec un astérisque sont motorisés et contrôlables par ordinateur

La puissance moyenne est de 7W, ce qui permet d'obtenir des impulsions de 7μJ à 1MHz. Les performances du laser sont récapitulées dans le tableau 2.2.3.

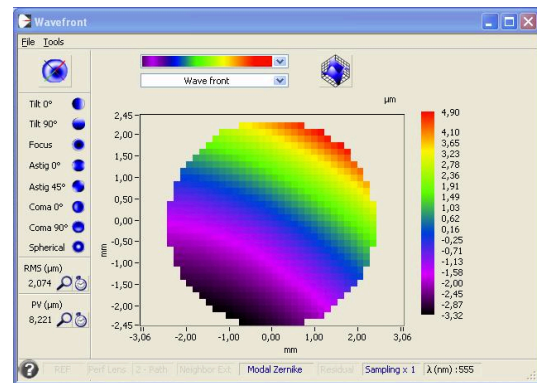
- Présentation du banc d'inscription

La figure 2.2.8 schématise l'ensemble du banc d'inscription laser de l'ICMMO. Le banc est ensuite composé de plusieurs étapes de contrôle du faisceau laser de manière à parfaitement connaître les propriétés de celui-ci lors des écritures laser. Les impulsions issues du laser femtoseconde passent si nécessaire par un générateur externe de seconde ou de troisième harmonique. Le contrôle de l'énergie est réalisé au moyen d'une lame demi-onde (LDO1) et d'un polariseur (P) de type Glan-Laser. Afin de contrôler l'énergie au cours des inscriptions, la lame demi-onde LDO1 est montée sur une platine de rotation motorisée qui est contrôlée par ordinateur. On choisira ensuite un parcours à 2 ou 3 miroirs afin de pouvoir retourner les propriétés spatiales du faisceau dans un plan horizontal. On trouve entre les deux miroirs M1 et M3 un miroir M2 fixé sur une monture flip 90° afin de rediriger le faisceau vers un autocorrélateur monocoup PulseCheck assurant la mesure de la durée des impulsions. Le faisceau passe ensuite par un obturateur contrôlé par ordinateur et ce afin de cacher du faisceau lors des écritures, par exemple pour séparer deux séries d'écriture. Cet obturateur est synchronisé avec les tables de translations lors des écritures laser. Une seconde lame demi-onde, montée sur une table de rotation motorisée, permet de modifier l'orientation de la polarisation avec une précision de l'ordre de 0,01degré. Un second miroir fixé sur une monture flip 90° permet la mesure de l'ellipticité de la polarisation avec un polarimètre provenant de chez Meadowlark et des propriétés spatio-temporelles du faisceau avec la GRENOUILLE de chez Swamp Optics et le HASO de Imaging Optics dont une mesure est représenté sur la figure 2.2.9. Le faisceau est redirigé vers le système optique de focalisation au moyen d'un miroir dichroïque (MD). Enfin, le faisceau sera enfin focalisé dans l'échantillon (sous sa surface) au moyen d'une

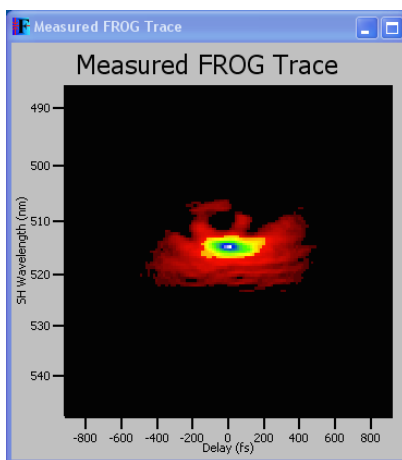
lentille asphérique C671TME-B de Thorlabs présentant une ouverture numérique de 0,6 ou d'un objectif de microscope Olympus fixé sur la base d'un microscope Olympus BX51.



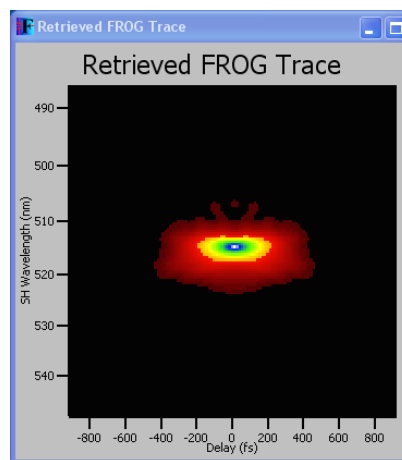
(a)



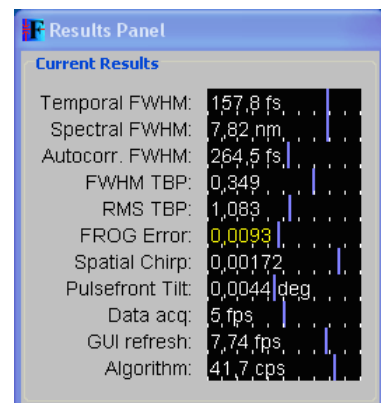
(b)



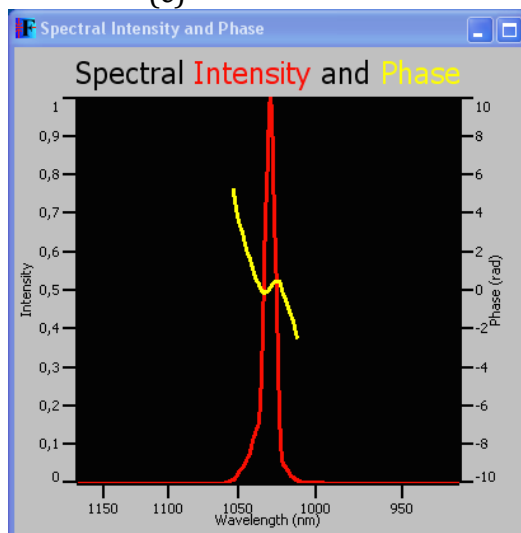
(c)



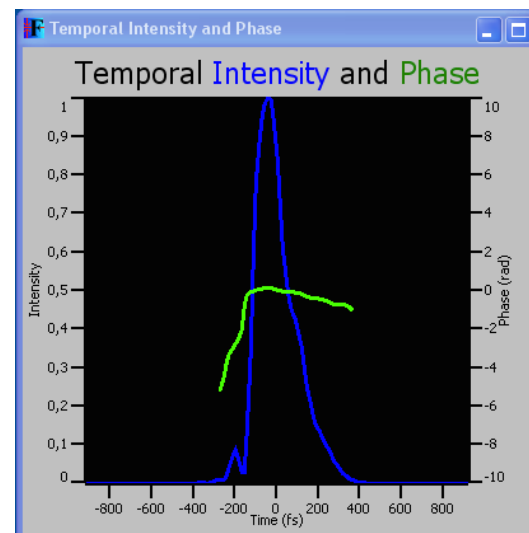
(d)



(e)



(f)



(g)

Figure 2.2.9 : Mesures des propriétés du faisceau avant focalisation ; (a) mesure qualitative du profil, (b) mesure qualitative du front d'onde et (c) à (g) mesure GRENOUILLE

Le microscope est équipé d'une caméra CCD afin de visualiser l'échantillon, en surface ou en volume mais aussi la photoluminescence, la génération de super-continuum ou la génération de seconde harmonique qui sont susceptibles d'apparaître pendant les irradiations. L'énergie des impulsions est mesurée au moyen d'un puissance-mètre généralement positionné en sortie des objectifs (ou lentilles). Enfin, l'échantillon est fixé sur un système composé de trois platines de translation motorisées. Cet ensemble de platine permet un mouvement en 3D dans l'espace. Ceci permet de réaliser l'inscription de réseaux d'abaques de façon automatisée ou d'inscrire des composants optiques complexes en 3D comme des lames de phase ou des rotateurs de polarisation.

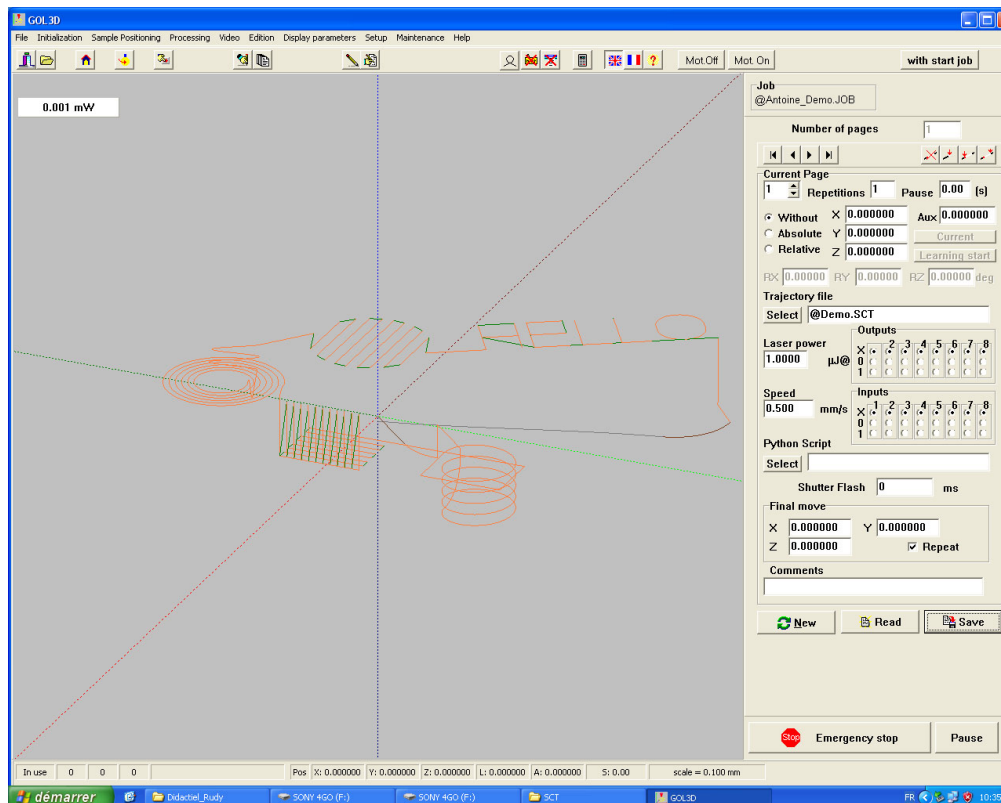


Figure 2.2.10 : Logiciel Gol3d permet le contrôle des paramètres d'écriture laser. A gauche, sur un fond gris, on peut voir la zone graphique correspondant au « dessin » d'inscription laser (ligne orange), la ligne verte correspond au trajet durant lequel l'obturateur est en place. A droite, un panneau affiche les différentes paramètres d'écriture laser contrôlable comme l'énergie, la polarisation et la vitesse d'écriture

Tous les éléments motorisés, notés avec un astérisque sur la figure 2.2.8, sont connectés à un ordinateur via un contrôleur XPS de Newport. L'interface de commande se fait à partir du logiciel GOL3d (fig. 2.2.10). Ce logiciel est conçu pour centraliser la commande des éléments du montage, mais également pour contrôler les platines de translation où est positionné l'échantillon. Ceci permet d'effectuer des trajectoires d'écriture complexes et ce à vitesse constante telle une spirale ou des ensembles d'objets en 3D. La vitesse d'écriture est un paramètre important à prendre en compte car elle influe sur l'accumulation d'impulsion sur la trace laser. Il est donc nécessaire qu'elle soit identique tout au long de la trajectoire d'où l'optimisation de l'algorithme d'écriture en conséquence et la synchronisation des écritures avec l'obturateur.

## 2.3. Mesure de la biréfringence linéaire

La mesure de la biréfringence linéaire est effectuée suivant la méthode de Sénarmont.

### 2.3.1. Principe de la mesure dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire seule

La méthode du compensateur de Sénarmont repose sur le principe de pouvoir transformer une lumière polarisée elliptiquement (ou circulairement) émergente de l'échantillon biréfringent en une lumière polarisée linéairement avec une vibration azimutale différente de celle de l'onde incidente issue du polariseur. Cette modification de la polarisation est possible par l'introduction d'une lame quart d'onde convenablement orientée au regard de l'axe lent de l'échantillon à sonder (Figure 2.2.4).

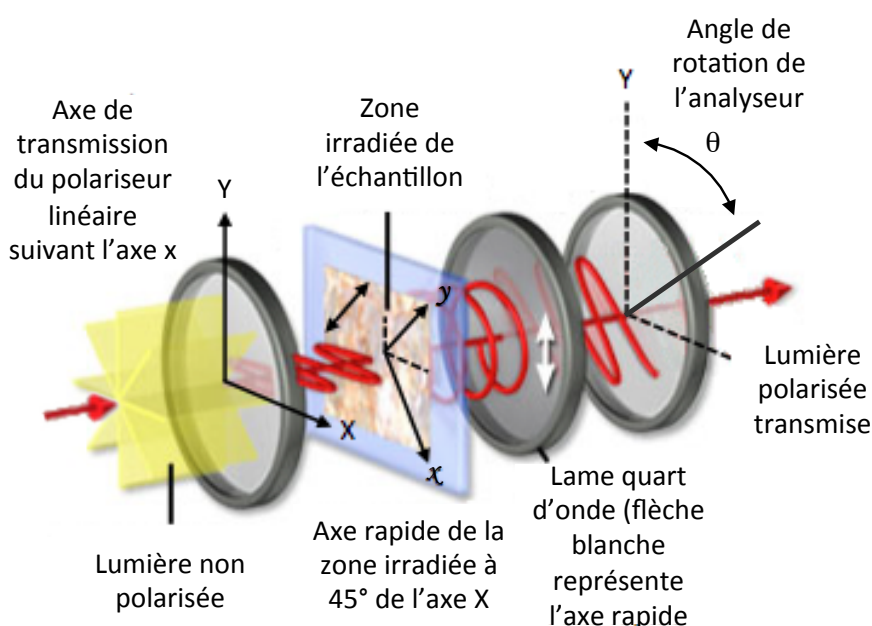


Figure 2.2.4 : Schéma de la configuration du compensateur de Sénarmont avec les repères OXY lié au référentiel du montage et Oxy lié au référentiel de l'échantillon irradié [source : <http://www.olympusmicro.com/primer/...techniques/polarized/desenarmontcompensator.html>].

On considère le repère OXY suivant l'axe horizontal OX et l'axe vertical OY comme il est représenté sur la figure 2.2.4. Dans le formalisme de Jones, chaque élément optique du montage se traduit par une matrice exprimée dans le repère, excepté le faisceau sonde exprimée par un vecteur :

- Polariseur suivant l'axe X :

$$M_{\text{pol}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3.1)$$

- Matériau biréfringent linéaire pure (voir 1.4.31):

$$\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha) = e^{i\psi_1} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) & (e^{-i\frac{\phi_1}{2}} - e^{i\frac{\phi_1}{2}}) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ (e^{-i\frac{\phi_1}{2}} - e^{i\frac{\phi_1}{2}}) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix}$$

où  $\alpha$  est l'angle entre l'axe lent (Ox) et l'axe horizontal (OX),  $\phi_1 = \phi_y - \phi_x = 2\delta l$  est la différence de phase entre le champ  $E_x$  et  $E_y$  dans le repère de l'échantillon et  $\psi_1 = \frac{\phi_y + \phi_x}{2} = \delta_p l$  est la phase moyenne. Les paramètres  $\delta, \delta_p$  sont définis dans la partie 1.4.4 du chapitre 1. Dans notre cas, on suppose que les axes lent/rapide du matériau sont connus. L'axe rapide de l'échantillon est positionné à un angle  $\beta = \frac{\pi}{4}$  rad (à  $\pi$  près) par rapport à l'axe horizontal. L'axe lent étant orthogonal à l'axe rapide dans l'hypothèse d'un matériau purement biréfringent uniaxe, on a :

$$\alpha = \beta - \frac{\pi}{2} = -\frac{\pi}{4} \quad (2.3.2)$$

On reporte (2.3.3) dans la matrice (1.4.30) et on obtient :

$$\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, -\pi/4) = e^{i\psi_1} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \\ i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \end{bmatrix} \quad (2.3.3)$$

- La matrice de Jones de la lame quart d'onde avec l'axe rapide suivant l'axe Y et donc son axe lent suivant l'axe X est la suivante:

$$M_{\lambda/4} = e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} \quad (2.3.4)$$

Le faisceau sonde non polarisé s'exprime suivant le vecteur :

$$V_{\text{lum}} = \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \quad (2.3.5)$$

L'état de polarisation du champ électrique en sortie de la lame quart d'onde est donné par le produit des matrices de Jones des éléments optiques :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{sortant}} &= e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} e^{i\psi_1} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \\ i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \\ &= \underbrace{e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}}_{\text{lame quart d'onde}} e^{i\psi_1} \underbrace{\begin{bmatrix} E_0 \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \\ iE_0 \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \end{bmatrix}}_{\text{état de polarisation elliptique}} \end{aligned}$$

$$= E_0 e^{i(\psi_1 + \frac{\pi}{4})} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \end{bmatrix} \quad (2.3.6)$$

état de polarisation linéaire

L'étude de l'état de polarisation dans le montage montre que la polarisation est elliptique en sortie du matériau biréfringent mais l'action de la lame quart d'onde change cet état elliptique en un état linéaire qui a tourné de  $\frac{\phi_1}{2}$  par rapport à l'orientation de la polarisation incidente sur l'échantillon. La rotation de l'analyseur jusqu'à extinction de la lumière transmise permet alors de déterminer expérimentalement  $\phi_1$ . L'action de la lame quart d'onde dans la configuration de Sénarmont est illustrée dans la figure 2.2.4. La relation entre l'angle  $\theta$  de l'analyseur par rapport à sa position d'origine et le déphasage est donnée ci dessous :

$$\theta = \frac{\phi_1}{2} = \delta l = \frac{\pi}{\lambda} \Delta n l \quad (2.3.7)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière,  $\Delta n$  est la biréfringence linéaire et  $l$  est la longueur du milieu biréfringent. On en déduit la relation entre la biréfringence linéaire  $\Delta n$  et l'angle de mesure  $\theta$  en radian :

$$\Delta n = \theta \frac{\lambda}{\pi l} \quad (2.3.8)$$

D'un point de vue expérimental, on détermine en fait la retardance  $R$  qui est le produit de la biréfringence linéaire et de la longueur du milieu :

$$R = \Delta n l = \theta \frac{\lambda}{\pi} \quad (2.3.9)$$

### 2.3.2. Méthodologie de la mesure

La lumière blanche émise par la lampe du microscope passe d'abord à travers un filtre interférentiel à 551,5nm (vert) d'une largeur spectrale de 12,5nm avant de rencontrer un polariseur linéaire positionné sous le condenseur du microscope. Le condenseur est dédié à la polarisation et contient donc des optiques exemptes de tensions internes. La lumière polarisée à présent linéairement passe au travers de la zone à analyser de notre échantillon, dont l'axe rapide/lent est orienté à un angle de 45 degrés par rapport à celui du polariseur. La lumière polarisée elliptiquement ou circulairement issue de l'échantillon est convertie en une polarisation linéaire par la lame quart d'onde, mais elle présente un azimuth qui est tourné de  $\theta$  par rapport au champ initial sortant du polariseur. Quand l'axe de transmission de l'analyseur est croisé (à 90 degrés de l'axe OX) par rapport au polariseur, la zone irradiée de l'échantillon apparaît verte dans l'oculaire du microscope (ou sur la caméra CCD) comme la montre la figure 2.2.5 (a). La compensation est déterminée en tournant l'analyseur à partir de sa position croisée pour un angle mesuré jusqu'à ce que l'intensité des zones irradiées de l'échantillon soit minimale comme le montre la figure 2.2.5 (b). Notez que comme l'analyseur est tourné pour obtenir l'extinction des zones irradiées, le fond est passé d'une couleur noire au vert. L'angle de rotation  $\theta$  de l'analyseur à l'extinction de la zone irradiée est égal à la moitié de la différence de phase  $\phi_1$  qui caractérise le déphaseur optique. Par conséquent,



la retardance  $R$  relative en nanomètres est décrite par l'équation suivante, pour une lumière monochromatique  $\lambda$  et un angle  $\theta$  en degré :

$$R = \lambda \frac{\theta}{180} = \frac{\lambda}{180} \delta l \quad (2.3.10)$$

Dans cette méthode du compensateur de Sénarmont, la rotation de l'analyseur du microscope de 180 degrés est équivalente à une valeur relative de retardance d'une longueur d'onde  $\lambda$ . Cependant étant donné que la plupart des échantillons biologiques, de fibres, et de beaucoup de cristaux minces ont une retardance moins élevée que  $\lambda$ , cette méthode est appropriée à la mesure de la différence de chemin optique. De cette mesure expérimentale de la retardance, on peut en déduire la biréfringence  $\Delta n$  par la relation :

$$\Delta n = n_{\text{rapide}} - n_{\text{lent}} = \frac{R}{l} \quad (2.3.11)$$

où  $l$  est l'épaisseur de la zone biréfringente de l'échantillon qu'il faut mesurer en observant par exemple la section transverse de l'échantillon.

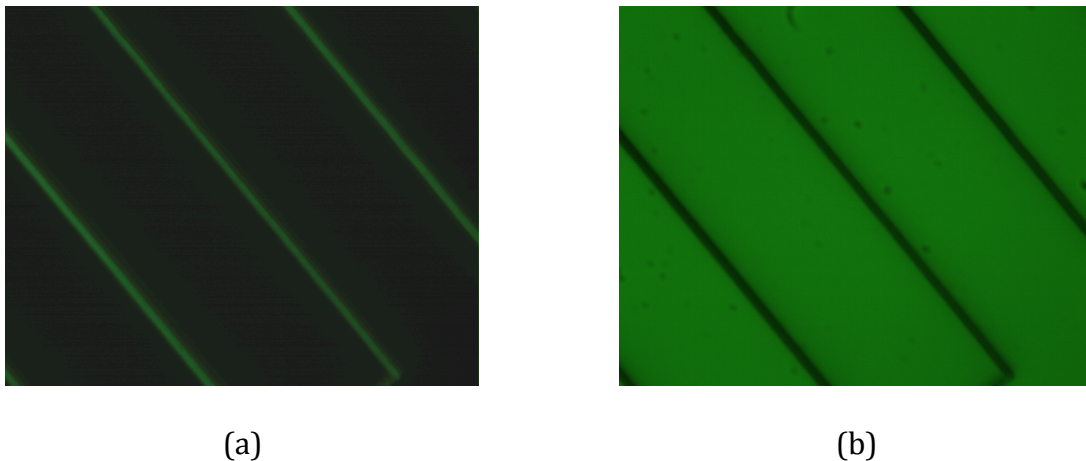


Figure 2.2.5 : Image à travers l'oculaire du microscope dans la configuration du compensateur de Sénarmont de traces d'irradiation laser (lignes fines parallèles) dans une lame de silice. (a) : pour un positionnement de l'analyseur croisé au polariseur ( $\theta = 0^\circ$ ), le fond isotrope apparaît noir ; (b) : pour un positionnement de l'analyseur minimisant la transmission de la lumière à travers les zones irradiées.

### 2.3.3. Détermination de l'impact des erreurs

L'erreur sur la détermination de la retardance  $\delta R$  est définie par l'équation suivante qui a été déduite de la relation théorique de la retardance :

$$\delta R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial \theta}\right)^2 \delta \theta^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial \lambda}\right)^2 \delta \lambda^2 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \delta \theta^2 + \left(\frac{\theta}{\pi}\right)^2 \delta \lambda^2 \quad (2.3.12)$$

où  $\delta \theta$  est l'erreur sur l'angle de l'analyseur définie par l'angle mesuré expérimentalement  $\theta_{\text{exp}}$  pour retrouver l'extinction de la lumière transmise soustrait à

l'angle initial  $\theta_0$  croisé à la position du polariseur. On en déduit que l'erreur est égale à  $\delta\theta^2 = \left(\frac{\partial\theta}{\partial\theta_{\text{exp}}}\right)^2 \delta\theta_{\text{exp}}^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial\theta_0}\right)^2 \delta\theta_0^2 = \delta\theta_{\text{exp}}^2 + \delta\theta_0^2$  ;  $\delta\lambda$  est l'erreur sur la longueur d'onde définie par le filtre. Pour une longueur d'onde de 551,5nm, une erreur sur le angle  $\theta_{\text{exp}}$  de 1,525 degré déterminée expérimentalement sur 40 mesures, une erreur sur l'angle initial  $\theta_0$  sur le croisement entre le polariseur et l'analyseur de 0,1degré et un angle  $\theta_{\text{exp}} = 70^\circ$  (les valeurs mesurées dépassent rarement cette valeur), on obtient une

$$\text{erreur sur la retardance de } \delta R = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \delta\theta^2 + \left(\frac{\theta}{\pi}\right)^2 \delta\lambda^2} = 5,4\text{nm.}$$

Dans les parties suivantes, nous allons étudier l'influence des autres paramètres sur la mesure de la biréfringence linéaire et donc de l'angle  $\theta$  ainsi que l'influence de l'erreur de positionnement des éléments optiques du montage.

### 2.3.3.1. Influence des paramètres optiques sur la mesure de l'angle $\theta$

Dans cette partie, on va étudier dans quelle mesure les paramètres optiques modifient la valeur de l'angle  $\theta$ . On rappelle que la retardance est définie par l'angle  $\theta$  pour lequel l'intensité transmise est minimale (relation 2.3.10). L'intensité transmise est définie par le produit des matrices de Jones des éléments optiques intégrés dans le montage (relation 1.4.41). Des études antérieures ont montré des cas où les mesures sont non réversibles selon la face sondée (face avant ou face arrière de l'échantillon). On fait donc l'hypothèse que notre échantillon est composé d'un déphaseur (propriété linéaire) et d'un rotateur (propriété circulaire) et que ces deux objets sont « non intriqués ». Ces deux objets traduisent les propriétés optiques de biréfringence et de dichroïsme, linéaire et circulaire. L'échantillon est donc « inhomogène » sur la totalité de son épaisseur et en particulier dans la zone irradiée. Dans cette hypothèse, on discerne deux cas, le cas où le rotateur est placé en amont du déphaseur représenté par la matrice  $M_{\text{rd}} = M_{\text{deph}}M_{\text{rot}}$ , et le cas contraire où le rotateur est situé en aval représenté par la matrice  $M_{\text{dr}} = M_{\text{rot}}M_{\text{deph}}$ . Dans le cas général, l'intensité transmise s'écrit :

$$I_0 = |E_{\text{transmis}}|^2 = \left| M_{\text{analyseur}} M_{\lambda/4} M_{\text{ech}} M_{\text{polariseur}} V_{\text{lumière incidente}} \right|^2 \quad (2.3.14)$$

où  $M_{\text{ech}} = M_{\text{deph}}M_{\text{rot}}$  ou  $M_{\text{ech}} = M_{\text{rot}}M_{\text{deph}}$  suivant le cas. On obtient les deux cas développés tels que :

$$\begin{aligned} I_{\text{rd}}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \theta, \varepsilon_{l,p}, \sigma_{l,p}) &= \left[ \begin{array}{cc} \cos^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \end{array} \right] e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} \dots \\ &\dots e^{i\psi_l(\delta_l, \varepsilon_l, p)} \left[ \begin{array}{cc} e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) & \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) \end{array} \right] \dots \\ &\dots e^{i\psi_c(\rho_l, \varepsilon_l, p)} \left[ \begin{array}{cc} \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \end{array} \right] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \Big|^2 \quad (2.3.15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& I_{dr}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \theta, \varepsilon_{l,p}, \sigma_{l,p}) = \\
& \left[ \begin{array}{cc} \cos^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \end{array} \right] e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} e^{i\psi_c(\rho_l, \sigma_{l,p})} \left[ \begin{array}{cc} \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \end{array} \right] \dots \\
& \dots e^{i\psi_l(\delta_l, \varepsilon_{l,p})} \left[ \begin{array}{cc} e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) & \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) \end{array} \right] \dots \\
& \dots \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \Bigg|^2 \quad (2.3.16)
\end{aligned}$$

avec l'angle  $\alpha = -\frac{\pi}{4}$  (figure 2.2.4),  $\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l) = 2(\delta_l + i\varepsilon_l)$  et  $\phi_c(\rho_l, \sigma_l) = 2(\delta_l + i\varepsilon_l)$  sont définis dans le chapitre 1. On fixe le paramètre  $\delta_l$  lié à la biréfringence linéaire à une valeur de  $\pi/4$  ce qui correspond à une retardance typique de 125nm mesurée vers  $\lambda=551,5\text{nm}$ . L'angle de l'analyseur sera définie par rapport l'axe OY, on obtient la figure de l'intensité transmise suivant l'angle  $\theta$  de l'analyseur avec  $I_{rd}$  dans le cas de l'échantillon où le rotateur est situé en amont et  $I_{dr}$  dans le cas où le rotateur est situé en aval.

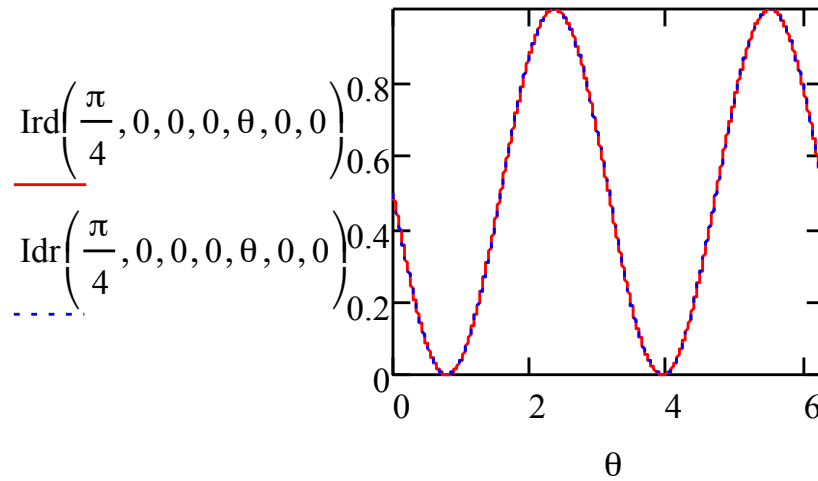


Figure 2.2.6 : Intensité normalisée transmise pour une échantillon ayant une propriété de biréfringence linéaire pure ( $\varepsilon_l = \rho_l = \sigma_l = \varepsilon_{l,p} = \sigma_{l,p} = 0$ ) en fonction de l'angle  $\theta$  en radian par rapport à l'axe Y. La courbe rouge est associée à la configuration du rotateur en amont et la courbe bleue en pointillé, à la configuration du rotateur en aval

De plus, on normalise l'intensité en prenant  $E_0 = 1$  et on fixe les paramètres  $\varepsilon_{l,p} = \sigma_{l,p} = 0,05$  lorsque les propriétés de dichroïsme ne seront pas nulle. On ne discerne aucune différence entre les deux cas ce qui est prévisible car la matrice de l'échantillon est composée seulement d'un déphaseur, le résultat ne dépend donc pas de l'ordre des matrices. On vérifie sur la courbe de la figure 2.2.6 que l'on retrouve bien la valeur de l'angle  $\theta = \pi/4$  pour lequel l'intensité transmise est minimale. On peut également trouver théoriquement cet angle en simplifiant la matrice de l'échantillon par une matrice d'un matériau biréfringent linéaire pur c'est-à-dire  $\phi_l = 2\delta_l$ . L'intensité transmise est définie alors par la matrice :

$$I_0 = \left| \begin{bmatrix} \cos^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \end{bmatrix} e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} E_0 \cos(\delta_1) \\ E_0 \sin(\delta_1) \end{bmatrix} \right|^2$$

$$= E_0^2 \sin^2(\theta - \delta_1) \quad (2.3.17)$$

L'intensité est minimale pour  $\sin(\theta - \delta_1) = 0$  c'est-à-dire  $\theta - \delta_1 = k\pi$ . On en déduit l'angle  $\theta = \delta_1 + k\pi = \frac{\pi}{4} + k\pi$  par rapport à l'axe OY ce qui est en accord avec la figure 2.2.6. Ce cas sera défini par la suite comme le cas idéal. Les parties suivantes montrent les modifications apportées sur l'intensité transmise par l'introduction d'autres paramètres optiques dans le matériau. L'ensemble des résultats et modélisation est regroupé en annexe 6.

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence et du dichroïsme linéaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est définie par la figure 2.2.7. Les deux cas (rotateur en amont et en aval) sont identiques ce qui est prévisible car la matrice de Jones de l'échantillon est réversible.

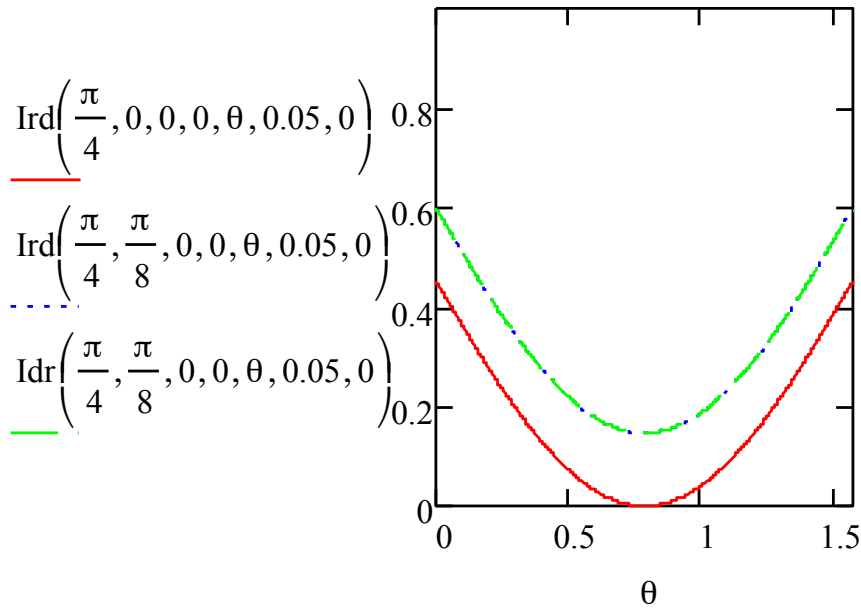


Figure 2.2.7 : Modélisation de l'intensité normalisée transmise en fonction de  $\theta'$  pour un échantillon ayant des propriétés linéaires seules (déphaseur). Les paramètres optiques sont fixés tels que  $\delta_l = \pi/4$ ,  $\varepsilon_l = \pi/8$  et  $\varepsilon_{l,p} = 0,05$

On constate que l'ajout de la propriété du dichroïsme linéaire modifie l'intensité du signal transmis mais pas l'angle  $\theta$  pour lequel l'intensité est minimum. On observe aussi que  $I$  ne s'annule plus au minimum. On peut vérifier cela en calculant l'intensité par le produit des matrices de Jones des éléments optiques simplifié de la partie circulaire. On obtient :

$$I_{rd}(\delta_l, \varepsilon_l, 0, 0, \theta, \varepsilon_{l,p}, 0) = I_{dr}(\delta_l, \varepsilon_l, 0, 0, \theta, \varepsilon_{l,p}, 0) = I_0 e^{-2\varepsilon_{l,p}} + \frac{E_0^2}{2} e^{-2\varepsilon_{l,p}} [\cosh(2\varepsilon_l) - 1]$$

$$(2.3.18)$$

L'équation 2.3.18 montre que l'intensité transmise est minimale pour  $\theta = \delta_1 + k\pi = \frac{\pi}{4} + k\pi$  soit le même angle que dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire seule. On constate aussi que l'intensité minimale n'est plus nulle mais vaut :

$$I_{rd,\min}\left(\frac{\pi}{4}, \varepsilon_l, 0, 0, \frac{\pi}{4}, \varepsilon_{l,p}, 0\right) = I_{dr,\min}\left(\frac{\pi}{4}, \varepsilon_l, 0, 0, \frac{\pi}{4}, \varepsilon_{l,p}, 0\right) = \frac{E_0^2}{2} e^{-2\varepsilon_{l,p}} [\cosh(2\varepsilon_l) - 1].$$

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est représentée sur la figure 2.2.8.

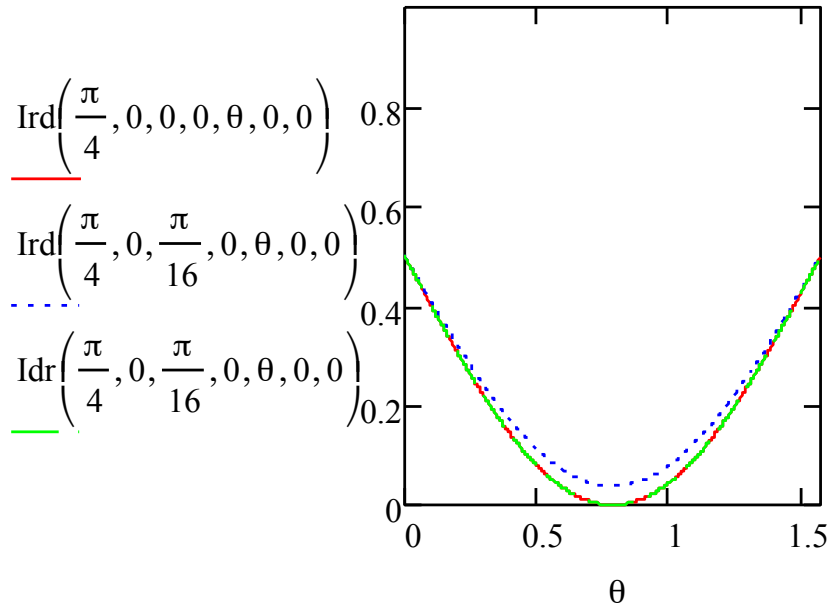


Figure 2.2.8 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriété de biréfringence circulaire seule) positionné en amont par rapport au déphaseur (propriété de biréfringence linéaire seule)

On ne constate aucune modification de l'angle  $\theta$ , seule l'intensité transmise est modifiée dans le cas du rotateur en amont. En calculant l'intensité théorique en fonction des paramètres optiques dans le cas du rotateur en amont, on obtient :

$$I_{rd}(\delta_l, \rho_l, 0, 0, \theta, 0, 0) = \frac{E_0^2}{2} [1 - \cos(2\rho_l) \cos(2\theta - 2\delta_l)] \quad (2.3.19)$$

On déduit de l'équation que l'angle  $\theta$  pour obtenir une intensité minimale est  $\theta = \frac{\pi}{4} + k\pi$  soit le même que dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire pure et que l'intensité minimale est  $I_{rd,\min}(\delta_l, \rho_l) = \frac{E_0^2}{2} [1 - \cos(2\rho_l)]$ . On constate également que les valeurs d'intensité ne sont plus réversibles en présence des propriétés linéaire et circulaire simultanées.

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et du dichroïsme circulaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est tracée sur la figure 2.2.9. On constate que les deux cas sont distincts. Le cas du rotateur en amont, **l'angle est**

**modifié ainsi que l'amplitude de l'intensité transmise.** L'intensité minimale est nulle. Dans le cas du rotateur en aval, seule l'amplitude est modifiée.

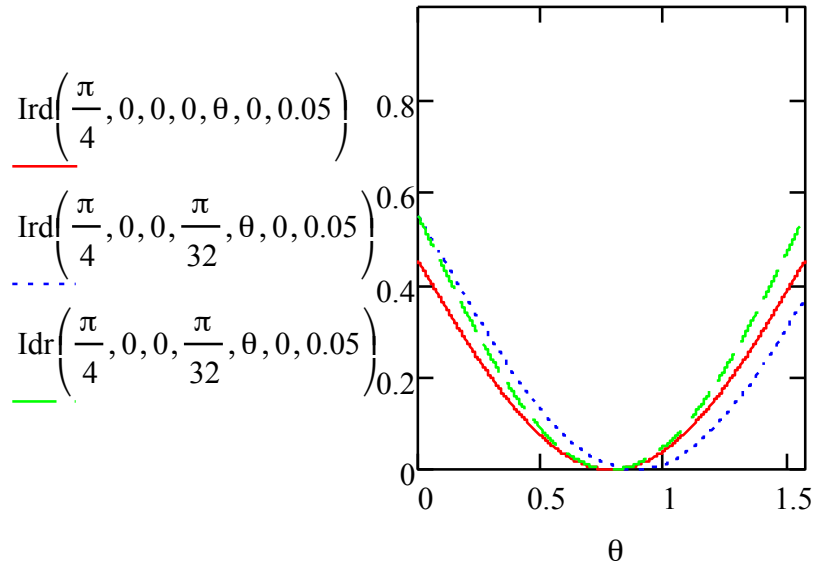


Figure 2.2.9 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriété de dichroïsme circulaire seule) positionné en amont et aval par rapport au déphaseur (propriété de biréfringence linéaire seule)

Dans le cas du rotateur en aval, l'angle est modifié. Pour  $\delta_1 = \pi/4$  et  $\sigma_1 = \pi/32$ , l'angle initialement de  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,883$  rad soit  $50,6^\circ$ . L'erreur sur l'angle implique une erreur sur la retardance de 17,5nm en appliquant la relation 2.3.12. Même constat que précédemment, on constate que les mesures ne sont pas réversibles. Pour  $\sigma_1 = \pi/320$ , on obtient une erreur sur la retardance de 3,5nm.

- **Cas d'un mélange d'au moins trois paramètres optiques**

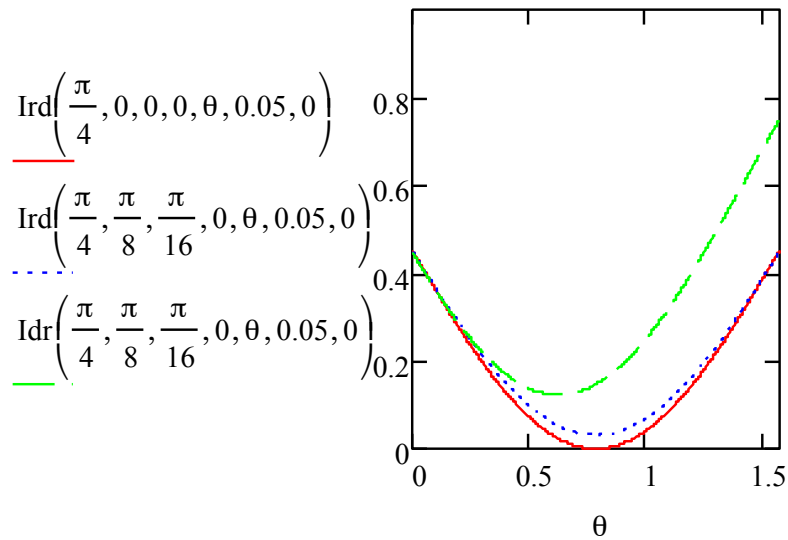


Figure 2.2.10 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriété de biréfringence circulaire seule) positionné en amont et aval par rapport au déphaseur (propriétés de biréfringence linéaire et de dichroïsme linéaire)

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est représentée à la figure 2.2.10. Les deux cas sont distincts. Dans le cas du rotateur en amont, l'angle  $\theta$  n'est pas modifié. Dans le cas du rotateur en aval, l'angle initialement de  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,625$  rad soit  $35,8^\circ$ . L'erreur sur l'angle implique une erreur sur la retardance de 28,3nm. Pour  $\rho_1 = \pi/160$ , on obtient une erreur sur la retardance de 4,3nm. Les mesures ne sont pas réversibles.

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme circulaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est tracée à la figure 2.2.11. Les deux cas sont distincts. Dans le cas du rotateur en aval, l'angle  $\theta$  n'est pas modifié. Dans le cas du rotateur en amont, l'angle initial  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,883$  rad soit  $50,6^\circ$ . L'erreur sur l'angle implique une erreur sur la retardance de 17,5nm. Pour  $\sigma_1 = \pi/320$ , on obtient une erreur sur la retardance de 3,5nm.

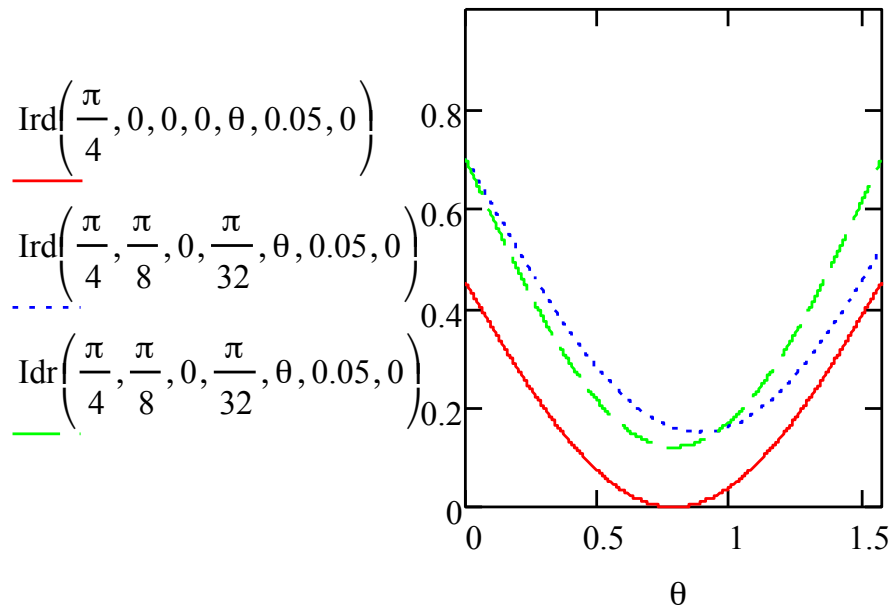


Figure 2.2.11 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriété de dichroïsme circulaire seule) positionné en amont et aval par rapport au déphaseur (propriétés de biréfringence linéaire et de dichroïsme linéaire)

- **Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme circulaire**

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est définie par la figure 2.2.12. Les deux cas sont distincts. Dans le cas du rotateur en amont, l'angle  $\theta$  initial  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,891$  rad soit  $51,0^\circ$ . L'erreur sur l'angle implique une erreur sur la retardance de 18,7nm. Pour  $\rho_1 = \pi/160$  et  $\sigma_1 = \pi/320$ , on obtient une erreur de 3,5nm sur la retardance. Dans le cas du rotateur en aval, l'angle n'est pas modifié.

- **Cas d'un échantillon ayant l'ensemble des paramètres optiques**

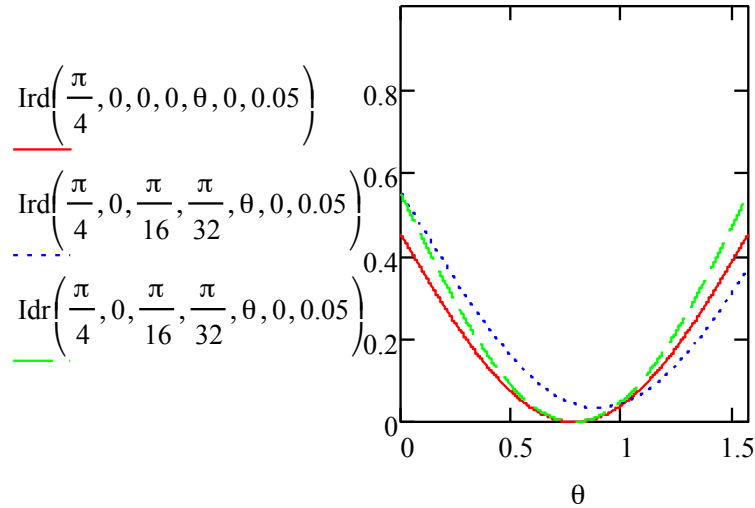


Figure 2.2.12 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriétés de biréfringence circulaire et de dichroïsme circulaire) positionné en amont et aval par rapport au déphaseur (propriété de biréfringence linéaire seule)

L'intensité normalisée transmise après l'analyseur est définie par la figure 2.2.13. Les deux cas sont distincts. Dans le cas du rotateur en amont, l'angle  $\theta$  initial  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,891$  rad soit  $51,0^\circ$  ce qui implique une erreur sur la retardance de 18,7nm. Dans le cas du rotateur en aval, l'angle  $\theta$  initial  $\theta_0 = \pi/4$  rad soit  $45^\circ$  passe à  $\theta_{rd} = 0,658$  rad soit  $37,7^\circ$  ce qui implique une erreur sur la retardance de 22,5nm. Dans les deux cas, l'erreur est relativement importante. Pour  $\rho_1 = \pi/160$  et  $\sigma_1 = \pi/320$ , on obtient une erreur sur la retardance inférieure à 4,3nm.

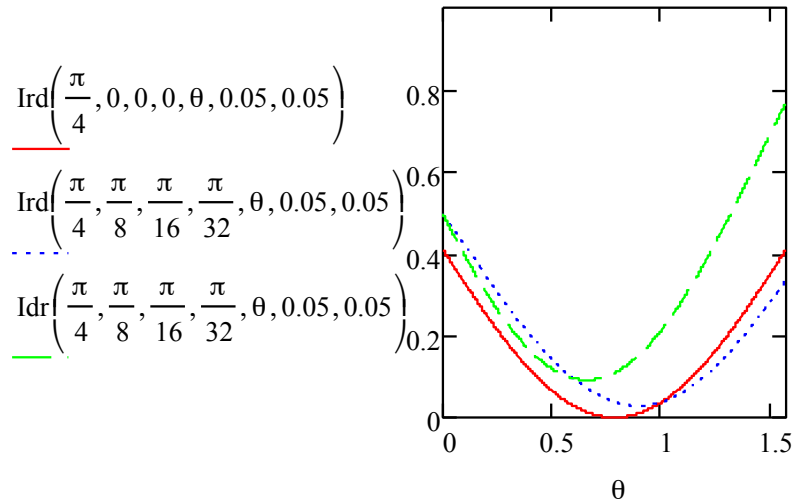


Figure 2.2.13 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas d'un rotateur (propriétés de biréfringence circulaire et de dichroïsme circulaire) positionné en amont et aval par rapport au déphaseur (propriétés de biréfringence linéaire et de dichroïsme linéaire seule)

### 2.3.3.2. Influence d'une erreur de positionnement des optiques sur la mesure de l'angle $\theta$



Dans cette partie, on fait l'hypothèse d'un échantillon ayant la propriété de biréfringence linéaire pure. Seule la lame de phase à une position fixée mécaniquement, on considère donc que son erreur de positionnement est nulle. Les différents cas étudiés sont donc le positionnement du polariseur, de l'échantillon et de l'angle sur la retardance.

- Erreur liée au polariseur

On considère que le polariseur est positionné avec une petite erreur d'angle  $\beta$  par rapport à l'axe OX. Le champ électrique transmis après la lame quart d'onde s'écrit :

$$\vec{E}_{\text{sortant}} = \begin{bmatrix} \cos^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin^2\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \end{bmatrix} e^{i\frac{\pi}{4}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} \dots$$

$$\dots \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & i\sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \\ i\sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos^2\beta & \cos\beta\sin\beta \\ \cos\beta\sin\beta & \sin^2\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \quad (2.3.20)$$

En appliquant l'approximation par le développement limité à l'ordre 1 en  $\beta$  valable pour des petits angles (inférieurs à 5 degrés) du cosinus et du sinus, on obtient une évolution de intensité transmise représentée par la relation analytique suivante :

$$I_\beta = |E_{\text{sortant}}|^2 = I_0(\beta + 1)^2(1 - \beta^2) + E_0^2\beta^2(\beta + 1)^2 \approx I_0(\beta + 1)^2 + E_0^2\beta^2(\beta + 1)^2$$

$$\approx (\beta + 1)^2[I_0 + E_0^2\beta^2] \quad (2.3.21)$$

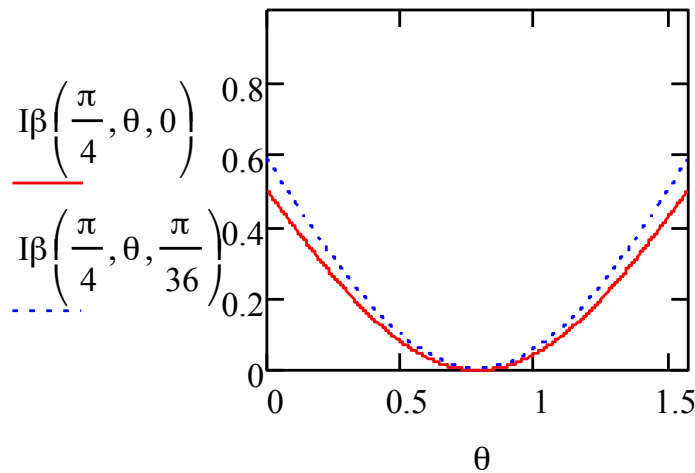


Figure 2.2.14 : Modélisation de l'intensité transmise en fonction de sa position angulaire par rapport à l'axe OY pour le cas idéal (courbe rouge) et le cas d'une erreur de positionnement du polariseur de  $\beta = \frac{\pi}{36}$  (courbe bleue en pointillé)

L'intensité est minimale pour un angle  $\theta = \frac{\phi_1}{2} + k\pi$  suivant l'axe OY. Par conséquent, **une erreur de positionnement du polariseur ne change pas l'angle d'extinction de l'intensité transmise** mais seulement l'amplitude de l'intensité. La figure 2.2.14 compare les intensités transmises dans le cas idéal et le cas d'une erreur sur la position du polariseur d'un angle  $\beta = \pi/36$ rad soit  $5^\circ$ .

- Erreur liée à l'échantillon

On considère que l'échantillon est positionné avec un angle de  $\alpha = -\frac{\pi}{4} + \gamma$ , où  $\gamma$  est une erreur d'angle, par rapport à l'axe OX. En appliquant le développement limité d'ordre 2 sur  $\gamma$ , on obtient l'intensité transmise telle que :

$$I_\gamma = I_0 + \frac{E_0^2}{2} \gamma^2 [3 \cos(2\theta - 2\delta_1) + \cos(2\theta + 2\delta_1) - 4 \cos(2\theta)] \quad (2.3.22)$$

Dans le cas d'une erreur de positionnement d'un échantillon, la figure 2.2.15 met clairement en évidence que cette une erreur se reporte sur la mesure de  $\theta$ . Ainsi pour une erreur :

- $\gamma = \pi/36$ rad soit  $5^\circ$ , l'angle  $\theta_0$  passe à  $\theta_\gamma = 44,1^\circ$  soit une erreur de 4,1nm sur la retardance.
- $\gamma = \pi/120$ rad soit  $1^\circ$ , l'angle  $\theta_0$  passe à  $\theta_\gamma = 44,9^\circ$  soit une erreur de 3,1nm sur la retardance.

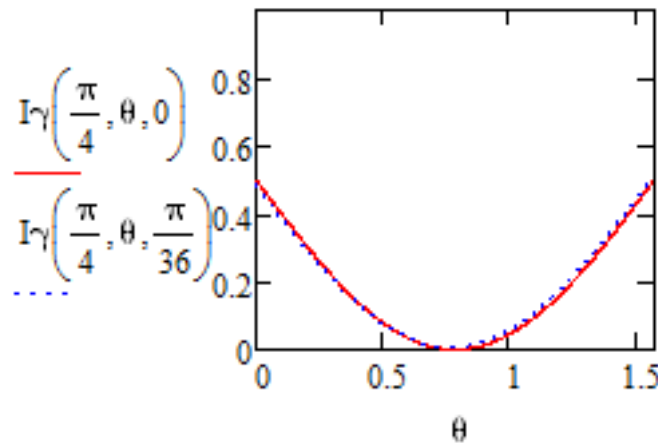


Figure 2.2.15 : Intensité normalisée transmise en fonction de l'angle de l'analyseur  $\theta$  pour le cas idéal (courbe rouge) et un échantillon ayant une erreur de positionnement de  $\gamma = \pi/36$ rad soit  $5^\circ$  (courbe bleue en pointillé)

#### 2.3.4. Conclusion

Après avoir développer la mesure de la biréfringence par la méthode de Sénarmont, on a vu comment mesurer  $\Delta n$  à travers l'angle de l'analyseur pour lequel on observe un minimum d'intensité transmise. Mais, lorsque l'échantillon possède plusieurs propriétés optiques anisotropes (linéaires ou circulaires), on observe des modifications sur l'intensité transmise mais également une variation de l'angle mesuré donc de la biréfringence, en particulier lorsque l'échantillon possède du dichroïsme circulaire. Lors de nos simulations de la mesure de la biréfringence linéaire, on a volontairement choisi des propriétés circulaires importantes ( $\epsilon_1 = \pi/16$  et  $\sigma_1 = \pi/32$ ) pour observer l'impacte de celles-ci sur la mesure mais, on montrera plus tard dans nos expériences que ces propriétés circulaires sont beaucoup plus faibles. En effet, la valeur des paramètres  $\epsilon_1$  et  $\sigma_1$  relatif respectivement à la biréfringence et au dichroïsme circulaire sera d'un ordre de grandeur dix fois plus faible. Les erreurs sur la retardance sont alors inférieures à 4nm ce qui est relativement faible.

## 2.4. Mesure de la biréfringence circulaire

### 2.4.1. Principe de mesure

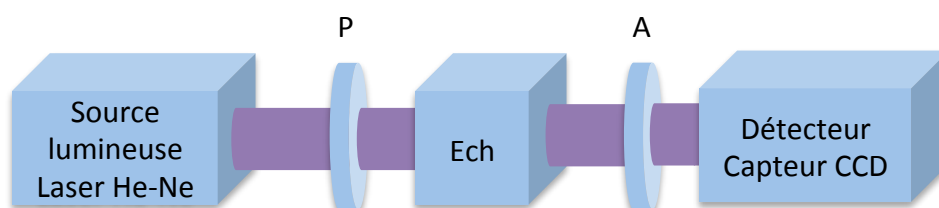


Figure 2.4.1 : Schéma d'un polarimètre composé d'une source lumineuse, d'un polariseur (P), de l'échantillon à analyser (Ech), d'un analyseur (A) et d'un détecteur

Un échantillon possédant des propriétés de biréfringence circulaire cause la rotation du plan de polarisation de la lumière quand elle traverse l'échantillon. Un polarimètre permet par exemple de mesurer l'amplitude de cette rotation. Il comporte dans son bras d'entrée une source lumineuse (laser He-Ne) suivie d'un polariseur P. La lumière passe ensuite par un analyseur A avant d'atteindre le détecteur (capteur CCD). Avant de procéder à une mesure de rotation (sans échantillon), le polariseur et l'analyseur sont initialement croisés ; aucune intensité lumineuse n'est ainsi détectée par le capteur CCD. Après avoir placé l'échantillon, le détecteur mesure une certaine intensité lumineuse. En tournant l'analyseur de manière à bloquer la lumière comme initialement, la mesure de l'angle définit le pouvoir rotatoire de l'échantillon.

### 2.4.2. Détermination de la biréfringence circulaire

Fresnel démontre que le champ électrique d'une onde polarisée linéairement peut se décomposer en deux champs tournant en sens inverses l'un de l'autre, vers la droite ou vers la gauche, et dont les amplitudes sont égales à la moitié de celle du champ initial tel que :

$$\vec{E} = \vec{E}_d + \vec{E}_g \quad (2.4.1)$$

Fresnel calcule séparément la propagation des deux ondes circulaires avec des indices différents,  $n_G$  et  $n_D$  liés respectivement aux ondes circulaire gauche et droite. A la sortie du milieu d'épaisseur  $l$ , les deux composantes sont transmises sans déformation mais leurs durées de propagation sont différentes. Le retard relatif l'une de l'autre est déterminé par la relation :

$$\Delta t = \frac{(n_d - n_g)l}{c} \quad (2.4.2)$$

En faisant l'addition des deux champs des ondes circulaires, transmises à la sortie du milieu, on obtient une onde de polarisation linéaire, mais dont l'orientation a tourné autour de la direction de propagation d'un angle  $\theta$  égal à la moitié du déphasage  $\phi$  :

$$\theta = \frac{\phi}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (n_d - n_g)l \quad (2.4.3)$$

On en déduit la biréfringence circulaire :

$$\Delta n_c = n_d - n_g \quad (2.4.4)$$

Dans ce mémoire, on ne mesura pas directement ce paramètre car la mesure de ce paramètre est entachée de nombreuses erreurs liées à la présence des autres propriétés anisotropes dont l'amplitude est parfois très importante au regard de celle des effets circulaires. On observera néanmoins l'influence de ce paramètre sur la mesure du dichroïsme linéaire et circulaire.

## 2.5. Mesure du dichroïsme linéaire

### 2.5.1. Principe et mesure en configuration ellipsométrique

L'appareil de mesure utilisé dans cette étude est un ellipsomètre spectroscopique à modulation par polariseur tournant. Il se compose d'une lampe Xénon de 75W, couvrant la gamme spectrale de 185nm à 2500nm présentant un maximum d'intensité centré vers 450nm et fournissant une lumière non polarisée. Deux atténuateurs peuvent être utilisés en cas de saturation du détecteur, correspondant à des atténuations de 7% et 17%.

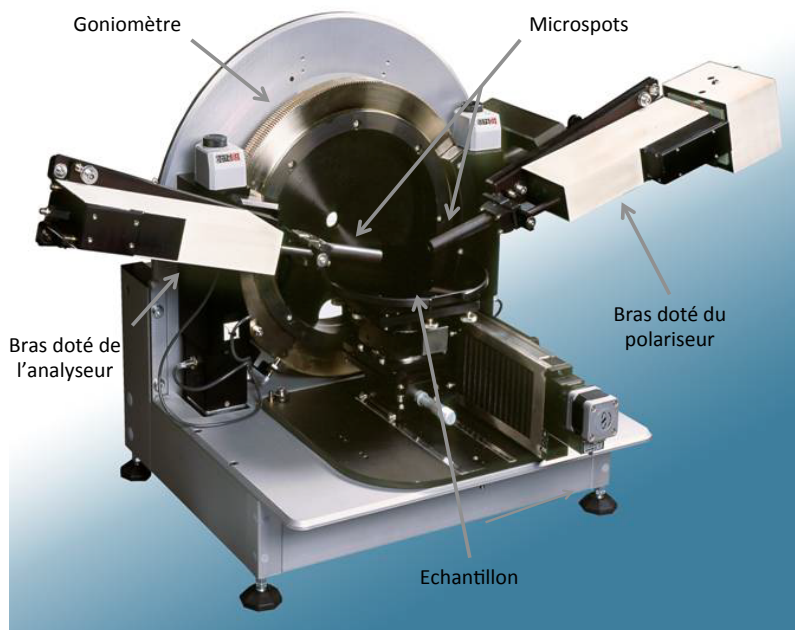


Figure 2.5.1 : Ellipsomètre spectroscopique Sopra GES-5E disponible à la Centrale de Technologie Universitaire IEF-Minerve dans le campus universitaire Paris Sud

Le diamètre du faisceau est ajustable de 1 à 5mm au moyen de diaphragmes, ou peut être fixé à 400 $\mu$ m par l'utilisation de « microspots ». La divergence du faisceau est de 1mrad. Le goniomètre possède deux bras, l'un doté d'un polariseur, l'autre d'un analyseur. Ils peuvent se positionner à un angle de 7° (15° avec les microspots) jusqu'à 90° avec une résolution de 0,00025° et une répétabilité de 0,01°. Le polariseur et

l'analyseur sont constitués d'un prisme de Rochon composé d'un cristal biréfringent uniaxe positif en fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ). Le signal transmis à travers l'analyseur est amené au moyen d'une fibre optique à un spectromètre composé d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur couvrant le domaine spectral allant de 210nm à 900nm. La figure 2.5.1 montre une photographie de cet appareil. Il est en général utilisé pour mesurer les épaisseurs et les indices de réfraction de couches minces transparentes ou absorbantes optiquement mais il permet aussi d'étudier les propriétés de couches diélectriques comme la silice. Le principe repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface, exprimé à travers ses composantes parallèles (s) et perpendiculaire (p) au plan d'incidence. La figure 2.5.2 schématise le montage de l'appareil. La polarisation devient rectiligne après que le faisceau ait traversé le polariseur tournant et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin, elle est « projetée » dans un état linéaire après l'analyseur. De manière à comprendre comment les mesures ellipsométriques permettent de déterminer les indices réfraction et l'absorption d'un matériau, on va développer une modélisation des mesures. Considérons une onde plane arrivant sur un échantillon avec un angle  $\theta_i$ . Une partie de l'onde est réfléchie à la surface, une autre partie est transmise au travers du matériau à étudier. Le champ électrique de l'onde incidente  $\vec{E}_i$  possède deux composantes : l'une parallèle au plan d'incidence  $\vec{E}_{i,p}$ , l'autre perpendiculaire au plan  $\vec{E}_{i,s}$ . La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut-être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

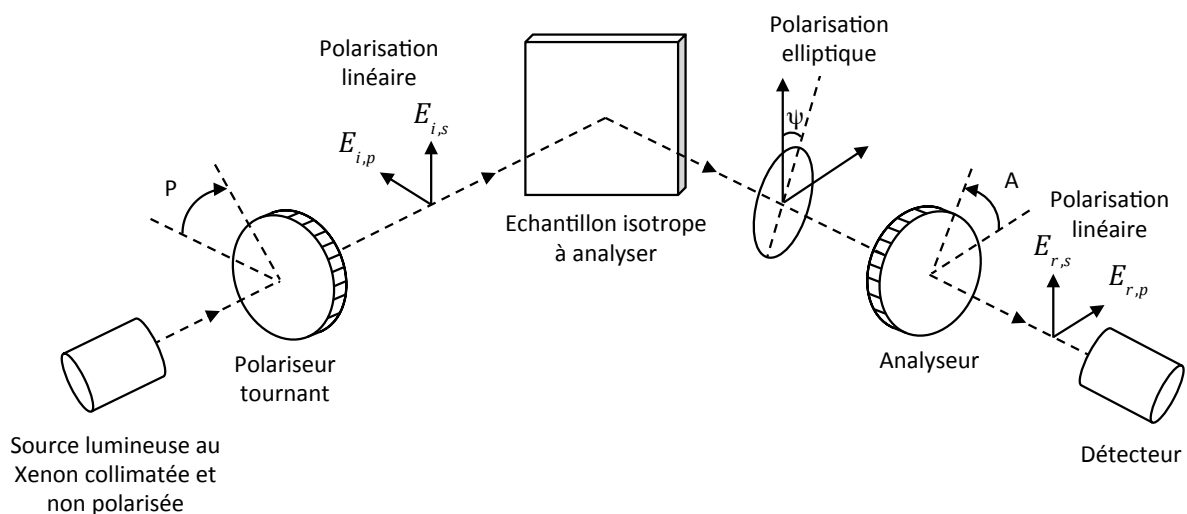


Figure 2.5.2 : Schéma du principe de mesure par l'ellipsomètre où  $P$  et  $A$  sont les angles respectifs du polariseur et de l'analyseur et  $\psi$  est l'ellipticité

- Le coefficient de réflexion  $r_p$  de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} = |r_p| \exp(i\delta_{r,p}) \quad (2.5.1)$$

avec  $|r_p| = \frac{|E_{r,p}|}{|E_{i,p}|}$  où  $E_{r,p}$  est le champ électrique réfléchi issue d'une polarisation  $p$ .

- Le coefficient de réflexion  $r_s$  de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = |r_s| \exp(i\delta_{r,s}) \quad (2.5.2)$$

avec  $|r_s| = \frac{|E_{r,s}|}{|E_{i,s}|}$  où  $E_{r,s}$  est le champ électrique réfléchi issue d'une polarisation  $s$ . Les deux coefficients  $r_{p,s}$  sont complexes. Leurs modules  $|r_{p,s}|$  présentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases  $\delta_{r,p}$  et  $\delta_{r,s}$ , le retard introduit par la réflexion sur la surface du milieu. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi_r \exp i\Delta_r = \rho_r \quad (2.5.3)$$

où on fait apparaître les paramètres spectroscopiques  $\psi_r$  et  $\Delta_r$  mesurés par l'ellipsomètre  $\tan \psi_r = \frac{|r_p|}{|r_s|}$  est le rapport des modules et  $\Delta_r = \delta_{r,p} - \delta_{r,s}$  est la différence de phase introduite par la réflexion sur la surface entre les deux polarisations. Après avoir défini les variables mesurées par l'appareil, on va déterminer comment elles sont déduites des mesures de l'état de polarisation. L'état de polarisation du faisceau peut être décrit après chaque élément par le système matriciel de Jones. L'intensité détectée en sortie de l'analyseur peut s'écrire sous la forme suivante<sup>††</sup> :

$$I_r = |\vec{E}_r|^2 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2(\tan^2 \psi_r + \tan^2 P)} \cos^2 P (1 + \alpha_r \cos 2A + \beta_r \sin 2A) \quad (2.5.4)$$

où  $\alpha_r$  et  $\beta_r$  sont les coefficients de Fourier tels que :

$$\alpha_r = \frac{\tan^2 \psi_r - \tan^2 P}{\tan^2 \psi_r + \tan^2 P} \quad (2.5.5)$$

$$\beta_r = 2 \cos \Delta_r \frac{\tan \psi_r \tan P}{\tan^2 \psi_r + \tan^2 P} \quad (2.5.6)$$

Les paramètres ellipsométriques sont alors exprimés sous la forme suivante :

$$\tan \psi_r = \sqrt{\frac{1+\alpha_r}{1-\alpha_r}} \tan P \quad (2.5.7)$$

$$\cos \Delta_r = \text{sgn}(P) \frac{\beta_r}{\sqrt{1-\alpha_r^2}} \quad (2.5.8)$$

Une mesure effectuée à un angle d'incidence donné du faisceau sur l'échantillon et à une longueur d'onde donnée permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon, l'indice  $n$  et l'extinction  $\kappa$ . Nous n'avons pas utilisé cette configuration qui mesure les propriétés optiques de surface mais celle en transmission développée dans la partie suivante.

## 2.5.2. Principe et mesure en configuration photométrique

<sup>††</sup> Tompkins, H. and E.A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. 2005: Access Online via Elsevier

Comme on l'a vu dans la partie précédente, la mesure des propriétés en configuration ellipsométrique permet une mesure en faible profondeur, de l'ordre de centaines de nanomètres obtenue lors des procédés en lithographie. Or, on souhaite mesurer les propriétés à des profondeurs de plusieurs centaines de micromètres et sur toute la trace d'irradiation dans nos échantillons typiquement d'un millimètre d'épaisseur. L'étude en ellipsométrie n'est donc pas adaptée. Néanmoins, il est possible d'utiliser l'ellipsomètre en mode photométrie (figure 2.5.3), c'est-à-dire qu'on va déterminer les propriétés optiques en mesurant l'intensité, non plus en réflexion mais, en transmission de l'échantillon, suivant les deux axes de polarisation s et p définis par le polariseur. Ensuite, on détectera l'intensité lumineuse transmise suivant les deux axes de polarisation s et p définis par l'analyseur. Par la suite, on considère un échantillon isotrope dans lequel le faisceau sonde est à incidence normale au plan de notre échantillon.

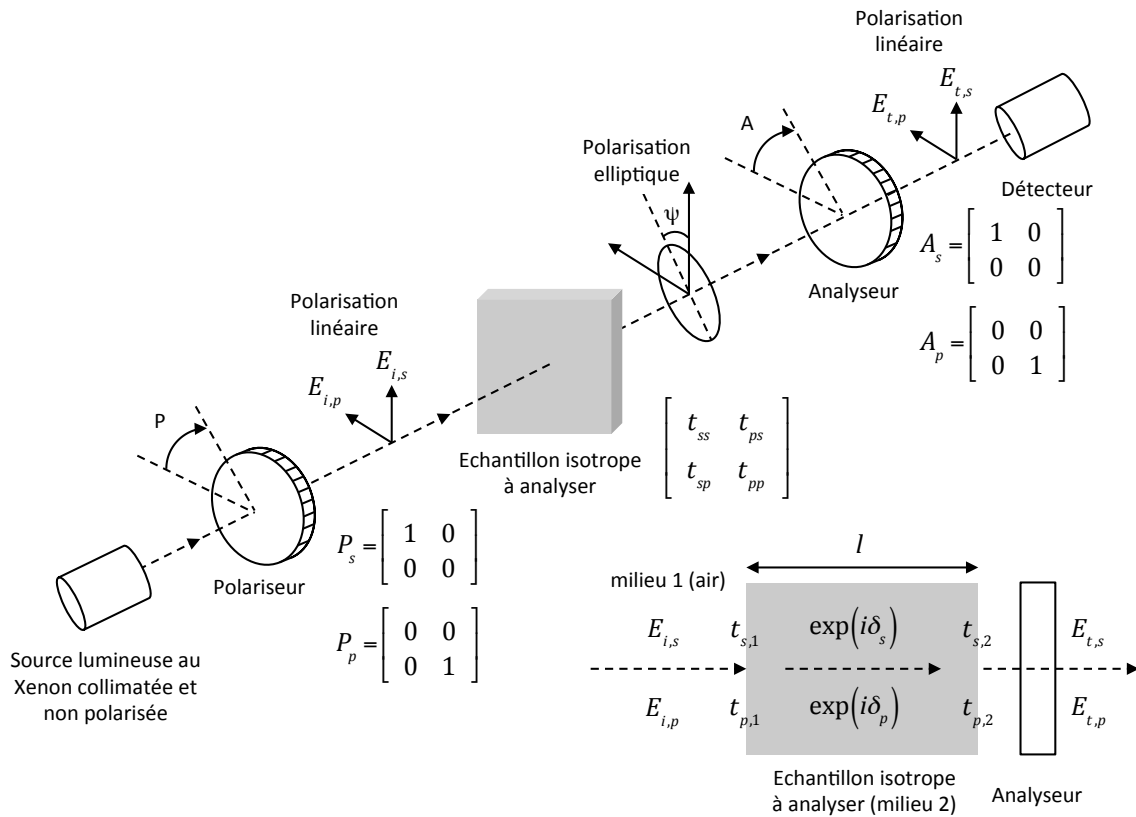


Figure 2.5.3 : Principe de mesure des propriétés optiques d'un échantillon avec un ellipsomètre spectroscopique en configuration photométrique

Prenons une onde lumineuse polarisée suivant s ou p et définie respectivement par les relations suivantes :

$$E_{i,s} = \begin{bmatrix} E_{i,s} \\ 0 \end{bmatrix} \text{ et } E_{i,p} = \begin{bmatrix} 0 \\ E_{i,p} \end{bmatrix} \text{ avec } E_{i,s} = E_{i,p} = E_0 \quad (2.5.9)$$

Lorsqu'il n'y a pas d'échantillon dans l'ellipsomètre, on obtient les champs électriques transmis  $E_{0,t,s} = E_{0,t,p} = E_0$ . L'intensité en transmission en présence d'un échantillon est décrite dans la suite en fonction de la polarisation incidente.

- La polarisation s :

L'intensité transmise au détecteur est définie par le module au carré du produit des matrices de Jones des éléments optiques du montage :

$$I_{t,s} = |E_{t,s}|^2 = \left| \begin{array}{cccc} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\text{Analyseur}} & \underbrace{\begin{bmatrix} t_{ss} & t_{ps} \\ t_{sp} & t_{pp} \end{bmatrix}}_{\text{Matrice de}} & \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\text{Polariseur}} & \underbrace{\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix}}_{\text{Lumière non}} \\ \text{suivant s} & \text{transmission} & \text{suivant s} & \text{polarisée} \end{array} \right|^2 = |E_0 t_{ss}|^2$$

$$I_{t,s} = I_0 |t_{ss}|^2 \quad (2.5.10)$$

où  $t_{ss}$  est le coefficient de transmission définie par la relation :

$$t_{ss} = \frac{E_{t,s}}{E_{i,s}} = t_{s,1} \exp(i\varphi_s) \quad t_{s,2} = t_s \exp(i\varphi_s) \quad (2.5.11)$$

avec  $t_{s,1} = \frac{2\tilde{n}_0}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} = \frac{2}{1 + \tilde{n}}$  et  $t_{s,2} = t_{p,2} = t_2 = \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n} + 1}$  ce qui revient à écrire  $t_s = \frac{4\tilde{n}^2}{(\tilde{n} + 1)^2}$  ;  $\tilde{n}_0$  est l'indice de l'air ;  $\tilde{n}_1 = \tilde{n}$  est l'indice du matériau isotrope de l'échantillon et  $\varphi_s$  est la phase de l'onde telle que  $\varphi_s = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_s l = \frac{2\pi}{\lambda} (n_s + i\kappa_s)l$ .

- La polarisation p :

De même que précédemment, l'intensité transmise au détecteur est définie par :

$$I_{t,p} = |\vec{E}_{t,p}|^2 = \left| \begin{array}{cccc} \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Analyseur}} & \underbrace{\begin{bmatrix} t_{ss} & t_{ps} \\ t_{sp} & t_{pp} \end{bmatrix}}_{\text{Matrice de}} & \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Polariseur}} & \underbrace{\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix}}_{\text{Lumière non}} \\ \text{suivant p} & \text{transmission} & \text{suivant p} & \text{polarisée} \end{array} \right|^2 = |E_0 t_{pp}|^2$$

$$I_{t,p} = I_0 |t_{pp}|^2 \quad (2.5.12)$$

où  $t_{pp}$  est le coefficient de transmission définie par la relation :

$$t_{pp} = \frac{E_{t,p}}{E_{i,p}} = t_{p,1} \exp(i\varphi_p) \quad t_{p,2} = t_p \exp(i\varphi_p) \quad (2.5.13)$$

avec  $t_{p,1} = t_{s,1} = \frac{2}{1 + \tilde{n}}$  et  $t_{p,2} = t_{s,2} = t_{p,2}$  à incidence normale ce qui revient à écrire  $t_p = t_s = \frac{4\tilde{n}^2}{(\tilde{n} + 1)^2}$  et  $\varphi_p$  est la phase de l'onde telle que  $\varphi_p = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_p l$ . On fait apparaître le dichroïsme linéaire  $\Delta\alpha_l$  en effectuant l'opération :

$$\frac{I_{t,p}}{I_{t,s}} = \frac{I_0 |t_{pp}|^2}{I_0 |t_{ss}|^2} = \exp\left[-\frac{4\pi}{\lambda} (\kappa_p - \kappa_s)l\right] = \exp(-\Delta\alpha_l) \quad (2.5.14)$$

On en déduit le dichroïsme circulaire :

$$\Delta\alpha'_l = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I_{t,p}}{I_{t,s}}\right) \quad (2.5.15)$$



Le rapport des intensités suivant leur polarisation permet donc de déterminer le dichroïsme linéaire  $\Delta\alpha'_l$ . Par la suite, on ne dissociera plus la longueur effective  $l$  du dichroïsme circulaire et le dichroïsme circulaire tel que  $\Delta\alpha'_l = -\ln\left(\frac{I_{t,p}}{I_{t,s}}\right)$ .

### 2.4.3. Etude des erreurs de mesure

D'après les calculs vu dans la partie précédente, on constate que seule l'erreur de mesure de l'ellipsomètre intervient pour un échantillon ayant du dichroïsme linéaire seul. Mais, on sait que nos échantillons possèdent d'autres propriétés anisotropes comme de la biréfringence linéaire. Il est donc intéressant d'observer les modifications des mesures dans le cas où l'échantillon posséderait d'autres propriétés que le dichroïsme linéaire représenté par un déphaseur. On fait l'hypothèse que notre échantillon possède un rotateur en amont du déphaseur. Le dichroïsme linéaire mesuré à partir des intensités transmises relatives aux polarisations s et p est défini par la relation :

$$DL(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = -\ln \left[ \frac{I_{t,p}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)}{I_{t,s}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)} \right] \quad (2.5.16)$$

$$\text{où } I_{t,s}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = \left| \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right] \text{Analyseur} \\ \text{suivant s} \end{array} M_{\text{ech}}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right] \text{Polariseur} \\ \text{suivant s} \end{array} \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} E_0 \\ E_0 \end{array} \right] \text{Lumière non} \\ \text{polarisée} \end{array} \right|^2 \quad \text{et}$$

$$I_{t,p}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = \left| \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right] \text{Analyseur} \\ \text{suivant s} \end{array} M_{\text{ech}}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right] \text{Polariseur} \\ \text{suivant s} \end{array} \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} E_0 \\ E_0 \end{array} \right] \text{Lumière non} \\ \text{polarisée} \end{array} \right|^2 .$$

avec

$$M_{\text{ech}}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) & \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} - e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_l(\delta_l, \varepsilon_l)}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \dots$$

$$\dots \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_l, \sigma_l)}{2}\right) \end{bmatrix}$$

où  $\phi_l = 2(\delta + i\varepsilon)l = 2(\delta_l + i\varepsilon_l)$  et  $\phi_c = 2(\rho + i\sigma)l = 2(\rho_l + i\sigma_l)$  et dans le cas d'un rotateur en amont du déphaseur. Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la partie absorbante du déphaseur et du rotateur car elle se simplifie lors du rapport des intensités. La fonction  $DL(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0)$  est la référence de la mesure car elle correspond à

la mesure pour un matériau purement dichroïque linéaire et sera notée  $DL0(\varepsilon_l)$ . On remarque que, si le matériau n'a pas de biréfringence linéaire, il n'y a pas d'axe lent/rapide donc l'angle  $\alpha$  n'existe pas et il est donc fixé à 0. Les figures suivantes comparent le dichroïsme linéaire dans le cas idéal  $DL0$  et le dichroïsme linéaire  $DL$  pour un matériau avec des propriétés mélangés et montre l'erreur relative  $dDL$  en pourcent sur le dichroïsme linéaire définie par la relation :

$$dDL = 100 \left| \frac{DL(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) - DL0(\varepsilon_l)}{DL0(\varepsilon_l)} \right| \quad (2.5.17)$$

L'ensemble de la modélisation et des résultats est reporté en annexe 7.

- **Cas d'un échantillon ayant du dichroïsme linéaire seul**

On a :

$$DL(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0) = -\ln \left[ \frac{I_{t,p}(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0)}{I_{t,s}(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0)} \right] = -\ln[e^{-4\varepsilon_l}] = 4\varepsilon_l = \Delta\alpha'_l = DL0(\varepsilon_l) \quad (2.5.18)$$

avec

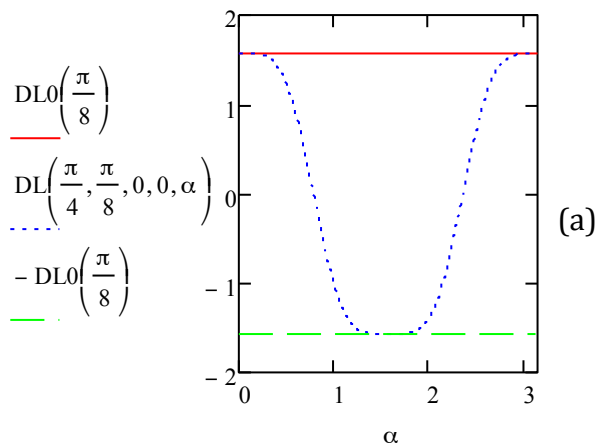
$$I_{t,s}(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0) = e^{-2\varepsilon_{l,p}} \left| \begin{array}{c} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\text{Analyseur suivant s}} \underbrace{\begin{bmatrix} e^{-\varepsilon_l} & 0 \\ 0 & e^{\varepsilon_l} \end{bmatrix}}_{\text{Polariseur suivant s}} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\text{Lumière non polarisée}} \underbrace{\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix}}_{\text{polarisée}} \end{array} \right|^2 \quad \text{et}$$

$$I_{t,p}(0, \varepsilon_l, 0, 0, 0) = e^{-2\varepsilon_{l,p}} \left| \begin{array}{c} \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Analyseur suivant p}} \underbrace{\begin{bmatrix} e^{-\varepsilon_l} & 0 \\ 0 & e^{\varepsilon_l} \end{bmatrix}}_{\text{Polariseur suivant p}} \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{Lumière non polarisée}} \underbrace{\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix}}_{\text{polarisée}} \end{array} \right|^2 .$$

- **Cas d'un échantillon ayant du dichroïsme linéaire et des propriétés optiques quelconque sauf de la biréfringence linéaire**

Le dichroïsme linéaire est défini par la relation :

$$DL(0, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0) = -\ln \left[ \frac{I_{t,p,0}(0, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0)}{I_{t,s,0}(0, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0)} \right] \quad (2.5.19)$$



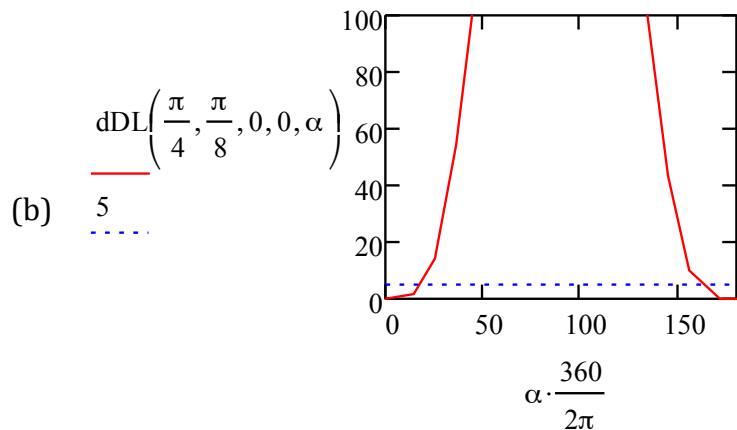


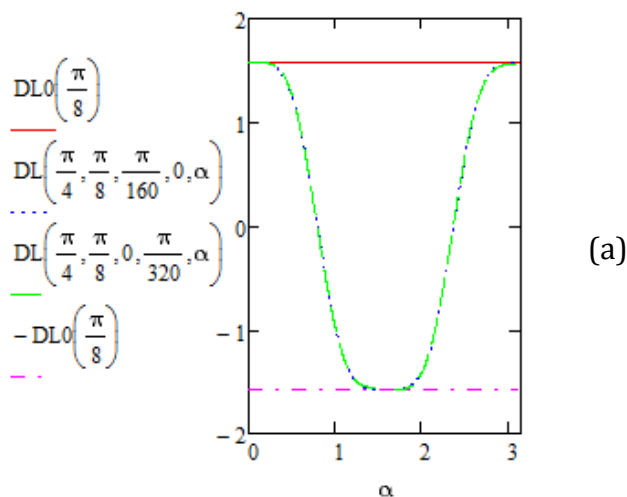
Figure 2.5.4 : (a) Modélisation de l'intensité transmise pour un échantillon ayant du dichroïsme linéaire seul DL0 et un échantillon ayant du dichroïsme linéaire et de la biréfringence linéaire en fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale (suivant X) et (b) l'erreur relative sur la mesure par rapport à l'échantillon purement dichroïque linéaire en fonction de l'axe  $\alpha$  (en degré) avec un repère à 5% d'erreur relative

Après calcul, on obtient  $DL(0, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, 0) = 4\varepsilon_1 = DL0(\varepsilon_1)$  ce qui revient à écrire que si le matériau ne possède pas de propriété de biréfringence linéaire, le dichroïsme linéaire mesuré est égal à celui d'un matériau purement dichroïque linéaire. L'erreur est donc nulle.

- **Cas d'un échantillon ayant du dichroïsme linéaire et de la biréfringence linéaire**

La figure 2.5.4 compare la mesure du dichroïsme linéaire pour un échantillon ayant du dichroïsme linéaire pur (noté DL0) et un échantillon ayant du dichroïsme linéaire et de la biréfringence linéaire. On constate qu'aux angles  $\alpha$  particuliers 0 et  $\pi$ , l'erreur est nulle et qu'à  $\pi/2$ , la valeur mesurée est l'opposé de la valeur du dichroïsme linéaire. On constate également que l'erreur est inférieure à 5% de  $\alpha = [0 ; 20^\circ]$  et de  $[160^\circ ; 180^\circ]$  pour un angle  $\alpha$  compris entre 0 et  $180^\circ$ .

- **Cas d'un échantillon ayant un mélange de trois propriétés optiques**



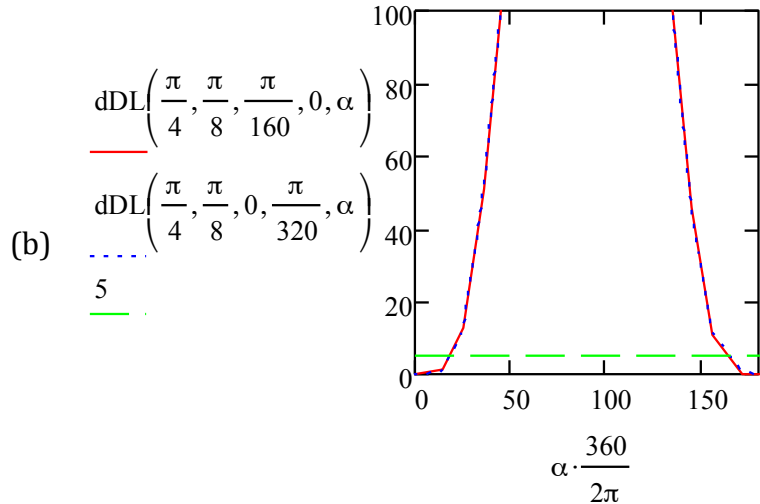
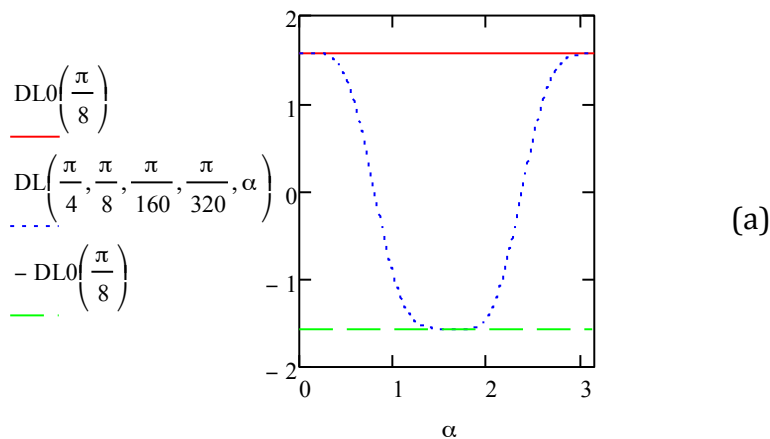


Figure 2.5.5 : (a) Modélisation de l'intensité transmise pour un échantillon ayant du dichroïsme linéaire ( $\varepsilon_l = \pi/8$ ) seul DL0, un échantillon ayant du dichroïsme linéaire ( $\varepsilon_l = \pi/8$ ) de la biréfringence linéaire ( $\delta_l = \pi/4$ ) et circulaire ( $\rho_l = \pi/16$ ) (courbe bleue) et un échantillon ayant du dichroïsme linéaire ( $\varepsilon_l = \pi/8$ ) et circulaire ( $\sigma_l = \pi/32$ ) et de la biréfringence linéaire ( $\delta_l = \pi/4$ ) (courbe bleue en fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale (suivant X) et (b) l'erreur relative sur la mesure par rapport à l'échantillon purement dichroïque linéaire en fonction de l'axe  $\alpha$  (en degré) avec un repère à 5% d'erreur relative

La figure 2.5.5 compare la mesure du dichroïsme linéaire dans le cas d'un échantillon idéal DL0, dans le cas d'un échantillon ayant du dichroïsme linéaire, de la biréfringence linéaire et circulaire DL (courbe bleue) et enfin dans le cas d'un échantillon ayant du dichroïsme linéaire, circulaire ainsi que de la biréfringence linéaire (courbe verte). On constate que pour des valeurs particulières de l'angle  $\alpha$  (0 et  $2\pi$ ), l'erreur est nulle et qu'à  $\frac{\pi}{2}$ , la valeur mesurée est l'opposé de la valeur du dichroïsme linéaire. On constate également que l'erreur est inférieure à 5% de  $\alpha = [0; 20^\circ]$  et  $[161^\circ; 180^\circ]$  dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire et dichroïsme linéaire,  $\alpha = [0; 21^\circ]$  et  $[162; 180^\circ]$  dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire, dichroïsme linéaire et circulaire.

- **Cas d'un échantillon ayant l'ensemble des propriétés optiques**



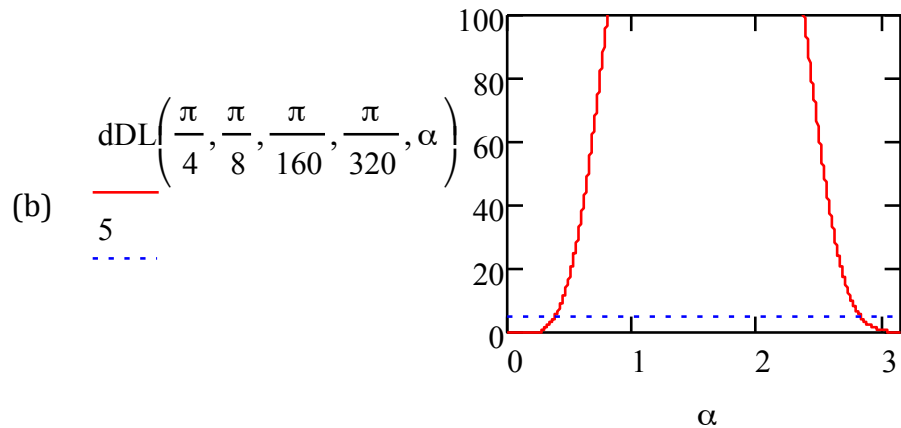


Figure 2.5.6 : (a) Modélisation de l'intensité transmise pour un échantillon ayant du dichroïsme linéaire ( $\varepsilon_l = \pi/4$ ) seul DL0, un échantillon ayant de la biréfringence et du dichroïsme, linéaire et circulaire, fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale (suivant X) et (b) l'erreur relative sur la mesure par rapport à l'échantillon purement dichroïque linéaire en fonction de l'axe  $\alpha$  (en degré) avec un repère à 5% d'erreur relative

La figure 2.5.6 compare la mesure du dichroïsme linéaire dans le cas d'un échantillon idéal DL0, dans le cas d'un échantillon ayant de la biréfringence et du dichroïsme, linéaire et circulaire. On constate à nouveau que pour des angles  $\alpha$  particuliers (0 et  $\pi$  et  $2\pi$ ) l'erreur est nulle et qu'à  $\frac{\pi}{2}$ , la valeur mesurée est l'opposé de la valeur du dichroïsme linéaire. On constate également que l'erreur est inférieure à 5% de  $\alpha = [0 ; 22^\circ]$  et  $[162 ; 180^\circ]$ .

#### 2.4.4. Conclusion

Après avoir étudié la méthode de mesure du dichroïsme linéaire, on a modélisé l'influence des autres paramètres optiques sur la détermination de l'amplitude du dichroïsme linéaire. Comme pour la mesure de la biréfringence linéaire, nos conclusions indiquent que les anisotropies optiques modifient la mesure du dichroïsme linéaire excepté dans le cas où l'axe lent de la biréfringence linéaire est positionné horizontalement ou verticalement par rapport au référentiel de la mesure. Nous procéderons ainsi afin de déterminer au mieux le dichroïsme linéaire au cours de nos mesures présentées au chapitre 4.

## 2.6. Mesure du dichroïsme circulaire

### 2.6.1. Principe de mesure

Le principe de mesure d'un spectre de dichroïsme circulaire est la mesure de la différence d'intensité d'une lumière alternativement polarisée circulaire droite et gauche après traversée de l'échantillon à analyser. Cette modulation de polarisation est obtenue à l'aide d'un modulateur photo-élastique (CDM) fonctionnant à la fréquence de 50kHz. Le spectre donné par l'appareil est la valeur de l'ellipticité en millidegrés de la polarisation du faisceau en sortie du milieu. L'appareil de mesure est appelé le spectropolarimètre ou dichrographe (figure 2.6.1).

## 2.6.2. Mesure du dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire mesuré par le dichrographe est souvent exprimé par le terme de l'ellipticité linéique  $[\psi]$ , déterminé suivant la relation<sup>##</sup> :

$$[\psi] = -\frac{4500}{\pi} \log_e(10) \Delta\alpha_c \approx -3298,21 \Delta\alpha_c = -\frac{3298,21}{\ln(10)} \Delta\alpha'_c \quad (2.6.1)$$

où  $\Delta\alpha'_c = \alpha'_{d'} - \alpha'_{g,d}$  et  $\alpha'_{g,d}$  est le coefficient d'absorption. Le signe “-” est issue de notre convention. D'après la loi de Beer-Lambert, le dichroïsme circulaire  $\Delta\alpha_c$  est défini par la relation :

$$\Delta\alpha_c l = -\log_{10} \left( \frac{I_d}{I_g} \right) \quad (2.6.2)$$

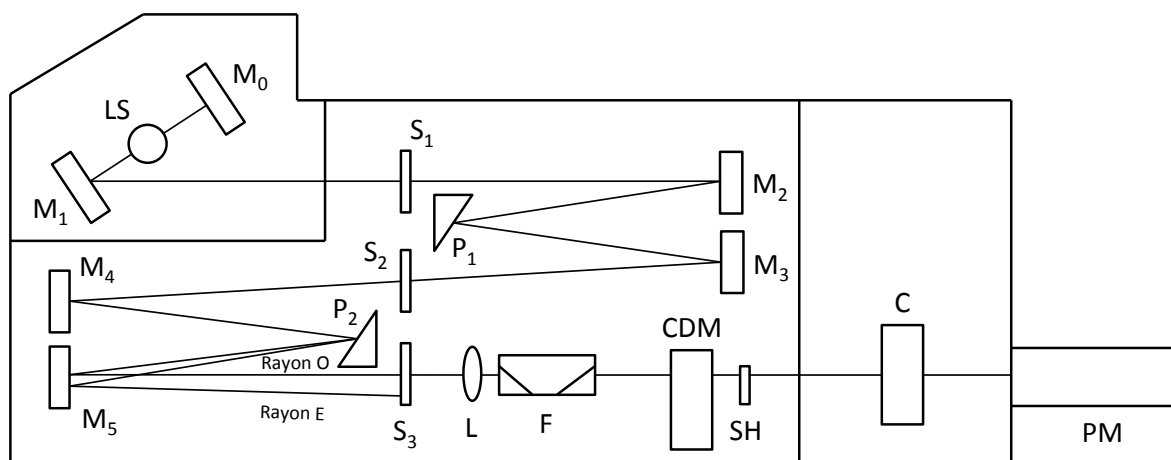


Figure 2.6.1 : Schéma du spectropolarimètre JASCO J-810 disponible au Laboratoire d'Enzymologie et Biochimie Structurales du CNRS de Gif-sur-Yvette  
 LS : lampe au xénon – mercure (163 à 900nm) ; Mo... M<sub>5</sub> : miroirs ; S<sub>1</sub>... S<sub>3</sub> : fentes ; P<sub>1</sub>... P<sub>3</sub> : prismes ; L : lentille ; F : filtre de polarisation ; CDM : modulateur photo-élastique ; SH : obturateur ; C : cellule d'analyse ; PM : photomultiplicateur

où  $I_{g,d}$  est l'intensité transmise au photomultiplicateur (PM) après avoir traversé l'échantillon. En reportant 2.6.2 dans 2.6.1, on obtient :

$$[\psi] = \frac{4500}{\pi} \log_e(10) \frac{1}{l} \log_{10} \left( \frac{I_d}{I_g} \right) \quad (2.6.3)$$

Théoriquement, l'ellipticité linéique peut être définie par le rapport des intensités transmises suivant leurs polarisations circulaires  $I_d/I_g$ . Cependant, la détermination de  $[\psi]$  avec une haute précision est très difficile en utilisant l'équation 2.6.3 car la valeur  $I_d/I_g$  est proche de 1. Pour palier à cette difficulté, on substitue les quantités suivantes :

$$I_A = \frac{1}{2} (I_d + I_g) \quad (2.6.4)$$

<sup>##</sup> Voir le manuel « MODEL J-810 SPECTROPOLARIMETER » sur le site [http://www.science.fau.edu/chemistry/instrumentation/molecularspectroscopy/polarimetry/manuals\\_files/J-800%20Series%20Hardware%20Function%20Manual.pdf](http://www.science.fau.edu/chemistry/instrumentation/molecularspectroscopy/polarimetry/manuals_files/J-800%20Series%20Hardware%20Function%20Manual.pdf)

$$I_s = I_d - I_g \quad (2.6.5)$$

On intègre ces deux variables dans l'expression de 2.6.3 et en appliquant le développement limité d'ordre 1 sur le logarithme, à condition que le rapport  $\frac{I_d - I_g}{I_d + I_g}$  soit petit, on obtient la relation analytique suivante:

$$[\Psi] = \frac{4500}{\pi} \log_e(10) \frac{1}{l} \log_{10} \left( \frac{1 + \frac{I_s}{2I_A}}{1 - \frac{I_s}{2I_A}} \right) \approx \frac{4500}{\pi} \log_e(10) \frac{1}{l} \frac{1}{\ln(10)} \frac{I_s}{I_A} \approx \frac{4500}{\pi} \log_e(10) \frac{1}{l} \frac{2}{\ln(10)} \frac{I_d - I_g}{I_d + I_g} = 3298,21 \frac{1}{l} \frac{2}{\ln(10)} \frac{I_d - I_g}{I_d + I_g} \quad (2.6.6)$$

Le ratio  $S/I_A$  peut être déterminé avec une précision suffisamment élevée dans le cas de mesures expérimentales. En pratique, le dichrographe détermine les quantités  $E_A$  et  $E_B$  par la tension de sortie du tube multiplicateur (PM) correspondant aux intensités lumineuses  $S$  et  $I_A$ . La mesure des intensités transmises à travers l'échantillon permet donc de calculer l'ellipticité linéique (relation 2.6.6). Cette ellipticité est ensuite reliée au dichroïsme circulaire par une relation de proportionnalité comme indiquée ci-dessous par la relation 2.6.1. Le tableau 2.6 résume les spécifications du dichrographe JASCO- J-810.

Source lumineuse	Lampe Xénon de 150W refroidi par l'air
Détecteur	Tube photomultiplicateur
Modulateur	Modulateur piézo-élastique
Domaine de longueur d'onde de mesure	163nm à 900nm (détecteur standard) 163nm à 1100nm (détecteur optionnel)
Précision sur la longueur d'onde	± 0,2nm de 163 à 180nm ± 0,1nm de 180 à 250nm ± 0,3nm de 250 à 500nm ± 0,8nm de 500 à 800nm ± 2,0nm de 800 à 1100nm
Répétabilité sur la longueur d'onde	± 0,05nm de 163 à 250nm ± 0,1nm de 250 à 500nm ± 0,2nm de 500 à 1100nm
Largeur de la bande spectrale	0,01 à 15nm
Largeur de la fente	1 à 3000µm
Réponse	0,5msec à 32msec
Système de scan	Scan continu Scan par étape
Vitesse de scan	Jusqu'à 10000nm/min
Intervalle des données	0,025 à 10nm/min (scan continu) 0,1 à 100nm (scan par étapes) 0,5msec à 60min (changement de temps)
Echelle de mesure du dichroïsme circulaire	± 10, 200 et 2000mdeg
Résolution du dichroïsme circulaire	0,0005mdeg (à ± 10mdeg sur la pleine échelle) 0,01mdeg (à ± 200mdeg sur la pleine échelle)

	0,1mdeg (à ± 2000mdeg sur la pleine échelle)
Lumière parasite	< 0,0003% (à 200nm)
Bruit RMS	185nm : 0,050mdeg 200nm : 0,040mdeg 500nm : 0,035mdeg
Stabilité de la ligne de base	0,03mdeg/hr
Mesure UV	Mesure du faisceau simple Domaine en photométrie : 0 à 5Abs Précision en photométrie : ±0,01Abs

Tableau 2.6 : Caractéristiques techniques du spectropolarimètre JASCO J-810

### 2.6.3. Erreurs de mesure

D'après les calculs développés dans la partie précédente, on constate que seule l'erreur de mesure liée au dichrographe intervient pour un échantillon ayant du dichroïsme circulaire seul, tous les éléments de l'appareil étant contrôlés par ordinateur. Mais, on sait que nos échantillons possèdent d'autres propriétés comme de la biréfringence linéaire. Il est donc intéressant de modéliser l'influence de ces autres paramètres optiques sur les mesures de dichroïsme circulaire. On développe dans cette partie le cas où notre échantillon possède un rotateur en amont du déphaseur. On reportant 2.6.1 dans 2.6.6, on obtient :

$$\Delta\alpha'_c l = -2 \frac{I_d - I_g}{I_d + I_g} \quad (2.6.7)$$

Cette relation n'est valable que pour des faibles valeurs de dichroïsme linéaire. En effet, la relation 2.6.6 est établie par approximation. D'après la loi de Beer-Lambert, on a :

$$\frac{I_d - I_g}{I_d + I_g} = -\tanh\left(\frac{1}{2} \Delta\alpha'_c l\right) \quad (2.6.8)$$

Le dichroïsme linéaire déduit de la relation 2.6.8 est alors :

$$\Delta\alpha'_c l = -2 \operatorname{atanh}\left(\frac{I_d - I_g}{I_d + I_g}\right) \quad (2.6.9)$$

On définit ainsi le dichroïsme circulaire exact par  $DC_e$  par la relation 2.6.9 et le dichroïsme circulaire approximé  $DC_a$  par la relation 2.6.7. On obtient :

$$DC_e(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = -2 \operatorname{atanh}\left[\frac{I_d(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) - I_g(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)}{I_d(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) + I_g(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)}\right] \quad (2.6.10)$$

avec  $I_d(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = \left| M_{ech}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \right|^2$  et

$$I_g(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) = \left| M_{ech}(\delta_l, \varepsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \right|^2$$

où :



$$M_{\text{ech}}(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \sin^2(\alpha) & \left( e^{-i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} - e^{i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ \left( e^{-i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} - e^{i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_1(\delta_1, \varepsilon_1)}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \cdots$$

$$\cdots \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_1, \sigma_1)}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c(\rho_1, \sigma_1)}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c(\rho_1, \sigma_1)}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c(\rho_1, \sigma_1)}{2}\right) \end{bmatrix}$$

où  $\phi_1 = 2(\delta + i\varepsilon)l = 2(\delta_1 + i\varepsilon_1)l$  et  $\phi_c = 2(\rho + i\sigma)l = 2(\rho_1 + i\sigma_1)l$  et dans le cas d'un rotateur en amont du déphaseur. Lorsque le paramètre  $\sigma$  relatif au dichroïsme circulaire est petit, on peut approximer l'expression 2.6.7 telle que :

$$DC_a(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) = -2 \frac{I_d(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) - I_g(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha)}{I_d(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) + I_g(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha)} = -2 \tanh(2\sigma_1) \quad (2.6.11)$$

On définit également l'erreur relative dDC en pourcent sur le dichroïsme linéaire définie par la relation :

$$dDC(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) = 100 \left| \frac{DC(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \sigma_1, \alpha) - DC(0, 0, 0, \sigma_1, 0)}{DC(0, 0, 0, \sigma_1, 0)} \right| \quad (2.6.12)$$

La figure 2.6.2 compare la mesure du dichroïsme circulaire exacte (courbe rouge) et approximée (courbe bleue en pointillés) et montre l'erreur relative en pourcentage (courbe verte en tirets) pour un dichroïsme circulaire de 0 à  $\pi/4$ . On constate qu'à une valeur de  $\sigma = \pi/16$ , on aura une erreur sur le dichroïsme circulaire inférieure à 5%.

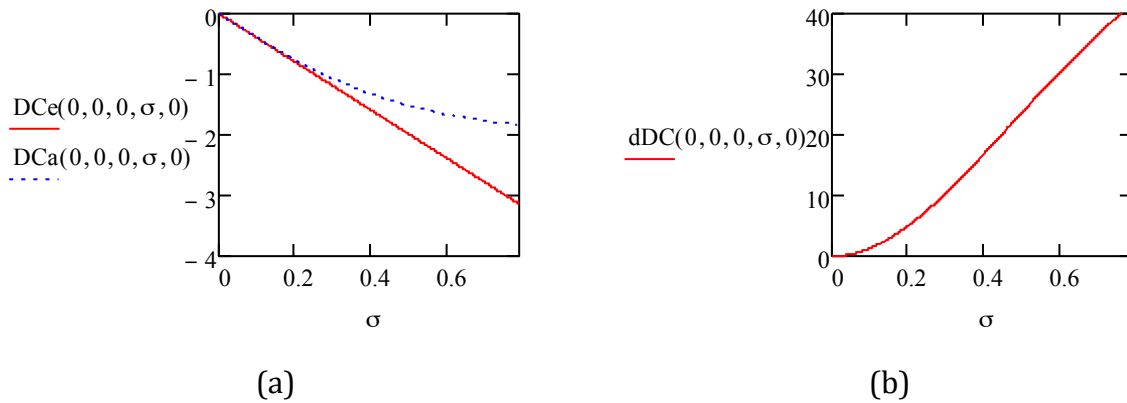


Figure 2.6.2 : Modélisation du dichroïsme circulaire suivant la relation exacte  $DC_e$  (courbe rouge) et approximée  $DC_a$  (courbe bleue en pointillés) en fonction de la valeur du dichroïsme circulaire (a) et l'erreur relative en pourcentage liée à l'approximation (b) dans le cas d'un échantillon ne possédant que du dichroïsme circulaire

Par la suite, on fixera les paramètres optiques tel que  $\delta_1 = \pi/4$ ,  $\varepsilon_1 = \pi/8$ ,  $\rho_1 = \pi/16$  et  $\sigma_1 = \pi/32$  correspondant à une erreur relative de 1,3% sur l'approximation de la mesure du dichroïsme circulaire. On peut donc utiliser la relation  $DC_a$ . Par la suite, on

remplace la notation  $DC_a$  par  $DC$ . On rappelle que si le matériau n'a pas de biréfringence linéaire, il n'a pas d'axe lent/rapide donc l'angle  $\alpha$  n'existe pas et il peut ainsi être fixé à 0 dans nos modélisations. Les figures suivantes comparent le dichroïsme circulaire pour un matériau ne possédant que du dichroïsme linéaire  $DC\left(0,0,0,\frac{\pi}{32},0\right)$  et le dichroïsme circulaire pour un matériau avec des propriétés mélangés  $DC\left(\delta_1, \varepsilon_1, \rho_1, \frac{\pi}{32}, \alpha\right)$ . L'ensemble de la modélisation et des résultats est reporté en annexe 8.

- **Cas d'un échantillon n'ayant pas de biréfringence linéaire**

Après calcul, la valeur mesurée du dichroïsme circulaire d'un échantillon ayant plusieurs propriétés optiques est identique à celle d'un échantillon ayant seulement du dichroïsme circulaire, quelle que soit la combinaison des paramètres optiques outre la biréfringence linéaire. L'erreur est donc nulle.

- **Cas d'un échantillon ayant du dichroïsme circulaire et de la biréfringence linéaire**

La figure 2.6.3 représente la modélisation de la mesure dichroïsme circulaire pour un échantillon idéal (dichroïque circulaire seul) et d'un échantillon ayant du dichroïsme circulaire ainsi que de la biréfringence linéaire. On constate que la biréfringence linéaire n'a pas d'influence sur la mesure. L'erreur est donc nulle également.

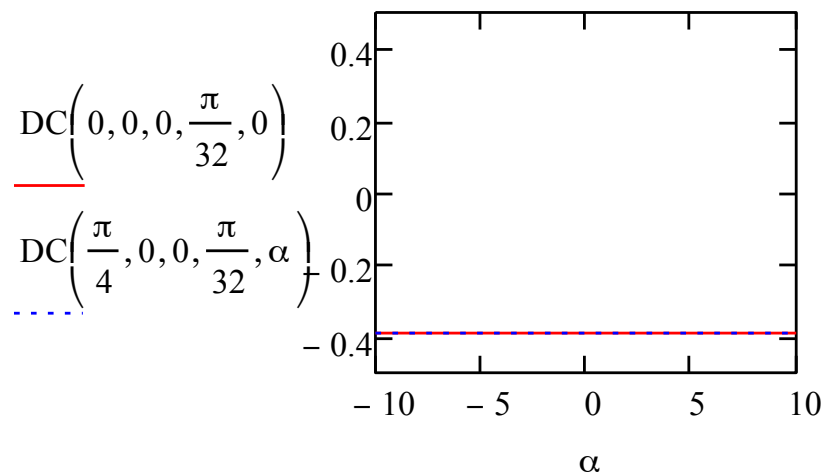


Figure 2.6.3 : Modélisation de la mesure du dichroïsme circulaire pour un échantillon ayant du dichroïsme circulaire seul (courbe rouge) et pour un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et du dichroïsme circulaire (courbe bleue en pointillée) en fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale

- **Cas d'un échantillon ayant un mélange de trois propriétés optiques dont de la biréfringence linéaire et du dichroïsme circulaire**

La figure 2.6.4 montre la modélisation des mesures de dichroïsme circulaire suivant l'échantillon ne possédant que du dichroïsme circulaire et de deux autres échantillons possédant trois propriétés optiques. On constate également que les paramètres n'ont aucune influence sur la mesure du dichroïsme circulaire.

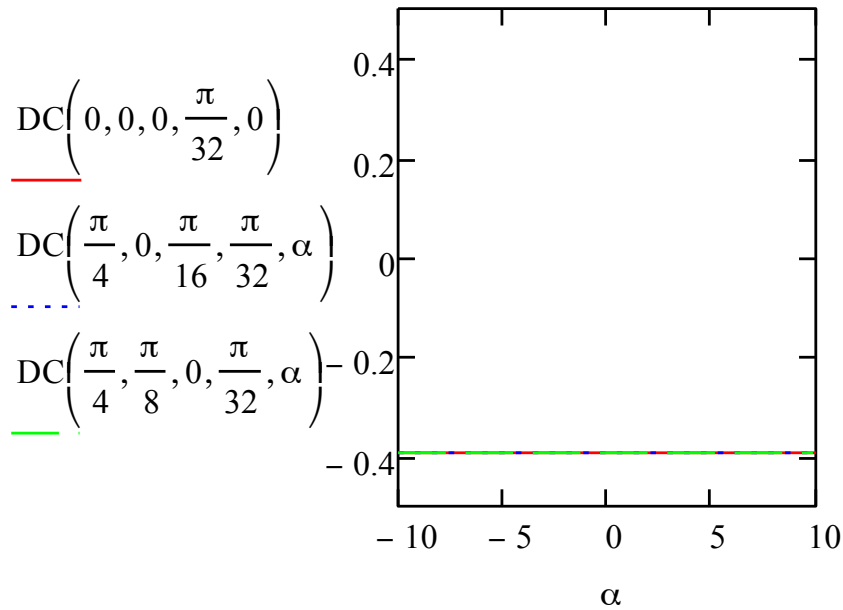


Figure 2.6.4 : Modélisation de la mesure du dichroïsme circulaire pour un échantillon ayant du dichroïsme circulaire (courbe rouge), un échantillon ayant de la biréfringence linéaire, de la biréfringence et du dichroïsme circulaire (courbe bleue en pointillé) et d'un échantillon ayant de la biréfringence et du dichroïsme linéaire et du dichroïsme circulaire (courbe verte en tiré) fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale

- **Cas d'un échantillon ayant un mélange des quatre propriétés optiques**

La figure 2.6.5 montre la modélisation de la mesure du dichroïsme circulaire pour un échantillon idéal et un échantillon ayant un mélange de l'ensemble des propriétés optiques étudiées dans ce chapitre, de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire et circulaire. On constate là aussi qu'il n'y a pas d'influence des autres paramètres sur la mesure du dichroïsme circulaire.

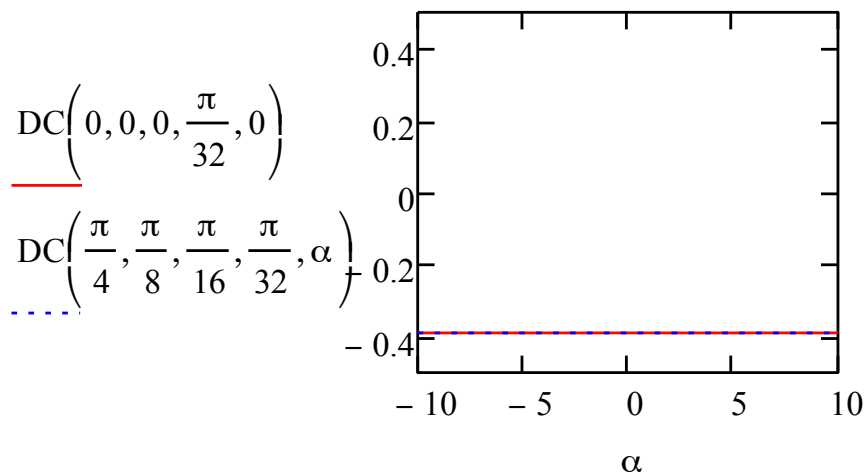


Figure 2.6.5 : Modélisation de la mesure du dichroïsme circulaire pour un échantillon ayant du dichroïsme circulaire (courbe rouge) et d'un échantillon ayant un mélange des quatre propriétés optiques (courbe bleue en pointillé) en fonction de l'angle  $\alpha$  (en radian) entre l'axe lent et l'axe horizontale du laboratoire

On constate donc que dans le cas choisi, d'un échantillon composé seulement d'un déphaseur et d'un rotateur situé en amont du déphaseur, les anisotropies autres que le dichroïsme circulaire n'ont pas d'influences sur la mesure du dichroïsme circulaire. On pourra ainsi positionner notre échantillon indépendamment de ces propriétés lors des mesures de dichroïsme circulaire.

## 2.7. Influence du taux de recouvrement de la surface irradiée sur la mesure du dichroïsme

Les zones irradiées de nos échantillons qui seront étudiées dans les chapitres suivants sont constituées de lignes parallèles orientées suivant l'axe X ou Y dans le référentiel lié laboratoire. Lors des simulations de la mesure du dichroïsme, on considère que ces zones sont homogènes c'est-à-dire qu'elles sont irradiées sur la totalité de la surface sondée lors de la mesure.

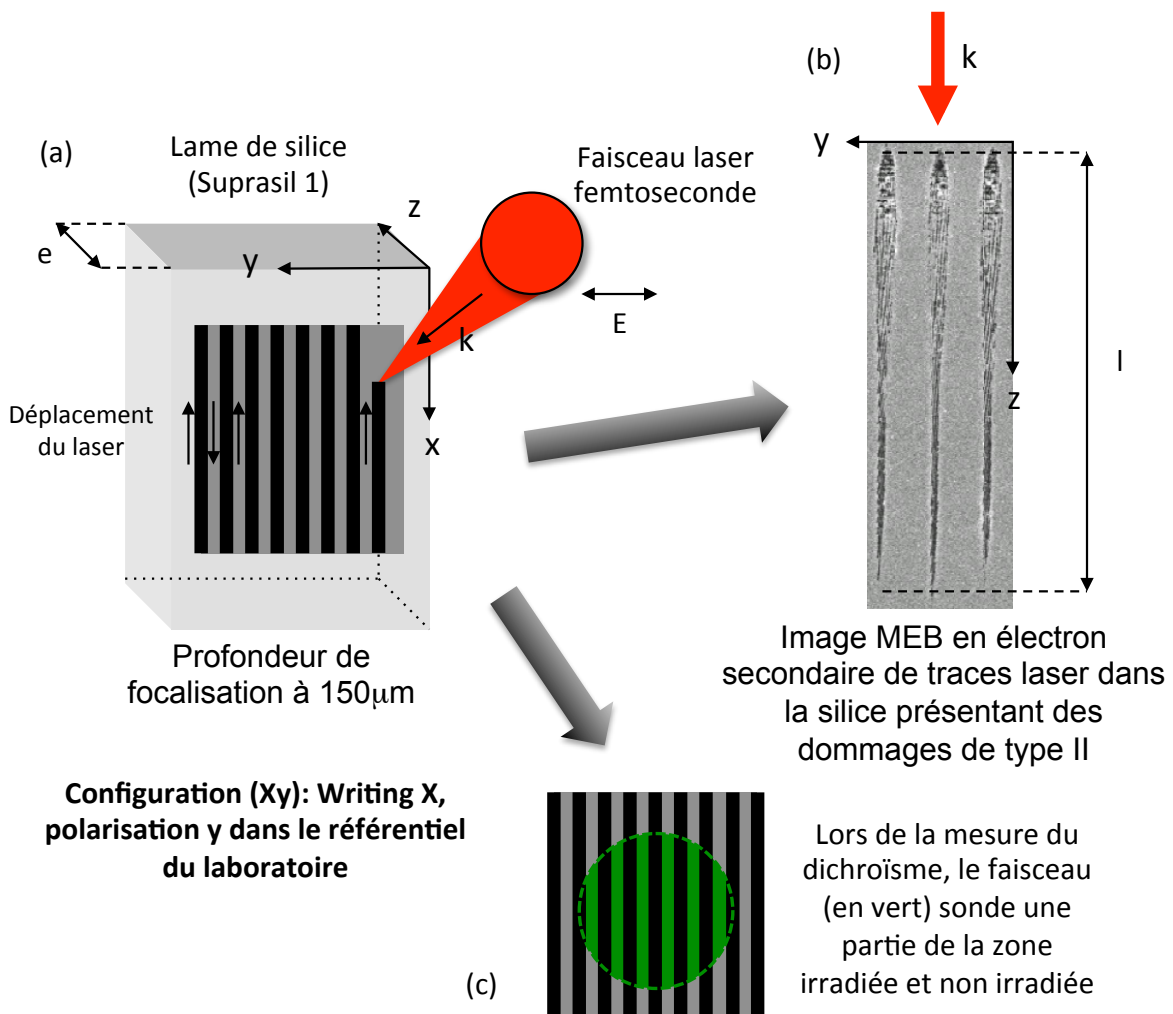


Figure 2.7.1 : Schéma du mode opératoire de l'inscription laser femtoseconde (a), image MEB en électron secondaire d'une trace laser de dommage de type II (b) et représentation d'un exemple de la surface sondée dans une zone irradiée inhomogène pour la mesure du dichroïsme

Dans cette section, on a étudié l'influence du taux de recouvrement  $\tau$  sur la mesure des dichroïsmes linéaire et circulaire où  $\tau$  est définie par le rapport entre la surface irradiée sur la surface sondée par le faisceau (figure 2.7.1c). On distingue trois cas de taux de recouvrement :

- $\tau = 0$  : le Suprasil 1 n'est pas irradiée. D'après la loi de Beer-Lambert, on en déduit que l'intensité transmise suivant les polarisations s et p du faisceau incident (normal au plan de l'échantillon) est égale à :

$$I_{p,s}(\tau = 0) = I_0 e^{-\alpha_{\text{Suprasil}} e} \quad (2.7.1)$$

où  $I_0$  est l'intensité du champ électrique de l'onde,  $\alpha_{\text{Suprasil}}$  est le coefficient d'absorption du Suprasil et  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon.

- $\tau = 1$  : la zone irradiée est homogène. On en déduit l'intensité transmise suivant les polarisations s et p telle que :

$$I_{p,s}(\tau = 1) = I_0 e^{-\alpha_{\text{Suprasil}}(e-l)} e^{-\alpha_{s,p} l} \quad (2.7.2)$$

où  $\alpha_{s,p}$  est le coefficient d'absorption de la zone irradiée et  $l$  est la longueur absorbante.

- $0 < \tau < 1$  : le Suprasil 1 est partiellement irradiée. L'intensité transmise suivant les polarisations s et p est telle que :

$$\begin{aligned} I_{p,s}(\tau) &= \tau I_0 e^{-\alpha_{\text{Suprasil}}(e-l)} e^{-\alpha_{s,p} l} + (1 - \tau) I_0 e^{-\alpha_{\text{Suprasil}} e} \\ &= I_0 e^{-\alpha_{\text{Suprasil}} e} \left[ \tau (e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\alpha_{s,p} l} - 1) + 1 \right] \end{aligned} \quad (2.7.3)$$

### 2.7.1. Influence du taux de recouvrement sur la mesure du dichroïsme linéaire

Le dichroïsme linéaire mesuré à partir des intensités transmises relatives aux polarisations s et p est défini par la relation :

$$DL_{\tau}(\varepsilon_l, \varepsilon_{l,p}, \tau) = -\ln \left[ \frac{\tau (e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\alpha_{p,l} l} + 1)}{\tau (e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\alpha_{s,l} l} + 1)} \right] = -\ln \left( \frac{e^{\frac{\varepsilon_l}{2}} - \frac{\tau-1}{\tau e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\varepsilon_{l,p}}}}{e^{\frac{\varepsilon_l}{2}} - \frac{\tau-1}{\tau e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\varepsilon_{l,p}}}} \right) \quad (2.7.4)$$

où  $\varepsilon_l$  et  $\varepsilon_{l,p}$  sont définis dans la section 1.4.4 du chapitre 1. On obtient une erreur inférieure à 5% sur la valeur mesurée du dichroïsme linéaire pour un facteur de recouvrement supérieur à 95,6% de surface irradiée avec  $\varepsilon_l = \pi/8$ ,  $\varepsilon_{l,p} = 0,05$  et en considérant que  $\alpha_{\text{Suprasil}} \approx 0$ .

### 2.7.2. Influence du taux de recouvrement sur la mesure du dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire mesuré à partir des intensités transmises relatives aux polarisations d et g est défini par la relation :

$$DC_{\tau}(\sigma_l, \sigma_{l,p}, \tau) = -2 \operatorname{atanh} \left[ -\frac{\sinh\left(\frac{\sigma_l}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\sigma_l}{2}\right) - \frac{\tau-1}{\tau e^{\alpha_{\text{Suprasil}} l} e^{-\sigma_{l,p}}}} \right] \quad (2.7.5)$$

où  $\varepsilon_l$  et  $\varepsilon_{l,p}$  sont définis dans la section 1.4.4 du chapitre 1. On obtient une erreur inférieure à 5% sur la valeur mesurée du dichroïsme circulaire pour un facteur de recouvrement supérieur à 95,2% de surface irradiée avec  $\sigma_l = \pi/320$ ,  $\sigma_{l,p} = 0,05$  et en considérant que  $\alpha_{\text{Suprasil}} \approx 0$ .

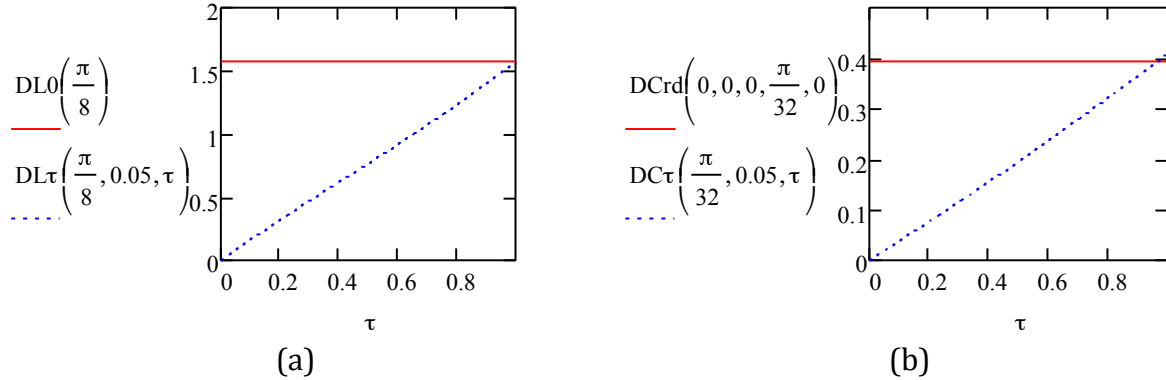


Figure 2.7.2 : Simulation de l'influence du taux de recouvrement de la surface irradiée sur la mesure du dichroïsme linéaire (a) et circulaire (b)

Dans la suite de nos études, la distance entre les lignes sera choisie de manière à obtenir un taux de recouvrement proche de 100% afin d'obtenir une mesure la plus fiable possible.

## 2.8. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons vu en détails les deux bancs d'inscription à l'ICMMO et à l'ISMO, bancs nécessaires pour réaliser des échantillons irradiés en faisant varier les différentes propriétés du faisceau laser. Puis il est détaillé les bancs/appareils de caractérisations des propriétés optiques anisotropes photo-induites dans nos matériaux: la méthode de Sénarmont pour déterminer la biréfringence linéaire, l'ellipsomètre spectroscopique pour le dichroïsme linéaire et le dichrographe pour le dichroïsme circulaire. La suite de ce manuscrit sera donc consacrée à l'étude approfondie des échantillons de silice photo-inscrits en volume au moyen du laser femtoseconde. Dans le chapitre 3 de ce mémoire présentera l'étude de la biréfringence linéaire et une interprétation des résultats obtenus. Nous discuterons en particulier des effets d'orientation et de direction. Le chapitre 4 présentera l'étude du dichroïsme linéaire et surtout des effets circulaires. Le tout sera accompagné de modélisations afin d'expliquer les observations.



### Chapitre 3 : Etude de l'écriture orientationnelle asymétrique

Le phénomène d'écriture orientationnelle asymétrique est observé avec les lasers impulsifs présentant une durée d'impulsions inférieures à la picoseconde. Ce phénomène est relié à des modifications permanentes du matériau après irradiation qui apparaissent différentes selon le sens d'écriture (par exemple de gauche à droite ou de droite à gauche). Ce phénomène est observé pour la première fois en 2003 dans la silice pure à travers un fort cisaillement photo-induit. Ce cisaillement change de signe selon le sens d'écriture mettant ainsi en évidence une déformation qualifiée à l'époque de « non-réciproque » [107]. Puis, cet effet, également appelé effet d'écriture « à plume » (« Quill writing ») par nos collègues de l'ORC Southampton, sera observé sur plusieurs propriétés. En 2007, l'équipe de Kazansky observe un effet d'asymétrie sur la biréfringence linéaire [108]. Ils observent également un effet sur la texture macroscopique des lignes : on observe au microscope en transmission des sortes de quartiers de lune tout au long des traces lasers. Ceux-ci changent d'orientation lorsqu'on change le sens d'écriture [109]. On peut également observer des micro-bulles produites dans un seul sens d'écriture [110, 111] ou distribué différemment selon le sens d'écriture [112]. Cette même équipe, qui relie par le calcul [105] (développé dans la partie 1.4.2.2 du chapitre 1) la forte biréfringence mesurée à de la biréfringence de forme due à la formation de nanoplans auto-organisés [113], observe au MEB que ces nanostructures diffèrent légèrement selon le sens d'écriture. On pourra se demander si les traces laser tel qu'il est montré sur la figure 3.0, présentent aussi de la biréfringence. En effet, l'image MEB montre que la trace ne présente pas de nano-plans parfaitement parallèles et donc qu'on ne peut pas appliquer le modèle de Bricchi pour déterminer la biréfringence de forme.

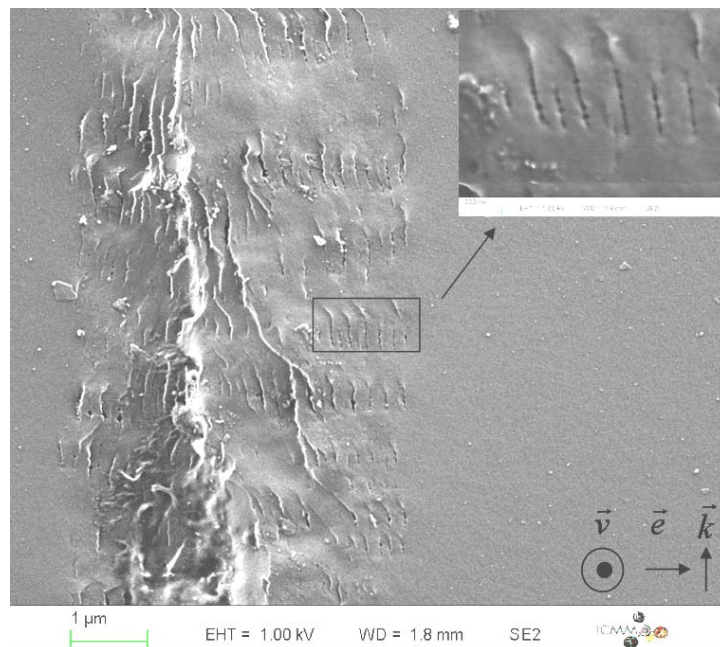


Figure 3.0 : Image MEB en électrons secondaires d'une trace laser présentant des nano-cracks où la polarisation est perpendiculaire à la direction d'écriture



Plus récemment, des auteurs ont relié ce phénomène d'asymétrie à une inclinaison du front d'onde c'est-à-dire une asymétrie spatio-temporelle du faisceau laser inhérent aux lasers à impulsions ultracourtes (typ.  $<10\text{ps}$ ) [114]. Plusieurs expériences sont en accord avec cette interprétation. Une première expérience a réussi à renverser les effets d'écriture après avoir retourné l'asymétrie spatiale du faisceau par l'ajout d'un miroir sur le trajet du faisceau optique [111]. Dans une seconde expérience, l'équipe de Vitek a réalisé un montage permettant le contrôle de l'inclinaison du front d'onde définie par le paramètre  $p$  (relation 1.2.24 dans le chapitre 1). Cependant, après avoir réduit  $p$  d'un facteur 5, il n'observe pas un changement du même ordre de grandeur que l'effet d'asymétrie [115]. Une troisième expérience menée par l'équipe de Salter a renversé voire supprimé l'effet d'asymétrie en utilisant un modulateur spatial de la lumière [116, 117]. L'expérience montre que l'inclinaison du front d'onde n'est pas nécessaire et que l'effet d'asymétrie peut être simplement causée par un gradient d'intensité dans le faisceau. En revanche, l'influence des paramètres d'écriture laser n'a pas été étudiée. Ce chapitre a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension de la force agissant sur le matériau lors de l'irradiation laser et à l'origine de cet effet d'asymétrie. Pour cela, on observera l'influence sur la biréfringence linéaire de différents paramètres : de l'énergie par l'impulsion, le taux de recouvrement entre deux impulsions consécutives, de la profondeur de focalisation et ce en fonction des différentes configurations d'écriture. Cette observation sera complétée d'images MEB de la section des traces ainsi photo-inscrites. Les résultats seront si nécessaire appuyés par la modélisation de la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu transparent tel que le verre de silice. Tout au long de ce chapitre, l'axe X du référentiel lié à l'échantillon est choisi parallèle à l'axe du compresseur optique intégré dans le laser femtoseconde. Le sens +X (aussi noté aller) est appliqué à un déplacement vers la droite et le sens -X (aussi appelé retour), vers la gauche. De même pour l'axe Y, +Y indique un déplacement vers le haut et -Y, vers le bas.

### 3.1. Influence de l'énergie sur les effets d'asymétrie

On considère un échantillon à base de silice dopée à 12% en masse avec de l'oxyde de germanium. Les inscriptions sont réalisées avec le laser SATSUMA décrit dans le chapitre 2. On inscrit des lignes de 10mm de long suivant l'axe X, dans les deux sens d'écriture +X et -X et, suivant les polarisations parallèle (x) ou perpendiculaire (y) à la direction d'écriture.

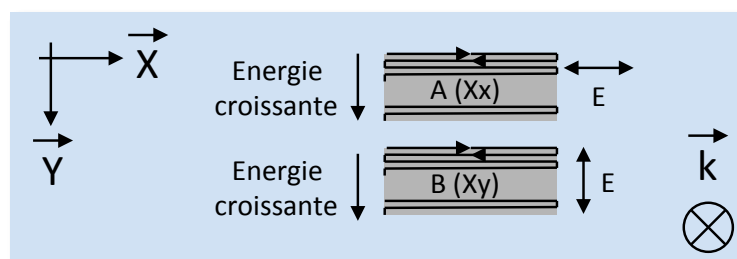


Figure 3.1.1 : Schéma d'une partie de l'échantillon UPS516 inscrit dans la silice dopée à 12% en Ge suivant deux configurations d'écriture. (A) : écriture suivant l'axe X et polarisation parallèle et (B) : écriture suivant l'axe X et polarisation perpendiculaire. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 500 $\mu\text{m/s}$  ; NA0,6 ; 100 $\mu\text{m}$  de profondeur de focalisation.

On fait varier l'énergie des impulsions pour des valeurs comprises entre  $0,025\mu\text{J}$  et  $1\mu\text{J}$  comme cela est indiqué dans le tableau 3.0. On obtient les séries notées A (Xx) et B (Xy) respectives aux polarisations orientées selon l'axe x et l'axe y. Cet échantillon référencé UPS516 par notre équipe est représenté schématiquement sur la figure 3.1.1. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter à l'annexe 1.  $\vec{E}$  est le vecteur champ électrique dont les polarisations sont définies par une double flèche,  $\vec{k}$  est le vecteur direction du faisceau laser et les deux vecteurs  $\vec{X}$  et  $\vec{Y}$  représentent le référentiel de l'échantillon. Ensuite, on mesure la retardance (liée à la biréfringence linéaire) des lignes ainsi photo-inscrites au moyen de la méthode de Sénarmont décrite dans le chapitre 2. Afin d'expliquer les phénomènes observés, on s'aide des images MEB réalisées sur la section transverse de ces mêmes traces laser.

### 3.1.1. Etude de la biréfringence linéaire de la microstructure des traces laser

#### 3.1.1.1. Suivant la configuration d'écriture X,x

La figure 3.1.2 représente les mesures de la retardance en fonction de l'énergie par impulsion suivant la configuration X,x. Tout d'abord, on met en évidence un seuil d'apparition de la biréfringence linéaire correspondant à une énergie de  $(0,15\pm 0,05)\mu\text{J}$ . Ce seuil est identique dans les deux sens d'écriture : aller (+X) et retour (-X). Ensuite, on peut voir que la valeur de la retardance croît jusqu'à atteindre un maximum à  $(0,6\pm 0,1)\mu\text{J}$  puis décroît pour les énergies plus élevées. Pour finir, on constate un effet d'asymétrie : la retardance photo-induite dans le sens aller est plus importante que celle obtenue pour le retour pour les énergies inférieures à  $0,6\mu\text{J}$  puis cela s'inverse. Cette différence peut atteindre  $20\text{nm}$  à son maximum soit  $14\%$  de l'amplitude entre les énergies  $(0,45\pm 0,05)\mu\text{J}$  et  $(0,85\pm 0,05)\mu\text{J}$ . Afin de tenter d'expliquer ces résultats, il est nécessaire de s'appuyer sur les observations au MEB des traces ainsi photo-inscrites.

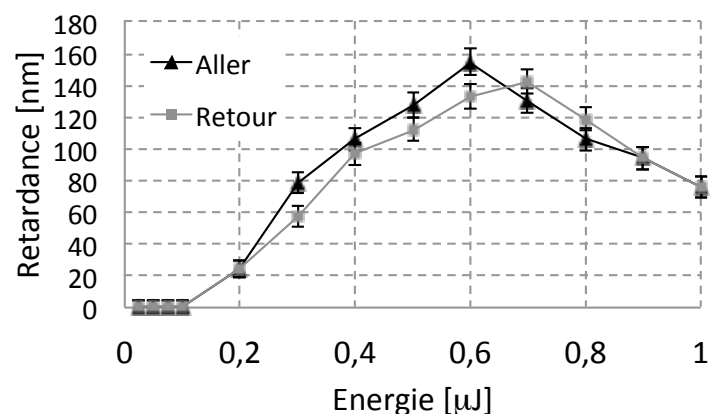
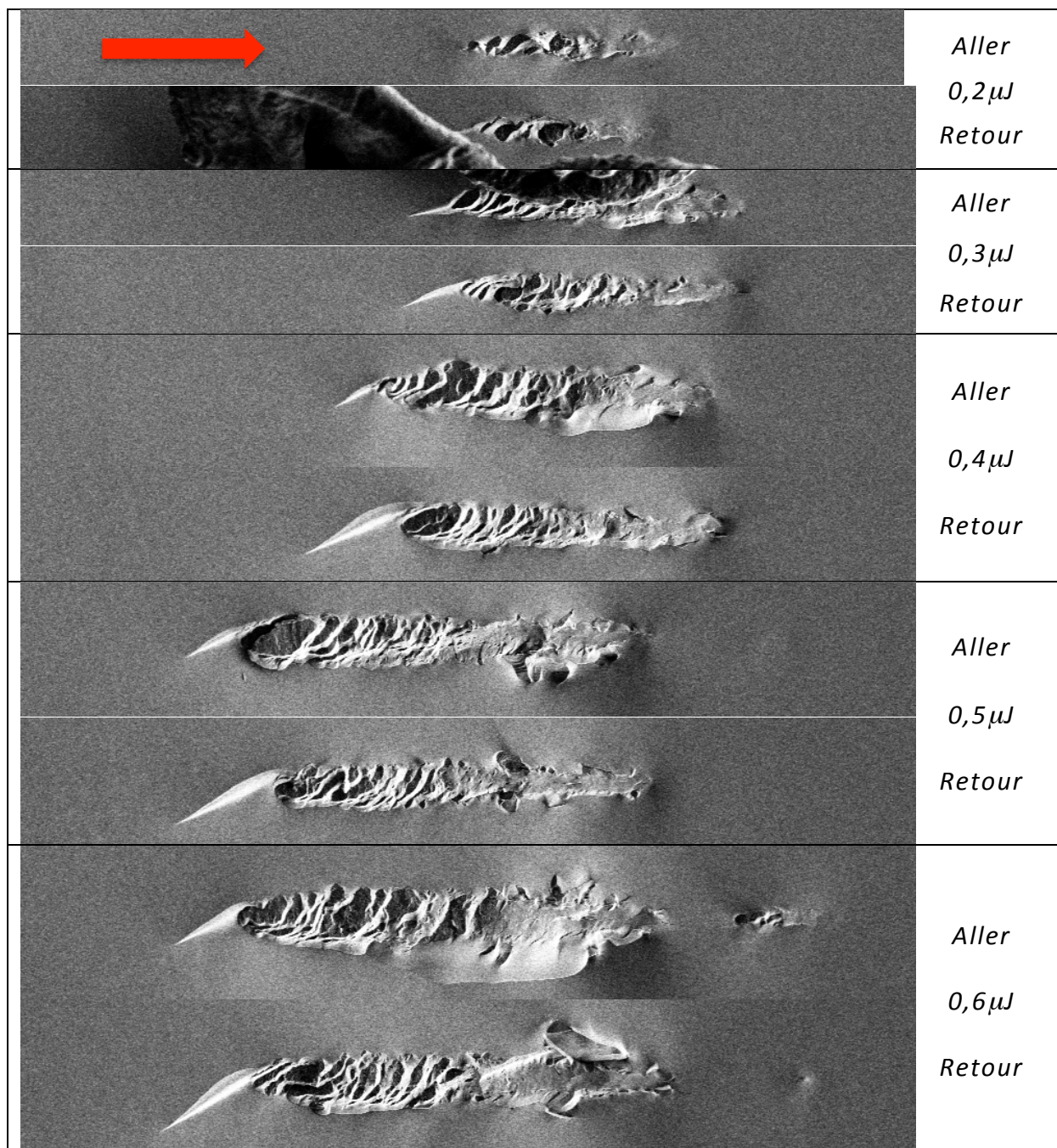


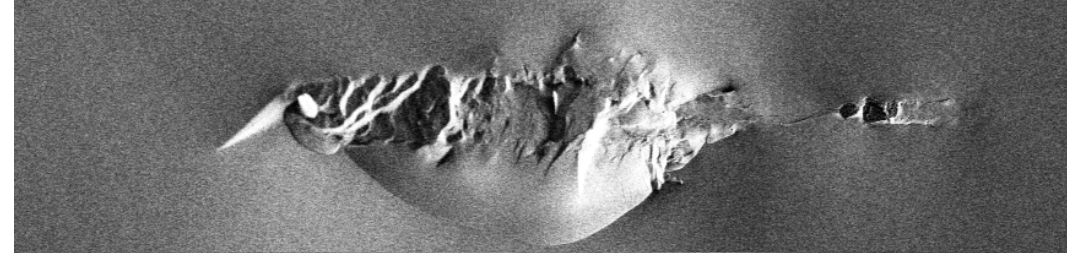
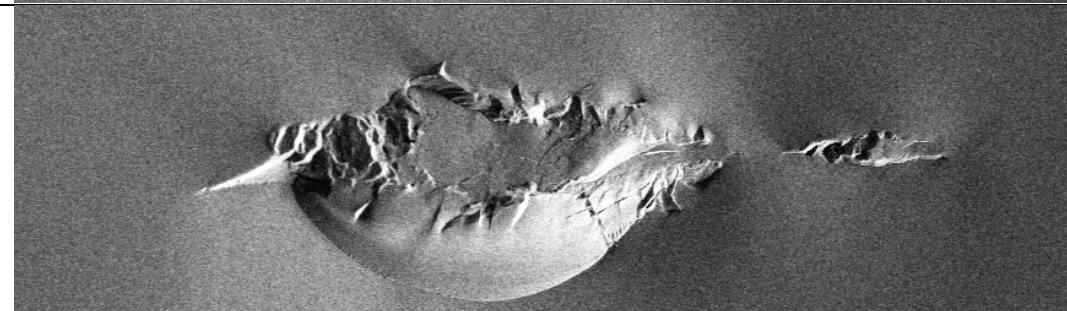
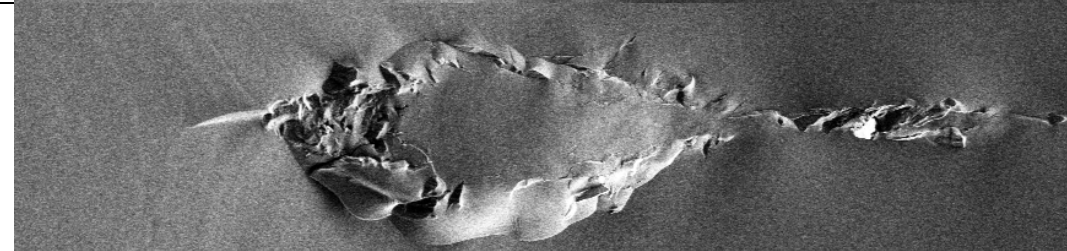
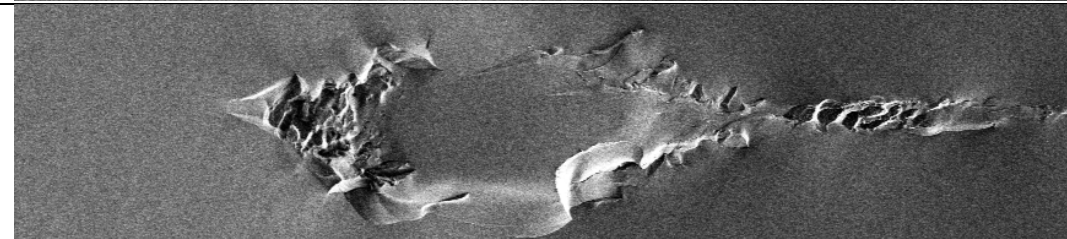
Figure 3.1.2 : Retardance des lignes inscrites en fonction de l'énergie d'irradiation et dans les sens d'écriture +X ou aller (triangle noir) et -X ou retour (carré gris) pour la configuration d'écriture Xx. Paramètres d'écriture :  $1030\text{nm}$  ;  $300\text{fs}$  ;  $500\text{kHz}$  ;  $NA=0,6$  et  $500\mu\text{m/s}$ . Echantillon : Silice dopée  $12\% \text{ Ge}$

Les observations MEB nous permettent d'observer divers paramètres comme la longueur des traces laser, la longueur de la zone poreuse ou des nanoplans, le nombre de nanoplans dans la largeur de la trace, leur épaisseur ou encore le facteur de

remplissage de la porosité. Les figures 3.1.3 montrent les images MEB en électrons secondaires des sections transverses de ces traces. L'échantillon a été clivé dans le plan (yz) et nous n'avons pas déposé de revêtement conducteur afin de préserver l'état de surface des échantillons. Les conditions d'observation ont été fixées pour tous les échantillons à savoir une tension d'accélération (notée EHT) de 1.00kV, une distance de travail (notée WD) de 2,6mm et une pression dans l'enceinte (introduction d'azote) de  $7,15 \cdot 10^{-4}$  Pa. Tout d'abord on observe au niveau des traces laser des plans poreux parallèles au plan de clivage. Du fait de l'orientation des nanoplans, on ne peut pas les compter en configuration Xx, mais on peut étudier la porosité. La figure 3.1.3b montre un agrandissement d'une trace laser pour une énergie par impulsion de  $0,4 \mu\text{J}$  et écrite dans le sens de l'aller (+X). La nanoporosité est clairement observée.





	<p><i>Aller</i></p>
<p>0,7<math>\mu</math>J</p>	<p><i>Retour</i></p>
	<p><i>Aller</i></p>
<p>0,8<math>\mu</math>J</p>	<p><i>Retour</i></p>
	<p><i>Aller</i></p>
<p>0,9<math>\mu</math>J</p>	<p><i>Retour</i></p>
	<p><i>Aller</i></p> <p>1,0<math>\mu</math>J</p>

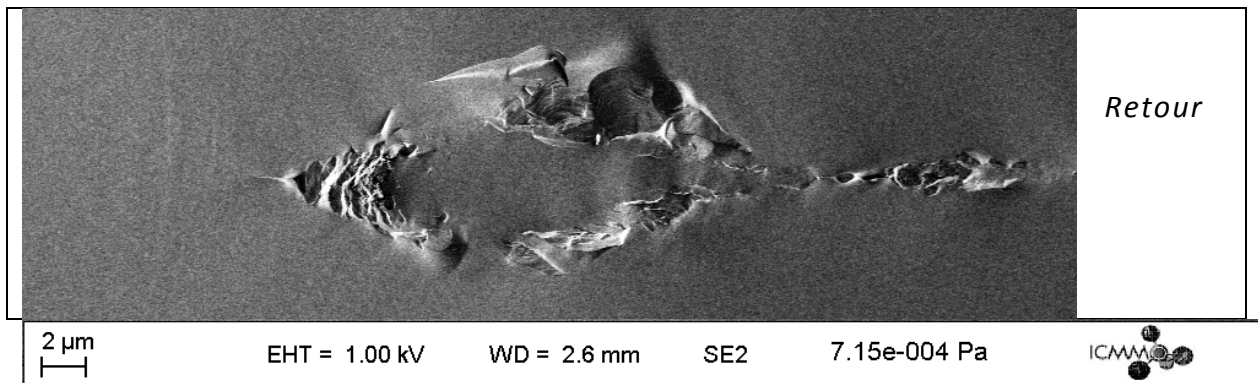


Figure 3.1.3a : Image MEB en électrons secondaires des traces laser en fonction de l'énergie par impulsion dans les deux sens +X et -X pour la configuration d'écriture Xx. La flèche rouge représente la direction de propagation du faisceau laser. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA=0,6 et 500μm/s. Echantillon : Silice dopée 12% Ge.

Sur la figure 3.1.3a, on observe également le « grossissement » (longueur dans la direction de propagation z et largeur selon y) des traces d'irradiation quand l'énergie par impulsion augmente. On note par ailleurs qu'une dégradation ou des dommages apparaissent pour les énergies supérieures à 0,6μJ/impulsion. Les images MEB montrent une légère différence des traces suivant le sens d'écriture +X et -X (i.e. le sens de déplacement de l'échantillon devant le laser).

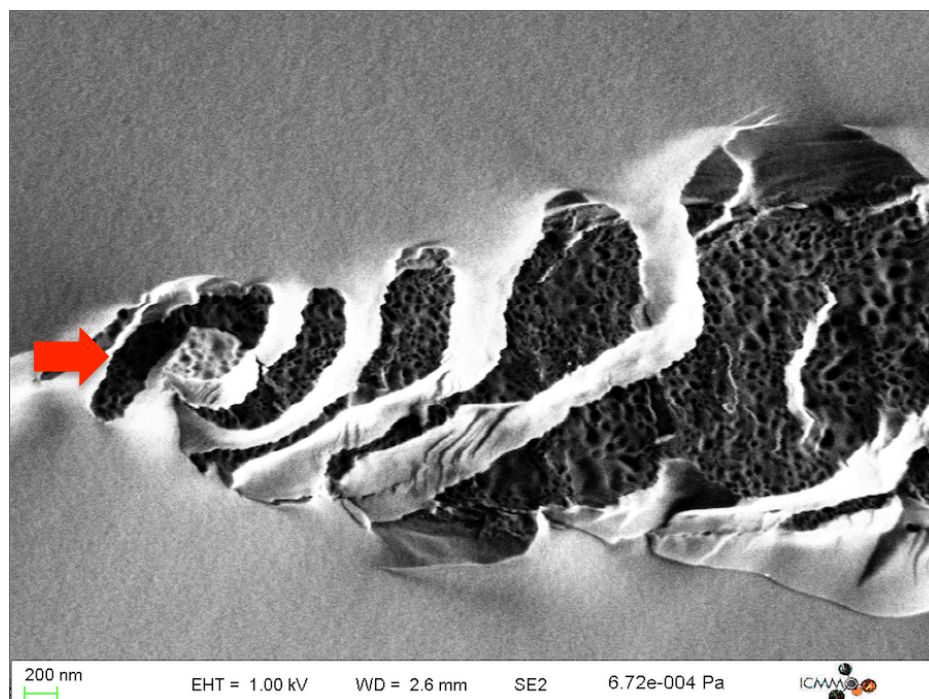


Figure 3.1.3b : Image MEB en électrons secondaires des traces laser pour une énergie d'écriture 0,4μJ par impulsion dans le sens +X pour la configuration d'écriture Xx. La flèche rouge représente la direction de propagation du faisceau laser. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA=0,6 et 500μm/s. Echantillon : Silice dopée 12% Ge.

On observe également des traces d'interaction isolée, que l'on qualifiera de traces secondaires. Ces traces sont présentes dans l'axe de propagation du faisceau et sont localisées dans le prolongement (ou en queue) de la trace laser principale. Les traces correspondantes au sens -X semblent être inscrites avec un dépôt d'énergie (l'énergie effectivement absorbée) plus faible que celles dans le sens +X. Cette impression peut être confirmée par l'observation des traces dites secondaires qui sont plus importantes, en longueur et largeur, dans le sens +X que -X. Ces traces secondaires sont vraisemblablement dues à une refocalisation du laser par effet Kerr suite à la défocalisation due à la formation d'un plasma d'électrons libres.

- Analyses fines des images MEB des traces laser

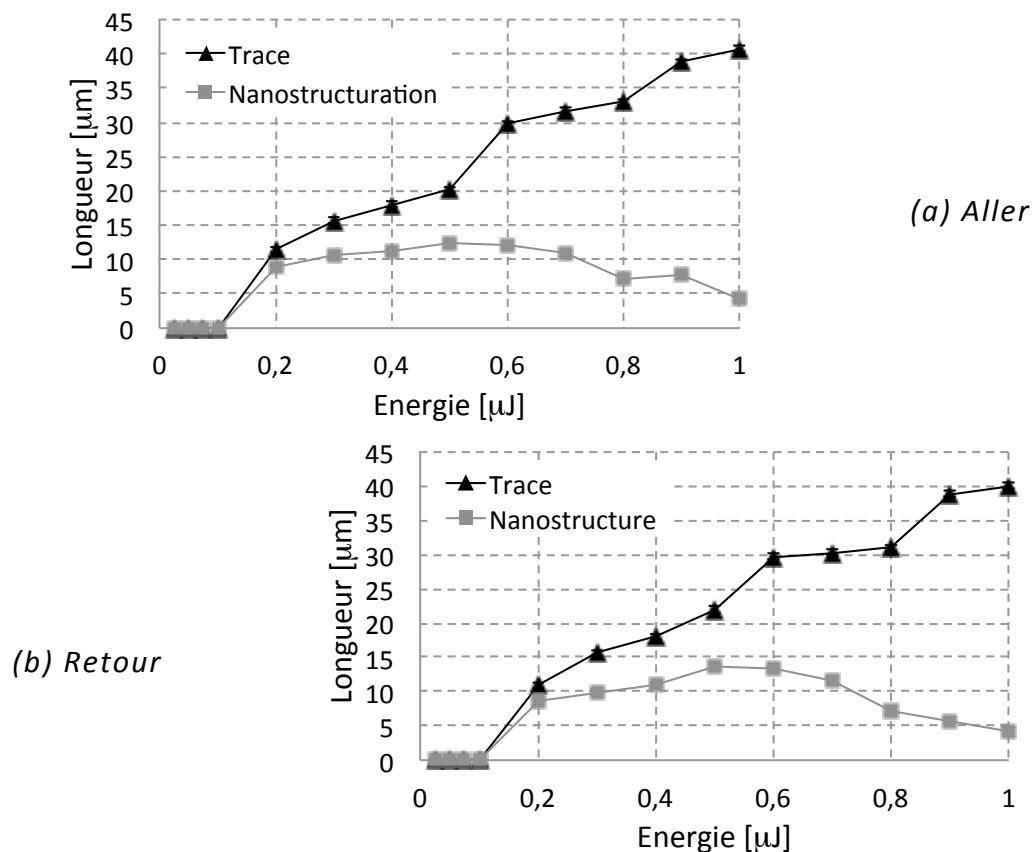


Figure 3.1.4 : Courbes en fonction de l'énergie d'irradiation de la longueur des traces (triangle noir) et de la longueur de la nano-structuration inscrite dans les traces (carré gris) pour l'aller +X (a) et le retour -X (b). On précise que les barres d'erreur sont masquées par les symboles (triangles et carrés). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA ; 500µm/s et Xx. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

A partir des images MEB, nous allons tracer deux paramètres extraits de ces clichés et ce en fonction de l'énergie à savoir la longueur de la trace totale notée  $L_t$  et la longueur de la zone nano-structurée notée  $L_{nano}$  (soit poreuse pour une configuration parallèle soit présentant des nanoplans pour une configuration perpendiculaire) inscrite dans la trace principale. On obtient ainsi les deux courbes tracées sur la figure 3.1.4. On constate que, dans les deux directions d'écriture (aller et retour), la longueur totale  $L_t$  des traces

augmente constamment alors que celle de la nano-structuration augmente jusqu'à atteindre un maximum à 0,5-0,6 $\mu$ J/impulsion puis décroît pour les énergies par impulsion plus élevées que 0,6  $\mu$ J/impulsion.

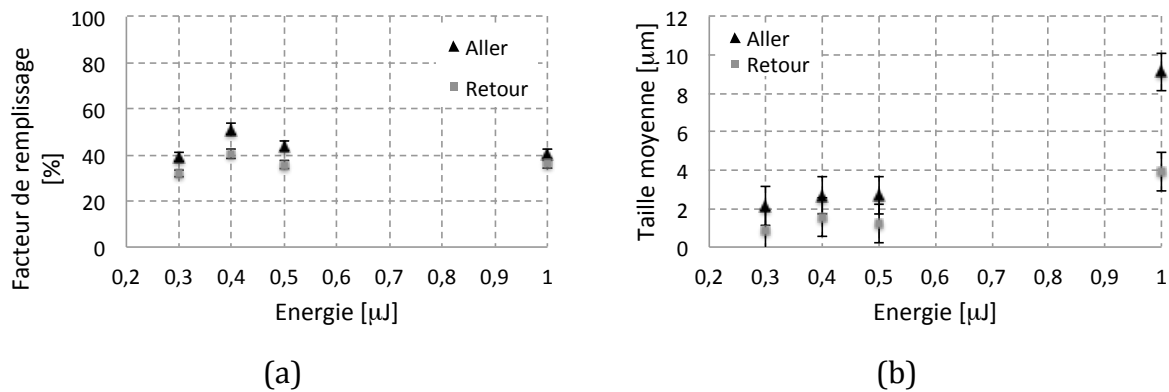


Figure 3.1.5 : Facteur de remplissage (a) et taille moyenne des pores (b) en fonction de l'énergie d'irradiation pour l'aller +X (triangles) et le retour -X (Carrés). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA ; 500 $\mu$ m/s et Xx. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

On observe ainsi que les deux courbes initialement proches s'écartent lorsque l'énergie augmente. Cette augmentation de la longueur de la zone nano-structurée est faible (environ 5 $\mu$ m) mais cette valeur reste significative et relativement importante puisque cela correspond à une augmentation d'environ 30% de la longueur de la trace entre 0,2 et 0,5 $\mu$ J/impulsion. On remarque également une similitude entre les formes des courbes de la longueur de la nano-structuration et celle de la retardance en fonction de l'énergie. A partir des images MEB des traces laser, on analyse l'évolution de la porosité à partir du facteur de remplissage définie par le rapport entre la surface des trous de la porosité et la surface totale du nano-plan. La surface des trous de la porosité est obtenue en binarisant l'image MEB d'un nano-plan, ainsi les trous apparaissent noir et le reste de la surface apparaît blanc. On obtient ainsi la figure 3.1.5a. Le contraste n'étant pas assez important, on ne détermine pas la taille des pores à une énergie d'irradiation de 0,2 $\mu$ J. Au regard des barres d'erreur, on constate que le coefficient de remplissage des traces reste relativement constant quel que soit sens (aller ou retour). Ce facteur est situé aux alentours de 40%. Quant à la taille des pores tracées à la figure 3.1.5b, son évolution est identique dans les deux sens d'écriture : elle augmente lorsque l'énergie des impulsions augmente. On note également une forte augmentation de la taille des pores à 1 $\mu$ J.

### 3.1.1.2. Suivant la configuration d'écriture X,y

De même que pour la partie précédente, on retrouve les mesures de la retardance des lignes inscrites en fonction de l'énergie sur la figure 3.1.6 ainsi que les images MEB associées à ces mêmes lignes sur la figure 3.1.7. Tout d'abord, on remarque que le seuil de la biréfringence est identique à la configuration X,x, c'est-à-dire (0,15 $\pm$ 0,025) $\mu$ J. Ensuite, on peut voir que l'amplitude de la retardance augmente pour des énergies allant jusqu'à 0,5 $\mu$ J/impulsion puis on observe un décrochement entre les deux courbes liées aux deux sens d'écriture différentes. La courbe correspondante à l'aller décroît alors que celle qui correspond au sens retour continue de croître jusqu'à 0,7 $\mu$ J puis elle décroît



pour les énergies supérieures. On remarque également un plateau des valeurs de la retardance à partir de  $0,7\mu\text{J}$  dans le sens de l'aller. Les deux courbes relatives à l'aller et au retour se rejoignent pour une énergie de l'ordre de  $(0,95\pm 0,05)\mu\text{J}$ .

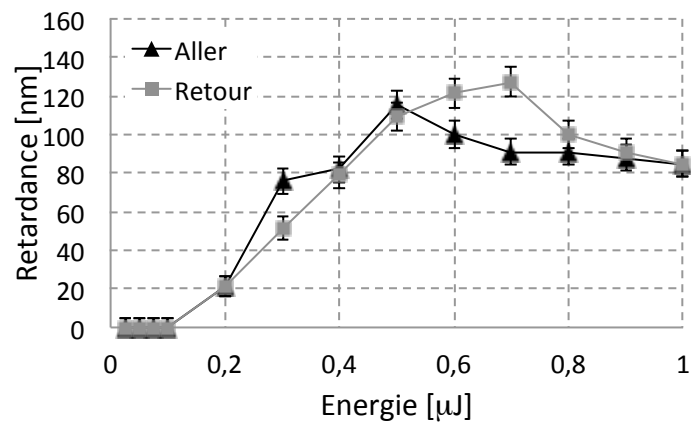
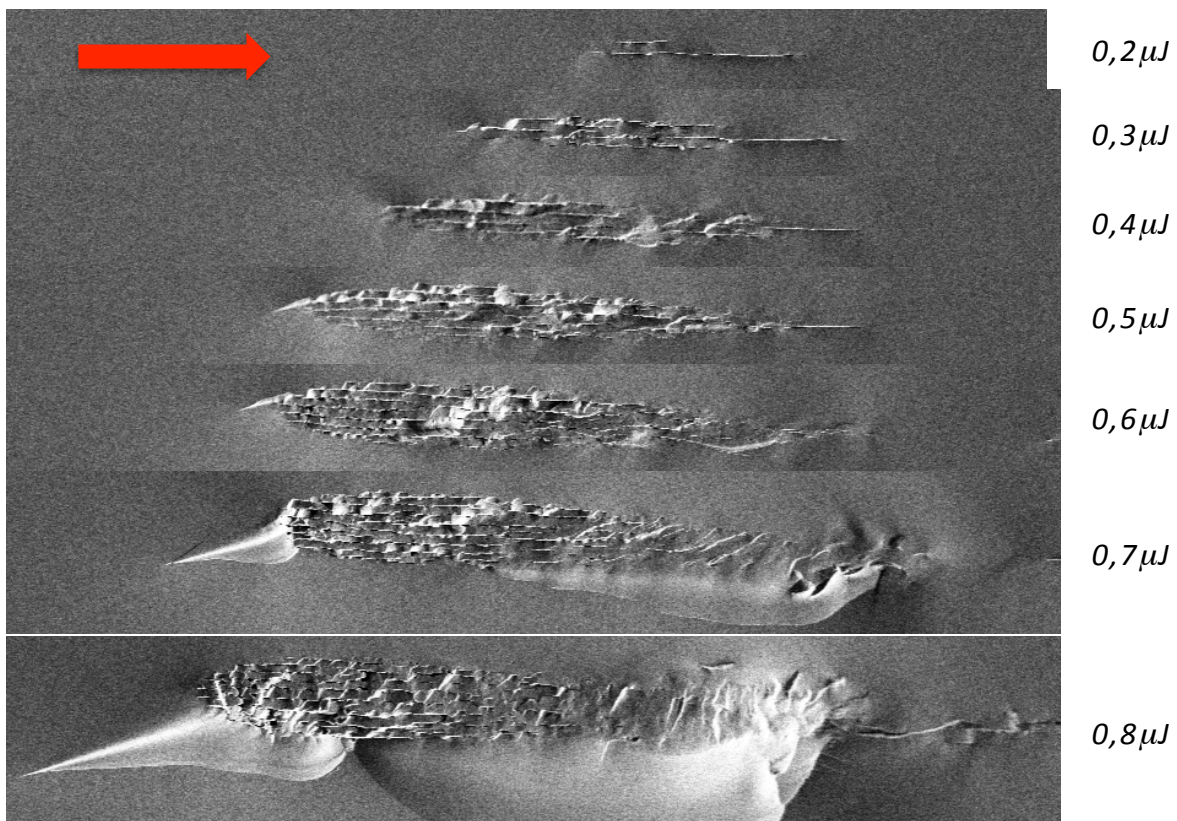


Figure 3.1.6 : Retardance des lignes inscrites en fonction de l'énergie d'irradiation et dans les sens d'écriture +X ou aller (triangle noir) et -X ou retour (carré gris) pour la configuration d'écriture X,y (série B). Paramètres laser : 1030nm, 300fs, 500kHz, 0,6NA et 500μm/s. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

On constate un fort effet d'asymétrie sur l'intervalle dit « de décrochage » avec une différence de retardance maximale d'environ 40nm soit une variation supérieure à 30%. La figure 3.1.7 représente les images MEB des traces photo-inscrites pour les différentes énergies par impulsion étudiées.





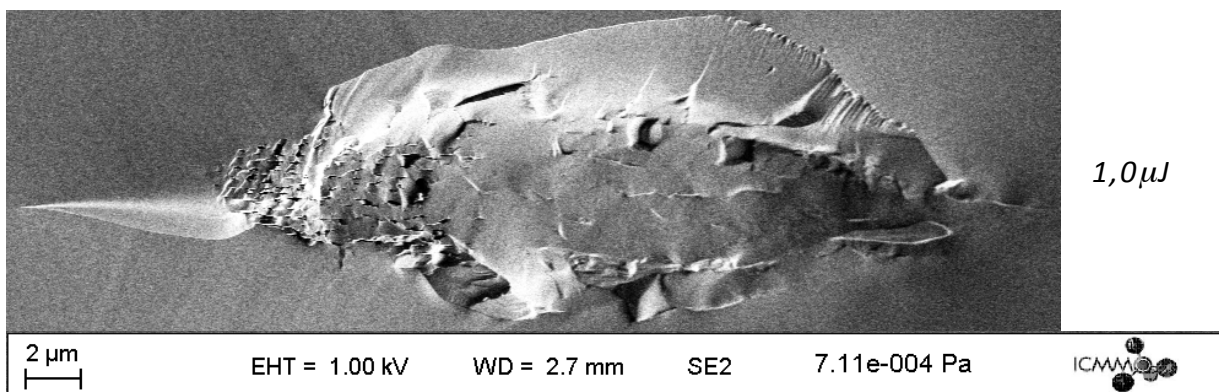


Figure 3.1.7 : Image MEB en électrons secondaires des traces laser en fonction de l'énergie d'irradiation dans le sens +X pour la configuration d'écriture X,y (série B). La flèche rouge représente la direction de propagation du faisceau laser. Paramètres laser : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA et 500μm/s. Echantillon : Silice dopée 12% Ge.

On observe que les sections transverses des traces observées présentent des nano-plans orientés perpendiculairement au plan de clivage. Pour cette configuration Xy, on ne voit pas la porosité mais on peut étudier les nanoplans. En remarque également que l'orientation des nano-plans change en queue de trace et semble tourner. Ce phénomène est nettement observable sur les images MEB à partir d'une énergie d'irradiation de  $(0,55 \pm 0,05) \mu\text{J}$ . La figure 3.1.9 vient compléter la figure 3.1.7 et montre les images MEB de sections transverses de traces photo-inscrites dans les deux sens d'écriture, aller et retour, pour trois énergies : 0,2μJ (c'est-à-dire proche du seuil), 0,3μJ et 0,5μJ.

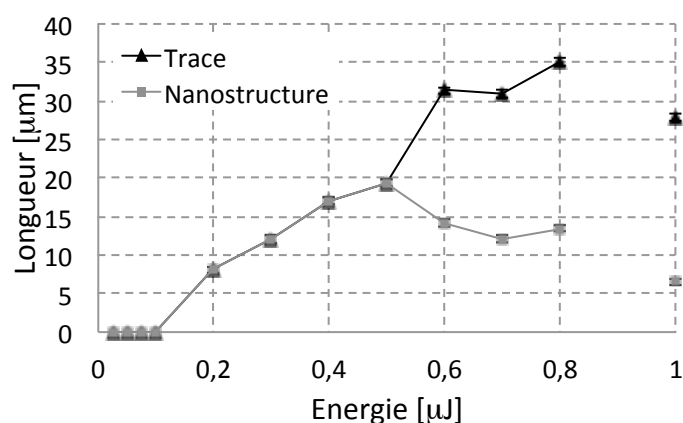
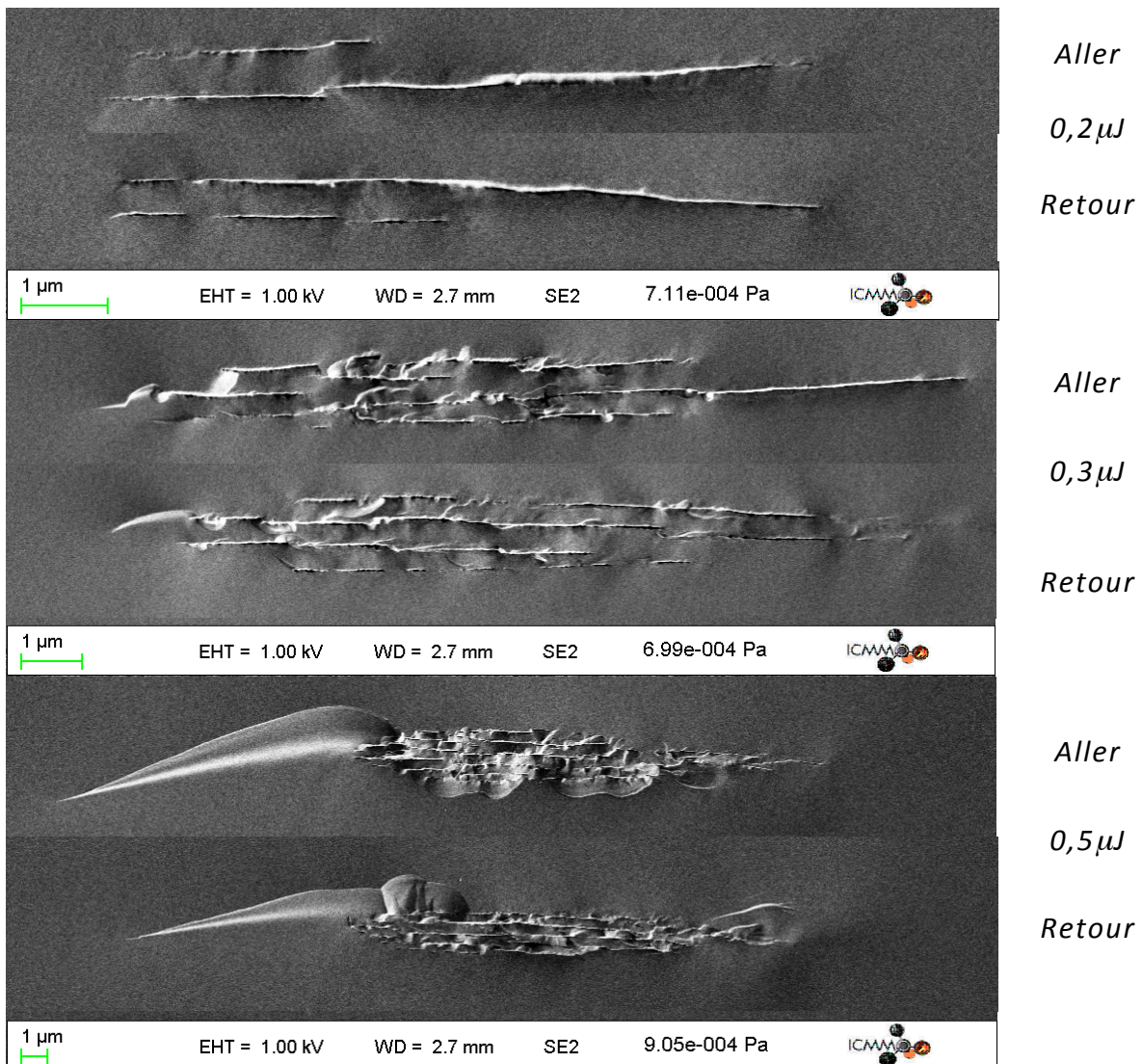


Figure 3.1.8 : Courbes en fonction de l'énergie d'irradiation de la longueur des traces (triangle noir) et de la longueur de la nano-structuration inscrite dans la trace (carré gris) pour l'aller. On précise que les barres d'erreur sont masquées par les symboles (triangles et carrés). Paramètres d'écriture : 1030n ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA ; 500μm/s ; Xy. Echantillon : Silice dopée 12% Ge.

Cette figure montre une symétrie, comme avec un miroir, entre les deux traces. Cette symétrie est clairement visible sur les traces inscrites avec une énergie de 0,2μJ/impulsion, où il n'y a que deux nanoplans. Cet effet est original et c'est la première fois qu'il est observé à notre connaissance. Comme pour la configuration Xx, on observe

très nettement que la taille (longueur dans la direction de propagation et largeur) des traces augmente avec l'énergie par impulsion (figure 3.1.8). Des dommages importants apparaissent pour les énergies supérieures à  $(0,65 \pm 0,05) \mu\text{J}$ .



*Figure 3.1.9 : Image MEB en électrons secondaires des traces laser dans la silice dopé 12% Ge en fonction de l'énergie d'irradiation. On précise que les échelles ne sont pas les mêmes. Paramètres laser : 1030nm, 300fs, 100kHz, 0,6NA, 500 μm/s et X,y. Echantillon : Silice dopée 12% Ge.*

Les observations MEB des traces laser suivant la configuration Xy permettent de tracer deux autres courbes : le nombre de nano-plans ainsi que leur espacement en fonction de l'énergie par impulsion. On obtient les courbes représentées à la figure 3.1.11. D'une part, on observe une augmentation linéaire du nombre de nano-plans observés dans la largeur de la trace laser en fonction de l'énergie. D'autre part, les observations MEB mettent en évidence une réduction de l'écart moyen entre ces nano-plans lorsque l'énergie augmente. On passe ainsi de  $450 \pm 50 \text{nm}$  au niveau du seuil à  $350 \pm 20 \text{nm}$  pour une énergie de  $0,8 \mu\text{J}/\text{impulsion}$ . Ce phénomène a déjà été reporté par Yang et al. [118] qui observent également une diminution de cet espacement.

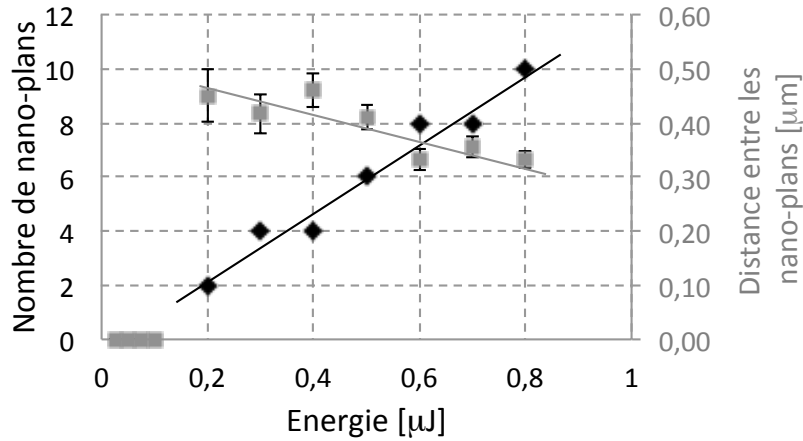
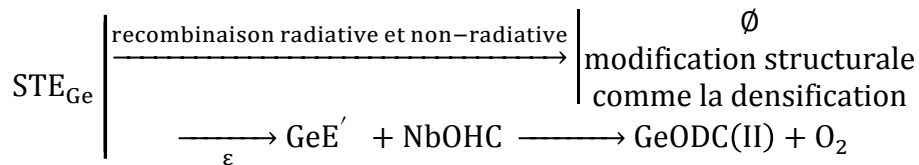


Figure 3.1.10 : Nombre et espacement des nano-plans en fonction de l'énergie dans le sens +X. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 et 500μm/s et Xy. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

### 3.1.2. Interprétation

On a établi dans un premier temps les courbes de retardance en fonction de l'énergie par impulsion et suivant deux sens d'écriture (+X et -X) et deux configurations Xx et Xy (figure 3.1.1 et 3.1.6). Ces courbes ont montré un même seuil d'apparition de la biréfringence linéaire à  $(0,15 \pm 0,05)\mu$  que ce soit pour les directions d'écriture ou les différentes configurations. Cela est également observé lors d'expériences menées par l'équipe de Poumellec dans les conditions d'irradiation similaires aux nôtres, mais sur un échantillon de silice pure [55]. Cependant, notre seuil apparaît à une énergie beaucoup plus petite que pour la silice pure  $(0,31 \pm 0,05\mu)$ . Lancry et al. montrent une forte dépendance de ce seuil T2 en fonction des dopants [94, 119]. Dans le cas d'un dopage en Germanium, ils montrent que la création des défauts est plus facile [22, 120] car le rapport de branchement  $\epsilon$  entre les excitons auto-piégés (STE) et le taux de décomposition ainsi que la formation de défauts ponctuels est plus important. Le schéma ci-dessous représente les deux voies de relaxation des STE [94].



Les figures de la retardance en fonction de l'énergie montrent un maximum de retardance aux alentours de  $0,6 \pm 0,1\mu$  pour les deux configurations d'écriture et une asymétrie est détectée à partir de  $0,5\mu$ . Bricchi et al. proposent que cette forte biréfringence soit causée par de la biréfringence de forme due à la formation des nanoplans [113]. Afin de vérifier ce lien, on décide de s'appuyer sur les images MEB de nos propres traces inscrites. On définit d'une part, la longueur de la trace laser en fonction de l'énergie par impulsion et d'autre part, la longueur de la zone nanostructurée inscrite dans la trace. Ces courbes sont réalisées pour les deux sens et les deux configurations d'écriture. On obtient ainsi les courbes 3.1.4 et 3.1.8. On constate une similitude de la courbe de la retardance et de la longueur de la zone nanostructurée.

Par conséquent, il nous semble intéressant de tracer les courbes représentant la retardance par unité de longueur de la nano-structuration c'est-à-dire la biréfringence (relation 2.3.9) en fonction de l'énergie par impulsion. On obtient les courbes représentées à la figure 3.1.11. Cette figure met en évidence une relation quasi-linéaire entre la biréfringence linéaire et l'énergie dans le cas Xx. Dans le cas Xy, la courbe déterminée à partir du modèle de Bricchi (cf section 1.4.2.2 du chapitre 1) coïncide avec nos points expérimentaux. Les paramètres du modèle sont :  $n_1 = 1,2427$ , indice de réfraction des nanoplans poreux,  $n_2 = 1,46$ , indice de réfraction de la matière entre les nanoplans,  $t_1 = 40\text{nm}$ , épaisseur des nanoplans et  $t_2$ , espace entre les nanoplans (déterminer expérimentalement sur la figure 3.1.10). Cela indique que la retardance semble bien liée à la longueur de la zone nanostructurée.

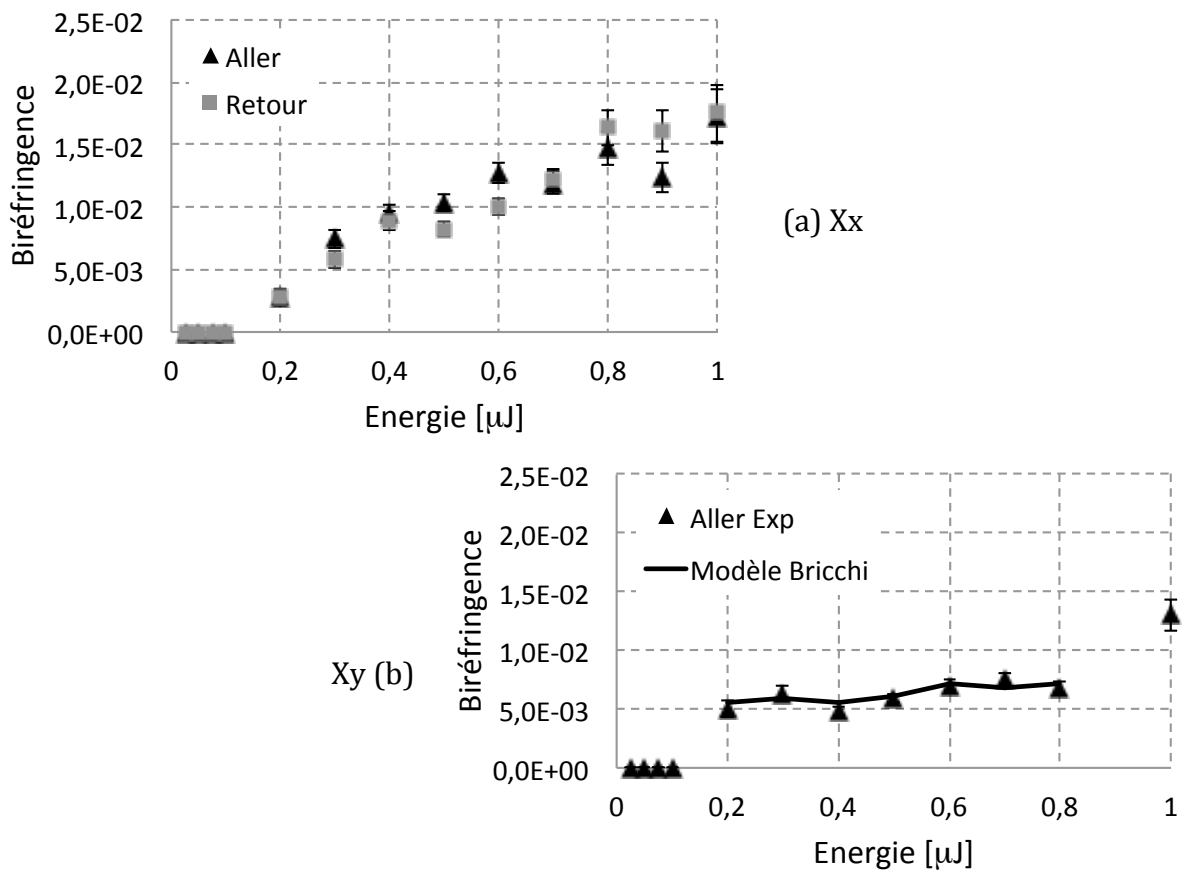


Figure 3.1.11 : Biréfringence en fonction de l'énergie d'irradiation laser pour la configuration Xx (a) et la Xy (b). Le sens de déplacement du laser +X est marqué par les triangles et -X, par les carrés. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 et 500 $\mu\text{m/s}$ . Echantillon : Silice dopée 12% Ge

Cependant, dans le modèle de Bricchi, on considère des indices de réfraction  $n_1$  (indice des nano-plans poreux) et  $n_2$  (indice de la matière entre les nano-plans) fixes. Or, la figure 3.1.5b montre que la taille des pores est différente suivant l'énergie ce qui suggère une modification de l'indice de réfraction du nano-plan. L'augmentation de la biréfringence avec l'énergie peut donc également indiquer que son origine se trouve dans une dépendance structurale plus microscopique (par exemple par une évolution de la porosité). Afin d'observer une évolution plus microscopique, on trace sur la figure

3.1.12 la biréfringence par nanoplan  $t_1 + t_2$  (définie dans la section 1.4.2.2 du chapitre 1) de la trace laser  $\Delta n_{pl}$  définie par :

$$\Delta n_{pl} = \frac{1}{\text{nombre de nanoplans}} \Delta n \quad (3.1)$$

La figure montre que la biréfringence par nanoplan diminue. Lorsque l'énergie augmente, il y a donc plus de nanoplans moins biréfringentes. Il en résulte globalement une biréfringence (axiale) de la trace laser qui augmente (figure 3.1.11).

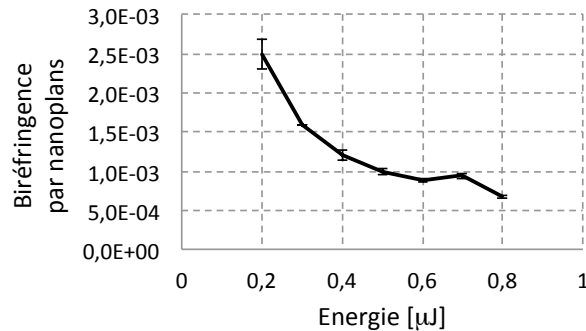


Figure 3.1.12 : Biréfringence par nanoplans de la trace laser en fonction de l'énergie d'irradiation laser pour la configuration Xy et dans le sens de déplacement du laser +X. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 et 500 $\mu$ m/s. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

Cette évolution décroissante de la biréfringence par nanoplans pourrait être relié à l'augmentation de la taille des pores. De plus, le saut de biréfringence à 1 $\mu$ J est en concordance avec le saut de la taille des pores à 1 $\mu$ J. Bellouard et al. observent une expansion de la zone irradiée par le laser en fonction de l'énergie et interprètent ce phénomène par l'augmentation de la taille des pores contenue dans les nano-plans [121]. Effectivement, nous observons bien une augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de l'énergie d'irradiation. De plus, on observe que le taux de remplissage est relativement constant. Ces deux dernières observations suggèrent que les bulles de la porosité se regroupent lorsque l'énergie d'irradiation laser augmente.

La figure 3.1.9 montre un grossissement des images MEB des traces laser suivant les deux sens d'écriture +X et -X pour la configuration d'écriture Xy. On constate que l'effet d'asymétrie est aussi observé sur la distribution spatiale des nano-plans. Pour une énergie donnée, on constate en effet une symétrie entre les traces écrites dans des sens opposés. La courbe de la retardance des lignes en fonction de l'énergie (figure 3.1.6) ne montre pourtant aucun effet d'asymétrie d'écriture sur la biréfringence (ou la retardance) bien qu'on observe une asymétrie sur la nano-structuration : il y a donc plusieurs « seuils » d'asymétrie d'écriture. A noter que d'un point de vue quantitatif il est normal que ces deux traces présentent la même amplitude de biréfringence. Par contre si on définit un axe lent parallèle aux nano-plans et un axe rapide perpendiculairement (comme dans les publications de nos collègues de ORC Southampton), on peut mesurer une légère différence d'orientation de l'axe lent en queue de la trace laser dans la configuration Xy. Ainsi à partir de la figure 3.1.9, on obtient une orientation de l'axe lent d'environ 4,1° (sens horaire) dans le sens +X par rapport à l'axe X (horizontal) et -4,1° (sens antihoraire) dans le sens -X. Mais, cet effet n'est pas observable sur la retardance car cet axe est dans le plan de la section transverse de la trace orthogonal au plan de la

mesure par la méthode de Sénarmont. Par conséquent, la projection de cet axe dans le plan de mesure est invariante. En revanche, la figure 3.1.7 montre également que l'orientation des nanoplans change en queue de trace, cet effet est dans le plan de la sonde et peut être observé sur la retardance, à condition que l'angle des nanoplans soit suffisamment modifié (on a vu cela dans le chapitre 2 lors de la détermination des erreurs sur la retardance par rapport à une erreur de positionnement de l'axe lent). A partir de cet effet, on observe une forte asymétrie d'écriture, la rotation des nanoplans pourrait donc également jouer un rôle dans l'amplitude de l'effet d'asymétrie.

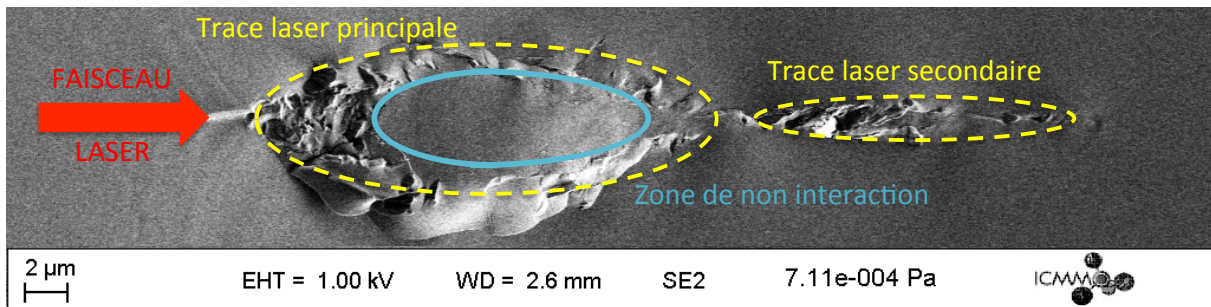


Figure 3.1.12 : Schématisation des différentes zones d'interaction observées sur la section transverse d'une trace laser observée au MEB en électrons secondaires. Paramètres laser : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA=0,6 ; 500μm/s, 0,9μJ ; X,x dans le sens +X. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

On observe également des traces d'interaction isolée au delà de la zone principale, que l'on qualifiera de traces secondaires. Ces traces sont présentes dans l'axe de propagation du faisceau et sont localisées dans le prolongement de la trace laser principale. Ces traces secondaires sont vraisemblablement dues à l'effet de la filamentation, et non aux effets d'aberration situés en tête d'interaction (cf modélisation des effets d'aberration dans la partie 3.3). En effet, au niveau de la « tête » de la trace laser principale, il se crée un plasma d'électrons libres (cf chapitre 1, partie 1.3) qui va défocaliser le faisceau. La densité de ce plasma peut être tellement importante (de l'ordre de qq  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  [122]) à énergie, supérieure à 0,8μJ, qu'il va jouer un effet d'écran (ou de miroir) ce qui explique la zone dite de « non interaction » laser qui est clairement observable dans les observations MEB aux énergies suivantes 0,8μJ, 0,9μJ et 1,0μJ de la figure 3.1.3. A partir de la modélisation de la propagation laser dans un milieu développée par Couairon [123], Sudrie montre que la densité électronique est du même ordre de grandeur que la densité critique en tête d'interaction [30] pour des conditions d'écriture proches des nôtres. Ensuite, le faisceau défocalisé par le plasma créé en tête d'interaction, va subir à nouveau l'effet d'auto-focalisation par effet Kerr. Il va donc y avoir une nouvelle interaction avec la matière si l'énergie est suffisante. Ainsi cette trace « secondaire » est observable sur les images MEB relatives aux irradiations réalisées avec des énergies supérieures à 0,6μJ (à noter que seuil d'autofocalisation est de l'ordre de 0,35μJ dans la silice). La figure 3.1.3 montre ces différentes zones dans le cas d'une irradiation réalisée avec une énergie de 0,9μJ/impulsion. L'homogénéité apparente de la zone centrale de la trace laser principale indique peut-être que cette zone a été fondue localement en raison de la forte intensité laser au centre de la trace.

Les images MEB montrent une légère différence entre les traces suivant le sens d'écriture (i.e. le sens de déplacement de l'échantillon devant le laser). Les traces



correspondantes au sens -X semblent être inscrites avec un dépôt d'énergie (l'énergie effectivement absorbée) plus faible que celles dans le sens +X. Cette impression peut être confirmée par l'observation des traces dites secondaires qui sont plus importantes (longueur dans l'axe de propagation et largeur) dans le sens +X que -X et par la taille des pores plus importante dans le sens +X que -X allant dans le sens d'une interaction plus forte dans le sens d'écriture +X.

### 3.1.3. Conclusion

Dans un premier temps, on a inscrit dans un échantillon de silice dopée au Germanium plusieurs lignes à différentes énergies par impulsion, dans les deux sens d'écriture et suivant deux configurations laser Xx et Xy. Ensuite, on a quantifié la retardance de l'ensemble des traces laser et visualisé la section transversale de ces mêmes traces au MEB. Ainsi, on a défini un domaine d'énergie sur lequel il existe une asymétrie en terme de biréfringence linéaire liée au sens d'écriture à savoir pour des énergies comprises entre  $(0,55 \pm 0,05) \mu\text{J}$  et  $(0,8 \pm 0,1) \mu\text{J}$ .

L'observation des traces laser au MEB a mis en évidence des anti-symétries au niveau des traces laser. Une première a été mise en évidence par les traces à basse énergie (juste au dessus du seuil) : les deux traces de sens opposé sont symétriques entre elles par rapport à l'axe de propagation du faisceau laser. Une seconde est observable sur la longueur de la zone nanostructurée (i.e. les nanoplans poreux). C'est cette différence de longueur qui est à l'origine de l'asymétrie observée sur les mesures quantitatives de la retardance.

En reliant la longueur de la zone nanostructurée à la retardance, on définit la biréfringence. Nos expériences mettent alors en évidence une relation linéaire entre la biréfringence et l'énergie mais l'asymétrie n'apparaît plus sur cette quantité. Cette relation linéaire indique que la biréfringence est liée à une évolution de la structure microscopique en fonction de l'énergie. Des travaux menés par l'équipe de Bellouard montrent une augmentation de la taille des pores (dans la configuration d'écriture Xx) impliquant une densification autour des pores. Cette expansion des pores est une preuve que les STE se transforment en défauts à centre E' qui se réduit en défauts ODC(II) et de l'oxygène à l'origine de la porosité. De notre côté nous observons une réduction significative d'espacement entre les nanoplans qui explique en partie cette augmentation de la biréfringence avec l'énergie. D'autres études plus poussées sur la dépendance de la porosité avec l'énergie doivent être menées. D'un point de vue quantitatif on remarquera que la biréfringence peut atteindre  $2 \cdot 10^{-2}$  soit une valeur similaire à celle du quartz ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications.

L'observation des traces au MEB fait apparaître une rotation des nanoplans clairement visible à partir de  $0,6 \mu\text{J}$  et pourrait être à l'origine de propriétés circulaires. Les propriétés circulaires des traces photo-induites seront étudiées dans le chapitre 4.

### 3.2. Influence du taux de recouvrement sur les effets d'asymétrie

Le taux de recouvrement est défini par le rapport de chevauchement de deux impulsions consécutives. Ce taux est égal au rapport de l'aire en rouge vif (figure 3.2.1) sur l'aire du spot laser.



Figure 3.2.1 : Chevauchement (rouge vif) des impulsions (rouge pâle) lors du déplacement rectiligne du faisceau laser

On obtient mathématiquement un taux de recouvrement (en pourcentage) qui est égal à :

$$\tau' = \frac{2R^2 \cos^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right)}{\pi R^2} \approx \frac{1}{\pi} \frac{Rf}{v} \quad (3.2.1)$$

où  $R$  est le waist du faisceau au point focal,  $f$  est la fréquence de répétition du laser et  $v$  est la vitesse d'écriture (la vitesse de déplacement de l'échantillon devant le faisceau laser). Pour simplifier ce taux, on définit le nombre effectif d'impulsions par unité de longueur tel que :

$$\tau = \frac{f}{v} \quad (3.2.2)$$

Tout au long de cette partie, ce taux sera la principale variable de l'étude car des résultats préliminaires nous laissent supposer que c'est un paramètre clef à l'origine de la formation des nanoplans d'une part et des effets asymétriques d'autre part.

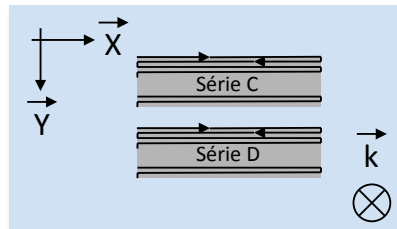


Figure 3.2.2 : Schéma d'une partie de l'échantillon UPS516 inscrit dans la silice dopée à 12% au Germanium suivant deux configurations d'écriture et dans les deux sens. Écriture suivant l'axe X, polarisation parallèle (C) et polarisation perpendiculaire (D). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; NA=0,6 ; 100µm de profondeur de focalisation et une distance entre les lignes de 20µm.

Les études de Hnatovsky et al. montrent par exemple que plusieurs impulsions avec un fort taux de recouvrement sont nécessaires à la formation des nanoplans. Dans un premier temps, on considère le même échantillon que dans la partie 3.1, la silice dopée 12% Ge. On fait ainsi varier la vitesse d'écriture pour une valeur donnée de la fréquence de répétition du laser de 100kHz, on modifie ainsi le taux  $\tau$ . L'énergie par impulsion a été fixée à 0,5µJ. On inscrit donc deux séries dans lesquelles on fait varier la vitesse d'écriture et ce pour les deux configurations d'écriture notées Xx et Xy. La figure 3.2.3 montre un schéma de cet échantillon. Dans un second temps, on irradie un échantillon en verre Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (qu'on note LNS) suivant quatre configurations Xx ; Xy ; Yx et Yy, sur dix vitesses d'écriture comprises entre 5 et 500µm/s. L'énergie par impulsion a



été fixée à  $2,3\mu\text{J}$  suite à des expériences préliminaires ayant permis de déterminer les seuils de modifications permanentes dans ce matériau.

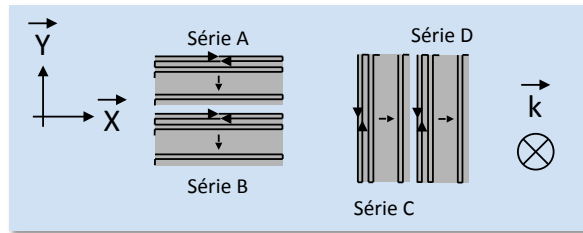


Figure 3.2.3 : Schéma d'une partie de l'échantillon UPS472A inscrit dans un verre composite  $32,5\text{Li}_2\text{O}-27,5\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$  (en % mol) dit LNS dans les deux sens d'écriture et les quatre configurations (A) Xx ; (B) Xy ; (C) Yx et (D) Yy. Paramètre d'écriture :  $800\text{nm}$  ;  $120\text{fs}$  ;  $1\text{kHz}$  ;  $\text{NA}=0,6$  ;  $2,3\mu\text{J}$  ;  $150\mu\text{m}$  de profondeur de focalisation et une distance entre les lignes de  $50\mu\text{m}$

Pour plus de détails, cet échantillon est représenté en annexe 2 et il est noté UPS472A par notre équipe. La figure 3.2.3 montre le schéma de cet échantillon. Comme dans la précédente étude, on procédera à la quantification de la retardance et à l'analyse fine de images MEB des mêmes traces laser.

### 3.2.1. Echantillon en silice dopée 12% massique en Germanium

La figure 3.2.4 représente la retardance déterminée par la méthode de Sénarmont en fonction du nombre d'impulsions par micromètre, sur une gamme allant de  $150\text{impulsions}/\mu\text{m}$  à  $20000\text{impulsions}/\mu\text{m}$ , et dans les deux sens d'écriture +X et -X.

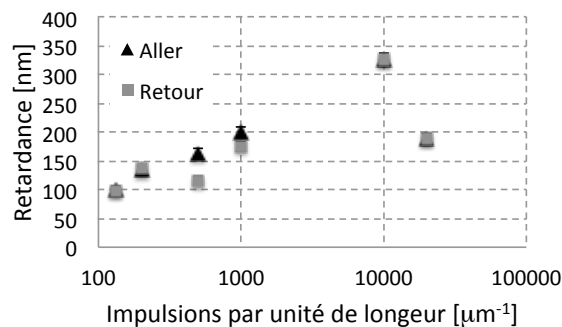
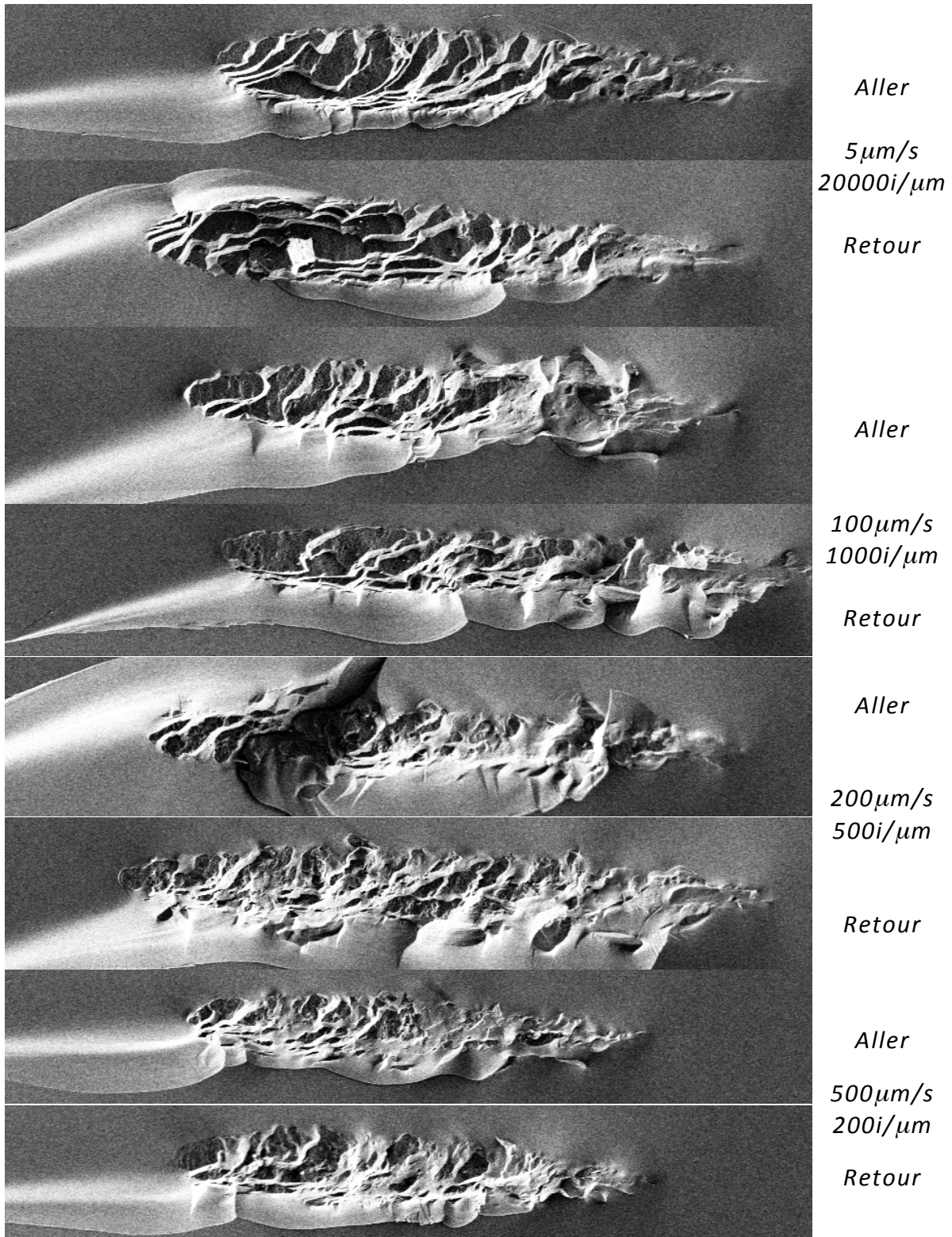


Figure 3.2.4 : Retardance des lignes inscrites en fonction du nombre d'impulsions par micromètre dans les sens d'écriture +X (triangle) et -X (carré) pour la configuration d'écriture Xx. On précise que les barres d'erreur sont masquées par les symboles (triangles et carrés). Paramètres d'écriture :  $1030\text{nm}$  ;  $300\text{fs}$  ;  $100\text{kHz}$  ;  $\text{NA}=0,6$  ;  $0,5\mu\text{J}$ . Echantillon : Silice dopée 12% Ge

Comme indiqué précédemment le nombre d'impulsions par unité de longueur est obtenu en variant la vitesse d'écriture à une fréquence de répétition du laser fixée à  $100\text{kHz}$ . L'énergie du laser est fixée à  $0,5\mu\text{J}/\text{impulsion}$  ce qui correspond à une valeur au delà du seuil T2 et à une retardance proche de son seuil de saturation comme indiqué au paragraphe précédent.

### 3.2.1.1. Suivant la configuration d'écriture Xx

Les courbes de la figure 3.2.4 montrent que la retardance croît jusqu'à un maximum obtenu à 10000impulsions/ $\mu\text{m}$ . A noter que ce maximum atteint une retardance élevée de l'ordre de 330nm ce qui permet par exemple de réaliser des lames demi-onde dans le visible en une seule couche.



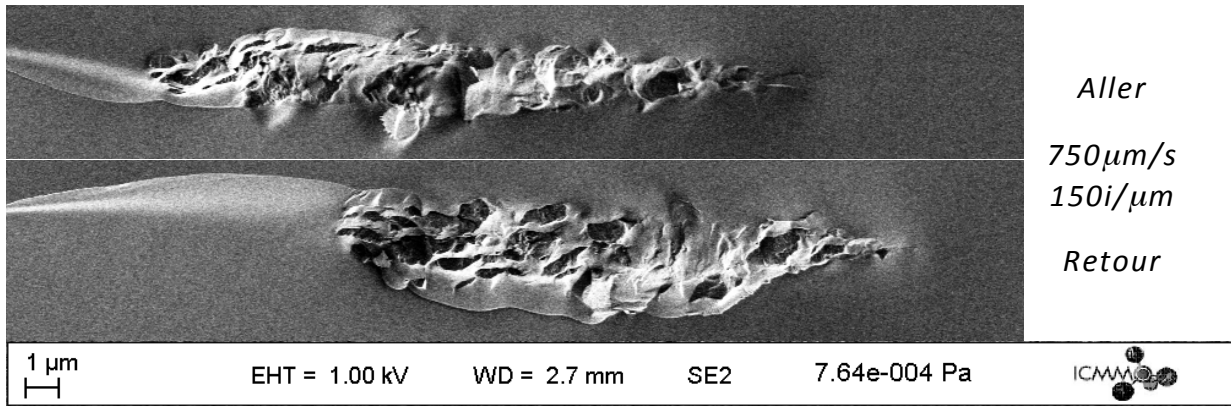


Figure 3.2.5 : Images MEB en électrons secondaires des traces laser en fonction de la vitesse d'écriture (en  $\mu\text{m/s}$ ) ou en fonction du nombre d'impulsion par unité de distance (en  $i/\mu\text{m}$ ) dans les deux sens d'écriture -X et +X pour la configuration Xx (série C). La flèche rouge représente le faisceau laser. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz, 0,6NA ; 0,5 $\mu\text{J}$ . Echantillon : Silice dopée 12% Ge

On définit grossièrement un domaine d'impulsions/ $\mu\text{m}$  pour lequel on observe un effet d'asymétrie, allant de 200 impulsions/ $\mu\text{m}$  à 1000 impulsions/ $\mu\text{m}$ . La figure 3.2.5 regroupe les images MEB des traces laser pour l'ensemble des traces inscrites au laser.

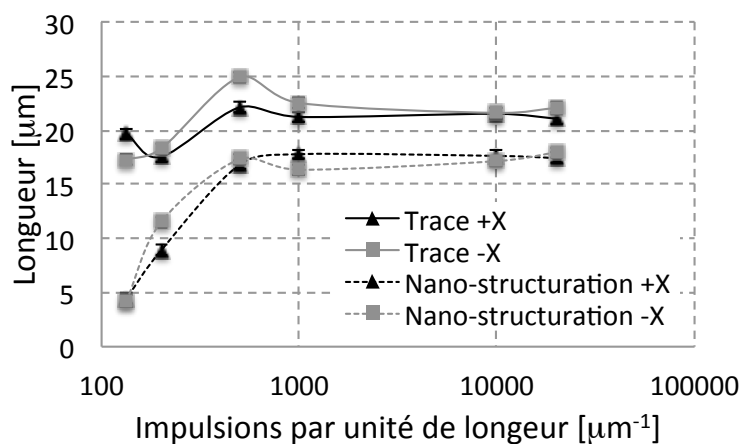


Figure 3.2.6 : Courbes en fonction de l'énergie d'irradiation de la longueur des traces (triangle) et de la longueur de la nano-structuration inscrite dans la trace (carré) pour l'aller. On précise que les barres d'erreur sont masquées par les symboles (triangles et carrés). Paramètres d'écriture : 1030nm, 300fs, 100kHz, 0,6NA ; 0,5 $\mu\text{J}$  ; configuration Xx. Echantillon : Silice dopée 12% au Ge

On constate une augmentation de la longueur de la trace lorsque la vitesse d'écriture diminue c'est-à-dire lorsque le nombre d'impulsions par micromètre augmente. On observe également une différence notable entre les traces écrites dans des sens opposés

pour un taux de 500-1000impulsions/ $\mu\text{m}$  ce qui est en accord avec les mesures de retardance.

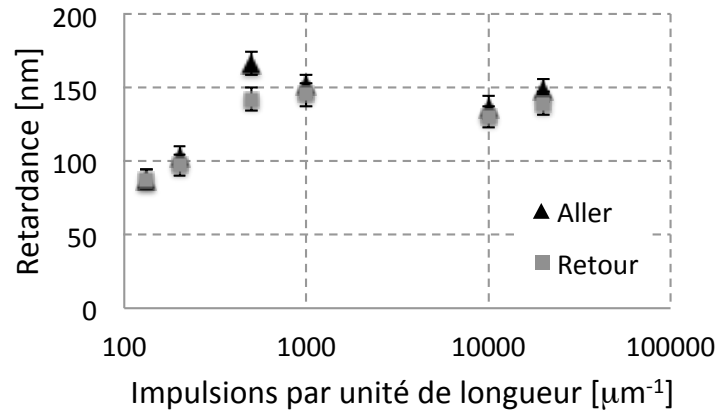
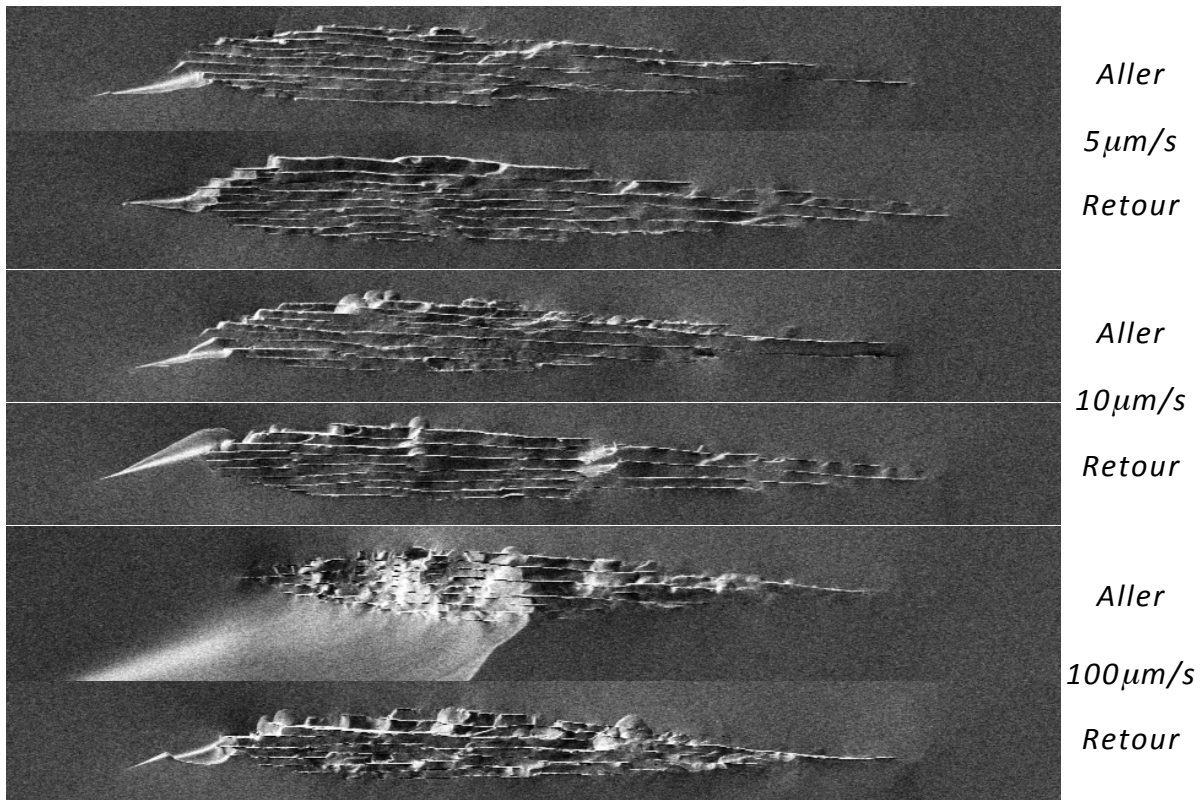


Figure 3.2.7 : Retardance des lignes inscrites en fonction de la vitesse d'écriture et dans les sens d'écriture +X ou aller (triangle noir) et -X ou retour (carré gris) pour la configuration d'écriture X,y (série D). Paramètres laser : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 0,6NA ; 0,5 $\mu\text{m}$ . Echantillon : Silice dopée 12% Ge

Comme dans le paragraphe précédent, l'analyse fine des images MEB permet de tracer la longueur des traces en fonction du nombre d'impulsions par micromètre comme représenté à la figure 3.2.6. Cette figure confirme également les observations des images MEB. En revanche, l'effet d'asymétrie semble assez faible.



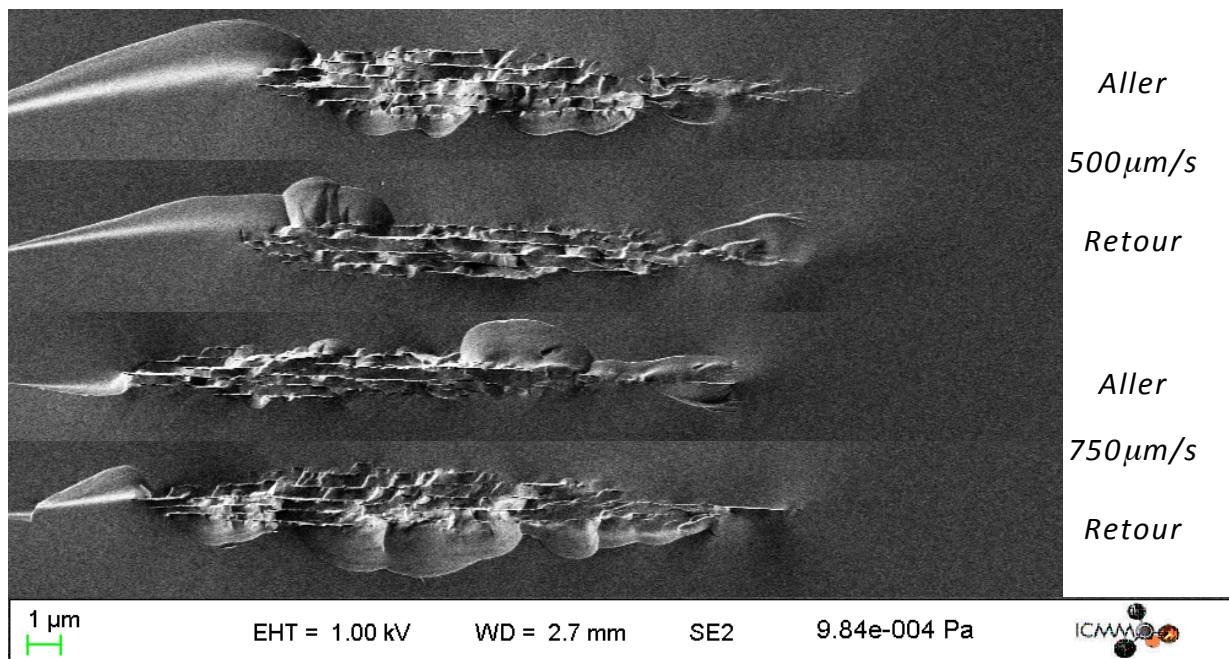


Figure 3.2.8 : Image MEB en électrons secondaires des traces laser dans la silice dopé 12% au Ge en fonction du nombre d'impulsion par unité de distance (impulsions/ $\mu\text{m}$ ) dans les deux sens d'écriture -X et +X pour la configuration Xy (série D). La flèche rouge représente la direction du faisceau laser. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; NA=0,6 et 0,5 $\mu\text{J}$ . Echantillon : Silice dopée 12% Ge

### 3.2.1.2. Suivant la configuration d'écriture Xy

On procède à la même analyse des traces laser : on commence par mesurer la retardance au moyen de la méthode de Sénarmont puis on réalise les images MEB des sections transverses de ces mêmes traces. La figure 3.2.7 montre la retardance mesurée en fonction du nombre d'impulsion par micromètre à une énergie fixe de 0,5 $\mu\text{J}$ . On constate un accroissement de la retardance avec le taux de recouvrement (ou le nombre d'impulsions/ $\mu\text{m}$ ) jusqu'à atteindre un maximum vers 500 impulsions/ $\mu\text{m}$  puis elle est stable lorsqu'on augmente le nombre d'impulsions par micromètre. L'effet aller-retour apparaît nettement à 500 impulsions/ $\mu\text{m}$ .

#### ○ Analyse fine des images MEB

Les images MEB permettent de tracer la longueur des traces laser en fonction du nombre d'impulsions par unité de longueur (figure 3.2.9). On observe que la longueur totale de la trace augmente jusqu'à atteindre son maximum vers 500 impulsions/ $\mu\text{m}$  puis elle décroît et est relativement stable pour des valeurs supérieures à 1000 impulsions par micron. Quant à la longueur de la nano-structuration, elle augmente jusqu'à 500 impulsions par micron puis elle est relativement constante par la suite. La différence de longueur entre les deux sens est faible, inférieure à 7%. En revanche, celle de la nano-structuration est beaucoup plus forte, 20% à son maximum.



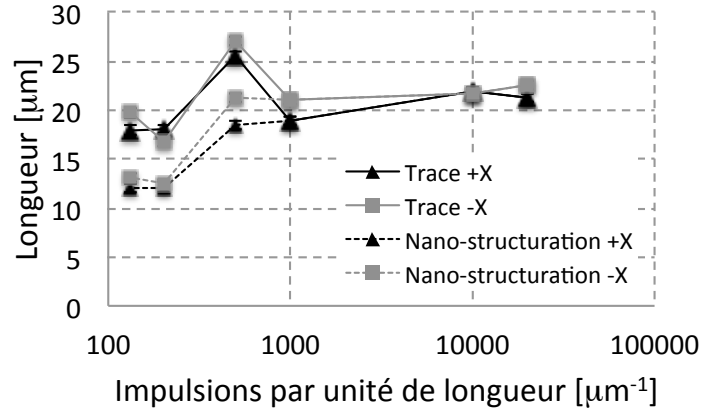
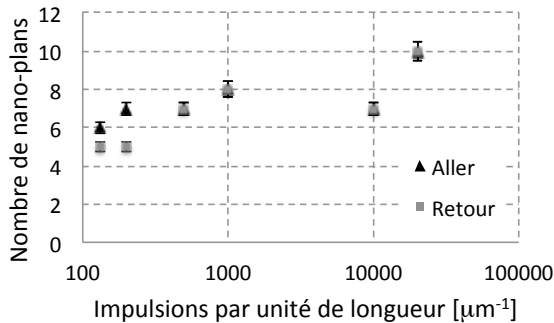
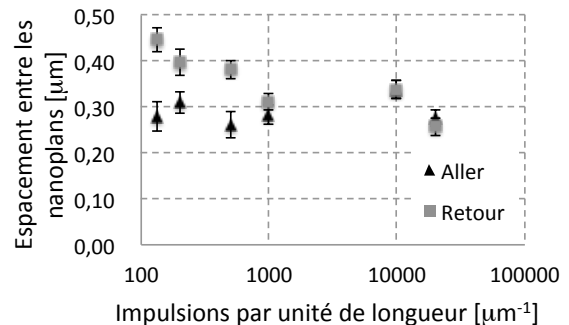


Figure 3.2.9 : Courbes en fonction de la longueur des traces d'irradiation (courbes pleines) et la longueur de la zone nano-structurée inscrite dans la trace (courbes en pointillé) dans le sens +X (triangle noir) et -X (carré gris). On précise que les barres d'erreur sont masquées par les symboles (triangles et carrés). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 0,6nA et 500μm/s ; Xy. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

On observe le même comportement entre les évolutions de la longueur de la zone nanostructurée et la retardance en fonction du taux de recouvrement. Afin d'être en mesure de relier ces effets à la microstructure et en particulier aux nanoplans, on trace le nombre de nano-plans (figure 3.2.10a) et la distance entre les plans (figure 3.2.10b) en fonction du nombre d'impulsions par unité de longueur.



(a)



(b)

Figure 3.2.10 : (a) Nombre de nano-plans (a) et leur espacement (b) en fonction du nombre d'impulsion par micromètre dans les deux sens d'écriture +X (triangles) et -X (carrés) pour la configuration Xy. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 0,6nA et 0,5μ. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

Elles montrent que le nombre de nano-plans augmente avec le nombre d'impulsions par microns et on observe une asymétrie jusqu'à 500 impulsions/ $\mu\text{m}$  avec une différence relative maximum de 14%. De la même façon, on note que l'espacement moyen des nano-plans est relativement constant dans le sens +X et décroissant dans le sens -X. Les deux courbes se rejoignent à 50000 impulsions/ $\mu\text{m}$ . On constate ainsi une forte différence dans l'espacement des nano-plans suivant le sens d'écriture.

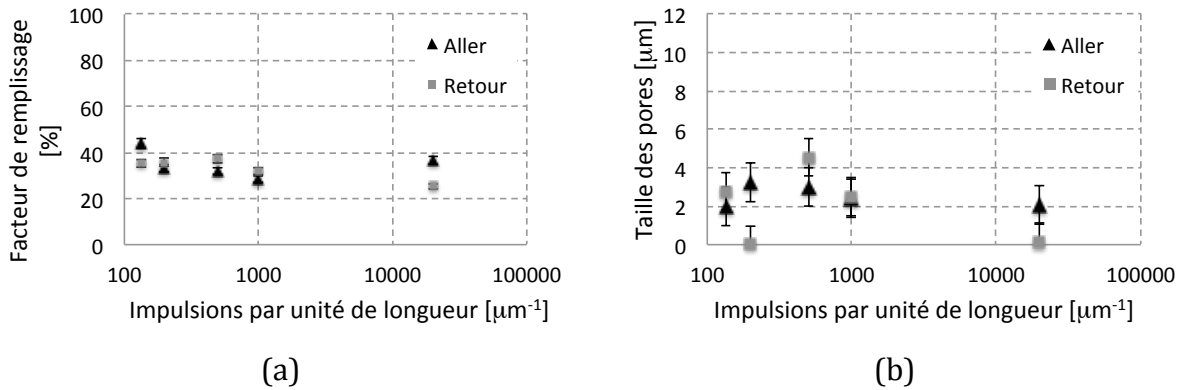
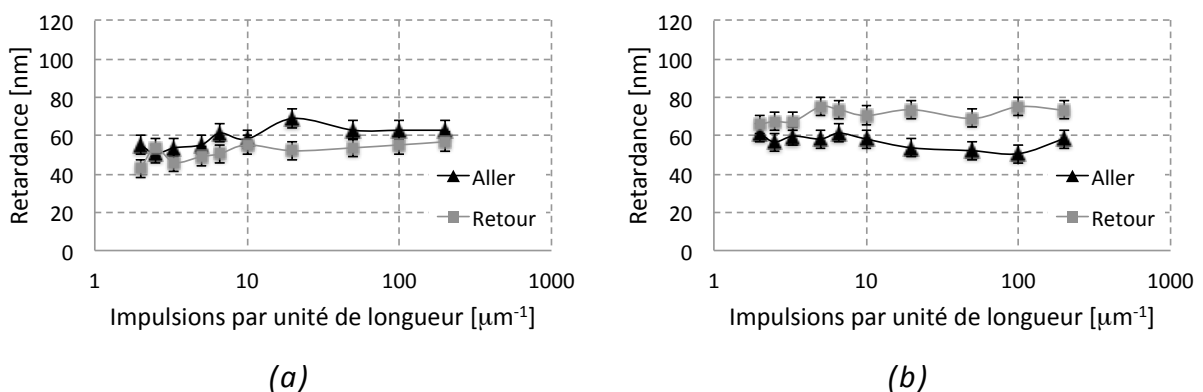


Figure 3.2.11 : Coefficient de remplissage (a) et taille des pores (b) en fonction du nombre d'impulsions par micromètre pour l'aller +X (triangles) et le retour -X (Carrés). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA ; 500 $\mu\text{m/s}$  et Xx. Echantillon : Silice dopée 12% Ge

De même que dans la partie précédente, on trace sur la figure 3.2.11 le facteur de remplissage et la taille des pores liés à la porosité des traces suivant la configuration Xx. On constate que le coefficient de remplissage et la taille des pores sont relativement constants.

### 3.2.2. Echantillon de verre LNS (32,5Li<sub>2</sub>O-27,5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40SiO<sub>2</sub>)

On inscrit avec le laser à l'ISMO des lignes suivant quatre configurations d'écriture, dans les deux sens d'écriture, à une énergie et une fréquence de répétition du laser fixe, respectivement 2,3 $\mu\text{J}$  et 1kHz. Ces expériences sont répétées pour dix vitesses d'écriture comprises entre 5 et 500 $\mu\text{m/s}$ . Le taux de recouvrement varie ainsi de 2 à 500 impulsions par micron. La figure 3.2.12 représente la retardance de ces lignes en fonction du nombre d'impulsions par micron pour les quatre configurations d'écriture laser.



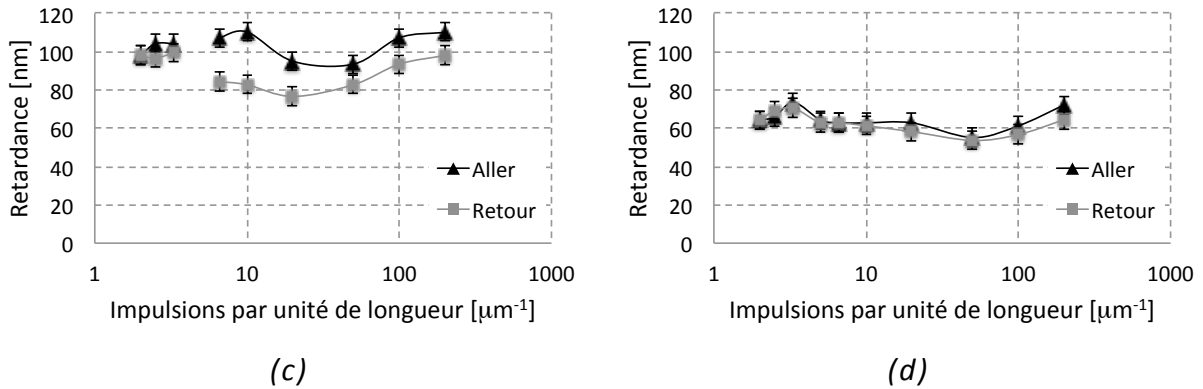


Figure 3.2.12 : Retardance des lignes inscrites en fonction du nombre d'impulsion par unité de longueur et dans les sens d'écriture +X ou aller (triangle noir) et -X ou retour (carré gris) pour les quatre configurations d'écriture : (a) : X,x ; (b) : X,y ; (c) : Y,x et (d) : Y,y. Paramètres d'écriture : 800nm ; 120fs ; 1kHz ; 0,6NA ; 150 $\mu\text{m/s}$  ; 2,3 $\mu\text{J}$ . Echantillon :  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

On constate que la retardance est comprise entre 40 et 80nm, globalement aux alentours de 60nm, pour les configurations X,x, X,y et Y,y. La configuration Y,x présente une retardance significativement plus élevée qui est comprise entre 70 et 110nm. La figure met en évidence la présence d'asymétrie d'écriture sur trois des quatre configurations d'écriture. Cet effet d'asymétrie semble disparaître pour un nombre d'impulsions par micron faible, inférieur à 5impulsions/ $\mu\text{m}$ . On a également mesuré une inclinaison du front d'onde de 36° orienté dans le sens inverse des aiguilles d'une montre dans le plan XY, et de 0,064° hors de l'axe z pour un faisceau de 4mm de diamètre juste avant la focalisation.

### 3.2.3. Interprétations

- Asymétrie dans le cas de la silice dopée 12% en Ge

On a vu, à travers l'analyse des valeurs de la retardance et des images MEB, une similitude d'évolution de la retardance et de la longueur de la zone nanostructurée (section 3.1.1 et 3.2.1 de ce chapitre). Cette évolution est telle qu'il y a croissance de la retardance jusqu'à (750 $\pm$ 250) impulsions/ $\mu\text{m}$  puis reste stable pour des valeurs d'impulsions par micron plus élevées. Il existe donc là aussi une relation entre la retardance et la longueur des zones nano-structurées inscrites dans les traces laser. Pour mettre en évidence cela, on trace les courbes de biréfringence pour les deux configurations d'écriture Xx et Xy (figure 2.3.13). On constate que les courbes présentent des allures très différentes selon la configuration. Pour la configuration Xx, on obtient une relation linéaire entre la biréfringence et le nombre d'impulsion par microns. Pour la configuration Xy, la biréfringence dans le sens +X est légèrement croissante tandis que celle dans le sens -X semble constante. On trace également la biréfringence linéaire déduite par le modèle de Bricchi (les paramètres sont les mêmes que dans la section 3.1.2) et on constate sur la figure 3.2.12b que les droites passent par nos points expérimentaux ce qui indique que la principale origine de la forte biréfringence observée est bien une biréfringence de forme reliée à la présence des nanoplans poreux. On mesure un fort degré d'asymétrie de l'ordre de 20%, défini par  $\frac{\Delta n_{\text{retour}} - \Delta n_{\text{aller}}}{\Delta n_{\text{retour}} + \Delta n_{\text{aller}}}$ . Cette



asymétrie diminue lorsque le nombre d'impulsions par micron augmente, jusqu'à disparaître à  $(750 \pm 250)$  impulsions/ $\mu\text{m}$ .

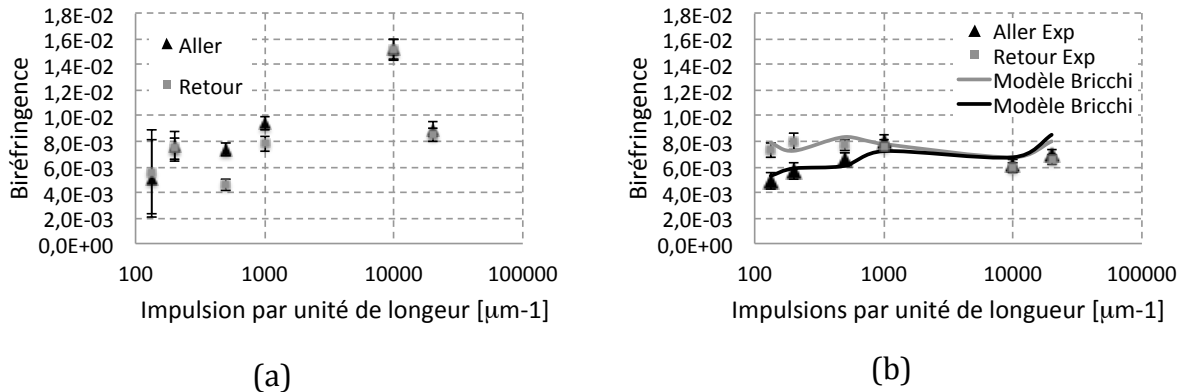


Figure 3.2.13 : Biréfringence déduite de la retardance et de la longueur de la zone nanostructurée en fonction du nombre d'impulsions par micron pour les configurations Xx (a) et Xy (b). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 0,6NA et 0,5 $\mu\text{J}$ .

La relation entre la biréfringence et le nombre d'impulsions par unité de longueur est donc beaucoup plus difficile à établir qu'avec l'énergie car elle dépend de la configuration d'écriture. Comme précédemment, on trace la biréfringence par unité de nanoplans en fonction du nombre d'impulsions par unité de longueur. On obtient la figure 3.2.14.

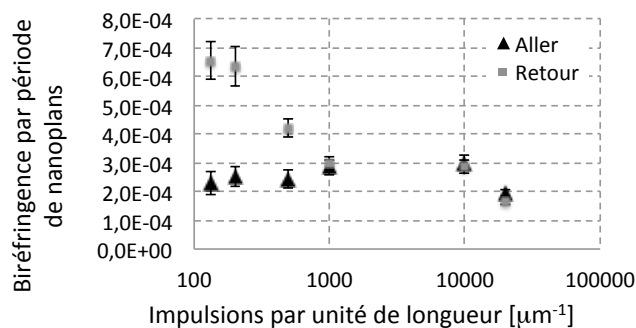


Figure 3.2.14 : Biréfringence par unité de nanoplans en fonction du nombre d'impulsions par unité de longueur pour la configuration d'écriture Xy et dans les deux sens de déplacement du laser +X et -X. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 0,6NA et 0,5 $\mu\text{J}$ .

La figure montre que la biréfringence par unité de nanoplans est relativement constante dans le sens +X et diminue fortement dans le sens -X. La taille des pores et le facteur de remplissage étant constants, la variation de la biréfringence dans le sens -X ne semble pas être la conséquence de la porosité contrairement au sens +X. Des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre ce phénomène.

- **Asymétrie dans le cas du verre LNS**

Dans le cas du verre LNS où on a vu un effet d'asymétrie sur la retardance dans trois des quatre configurations d'écriture : cet effet dépend donc de la direction d'écriture X et Y mais également de l'orientation de la polarisation d'écriture à savoir selon x ou selon y. La biréfringence est produite dans cet échantillon par la formation d'un champ de contrainte, visible à travers les fissures le long de la trace, ce qui n'était pas le cas dans la silice dopée au Germanium. Une étude sur le sujet a été récemment publiée. En effet, dans le cas de la silice dopée 12% Ge, on a vu que l'irradiation laser femtoseconde crée une nano-structuration inscrite dans la trace laser. Ceci est observable sur les images MEB des figures 3.2.8 et 3.2.5. En revanche, les traces inscrites dans l'échantillon de verre LNS ne présentent pas de structuration particulière comme le montre la figure 3.2.14.

- Expériences complémentaires de différents groupes

Ces effets d'asymétrie sont également observables dans d'autres matériaux : dans les verres sodo-calciques (« soda-lime glasses ») [124], dans d'autres verres de la famille  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  [125], dans des alumino-borates [110, 111] ou dans des verres chalcogénures [109]. On a vu dans l'introduction que les premières études avaient interprété ces résultats par la présence d'une inclinaison du front d'onde des impulsions laser.

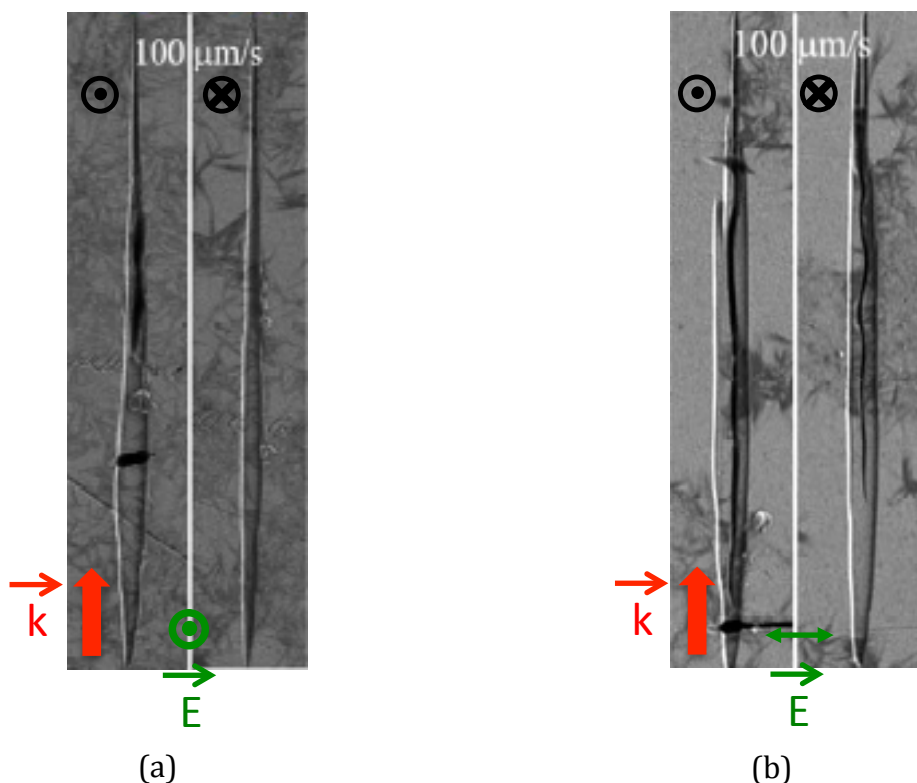


Figure 3.2.14 : Image MEB en électrons secondaire des traces laser dans un verre LNS après gravure chimique (etching) suivant une polarisation parallèle (a) et perpendiculaire (b) à la direction d'écriture Y. La flèche est la direction du faisceau laser, les signes en verts représentent la polarisation du faisceau et ceux en noir, la sens de l'écriture laser. Paramètres d'écriture : 800nm ; 120fs ; 1kHz ; NA0,6 ; 2,3mJ.

Dans un second temps, les expériences utilisant un SLM (spatial light modulator en anglais) ont montré qu'une asymétrie d'intensité dans le profil du faisceau laser suffit pour obtenir cet effet.

Par conséquent, on peut déduire qu'une hétérogénéité spatiale dans le plasma est nécessaire pour imprimer une asymétrie spatiale dans la matière que ce soit sous la forme de nanoplans (« en miroir ») ou de biréfringence. Cependant nous observons l'absence d'asymétrie pour une seule de nos quatre configurations. Le fait que l'asymétrie d'écriture soit déterminée par l'inclinaison du front d'onde seule impliquerait qu'elle soit détectée pour l'ensemble des configurations d'écriture laser, du moment que ceux-ci ne soit pas perpendiculaire à l'inclinaison du front d'onde [110, 126]. Ceci impliquerait que si l'asymétrie d'écriture n'apparaît pas pour une configuration, dans notre cas la configuration Yy, il ne devrait y avoir aucune asymétrie également pour la configuration Yx, or ce n'est pas le cas dans nos expériences.

Une manipulation intéressante liée à l'impact de la contrainte sur l'écriture est rapportée par Genevivijs et al. [109]. Ces auteurs ont étudié la variation de la retardance suivant la distance qui sépare les lignes photo-inscrites par laser. La retardance augmente linéairement lorsque l'espacement diminue et présente une tendance à la saturation pour des espacements inférieurs à 1µm. Ils déduisent que le champ de contraintes, généré par la ligne précédemment écrite, influence le champ de contrainte (et donc la biréfringence) généré suite à l'inscription de la ligne suivante.

Une autre observation d'asymétrie a été mise en évidence par le même groupe dans un verre d'alumino-borosilicate [126] avec une accumulation d'un grand nombre d'impulsions en régime d'irradiation statique (pas de déplacement de l'échantillon). Ces auteurs montrent la production de micro-bulles uniquement d'un côté du volume d'interaction lorsque la polarisation est presque horizontale. Leur explication est liée à l'effet d'un flux thermique qui s'exprime suivant la relation suivante:

$$\vec{j} = -\zeta \vec{E} \left( \vec{E} \cdot \frac{\vec{\nabla} n_e}{n_e} \right) \quad (3.2.3)$$

où  $\zeta$  est un coefficient scalaire,  $\vec{E}$  est le champ électrique de l'onde électromagnétique et  $n_e$  est la densité des électrons quasi-libres. Dans l'expression de ce flux,  $\vec{\nabla} n_e$  est produit par l'inclinaison du front d'onde et orienté ainsi dans sa direction. Par conséquent, le flux est maximal quand la polarisation du laser et le front d'onde fait un angle minimal, et nul quand la polarisation est dans le plan du front d'onde. Cette explication semble être en accord avec la symétrie de l'observation décrite par le groupe de Genevivijs mais ils détectent également un halo autour du volume d'interaction qui est probablement lié à la diffusion thermique qui ne montre aucune asymétrie. Nous pouvons penser ainsi que la combinaison vectorielle suggérée est correcte mais que le flux thermique n'est pas la base de la production du halo mais plutôt proviendrait d'un courant de charge.

Dans un papier récent [127], les auteurs décrivent une expérience pertinente qui peut être liée à la polarisation d'un matériau isotrope tel la silice pure. Ils prouvent que quand des lignes sont inscrites dans une direction d'une extrémité à l'autre de l'échantillon, le taux de gravure chimique (etching) n'est pas le même dans un sens ou dans l'autre. Cet effet apparaît à des chevauchements d'impulsions suffisants. Une telle différence dans la gravure est déjà décrite dans le passé mais dans un cristal de LiNbO<sub>3</sub> [128]. Elle résulte de la réaction chimique différente due à une différence de charge de surface. Il est probable que le même phénomène se produise pour la silice irradiée et indique ainsi qu'une polarisation permanente a été produite en volume. Cependant,

comme la silice pure ne contient pas de matière ferroélectrique, nous pouvons dire qu'une charge spatiale est stockée le long de la ligne écrite. Nous avons effectué des mesures avec le microscope à force électrostatique et les résultats préliminaires semblent confirmer cette remarque. Une telle migration de charge est également observée lors de l'irradiation laser de verres dopés à l'argent [129]. Nous pouvons penser que ces charges spatiales sont la conséquence de la migration d'électrons, migration induite par l'intermédiaire de la force pondéromotrice.

- **Interprétation du mécanisme physique**

A partir de nos résultats et de ceux décrit ci-dessus, issue d'expériences d'autres groupes, Poumellec propose une interprétation du mécanisme physique à l'origine de ces effets d'asymétries et en accord avec les observations des expériences [136]. Avant d'établir les causes possibles, il est nécessaire de rappeler que l'axe horizontal X est choisi suivant l'axe du compresseur optique du laser femtoseconde.

Dans la première partie du processus, les électrons quasi-libres, produits dans le plasma lors de la focalisation des impulsions laser dans le matériau, sont mobiles et se déplacent sous l'action de la force pondéromotrice<sup>§§</sup> comme décrit par Bethune [130]. L'inclinaison du front d'onde agit comme un « chasse-neige » et pousse les électrons d'un côté du plasma. Le plasma devient transversalement asymétrique. Les excitons sont presque immobiles et l'irrégularité du plasma sera maintenue après le passage de l'impulsion. Puis, les excitons se relaxent et la charge d'espace est définitivement stockée dans la matière. Quand la matière est à nouveau à température ambiante, elle contient donc des charges d'espace, une matière déformée plastiquement et un champ de contrainte due à la force électrostatique et à la modification des propriétés mécaniques due à l'irradiation (en particulier la température fictive qui augmente après l'irradiation laser). Lors du passage de l'impulsion suivante, celle-ci efface une partie de la distribution de charge et également une partie du champ de contrainte. Par contre, la partie de la matière précédemment irradiée qui n'est pas ré-irradiée par l'impulsion suivante induit un champ de contrainte au niveau du volume focal suivant. Comme on l'a mentionné ci-dessus, on croit que ce champ de contrainte agisse l'un sur l'autre dans le processus de transformation de la matière sous irradiation. Par conséquent, parce que le champ de contrainte n'est pas le même de part et d'autre de l'impulsion précédente, la transformation de la matière peut être différente comme on peut le voir dans les expériences de Kazansky [126]. Dans le modèle décrit par Poumellec, il y a seulement une direction pour laquelle l'écriture asymétrique ne peut pas être détectée, lorsque la direction d'écriture est perpendiculaire au plan de l'inclinaison du front d'onde. Ce modèle introduit un couplage entre l'inclinaison du front d'onde porté par le gradient de densité électronique et la polarisation du laser à travers le terme de polarisation du troisième ordre. On considère également que la vitesse du plasma n'est pas négligeable. On peut montrer que ces termes introduisent en grande partie des forces perpendiculaires aux gradients du champ électrique et du champ magnétique. Ils dévient la direction du gradient de densité du plasma selon la polarisation du laser. Le calcul approximatif de leur amplitude, considérant que la vitesse moyenne permet à l'électron de traverser la section du faisceau pendant la durée de l'impulsion, conduisent à des forces dont l'ordre de grandeur est comparable à la force pondéromotrice à une vitesse nulle dans nos conditions. Cette contribution est donc la plus importante pour

---

<sup>§§</sup> La force pondéromotrice est une force non linéaire qu'une particule chargée subit dans un champ électromagnétique oscillant inhomogène

expliquer l'effet de polarisation du laser dans l'asymétrie d'écriture. L'effet le plus important apparaît lorsque la polarisation du laser se situe dans le plan de rotation de l'inclinaison du front d'onde, augmentant ainsi son effet.

### **3.2.4. Conclusion**

Après la révision des publications ainsi que les nouveaux résultats qui montrent une écriture asymétrique sur les changements d'indice de réfraction, de biréfringence, de nano-structuration, d'effort, leurs analyses suggèrent une nouvelle interprétation basée sur une charge d'espace obtenue à partir de la force pondéromotrice puis stockée dans le matériau diélectrique (comme nos verres). Cette charge d'espace stockée introduit ainsi un champ de contrainte asymétrique. Avec un tel mécanisme, on peut expliquer la plupart des observations expérimentales que ce soit en régime statique ou dynamique. Des expériences supplémentaires sont néanmoins envisagées pour établir l'existence des charges d'espace ainsi stockées et de la distribution spatiale du champ de contrainte.

### **3.3. Influence de la profondeur de focalisation**

L'objectif de cette partie consiste à observer l'impact des aberrations sphérique et chromatique sur les effets aller-retour. A cet effet nous allons étudier l'influence de la profondeur de la focalisation sur la retardance photo-induite par l'irradiation. Pour cela, on choisit trois différents « moyens » de focalisation. Le premier est un objectif de microscope Nachet x20 ayant une ouverture numérique de 0,35. On précise que cet objectif a été conçu pour un fonctionnement spécifique dans le domaine spectral infrarouge, on minimise donc les effets d'aberration chromatique vers 1030nm. Il devrait y avoir néanmoins un effet d'aberration sphérique apparent en fonction de la profondeur de focalisation. Le second est un objectif de microscope Olympus ULWD MSPlanx50 possédant une ouverture numérique de 0,55. Il a été conçu pour une utilisation dans le domaine spectral du visible et plus particulièrement dans le vert. Il y aura vraisemblablement une quantité apparente d'effets d'aberrations chromatique et sphérique. Le troisième est une lentille asphérique C671TME-B de focale  $f = 4,02\text{mm}$  et présentant une ouverture numérique de 0,6. La forme de la lentille minimise l'effet d'aberration sphérique aux alentours de 1030nm.

Dans un premier temps, on considère un échantillon en Suprasil 1 dans lequel on inscrit des lignes à différentes profondeurs avec les trois objectifs. L'énergie des impulsions est fixée à  $0,4\mu\text{J}$ , le taux de recouvrement à 1000 impulsions par micromètre obtenu avec une fréquence de répétition du laser à 100kHz et une vitesse d'écriture fixée à  $100\mu\text{m/s}$ .

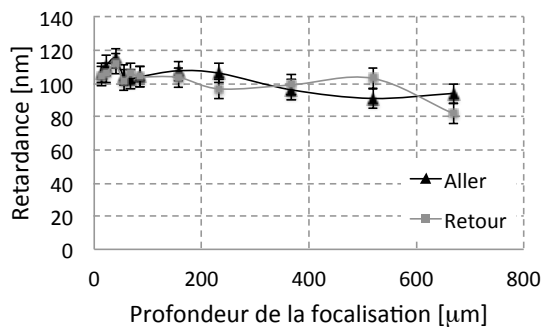
Dans un second temps, on considère également un échantillon en Suprasil 1 dans lequel on inscrit des lignes à différentes profondeurs (allant jusqu'à  $800\mu\text{m}$ ) avec le même objectif de microscope à savoir celui présentant une ouverture numérique de 0,55 et dédié au visible. Ces lignes sont inscrites avec trois différentes énergies par impulsion : 0,2 ; 0,3 et  $0,4\mu\text{J}$ . Pour finir, on trace la retardance des lignes ainsi photo-inscrites pour chaque échantillon en utilisant la méthode de Sénarmont décrite dans le chapitre 2.

#### **3.3.1. Résultats**

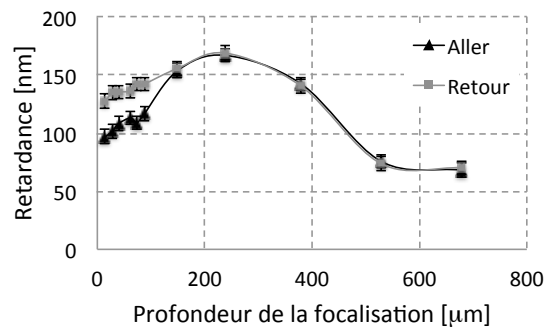
- Influence de la profondeur de focalisation

On trace les courbes de retardance en fonction de la profondeur de la focalisation pour les trois moyens de focalisation (figure 3.3.1). On constate que l'effet d'asymétrie apparaît uniquement pour l'objectif de microscope d'ouverture numérique 0,55 dédié au visible. Cet effet est détecté jusqu'à une profondeur de  $(150 \pm 90) \mu\text{m}$ . Du point de vue de la retardance, on observe des évolutions significativement différentes suivant les trois moyens de focalisation.

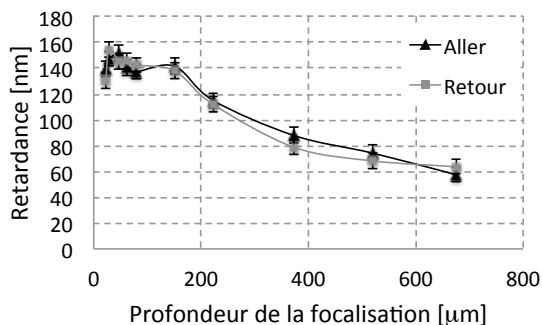
- Dans le cas de l'ouverture numérique de 0,35, la retardance augmente jusqu'à une profondeur de  $(40 \pm 18) \mu\text{m}$  puis décroît lorsque la profondeur de focalisation augmente jusque  $700 \mu\text{m}$ .
- Pour une ouverture numérique de 0,55 et un objectif dédié au visible, la retardance augmente jusqu'à atteindre un maximum à une profondeur de  $z = (200 \pm 30) \mu\text{m}$  puis décroît fortement. On notera que cet objectif est prévu pour travailler à une profondeur de focalisation de  $180 \mu\text{m}$ .



(a) : NA=0,35



(b) : NA=0,55



(c) : NA=0,60

Figure 3.3.1 : Retardance en fonction de la profondeur de la focalisation corrigée de l'indice de réfraction du Suprasil 1 pour trois ouverture numérique : 0,35 (a) ; 0,55 (b) et 0,60 (c). Les courbes correspondent aux aller et les courbes grises, aux retours. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 100 $\mu\text{m/s}$  ; 0,4 $\mu\text{J}$  et une configuration de type X,x.

- Pour la lentille asphérique, on observe que la retardance augmente jusqu'à une profondeur de  $(29 \pm 19) \mu\text{m}$  puis décroît légèrement jusqu'à une profondeur de  $(151 \pm 71) \mu\text{m}$  et décroît fortement au-delà.

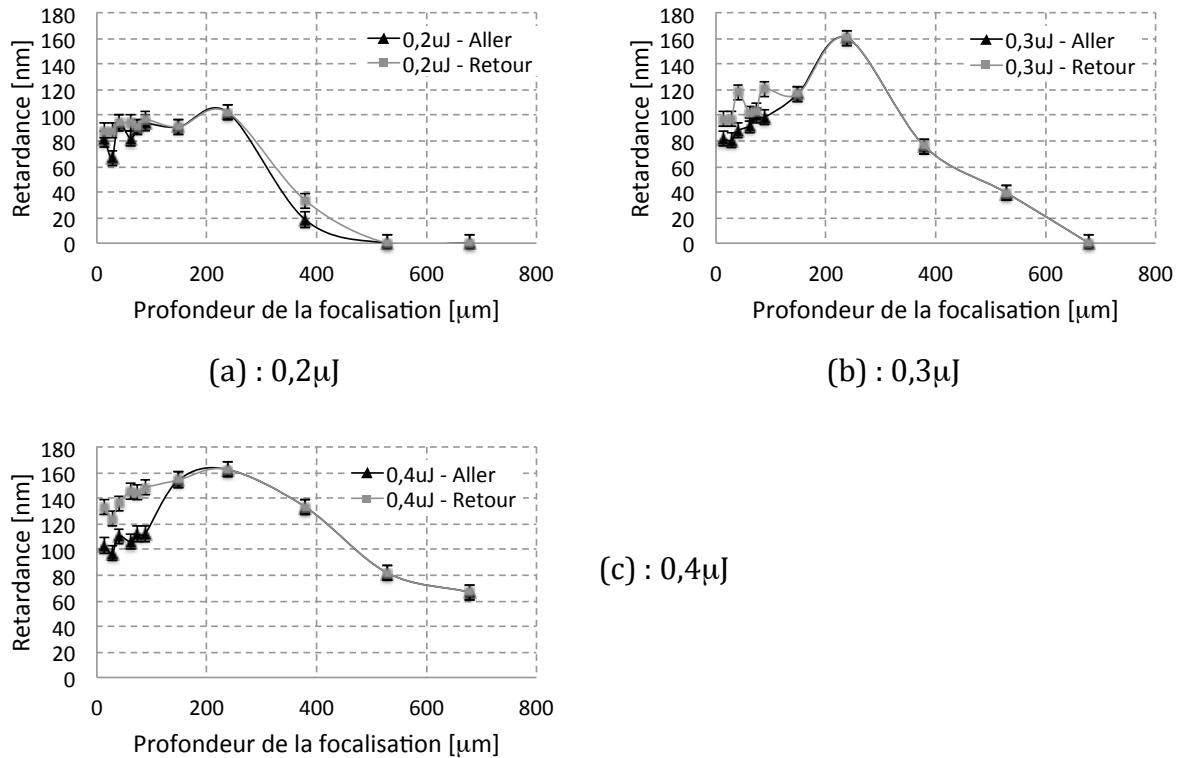


Figure 3.3.2 : Retardance en fonction de la profondeur de focalisation corrigée de l'indice de réfraction du Suprasil 1 pour des énergies d'irradiation de 200nJ (a), 300nJ (b) et 400nJ (c). Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 100kHz ; 100μm/s ; NA=0,55 ; config X,x

Les mesures de retardance pour les trois énergies par impulsion étudiées : 0,2μJ, 0,3μJ et 0,4μJ sont représentées sur la figure 3.3.2. Les courbes noires correspondent aux valeurs de retardance liées au sens +X (aller) et les courbes grises, au sens -X (retour). La figure montre un effet d'asymétrie pour des profondeurs de focalisation comprises entre  $z = 0\mu\text{m}$  et  $z = (120\pm 30)\mu\text{m}$ . On note que cet effet augmente lorsque l'énergie des impulsions augmente. Du point de vue de la retardance, on observe que la retardance augmente jusqu'à une profondeur de  $z = (200\pm 30)\mu\text{m}$ .

### 3.3.2. Interprétation

Lors de nos expériences, nous avons considéré deux objectifs de microscope, l'un où l'effet d'aberration chromatique est minimal, c'est le cas de l'objectif avec une ouverture numérique de 0,35, l'autre dédié au visible et présentant ainsi une chromaticité relativement importante, c'est le cas de l'objectif au NA=0,55. Dans les deux cas, les objectifs présentent un effet d'aberration sphérique qui sera fonction de la profondeur de focalisation.

- Dans le cas de l'objectif de NA=0,35, on n'observe pas d'évolution de la retardance en fonction de la profondeur de focalisation. Cela signifie que l'aberration sphérique est très faible. On notera que la faible ouverture numérique favorise cette faible dépendance avec la profondeur de focalisation.
- Dans le cas de l'objectif de NA=0,55, on constate une évolution croissante de la retardance puis décroissante. Lorsque la retardance croît, cela signifie que les aberrations, chromatique et sphérique, diminuent et leur effet est minimal

lorsque la retardance est la plus élevée à savoir pour une profondeur de  $(240 \pm 140) \mu\text{m}$ .

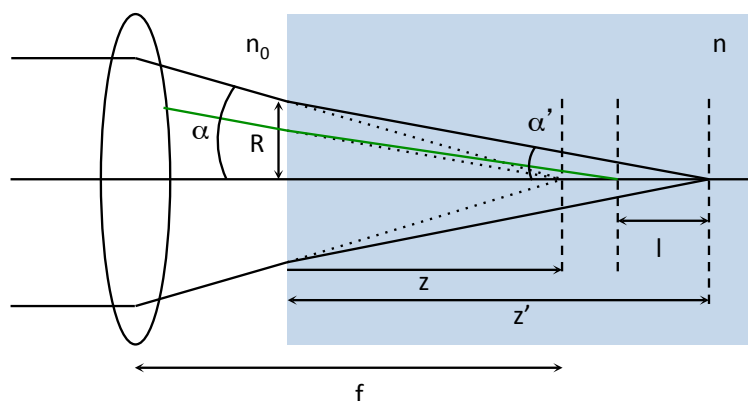


Figure 3.3.3 : Schéma en optique géométrique de la focalisation dans un matériau en prenant en compte les aberrations sphériques d'une lentille convergente.  $f$  est la focale de la lentille,  $z$  est la profondeur de la focalisation dans le matériau sans correction de son indice de réfraction et  $z'$  est la profondeur réelle de la focalisation dans le matériau

Cette grandeur est vraisemblablement reliée à la bague de correction de l'objectif. Cette correction compense l'effet d'aberration sphérique à une distance déterminée propre à l'objectif. Dans notre cas, cette distance est égale à  $180 \mu\text{m}$  pour une longueur d'onde de  $1030 \text{nm}$ . Cette valeur  $z$  est la profondeur de focalisation dans le matériau sans prendre en compte l'indice de celui-ci. La profondeur de focalisation réelle ou corrigée de l'indice de réfraction  $z'$  est déduite par la relation [131] :

$$z' = \frac{n}{n_0} z \sqrt{1 + \frac{n^2 - n_0^2}{n^2} \left(\frac{R}{z}\right)^2} \quad (3.3.1)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu où se situe le point focal,  $n_0$  est l'indice de réfraction de l'air et  $z$  est la distance focale dans l'air. On peut approximer cette équation en admettant que  $R \ll z$ . On obtient ainsi :

$$z' = \frac{n}{n_0} z \quad (3.3.2)$$

Pour le Suprasil 1, on déduit l'indice de réfraction  $n = 1,450$  à la longueur d'onde de  $1030 \text{nm}$  grâce à la relation 2.1 du chapitre 2. De plus les aberrations sphériques entraînent un élargissement du volume focal dans l'axe de propagation du faisceau. En effet les rayons optiques passant sur les bords de la lentille sont focalisés à une position différente de ceux passant plus près du centre de la lentille. La longueur  $l$  va nous permettre de quantifier cet élargissement dans l'axe de propagation du faisceau et en fonction de la profondeur de focalisation  $z$  telle que :

$$l = \frac{n}{n_0} \left[ \cos \alpha' \sqrt{\frac{1}{1 - \left(\frac{n}{n_0}\right)^2 \sin^2 \alpha'} - 1} \right] z \quad (3.3.3)$$



où  $z$  est la profondeur de focalisation dans l'air,  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $\alpha'$  est l'angle de réfraction du faisceau défini par la loi de Snell-Descartes :  $\sin(\alpha) = n \sin(\alpha')$ . La figure 3.3.3 illustre la focalisation de rayons issue d'une lentille convergente suivant les paramètres de la relation 3.3.3. Ainsi, dans le cas des parties 1 et 2 de ce chapitre, on focalise le faisceau à  $80\mu\text{m}$  de profondeur et on obtient ainsi une zone focale longue d'environ  $20\mu\text{m}$ . Il faut bien évidemment prendre en compte l'intensité pour laquelle il y a interaction avec le matériau. Par conséquent, la trace laser ne pourra excéder les  $20\mu\text{m}$ , à condition qu'il n'y ait pas d'effet de filamentation par exemple.

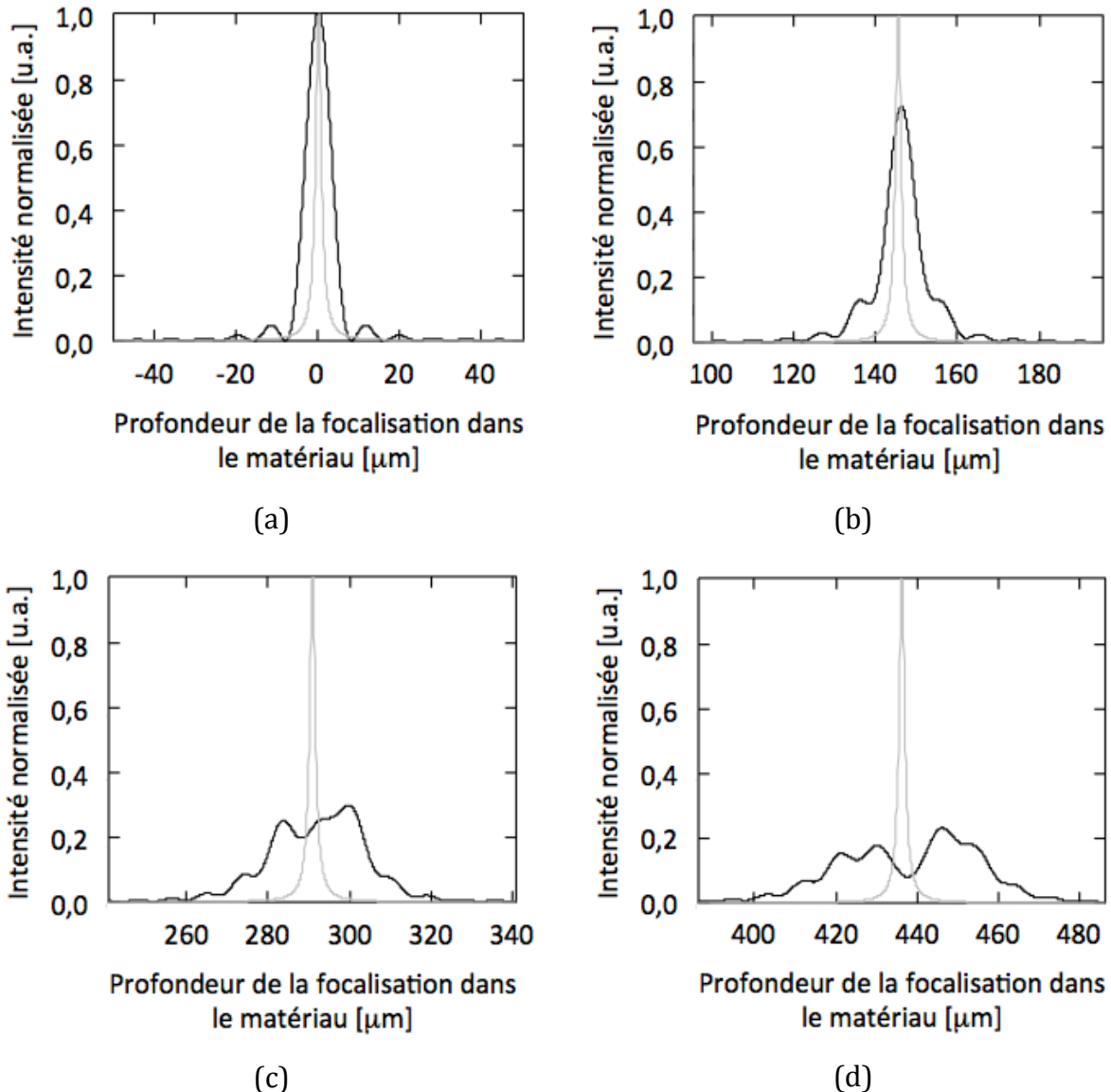


Figure 3.3.4 : Simulation de l'intensité laser normalisée autour du point focal dans le Suprasil 1 pour une focalisation à l'interface air/Suprasil 1 (a),  $100\mu\text{m}$  (b),  $200\mu\text{m}$  (c) et  $300\mu\text{m}$  (d) sans aberration sphérique (gris) et avec aberration sphérique (noir). On précise que les distances énoncées ne sont pas corrigées de l'indice de réfraction du matériau

Pour une focalisation à une profondeur de  $500\mu\text{m}$ , on obtient une zone focale longue de plus de  $100\mu\text{m}$ . On modélise le point de focalisation suivant les relations définies dans la référence [132] et on obtient l'intensité autour du point focal représentée à la figure 3.3.4. On constate que plus on focalise le faisceau profondément dans la matière, plus les effets d'aberration sphérique sont marqués. Ces effets se traduisent notamment par un allongement du volume focal dans l'axe de propagation du faisceau. L'énergie laser étant répartie sur une plus grande zone focale, l'intensité moyenne autour du point focal est plus faible. Par conséquent, la retardance diminue également. C'est ce qu'on observe sur les figures 3.3.1.b et 3.3.2.

Cela peut également se traduire par le fait que plus le point focal est profond dans le matériau, plus le seuil d'énergie nécessaire pour créer des modifications permanentes de type T2 sera élevé. Une expérience complémentaire qui consiste à inscrire des lignes à différentes profondeurs et à différentes énergies nous a permis de mettre en évidence cet effet.

La figure 3.3.5 montre la retardance en fonction de l'énergie et ce pour différentes profondeurs de focalisation. On constate que plus la profondeur de focalisation est importante et plus le seuil d'énergie T2 est élevé ce qui est en accord avec nos modélisations. Cela met clairement en évidence la signature de la présence des aberrations sphériques. Il faut aussi noter que le seuil ne bouge pas de manière significative dans le cas de la lentille asphérique (non représenté ici).

La figure 3.3.1.b relative à la retardance en fonction de la profondeur pour l'objectif de microscope  $\text{NA}=0,55$  montre un effet s'asymétrie d'écriture jusqu'à une profondeur de  $(150\pm 90)\mu\text{m}$ . Cet effet peut être dû à une aberration chromatique importante. En effet, Trebino et al. [133] montrent que l'effet d'aberration chromatique entraîne un front d'onde asymétrique autour du point focal. De plus, l'effet d'aberration sphérique ne joue pas sur l'amplitude de l'asymétrie du front d'onde mais il peut entraîner un retournement de ce front d'onde. La figure 3.3.1.c (retardance en fonction de la profondeur de la focalisation pour une lentille asphérique), montre que la retardance est stable jusqu'à une profondeur de focalisation de  $(150\pm 70)\mu\text{m}$  puis décroît fortement. Il semble donc que dans ce cas, les aberrations sphériques soient minimales jusqu'à  $(150\pm 70)\mu\text{m}$  puis deviennent apparentes au-delà de cette profondeur. Aucun effet aller retour n'est observé.

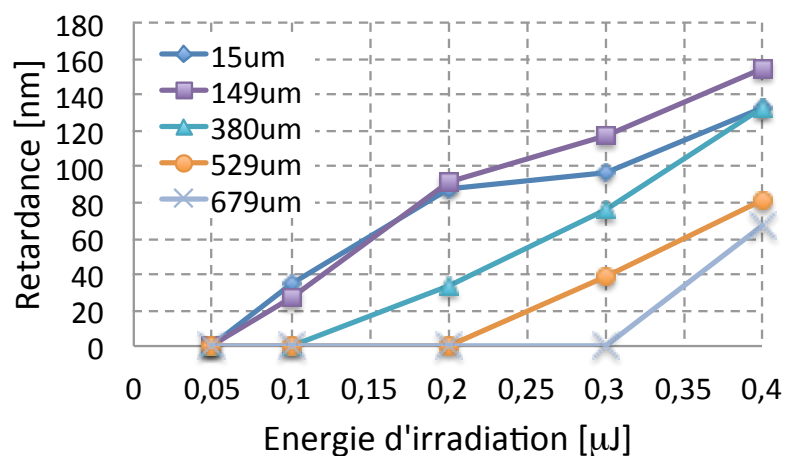


Figure 3.3.5 : Retardance des lignes inscrites au laser en fonction de l'énergie d'irradiation pour différentes profondeurs de focalisation. Paramètres d'écriture :  $1030\text{nm}$  ;  $300\text{fs}$  ;  $100\text{kHz}$  ;  $100\mu\text{m/s}$  ;  $\text{NA}0,55$  et sens -X

Dans la figure 3.3.2, on considère l'objectif de microscope où l'effet d'asymétrie entre aller et retour est clairement visible. On a vu que l'effet d'asymétrie augmente avec l'énergie d'irradiation. On observe également cette augmentation de l'amplitude de l'asymétrie sur la figure 3.3.2. Dans l'interprétation des mécanismes à l'origine des effets d'asymétrie d'écriture décrite dans la partie précédente, l'asymétrie du plasma intervient. Cette asymétrie serait due à un effet « chasse-neige » provoqué par l'inclinaison du front d'onde. La force agissante sur la mobilité des électrons dans le plasma et donc dans l'effet « chasse-neige » produit par la force pondéromotrice.

### **3.3.3. Conclusion sur l'influence de la profondeur de focalisation**

Dans un premier temps, on a observé les effets d'asymétrie pour différents moyens de focalisation. Ceux-ci ont permis d'étudier l'influence des aberrations sur les effets aller retour. On a vu que seule l'aberration chromatique produit une asymétrie du front d'onde autour du point focal. On a également vu que plus l'énergie par impulsion est importante et plus l'effet d'asymétrie est important. Les effets d'aberration sphérique ont en revanche un faible rôle sur l'amplitude de cette asymétrie.

La modélisation montre que l'effet d'aberration sphérique est plus important lorsque la profondeur de focalisation est élevée. Cet effet se traduit par un élargissement du point focal le long de l'axe de propagation du faisceau. L'énergie laser est donc étalée sur un plus grand volume ce qui a pour conséquence que l'énergie par impulsion minimale (le seuil) nécessaire pour obtenir une modification de type T2 est plus élevée lorsque la profondeur de la focalisation augmente. On observe également que les aberrations sphériques conduisent à une baisse de l'amplitude de la retardance pour des profondeurs de focalisation croissantes.

## **3.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, l'objectif était de contribuer à une meilleure compréhension des forces agissant sur la matière lors de l'irradiation laser femtoseconde en volume. Dans un premier temps, on a établi une relation entre la retardance et les nano-structurations ainsi que la biréfringence et l'énergie d'irradiation. On a également montré que l'amplitude de la biréfringence ne dépend pas du nombre d'impulsions par unité de longueur dans le cas de la configuration d'écriture Xy. On peut même établir des conditions optimales à  $1000i/\mu\text{m}$  pour obtenir un nombre maximal de nano-plans et une longueur maximale des traces laser. On a pu relier la biréfringence mesurée à de la biréfringence de forme lié à la nanostructuration à travers un simple modèle de biréfringence de forme préalablement suggéré par Bricchi et al. L'observation des traces MEB a permis de montrer une corrélation entre la biréfringence et la porosité. L'observation des traces MEB a permis de prouver une réduction indirecte des STE en ODC(II) et en oxygène à l'origine de la porosité observée dans les nanoplans. Dans un second temps, on a vu que les effets d'asymétrie peuvent apparaître sur seulement trois des quatre configurations d'écriture ce qui a amené B. Poumellec à développer une interprétation possible du mécanisme physique à l'origine des effets d'asymétrie. Enfin, les dernières expériences ont permis de mettre en évidence la contribution d'aberration chromatique seule sur l'effet d'asymétrie d'écriture.

## Bibliographie

1. Poumellec, B., et al., *Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica*. Optics Express, 2003. **11**(9): p. 1070-1079.
2. Kazansky, P.G., et al., "*Quill*" writing with ultrashort light pulses in transparent materials. Applied physics letters, 2007. **90**(15): p. 151120.
3. Gecevičius, M., et al., *Extraordinary anisotropy of ultrafast laser writing in glass*. Optics Express, 2013. **21**(4): p. 3959-3968.
4. Kazansky, P. and M. Beresna, *Quill and Nonreciprocal Ultrafast Laser Writing*, in *Femtosecond Laser Micromachining*, R. Osellame, G. Cerullo, and R. Ramponi, Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 127-151.
5. Yang, W., et al., *Ultrashort-pulse laser calligraphy*. Applied Physics Letters, 2008. **93**: p. 171109.
6. Bellouard, Y. and M.O. Hongler, *Femtosecond-laser generation of self-organized bubble patterns in fused silica*. Optics Express, 2011. **19**(7): p. 6807-6821.
7. Bricchi, E., *Femtosecond laser micro-machining and consequent self-assembled nano-structures in transparent materials*. 2005.
8. Bricchi, E., P. Kazansky, and B. Klappauf, *Form birefringence anisotropic reflection and negative index change created by fs laser pulses in transparent materials*. 2003.
9. Yang, W., P. Kazansky, and Y. Svirko, *Non-reciprocal ultrafast laser writing*. Nature Photonics, 2007. **2**: p. 99-104.
10. Vitek, D.N., et al., *Spatio-temporally focused femtosecond laser pulses for nonreciprocal writing in optically transparent materials*. Optics Express, 2010. **18**(24): p. 24673-24678.
11. Salter, P.S. and M.J. Booth, *Dynamic control of directional asymmetry observed in ultrafast laser direct writing*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(14): p. -.
12. Salter, P.S., R.D. Simmonds, and M.J. Booth. *Adaptive control of pulse front tilt, the quill effect, and directional ultrafast laser writing*. 2013.
13. Yang, W.J., et al., *Self-assembled periodic sub-wavelength structures by femtosecond laser direct writing*. Optics Express, 2006. **14**(21): p. 10117-10124.
14. Poumellec, B., et al., *Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters [Invited]*. Optical Materials Express, 2011. **1**(4): p. 766-782.
15. Lancry, M., et al., *Dependence of the femtosecond laser refractive index change thresholds on the chemical composition of doped-silica glasses*. Optical Materials Express, 2011. **1**(4): p. 711-723.
16. Lancry, M., W. Yang, and P. Kazansky, *Doping Dependence of the Femtosecond Laser Damage Thresholds in Silica Glasses*. Advances in Optical Materials, 2009.
17. Araujo, R., *Oxygen vacancies in silica and germania glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **197**: p. 164-169.
18. Schurman, M.K. and M. Tomozawa, *Equilibrium oxygen vacancy concentrations and oxidant diffusion in germania, silica, and germania-silica glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **202**(1-2): p. 93-106.
19. Champion, A. and Y. Bellouard, *Direct volume variation measurements in fused silica specimens exposed to femtosecond laser*. Optical Materials Express, 2012. **2**(6): p. 789-798.
20. Bulgakova, N., V. Zhukov, and Y. Meshcheryakov, *Theoretical treatments of ultrashort pulse laser processing of transparent materials: toward understanding*

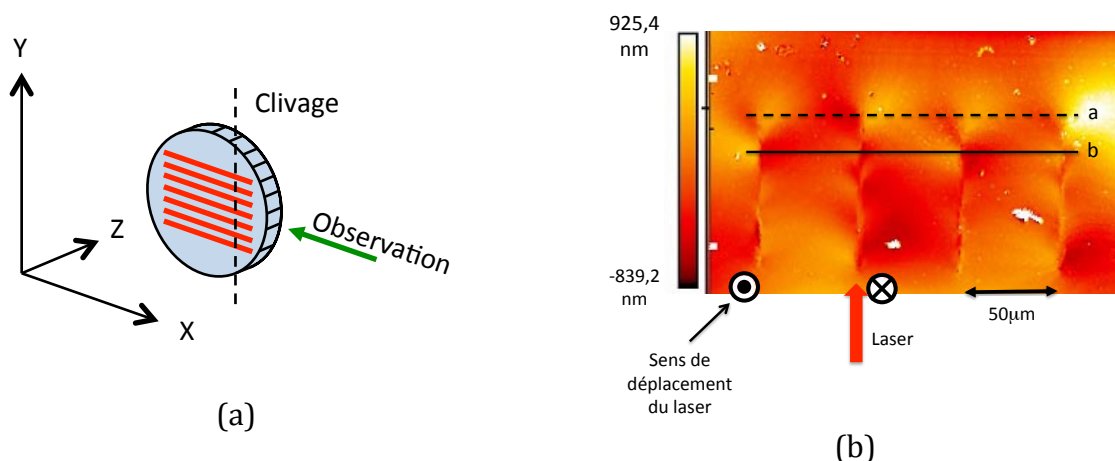
- the volume nanograting formation and "quill" writing effect.* Applied Physics B, 2013. **113**(3): p. 437-449.
21. Couairon, A., et al., *Practitioner's guide to laser pulse propagation models and simulation.* The European Physical Journal Special Topics, 2011. **199**(1): p. 5-76.
  22. Sudrie, L., *Propagation non-linéaire des impulsions laser femtosecondes dans la silice.*, 2002, Université de Paris Sud XI Orsay.
  23. Fan, C., et al., *Gold Nanoparticles Reshaped by Ultrafast Laser Irradiation Inside a Silica-Based Glass, Studied Through Optical Properties.* The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(4): p. 2647-2655.
  24. Fan, C., et al., *Directional writing dependence of birefringence in multicomponent silica-based glasses with ultrashort laser irradiation.* Laser micro/nanoengineering, June 2011. **6**(2): p. 158.
  25. Kazansky, P.G., et al., *Photosensitivity control of an isotropic medium through polarization of light pulses with tilted intensity front.* Opt. Express, 2011. **19**(21): p. 20657-20664.
  26. Matsuo, S., et al., *Laser-Scanning Direction Effect in Femtosecond Laser-Assisted Etching.*
  27. Sones, C.L., et al., *Differential etch rates in z-cut LiNbO3 for variable HF/HNO3 concentrations.* Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(2): p. 295-298.
  28. Choi, J., et al., *Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass.* Optics Letters, 2012. **37**(6): p. 1029-1031.
  29. Bethune, D.S., *Optical second-harmonic generation in atomic vapors with focused beams.* Physical Review A, 1981. **23**(6): p. 3139-3151.
  30. Ashcom, J.B., *The role of focusing in the interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials*, 2003, Harvard.
  31. Dogariu, A.C. and R. Rajagopalan, *Optical Traps as Force Transducers: The Effects of Focusing the Trapping Beam through a Dielectric Interface.* Langmuir, 2000. **16**(6): p. 2770-2778.
  32. Trebino, R., P. Bowlan, and P. Gabolde. *Measuring Everything You've Always Wanted to Know about an Ultrashort Pulse but Thought Couldn't Be Done.* in *Frontiers in Optics 2007/Laser Science XXIII/Organic Materials and Devices for Displays and Energy Conversion.* 2007. San Jose, California: Optical Society of America.

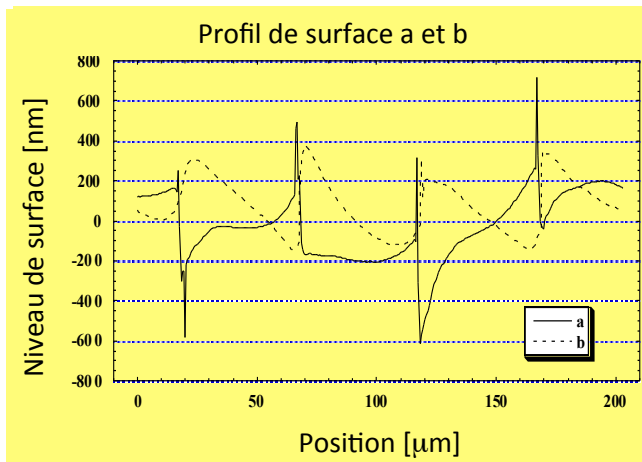
## Chapitre 4 : Etude des propriétés optiques de dichroïsme photo-induits par le laser femtoseconde dans la silice

Dans le chapitre 1, on a vu que l'irradiation en volume conduit à de très fortes élévations locales de température et de pression, jusqu'à la fusion locale du verre, induisant une densification de la région irradiée lors du refroidissement du verre. De plus, de récentes simulations suggèrent que les contraintes mécaniques sont induites par la densification dans la zone d'absorption du verre.

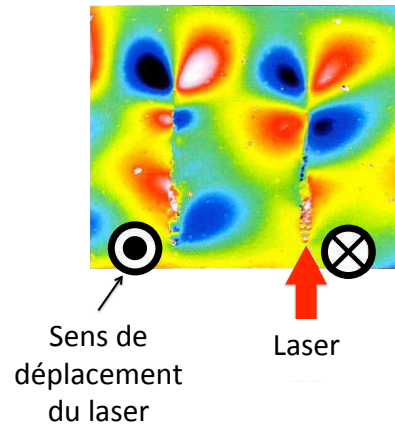
Notre équipe a regardé cette propriété en mesurant la topographie de surface de la zone irradiée relaxée. Pour cela, on clive notre échantillon où sont inscrites plusieurs lignes tel qu'il est montré sur la figure 4.0.1a. Ensuite, on observe les traces laser sur la tranche de l'échantillon irradié. La figure 4.0.1b et 4.0.1d montre une image en topographie de surface des lignes d'irradiation en volume dans notre échantillon de silice où leur sens d'écriture est opposé de proche en proche. La figure 4.0.1c montre le profil du niveau de surface pour les sections a et b de la figure 4.0.1b. Les figures montrent une structure complexe liée à l'effort de cisaillement le long de la trace laser. Notre équipe a détecté une alternance successive des cisaillements le long de la trace laser clairement visible à l'extrémité de la queue de la trace laser sur la figure 4.0.1d. Ce cisaillement est observé aussi bien le long de la trace sur un même côté de celle-ci, que de part et d'autre de la trace. Il apparaît comme un mouvement de la matière et il est possible que les défauts photo-induits soient orientés dans le cisaillement et pourrait être à l'origine de dichroïsme linéaire. De plus, la trace laser est marquée elle-même par une discontinuité de niveau. On observe sur la figure 4.0.1d que le cisaillement au niveau de la tête de la trace est opposé suivant le sens d'écriture mais identique au niveau de la queue de la trace. On observe donc une macrostructure chirale induite par un laser femtoseconde linéairement polarisé achiral dans un verre lui aussi achiral. Il se peut donc que cette macrostructure soit à l'origine de propriété de dichroïsme circulaire.

On divise ce chapitre en deux parties : la mesure et l'interprétation de ces deux dichroïsmes, linéaire et circulaire. Pour chacun des deux dichroïsmes, on effectue une mesure en photométrie et une mesure de la luminescence des défauts photo-induits. L'échantillon analysé est composé de quatre configurations d'écriture laser : suivant les deux axes d'écriture X et Y et les deux axes de polarisation x et y. Cet échantillon est référencé par le nom UPS492 et la figure d'inscription est en annexe 3.





(c)



(d)

Figure 4.0.1 : (a) Echantillon dans lequel sont inscrites des lignes en volume avec le laser femtoseconde (lignes rouges) et observation de ces lignes sur la tranche de l'échantillon (flèche verte) ; (b) et (d) : images en topographie de la trace de ces lignes suivant le sens de déplacement de l'écriture laser et (c) : profil du niveau de surface au niveau a (ligne pleine) et b (ligne en pointillé) des traces d'écriture. Paramètres d'écriture laser : 800nm ; 160fs ; 200kHz, NA0,5 ; 1,1 $\mu$ J et polarisation perpendiculaire à la direction d'écriture [107]

Ces paramètres d'écriture laser commun aux quatre configurations sont les suivantes : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 ; vitesse d'écriture 500 $\mu$ m/s ; 1 $\mu$ J ; focale à 200 $\mu$ m de profondeur et l'espacement entre les lignes est de 3 $\mu$ m ce qui permet d'avoir une irradiation quasi-homogène sur l'ensemble de la zone irradiée. L'étude sera éventuellement complétée avec la mesure d'autres échantillons.

#### 4.1. Mesures de dichroïsme linéaire

Les défauts dans un matériau peuvent être caractérisés par leurs raies d'absorption. Afin de voir si les modifications créées dans la silice correspondent à des défauts connus, nous avons réalisé des spectres de transmission des zones irradiées. De précédentes expériences menées par Sudrie ont montré un effet de dichroïsme linéaire sur les spectres de transmission en lumière polarisée d'une couche homogène de dommage de type II [30]. On note que ces spectres mesurés en transmission dans une sphère intégrante permettent de recueillir toute la lumière transmise qu'elle soit transmise directement, diffusée ou diffractée. Cependant, cet effet de dichroïsme linéaire apparaît nettement dans l'UV et diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Afin de détecter un maximum d'effet, il est donc nécessaire de sonder la zone irradiée dans UV-visible. Pour cela, on utilise dans un premier temps un ellipsomètre spectroscopique en photométrie, décrit dans le chapitre 2, qui couvre une gamme en longueur d'onde de 200 à 800nm. Cette étude sera complétée par une étude du spectre de la luminescence des défauts photo-induits de 150nm à 200nm à partir d'une excitation qui sera définie en fonction du spectre d'excitation.

### 4.1.1. Mesure de l'atténuation

Après avoir positionné notre échantillon comme il est montré sur la figure 4.1.1, on enregistre l'intensité transmise au détecteur, suivant un nombre de coups par seconde pour un temps d'intégration de 0,2 seconde. Cette opération est réalisée pour les deux polarisations s (suivant l'axe X de la mesure) et p (suivant l'axe Y de la mesure) du faisceau sonde incident, pour un échantillon non irradié puis irradié, et suivant les deux faces de l'échantillon, la face d'irradiation dite face avant et la face opposée dite face arrière. Les intensités collectées sans échantillon sont noté  $I_{0,x}$  et  $I_{0,y}$ , et avec échantillons,  $I_{t,x}$  et  $I_{t,y}$ .

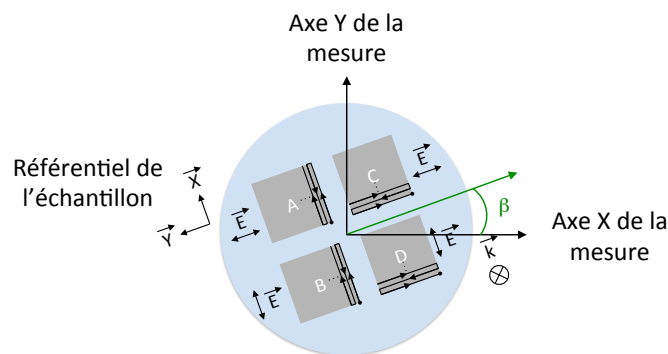
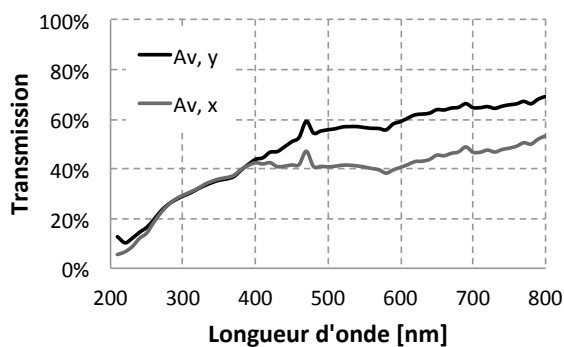
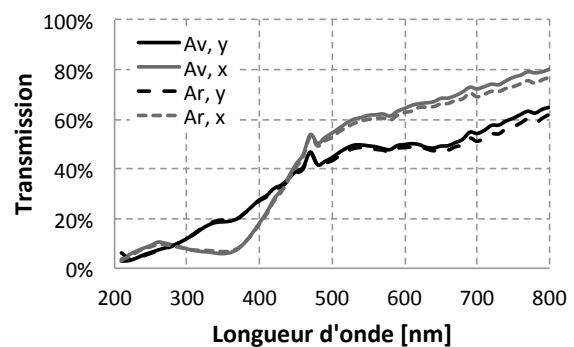


Figure 4.1.1 : Positionnement de notre échantillon « quatre configurations » UPS492 par rapport au faisceau sonde (référentiel du laboratoire ou de la mesure). L'angle  $\beta$  est défini par l'angle entre l'axe X de la mesure et l'axe Y lié au référentiel de l'échantillon. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 ; 500 $\mu$ m/s ; 1 $\mu$ J ; 200 $\mu$ m de profondeur et l'espacement entre les lignes : 3 $\mu$ m ; configuration d'écriture : Xy (A) ; Xx (B) ; Yx (C) et Yy (D)

On déduit des mesures quatre spectres de transmission par configuration d'écriture (figure 4.1.2) : deux spectres suivant la polarisation sonde s et p pour la face avant (courbe pleine) et deux autres pour la face arrière (courbe en pointillé). La figure 4.1.2 montre que pour les quatre configurations, la mesure est réversible c'est-à-dire semblable quel que soit la face sondée. On constate un pic de valeurs de transmission à 470nm qui n'est autre qu'un artefact de mesure correspondant au pic d'émission de la lampe Xenon.

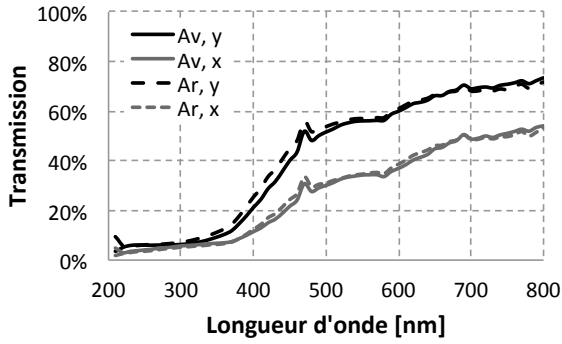


(a)

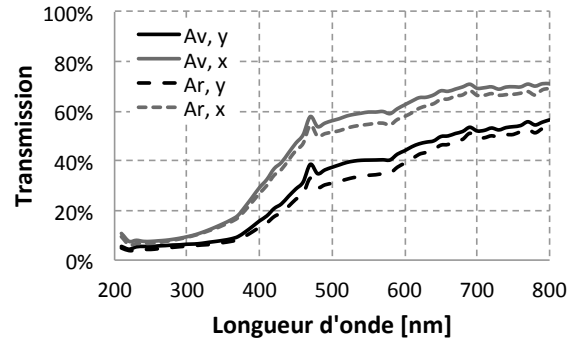


(b)





(c)



(d)

Figure 4.1.2 : Spectres de transmission en lumière polarisée x (s) et y (p) suivant quatre configurations d'écriture laser. Les spectres de la face avant sont en trait plein et ceux de la face arrière sont en pointillé. Les spectres en polarisation y sont en noir et ceux en polarisation x sont en gris. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NAO,6 ; 500 $\mu$ m/s ; 1 $\mu$ J ; configuration d'écriture : Xy (A) ; Xx (B) ; Yx (C) et Yy (D)

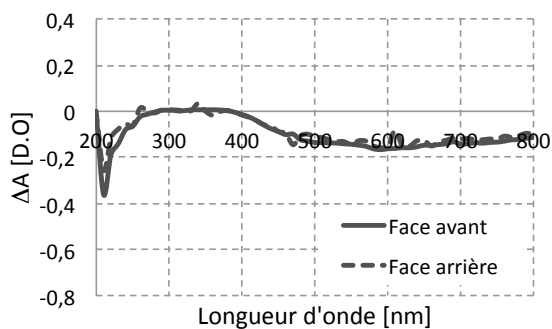
Les spectres de transmission montrent également une faible transmission aux basses longueurs d'onde, inférieures à 10% à 200nm. On s'intéresse à présent aux absorbances des quatre configurations. On considère l'ensemble des pertes liées à la diffusion, à la diffraction et à l'absorption. Lors de nos mesures, on déduit de ces intensités collectées l'absorbance A définie par la relation :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-A} \quad (4.1.1)$$

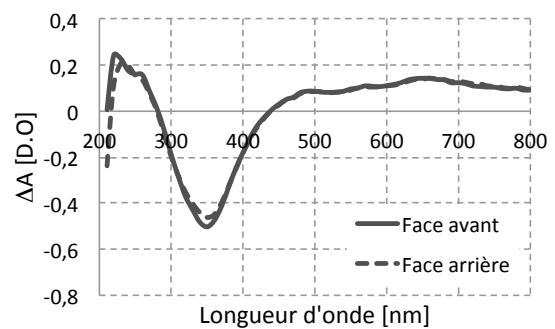
On définit donc la différence des pertes en densité optique par :

$$\Delta A[\text{D.O.}] = -\log_{10} \left[ \frac{\left( \frac{I_{t,y}}{I_{0,y}} \right)}{\left( \frac{I_{t,x}}{I_{0,x}} \right)} \right] = \frac{A_y - A_x}{\ln(10)} \quad (4.1.2)$$

La figure 4.1.3 montre ces spectres des pertes suivant les quatre configurations et suivant la face sondée. On constate que l'ensemble des configurations d'écriture présente des mesures réversibles et d'amplitudes comprises entre 0,4 et -0,5 (en densité optique).



(a) Xy



(b) Xx

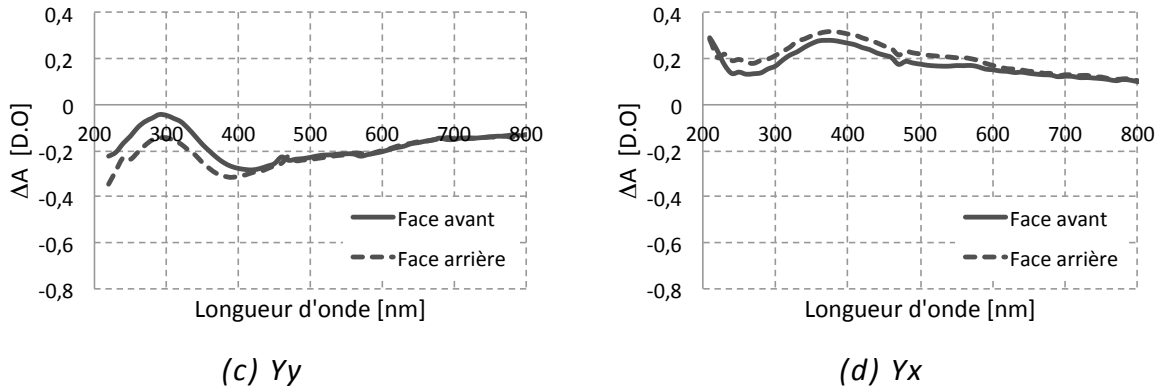


Figure 4.1.3 : Spectre des pertes suivant les quatre configurations d'écriture laser femtoseconde sur un échantillon en Suprasil 1. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 500 $\mu$ m/s ; NA=0,6 et 1 $\mu$ J

On observe une perturbation suivant la configuration à 350nm pour Xx et Yx, 300nm pour Xy et Yy, et 245nm pour les quatre configurations. On remarque également un effet de la configuration d'écriture. Les configurations ayant une polarisation suivant x présentent des mesures positives (excepté sur une plage de 150nm dans le spectre Xx) et ceux ayant une polarisation suivant y présentent des mesures négatives. Il semble donc qu'il y a un effet de la polarisation et de la direction d'écriture sur la mesure.

#### 4.1.2. Mesure de la photoluminescence (PL)

##### 4.1.2.1. Détection du dichroïsme linéaire à travers la PL

De expériences [134] précédentes ont montré que l'irradiation laser femtoseconde IR d'échantillon de silice était à l'origine de défauts photo-structuraux. Ces défauts photo-induits peuvent être étudiés par spectroscopie d'émission UV [135, 136] et sont corrélés aux modifications structurales de la matrice de silice. L'étude consiste à sonder les défauts de notre échantillon irradié et de collecter la luminescence. Lorsque la luminescence est provoquée par absorption de lumière visible ou UV, on l'appelle photoluminescence. La PL se décompose en deux catégories : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence est la propriété (dans notre cas, des défauts photo-induits) d'émission de la lumière à certaines longueurs d'onde par des transitions permises entre niveaux électroniques du défauts (émission en un intervalle de temps très court, de l'ordre de la nanoseconde). La phosphorescence est un phénomène semblable mais dont le temps de vie est plus long, de l'ordre de la milliseconde parce qu'il implique des transitions interdites entre niveaux électroniques. Le diagramme énergétique permet de visualiser les différentes transitions électroniques possibles correspondant à des pics d'absorption et d'émission des défauts dans la silice. Un exemple de diagramme est donné en figure 4.1.4. Quand un défaut, absorbe un photon incident, il passe de l'état fondamental à un état excité de plus haute énergie. Cette excitation provient de l'interaction entre le vecteur champ électrique de la lumière incidente et le moment dipolaire de transition du défaut qui dépend des deux états électroniques concernés. Le défaut absorbe de préférence les photons qui ont un vecteur champ parallèle au moment dipolaire de transition d'absorption. Si on appelle  $\theta$  l'angle

entre le vecteur champ électrique et le vecteur moment dipolaire, la probabilité d'absorption d'un photon est proportionnelle à  $\cos^2 \theta$ .

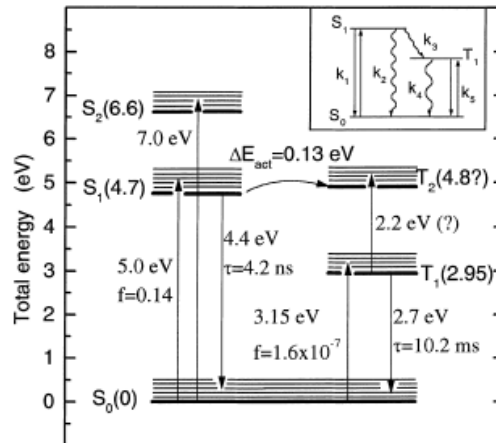


Figure 4.1.4 : Diagramme énergétique du centre déficient en oxygène SiODC(II) [18].  $S_0$  est l'état fondamental singulet et  $S_1$  et  $S_2$  et  $T_1$  et  $T_2$  correspondent respectivement aux deux états excités singulets et deux états excités triplets

L'absorption est maximale quand l'angle est égal à zéro, et nulle si l'angle est égal à  $90^\circ$ . Ensuite, la molécule se relaxe vers l'état fondamental en émettant un photon lors de ce processus de PL. L'émission, quant à elle, peut avoir lieu dans n'importe quelle direction. La probabilité d'émission dans une direction donnée est proportionnelle au coefficient d'absorption donc à  $\cos^2 \theta$ . L'émission va s'effectuer à partir d'une population présentant des moments dipolaires de transition de directions multiples, dans le cas d'un milieu isotrope. La détection d'une anisotropie de l'excitation de la PL peut donc être reliée à une orientation anisotrope des défauts et donc à la présence de dichroïsme linéaire. Par la suite, on définit le degré de polarisation d'excitation linéaire (DPEL) suivant la relation :

$$DPEL = \frac{I_{PLX} - I_{PLY}}{I_{PLX} + I_{PLY}} \quad (4.1.3)$$

L'étude du DPEL permet donc d'observer la présence de dichroïsme linéaire sur un défaut luminescent qu'on choisira à travers le spectre d'excitation. Cette étude est réalisée au synchrotron SOLEIL à Saint Aubin, sur la ligne DESIRS.

#### 4.1.2.2. Moyens expérimentaux

On mesure l'intensité de la PL excitée par le rayonnement synchrotron en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation. Les données techniques du faisceau sont récapitulées dans le tableau 4.1.1. Il est utile de préciser que la densité du flux photonique du faisceau sonde du Synchrotron, inférieure à  $10^{14}$  photons.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, ne permet pas la modification de la matière, contrairement à celle de l'irradiation laser femtoseconde, de l'ordre de  $10^{32}$  photons.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Le montage est schématisé sur la figure 4.1.5. Le faisceau du synchrotron sonde orthogonalement l'échantillon irradié et la PL est collectée à 45 degrés au moyen d'une lentille.

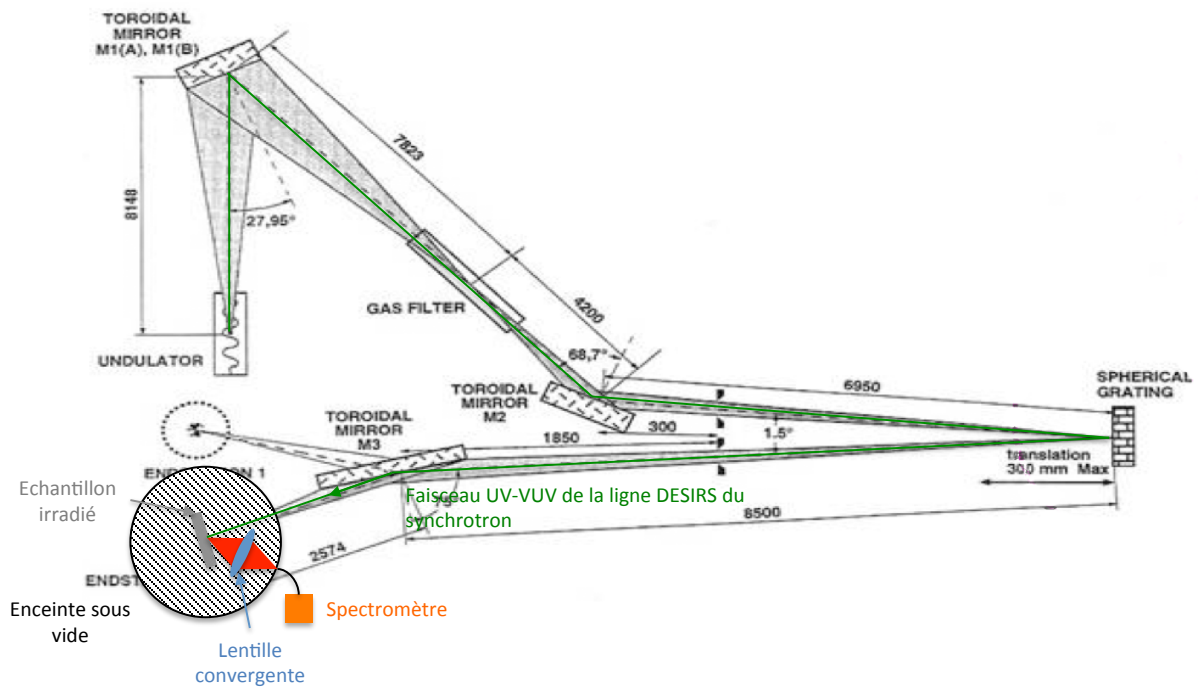


Figure 4.1.5 : Schéma du montage positionné au bout de la ligne DESIRS du synchrotron

L'échantillon et la lentille de collection se situent dans une enceinte sous vide en raison du domaine spectral de l'étude qui va jusqu'au VUV. En effet, le rayonnement VUV est fortement absorbé par l'air, il est donc nécessaire que le système soit sous vide pour pouvoir récolter un signal. Enfin, la PL est détectée par un analyseur de spectre Triax de Jobin Yvon.

<b>Energie E</b>	5eV – 40eV
<b>Résolution <math>\Delta\lambda</math></b>	$\Delta\lambda = 33.10^{-4}\text{nm}$ , $60.10^{-4}\text{nm}$ et $720.10^{-4}\text{nm}$ pour une fente de $100\mu\text{m}$ selon le réseau optique
<b>Polarisation</b>	Linéaire horizontale ou verticale, ou circulaire gauche ou droite
<b>Flux</b>	$\sim 10^{10}$ à $10^{14}$ photons/s, dépends de l'énergie et de la bande passante
<b>Taille du faisceau</b>	$\sim 70\mu\text{m}$ (V) x $200\mu\text{m}$ (H)

Tableau 4.1.1 : Caractéristiques du faisceau de la ligne DESIRS au niveau de l'échantillon

Le signal de la PL est normalisé par l'intensité du faisceau incident qui est obtenu à l'aide d'une grille d'or placée sur le trajet du faisceau du synchrotron avant qu'il n'atteigne notre montage et qui est connecté à un ampèremètre.

#### 4.1.2.2. Mesures de la luminescence

La figure 4.1.6 présente les différents types de défauts photo-induits possibles, leurs énergies d'excitation et de PL [17]. On choisira donc un domaine d'énergie (ou de longueur d'onde) d'étude en adéquation avec le défaut concerné.

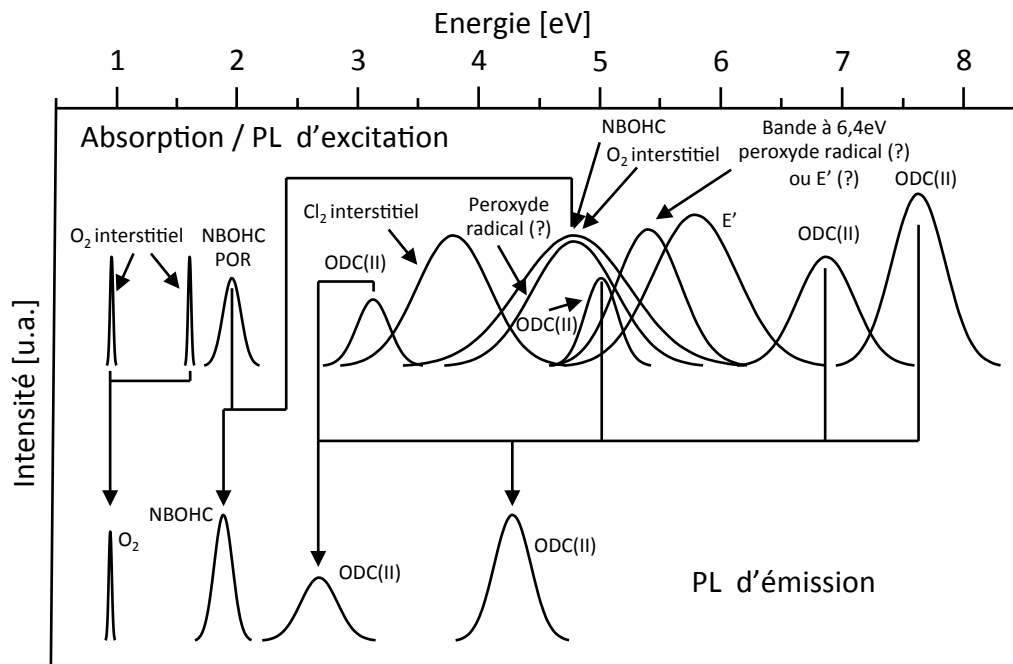


Figure 4.1.6 : Spectres d'excitation et de photo-luminescence de défauts photo-induits par le laser femtoseconde dans la silice

Deux types de spectres sont enregistrés, le spectre d'excitation et le spectre de PL à énergie d'excitation fixe. Dans tous les cas, la polarisation de la luminescence n'est pas analysée en sortie.

- Spectre d'excitation

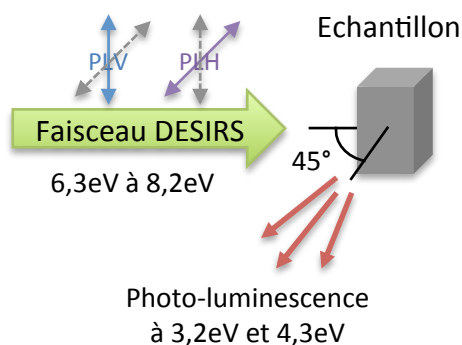
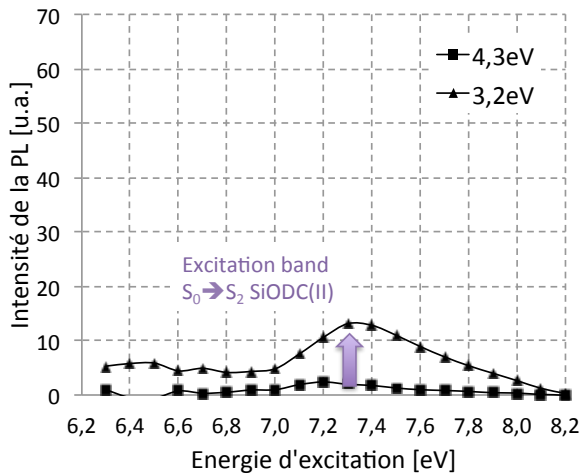
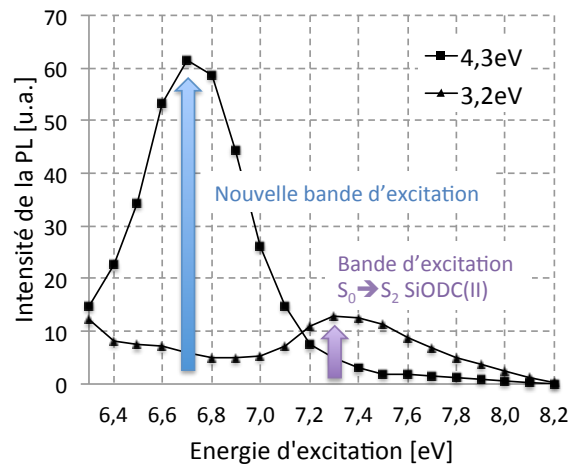


Figure 4.1.7 : Schéma de l'acquisition du spectre d'excitation. La direction du faisceau DESIRS est normale à la face de l'échantillon et la PL est collectée à 45° de celui-ci

Le spectre d'excitation consiste à exciter l'échantillon en enregistrant la PL dans une gamme d'énergie spécifique.



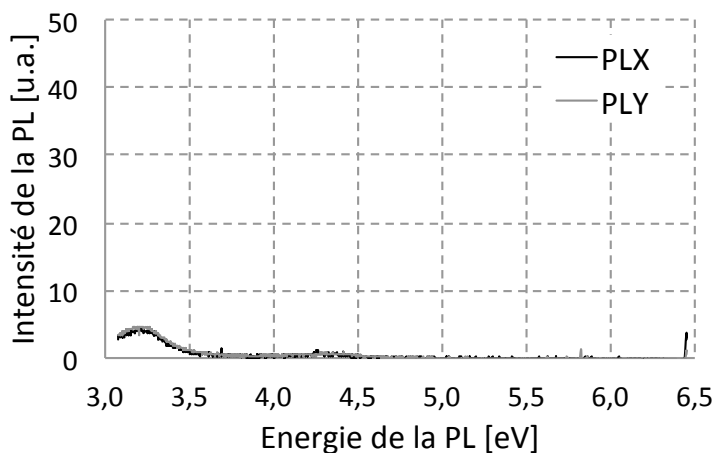
(a) avant irradiation, Suprasil 1



(b) après irradiation, paramètres laser : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 ; 500µm/s ; 1µJ et Xy

Figure 4.1.8 : Spectres d'excitation de la silice avant (a) et après (b) irradiation laser à 3,2eV et 4,3eV et pour une polarisation linéaire de la sonde parallèle à l'axe Y du référentiel lié au laboratoire

La PL est mesurée aux énergies 3,2eV et 4,3eV, ces énergies correspondent à la PL des défauts de type SiODC. Le domaine d'excitation est de 6,3eV à 8,2eV sous une polarisation linéaire, horizontale (PLX), c'est-à-dire suivant l'axe X du référentiel du laboratoire, ou verticale (PLY), c'est-à-dire suivant l'axe Y du référentiel du laboratoire. La figure 4.1.7 schématise le montage expérimental de la mesure des spectres d'excitation. On enregistre le spectre d'excitation avant et après irradiation femtoseconde. La figure 4.1.8 montre l'intensité de la PL aux énergies 3,2eV (carré) et 4,3eV (triangle) pour une excitation suivant la polarisation linéaire verticale. Le spectre d'excitation suivant la polarisation linéaire horizontale est similaire. Quelle que soit la polarisation linéaire, on observe un pic de PL à 7,3eV à l'énergie 3,2eV et aucun pic à 4,3eV. Après irradiation, on détecte un pic d'intensité de la PL à 4,3eV. On peut donc conclure que cette nouvelle bande d'excitation à 6,7eV correspond à l'excitation de défauts photo-induits par l'irradiation laser femtoseconde. Par conséquent, on déterminera le DPEL à cette énergie d'excitation afin de détecter si ce défaut est potentiellement orienté.



a) Avant irradiation, Suprasil 1

b) Après irradiation,  
paramètres laser : 1030nm ;  
300fs ; 500kHz ; NA0,6 ;  
500µm/s ; 1µ et Xy

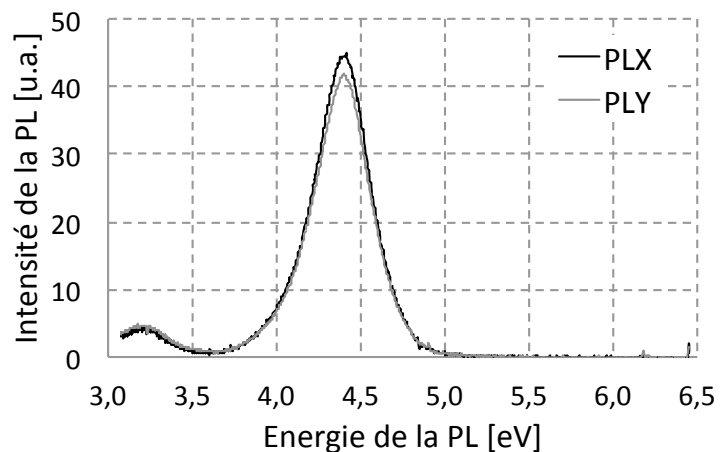


Figure 4.1.9 : Spectres de PL de la silice avant (a) et après (b) irradiation laser pour une énergie d'excitation de 6,7eV et pour une polarisation linéaire de la sonde parallèle à l'axe Y du référentiel lié au laboratoire

- Spectres de la photo-luminescence

La figure 4.1.9 montre le spectre de PL de la silice avant et après irradiation pour une énergie d'excitation correspondant au pic d'excitation à 6,7eV. On constate qu'on n'observe aucune PL entre 3,5eV et 5,5eV avant irradiation. On en déduit le DPEL avant irradiation laser de  $(-9,6 \pm 16,3)\%$ . On peut donc conclure à un DPEL quasi nul avant irradiation car la valeur est noyée dans le bruit. En revanche, après irradiation laser, on observe un pic de PL à 4,3eV. Les DPEL de l'échantillon pour quatre configurations sont reportées dans la figure 4.1.10.

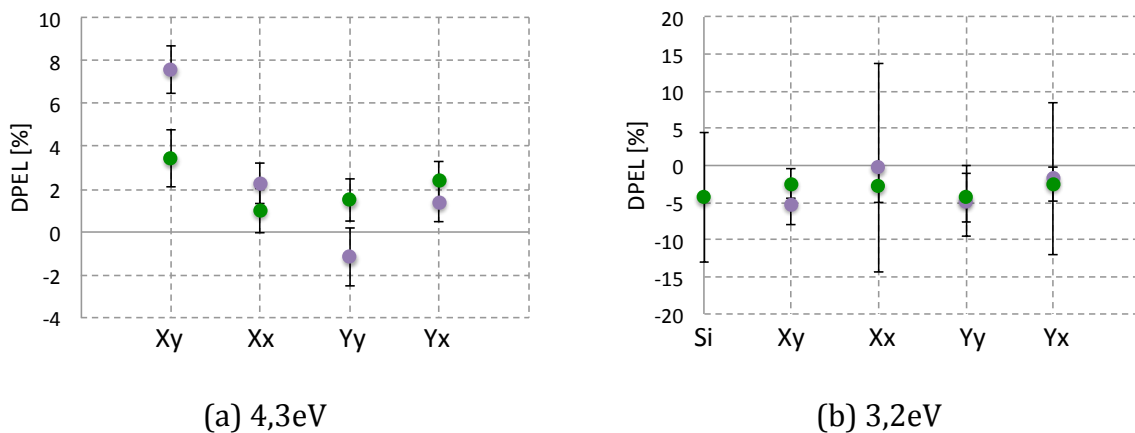


Figure 4.1.10 : Mesure du DPEL suivant les quatre configurations d'écriture laser femtoseconde dans la Suprasil 1 à une excitation de 6,8eV. DPEL déterminé sur la luminescence à 3,2eV (b) et 4,3eV (a). Les points verts correspondent aux mesures par la face avant et ceux en violet, aux mesures par la face arrière.  
« Si » correspond au Suprasil 1 non irradié

La figure montre que le DPEL déterminé à 4,3eV suivant la configuration Xy est le plus important, que celui de la configuration Yy est le plus petit voire quasiment nul et que

ceux des configurations Xx et Yx sont semblables ; on observe donc un effet de configuration d'écriture sur la valeur du DPEL. En revanche, le DPEL déterminé à 3,2eV semble constant et ne pas être affecté par l'irradiation laser. Les barres d'erreur importantes sont la conséquence d'intensités faibles pour cette bande de luminescence. Les deux figures montrent également une quasi-réversibilité des mesures.

### 4.1.3. Interprétation

#### 4.1.3.1. Mise en évidence de l'orientation des défauts

Dans la première expérience, on a mesuré l'intensité transmise à travers notre échantillon dont une zone a été irradiée en volume par le laser femtoseconde. Comme le montre Sudrie, la faible transmission observée dans nos mesures, en concordance avec celles mesurées dans sa thèse, n'est pas uniquement due à l'absorption par des défauts photo-induits mais également à la diffusion et à la diffraction par les nanostructures inscrites dans nos traces laser. En effet, les lignes inscrites et les nanoplans poreux constituent un réseau et l'efficacité de diffraction de cette structure augmente lorsque la longueur d'onde diminue. La diffraction est donc une première raison pour laquelle la transmission est plus faible aux basses longueurs d'onde. La mesure du spectre de transmission avec une sphère intégrante a mis en évidence une importante diffusion. Nous avons réalisé des observations de figures de diffraction de nos traces d'irradiation avec un laser He-Ne (annexe 5) et celles-ci mettent clairement en évidence la présence de diffraction et de diffusion. Sudrie et al. [51] montrent également que la diffraction est différente suivant la polarisation du faisceau sonde x ou y (et la direction des plans de diffraction) et Beresna et al. [137] montrent que la diffusion est également différente. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces pertes. Il existe deux types de diffusion : la diffusion de Rayleigh et la diffusion Raman : lorsque l'énergie n'est pas changée, la diffusion est dite élastique, ceci correspond à la diffusion de Rayleigh qui conserve la fréquence de l'onde incidente ; lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, la diffusion est dite inélastique, ce phénomène porte le nom de diffusion Raman. En raison de la faible résolution du spectromètre intégré dans l'ellipsomètre, on néglige la diffusion Raman. La figure 4.1.11 schématise l'ensemble des effets présents lors de la mesure du spectre de transmission. En prenant en compte ces différentes pertes, on développe la relation 4.1.2 :

$$-\log_{10} \left[ \frac{\left( \frac{I_{t,y}}{y} \right)}{\left( \frac{I_{t,x}}{I_{0,x}} \right)} \right] = \frac{1}{\ln(10)} [\Delta\alpha_{\text{diffu}} l_{\text{diffu}} + \Delta\alpha_{\text{diffr}} l_{\text{diffr}} + \Delta\alpha_1 l] \quad (4.1.4)$$

où  $\Delta\alpha_{\text{diffu}}$  est la perte par diffusion sur la longueur  $l_{\text{diffu}}$  ;  $\Delta\alpha_{\text{diffr}}$  est la perte par diffraction à l'ordre 0 sur la longueur  $l_{\text{diffr}}$  ; et  $\Delta\alpha$  et  $l$  sont respectivement l'absorption et la longueur d'absorption. La figure 4.1.8a a montré qu'un défaut est présent dans le Suprasil 1 avant irradiation mais en faible concentration. Il est mis en évidence à une énergie d'excitation de 7,3eV (170nm) qui correspond à la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_2$  qui semble lié au défaut SiODC(I). La même figure montre également que ce défaut émet de la PL à 3,2eV (387nm, transition phosphorescente  $T_1 \rightarrow S_0$ ). Après irradiation, on observe la création d'une nouvelle bande d'absorption à 6,7eV (185nm, transition  $S_0 \rightarrow S_2$ ) et une nouvelle bande de PL à 4,3eV (288nm, transition fluorescente  $S_1 \rightarrow S_0$ ). On remarque également que le défaut initialement présent dans le Suprasil 1 ne semble pas



être perturbé par l'irradiation laser car l'intensité de la luminescence est identique avant et après irradiation.

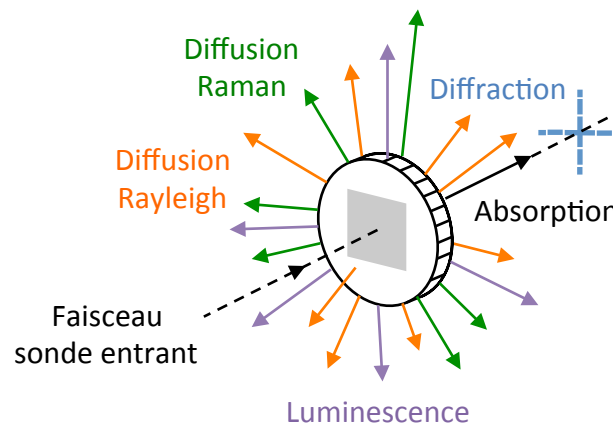


Figure 4.1.11 : Schéma des effets observés lors de la mesure du spectre de transmission d'une zone irradiée au laser femtoseconde (en gris) d'un échantillon de Suprasil 1

La figure 4.1.9 montre que le DPEL lié à ce défaut (au pic de PL à 3,2eV) est constant quel que soit la configuration d'écriture. Cela montre que ce défaut est différent de ceux photo-induits. Au contraire, le DPEL lié au défaut photo-induit montre clairement une dépendance de la configuration d'écriture. Cet effet est le plus important suivant la configuration Xy, le plus faible voir quasiment nul pour la configuration Yy et identique suivant les configurations Xx et Yx. Il y a donc présence de deux défauts différents dans le Suprasil 1 après irradiation. Afin de comprendre les résultats de la première expérience, on décide de simuler la mesure du dichroïsme linéaire en photométrie.

#### 4.1.3.2. Modélisation et traitement des mesures d'atténuation

La modélisation du dichroïsme linéaire revient à déterminer l'intensité transmise au détecteur suivant la polarisation x et y. Pour cela, on s'aide de la partie développée en 2.5.2 du chapitre 2. La modélisation ne prend pas en compte l'effet de diffusion et de diffraction.

- Matrices de Jones de l'échantillon

Pour aller vers une compréhension et un traitement de ces résultats, on décide de modéliser la mesure du dichroïsme linéaire dans le formalisme de Jones car la lumière est totalement polarisée<sup>\*\*\*</sup>. Il est donc nécessaire de définir les matrices de Jones de chaque élément du montage, et moins évident, la matrice de Jones de notre échantillon permettant de définir le déphaseur et le rotateur traduisant les phénomènes observés. On considère le cas d'une couche homogène aux propriétés linéaires et une seconde couche homogène aux propriétés circulaires. Ce modèle peut sembler très simpliste mais, comme le montre Huart [106], ces deux couches peuvent être la réduction d'un ensemble de couches homogènes aux propriétés linéaire ou circulaire (non intriquées et intriquées). On rappelle que les propriétés linéaires sont associées à un déphaseur

<sup>\*\*\*</sup> : Dans le cas de lumière non partiellement polarisée voir incohérente, on utilisera le formalisme de Mueller

absorbant et que les propriétés circulaires sont associées un rotateur absorbant. Dans le formalisme de Jones, le déphaseur optique s'écrit suivant la relation 1.4.29 :

$$\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha) = e^{i\psi_1} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) & -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix}$$

où  $\phi_1$  est le déphasage linéaire et  $\alpha$  est l'angle entre l'axe lent et l'axe x du repère du laboratoire et  $\psi_1$  traduit la propriété absorbante du déphaseur. Pour rappel, le déphasage  $\phi_1$  est composé des propriétés de biréfringence linéaire  $\delta$  et de dichroïsme linéaire  $\varepsilon$  tel que le déphasage s'écrit  $\phi_1 = 2(\delta + i\varepsilon)l = 2(\delta_1 + i\varepsilon_1)l$ . On rappelle également qu'un rotateur optique s'écrit suivant la relation 1.4.37 :

$$\text{Rot}(\psi_c, \phi_c) = e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \end{bmatrix}$$

Pour rappel,  $\phi_c$  est composé des propriétés de biréfringence circulaire  $\rho$  et de dichroïsme circulaire  $\sigma$  tel que l'angle de rotation s'écrit  $\phi_c = 2(\rho + i\sigma)l = 2(\rho_1 + i\sigma_1)l$ , et  $\psi_c$  traduit la propriété absorbante du rotateur.

Dans cette modélisation, on discerne deux cas, le cas où le rotateur se situe en amont du déphaseur (cas 1) et le cas inverse (cas 2) qui peut en fait se réduire en un cas où le cas 2 serait le cas 1 lorsqu'on retourne l'échantillon, auquel cas, l'angle  $\alpha$  devient  $-\alpha$ . Dans le cas 1, la matrice de Jones de l'échantillon s'écrit  $M_{\text{RD}(\alpha)} = \text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha)\text{Rot}(\psi_c, \phi_c)$  et lorsqu'on retourne l'échantillon, on a la matrice  $M_{\text{D}(\alpha)\text{R}} = \text{Rot}(\psi_c, \phi_c)\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha)$ . On peut également réduire les deux cas d'échantillon en une équation avec un paramètre supplémentaire  $w$  tel que :

$$w\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha)\text{Rot}(\psi_c, \phi_c) + (1 - w)\text{Rot}(\psi_c, \phi_c)\text{Deph}(\psi_1, \phi_1, \alpha) \\ wM_{\text{RD}(\alpha)} + (1 - w)M_{\text{D}(\alpha)\text{R}} \quad (4.1.5)$$

Dans le cas 1, on a  $w = 1$  et dans le cas 2,  $w = 0$ . On note que  $w = 0,5$  correspondrait à un matériau apparaît homogène. Cette relation permet donc de considérer l'ensemble des cas possibles d'un échantillon, homogène (aux propriétés optiques intriquées) et inhomogène (aux propriétés optiques non intriquées). Lorsqu'on considère un échantillon anisotrope composé d'un déphaseur et d'un rotateur, la matrice de Jones a pour expression générale :

$$M = e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.1.6)$$

Les éléments non diagonaux  $t_{yx}$  et  $t_{xy}$  correspondent au couplage entre les états de polarisation x et y des ondes mais n'interviennent pas dans la mesure en ellipsométrie comme il est montré dans la partie 2.5.2 du chapitre 2. On a vu que dans le cas d'un matériau anisotrope, les éléments  $t_{yy}$  et  $t_{xx}$  étaient définis par leur coefficient de transmission et leur phase respective suivant leur polarisation. Déterminons à présent

ces coefficients à partir du produit des matrices de déphasage et de rotation. Dans le cas 1, la matrice de Jones  $M_{RD}$  s'écrit :

$$e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) & -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \end{bmatrix} = e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{pmatrix} t_{xx1} & t_{xy1} \\ t_{yx1} & t_{yy1} \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

$$\text{où :} \quad t_{xx1} = \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) e^{i\frac{\phi_1}{2}} - 2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \cos\left(\frac{\phi_c}{2} - \alpha\right) \quad (4.1.8)$$

$$t_{yy1} = \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) e^{-i\frac{\phi_1}{2}} + 2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \cos\left(\frac{\phi_c}{2} - \alpha\right) \quad (4.1.9)$$

Dans le cas 2, la matrice de Jones  $M_{DR}$  s'écrit :

$$M_{D(-\alpha)R} = e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\phi_c}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) & -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \sin(\alpha) \\ -2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \sin(\alpha) \cos(\alpha) & e^{i\frac{\phi_1}{2}} \cos^2(\alpha) + e^{-i\frac{\phi_1}{2}} \sin^2(\alpha) \end{bmatrix} = e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{pmatrix} t_{xx2} & t_{xy2} \\ t_{yx2} & t_{yy2} \end{pmatrix} \quad (4.1.10)$$

$$\text{où :} \quad t_{xx2} = \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) e^{i\frac{\phi_1}{2}} - 2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \cos\left(\frac{\phi_c}{2} + \alpha\right) \quad (4.1.11)$$

$$t_{yy2} = \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) e^{-i\frac{\phi_1}{2}} + 2i \sin\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \cos(\alpha) \cos\left(\frac{\phi_c}{2} + \alpha\right) \quad (4.1.12)$$

On constate que  $r_{xx1}(\alpha) = r_{xx2}(-\alpha)$  et que  $r_{yy1}(\alpha) = r_{yy}(-\alpha)$  ce qui signifie que la matrice  $M_{RD(\alpha)}$  se comporte comme la  $M_{D(-\alpha)R}$  où plus concrètement, que les mesures sont identiques quel que soit la face sondée. En revanche, les matrices ne sont pas égales puisque la mesure ne prend pas en compte les éléments non diagonaux qui sont différents selon le cas. Dans le cas où notre échantillon est composé d'un déphaseur et d'un rotateur non intriqué, les mesures sont réversibles, il n'est donc pas nécessaire d'étudier dans notre modélisation le cas où l'on retourne l'échantillon. De plus, comme on le verra lors de la simulation de la mesure du dichroïsme circulaire, on montre que la mesure est indépendante de l'angle  $\alpha$ . On simplifie donc les expressions de  $M_{RD}$  et  $M_{DR}$  en fixant  $\alpha = 0$ . On obtient ainsi  $r_{xx1} = r_{xx2}$  et  $r_{yy1} = r_{yy}$ .

- Intensité transmise au détecteur

Le laser femtoseconde est focalisé dans la silice isotrope. La longueur de la trace d'interaction dans la silice est définie par la longueur  $l$ . Le schéma ci-dessous (figure 4.1.12) représente notre échantillon dans sa profondeur.

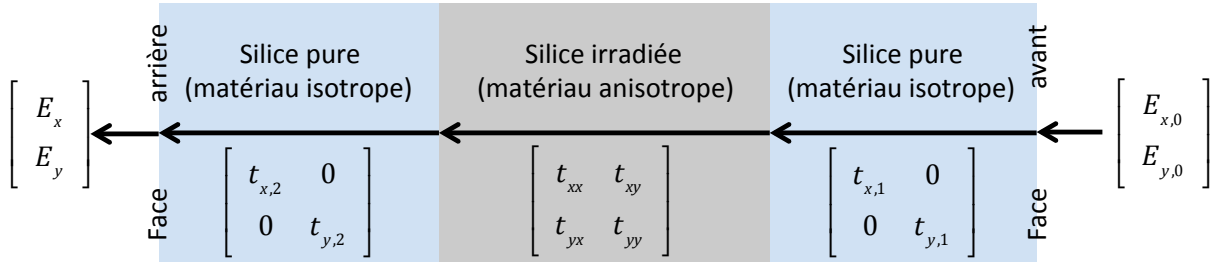


Figure 4.1.12 : Schéma de notre échantillon sondé en profondeur par le faisceau de l'ellipsomètre spectroscopique en mode photométrie

Lorsque le faisceau passe au travers de l'échantillon, le champ électrique subit par ordre de franchissement :

- un premier coefficient de transmission en amplitude à l'interface air/silice  $t_{11,x}$  et  $t_{11,y}$  respectivement suivant x (ou s) et y (ou p),
- un second coefficient de transmission en amplitude à l'interface silice non irradiée/silice irradiée  $t_{12,x}$  et  $t_{12,y}$  respectivement suivant x (ou s) et y (ou p),
- la matrice de transfert d'un matériau anisotrope établie précédemment,
- un troisième coefficient de transmission en amplitude à l'interface silice irradiée/silice non irradiée  $t_{21,x}$  et  $t_{21,y}$  respectivement suivant x (ou s) et y (ou p),
- un quatrième coefficient de transmission en amplitude à l'interface silice/air  $t_{22,x}$  et  $t_{22,y}$  respectivement suivant x (ou s) et y (ou p).

La silice étant isotrope, on en déduit les coefficients de transmission en intensité quelle que soit la polarisation x et y telle que :

$$T_{11} = T_{22} = T = \frac{4n_0n_1}{(n_0+n_1)^2} \quad (4.1.13)$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction de l'air,  $n_1$  est l'indice de la silice. On calcule les coefficients de transmission en intensité aux interfaces de la zone irradiée et on obtient :

$$T_{12} = T_{21} = T' = \frac{4n_1n}{(n_1+n)^2 + \kappa^2} \quad (4.1.14)$$

où  $n$  et  $\kappa$  sont respectivement l'indice réel et imaginaire de la zone irradiée qui cette fois dépend de la polarisation x (ou s) et y (ou p). On admet que  $\kappa \ll n_1 + n$  et que  $n_1 \approx n$ , on simplifie l'équation et on obtient  $T' \approx 1$ . On final, la transmission totale est définie par  $T$  et le spectre de transmission est définie sur la figure 2.1 du chapitre 2. En considérant que les champs initiaux suivant la polarisation x (ou s) et y (ou p) sont identiques et notés  $E_0$ , l'intensité arrivant au détecteur suivant la polarisation x et y de la sonde peut donc s'écrire :

$$I_{t,x} = \left| \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} r_{xx} & r_{xy} \\ r_{yx} & r_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x,0} \\ E_{y,0} \end{bmatrix} \right|^2 \\ = T^2 I_0 e^{-2(\epsilon_{l,+} + \sigma_{l,+})} |r_{xx}|^2 \quad (4.1.15)$$

$$I_{t,y} = \left| \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} e^{i\psi_1} e^{i\psi_c} \begin{bmatrix} r_{xx} & r_{xy} \\ r_{yx} & r_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x,0} \\ E_{y,0} \end{bmatrix} \right|^2$$



aucun dichroïsme linéaire lorsqu'il n'y a pas de dichroïsme linéaire dans notre échantillon. La figure 4.1.13 montre la modélisation de la mesure du dichroïsme linéaire pour un échantillon ne possédant pas de dichroïsme linéaire. On constate que le DL est nul excepté un cas, où il y a simultanément des propriétés de biréfringence linéaire et du dichroïsme circulaire. Nos échantillons étant positionnés avec un angle  $\alpha = 0, \pi/2$  et  $\pi$  à quelques degrés près, on vérifie bien que le DL est (quasi) nul pour un échantillon ne possédant pas de dichroïsme linéaire mais qu'il pourrait ne pas l'être en cas de positionnement quelconque de l'échantillon. Les autres erreurs de mesures liées à la présence d'autres paramètres optiques ont déjà été traitées dans la partie 2.4.3, il n'est donc pas nécessaire de tracer les graphiques correspondants. On établit le tableau 4.1.1 qui récapitule les résultats de la simulation (cf annexe 7).

BL	DL	BC	DC	Observation de la mesure du DL
X				= 0
	X			$\neq 0$ / constante / Erreur = 0 $\forall \alpha$
		X		= 0
			X	= 0
X	X			$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$
X		X		= 0
X			X	$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
	X	X		$\neq 0$ / constante / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
	X		X	$\neq 0$ / constante / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$
		X	X	= 0 / 2 cas id.
	X	X	X	$\neq 0$ / constante / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
X		X	X	$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
X	X		X	$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
X	X	X		$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres
X	X	X	X	$\neq 0$ / DA / Erreur = 0 pr $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ entre autres

*Tableau 4.1.1 : Influence des paramètres optiques sur la mesure du dichroïsme linéaire. BL : biréfringence linéaire, DL : dichroïsme linéaire, BC : biréfringence circulaire et DC : dichroïsme circulaire. Valeur non nulle :  $\neq 0$  ; DA : dépendance angulaire relative au positionnement angulaire de l'échantillon, « entre autres » signifie qu'il peut y avoir d'autres angles  $\alpha$  pour lequel l'erreur est nulle*

On précise que lorsqu'il n'y a pas de biréfringence linéaire, il n'y a pas de référentiel angulaire  $\alpha$ , par conséquent, on simplifie la matrice de cet angle. Le tableau montre qu'il n'y a pas de dépendance des paramètres optiques autre que la DL aux angles  $\alpha = 0, \pi/2$  et  $\pi$ . Par conséquent, si l'échantillon est positionné suivant ces angles, on ne mesure que du dichroïsme linéaire sans influence des autres paramètres optiques.

#### 4.1.3.3. Interprétations des mesures d'atténuation

Le tableau 4.1.1 établit des observations des valeurs de la mesure du dichroïsme linéaire en fonction des combinaisons des couches du déphaseur et du rotateur. En utilisant celle-ci, on va pouvoir sélectionner les cas possibles de combinaison des paramètres optiques qui concordent avec nos mesures expérimentales. Par exemple, nos mesures expérimentales n'étant pas nulles au position angulaire  $\alpha = 0, \pi/2$  et  $\pi$ , on supprime les

combinaisons des paramètres pour laquelle la mesure est nulle. De plus, de précédentes mesures permettent d'affirmer qu'il y a de la biréfringence linéaire dans les conditions d'irradiation de notre échantillon. Il nous reste au final quatre combinaisons possibles : BL+DL, BL+DL+DC, BL+DL+BC, BL+DL+BD+DC. La figure 4.1.4 montre la modélisation de la mesure du dichroïsme linéaire pour les quatre cas : BL+DL (courbe bleue en pointillée), BL+DL+DC (courbe verte), BL+DL+BC (courbe violette discontinue), BL+DL+BD+DC (courbe bleue claire). On ajoute également deux droites, l'une représentant la mesure du dichroïsme linéaire pour un échantillon n'ayant que du dichroïsme linéaire (courbe rouge) et la droite de signe opposé à cette mesure (courbe marron en pointillée). On constate qu'à un angle  $\alpha = 0, \pi$  le dichroïsme linéaire mesuré est la valeur exacte du dichroïsme linéaire présent dans le matériau, pour les combinaison de matrice choisie, et qu'à un angle  $\alpha = \pi/2$ , le dichroïsme linéaire mesuré est la valeur opposée. On peut à présent comprendre pourquoi les valeurs de la mesure du dichroïsme linéaire pour des configurations d'écriture avec une polarisation suivant y sont de signe opposé aux mesures pour des configurations d'écriture avec une polarisation suivant x. En clair, si l'échantillon a son axe lent orienté suivant l'axe x, les valeurs du dichroïsme seront positives et, si son axe lent est orienté suivant l'axe y, les valeurs seront négatives. On voit que la mesure du dichroïsme linéaire en fonction de l'angle  $\alpha$  ne permettrait pas d'affiner l'analyse car les différents cas présentent des courbes trop proches, voire très proches dans le cas d'un dichroïsme circulaire faible (figure 4.1.14b).

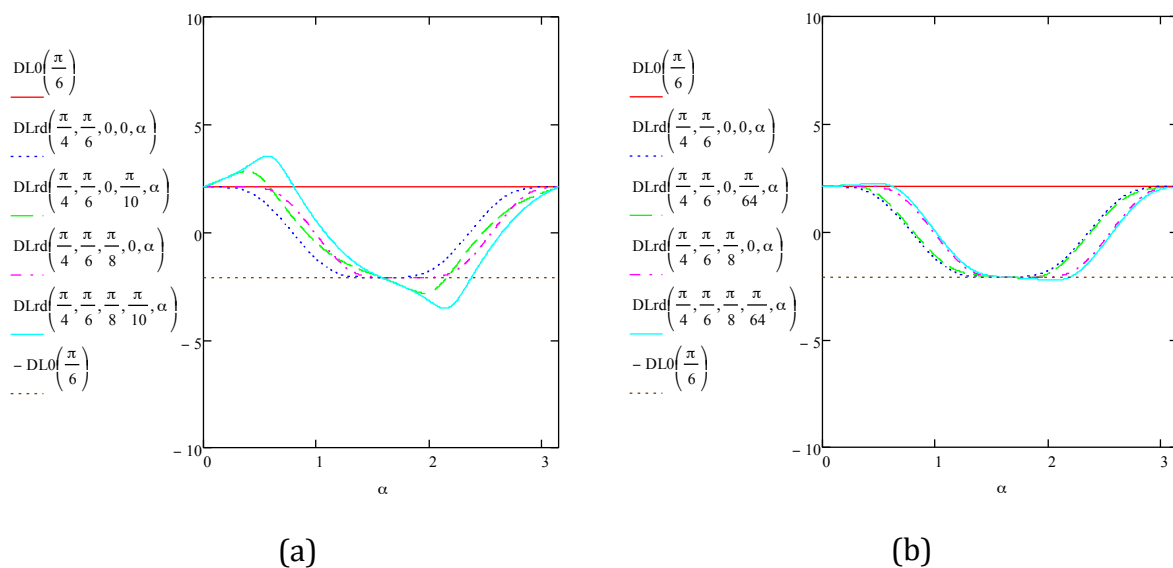


Figure 4.1.14 : Modélisation de la mesure du dichroïsme linéaire pour un échantillon BL+DL (courbe bleue en pointillé), BL+DL+DC (courbe verte), BL+DL+BC (courbe violette en pointillé), BL+DL+BD+DC (courbe bleue claire) par rapport à la mesure du dichroïsme linéaire d'un échantillon référence ; (a) : pour un dichroïsme circulaire de  $\pi/10$  et (b) : pour un dichroïsme circulaire de  $\pi/64$

#### 4.1.4. Conclusion

Dans la première expérience, nous cherchons à mesurer de façon fiable le dichroïsme linéaire dans un échantillon présentant une biréfringence linéaire relativement forte (typiquement 130nm de retardance ou  $\pi/4$  radians) et potentiellement des effets

circulaires (dichroïsme circulaire et/ou biréfringence circulaire). A noter que les effets circulaires restent relativement faibles, à savoir des pouvoirs rotatoires de quelques dixièmes de degrés et un dichroïsme circulaire d'une amplitude de l'ordre de  $10^{-2}$  degrés. Dans le chapitre 2, nous avons montré que dans ce cas, on peut négliger l'impact des effets circulaires sur les mesures de dichroïsme linéaire réalisées avec l'ellipsomètre décrit à la section 2.4.3. Dans le cas des quatre configurations d'écriture : Xx, Xy, Yx et Yy, les principales conclusions sont les suivantes :

- Les échantillons sont réversibles (mesures identiques pour les deux faces). Cette réversibilité indique que soit il n'y a pas d'effet circulaire soit l'échantillon est « homogène » au sens où les effets linéaires et circulaires sont mélangés (« intriqués ») dans l'épaisseur de la trace laser.

- Au regard de la réversibilité mentionnée ci-dessus, il apparaît alors clairement l'existence d'un dichroïsme linéaire. L'amplitude du dichroïsme linéaire est relativement élevée et peut atteindre une densité optique de +0,4. Cela correspond à un dichroïsme linéaire de  $\pi/8$  (22,5 degrés) vers 400nm.

- Le signe de ce dichroïsme linéaire s'inverse quand on change la polarisation d'écriture. Ainsi, on a un dichroïsme linéaire dont le signe est positif pour la configuration Yx et négatif pour la configuration Yy. Ce changement de signe s'interprète simplement en prenant en compte le fait que l'axe lent de la biréfringence linéaire tourne avec la polarisation d'écriture. La principale origine de la biréfringence est donc une biréfringence de forme probablement due aux nanoplans poreux (cf chapitre 3), nanoplans qui s'orientent à un peu près perpendiculairement à la polarisation. La biréfringence de contrainte, dont l'axe lent reste inchangé quelle que soit la polarisation d'écriture, présente une contribution minoritaire (typiquement inférieure à 10-20nm ou  $\pi/25$  dans la silice).

Concernant les mesures du dichroïsme linéaire dans toute la gamme spectrale observée (200 à 800nm) :

- La principale contribution est la diffusion. L'allure des courbes de transmission de la figure 4.1.2 montre que la diffusion apparaît surtout aux longueurs d'onde inférieures à 450nm. Par ailleurs, nous avons réalisé des mesures avec un laser He-Ne (annexe 5) qui confirment la dépendance de la diffusion avec la polarisation sonde. L'étude théorique de la diffusion par des nanoplans seuls (annexe 11) montre que nous n'observons aucun dichroïsme dû à la diffusion par des nanoplans. De plus, on a vu dans le chapitre 3 que les nanoplans (parallèles à l'axe lent) étaient orientés avec un léger angle de  $\pm 4^\circ$  (section 3.1.2 du chapitre 3). Cette orientation implique un dichroïsme apparent de  $-\log_{10}[\cos^2(2\theta)] \approx 0,01$  (en D.O.). La théorie de la diffusion montre également que le dichroïsme linéaire apparent serait positif pour les configurations Xy et Yy, et négatif pour les configurations Xx et Yx. Or, la valeur calculée du dichroïsme apparent est très inférieure aux valeurs mesurées. Ainsi, nous pensons que la nanoporosité des nanoplans, d'une taille de l'ordre de 10-30nm, conduisent à une diffusion qui est fonction de la polarisation incidente. Ainsi, pour les configurations étudiées, on déduit que la diffusion est plus importante lorsque la polarisation sonde est perpendiculaire à l'orientation des nanoplans. Cet effet est en accord avec un article publié récemment par l'équipe de Kazansky qui reporte le même résultat dans la gamme 200-700nm [137]. Ces derniers mesurent une diffusion plus importante et un signal transmis plus faible lorsque la polarisation sonde est perpendiculaire aux nanoplans.

- Cependant, les mesures de dichroïsme linéaire dans la gamme 200-400nm peuvent difficilement être interprétées au moyen de la diffusion seule. Il est donc nécessaire de supposer l'existence d'une seconde contribution qui serait



vraisemblablement liée à de l'absorption, probablement par des défauts ponctuels anisotropes et partiellement orientés, c'est objet de la seconde expérience.

Dans cette seconde expérience, nous cherchons à mesurer de façon fiable le dichroïsme linéaire d'excitation dans notre échantillon. Comme précédemment, il faut bien garder à l'esprit que l'échantillon présente une biréfringence linéaire relativement forte et potentiellement des effets circulaires. Nous avons montré qu'une fois encore, on peut négliger l'impact des effets circulaires sur nos mesures de dichroïsme d'excitation réalisées sur la ligne DESIRS du Synchrotron SOLEIL (annexe 9). Ceci implique que les échantillons doivent être à priori réversibles. Cependant nos simulations montrent qu'une non-réversibilité apparente peut apparaître lorsque la polarisation d'excitation n'est pas parallèle aux axes neutres. Il sera donc très important d'orienter nos échantillons le plus précisément possible au regard de la polarisation d'excitation en mettant la polarisation incidente parallèle à un axe neutre de l'échantillon. On s'affranchit ainsi de la biréfringence linéaire. Toutefois on ne peut pas s'affranchir du dichroïsme linéaire sur le parcours qui mène aux défauts photo-luminescents.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- Concernant la bande de photo-luminescence centrée vers 3,2eV, les échantillons sont tous réversibles (mesures identiques pour les deux faces). Cette réversibilité indique que soit il n'y a pas d'effets circulaires, soit l'échantillon est « homogène » au sens que les effets linéaires et circulaires sont mélangés (« intriqués ») dans l'épaisseur de la zone irradiée. Par ailleurs, au regard des barres d'erreur, le DPEL reste quasiment nul.

- Concernant la bande de photo-luminescence centrée vers 4,3eV, les échantillons Xx, Yy et Yx sont réversibles (mesures identiques pour les deux faces) comme dans le cas du dichroïsme linéaire d'absorption. De plus, le DPEL reste très faible à savoir de l'ordre de 0 - 2%. Par contre, la configuration Xy présente un fort effet irréversible et un DPEL qui peut atteindre 4 à 8%.

- Au regard de ces différentes évolutions pour ces deux bandes de photo-luminescence, on peut conclure que les défauts à l'origine de ces deux bandes sont différents et ce en accord avec un article que nous avons publié en 2012 [135].

- Afin d'expliquer la non réversibilité dans la configuration Xy, on peut mettre en avant différentes hypothèses. D'une part, si la polarisation d'excitation n'est pas parallèle à un des axes neutres de la biréfringence linéaire, la polarisation du faisceau d'excitation devient elliptique et conduit ainsi à l'observation d'un « faux » dichroïsme linéaire d'excitation et ce même si les défauts luminescents sont isotropes. D'autre part, même si la polarisation du faisceau d'excitation est parfaitement parallèle aux axes propres, on peut aussi observer un « faux » dichroïsme d'excitation linéaire même dû à des effets de propagation et non pas à la présence de défauts optiquement anisotropes et orientés. En effet, du fait de la présence d'un dichroïsme linéaire d'absorption (négatif dans le cas de la configuration Xy, c'est-à-dire que l'absorption suivant l'axe y est supérieure à l'absorption suivant l'axe x), l'intensité de la lumière incidente (conduisant à l'excitation des défauts radiatifs) dépend de la polarisation. Les mesures de dichroïsme linéaire dans l'UV vers 200nm (figure 4.1.3a) indiquent que l'intensité de la lumière en polarisation y est plus importante que celle en polarisation x. Pour conclure, les effets de dichroïsme linéaire d'excitation observés sont vraisemblablement dus à un effet de « dichroïsme linéaire de propagation » et non pas à la formation de défauts anisotropes.

## 4.2. Mesure de dichroïsme circulaire

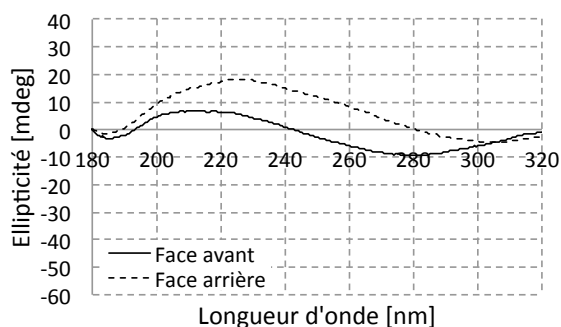
On a vu en introduction de ce chapitre que la topographie de surface des traces laser fait apparaître une macrostructure chirale induite par le laser. On a aussi vu dans le chapitre 3 que, en queue des traces laser, on observe une rotation des nanoplans le long de l'axe de propagation. Ces phénomènes peuvent être à l'origine de dichroïsme circulaire. De même que dans le cas du dichroïsme linéaire, on procédera à deux mesures : l'une consiste à mesurer l'ellipticité à partir d'un dichrographe puis d'en déduire le dichroïsme circulaire, l'autre consiste à mesurer la photo-luminescence des défauts dû à l'irradiation et d'en déduire une éventuelle chiralité des défauts.

### 4.2.1. Mesure en photométrie du dichroïsme circulaire

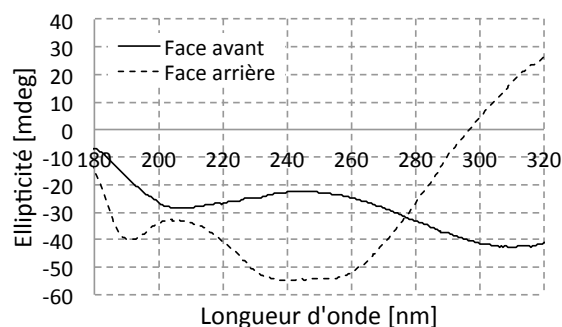
On rappelle que le spectropolarimètre permet de mesurer les intensités transmises après traversée de l'échantillon pour en déduire l'ellipticité linéique qui est, seulement pour un échantillon ayant du dichroïsme circulaire pur, proportionnel au dichroïsme circulaire suivant la relation (2.6.1) :

$$[\psi] = -\frac{3298,21}{\ln(10)} \Delta\alpha'_c \propto -\Delta\alpha'_c$$

Les spectres d'ellipticité sont enregistrés avec les paramètres suivants : 170 à 800nm ou 180 à 320nm selon le dichrographe utilisé (respectivement le JASCO-810 et JASCO-815), pas de 0,5nm, un D.I.T. (relatif au temps d'intégration) d'une seconde, largeur de bande de 1nm et vitesse de scan en longueur d'onde de 100nm/sec. La ligne de base est soustraite à chaque spectre. La figure 4.2.1 représente les spectres d'ellipticité linéique de 200nm à 800nm pour les quatre configurations d'écriture. On constate tout d'abord un effet de configuration d'écriture : les valeurs d'ellipticité pour des écritures suivant l'axe X sont bien plus importantes que celles pour des écritures suivant l'axe Y. On observe ensuite que les ellipticités pour des écritures suivant l'axe Y sont quasiment toujours positives contrairement à ceux pour des écritures suivant l'axe X, en particulier pour la configuration Xx où les valeurs d'ellipticité de la face avant semble être opposées à celles de la face arrière. On note également de fortes ellipticités aux alentours de 200nm et 350nm. Pour finir, on constate que les ellipticités des faces avant des configurations d'écriture suivant l'axe Y sont confondues à partir de 400nm.



(a) Xy



(b) Xx

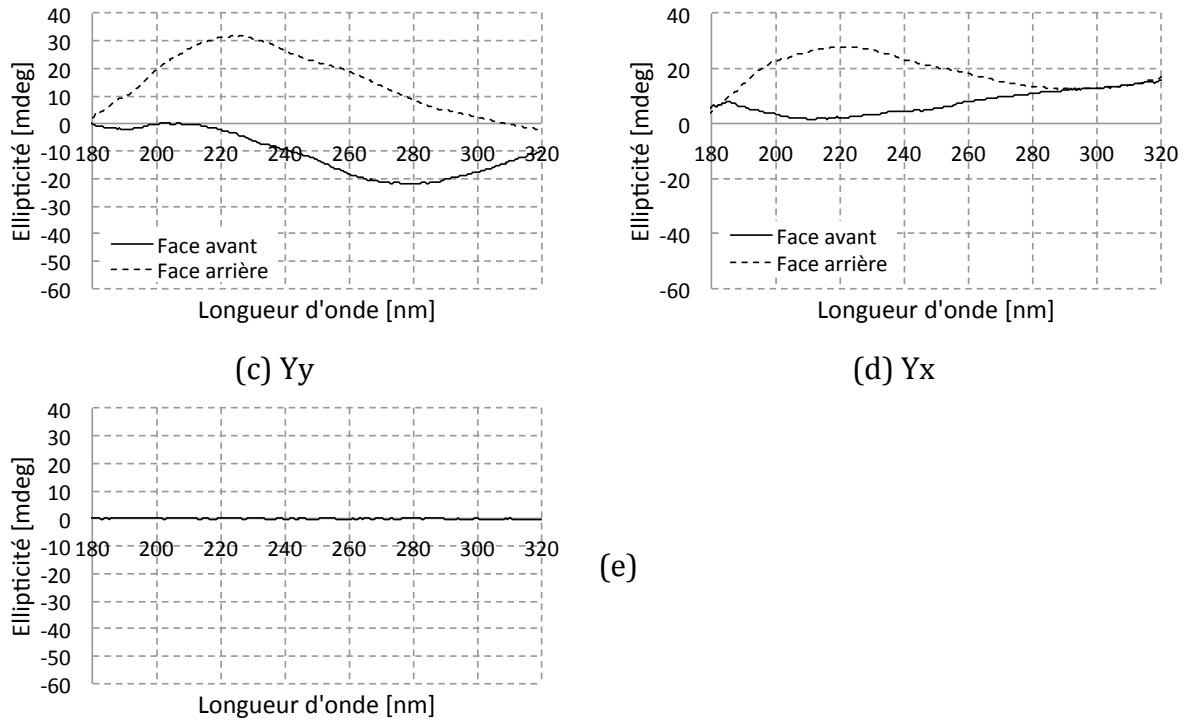


Figure 4.2.1 : Spectres de l'ellipticité avec le spectropolarimètre JASCO-810 pour les quatre configurations d'écriture et les deux faces de l'échantillon. Paramètres d'écriture : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA=0,6 ; 500 $\mu$ m/s ; 1 $\mu$ J ; configuration d'écriture : Xy (a) ; Xx (b) ; Yy (c) et Yx (d) et du Suprasil non irradiée

Une deuxième expérience consiste à mesurer l'ellipticité à travers le dichrographe pour la configuration d'écriture Xy et pour différentes positions angulaires. L'angle est mesuré entre l'axe horizontal de la mesure et l'axe Y du référentiel lié à l'échantillon comme la montre la figure 4.1.1. La figure 4.2.2 montre ces mesures d'ellipticité en fonction du positionnement angulaire de l'échantillon. Les mesures pour une orientation de 0 et 45° par rapport à l'axe horizontal de la mesure sont relativement proches.

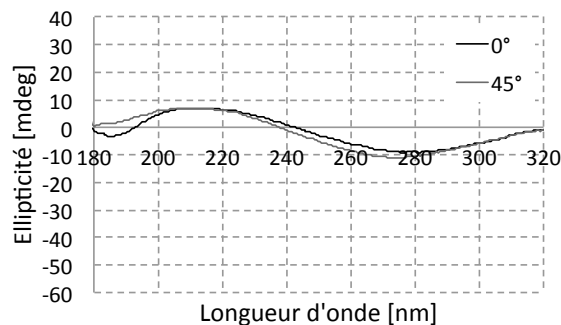


Figure 4.2.2 : Mesure de l'ellipticité avec le spectropolarimètre JASCO-815 sur un échantillon de silice irradiée sur deux positions angulaires. Paramètres d'écriture laser : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; 0,6NA ; 500 $\mu$ m/s ; 1 $\mu$ J et Xy

Une troisième et dernière expérience consiste à mesurer l'ellipticité pour une même configuration d'écriture (Xx) avec les mêmes paramètres d'écriture, à l'exception de

l'énergie du laser d'écriture. Cet échantillon est référencé UPS493D, sa figure d'inscription laser est en annexe 4. La figure 4.2.3 montre les valeurs d'ellipticité pour neuf énergies allant de 0,2µJ à 2,0µJ.

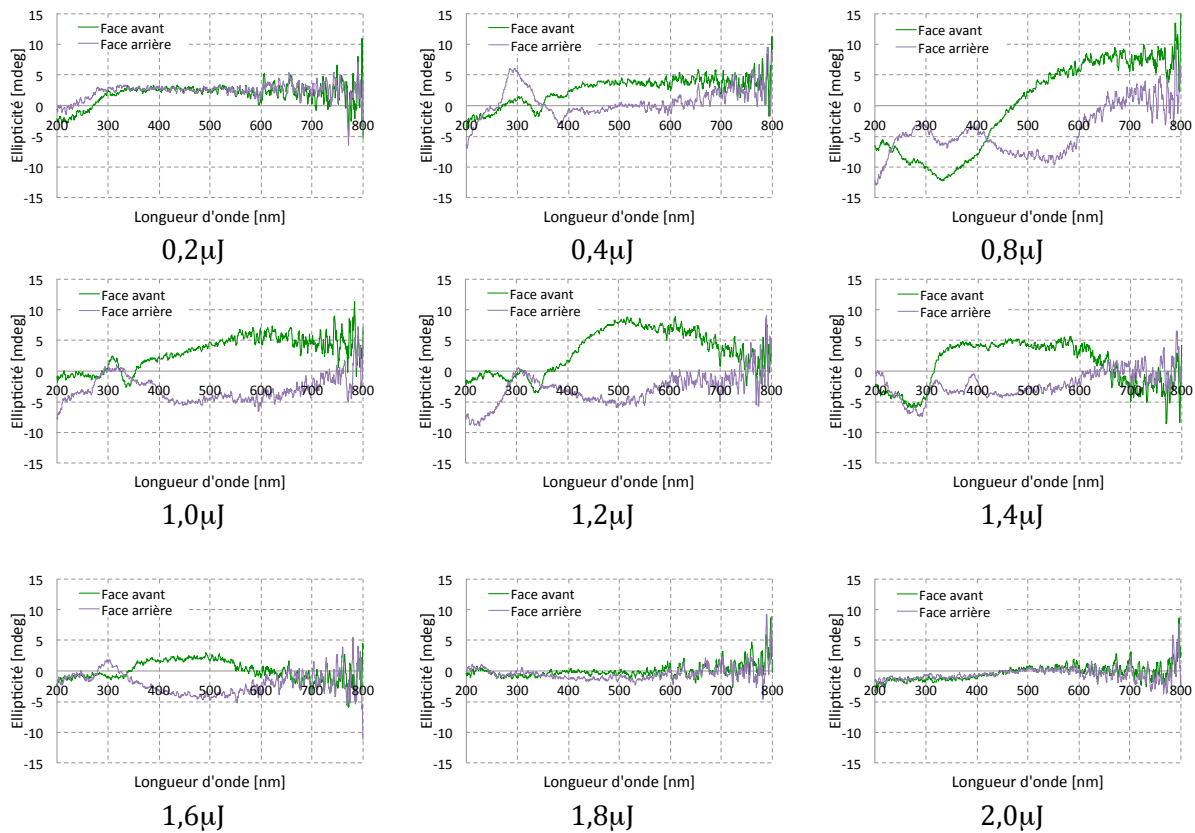


Figure 4.2.3 : Mesure de l'ellipticité d'un échantillon irradié à différentes énergies et suivant les deux faces de l'échantillon (vert pour la face avant et violet pour la face arrière). Paramètres laser : 1030nm ; 300fs, 500kHz, NA0,6 ; 500µm/s, Xx et énergies variables (annexe 4)

On constate que dans le domaine d'énergie allant de 0,3±0,1µJ à 1,7±0,1µJ, on a des mesures d'ellipticité différentes suivant la face sondée. Les valeurs peuvent être négatives entre 0,6±0,2µJ et 1,7±0,1µJ.

#### 4.2.2. Mesure de photoluminescence

De même que dans la partie 4.1.2, le principe est d'exciter les défauts créés par irradiation femtoseconde et d'extraire de la PL des informations sur les propriétés optiques du matériau irradié. On définit cette fois le degré de polarisation d'excitation circulaire (DPEC) associé au dichroïsme circulaire. Le DPEC s'exprime suivant la relation :

$$\text{DPEC} = \frac{I_{PCD} - I_{PCG}}{I_{PCD} + I_{PCG}} \quad (4.2.4)$$

où  $I_{PCD,PCG}$  est l'intensité pour une polarisation circulaire, respectivement droite et gauche. Le montage expérimental est identique à l'étude précédente, sauf que la polarisation du faisceau sonde du Synchrotron est circulaire.

- Spectres d'excitation

Le spectre est enregistré sur une gamme d'énergie d'excitation de 6,3eV à 8,2eV sous polarisation circulaire. L'intensité de la PL est enregistrée pour les énergies 3,2eV et 4,3eV. La figure 4.2.4 schématise l'expérimentation. Le spectre d'excitation est enregistré avant et après irradiation laser de manière à bien discerner les défauts créés des défauts initialement présents dans l'échantillon. La figure 4.2.5 montre l'intensité de la PL aux énergies 3,2eV et 4,3eV pour une excitation circulaire gauche. Le spectre d'excitation pour une polarisation circulaire droite présente la même forme de courbes aussi bien avant qu'après irradiation.

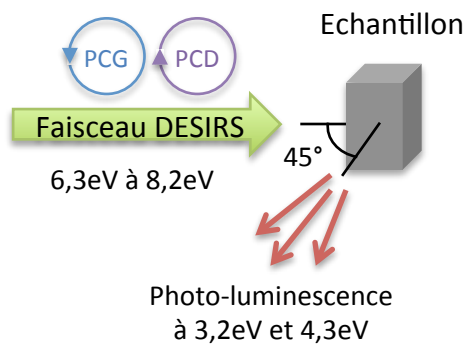
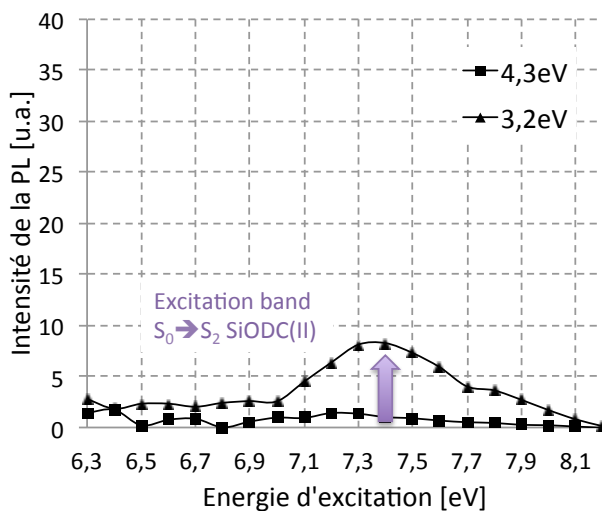


Figure 4.2.4 : Schéma de l'acquisition du spectre d'excitation

On observe un pic d'intensité de PL à 7,4eV. Après irradiation, on détecte une nouvelle bande d'excitation à 6,7eV qui correspond à l'excitation des défauts photo-induits par irradiation femtoseconde. On déterminera donc le DPEC à cette énergie d'excitation de 6,7eV. La figure 4.2.6 montre le spectre de la PL de la silice avant et après irradiation pour une énergie d'excitation de 6,7eV. On observe deux bandes d'excitation, l'une à 3,2eV (faible), l'autre à 4,4eV (très faible).



← a) Avant irradiation, Suprasil 1

b) Après irradiation, paramètres laser :  
 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 ;  
 500µm/s ; 1µJ et Y, y →

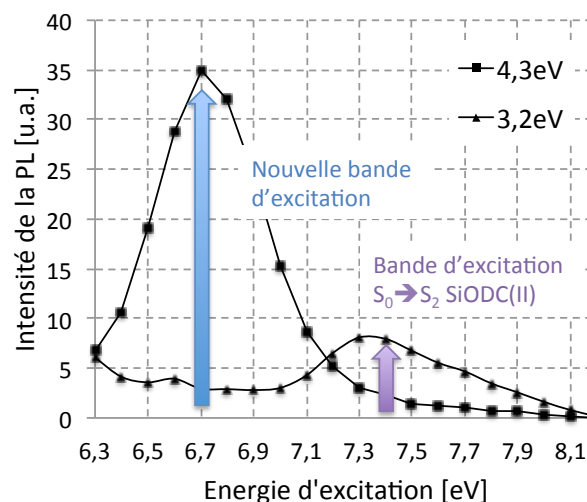


Figure 4.2.5 : Spectres d'excitation de la silice avant (a) et après (b) irradiation laser à 3,2eV (triangle) et 4,3eV (carré) et pour une polarisation circulaire gauche

Après irradiation, on observe toujours ces deux bandes, celle à 3,2eV présentant une intensité similaire, l'autre à 4,4eV mais avec une intensité beaucoup plus forte. Cette dernière provient des défauts créés par irradiation. Le graphique 4.2.7 récapitule les résultats du DPEC.

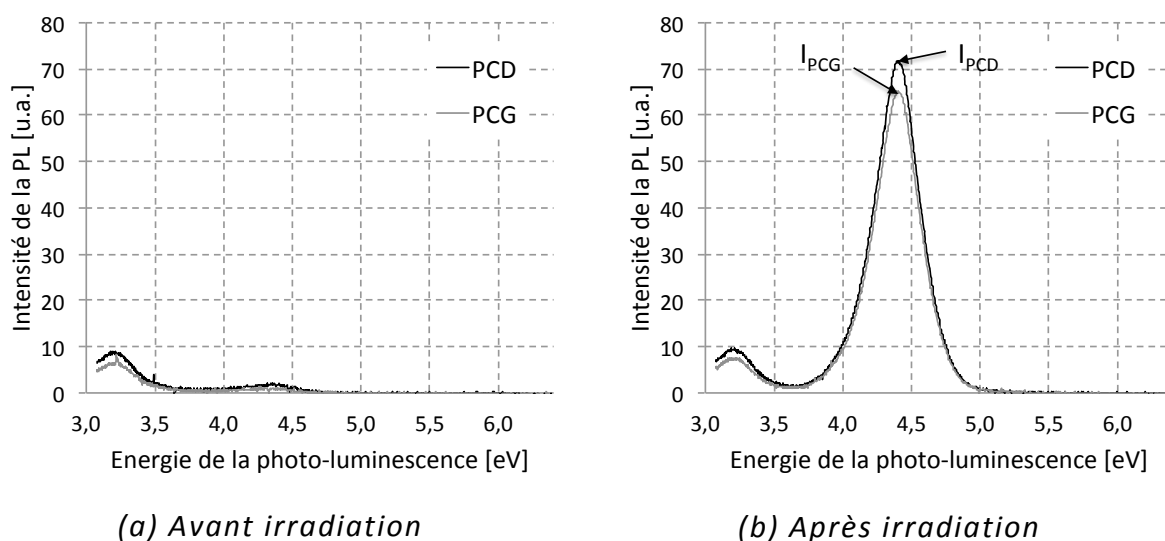


Figure 4.2.6 : Spectres de la PL de la silice avant (a) et après (b) irradiation laser pour une énergie d'excitation de 6,7eV et pour une polarisation circulaire. Paramètres laser : 1030nm ; 300fs ; 500kHz ; NA0,6 ; 500µm/s ; 1µJ et Yx

• Spectres de la photo-luminescence

On constate que le DPEC à 3,2eV est constant avant et après irradiation et quel que soit la configuration d'irradiation laser. En revanche, le DPEC à une énergie de 4,4eV varie suivant la configuration d'écriture.

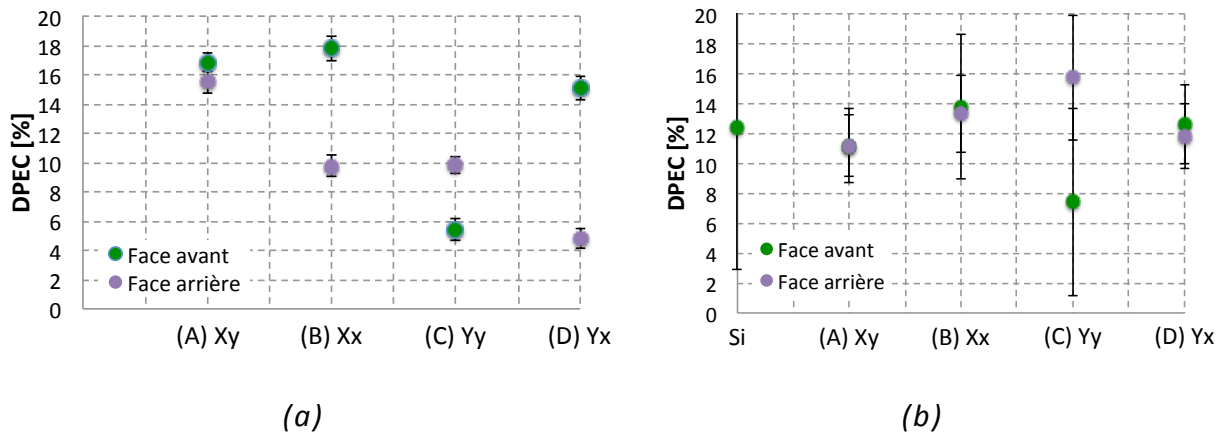


Figure 4.2.7 : Mesure du DPEC suivant la configuration d'écriture laser aux énergies 3,2eV (b) et 4,4eV (a). Les points verts correspondent aux mesures par la face avant et les points violets, à la face arrière

On peut également remarquer que les valeurs sont toujours positives ce qui signifie que l'intensité de la PL correspondant à une polarisation circulaire droite entrante est toujours supérieure à celle circulaire gauche.

### 4.2.3. Interprétations

#### 4.2.3.1. Recherche de dichroïsme circulaire

La figure 4.1.7 montre une bande d'excitation à 7,4eV avant irradiation qui correspond à la transition  $S_0 \rightarrow S_2$  du défaut SiODC. Des défauts sont donc présents dans le suprasil 1 et émettent de la luminescence à 3,3eV (transition phosphorescente  $T_1 \rightarrow S_0$ ) et à 4,4eV (transition fluorescente  $S_1 \rightarrow S_0$ ). Après irradiation, la nouvelle bande d'excitation à 6,7eV met en évidence la création de défauts. Lorsqu'ils sont excités à cette énergie, ces défauts émettent de la luminescence à 4,4eV. La figure 4.2.7 montre un effet de configuration d'écriture sur la PL à 4,4eV lié aux défauts photo-induits. Le DPEC sur la bande de PL à 3,2eV lié aux défauts avant irradiation ne montre pas d'effet de configuration d'écriture. De plus, ce degré est identique avant et après irradiation.

Contrairement à l'expérience de photoluminescence, les mesures d'ellipticité sur la figure 4.2.1 montrent un dichroïsme circulaire apparent. La mesure de l'ellipticité en photométrie par des spectropolarimètres est en principe réservée aux liquides/solutions présentant des molécules chirales. Ces liquides, outre le cas particulier des cristaux liquides, ne possèdent pas de propriétés liées à leur structure comme la biréfringence et le dichroïsme linéaire. On peut donc se demander ce qu'on mesure réellement. Pour apporter des éléments de réponse, nous avons simulé les mesures effectuées avec le dichrographe JASCO-810 (ou 815).

#### 4.2.3.2. Simulation des mesures du dichrographe

Le principe de simulation des mesures repose sur la relation 2.6.7 du chapitre 2 c'est-à-dire qu'on va pouvoir déterminer le dichroïsme circulaire à partir des intensités mesurées après traversée de l'échantillon suivant l'état de la polarisation du faisceau sonde, circulaire droit ou gauche.

BL	DL	BC	DC	Observation de la mesure du DC	Modélisation de la mesure du DC	
					RD	DR
X				=0 / R / Err=0		
	X		=0 / R / Err=0			
		X	=0 / R / Err=0			
			X	≠0 / R / Err=0		
X	X			=0 / R / Err=0		
X		X	=0 / R / Err=0			
X			X	≠0 pr RD et =0 pr DR / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		
	X	X		=0 / R / Err=0		
		X	X	≠0 / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		
	X		X	≠0 / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		
X		X	X	≠0 pr RD et =0 pr DR / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		
X	X		X	≠0 pr RD et =0 pr DR / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		
X	X	X		=0 / R / Err=0		
X	X	X	X	≠0 pr RD et =0 pr DR / NR / Err=0 pr RD et ≠0 pr DR		

Tableau 4.2.1 : Description des courbes de simulation de la mesure du dichroïsme circulaire dans le cas d'un échantillon composé d'un déphaseur et d'un rotateur unique. (N)R : Mesures (non) réversibles. RD : rotateur-déphaseur. DR : déphaseur-rotateur



De même que dans la précédente simulation sur la mesure du dichroïsme linéaire, on modélise notre échantillon par un déphaseur et un rotateur. Le principe de la modélisation est donné dans la partie 2.6.3 du chapitre 2 (annexe 8). En jouant avec les paramètres optiques du matériau, c'est-à-dire la biréfringence et le dichroïsme, linéaire et circulaire, on observe l'influence de ceux-ci sur l'intensité transmise et donc sur l'ellipticité et au final, sur le dichroïsme circulaire. On fixe nos paramètres optiques tel que :  $\pi/4$  pour le paramètre  $\delta_1$  relatif à la biréfringence linéaire,  $\pi/8$  pour le paramètre  $\varepsilon_1$  relatif au dichroïsme linéaire,  $\pi/16$  pour le paramètre  $\rho_1$  relatif à la biréfringence circulaire et  $\pi/32$  pour le paramètre  $\sigma_1$  relatif au dichroïsme circulaire. Le dichroïsme étant suffisamment faible, on peut utiliser l'approximation 2.6.7 du dichroïsme circulaire. La position de l'axe lent par rapport à l'axe horizontal X, définissant l'angle  $\alpha$ , sera notre variable. Le tableau 4.2.1 résume l'ensemble des courbes issues de la simulation suivant les différentes combinaisons possibles des propriétés optiques de biréfringence et de dichroïsme, linéaire et circulaire. On constate que l'angle  $\alpha$  n'influe pas sur la mesure. Par conséquent, la matrice de Jones de notre échantillon peut se simplifier en prenant  $\alpha = 0$ . On reporte cette expression 2.6.10 du dichroïsme circulaire et on obtient, respectivement pour le cas d'un échantillon composé d'un rotateur en aval du déphaseur (DR), et pour le cas inverse (RD) :

$$DC_{DR}(\phi_1, \theta, 0) = \tanh[2\text{Im}(\theta)] \quad (4.2.5)$$

$$DC_{RD}(\phi_1, \theta, 0) = \frac{\cos[\text{Re}(\phi_1)]}{\cosh[\text{Im}(\phi_1)]} \tanh[2\text{Im}(\theta)] = \frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]} \tanh[2\text{Im}(\theta)] \quad (4.2.6)$$

La relation met clairement en évidence l'influence des propriétés linéaires sur la mesure du dichroïsme circulaire. On démontre également la non-réversibilité des mesures.

#### 4.2.3.3. Interprétations

Hypothèses	Configurations possibles
X <sub>x</sub> : mesures du DC réversibles si $E < 0,3 \mu\text{J}$ et $E > 1,7 \mu\text{J}$	$\frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]} \approx 1 \rightarrow \delta_1 \approx \varepsilon_1 \approx 0$ la biréfringence et le dichroïsme linéaire sont très faible voire nulle
Y <sub>x</sub> : mesures du DC de même signe et positives ET dichroïsme linéaire inférieur à 0	$\frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]} > 0$ ET $\varepsilon_1 > 0$ $\rightarrow \cos[2\delta_1] > 0$ c'est-à-dire $\delta_1 \in \left]0; \frac{\pi}{4}\right[ , \left]\frac{3\pi}{4}; \pi\right[ , \dots$
Y <sub>y</sub> : mesures du DC de signe opposé ET dichroïsme linéaire inférieur à 0	$\frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]} < 0$ ET $\varepsilon_1 < 0$ $\rightarrow \cos[2\delta_1] > 0$ c'est-à-dire $\delta_1 \in \left]0; \frac{\pi}{4}\right[ , \left]\frac{3\pi}{4}; \pi\right[ , \dots$

Tableau 4.2.2 : Exemple d'hypothèses établies à partir des courbes expérimentales et évaluation des valeurs des propriétés optiques linéaires

A partir des mesures de dichroïsme circulaire (figure 4.2.1, 4.2.2 et 4.2.3), on établit les valeurs des paramètres optiques pour différentes hypothèses. Une première hypothèse est issue de l'observation de la figure 4.2.3 : avec la configuration Xx, les mesures sont réversibles si l'énergie d'irradiation laser est inférieure à 0,3µJ et supérieure à 1,9µJ. Une seconde hypothèse est établie à partir de des figures 4.2.1 et 4.1.3 : pour la configuration d'écriture YX, la valeur mesurée du dichroïsme circulaire est du même signe pour les deux faces de l'échantillon (avant et arrière) et le dichroïsme linéaire est positif. Une troisième hypothèse est établie à partir de la figure 4.2.1 et 4.1.3 : pour la configuration Yy, la valeur mesurée du dichroïsme circulaire est de signe opposé suivant la face de l'échantillon sondée et le dichroïsme linéaire est négatif.

#### 4.2.4. Conclusion sur le dichroïsme circulaire

Nous cherchons à mesurer de façon fiable le dichroïsme circulaire dans un échantillon linéairement anisotrope. Bien que ces effets circulaires restent relativement faibles au regard des effets linéaires. En effet, on s'attend à des pouvoirs rotatoires de quelques dixièmes de degrés et à un dichroïsme circulaire dont l'amplitude est de l'ordre de 10<sup>-2</sup> degré. A titre de comparaison, la biréfringence linéaire est relativement forte : typiquement 130nm de retardance ou π/4 radians soit un facteur 100 par rapport à la biréfringence circulaire. De la même façon, le dichroïsme linéaire que nous avons étudié au début de ce chapitre peut atteindre π/8 radians soit un facteur 1000 par rapport au dichroïsme circulaire. A priori, on ne peut donc pas négliger les effets linéaires, que ce soit la biréfringence ou le dichroïsme.

Les principales conclusions des simulations sont les suivantes :

- Comme le montre nos simulations de la mesure du dichrographe et de la PL (annexe 10), on ne peut pas négliger les effets linéaires que ce soit la biréfringence ou le dichroïsme lorsque l'on cherche à mesurer le dichroïsme circulaire. Dans le cas général, on observera des effets dits de « propagation » dus aux effets linéaires qui vont perturber nos mesures de dichroïsme circulaire. Ainsi tous les échantillons seront vraisemblablement non-réversibles sauf s'ils sont homogènes au sens que les effets linéaires et circulaires sont mélangés (« intriqués ») dans l'épaisseur.

- La mesure de dichroïsme circulaire est indépendante de l'angle α correspondant à l'orientation de l'axe lent de la biréfringence. Le positionnement de l'échantillon n'a donc pas d'impact sur les mesures de dichroïsme circulaire, ce qui simplifie le protocole de mesure.

- Du fait de l'écriture de la matrice de l'échantillon  $M_{ech} = wDephRot + (1 - w)RotDeph$  (4.1.5) permettant de considérer l'ensemble des cas possibles de configurations d'échantillon, le dichroïsme circulaire DC s'écrit d'après la relation 2.6.11 :

$$DC_{wDR+(1-w)RD} = -2 \operatorname{atanh} \left( \frac{|w Deph Rot v_d + (1-w) Rot Deph v_d|^2 - |w Deph Rot v_g + (1-w) Rot Deph v_g|^2}{|w Deph Rot v_d + (1-w) Rot Deph v_d|^2 + |w Deph Rot v_g + (1-w) Rot Deph v_g|^2} \right) \quad (4.2.7)$$

- Les mesures de dichroïsme circulaire mettent clairement en évidence la présence d'une circularité. Il n'est cependant pas possible d'interpréter ni la forme ni l'amplitude de ce dichroïsme circulaire du fait de la présence des effets linéaires.

- Les quatre configurations étudiées de l'échantillon UPS492 sont non-réversibles. Ceci permet de conclure que les échantillons ne sont pas homogènes c'est-à-dire que les propriétés linéaires et circulaires ne sont pas au même endroit.
- Dans le cas où notre échantillon serait composé d'un déphaseur et d'un rotateur, le rapport d'une courbe suivant une face à l'autre est fonction des propriétés linéaires définie par le facteur  $\frac{\cos[\text{Re}(\phi_1)]}{\cosh[\text{Im}(\phi_1)]} = \frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]}$  où  $\delta_1$  est lié à la biréfringence linéaire et  $\varepsilon_1$ , au dichroïsme linéaire.

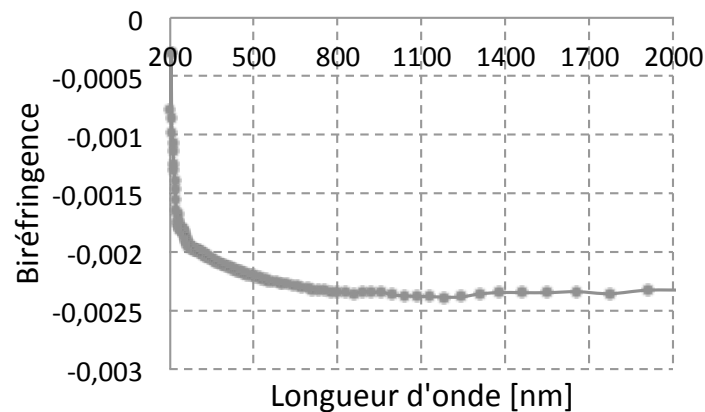


Figure 4.2.8 : Biréfringence linéaire d'une zone irradiée au laser femtoseconde dans le Suprasil 1 en fonction de la longueur d'onde sur une gamme spectrale allant de 200nm à 2000nm.

Comme le montre la figure 4.2.8, la biréfringence linéaire photo-induite par le laser femtoseconde dans le Suprasil 1 varie peu dans le domaine spectral de 800 à 2000nm. De même, le cosinus hyperbolique du dichroïsme linéaire mesuré sur la gamme spectrale est proche de 1. Ainsi, quelle que soit la configuration, le rapport  $\frac{\cos[2\delta_1]}{\cosh[2\varepsilon_1]}$  dépend peu de la longueur d'onde. Les différences observées entre les différentes configurations de l'échantillon UPS492 correspondent donc à une localisation différente des propriétés linéaires et circulaires dans l'épaisseur (le long de la trace laser). De la même façon, on peut dire pour l'échantillon UPS493 que les propriétés linéaires et circulaires ne sont pas toujours au même endroit.

### 4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à mesurer de façon fiable le dichroïsme linéaire et circulaire dans nos échantillons qui présentent une biréfringence linéaire relativement forte (typiquement 130nm de retardance ou  $\pi/4$  radians) et potentiellement des effets circulaires (dichroïsme circulaire et/ou biréfringence circulaire). Les effets circulaires restent relativement faibles, à savoir des pouvoirs rotatoires de quelques dixièmes de degrés et un dichroïsme circulaire d'une amplitude de l'ordre de  $10^{-2}$  degrés. Dans le chapitre 2, nous avons montré que dans ce cas, on peut négliger l'impact des effets circulaires sur les mesures de dichroïsme linéaire réalisées avec l'ellipsomètre décrit à la section 2.4.3, ce qui n'est pas le cas pour les mesures du dichroïsme circulaire. Les mesures ont clairement montré la présence d'un dichroïsme linéaire de l'ordre de  $\pi/8$ . Il

serait vraisemblablement dû à la diffusion par la porosité des nanoplans. D'un point de vue technique, on a vu que le positionnement de l'axe lent est important et doit être pris en compte dans le mode opératoire de mesure du dichroïsme linéaire. La mesure des spectres de PL en excitation linéaire montre la présence de deux défauts présents dans la silice après irradiation, mais l'effet de dichroïsme linéaire de propagation ne permet pas de conclure sur les mesures de PL. Cet effet est la conséquence de la transformation de la polarisation des ondes excitatrices en une polarisation elliptique. L'excitation des défauts ne s'effectue plus avec une polarisation linéaire, la mesure est donc faussée.

Les simulations de la mesure du dichroïsme circulaire avec un dichrographe et du DPEL avec la PL ont montré qu'on ne pouvait pas négliger les propriétés linéaires. Cependant, la modélisation a permis de mettre en évidence la présence de circularité dans la zone d'irradiation mais il n'est pas possible de corrélérer l'amplitude de la mesure avec celle du dichroïsme circulaire en raison des propriétés linéaires qui influent sur la valeur des mesures. Les mesures mettent néanmoins en évidence l'inhomogénéité de notre échantillon ce qui revient à dire que les propriétés linéaires et circulaires ne se situent pas au même endroit de notre trace laser. On peut par exemple penser que les propriétés linéaires, comme la biréfringence linéaire, se situent en tête d'interaction et que les propriétés circulaires se situent en queue d'interaction. Cela serait en accord avec nos observations faites dans le chapitre 3 où on observe une rotation des nanoplans le long de l'axe de la propagation en queue d'interaction, ce qui nous avait conduit à penser à la possible existence d'effet circulaire.

## Bibliographie

1. Poumellec, B., et al., *Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica*. Optics Express, 2003. **11**(9): p. 1070-1079.
2. Sudrie, L., *Propagation non-linéaire des impulsions laser femtosecondes dans la silice*, 2002, Université de Paris Sud XI Orsay.
3. Zoubir, A., et al., *Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation*. Physical Review B, 2006. **73**(22).
4. Lancry, M., et al., *Oriented creation of anisotropic defects by IR femtosecond laser scanning in silica*. Optical Materials Express, 2012. **2**(12): p. 1809-1821.
5. Zoubir, A., et al., *Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation*. Physical Review B, 2006. **73**(22): p. 224117.
6. Skuja, L.N., *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **239**(Section 1. Defect studies in vitreous silica and related materials): p. 16-48.
7. Sudrie, L., et al., *Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses*. Optics Communications, 1999. **171**(4-6): p. 279-284.
8. Beresna, M., et al., *Broadband anisotropy of femtosecond laser induced nanogratings in fused silica*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(13): p. -.
9. Huard, S., *Polarisation de la lumière*. 1994.

## Conclusion

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, certains processus dans l'interaction du verre avec une impulsion courte de lumière d'intensité élevée sont nouveaux et surprenants. C'est ainsi que l'on peut observer des différences entre balayer l'échantillon (centrosymétrique) avec le faisceau de droite à gauche ou de gauche à droite ou même de haut en bas ou de bas en haut! Il avait déjà été montré par Poumellec et al.<sup>†††</sup> qu'une partie du champ de déformation induit s'inversait. Suite à mes travaux de thèse présentés dans le chapitre 4, nous avons montré maintenant quantitativement que la variation d'indice de réfraction ou de biréfringence est différente, que la longueur de la zone d'interaction est différente, que cela dépend de la polarisation, et que cela dépend de la vitesse d'écriture. Cette asymétrie orientationnelle a été découverte aussi bien dans la silice, la silice dopée Ge, que dans des verres multicomposants ( $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ), dont les propriétés physico-chimiques sont bien éloignées de la silice pure. Puis nous avons étendu cette observation et montré qu'elle était aussi dépendante de la direction (horizontale et verticale). Il a été proposé que cette rupture de symétrie provienne d'une asymétrie dans le faisceau du laser, mais nous démontrons par nos résultats que le processus est plus complexe mêlant direction d'écriture, direction de polarisation et direction d'une propriété du faisceau laser. Nous avons proposé un modèle basé sur une force pondéromotrice qui rompt l'axisymétrie du plasma lorsque le plan de phase fait un angle différent de  $90^\circ$  avec la direction de propagation. Le plasma devient alors inhomogène : il est plus dense sur un côté du volume irradié. Cette rotation du plan de phase peut être due au système de compression de l'impulsion et aux optiques du banc. Une fois l'impulsion éteinte, l'inhomogénéité plasma est piégée et sa structure enregistrée dans le réseau. Un champ électrostatique couplé à un champ de contrainte est alors exercé sur la matière. L'orientation de ces champs est déterminée par l'orientation de la force pondéromotrice qui elle-même dépend de l'orientation du plan de phase et de la polarisation du faisceau. Si, on admet que la modification du matériau est dépendante du champ électrostatique et de contrainte, il est alors possible que la transformation d'un côté de l'impulsion précédente soit différente de celle de l'autre côté de l'impulsion.

Dans la continuité de mes travaux de thèse, la principale perspective est de remonter à la distribution des forces qui ont produits les modifications, et de là, comprendre l'interaction pour l'exploiter comme, par exemple, maîtriser l'orientation de nanocristaux non centro-symétriques. Pour cela, on devra déterminer la distribution spatiale des déformations libres de contraintes. On procédera par simulation numérique de mesures qui seront réalisées, d'une part, sur la distribution du tenseur d'indice de réfraction qui dépend de la distribution de la température fictive du verre et du champ de contrainte et, d'autre part, de topographies de relaxation de contraintes.

Dans la première partie du chapitre 4, nous avons étudié le dichroïsme linéaire dans un échantillon présentant une biréfringence linéaire relativement forte (typiquement 130nm de retardance ou  $\pi/4$  radians) et potentiellement des effets circulaires (dichroïsme circulaire et/ou biréfringence circulaire). Cette réversibilité (mesure identique quelle que soit la face sondée) indique que soit l'amplitude des effets

---

<sup>†††</sup> Poumellec, B., et al., *Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica*. Optics Express, 2003. **11**(9): p. 1070-1079.

circulaires est négligeable soit l'échantillon est « homogène » au sens où les effets linéaires et circulaires sont mélangés (« intriqués ») dans l'épaisseur. Au regard de la réversibilité mentionnée ci-dessus, il apparaît alors clairement l'existence d'un dichroïsme linéaire. L'amplitude du dichroïsme linéaire est relativement élevée et peut atteindre une densité optique de +0.4 pour la configuration Yx. Cela correspond à un dichroïsme linéaire de  $\pi/8$  vers 400 nm. Le signe de ce dichroïsme linéaire s'inverse avec le changement de polarisation d'écriture. Ainsi, on a un dichroïsme linéaire dont le signe est positif (l'atténuation est plus forte pour une polarisation s que pour la polarisation p) pour la configuration Yx et négatif pour la configuration Yy. Ce changement de signe s'interprète simplement en prenant en compte le fait que l'axe lent de la biréfringence linéaire tourne avec la polarisation d'écriture. En effet la principale origine de la biréfringence est une biréfringence de forme due aux nanoplans poreux induits par le laser, nanoplans qui s'orientent à peu près perpendiculairement à la polarisation. Cette observation indique par ailleurs que la biréfringence de contraintes, dont l'axe lent reste inchangée quel que soit la polarisation d'écriture, présente une contribution minoritaire (typiquement 10-20nm ou  $\pi/25$  dans la silice) à la biréfringence.

Une première origine de ce dichroïsme linéaire reposerait sur un effet lié à la diffusion par les nanoplans. Ainsi nous pensons que les nanoplans, du fait de leur porosité, conduisent à une diffusion qui est fonction de la polarisation incidente. Ainsi pour les deux configurations étudiées (Yy et Yx), on déduit que la diffusion est plus importante lorsque la polarisation sonde est perpendiculaire à l'orientation des nanoplans. Cet effet est en accord avec un article publié récemment par l'équipe de Peter Kazansky qui apporte le même résultat dans la gamme 400-700nm. Cependant au regard de la dépendance spectrale des mesures de dichroïsme linéaire, en particulier dans la gamme 200-400nm, il est nécessaire de supposer l'existence d'une seconde contribution au dichroïsme. Cette contribution serait vraisemblablement liée aux défauts ponctuels induits qui pourraient être partiellement orientés. Cette hypothèse a été testée grâce à l'étude du dichroïsme d'excitation.

Les défauts ponctuels photo-induits par l'irradiation laser peuvent être divers : lacunes d'oxygène, oxygène interstitiel, oxygènes non-pontants. Ils ont déjà été mis en évidence, sans toutefois mesurer leur distribution orientationnelle. Or créer des défauts atomiques orientés à volonté est un objectif dont les enjeux sont importants pour les applications comme du point de vue fondamental. En utilisant la polarisation (linéaire ou circulaire) de la luminescence, nous avons pu montrer la création d'une quantité substantielle de lacunes d'oxygène dans une silice exempte au départ de toute luminescence. L'analyse des propriétés de polarisation a requis trois sessions de plusieurs jours sur la ligne DESIRS de SOLEIL car il fallait travailler en maîtrisant la polarisation dans l'UV et le VUV. Nous avons étudié le dichroïsme linéaire d'excitation dans notre échantillon. Dans le chapitre deux nous avons montré qu'une fois encore on peut négliger l'impact des effets circulaires sur nos mesures de dichroïsme d'excitation. Au regard des différentes évolutions pour ces deux bandes de photoluminescence centrées vers 3.2eV et 4.3eV, on peut conclure que les défauts à l'origine de ces deux bandes sont différents et ce en accord avec un article que nous avons publié en 2012<sup>\*\*\*</sup>. On notera que la configuration Xy présente un fort degré de polarisation linéaire qui est

---

<sup>\*\*\*</sup> M. Lancry, B. Poumellec, R. Desmarchelier, and B. Bourguignon, "Oriented creation of anisotropic defects by IR femtosecond laser scanning in silica," *Opt. Mater. Express* 2, 1809-1821 (2012)

vraisemblablement dû à un « faux » dichroïsme d'excitation lié à des effets de « propagation » et non pas à la présence de défauts optiquement anisotropes et orientés.

Dans la seconde partie du chapitre 4, nous avons cherché à mettre en évidence de façon fiable la présence d'un dichroïsme circulaire et/ou de la biréfringence circulaire dans un échantillon linéairement anisotrope. Les effets circulaires restent relativement faibles au regard des effets linéaires. En effet, on s'attendait à des pouvoirs rotatoires de quelques dixièmes de degrés et à un dichroïsme circulaire dont l'amplitude est de l'ordre de  $10^{-2}$  degrés. A titre de comparaison la biréfringence linéaire observée au chapitre 3 est relativement forte : typiquement 100-250nm de retardance (un retard de l'ordre de  $\pi/4$  à  $\pi/2$  radians) soit un facteur 1000 par rapport à la biréfringence circulaire. De la même façon le dichroïsme linéaire que nous avons étudié au début du chapitre 4 peut atteindre  $\pi/8$  radians soit un facteur 100 par rapport au dichroïsme circulaire. Comme le montrent nos modélisations, on ne peut pas négliger les effets linéaires lorsque l'on cherche à mesurer le dichroïsme circulaire. D'un point de vue théorique et expérimental on observe des effets dits de « propagation » qui viennent perturber nos mesures de dichroïsme circulaire. Ainsi tous nos échantillons sont non-réversibles, ceci permet de conclure que les échantillons ne sont pas homogènes i.e. les propriétés linéaires et circulaires ne sont pas au même endroit le long de la trace laser. Cependant nous avons montré que les mesures de dichroïsme circulaire mettent clairement en évidence la présence d'une circularité. Il n'est cependant pas possible d'interpréter pour le moment ni la forme ni l'amplitude de ce dichroïsme circulaire du fait de la présence des effets linéaires. Cette circularité peut-être présente pour deux raisons : la présence d'objets chiraux ou d'un ensemble chiral d'objets chiraux ou on. Des travaux complémentaires sont nécessaires afin de répondre à cette question.





## **ANNEXES**

## Annexe 1 : Fiche d'inscription de l'échantillon UPS516

- Echantillon

*Composition* : Silice dopé 12% Germanium

*Dimension* :

- Paramètre d'écriture

*Longueur d'onde*  $\lambda = 1030\text{nm}$

*Durée des impulsions*  $\Delta t = 300\text{fs}$

*Taux de répétition*  $\nu$  : variable

*Ouverture numérique*  $ON = 0,6$

*Vitesse d'écriture* : variable

*Profondeur de focalisation*  $e = 100\mu\text{m}$

*Distance entre les lignes*  $\delta = 20\mu\text{m}$

*Energie des impulsions*  $E$  : variable

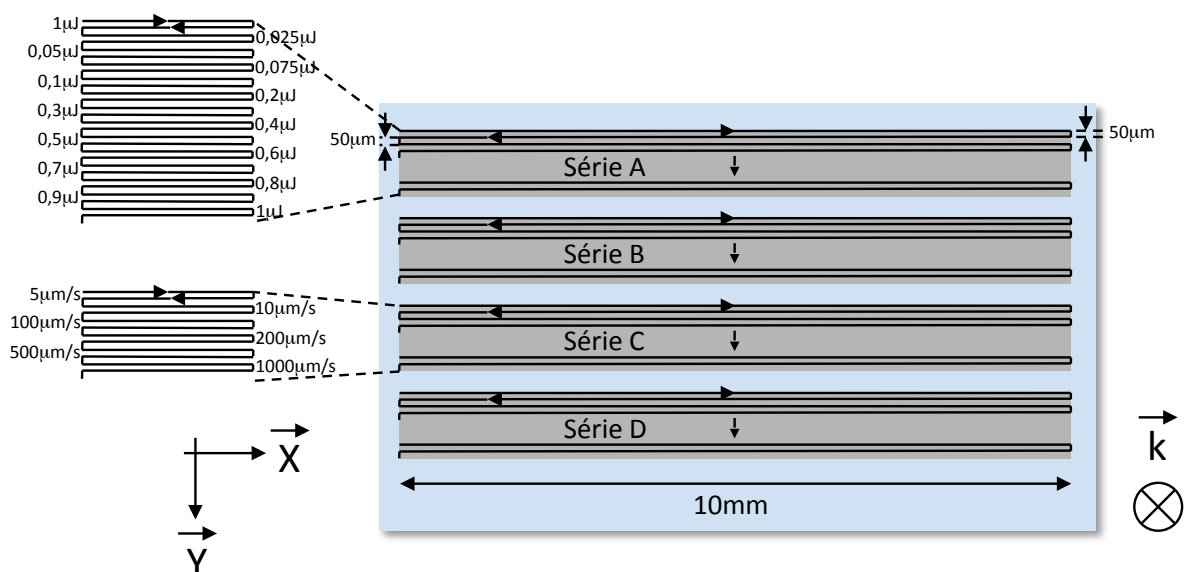
- Plan de l'échantillon

*Série A* : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant x, configuration (Xx) ; taux de répétition  $\nu = 500\text{kHz}$  ; vitesse d'écriture :  $500\mu\text{m/s}$  ; énergie des impulsions  $E = 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1\mu\text{J}$ .

*Série B* : Identique à la série A sauf polarisation suivant y, configuration (Xy).

*Série C* : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant x, configuration (Xx) ; taux de répétition  $\nu = 100\text{kHz}$  ; vitesse d'écriture :  $5, 10, 100, 200, 500$  et  $1000\mu\text{m/s}$  ; énergie des impulsions  $E = 0,5\mu\text{J}$ .

*Série D* : Identique à la série C sauf polarisation suivant y, configuration (Xy).



## Annexe 2 : Fiche d'inscription de l'échantillon UPS472A

- Echantillon

*Composition* : 32,5Li<sub>2</sub>O-27,5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40SiO<sub>2</sub> (mol%) glass

*Dimension* : 5,3mm x 3,8mm

- Paramètre d'écriture

*Longueur d'onde*  $\lambda = 800\text{nm}$

*Durée des impulsions*  $\Delta t = 120\text{fs}$

*Taux de répétition*  $\nu = 1\text{kHz}$

*Ouverture numérique*  $ON = 0,6$

*Vitesse d'écriture* : 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400 et 500 $\mu\text{m}$

*Profondeur de focalisation*  $e = 150\mu\text{m}$

*Distance entre les lignes*  $\delta = 50\mu\text{m}$

*Energie des impulsions*  $E = 2,3\mu\text{J}$

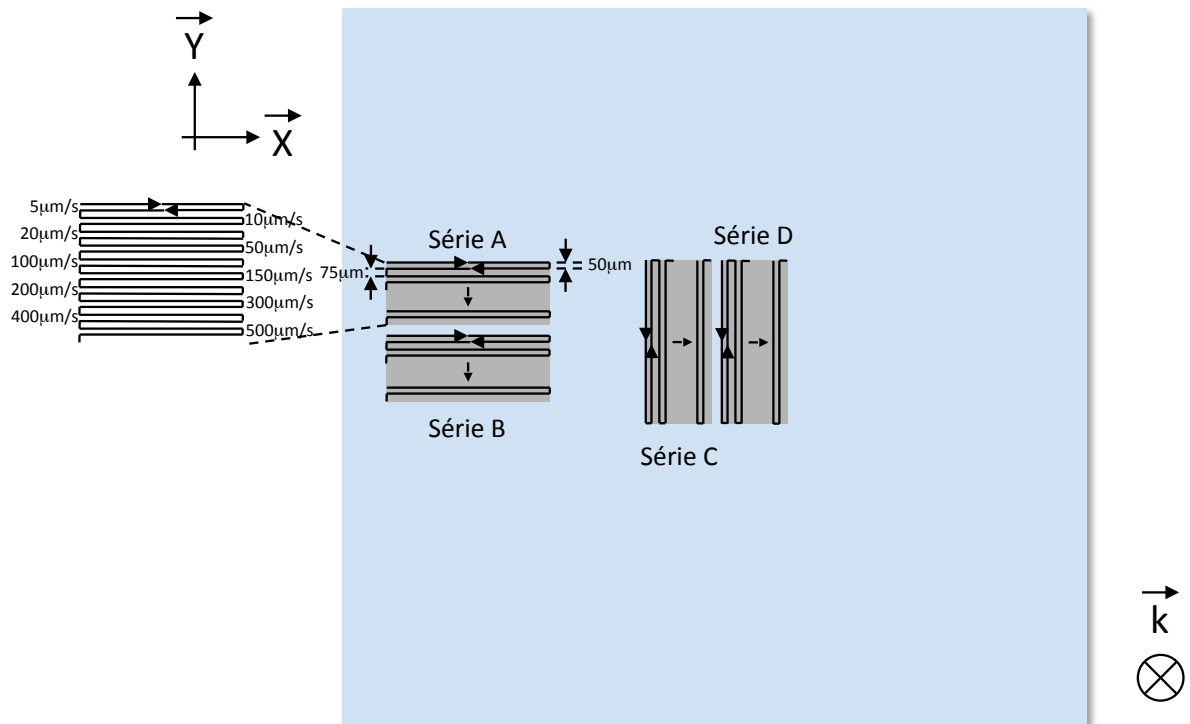
- Plan de l'échantillon

*Série A* : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant y (Xy)

*Série B* : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant x (Xx)

*Série C* : Ecriture suivant l'axe y, polarisation suivant y (Yy)

*Série D* : Ecriture suivant l'axe y, polarisation suivant x (Yx)



### Annexe 3 : Fiche d'inscription de l'échantillon UPS492

- Echantillon

Composition : Silica

Dimension :  $\varnothing$  2,54mm

- Paramètre d'écriture

Longueur d'onde  $\lambda = 1030\text{nm}$

Durée des impulsions  $\Delta t = 300\text{fs}$

Taux de répétition  $\nu = 500\text{kHz}$

Ouverture numérique  $ON = 0,6$

Vitesse d'écriture :  $v_x = 500\mu\text{m/s}$  suivant x ;  $v_y = 500\mu\text{m/s}$  suivant y

Profondeur de focalisation  $e = 200\mu\text{m}$

Distance entre les lignes  $\delta = 3\mu\text{m}$

Energie des impulsions  $E = 1\mu\text{J}$

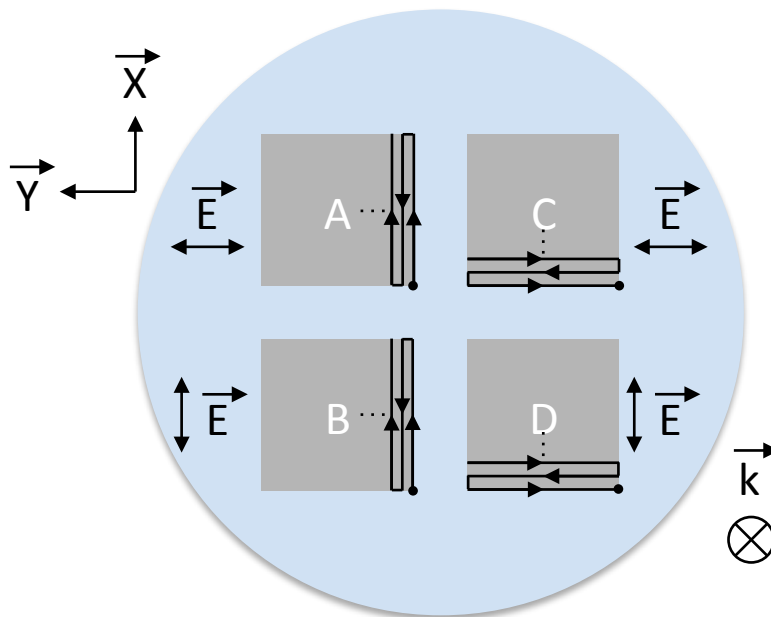
- Plan de l'échantillon

Série A : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant y (Xy)

Série B : Ecriture suivant l'axe x, polarisation suivant x (Xx)

Série C : Ecriture suivant l'axe y, polarisation suivant y (Yy)

Série D : Ecriture suivant l'axe y, polarisation suivant x (Yx)



## Annexe 4 : Fiche d'inscription de l'échantillon UPS493D

- Echantillon

*Composition* : Silica

*Dimension* : 22mm X 22mm

*Epaisseur* : 200 $\mu$ m

- Paramètre d'écriture

*Longueur d'onde*  $\lambda = 1030\text{nm}$

*Durée des impulsions*  $\Delta t = 300\text{fs}$

*Taux de répétition*  $\nu = 500\text{kHz}$

*Ouverture numérique*  $ON = 0,6$

*Vitesse d'écriture* :  $v_x = 500\mu\text{m/s}$  suivant x

*Profondeur de focalisation*  $e = 100\mu\text{m}$

*Distance entre les lignes*  $\delta = 3\mu\text{m}$

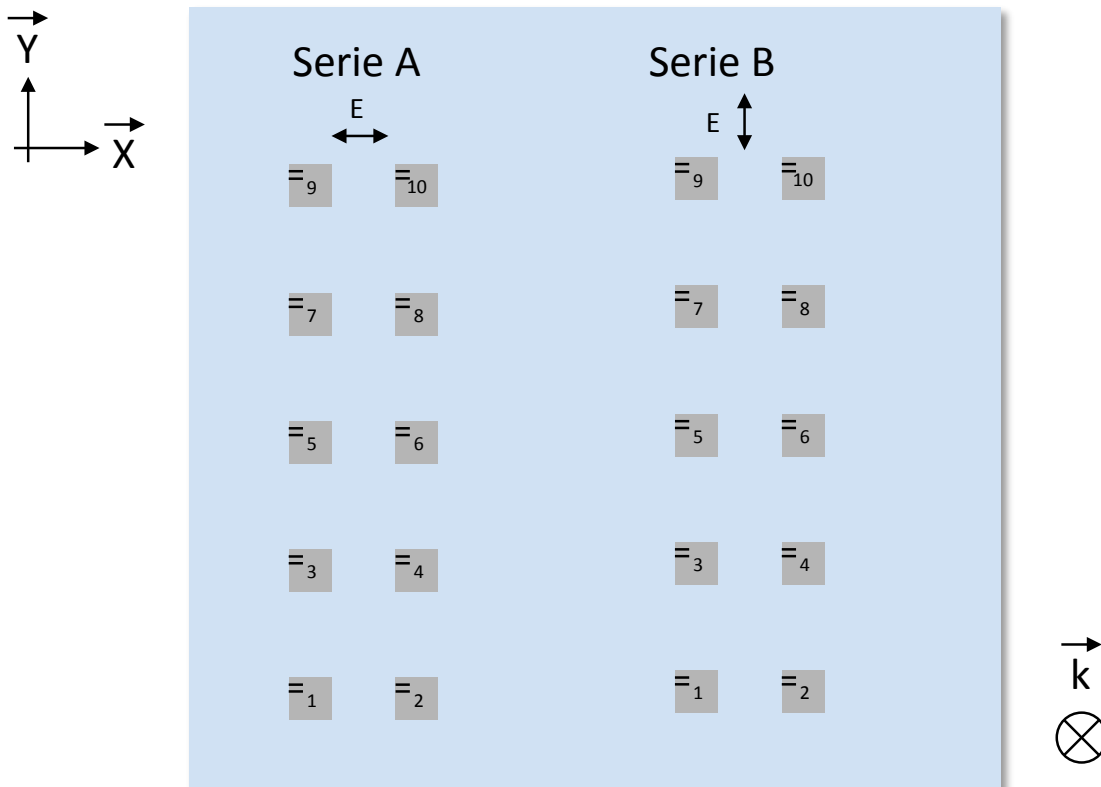
- Plan de l'échantillon

*Série A* : Ecriture suivant l'axe X, polarisation suivant x (X,x)

*Série B* : Ecriture suivant l'axe X, polarisation suivant y (X,y)

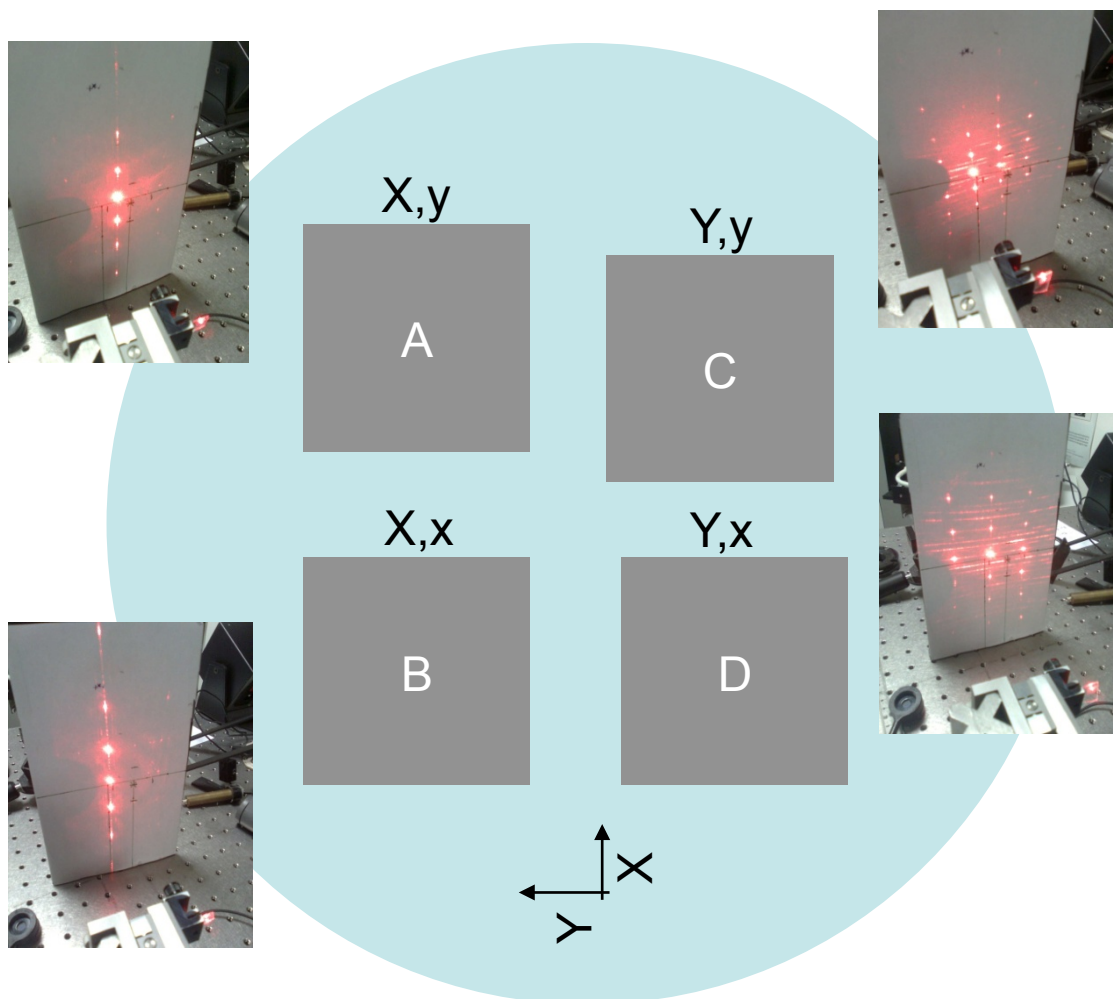
*Groupe 1* : 0,2 $\mu$ ] ; *Groupe 2* : 0,4 $\mu$ ] ; *Groupe 3* : 0,6 $\mu$ ] ; *Groupe 4* : 0,8 $\mu$ ] ; *Groupe 5* : 1,0 $\mu$ ] ;

*Groupe 6* : 1,2 $\mu$ ] ; *Groupe 7* : 1,4 $\mu$ ] ; *Groupe 8* : 1,6 $\mu$ ] ; *Groupe 9* : 1,8 $\mu$ ] ; *Groupe 10* : 2,0 $\mu$ ].



## Annexe 5 : Figure de diffraction UPS492

Cette annexe montre les figures de diffraction résultant de la traversée des zones d'irradiation, de l'échantillon aux quatre configurations d'écriture, avec un faisceau He-Ne<sup>§§§</sup>.



<sup>§§§</sup> Bellomonte G., Loiseaux B, Projet FLAG Livrable 5.6, Thales Research & Technology (08/04/2014)

## Annexe 6 : Simulation de la mesure de la biréfringence linéaire

### MESURE DE LA BIREFRINGENCE : METHODE DE SENARMONT

#### 1 - Définition des paramètres

##### 1.1 - Champ électrique :

Champ électrique normalisé  $E_0 := 1$

##### 1.2 - Définition des propriétés optiques du matériau (cf chapitre 1)

- propriétés linéaires :  $\phi_l = \mathbf{i} \cdot 2 \cdot (\delta_l + i \cdot \epsilon_l)$   $\delta_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\epsilon_l$  : dichroïsme linéaire associée à la longueur de la propriété l

$$\psi_{lp} = \mathbf{i} \cdot \delta_{lp} + i \cdot \epsilon_{lp}$$

- propriétés circulaires :  $\phi_c = \mathbf{i} \cdot 2 \cdot (\rho_l + i \cdot \sigma_l)$   $\rho_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\sigma_l$  : dichroïsme linéaire associée à la longueur de la propriété l

$$\psi_{cp} = \mathbf{i} \cdot \rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp}$$

##### 1.3 - Définition des matrices de Jones des éléments optiques du montage

- Propriétés linéaires : Déphaseur orienté avec  $\alpha = \pi/4$  rad ou  $45^\circ$

$$\text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l) := \begin{pmatrix} \cos(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) & i \cdot \sin(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) \\ i \cdot \sin(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) & \cos(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) \end{pmatrix} e^{i \cdot (\rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp})}$$

- Propriétés circulaire : Rotateur

$$\text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) := \begin{pmatrix} \cos(\rho_l + i \cdot \sigma_l) & -\sin(\rho_l + i \cdot \sigma_l) \\ \sin(\rho_l + i \cdot \sigma_l) & \cos(\rho_l + i \cdot \sigma_l) \end{pmatrix} e^{i \cdot (\rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp})}$$

- Matrice de Jones de l'échantillon

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, w) := w \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + (1 - w) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l)$$

Lorsqu'on retourne l'échantillon, on obtient :

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, w) = \mathbf{i} \cdot (w - 1) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + w \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l)$$

- Polariseur suivant l'axe X :

$$P_x := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- Analyseur suivant l'axe Y :

$$A_y(\theta) := \begin{pmatrix} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)^2 & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \cdot \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \cdot \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)^2 \end{pmatrix}$$

##### 1.4 - Définition de l'intensité transmise après l'analyseur

$$I(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, w, \theta, \epsilon_{lp}, \sigma_{lp}) := e^{-2 \cdot (\epsilon_{lp} + \sigma_{lp})} \cdot \left[ A_y(\theta) \cdot e^{i \cdot \frac{\pi}{4}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, w) \cdot P_x \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2$$

##### 1.5 - Mesure de la biréfringence linéaire

$$\begin{aligned} I(\delta_l, 0, 0, 0, w, \theta, 0, 0) &= \mathbf{i} \cdot \left[ A_y(\theta) \cdot e^{i \cdot \frac{\pi}{4}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\delta_l) & i \cdot \sin(\delta_l) \\ i \cdot \sin(\delta_l) & \cos(\delta_l) \end{pmatrix} \cdot P_x \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2 \\ &= \mathbf{i} \cdot \frac{E_0^2}{4} \cdot [(\cos(2 \cdot \theta - \delta_l) - \cos(\delta_l))^2 + (\sin(2 \cdot \theta - \delta_l) - \sin(\delta_l))^2] \\ &= \mathbf{i} \cdot E_0^2 \cdot \sin(\theta - \delta_l)^2 \end{aligned}$$

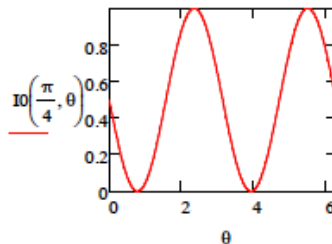


Par la suite, on notera :  $I(\delta l, 0, 0, 0, w, \theta, 0, 0) = I_0(\delta l, \theta) := E_0^2 \cdot \sin(\theta - \delta l)^2$

La mesure de la biréfringence linéaire consiste à déterminer l'angle de l'analyseur par rapport à l'axe Y pour lequel l'intensité transmise est minimale. Cet angle  $\theta$  est proportionnel à la retardance R tel que  $R = \lambda(\theta / 180)$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la sonde et  $\theta$  en degré ou  $R = \lambda(\theta / \pi)$  avec  $\theta$  en radian. On détermine la biréfringence  $\Delta n$  par la relation  $\Delta n = R / l$  où l est la longueur du milieu biréfringent.

Dans le cas d'un échantillon n'ayant que de la biréfringence linéaire, l'intensité transmise est :  $E_0^2 \cdot \sin(\theta - \delta l)^2$

L'intensité transmise est minimale lorsque  $\sin(\theta - \delta l) = 0$  c'est-à-dire  $\theta - \delta l = k\pi$  donc  $\theta = \delta l + k\pi$  quel que soit w (échantillon homogène et inhomogène). Dans le cas où l'on fixe  $\delta l = \pi/4$ , on vérifie bien que l'intensité transmise est minimale pour  $\theta = \pi/4 + k\pi$  sur le graphique ci-dessous.



## 2 - Influence des paramètres optiques sur la mesure de la retardance

### 2.1 - Influence du dichroïsme linéaire

$$I(\delta l, \epsilon l, 0, 0, w, \theta, \epsilon l p, 0) = e^{-2 \cdot \epsilon l p} \left[ A_y(\theta) \cdot e^{i \frac{\pi}{4}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\delta l + i \cdot \epsilon l) & i \sin(\delta l + i \cdot \epsilon l) \\ i \sin(\delta l + i \cdot \epsilon l) & \cos(\delta l + i \cdot \epsilon l) \end{pmatrix} \cdot P_x \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2$$

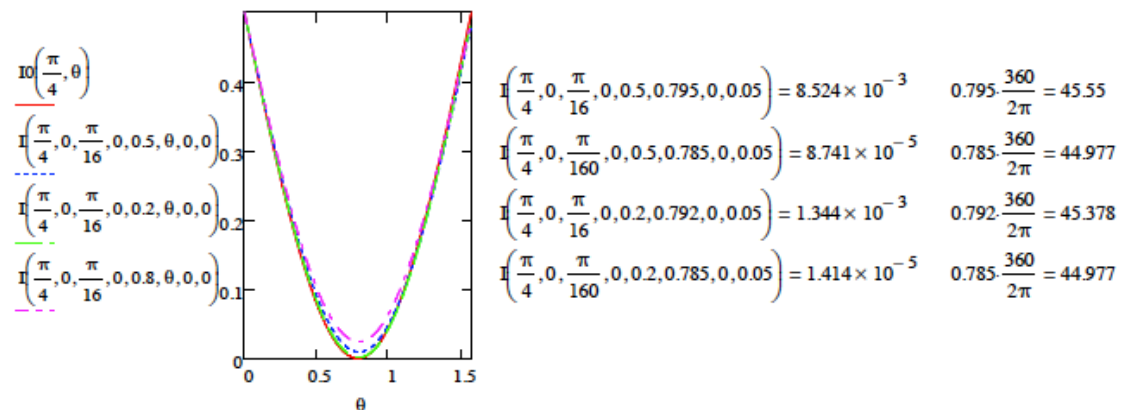
$$= E_0^2 \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} \cdot \left( \sin(\theta - \delta l)^2 + \frac{\cosh(2 \cdot \epsilon l)}{2} - \frac{1}{2} \right) = E_0^2 \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} \cdot \sin(\theta - \delta l)^2 + E_0^2 \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} \cdot \left( \frac{\cosh(2 \cdot \epsilon l)}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$= I_0 \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} + \frac{E_0^2}{2} \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} \cdot (\cosh(2 \cdot \epsilon l) - 1) \quad \text{quel que soit } w$$

Quel que soit w (échantillon homogène et inhomogène), l'intensité est minimale lorsque  $I_0$  est minimale c'est-à-dire pour un angle  $\theta = \delta l + k\pi$ .

L'intensité minimale est  $\frac{E_0^2}{2} \cdot e^{-2 \cdot \epsilon l p} \cdot (\cosh(2 \cdot \epsilon l) - 1)$

### 2.2 - Influence du biréfringence circulaire



Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\epsilon l = \pi/16$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,795\text{rad}$  ( $45,5^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance :  $\sqrt{\left(\frac{551,5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 45,5)^2 + 0,1^2] + \left(\frac{45,5}{180}\right)^2 \cdot 12,5^2} = 3,525 \text{ nm}$

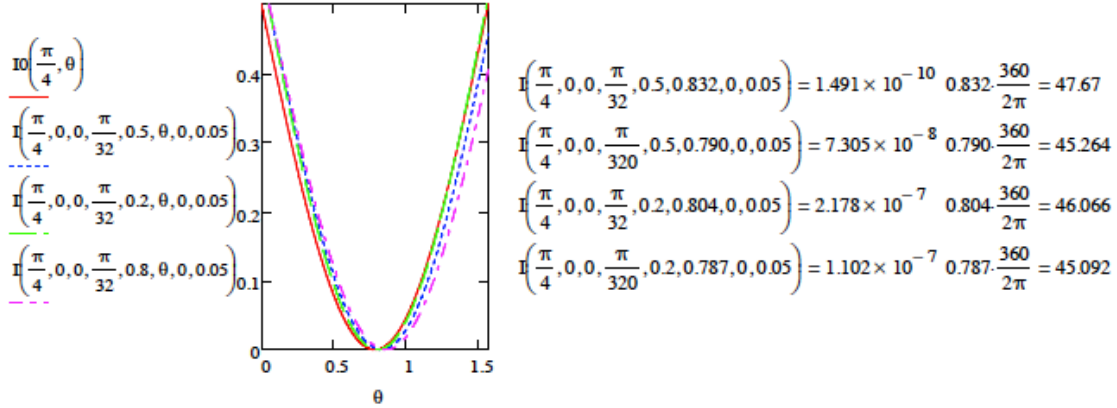
Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\epsilon l = \pi/16$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45,4^\circ$ ) passe à

0,795rad (45,5°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 45.4)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.4}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.396 \text{ nm}$$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène) où  $\epsilon l = \pi/160$ , l'erreur sur la retardance est négligeable. L'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Cependant, même si l'échantillon possède une propriété de biréfringence circulaire importante ( $\epsilon l = \pi/16$ ), l'erreur sur la retardance est faible (<4nm). Avec  $\epsilon l = \pi/160$ , l'erreur sur la retardance est négligeable. On note que l'intensité minimale n'est plus nulle et que la mesure n'est plus réversible.

### 1.3 - Influence du dichroïsme circulaire



Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\sigma l = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,832\text{rad}$  (47,7°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 47.7)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{47.7}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 8.916 \text{ nm}$$

Lorsque  $\sigma l = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,790\text{rad}$  (45,3°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 45.3)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.3}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.292 \text{ nm}$$

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\sigma l = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,804\text{rad}$  (46,1°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 46.1)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{46.1}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 4.658 \text{ nm}$$

Lorsque  $\sigma l = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,787\text{rad}$  (45,1°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 45.1)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.1}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.162 \text{ nm}$$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène), l'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Si l'échantillon possède une propriété de dichroïsme circulaire importante ( $\sigma l = \pi/32$ ), l'erreur sur la retardance est importante. Avec  $\sigma l = \pi/320$ , l'erreur sur la retardance est inférieure à 3nm. On note que l'intensité minimale est nulle et que la mesure n'est pas réversible.

### 1.4 - Mélange de plusieurs paramètres

- Mélange de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\epsilon l = \pi/16$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,713\text{rad}$  (40,9°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 40.9)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{40.9}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 12.883 \text{ nm}$$

Lorsque  $\epsilon l = \pi/160$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à  $0,777\text{rad}$  (44,5°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 44.5)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{44.5}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.463 \text{ nm}$$

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\epsilon l = \pi/16$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à

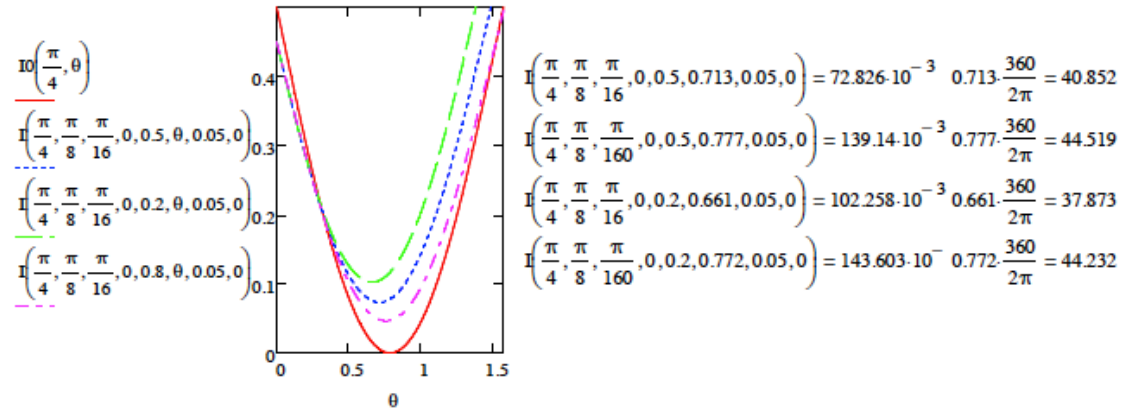
0,661rad (37,9°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 37.9)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{37.9}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 21.91 \text{ nm}$$

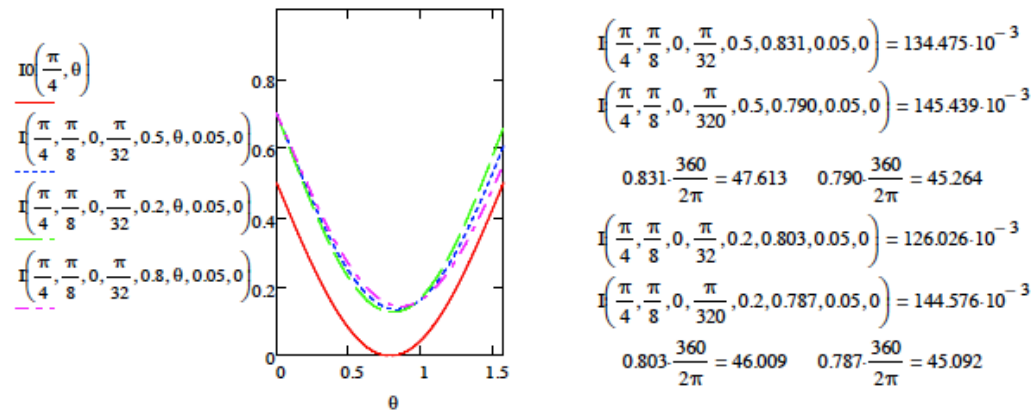
Lorsque  $\epsilon l = \pi/160$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à 0,772rad (44,2°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 44.2)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{44.2}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.94 \text{ nm}$$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène), l'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Si l'échantillon possède une propriété de biréfringence circulaire importante ( $\epsilon l = \pi/16$ ), l'erreur sur la retardance est très importante. Avec  $\epsilon l = \pi/160$ , l'erreur sur la retardance est inférieure à 4nm. On note que l'intensité minimale est nulle et que la mesure n'est pas réversible.



- Mélange de la biréfringence linéaire et du dichroïsme linéaire et circulaire



Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\sigma l = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à 0,831rad (47,6°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 47.6)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{47.6}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 8.63 \text{ nm}$$

Lorsque  $\sigma l = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à 0,790rad (45,3°).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 45.3)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.3}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.292 \text{ nm}$$

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\sigma l = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à 0,803rad (46,0°).

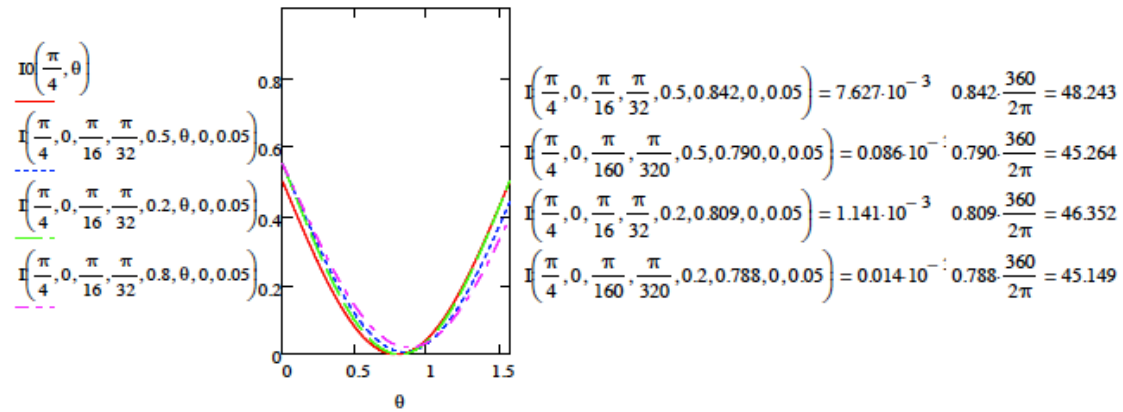
$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 46.0)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{46.0}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 4.43 \text{ nm}$$

Lorsque  $\sigma l = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  (45°) passe à 0,790rad (45,3°).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 45.3)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.3}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.292 \text{ nm}$$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène), l'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Si l'échantillon possède une propriété de dichroïsme circulaire importante ( $\sigma = \pi/32$ ), l'erreur sur la retardance est importante. Avec  $\sigma = \pi/320$ , l'erreur sur la retardance est inférieure à 3nm. On note que l'intensité minimale est nulle et que la mesure n'est pas réversible.

- Mélange de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme circulaire



Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\epsilon = \pi/16$  et  $\sigma = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,831\text{rad}$  ( $47,6^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 48.2)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{48.2}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 10.36 \text{ nm}$$

Lorsque  $\epsilon = \pi/160$  et  $\sigma = \pi/320$  : L'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,790\text{rad}$  ( $45,3^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 45.3)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.3}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.292 \text{ nm}$$

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\epsilon = \pi/16$  et  $\sigma = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,809\text{rad}$  ( $46,4^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 46.4)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{46.4}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 5.374 \text{ nm}$$

Lorsque  $\epsilon = \pi/160$  et  $\sigma = \pi/320$  : L'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,788\text{rad}$  ( $45,1^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 45.1)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{45.1}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.162 \text{ nm}$$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène), l'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Si l'échantillon possède des propriétés circulaires importantes ( $\epsilon = \pi/16$  et  $\sigma = \pi/32$ ), l'erreur sur la retardance est importante. Avec  $\epsilon = \pi/160$  et  $\sigma = \pi/320$ , l'erreur sur la retardance est inférieure à 3nm. On note que l'intensité minimale est nulle et que la mesure n'est pas réversible.

- Mélange de l'ensemble des paramètres optiques

Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,5$ ) et que  $\epsilon = \pi/16$  et  $\sigma = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,782\text{rad}$  ( $44,8^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 44.1)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{44.1}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 4.132 \text{ nm}$$

Lorsque  $\epsilon = \pi/160$  et  $\sigma = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,782\text{rad}$  ( $44,8^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 44.8)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{44.8}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.186 \text{ nm}$$

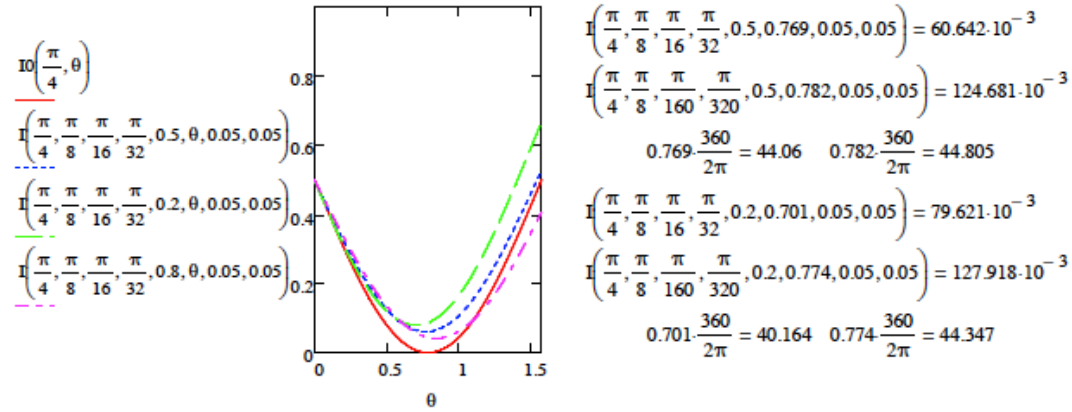
Dans le cas d'un échantillon homogène ( $w = 0,2$ ) et que  $\epsilon = \pi/16$  et  $\sigma = \pi/32$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,701\text{rad}$  ( $40,2^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance : 
$$\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 40.2)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{40.2}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 14.97 \text{ nm}$$

Lorsque  $\epsilon = \pi/160$  et  $\sigma = \pi/320$ , l'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785\text{rad}$  ( $45^\circ$ ) passe à  $0,774\text{rad}$  ( $44,3^\circ$ ).

Calcul de l'erreur sur la retardance :  $\sqrt{\left(\frac{551.5}{180}\right)^2 [(45 - 44.3)^2 + 0.1^2] + \left(\frac{44.3}{180}\right)^2 \cdot 12.5^2} = 3.763 \text{ nm}$

Dans les deux cas (échantillon homogène et inhomogène), l'angle pour lequel l'intensité est minimale est modifié. Si l'échantillon possède une propriété de dichroïsme circulaire importante ( $\epsilon_l = \pi/16$  et  $\sigma_l = \pi/32$ ), l'erreur sur la retardance est importante. Avec  $\epsilon_l = \pi/160$  et  $\sigma_l = \pi/320$ , l'erreur sur la retardance est inférieure à 4nm. On note que l'intensité minimale est nulle et que la mesure n'est pas réversible.



## 2 - Influence des erreurs de positionnement des optiques sur la mesure de la retardance pour un échantillon biréfringent linéaire pur (quel que soit w)

Dans cette partie, on étudie l'influence du mauvais positionnement des optiques du montage expérimental en configuration de Sénarmont.

### 2.1 - Cas idéal

$$I_0(\delta l, \theta) = \left| \begin{pmatrix} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)^2 & \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) \\ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) & \sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\delta l) & i\sin(\delta l) \\ i\sin(\delta l) & \cos(\delta l) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right|^2$$

$$= \frac{|E_0|^2}{4} \cdot [(\cos(2\theta - \delta l) + \cos(\delta l))^2 + (\sin(2\theta - \delta l) + \sin(\delta l))^2]$$

$I_0(\delta l, \theta) = E_0^2 \cdot \sin(\theta - \delta l)^2$  L'intensité est minimum pour  $\theta - \delta l = k\pi$  c'est à dire  $\theta = \delta l + k\pi$

### 2.1 - Erreur $\beta$ sur le polariseur

$$I\beta(\delta l, \theta, \beta) := \left| \left[ A_y(\theta) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\delta l) & i\sin(\delta l) \\ i\sin(\delta l) & \cos(\delta l) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\beta)^2 & \cos(\beta)\sin(\beta) \\ \cos(\beta)\sin(\beta) & \sin(\beta)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right] \right|^2$$

a l'ordre 1

$$E_0^2 \cdot (\beta + 1)^2 \cdot \left[ \frac{\beta^2}{2} - \left( \beta^2 \cdot \sin(\theta - \delta l)^2 - \frac{\beta^2}{2} \right) + \sin(\theta - \delta l)^2 \right]$$

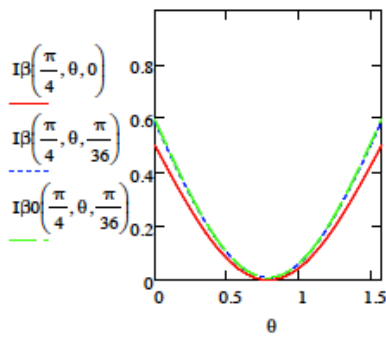
$$E_0^2 \cdot (\beta + 1)^2 \cdot \left[ \beta^2 + (1 - \beta^2) \cdot \sin(\theta - \delta l)^2 \right]$$

$$\left[ E_0^2 \cdot \beta^2 \cdot (\beta + 1)^2 + E_0^2 \cdot [(\beta + 1)^2 - \beta^2 \cdot (\beta + 1)^2] \cdot \sin(\theta - \delta l)^2 \right]$$

$I\beta_0(\delta l, \theta, \beta) := E_0^2 \cdot \beta^2 \cdot (\beta + 1)^2 + I_0(\delta l, \theta) \cdot [(\beta + 1)^2 - \beta^2 \cdot (\beta + 1)^2]$

L'intensité est minimum pour  $\theta - \delta l = k\pi$  c'est à dire  $\theta = \delta l + k\pi$  et l'intensité minimum est  $E_0^2 \cdot \beta^2 \cdot (\beta + 1)^2$





On comparation entre l'intensité transmise sans et avec l'erreur de positionnement de  $\pi/36$ rad soit  $5^\circ$

### 2.2 - Erreur $\gamma$ sur l'échantillon

$$\text{Deph}_\gamma(\delta l, \gamma) := \begin{bmatrix} e^{-i(\delta l)} \cos\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right)^2 + e^{i(\delta l)} \sin\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right)^2 & -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta l) \cdot \left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \cos\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right) \\ -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta l) \cdot \sin\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \cos\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right) & e^{i(\delta l)} \cos\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right)^2 + e^{-i(\delta l)} \sin\left(\gamma - \frac{\pi}{4}\right)^2 \end{bmatrix}$$

$$I_\gamma(\delta l, \theta, \gamma) := \left[ \text{Ay}(\theta) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot \text{Deph}_\gamma(\delta l, \gamma) \cdot \text{Px} \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2$$

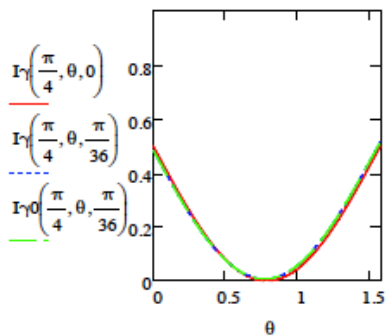
$$I_{\gamma 0}(\delta l, \theta, \gamma) := I_0(\delta l, \theta) + \frac{E_0^2}{2} \cdot \gamma^2 \cdot (3 \cdot \cos(2\theta - 2 \cdot \delta l) + \cos(2\theta + 2 \cdot \delta l) - 4 \cdot \cos(2\theta))$$

$\gamma = \pi/36$  : L'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785$ rad ( $45^\circ$ ) passe a  $0,770$ rad ( $44,1^\circ$ ).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551,5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 44,1)^2 + 0,1^2] + \left(\frac{44,1}{180}\right)^2 \cdot 12,5^2} = 4,132 \text{ nm}$$

$\gamma = \pi/120$  : L'angle  $\theta$  initialement de  $\pi/4 = 0,785$ rad ( $45^\circ$ ) passe a  $0,784$ rad ( $44,92^\circ$ ).

$$\text{Calcul de l'erreur sur la retardance : } \sqrt{\left(\frac{551,5}{180}\right)^2 \cdot [(45 - 44,92)^2 + 0,1^2] + \left(\frac{44,92}{180}\right)^2 \cdot 12,5^2} = 3,144 \text{ nm}$$



On comparation entre l'intensité transmise sans et avec l'erreur de positionnement de  $\pi/36$ rad soit  $5^\circ$  et  $\pi/120$ rad soit  $1,5^\circ$

$$I_\gamma\left(\frac{\pi}{4}, 0,770, \frac{\pi}{36}\right) = 7,365 \times 10^{-3} \quad 0,770 \frac{360}{2\pi} = 44,118$$

$$I_\gamma\left(\frac{\pi}{4}, 0,784, \frac{\pi}{120}\right) = 6,834 \times 10^{-4} \quad 0,784 \frac{360}{2\pi} = 44,92$$

## Annexe 7 : Simulation de la mesure du dichroïsme linéaire

### MESURE DU DICHROÏSME LINÉAIRE AVEC UN ELLIPSOMETRE

#### 1 - Définition des paramètres

##### 1.1 - Champ électrique

Champ électrique normalisé  $E_0 := 1$

##### 1.2 - Définition des propriétés optiques du matériau

- propriétés linéaires :  $\phi_l = i \cdot 2 \cdot (\delta_l + i \cdot \epsilon_l)$   $\delta_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\epsilon_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l
- propriétés circulaires :  $\phi_c = i \cdot 2 \cdot (\rho_l + i \cdot \sigma_l)$   $\rho_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\sigma_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

##### 1.3 - Définition des matrices de Jones

- Propriété linéaire : Déphaseur

$$\text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) := \begin{bmatrix} e^{-i(\delta_l + i\epsilon_l)} \cos(\alpha)^2 + e^{i(\delta_l + i\epsilon_l)} \sin(\alpha)^2 & -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l + i\epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \\ -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l + i\epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) & e^{i(\delta_l + i\epsilon_l)} \cos(\alpha)^2 + e^{-i(\delta_l + i\epsilon_l)} \sin(\alpha)^2 \end{bmatrix}$$

- Propriété circulaire : Rotateur

$$\text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) := \begin{pmatrix} \cos(\rho_l + i\sigma_l) & -\sin(\rho_l + i\sigma_l) \\ \sin(\rho_l + i\sigma_l) & \cos(\rho_l + i\sigma_l) \end{pmatrix}$$

NB : Il est inutile de prendre en compte le terme absorbant de la matrice du déphaseur et du rotateur car ce terme se simplifie avec le rapport des intensités pour déterminer le dichroïsme linéaire.

- Matrice de Jones de l'échantillon

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := w \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + (1 - w) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

Lorsqu'on retourne l'échantillon, on obtient :

$$M^r(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := (1 - w) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + w \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

##### 1.4 - Définition des intensités transmises

- Intensité suivant la polarisation s

$$I_s(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2$$

- Intensité suivant la polarisation n

$$I_p(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := \left[ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \right]^2$$

##### 1.5 - Définition du dichroïsme linéaire

- Cas d'un échantillon composé de dichroïsme linéaire seul

$$DL(0, \epsilon_l, 0, 0, \alpha, w) = DL_0(\epsilon_l) := 4 \cdot \epsilon_l \quad \text{quelque soit } w \text{ compris entre } 0 \text{ et } 1$$

- Cas d'un échantillon composé d'un rotateur et d'un déphaseur et erreur sur la mesure du dichroïsme linéaire

$$DL(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := -\ln \left( \frac{I_p(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w)}{I_s(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w)} \right) \quad dDL(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := 100 \cdot \left| \frac{DL(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) - DL_0(\epsilon_l)}{DL_0(\epsilon_l)} \right|$$

#### 2 - Mesure du dichroïsme linéaire

##### 2.1 - Cas d'un échantillon n'ayant pas de biréfringence linéaire

$$DL(0, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0, w) = -\ln \left[ \frac{E_0^2 \cdot e^{-2 \cdot \epsilon_l} \cdot (\sinh(\sigma_l)^2 - \sin(\rho_l)^2 + 1)}{E_0^2 \cdot e^{2 \cdot \epsilon_l} \cdot (\sinh(\sigma_l)^2 - \sin(\rho_l)^2 + 1)} \right] = -\ln(e^{-4 \cdot \epsilon_l}) = 4 \cdot \epsilon_l$$

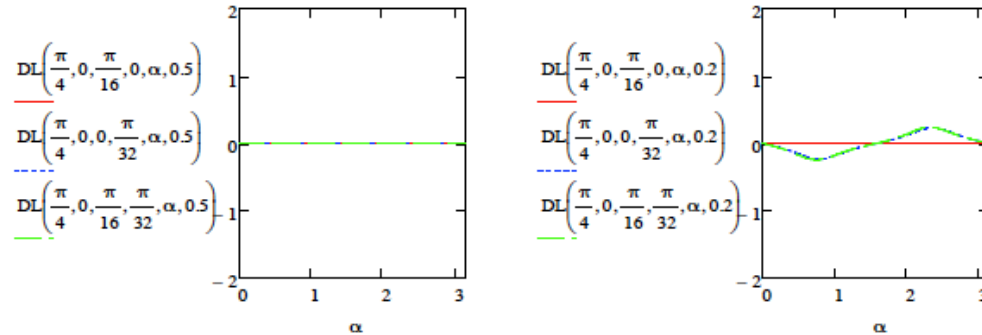
La valeur mesurée est le dichroïsme linéaire exacte quel que soit la valeur de  $w$  c'est-à-dire pour un échantillon homogène et inhomogène. La mesure est réversible.

2.2 - Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence seul

$$DL(\delta l, 0, 0, 0, \alpha, w) = -\ln \left[ \frac{E0^2 \cdot (4 \cdot \sin(\alpha)^4 \cdot \sin(\delta l)^2 - 4 \cdot \sin(\alpha)^2 \cdot \sin(\delta l)^2 + 1)}{E0^2 \cdot (4 \cdot \sin(\alpha)^4 \cdot \sin(\delta l)^2 - 4 \cdot \sin(\alpha)^2 \cdot \sin(\delta l)^2 + 1)} \right] = 0$$

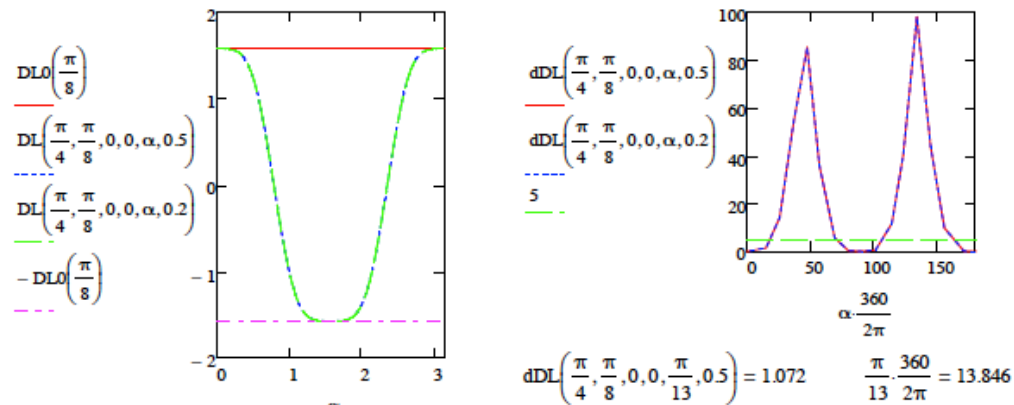
La valeur mesurée est nulle quel que soit la valeur de  $w$  c'est-à-dire pour un échantillon homogène et inhomogène.

2.3 - Cas d'un échantillon n'ayant pas de dichroïsme linéaire mais ayant de la biréfringence linéaire en l'autres



Dans le cas d'un échantillon homogène, la valeur mesurée est nulle quel que soit  $\alpha$ . Dans le cas d'un échantillon inhomogène, on discerne deux cas où la valeur mesurée ne sera pas nulle, alors qu'il n'y a pas de dichroïsme linéaire : le cas d'une combinaison de propriétés de BL+DC et le cas d'une combinaison de biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme circulaire. Cependant, la valeur mesurée est très faible (absorbance = 0,01D.O.) lorsque les propriétés circulaires sont faibles ( $\epsilon l = \pi/160$  et  $\sigma l = \pi/320$ ). On note que la valeur mesurée est nulle aux angles 0 et  $\pi/2$  à  $k\pi$  près. La mesure n'est pas réversible en dehors de ces angles particuliers.

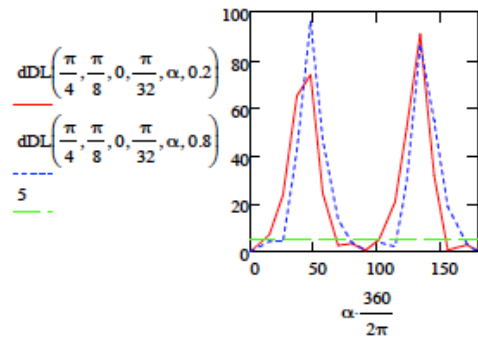
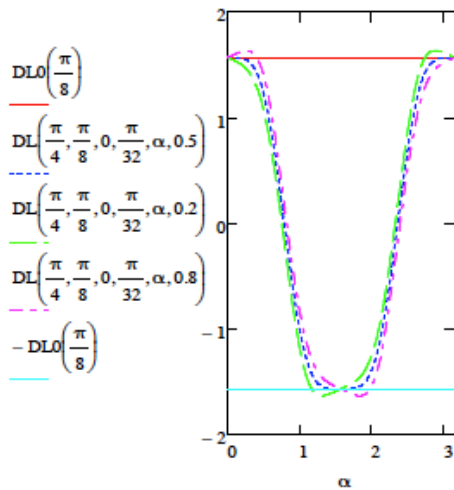
2.4 - Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence et du dichroïsme linéaire



On n'observe une influence de la biréfringence linéaire sur la mesure du dichroïsme linéaire et ce, quel que soit  $w$  (échantillon homogène et inhomogène). On note que la valeur mesurée aux angles 0 (à  $k\pi$  près) coïncide au dichroïsme linéaire exacte et qu'elle est de signe opposé aux angles  $\pi/2$  (à  $k\pi$  près). Une variation de positionnement de l'axe lent de  $\pm 13^\circ$  ( $\pi/13$ rad) autour de l'axe X entraîne une erreur relative de 1% sur la mesure du dichroïsme linéaire. Une variation de positionnement de l'axe lent de  $\pm 13^\circ$  ( $\pi/13$ rad) autour de l'axe Y entraîne une erreur relative de 1% sur la mesure du dichroïsme linéaire de valeur opposée.

2.5 - Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et dichroïsme linéaire et circulaire

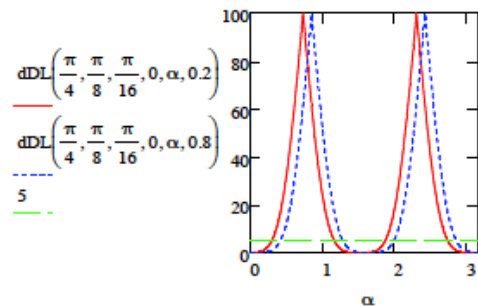
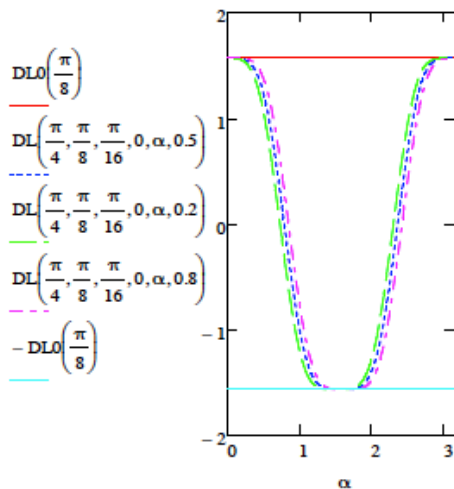




Dans le cas des propriétés circulaires faibles ( $\epsilon_l = \pi/160$  et  $\sigma_l = \pi/360$ ), l'erreur sur la mesure du dichroïsme linéaire est inférieure à 5% pour les intervalles  $[0; 19^\circ]$ ,  $[70; 109^\circ]$  et  $[160; 180^\circ]$ .

On n'observe une influence de la combinaison des propriétés optiques sur la mesure du dichroïsme linéaire et ce, quel que soit  $w$  (échantillon homogène et inhomogène). On note que la valeur mesurée aux angles 0 (à  $k\pi$  près) coïncide au dichroïsme linéaire exacte et qu'il est de signe opposé aux angles  $\pi/2$  (à  $k\pi$  près). Dans le cas de l'échantillon inhomogène, la mesure n'est pas réversible en dehors de ces angles particuliers. Dans le cas d'un échantillon homogène et d'un échantillon inhomogène avec de faibles propriétés circulaires, une variation de positionnement de l'axe lent de  $\pm 19^\circ$  ( $\pi/9$  rad env.) autour des angles particuliers entraîne une erreur relative inférieure à 5% sur la mesure du dichroïsme linéaire.

#### 2.6 - Cas d'un échantillon ayant de la biréfringence linéaire et circulaire et dichroïsme linéaire



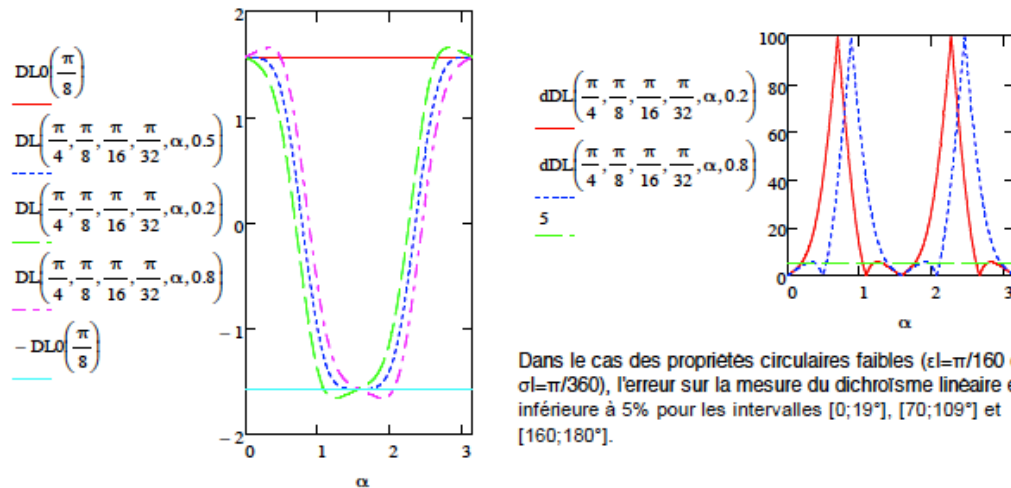
Dans le cas des propriétés circulaires faibles ( $\epsilon_l = \pi/160$  et  $\sigma_l = \pi/360$ ), l'erreur sur la mesure du dichroïsme linéaire est inférieure à 5% pour les intervalles  $[0; 19^\circ]$ ,  $[70; 109^\circ]$  et  $[160; 180^\circ]$ .

On n'observe une influence de la combinaison des propriétés optiques sur la mesure du dichroïsme linéaire et ce, quel que soit  $w$  (échantillon homogène et inhomogène). On note que la valeur mesurée aux angles 0 (à  $k\pi$  près) coïncide au dichroïsme linéaire exacte et qu'il est de signe opposé aux angles  $\pi/2$  (à  $k\pi$  près). Dans le cas de l'échantillon inhomogène, la mesure n'est pas réversible en dehors de ces angles particuliers. Dans le cas d'un échantillon homogène et d'un échantillon inhomogène avec de faibles propriétés circulaires, une variation de positionnement de l'axe lent de  $\pm 19^\circ$  ( $\pi/9$  rad env.) autour des angles particuliers entraîne une erreur relative inférieure à 5% sur la mesure du dichroïsme linéaire.

#### 2.7 - Mélange des quatre paramètres

On n'observe une influence de la combinaison des propriétés optiques sur la mesure du dichroïsme linéaire et ce, quel que soit  $w$  (échantillon homogène et inhomogène). On note que la valeur mesurée aux angles 0 (à  $k\pi$  près) coïncide au dichroïsme linéaire exacte et qu'il est de signe opposé aux angles  $\pi/2$  (à  $k\pi$  près). Dans le cas de l'échantillon

inhomogène, la mesure n'est pas réversible en dehors de ces angles particuliers. Dans le cas d'un échantillon homogène et d'un échantillon inhomogène avec de faibles propriétés circulaires, une variation de positionnement de l'axe lent de  $\pm 19^\circ$  ( $\pi/9$  rad env.) autour des angles particuliers entraîne une erreur relative inférieure à 5% sur la mesure du dichroïsme linéaire.



Dans le cas des propriétés circulaires faibles ( $\epsilon_l = \pi/160$  et  $\sigma_l = \pi/360$ ), l'erreur sur la mesure du dichroïsme linéaire est inférieure à 5% pour les intervalles  $[0; 19^\circ]$ ,  $[70; 109^\circ]$  et  $[160; 180^\circ]$ .

### 2.8 - Influence du facteur de recouvrement dans le cas d'un échantillon n'ayant que du dichroïsme linéaire

Soit  $\tau$ , le rapport entre la surface irradiée et la surface sondée par le faisceau de l'ellipsomètre. L'intensité transmise après traversée de l'échantillon suivant la polarisation  $x$  et  $y$  du faisceau sonde est défini par :

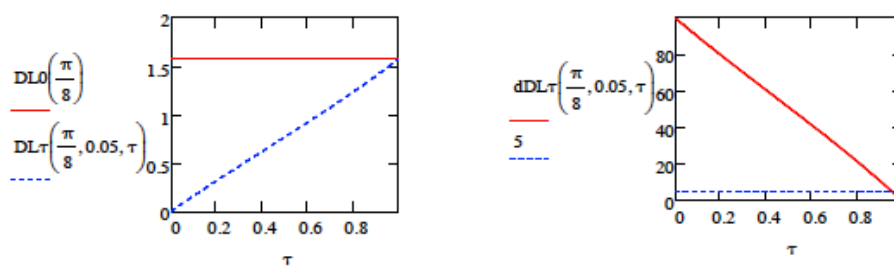
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \epsilon l} \left[ \tau \left( e^{-\alpha l} - 1 \right) + 1 \right]$$

où  $\alpha \epsilon l$  et  $I$  sont respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur du Suprasil 1,  $\alpha$  et  $l$  sont respectivement le coefficient d'absorption et la longueur de la zone irradiée absorbante. Le dichroïsme linéaire mesuré est tel que :

$$DL_{\tau}(\epsilon l, \alpha l p, \tau) := -\ln \left( \frac{\tau e^{-2 \epsilon l} e^{-\alpha l p} - \tau + 1}{\tau e^{-2 \epsilon l} e^{-\alpha l p} - \tau + 1} \right)$$

On trace la simulation de la mesure du dichroïsme linéaire en fonction du taux de recouvrement  $\tau$ . On définit l'erreur relative telle que :

$$dDL_{\tau}(\epsilon l, \alpha l p, \tau) := 100 \cdot \left| \frac{DL_{\tau}(\epsilon l, \alpha l p, \tau) - DL_0(\epsilon l)}{DL_0(\epsilon l)} \right|$$



Une erreur inférieure à 5% sur la valeur mesurée du dichroïsme linéaire est atteinte pour un facteur de recouvrement de supérieur à 95,6% de surface irradiée avec  $\epsilon l = \pi/8$  et  $\alpha l p = 0,05$ .

$$dDL_{\tau} \left( \frac{\pi}{8}, 0,05, 0,956 \right) = 5,032$$

## Annexe 8 : Simulation de la mesure du dichroïsme circulaire

### MESURE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE : DICHROGRAPHE

#### 1 - Définition des paramètres

##### 1.1 - Champ électrique

Champ électrique normalisé  $E_0 := 1$

##### 1.2 - Définition des propriétés optiques du matériau

- propriétés linéaires :  $\phi_l = \frac{1}{2} \cdot (\delta_l + i \cdot \epsilon_l)$   $\delta_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\epsilon_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

- propriétés circulaires :  $\phi_c = \frac{1}{2} \cdot (\rho_l + i \cdot \sigma_l)$   $\rho_l$  : biréfringence linéaire associée à la longueur de la propriété l  
 $\sigma_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

##### 1.3 - Définition des matrices de Jones des éléments optiques du montage

- Propriété linéaire : Déphaseur

$$\text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) := \begin{bmatrix} e^{-i(\delta_l + i\epsilon_l)} & 0 \\ 0 & e^{i(\delta_l + i\epsilon_l)} \end{bmatrix}$$

- Propriété circulaire : Rotateur

$$\text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) := \begin{pmatrix} \cos(\rho_l + i\sigma_l) & -\sin(\rho_l + i\sigma_l) \\ \sin(\rho_l + i\sigma_l) & \cos(\rho_l + i\sigma_l) \end{pmatrix}$$

NB : il est inutile de prendre en compte le terme absorbant des matrices du déphaseur et du rotateur car ce terme se simplifie avec le rapport des intensités pour déterminer le dichroïsme circulaire.

##### 1.4 - Définition de l'intensité transmise

- cas où le rotateur est placé en amont

$$\text{pour une polarisation entrante circulaire droite : } I_{\text{drd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := \frac{E_0^2}{2} \left[ \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \right]^2$$

$$\text{pour une polarisation entrante circulaire gauche : } I_{\text{grd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := \frac{E_0^2}{2} \left[ \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \right]^2$$

- cas où le rotateur est placé en aval

$$\text{pour une polarisation entrante circulaire droite : } I_{\text{ddr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := \frac{E_0^2}{2} \left[ \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \right]^2$$

$$\text{pour une polarisation entrante circulaire gauche : } I_{\text{gdr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := \frac{E_0^2}{2} \left[ \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \right]^2$$

##### 1.5 - Détermination du dichroïsme circulaire

- cas où le rotateur est placé en amont

$$D_{\text{Crd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := -2 \cdot \text{atanh} \left( \frac{I_{\text{drd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) - I_{\text{grd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)}{I_{\text{drd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) + I_{\text{grd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)} \right)$$

- cas où le rotateur est placé en aval

$$D_{\text{Cdr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) := -2 \cdot \text{atanh} \left( \frac{I_{\text{ddr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) - I_{\text{gdr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)}{I_{\text{ddr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha) + I_{\text{gdr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha)} \right)$$

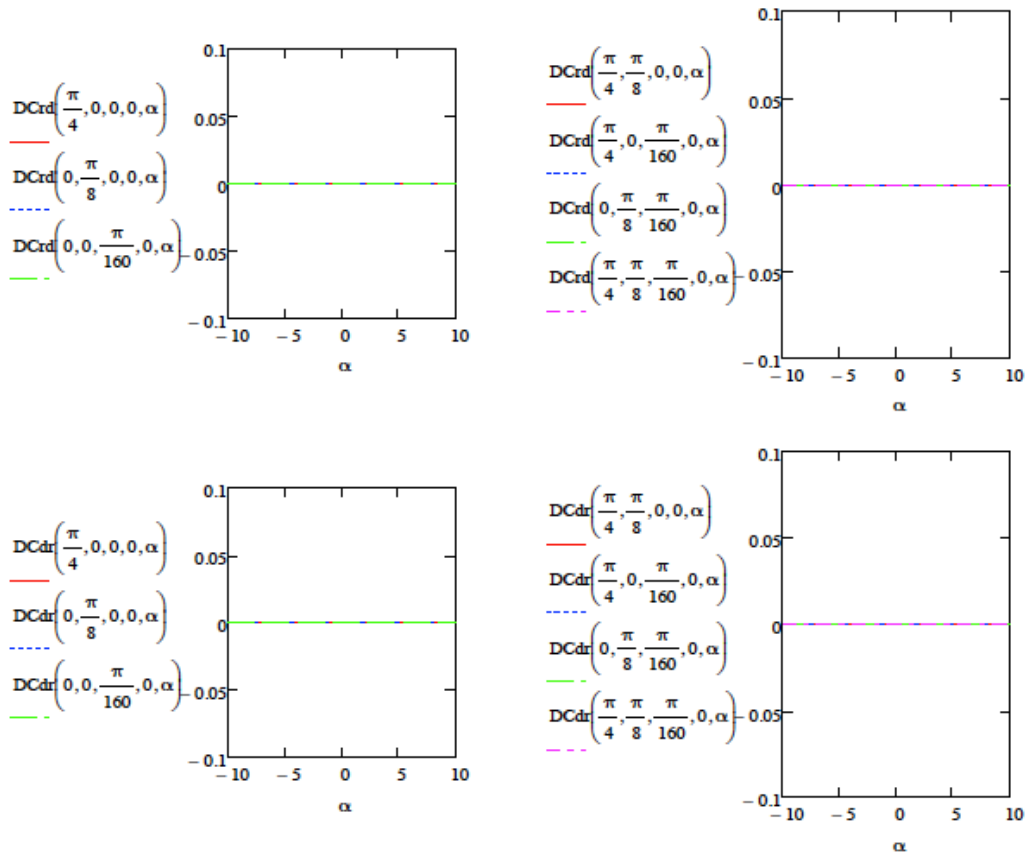
#### 2 - Modélisation des mesures du dichroïsme circulaire en fonction de la position de l'échantillon

##### 2.1 - Cas d'un échantillon n'ayant pas de dichroïsme circulaire

On constate que l'angle  $\alpha$  n'a pas d'influence sur la mesure, on peut donc simplifier l'expression du déphaseur en fixant  $\alpha = 0$ .  
 On obtient :

$$D_{\text{Crd}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0) = -2 \cdot \text{atanh}(-\tanh(2 \cdot \text{Im}(\rho_l))) = 0$$

$$D_{\text{Cdr}}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, 0) = 0 \cdot \frac{\cos(2\delta_l)}{\cosh(2 \cdot \epsilon_l)} = 0$$



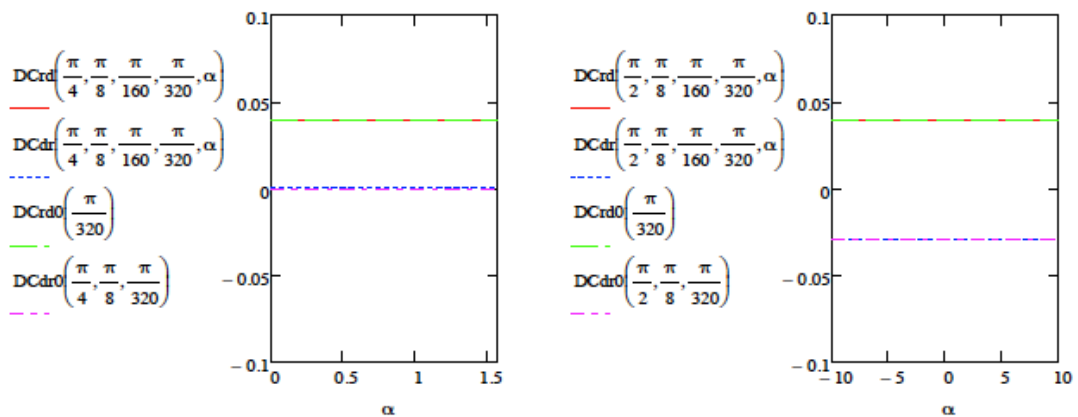
On verifie bien que lorsque l'échantillon ne possède pas de dichroïsme circulaire, la valeur mesurée est nulle.

### 2.2 - Cas d'un échantillon ayant du dichroïsme circulaire

On constate que l'angle  $\alpha$  n'a pas d'influence sur la mesure, on peut donc simplifier l'expression du déphaseur en fixant  $\alpha = 0$ . Or obtient :

$$DCrd(\delta l, \epsilon l, \rho l, \sigma l, 0) = -2 \cdot \operatorname{atanh}(-\operatorname{tanh}(2 \cdot \operatorname{Im}(\rho l) + 2 \cdot \operatorname{Re}(\sigma l))) = DCrd0(\sigma l) := 4 \cdot \sigma l$$

$$DCdr(\delta l, \epsilon l, \rho l, \sigma l, 0) = -2 \cdot \operatorname{atanh}\left(-\operatorname{tanh}(2 \cdot \sigma l) \cdot \frac{\cos(2\delta l)}{-\cosh(2 \cdot \epsilon l)}\right) = DCdr0(\delta l, \epsilon l, \sigma l) := 4 \cdot \sigma l \cdot \frac{\cos(2\delta l)}{\cosh(2 \cdot \epsilon l)}$$



Les mesures ne sont pas réversibles : avec le rotateur en amont, la valeur mesurée est égale au dichroïsme circulaire alors que lorsque le rotateur est en aval, la valeur mesurée est proportionnelle au dichroïsme circulaire suivant le facteur  $\cos(2\delta l)/\cosh(2\epsilon l)$

2.3 - Influence du taux de recouvrement dans le cas d'un échantillon n'ayant que du dichroïsme circulaire

Soit  $\tau$ , le rapport entre la surface irradiée et la surface sonde par le faisceau de l'ellipsomètre. L'intensité transmise après traversée de l'échantillon suivant la polarisation d et g du faisceau sonde est définie par :

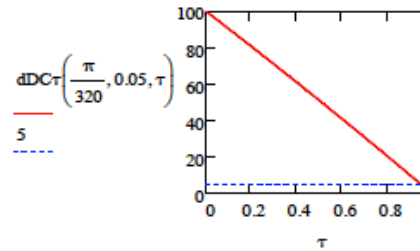
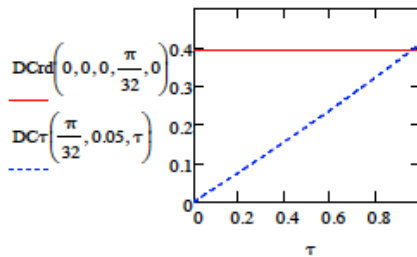
$$I = I_0 e^{-\alpha s e} \left[ \tau \left( e^{-\alpha l} - 1 \right) + 1 \right]$$

où  $\alpha s$  et  $l$  sont respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur du Suprasil 1,  $\alpha$  et  $l$  sont respectivement le coefficient d'absorption et la longueur de la zone irradiée absorbante. Le dichroïsme circulaire mesuré est tel que :

$$DC_{\tau}(\sigma l, \alpha l p, \tau) := -2 \cdot \operatorname{atanh} \left( \frac{\sinh(2 \cdot \sigma l)}{\cos(2 \cdot \sigma l) - \frac{\tau - 1}{\tau e^{-\alpha l p}}} \right)$$

On trace la simulation de la mesure du dichroïsme circulaire en fonction du taux de recouvrement  $\tau$ . On définit l'erreur relative telle que :

$$dDC_{\tau}(\sigma l, \alpha l p, \tau) := 100 \cdot \left| \frac{DC_{\tau}(\sigma l, \alpha l p, \tau) - DC_{rd}(0, 0, 0, \sigma l, 0)}{DC_{rd}(0, 0, 0, \sigma l, 0)} \right|$$



Une erreur inférieure à 5% sur la valeur mesurée du dichroïsme circulaire est atteinte pour un facteur de recouvrement de supérieur à 95,2% de surface irradiée avec  $\epsilon l = \pi/8$  et  $\epsilon l p = 0,05$ .

$$dDC_{\tau}\left(\frac{\pi}{320}, 0.05, 0.952\right) = 4.999$$

## Annexe 9 : Vers la simulation de la luminescence en polarisation linéaire

### SIMULATION DE LA PHOTO-LUMINESCENCE

#### 1 - Définition des paramètres

##### 1.1 - Champ électrique :

Champ électrique normalisé  $E_0 := 1$

##### 1.2 - Définition des propriétés optiques du matériau (cf chapitre 1)

- propriétés linéaires :  $\phi_l = \mathbf{1} \cdot 2 \cdot (\delta_l + i \cdot \epsilon_l)$   $\delta_l$  : biréfringence linéaire associé à la longueur de la propriété l  
 $\epsilon_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

$$\psi_{lp} = \mathbf{1} \cdot \delta_{lp} + i \cdot \epsilon_{lp}$$

- propriétés circulaires :  $\phi_c = \mathbf{1} \cdot 2 \cdot (\rho_l + i \cdot \sigma_l)$   $\rho_l$  : biréfringence linéaire associé à la longueur de la propriété l  
 $\sigma_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

$$\psi_{cp} = \mathbf{1} \cdot \rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp}$$

##### 1.3 - Définition des matrices de Jones des éléments optiques du montage

- Propriétés linéaires : Déphaseur

$$\text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) := \begin{bmatrix} e^{-i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \cos(\alpha)^2 + e^{i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \sin(\alpha)^2 & -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \\ -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l + i \cdot \epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) & e^{i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \cos(\alpha)^2 + e^{-i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \sin(\alpha)^2 \end{bmatrix} e^{i \cdot (\rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp})}$$

- Propriétés circulaire : Rotateur

$$\text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) := \begin{pmatrix} \cos(\rho_l + i \cdot \sigma_l) & -\sin(\rho_l + i \cdot \sigma_l) \\ \sin(\rho_l + i \cdot \sigma_l) & \cos(\rho_l + i \cdot \sigma_l) \end{pmatrix} e^{i \cdot (\rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp})}$$

- Matrice de Jones de l'échantillon

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := w \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + (1 - w) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

Lorsqu'on retourne l'échantillon, on obtient :

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) = \mathbf{1} \cdot (w - 1) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + w \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

NB : Il est inutile de prendre en compte le terme absorbant de la matrice du déphaseur et du rotateur car ce terme se simplifie avec le rapport des intensités pour déterminer le dichroïsme circulaire.

##### 1.4 - Définition de l'intensité de la PL

L'onde qui arrive au point d'excitation excite une luminescence parallèlement à Ox pour un poids de m et une luminescence parallèlement à Oy pour un poids de 1-m.

On entre en polarisation Ox :

$$I_{plx}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := m \left[ \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 + (1 - m) \left[ \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]^2 \right]$$

On entre en polarisation Oy :

$$I_{ply}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := m \left[ \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 + (1 - m) \left[ \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]^2 \right]$$

##### 1.5 - Définition du degré de polarisation d'excitation linéaire DPEL

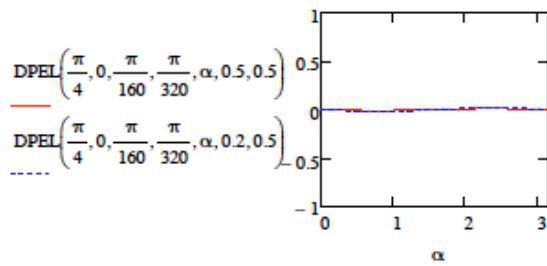
$$\text{DPEL}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := \frac{I_{plx}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) - I_{ply}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m)}{I_{plx}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) + I_{ply}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m)}$$

#### 2 - Vers une simulation du degré de polarisation d'excitation linéaire

On va étudier l'influence des paramètres optiques sur la détection d'un DPEL, dans le cas où l'échantillon est homogène (w = 0,5) ou inhomogène (w différent de 0,5).

##### 2.1 - Cas d'un échantillon ne présentant pas de dichroïsme linéaire

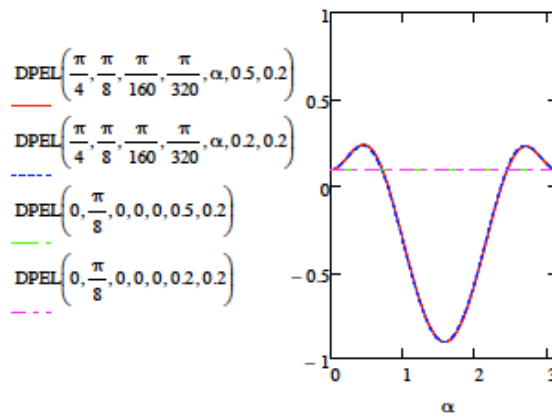




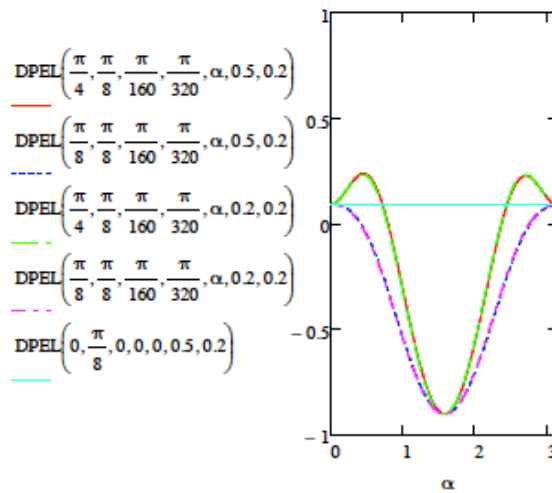
$m = 0,5$  signifie qu'on existe les défauts luminescents avec une probabilité égale suivant qu'ils sont orientés horizontalement (axe x) ou verticalement (axe y). En d'autres termes, on considère que les défauts ne sont pas orientés

Dans le cas où l'échantillon (homogène ou inhomogène) ne présente pas de dichroïsme linéaire, on ne détecte aucun dichroïsme linéaire apparent (DPEL nul) sur la luminescence.

2.2 - Cas d'un échantillon présentant de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire et circulaire



Dans le cas où l'échantillon (homogène et inhomogène) présente du dichroïsme linéaire, on détecte un dichroïsme linéaire apparent (DPEL non nul) sur la luminescence.



Dans le graphique ci-dessus, on constate que les paramètres optiques modifient la valeur du DPEL. Mais, on ne détecte aucun effet des paramètres optiques aux positions angulaires particulières de notre échantillon, à 0 et  $\pi$  rad. Le positionnement de l'échantillon est donc un paramètre à prendre en compte.

## Annexe 10 : Vers la simulation de la luminescence en polarisation circulaire

### SIMULATION DE LA PHOTO-LUMINESCENCE

#### 1 - Définition des paramètres

##### 1.1 - Champ électrique :

Champ électrique normalisé  $E_0 := 1$

##### 1.2 - Définition des propriétés optiques du matériau (cf chapitre 1)

- propriétés linéaires :  $\phi_l = \frac{1}{2} \cdot (\delta_l + i \cdot \epsilon_l)$   $\delta_l$  : biréfringence linéaire associé à la longueur de la propriété l  
 $\epsilon_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

$$\psi_{lp} = \frac{1}{2} \cdot (\delta_{lp} + i \cdot \epsilon_{lp})$$

- propriétés circulaires :  $\phi_c = \frac{1}{2} \cdot (\rho_l + i \cdot \sigma_l)$   $\rho_l$  : biréfringence linéaire associé à la longueur de la propriété l  
 $\sigma_l$  : dichroïsme linéaire associé à la longueur de la propriété l

$$\psi_{cp} = \frac{1}{2} \cdot (\rho_{lp} + i \cdot \sigma_{lp})$$

##### 1.3 - Définition des matrices de Jones des éléments optiques du montage

- Propriétés linéaires : Déphaseur

$$\text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) := \begin{bmatrix} e^{-i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \cos(\alpha)^2 + e^{i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \sin(\alpha)^2 & -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l+i\epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \\ -i \cdot 2 \cdot \sin(\delta_l+i\epsilon_l) \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) & e^{i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \cos(\alpha)^2 + e^{-i(\delta_l+i\epsilon_l)} \cdot \sin(\alpha)^2 \end{bmatrix} e^{i(\rho_{lp}+i\sigma_{lp})}$$

- Propriétés circulaire : Rotateur

$$\text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) := \begin{pmatrix} \cos(\rho_l+i\sigma_l) & -\sin(\rho_l+i\sigma_l) \\ \sin(\rho_l+i\sigma_l) & \cos(\rho_l+i\sigma_l) \end{pmatrix} e^{i(\rho_{lp}+i\sigma_{lp})}$$

- Matrice de Jones de l'échantillon

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) := w \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + (1-w) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

Lorsqu'on retourne l'échantillon, on obtient :

$$M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) = (w-1) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha) \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) + w \cdot \text{Rot}(\rho_l, \sigma_l) \cdot \text{Deph}(\delta_l, \epsilon_l, \alpha)$$

NB : Il est inutile de prendre en compte le terme absorbant de la matrice du déphaseur et du rotateur car ce terme se simplifie avec le rapport des intensités pour déterminer le dichroïsme circulaire.

##### 1.4 - Définition de l'intensité de la PL

L'onde initialement polarisée circulairement peut subir un effet de propagation engendrant une polarisation elliptique. L'onde polarisée elliptiquement qui arrive au point d'excitation excite une luminescence parallèlement à Ox pour un poids de m et une luminescence parallèlement à Oy pour un poids de 1-m.

On entre en polarisation Ox :

$$I_{pld}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := m \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 + (1-m) \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]^2$$

On entre en polarisation Oy :

$$I_{plg}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := m \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 + (1-m) \left[ M(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]^2$$

##### 1.5 - Définition du degré de polarisation d'excitation linéaire DPEC

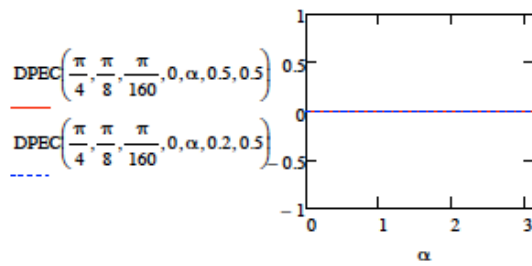
$$\text{DPEC}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) := \frac{I_{pld}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) - I_{plg}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m)}{I_{pld}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m) + I_{plg}(\delta_l, \epsilon_l, \rho_l, \sigma_l, \alpha, w, m)}$$

## 2 - Vers une simulation du degré de polarisation d'excitation circulaire

On va étudier l'influence des paramètres optiques sur la détection d'un DPEC, dans le cas où l'échantillon est homogène ( $w = 0,5$ ) ou inhomogène ( $w$  différent de 0,5).

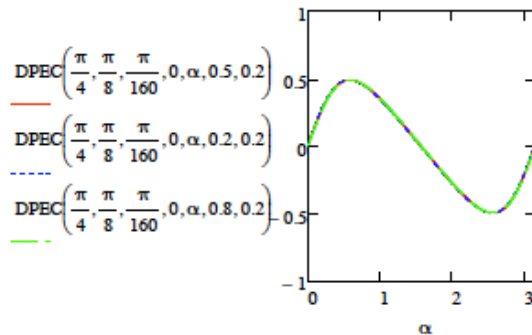
### 2.1 - Cas d'un échantillon ne présentant pas de dichroïsme circulaire





$m = 0,5$  signifie qu'on existe les défauts luminescents avec une probabilité égale suivant qu'ils sont orientés horizontalement (axe x) ou verticalement (axe y). En d'autres termes, on considère que les défauts ne sont pas orientés.

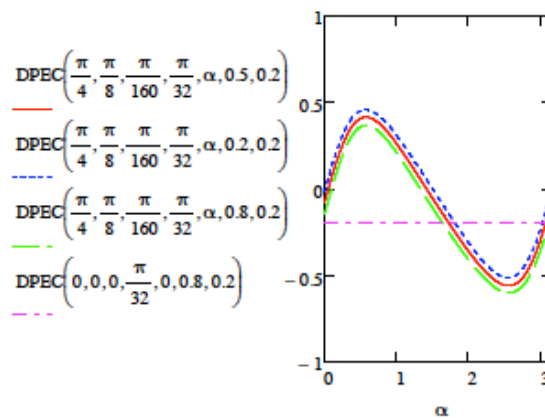
Dans le premier cas, où l'échantillon (homogène ou inhomogène) ne présente pas de dichroïsme circulaire, on ne détecte aucun dichroïsme circulaire apparent (DPEC nul) sur la luminescence.



$m = 0,5$  qui traduit que les défauts sont orientés dans toutes les directions, ainsi suivant x que y (ou parallèle et perpendiculaire).  
Le  $DPEC(0,0,0,\pi/32,\alpha,w,m)$  ne dépend pas des paramètres  $\alpha$ ,  $w$  et  $m$ .

Dans un second cas, l'échantillon ne possède toujours pas de dichroïsme circulaire mais les défauts sont préférentiellement orientés suivant l'axe Y ( $m = 0,2$ ). On obtient un DPEC non nul. Cependant, cet effet est nul aux positions angulaires particulières de notre échantillon, à  $0$ ,  $\pi/2$  et  $\pi$  rad. De plus, lorsqu'on sonde l'autre face de notre échantillon ( $w = 0,8$ ), on observe aucune modification du DPEC, la mesure est donc identique quel que soit la face sondé (réversible).

### 2.2 - Cas d'un échantillon présentant de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire et circulaire



Dans le cas où l'échantillon possède des propriétés de la biréfringence linéaire et circulaire et du dichroïsme linéaire et circulaire, le DPEC n'est pas nul. La valeur mesurée aux angles particuliers  $0$ ,  $\pi/2$  et  $\pi$  n'est pas reliée au dichroïsme circulaire. Cependant, le dichroïsme circulaire cause la non réversibilité des mesures du DPEC (même aux angles particuliers  $0$ ,  $\pi/2$  et  $\pi$ ). Le dichroïsme circulaire est donc la cause d'une non réversibilité du DPEC.

## Annexe 11 : Théorie de la diffusion des nanoplans

On définit les champs incidents aux nanoplans suivant les polarisations s et p, notées respectivement  $E_{0,s}$  et  $E_{0,p}$ , et les champs diffusés suivant les polarisations s et p, notées respectivement  $E_{diffusée,s}$  et  $E_{diffusée,p}$ . La figure 1 schématise le principe de diffusion du faisceau sonde incident suivant la polarisation s et p. La polarisation s est perpendiculaire au plan d'incidence et la polarisation p est contenue dans ce plan. De même, on définira l'intensité diffusée suivant la polarisation p, notée  $I_{diffusée,p}(P, \vec{k}_r)$  et l'intensité diffusée suivant la polarisation s, notée  $I_{diffusée,s}(P, \vec{k}_r)$  où la polarisation est contenue dans le nano-plan, où P est le point d'observation et  $\vec{k}_r$  est le vecteur d'onde diffusé.

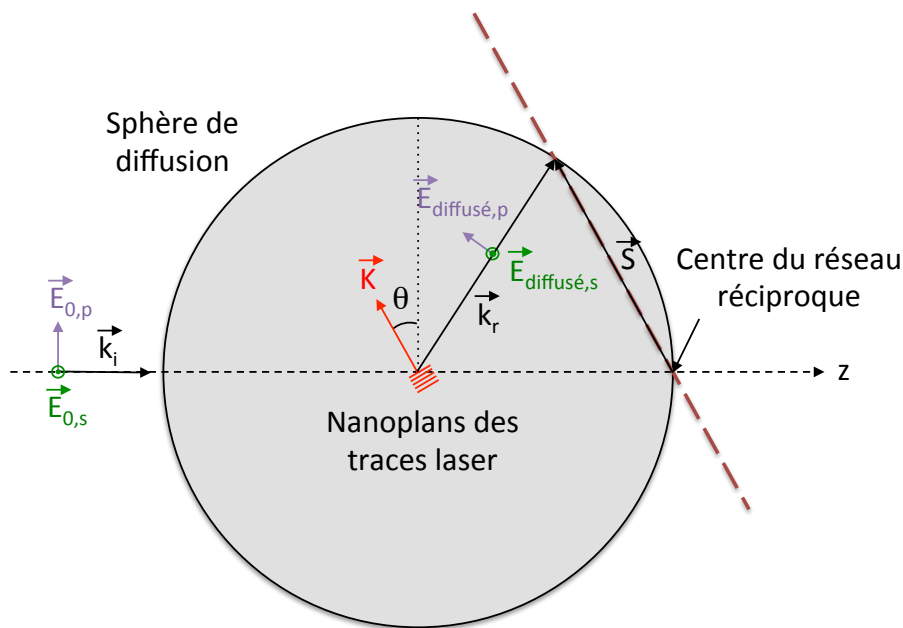


Figure 1 : Principe de diffusion du faisceau sonde suivant la polarisation du champ et de l'orientation des nanoplans

Le rapport des intensités diffusées est tel que\*\*\*\* :

$$\frac{I_{diffusée,p}(P, \vec{k}_r)}{I_{diffusée,s}(P, \vec{k}_r)} = \cos^2(2\theta) [\delta](\vec{S} \pm \vec{K})$$

où  $\delta$  est la fonction de Dirac,  $\vec{S}$  est le vecteur diffusion et  $\vec{K}$  est le vecteur d'onde du réseau des nanoplans. Lorsque les nanoplans sont orientés tel que  $\theta = 0^\circ$ , on n'observe aucun dichroïsme sur la diffusion. De plus, quel que soit  $\theta$ , on aura  $I_{diffusée,s}(P, \vec{k}_r) > I_{diffusée,p}(P, \vec{k}_r)$ , c'est-à-dire que l'intensité diffusée parallèle aux nanoplans est supérieure à l'intensité diffusée perpendiculaire aux nanoplans.

\*\*\*\* "Influence de l'histoire thermique sur la diffusion optique dans les préformes et les fibres optiques GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> : F", Thèse de Manon Heili, LPCES/ICMMO, Université Paris Sud 11, 2013

Lors de la mesure des propriétés optiques des zones irradiées à travers un faisceau sonde, on rencontre deux cas : le cas où les nanoplans sont orientés suivant l'axe x et où les nanoplans sont orientés suivant l'axe y. La théorie montre que, dans le cas (a) de la figure 2, l'intensité diffusée suivant x est plus importante que l'intensité diffusée suivant y. Dans le cas (b), c'est l'inverse. Le rapport des intensités  $\frac{I_{diffusée,p}(P,\vec{k}_r)}{I_{diffusée,s}(P,\vec{k}_r)}$  est compris entre 0 et 1 dans le cas (a) et est supérieur à 1 dans le cas (b).

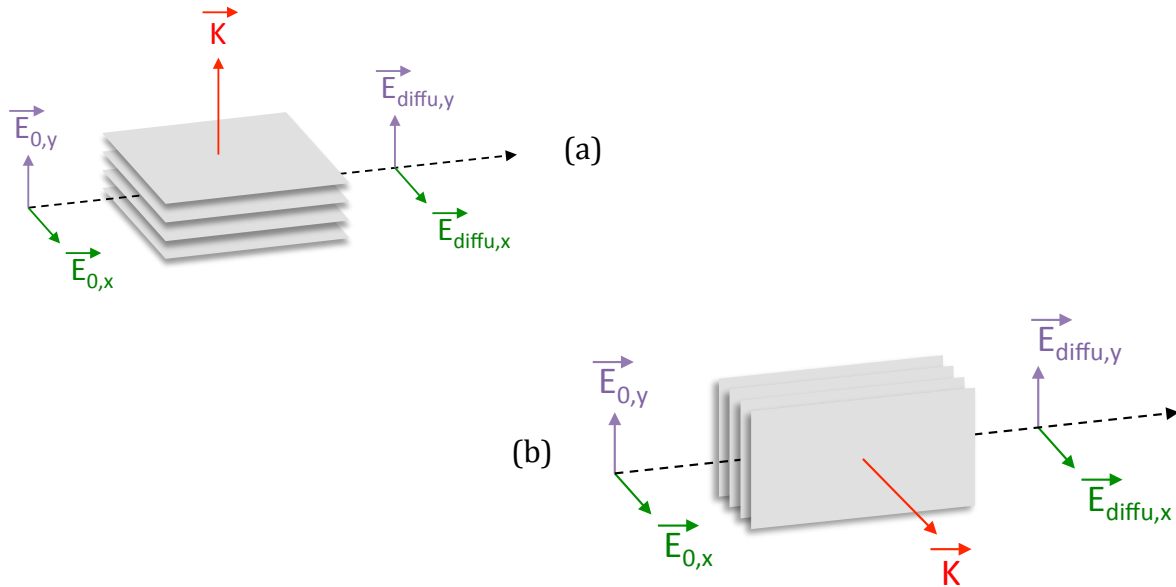


Figure 2 : Orientation des nanoplans photo-inscrit au laser femtoseconde dans Suprasil 1 lors de la mesure des propriétés optiques avec un faisceau sonde de champ incident  $E_0$  et de champ diffusé  $E_{diffu}$  suivant les polarisation x et y. Dans le cas (a), les nanoplans sont orientés suivant l'axe x et dans le cas (b), suivant l'axe y, par rapport aux faisceaux sonde

On définit le dichroïsme linéaire de diffusion tel que :

$$DL_{diffu} = -\log\left(\frac{I_{diffu,p}}{I_{diffu,s}}\right)$$

Dans le cas (a), on aura un dichroïsme linéaire de diffusion positif et dans le cas (b), il sera négatif.

## Liste des publications et des communications

### Publications (revues internationales à comité de lecture)

1. C. Fan, B. Poumellec, H. Zeng, **R. Desmarchelier**, B. Bourguignon, G. Chen and M. Lancry, "Gold Nanoparticles Reshaped by Ultrafast Laser Irradiation Inside a Silica-Based Glass, Studied Through Optical Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*. 116, 2647-2655 (2012)
2. M. Lancry, B. Poumellec, **R. Desmarchelier**, and B. Bourguignon, "Oriented creation of anisotropic defects by IR femtosecond laser scanning in silica," *Opt. Mater. Express* 2, 1809-1821 (2012)
3. B. Poumellec, M. Lancry, **R. Desmarchelier**, E. Hervé, F. Brisset, and J.C. Poulin, "Asymmetric Orientational Writing in glass with femtosecond laser irradiation," *Opt. Mater. Express* 3, 1586-1599 (2013)
4. C. Fan, B. Poumellec, **R. Desmarchelier**, H. Zeng, B. Bourguignon, G. Chen and M. Lancry, "Asymmetric orientational writing dependence on polarization and direction in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  with femtosecond laser irradiation," *Accepté dans Applied Phys B* (2014)

### Conférences internationales à comité de lecture

1. R. Desmarchelier, M. Lancry, B. Poumellec and B. Bourguignon, "Tracking of defects induced by IR-femtosecond laser irradiation in silica," In Proceedings of 9th symposium "SiO<sub>2</sub>, advanced dielectrics and related devices", Hyères, France (2012)
2. M. Lancry, R. Desmarchelier, A. Weickman and B. Poumellec, "Multilayer's birefringence and related optical components photo-induced by femtosecond laser in silica," In Proceedings of 9th symposium "SiO<sub>2</sub>, advanced dielectrics and related devices", Cagliari, France (2014)
3. M. Lancry, R. Desmarchelier, N. Guth, F. Zimmerman, F. Brisset, S. Nolte and B. Poumellec, "Porous nanogratings and related form birefringence in silicate and germanate glasses," in *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides*, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2014), ISBN XXX (to appear)
4. R. Desmarchelier, B. Poumellec, M. Lancry, "Tracking chiral defect induced by femtosecond laser irradiation in silica", SOLEIL User meeting, Saint Aubin, France (2013)

