



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de verres d'oxyde d'argent : évolution sous rayonnements ionisants et structuration multi-échelle par laser femtoseconde

Jean-Charles Desmoulin

► **To cite this version:**

Jean-Charles Desmoulin. Synthèse et caractérisation de verres d'oxyde d'argent : évolution sous rayonnements ionisants et structuration multi-échelle par laser femtoseconde. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0334 . tel-01599259

HAL Id: tel-01599259

<https://theses.hal.science/tel-01599259>

Submitted on 2 Oct 2017

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Jean-Charles DESMOULIN

**Synthèse et caractérisation de verres d'oxyde d'argent : évolution
sous rayonnements ionisants et structuration multi-échelle par laser
femtoseconde**

Sous la direction de : Thierry CARDINAL

Soutenue le 02 décembre 2016

Membres du jury :

M. CANIONI, Lionel
Mme. DESTOUCHES, Nathalie
M. HEINTZ, Jean-Marc
M. NEUVILLE, Daniel
Mme. OLLIER, Nadège
M. PETIT, Yannick
M. THOMAS, Philippe

Professeur - LOMA
Professeur - LHC
Professeur - ICMCB
Directeur de recherche - IPGP
Docteur - LSI
Maître de conférence - ICMCB
Directeur de recherche - SPCTS

Examineur
Examineur
Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Rapporteur

Remerciements

La thèse rapportée dans ce manuscrit a été menée au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens ainsi à remercier Monsieur Mario Maglione, directeur de l'institut, de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de mener à bien les travaux qui ont pavé mon parcours tout au long de mon doctorat. Merci également à Jean-Marc Heintz d'avoir accepté de représenter le laboratoire en tant que président du jury lors de ma soutenance.

Cette thèse a été co-financée par le cluster d'excellence LAPHIA au travers d'un projet collaboratif Integrated Photonic Architectures. Merci à toute l'équipe organisatrice pour ces trois années dynamiques, et plus particulièrement à Vincent Rodriguez pour l'animation du projet, merci à Lionel Canioni qui est à la tête de la direction et merci à Anne-Lise Bue pour la communication qu'elle a su rendre très largement active.

Je voudrais ensuite remercier très chaleureusement mes encadrants de thèse qui ont su me guider dans les méandres d'un sujet passionnant.

Un grand merci tout d'abord à Thierry Cardinal pour toute sa confiance et pour m'avoir confié les rênes à de nombreuses reprises au cours de ces trois années très formatrices à différents points de vue. Merci également d'avoir pris le temps (que vous n'aviez pas très souvent) de m'expliquer et de me réexpliquer toute la science inhérente au sujet ainsi que de m'exposer toutes vos visions qui ont constitué les pierres angulaires de ce manuscrit et plus largement de la thèse. Il a été agréable de passer tous ces moments, sérieux et moins sérieux, dans un climat jovial imprimé par votre constant sourire.

Merci à Yannick Petit pour m'avoir épaulé, pour m'avoir ouvert les yeux et l'esprit sur le monde de la physique et de l'optique, pour avoir répondu à mes nombreux questionnements et pour toutes ses suggestions et sa rigueur qui ont permis de réaliser un travail abouti. De même, je me dois de souligner

que je te suis redevable pour tout le temps que tu m'as consacré, et ce dans un agenda dans lequel toutes les cases se touchent voire se chevauchent.

Je me dois de témoigner toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury. En particulier, merci à mes deux rapporteurs : Daniel Neuville pour toutes ses remarques pertinentes et l'engouement qu'il a su témoigner pour mon manuscrit, et Philippe Thomas pour ta bienveillance dont tu fais preuve à mon égard depuis maintenant quelques années (tu m'as donné l'envie et les moyens de réaliser cette thèse et je t'en suis profondément reconnaissant). Un grand merci à Nathalie Destouches pour avoir fourni un effort considérable depuis l'autre bout du monde afin d'assister à ma soutenance.

J'en profite pour remercier deux limougeauds qui m'ont donné le goût de la recherche et qui m'ont poussé à poursuivre le chemin du doctorat. Un merci tout spécial à Fabien Remondière pour m'avoir encadré au cours de mon stage de master, et merci à Jean-René Duclère pour toutes les sorties de pistes qui n'appartiennent qu'à toi mais que tu sais partager.

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations qui ont abouti à des discussions et des expertises de grand intérêt. Ces collaborations ont ainsi permis d'ajouter une plus-value majeure au sujet que j'ai eu le plaisir d'approfondir au sein de différentes équipes de recherche et laboratoires.

J'ai eu l'aubaine d'hériter d'un sujet d'étude à l'intersection de la chimie des matériaux vitreux, de la structure des matériaux vitreux et de la physique des laser. Il m'a ainsi été donné d'évoluer dans un environnement très pluridisciplinaire ancré au sein d'un « supergroupe » de recherche bordelais comprenant le groupe *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes de Fluorure* de l'ICMCB, le groupe *Spectroscopie Moléculaire* de l'ISM et le groupe *Shortpulses Lasers : Applications & Materials* du CELIA. A ce titre, je voudrais remercier chacune de ces structures pour leur accueil, leur expertise et leurs conseils innombrables.

Dans ce cadre, je tiens à remercier tout particulièrement Marc Dussauze qui a su m'éclairer très largement dans le monde obscur de la structure vitreuse des phosphates. Merci à Fred Adamietz pour sa bonne humeur et toutes les discussions qu'on a pu avoir, et même celles au sujet des verres... Merci à Vincent Rodriguez de m'avoir accueilli au sein du groupe qu'il dirige à l'ISM.

Quant à la partie inscription laser, je voudrais remercier Lionel Canioni en tant que directeur de recherche au CELIA. Je me dois de témoigner toute ma gratitude à Nicolas Marquestaut pour les

nombreuses heures passées à deux dans le noir pour réaliser d'innombrables inscriptions dans les PZn, les GPN, les GGNa et j'en passe ... Un très grand merci à tous les étudiants qui ont consacré beaucoup de temps sur leur thèse ou post-doc à réaliser des inscriptions : Marie Vangheluwe, Alain Abou-Khalil, Eungjang Lee notamment.

Il a également fallu étendre le champ des collaborations au-delà des trois groupes de recherche de Bordeaux qui gravitent depuis plusieurs années autour des verres photosensibles à l'argent.

Je voudrais témoigner toute ma plus grande gratitude à Nadège Ollier du Laboratoire des Solides Irradiés qui m'a offert le bénéfice de son expertise concernant les mesures par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique. Merci pour ton soutien, ta réactivité et les idées que tu m'as soumises pour apporter encore plus de pertinence dans l'ensemble des études que l'on a menées.

Je veux fortement appuyer mes remerciements pour Michel Lahaye (PLACAMAT) pour les longues discussions que nous avons eu l'occasion de développer pour traquer ces fameux ions argent devant les écrans du spectro. Je tiens à souligner tout l'intérêt que tu as porté à mon sujet et l'engouement que tu as su y mettre, notamment en voyageant avec les échantillons, ce qui a pour effet d'ouvrir de nouvelles perspectives très prometteuses.

Merci à Michel Ménétrier qui a su apporter des réponses de poids quant aux mesures de spectroscopie RMN.

Merci à Matthieu Alix et à Cécile Génévois (CEMTHI) pour les tentatives de préparation d'échantillons en vue de faire des mesures de microscopie électronique en transmission. Le meilleur reste à venir, j'en suis convaincu.

Merci aux Argomen Arnaud Royon et Gautier Papon pour l'oeil attentif qu'ils ont pu avoir à certains moments de ma thèse, pour leur aide et leurs conseils avisés.

Merci à Xavier Brilland (CRPP) pour m'avoir formé sur le microscope de microspectroscopie d'absorption.

Merci à Philippe Legros pour toute la sympathie et l'écoute dont il a fait preuve.

Merci à l'équipe d'Etienne Brasselet pour tout leur apport essentiel dont elle a fait preuve autour des aspects de structuration de surface des verres.

Place aux remerciements que je souhaiterais porter plus particulièrement à tous les membres du groupe 3 de l'ICMCB auquel j'ai eu l'immense plaisir de faire partie.

Un très très grand merci à Alain Garcia qui a su se rendre disponible à bien des niveaux. Ton bureau est toujours resté ouvert pour répondre à mes éternelles questions sur les transitions 4f-4f ou pour venir te piquer un paquet de café. Merci pour les nombreuses formations sur les spectros de luminescence, merci pour toutes les mesures de durées de vie et merci beaucoup pour l'oeil critique et aiguisé que tu as sur les interprétations. Et un dernier merci pour l'installation dans l'amphithéâtre sans laquelle la soutenance n'aurait pas eu le même visage.

Merci au menu et chevelu Alex Fargues (pas pour la couleur de tes lacets) pour tous les coups de main que tu m'as rendu. C'était un vrai plaisir de discuter « bi-roues » devant les mesures d'absorption.

Je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements envers Sandrine Quillateau pour avoir géré nombre d'envois d'échantillons, nombre de tâches administratives et pour avoir très largement contribué au bon déroulement de ma soutenance de thèse, et tout cela avec un sourire et une bonne humeur permanents.

Un vrai merci à tous les membres de ce groupe : Seb ChenuX (tu m'as bien aidé pour les germanogallates), Benoit Glorieux (merci pour la rallonge!), Sylvain Danto (merci pour les *mailing lists*, les *friendly reminders*, les *templates*, les Doodles mal remplis et surtout le Bordeaux rosé), Véronique Jubéra, Alain Moumourgues, Etienne Durand, Manu Gaudon, Evelyne Fargin. Merci aussi à ceux qui ont été de passage mais m'ont rendu de précieux services au travers de leur stage, à savoir Doudou Robertson, Dylan Lamy, Théo Guérineau et Annie-Kim Landry.

Je souhaiterais souligner fortement l'environnement plus qu'agréable qui m'a été offert au sein du laboratoire. Pour ces trois années passées à l'ICMCB, je tiens à remercier la direction, le secrétariat et plus particulièrement Frédérique Bonnet, l'administration et en particulier Carole Malburet, tous les techniciens et ingénieurs (merci Eric Lebraud pour le travail qu'on a accompli ensemble mais surtout pour ton soutien et ta jovialité immuables), un merci particulier à Edgar, Jacques et Alain (les figures emblématiques du labo), merci également aux agents d'entretiens qui font le travail de l'ombre et je voudrais avoir une attention toute particulière pour Thérèse toujours prête à me dire quand il fallait partir du labo parce qu'il commençait à être tard et pour tous les mots de soutien et de réconfort qu'elle a eu envers moi. Plus largement, je veux remercier tous les permanents et non-permanents que j'ai eu l'occasion de côtoyer, mais la liste est trop longue ...

Il va s'en dire qu'on fait de belle rencontres amicales en trois ans, et cet aspect de la thèse est loin

d'être un simple détail. Je tiens à remercier en tout premier le meilleur agenais d'entre tous, sans qui le Tac n'est rien sans le Tic, le manieur de manches, l'homme aux milles échecs, le râleur invétéré (et c'est pour ça qu'on l'aime), le pourfendeur d'arbitre de Pro D2, la Papaye, bref, un ami, je parle de Maxime Parailous le seul et l'unique. Merci pour tous les bons moments partagés, et ce dès le premier tee-shirt déchiré (qui ne l'était pas autant que toi, je crois ...) et merci pour l'épaule que tu m'as offerte durant les passages plus compliqués (souvent accompagnée d'une bière d'ailleurs).

Merci à Kevin Bourhis pour sa science d'aujourd'hui de toujours d'hier et de demain, merci à Seb Thomas pour sa bogossitude, merci à Uli Castanet prout ses jeux de mots alambiqués, merci à Lionel Teule-Gay (le juge de l'humour), Maureen Cheviot (coiffure à géométrie variable non-identifiée à ce jour), Guillaume Salek & Belto Dieudonné (mi-crème & michoco), Emmanuel Petit (l'homme qui voit tout en grand, sauf les cheveux), Baptiste Giroire (le vent qui pue), Solange Vivès (à quelle heure un coup à la Cucachella?), Lucile Cornu (ingénieure canelés), Téa Skopak (Happy box designer), Antoine Lepicard (le mec qui joue à popole), Vincent Frizon (Bradou pour toutes les intimes), Béatrice Serment (supportrice n°1 de Bradou), Brice Mutelet (mi-chauve, mi-sourire), Cyril, Mathias, Thomas, Lucile, Marie, Guillaume, Ségolène, Olivier, sans oublier Le Central, Le Rose, Le Swing Marine, La Parcelle et tous les autres.

Une thèse c'est avant tout une expérience de vie qu'on aime partager avec ses proches. La contraposée est qu'une expérience de vie est faite de hauts et de bas, et qu'on a besoin de ses proches pour surmonter certaines étapes. Les personnes qui me sont les plus chères sont mes amis et ma famille, même si, dans la majorité des cas, il est absurde de dissocier ces deux catégories tant la frontière les séparant est aujourd'hui bien floue voire inexistante.

Je tiens à remercier tous les abrutis qui sont adhérents SOSKT. Et non, je ne vous oublie pas même s'il a été complexe de continuer à vous voir ces derniers temps.

Merci à tous les lardounets de Momoges à qui je dois beaucoup et sur qui je sais que je pourrai compter sans faille. Je ne me lance pas dans l'énumération de vos vils prénoms mais soyez surs d'une chose, le coeur y est.

Direction les racines qui m'ont permis d'être en grande partie la personne que je suis aujourd'hui. Merci à vous mes coupains (non ce n'est pas une faute de frappe pour les mauvaises langues), ou devrais-je dire les frangin(e)s. Max, Brice, Momo, Pierre, Caro, Antho vous êtes une grande partie de ce que j'ai vécu jusqu'à présent mais je sais avant tout que vous êtes mon futur, un futur prometteur

fondé sur des piliers sans faille. Merci pour votre soutien quotidien, vos mots réconfortants et vos bras salvateurs.

Une nouvelle phrase pour une nouvelle place, et non des moindres, qui s'est créée pour mon plus grand bonheur. Merci à toi ma Sosso qui incarne un idéal de tendresse et de douceur à mes yeux. Tu as également su me surprendre par toute la force qui t'habite et que tu as réussi à me transmettre lors des situations les plus difficiles et des périodes de doutes.

Merci à tatie Véro et tonton Alain ainsi qu'à mes fofolles de cousines qui m'ont permis de surmonter l'insurmontable. J'ai surtout envie de vous remercier d'être de ma famille et pour tous vos rires que je qualifierais de communicatif !

Merci à ma Lolo et à mon grand pou Bern's ainsi qu'aux chicatos en chef qui sont là depuis toujours aussi. Pour le coup, je dirais que le concept de frontière amitié/famille est vole en éclats ... de joie bien évidemment ! Pour en revenir aux idéaux, vous incarnez tout ce que je rêve de devenir, et je pèse mes mots. Chacun de vous transpire le bonheur et la sérénité, il suffit de croiser votre regard pour se sentir mieux et au mieux.

Merci aux garants de l'amour que j'éprouve au plus profond de moi-même, il s'agit de toi mon papou et de toi mon Tinou. Je n'ai pas les mots - peut-être n'existent-ils tout simplement pas - pour exprimer ce que vous représentez à mes yeux. A peu près tout. Pas la peine de s'étaler bien longtemps, je vous aime. Vous êtes ma source de motivation et mes points de repère dans un monde qui s'est récemment effondré autour de nous.

Nous ne sommes pas seuls pour autant, j'en suis persuadé. J'aurai donc mes derniers mots d'éternelle gratitude pour toi maman, toi qui compte tant pour moi, toi qui as tout donné pour moi, sans condition. La vie est injuste et ma foi s'est envolée le jour où tu es partie. Trêve de fioritures et d'intérêts sans valeurs. Tu es et resteras ma seule motivation, d'aucuns diront que tu étais une âme exceptionnelle et emplie de valeurs. Tu avais une immense humilité qui t'as permis d'incarner ces valeurs sans jamais chercher à te les approprier. Tu étais une personne vraie, qui ne trichait pas. Je mélange imparfait et présent, malgré moi, sûrement à cause du lien qui nous lie encore aujourd'hui et qui m'interdis de vraiment accepter de te laisser partir. Ma seule mission sera de te faire vivre, autant que je puisse le faire, à travers moi et j'essaierai à mon tour de perpétuer les vertus que tu n'as eu de cesse de m'inculquer tout au long de ton cours passage sur Terre. Un « merci » est bien trop peu par rapport à tout ce que je te dois.

Je t'aime.

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités	3
1.1 Etat de l'art	4
1.1.1 Laser impulsif et inscription dans les matériaux vitreux	4
1.1.2 Processus d'inscription directe par laser femtoseconde dans un matériau isotrope transparent	5
1.1.3 Matériaux vitreux et inscription : quelques exemples	9
1.2 Problématiques actuelles et innovations dans la photonique	11
1.2.1 Système intégré et miniaturisé <i>low cost</i>	11
1.3 Approches développées et démarche expérimentale	13
1.3.1 Le choix d'un ion photosensible : l'argent	14
1.3.2 Le choix d'un matériau : le verre	15
1.3.3 Objectifs et problématiques de la thèse	17
Bibliographie	20
2 Etude structurale et optique de verres phosphates de zinc et d'argent : impact de rayonnements ionisants	25
2.1 Etude structurale du système vitreux $(1-x)[56PO_{5/2} - 38.5ZnO] - 5.5GaO_{3/2} - xAgO_{1/2}$	26
2.1.1 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire	31
2.1.2 Spectroscopie vibrationnelle	42
2.2 Caractérisations optiques du système phosphate de zinc et de gallium contenant de l'argent	52
2.2.1 Spectroscopie de luminescence	53
2.2.2 Mesure de durées de vie	57

2.3	Irradiation par rayonnement gamma et sous faisceau électronique	59
2.3.1	Influence de la concentration en ions argent	59
2.3.2	Influence de la substitution de l'argent par l'ion sodium et influence du taux de gallium	91
Bibliographie		106
	Bibliographie	106
3	Structuration 3D par laser femtoseconde de verres à l'argent pour la création de motifs fluorescents multi-échelle	111
3.1	Dispositif expérimental et influence des paramètres laser	112
3.2	Distributions spatiales de fluorescence induite par laser IR femtoseconde	118
3.3	Analyse chimique locale des structures photo-induites ¹	130
3.4	Structuration de topologies de surface par attaque chimique sélective	140
3.5	Fibrage de matériaux vitreux photosensibles	147
3.5.1	Procédé de fibrage par étirage	147
3.5.2	Inscription de structures fluorescentes au sein de fibres plates	150
3.5.3	Guidage optique dans les verres de phosphates de zinc à l'argent	152
3.6	Discussion	155
Bibliographie		165
	Bibliographie	165
4	Etude de l'interaction entre structure photo-induite et ion terre rare dans un verre phosphate d'argent dopé par des ions europium	169
4.1	Système vitreux choisi	171
4.2	Propriétés optiques du verre $99.2[54.1PO_{5/2} - 37ZnO - 1.4GaO_{3/2} - 7.5AgO_{1/2}] :$ $0.8EuO_{3/2}$	172
4.3	Inscription directe de structures fluorescentes	176
4.3.1	Micro-absorption différentielle	178
4.3.2	Propriétés de luminescence induites par <i>Direct Laser Writing</i>	185
4.4	Développement de nanoparticules métalliques d'argent	192

1. Travaux publiés dans *Journal of Applied Physics* 2015.

Bibliographie 203

Conclusion **207**

Table des figures

1.1	Paramètres de la zone de focalisation laser [14].	6
1.2	Schématismation simplifiée des processus non-linéaires de photo-ionisation sous-jacente à l'irradiation laser femtoseconde focalisée : (a) ionisation multiphotonique, (b) ionisation par effet tunnel et (c) ionisation en cascade : absorption et accélération des porteurs libres suivie de l'ionisation par collision électronique [15].	6
1.3	Echelle de temps des phénomènes physiques au cours d'une interaction d'une impulsion laser ultra-brève avec un matériau diélectrique [7, 16].	7
1.4	Ecriture par laser femtoseconde dans un milieu vitreux transparent massif (gauche) et inscription de réseaux de Bragg dans le cœur d'une fibre optique (droite) [20].	9
1.5	Schéma (a) et micrographie optique (b) d'un réseau 3D micro-fluidifique inscrit au sein d'une fibre optique de 125 μm de diamètre [20].	10
1.6	Schéma du laser Ho^{3+} : ZBLAN pompé par une diode laser à 1150nm (a) et micrographie en sortie du guide d'onde (b) [39].	13
1.7	Effet de l'évolution de la taille des particules métalliques sur la discrétisation des états électroniques [43].	15
2.1	Evolution de la masse molaire théorique (a), de la masse volumique (b), du nombre d'ions Ag^+ par unité de volume (c) et de la température de transition vitreuse (d) en fonction de la fraction molaire en ions argent des verres phosphates de zinc et gallium à l'argent.	29
2.2	Représentation de l'unité tétraédrique phosphate et nomenclature des unités Q_n^m , avec m le nombre d'oxygènes pontants et n le nombre d'oxygènes pontants de l'unité adjacente.	30
2.3	Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des verres à 0.3 et 8% $_{mol.}[\text{Ag}]$	32

2.4	Modélisation du spectre RMN-MAS 1D du ^{31}P de $\text{PZnGa}_{5.5}$ et évolutions des paramètres (aire et position) des gaussiennes en fonction de la fraction molaire en argent.	33
2.5	Représentation des mesures RMN-MAS 2D en couplage <i>through bond</i> de l'échantillon $\text{PZnGa}_{5.5}$ (a et b) et de l'échantillon $\text{PZnGa}_{5.5} : \text{Ag}_{8.0}$ (c et d) en double quanta (a et c) et en simple quanta (b et d) ; et schéma de correspondance avec les entités phosphates Q_m^n	35
2.6	Schéma de la démarche employée afin de simuler les différentes contributions des entités phosphates Q_m^n à partir des mesures de RMN-MAS 2D du ^{31}P . Choix des tranches à projeter (a) et simulation des projections correspondantes par une somme de contributions gaussiennes (b).	36
2.7	Simulation du spectre RMN-MAS 1D du ^{31}P de $\text{PZnGa}_{5.5}$ à partir des paramètres de position et de largeur de bande déterminés en 2D (a) et évolutions de la position (b) et de l'aire relative (c) des gaussiennes en fonction de la fraction molaire en argent. Evolution des intensités $I(Q^1)$ et $I(Q^2)$ calculées respectivement à partir des sommes $Q_1^1+Q_2^1$ et $Q_1^2+Q_2^2$ normalisées par la somme de l'ensemble des intensités (d).	38
2.8	Spectres de RMN-MAS du ^{71}Ga des verres à 0.3 et 8% $_{mol.}[\text{Ag}]$. Un décalage constant a été introduit entre les spectres pour améliorer la lisibilité de la figure.	40
2.9	Simulation du spectre RMN-MAS du ^{71}Ga de $\text{PZnGa}_{5.5} : \text{Ag}_{8.0}$ et évolutions des paramètres (surface, position et largeur) des distributions de Czjzek en fonction de la fraction molaire en argent.	41
2.10	Spectres infrarouge (a) et Raman (b) des verres étudiés dans le système $(1-x)[56\text{PO}_{5/2}-38.5\text{ZnO}] - 5.5\text{GaO}_{3/2} - x\text{AgO}_{1/2}$	44
2.11	Représentation de Lewis de la conjugaison de la liaison π transversale à la chaîne phosphate dans les unités tétraédriques Q^1 et Q^2	48
2.12	Exemples de désommation de spectres IR (à gauche) et Raman (à droite) pour des fractions molaires en ions argent de 0% (haut), 3.0% (milieu) et 8.0% (bas).	49
2.13	Analyse de l'évolution relative des unités phosphates Q^i ($i=[1;2]$) (a) et de la position en fréquence des bandes (b) en fonction de la fraction molaire en ions argent après désommation des spectres IR (gauche) et Raman (droite).	50

2.14 Spectres d'excitation pour des longueurs d'onde d'émission de 290 nm (a) et 480 nm (c) et spectres d'émission pour des longueurs d'onde d'excitation de 230 nm (b) et 280 nm (d).	54
2.15 Représentation des sites occupés par les ions argent isolés (a) et appariés (b) [1].	55
2.16 Désommmation du spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon $PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$ pour une excitation à 230 nm (a) et évolution des aires des gaussiennes simulées (c). Superposition de deux spectres d'émission normalisés de deux échantillons contenant respectivement un faible taux et un taux élevé d'ions argent pour une excitation à 280 nm (b) et évolution de l'aire intégrée du signal de fluorescence en fonction du taux d'argent (d). (x_c : centre de la gaussienne simulée; w : demi-largeur de la gaussienne simulée telle que $w = \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln(4)}}$, avec FWHM la largeur totale à mi-hauteur)	56
2.17 Simulation des mesures de durées de vie courte (a) et longue (b) de l'échantillon $PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$.	57
2.18 Photographies de verres avant (a) et après irradiation par un rayonnement γ contenant de l'argent (b) ou du sodium (c).	60
2.19 Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement γ .	61
2.20 Modèle de formation de défauts stables <i>Phosphorus Oxygen Hole Center</i> sur le réseau phosphate sous l'effet d'une irradiation [17]. Les grosses sphères représentent les atomes de phosphore; les petites sphères représentent les atomes d'oxygène; la flèche verticale représente le spin de l'électron non-apparié.	62
2.21 Modèle de formation de défauts P_4 dans le réseau phosphate sous l'effet d'une irradiation ionisante [17]. Les grosses sphères représentent les atomes de phosphore; les petites sphères représentent les atomes d'oxygène; une flèche verticale représente le spin d'un électron non-apparié.	62
2.22 Analyse de l'intensité pic à pic relative aux différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la concentration molaire en ions argent.	64
2.23 Spectres RPE de verres après irradiation par faisceau électronique. Insert : spectres RPE dans la zone des POHC.	66
2.24 Analyse de l'intensité pic-à-pic relative aux différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la concentration molaire en ions argent.	67

2.25 Spectres RPE dans la zone des POHC d'un verre après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique. Insert : Agrandissement dans la zone des radicaux peroxydes.	68
2.26 Spectres RPE comparatifs entre irradiation par irradiation gamma (irr. γ) et par faisceau d'électrons (irr. e^-) à faible et à forte concentrations d'argent.	69
2.27 Spectres RPE du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique (a) ; insert : agrandissement dans la zone des agrégats. Evolution de différentes espèces en fonction de la température de traitement thermique (b).	71
2.28 Spectres RPE du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ après irradiation par rayonnement gamma en fonction du temps. Insert : agrandissement dans la zone des agrégats.	73
2.29 Schéma récapitulatif de l'évolution des potentiels énergétiques de stabilisation des différentes espèces générées par irradiation en fonction de la teneur en argent. En rouge : pièges à trou ; en bleu : pièges à électron.	76
2.30 Spectres d'absorption de verres après irr. γ (a) et irr. e^- (b) en fonction de la teneur en ions argent.	77
2.31 Spectres d'absorption de verres phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent (courbe rouge) et sans argent (courbe noire) avant irradiation.	78
2.32 Evolution de l'aire intégrée des bandes d'absorption des échantillons vitreux après irr. γ (a) et irr. e^- (b).	79
2.33 Photographie d'un verre contenant de l'argent ayant subi un traitement thermique à 350°C après irradiation par un rayonnement gamma.	81
2.34 Spectres d'absorption du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ irradié par rayonnement gamma puis traité thermiquement.	81
2.35 Spectres de luminescence de verres après irradiation par rayonnement gamma (a & b) et après irradiation par faisceau électronique (c & d) en fonction de la concentration molaire en ions argent.	83
2.36 Déclins de luminescence du verre contenant 5.5% d'argent après irradiation e^- et simulation exponentielle des durées de vie courtes (a) et des durées de vie longues (b).	84

2.37	Représentation du tétramère Ag_4^{2+} dans sa première sphère de coordination au sein d'un réseau hôte oxyfluoré (a) et diagramme d'énergie associé calculé par Velazquez <i>et al.</i> (b). Les flèches ascendantes et descendantes indiquent des transitions par excitation et par émission possibles, respectivement [13].	86
2.38	Evolutions relatives de l'intensité RPE des agrégats Ag_{m1}^{x1+} par rapport à l'intensité RPE des agrégats Ag_{m2}^{x2+} formés après irradiation par rayonnement gamma (courbe noire) et par faisceau électronique (courbe rouge) en fonction de la fraction molaire en ions argent. 87	87
2.39	Evolutions relatives de l'intensité RPE des espèces Ag^{2+} par rapport à l'intensité RPE des agrégats Ag_{m2}^{x2+} formés après irradiation par rayonnement gamma (courbe noire) et par faisceau électronique (courbe rouge) en fonction de la fraction molaire en ions argent. 88	88
2.40	Spectre différence (courbe verte) de luminescence de l'échantillon $PZnGa_{5,5} : Ag_{3,0}$ après irradiation gamma entre la courbe rouge (spectre d'excitation obtenu pour une émission à 700 nm) et la courbe noire (spectre d'excitation obtenu pour une émission à 550 nm).	89
2.41	Spectre d'excitation de l'échantillon $PZnGa_{5,5} : Ag_{3,0}$ après irradiation gamma pour une émission à 440 nm et simulation par des contributions gaussiennes.	90
2.42	Spectres de luminescence de verres après irradiation par rayonnement gamma.	91
2.43	Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement γ	93
2.44	Spectres RPE de verres après irradiation par faisceau e^-	94
2.45	Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique.	96
2.46	Analyse de l'intensité pic-à-pic de différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la température de traitement thermique.	97
2.47	Spectres d'absorption en fonction du ratio $[Ag]/[Na]$, de la fraction molaire en gallium et pour différents types d'irradiation.	98
2.48	Influence de la fraction molaire en gallium dans un verre phosphate de zinc contenant de l'argent sur l'absorption induite par une irradiation aux électrons.	99
2.49	Influence de la substitution d'une partie de la fraction molaire d'argent par du sodium dans un verre phosphate de zinc et gallium sur l'absorption induite par une irradiation gamma.	99

2.50	Spectres de luminescence de verres irradiés par rayonnement gamma (a et b) ou par faisceau d'électrons (c et d) en fonction du ratio $\%_{mol.}[Ag]/\%_{mol.}[Na]$	101
2.51	Spectres de luminescence de verres irradiés par rayonnement gamma puis recuits à 350°C en fonction du ratio $\%_{mol.}[Ag]/\%_{mol.}[Na]$	102
3.1	Micrographies de structures fluorescentes inscrites sur une surface totale de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ sous excitation à 362 nm en champ large.	114
3.2	Schéma expérimental du montage de structuration laser de matériaux transparents [6]. AOM est l'acronyme de « Acousto-Optical Modulator ».	116
3.3	Vue de dessus du diamètre (a) et vue latérale de la trace du paramètre confocal (d) du voxel d'interaction, et localisation de la fluorescence des agrégats d'argent moléculaires. Schéma descriptif de la superposition des zones d'inscription du voxel impulsion après impulsion lors des déplacements linéaires longitudinalement (b) et perpendiculairement (e) à l'axe de propagation laser, respectivement. Schéma du procédé de DLW pour des déplacements dans le sens (c) et perpendiculaire (f) à l'axe du faisceau laser, respectivement, et structures fluorescentes induites correspondantes ramenées en surface après polissage pour les études suivantes.	117
3.4	Image de microscopie confocale de fluorescence d'une structure cylindrique (a), de la section transverse d'une structure cylindrique (c), de la vue de dessus d'une série de structures en double plan (b), de la section transverse de deux structures en double plan (d) ; Distribution d'intensité de fluorescence des sections transverses de structures photo-induites pour un déplacement \perp (e) et $//$ (f) à l'axe de propagation du faisceau laser.	119
3.5	Distributions spectrales corrigées des structures photo-induites, caractérisées par spectroscopie confocale de fluorescence pour deux longueurs d'onde d'excitation distinctes : (a) laser He-Cd à 325 nm ; (b) diode laser à 405 nm.	122
3.6	Images obtenues par microscopie confocale de fluorescence de séries de structures \perp inscrites sous la surface du verre, pour différents décalages latéraux Δx pour les passages successifs du faisceau laser. Les figures de gauche correspondent à la vue de dessus de ces structures (excitation à 405 nm), tandis que celles du centre correspondent à leur représentation 3D de la distribution de fluorescence. Les figures de droites correspondent au profil de fluorescence dans la direction transversale aux doubles lignes.	124

3.7	Schéma de principe 1D de l'inscription de doubles plans en fonction de la distance Δx entre deux passages laser. Légende (a). Schémas représentatifs pour : - $\Delta x > 0$, typiquement $\Delta x = 2.50\mu m$ (b); - $\Delta x = 0$, typiquement $\Delta x = 1.25\mu m$ (c); - $\Delta x < 0$, typiquement $\Delta x = 0.80 - 0.60\mu m$ (d).	126
3.8	Courbes de microabsorption différentielle des structures photo-induites pour différents paramètres laser et différentes valeurs de Δx (a). Ces courbes ont ensuite été normalisées (b).	129
3.9	Evolutions de l'aire intégrée des spectres de fluorescence de la figure 3.6 (courbe noire) et de l'aire intégrée des spectres de micro-absorption de la figure 3.8b (courbe rouge) en fonction de Δx pour une vitesse de translation de l'échantillon de $50\mu m.s^{-1}$	129
3.10	Micrographie en lumière blanche du panel de sections de tube caractérisées par microsonde de Castaing après une attaque chimique douce à l'eau. Le cadre jaune correspond à la zone analysée par microsonde de Castaing (a). Cartographie de répartition de l'argent en pourcentage massique obtenue par spectroscopie par microsonde de Castaing sur la section annulaire d'une structure de type // (b).	131
3.11	Répartition de l'argent au sein d'une structure cylindrique, obtenue par mesure de microsonde en spectroscopie de dispersion de longueur d'onde : imagerie confocale optique des agrégats d'argent sous excitation à 405 nm (a); répartition normalisée à la valeur environnante du verre vierge, du taux massique d'argent le long de la section en pointillé en (b). Le profil est modélisé par la somme d'une contribution gaussienne (courbe verte) et d'une contribution lorentzienne (courbe bleue).	132
3.12	Simulation Monte Carlo (logiciel Casino) permettant de visualiser les trajectoires des électrons primaires subissant des diffusions multiples dans un verre de composition $0.4P_2O_5 - 0.55ZnO - 0.01Ga_2O_3 - 0.04Ag_2O$ et pour une tension d'accélération de 15 kV. En bleu : trajectoires des électrons qui sont absorbés après diffusions multiples, conduisant à la production d'un rayonnement X; en rouge : trajectoires des électrons qui ont subi des diffusions multiples en extrême surface du matériau, ne participant pas au signal mesuré.	133

3.13	Schéma d'absorption non-linéaire à plusieurs photons d'un verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ lors d'une interaction avec un faisceau laser femtoseconde IR gaussien ($\lambda = 1030nm$). La zone bleue représente l'enveloppe de la zone de focalisation du faisceau laser, la zone verte représente l'enveloppe de la zone d'absorption à 4 photons, la zone rouge représente l'enveloppe de la zone d'absorption à 2/3 photons. Le dégradé rouge sur la surface perpendiculaire à l'axe de propagation représente la projection de la distribution d'intensité gaussienne du faisceau laser. Le schéma de droite représente le principe d'absorption non-linéaire à 4 photons (en vert), à 3 photons (en rouge) et à 2 photons (en jaune) correspondant à des absorptions à 258 nm, 343 nm et 515 nm respectivement. Les niveaux virtuels sont représentés en pointillés.	136
3.14	Schéma des processus physiques à l'origine de la formation de nanostructures fluorescentes dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent [15].	137
3.15	Nanostructure annulaire composées d'agrégats d'argent pour une intensité laser de $12TW.cm^{-2}$. Figure de gauche : mesure de fluorescence expérimentale pour une inscription par DLW // dans un verre phosphate. Figure de droite : distribution radiale simulée numériquement de la concentration en agrégats d'argent pour 10^7 impulsions laser [15].	139
3.16	Images 3D de microscopie à force atomique de la topologie induite par la combinaison du procédé de DLW suivi d'une attaque chimique douce à l'eau déionisée de la section d'une structure en double plan (a) et de la section d'une structure cylindrique (b). . . .	141
3.17	Superposition de la distribution de fluorescence (courbe noire), de la topologie induite par attaque chimique (courbe rouge) et de la distribution de concentration en argent (courbe bleue) à travers le diamètre d'une structure cylindrique.	142
3.18	Image de microscopie à force atomique de structures induites par DLW en surface du verre combiné à une attaque chimique de 10 minutes dans l'eau déionisée sous ultrasons (a) et profil de topologie correspondant à la ligne en pointillés (b).	146
3.19	Préformes de verre phosphate avec et sans argent sous excitation UV en champ large (a) ; cône de fibrage résiduel, capillaires et fibres de verre phosphate à l'argent sous excitation UV en champ large, révélant la fluorescence intrinsèque des ions Ag^+ du verre vierge (b).	148

3.20	Spectres Raman normalisés du verre phosphate de zinc à l'argent massif, usiné en préforme et sous forme de fibre ($\lambda_{exc.} = 532\text{nm}$) (a); Spectres d'émission de fluorescence du même verre à l'argent sous forme massive et fibrée ($\lambda_{exc.} = 245\text{nm}$) (b).	149
3.21	Photographie d'une préforme plate de verre phosphate de zinc à l'argent sous lumière blanche (a); photographie de la section transversale de la préforme plate sous lumière blanche (b); préforme plate, cône de fibrage, capillaires et fibres sous excitation d'une lumière UV à 254 nm.	150
3.22	Matrice de motifs fluorescents inscrits au sein d'une fibre plate pour différents vitesses de déplacement et différentes irradiances laser ($\lambda_{exc.} = 405\text{nm}$) (a); spectre de fluorescence des agrégats photo-induits par procédé de DLW (b); inscription de réseaux au sein d'une fibre plate transversalement à l'axe de la fibre sous excitation UV (c).	151
3.23	(a) Photographie du cube de verre phosphate de zinc à l'argent sous illumination en champ large à 405nm (la flèche indique la position du guide d'onde luminescent inscrit par DLW. (b) Image de la répartition de lumière en sortie du guide d'onde sous excitation laser IR à 1030 nm à faible intensité. (c) Image de la répartition de fluorescence en sortie du guide d'onde sous excitation laser UV à 405 nm fortement focalisée en entrée.	153
3.24	Comparaison des spectres d'excitation de luminescence induite suite à une irradiation par un faisceau d'électrons (courbes noires) et par laser IR femtoseconde (courbes rouges) pour une longueur d'onde d'émission de ~ 540 nm (a) et une longueur d'onde d'émission de ~ 710 nm (b).	157
3.25	Comparaison des spectres d'émission de luminescence induite suite à une irradiation par un faisceau d'électrons (courbe noire) et par laser IR femtoseconde (courbe rouge) pour une longueur d'onde d'excitation de ~ 300 nm.	158
3.26	Spectres normalisés de fluorescence d'agrégats d'argent produits par irradiation laser femtoseconde pour des irradiances de 6.5TW.cm^{-2} (a), de 7.4TW.cm^{-2} (b) et de 8.7TW.cm^{-2} (c). Les contributions gaussiennes utilisées pour désommer les spectres sont représentées en pointillé, dont le barycentre se décale du rouge vers le bleu pour des irradiances croissantes [33].	159

3.27	Spectres différentiels d'absorption d'un échantillon $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ structuré par DLW avant traitement thermique (courbe noire) et ayant subi un recuit à 400°C pendant 2 heures (courbe rouge). Le spectre de l'échantillon vierge d'inscription a été soustrait à chaque spectre.	160
3.28	Schéma récapitulatif des positions typiques des bandes d'excitation (traits pointillés) et des bandes d'émission (traits pleins) de luminescence des espèces majoritairement créées au cours des différents types d'irradiation.	162
4.1	Photographies du verre PZn : (Ag,Eu) exposé à la lumière blanche (a), à 254 nm (b) et à 365 nm (c) en champ large.	172
4.2	Coefficient d'absorption linéaire du verre vierge PZn : (Ag,Eu) mettant en évidence le front de coupure attribué aux ions argent vers 270 nm ainsi que les raies correspondant aux transitions 4f-4f de plus faible intensité des ions Eu^{3+} (agrandissement en insert). Les positions spectrales des raies ainsi que les niveaux hauts, associés à la transition depuis le niveau fondamental 7F_0 , sont indiqués.	173
4.3	Spectroscopie d'émission de fluorescence du verre vierge PZn : (Ag,Eu) pour des longueurs d'onde d'excitation de 235 nm (courbe rouge : émission des Ag^+ en sites A et B, et des Eu^{3+}), 260 nm (courbe bleue : émission des Ag^+ en site B uniquement, et des Eu^{3+}) et 365 nm (courbe verte : émission des Eu^{3+} par excitation par transition 4f-4f pour une excitation vers le niveau 5D_4), de façon corrélative à l'imagerie présentée en figure 4.1.	174
4.4	Spectroscopie d'excitation de fluorescence du verre vierge PZn : (Ag,Eu) pour des longueurs d'onde d'émission de 290 nm (rouge : excitation des Ag^+ en site A), 340 nm (bleu : excitation des Ag^+ en site B), 612 nm (vert : excitation sélective des Eu^{3+} par transitions 4f-4f pour le spectre de raies à plus hautes longueurs d'onde et probablement des Ag^+ en site B par transferts d'énergie) et 700 nm (noir : spectre identique à la courbe verte), correspondant aux émissions des ions Ag^+ isolés (de type site A), des ions argent appariés (de type site B), et simultanément aux ions Ag^+ en site B et aux ions Eu^{3+} , respectivement.	175

4.5	Matrice d'interaction laser-matière : microscopie de fluorescence en champ large (objectif 10X) sous excitation à 365 nm (a) révélant les structures fluorescentes inscrites par DLW dans le verre PZn : (Ag,Eu) ; microscopie en champ large (objectif 10X) sous illumination par lumière blanche (b) révélant un contraste d'indice à l'endroit des structures photo-induites après développement de nanoparticules métalliques d'argent par un post-traitement thermique à 400°C ($T_g + 15^\circ\text{C}$) pendant 30 minutes.	176
4.6	Spectroscopie de microabsorption différentielle des carrés photo-induits pour des vitesses de translation de $100\mu\text{m.s}^{-1}$ (A), de $50\mu\text{m.s}^{-1}$ (B), et de $10\mu\text{m.s}^{-1}$ (C) et pour des irradiances de 5.16 TW.cm^{-2} (#4), 6.13 TW.cm^{-2} (#5) et 6.75 TW.cm^{-2} (#6).	179
4.7	Spectroscopie d'excitation de luminescence du verre $PZnGa_{1.4}Ag_{5.5}$ structuré à 160 μm sous la surface permettant la caractérisation macroscopique des agrégats d'argent photo-induits par DLW.	181
4.8	Modélisation du spectre de microabsorption des carrés photo-induits A6 (a) et C6 (b) par une somme de quatre distributions gaussiennes pour les espèces $Ag_\alpha(1)$, Ag_2^+ , $Ag_\alpha(2)$, Ag^0 (courbes vertes) et une lorentzienne pour les nanoparticules métalliques Ag_n (courbe bleue).	182
4.9	Analyse de la modélisation des spectres de microabsorption. Evolution de l'aire des cinq bandes en fonction de l'irradiance laser pour une vitesse de déplacement de $100\mu\text{m.s}^{-1}$ (a) et de $10\mu\text{m.s}^{-1}$ (b).	183
4.10	Analyse de la microabsorption. Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption $Ag_\alpha(2)$ et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_\alpha(1)$ en fonction de l'irradiance laser (a) et du nombre d'impulsions déposées (b).	184
4.11	Microspectroscopie d'émission de fluorescence de la matrice d'interaction pour quelques carrés photo-induits par DLW. Excitation à 325 nm (objectif 36X, NA 0.4) : (a) dépendance avec la vitesse de translation de l'échantillon ($irradiance = 6.75\text{ TW.cm}^{-2}$), et (b) dépendance avec l'irradiance ($vitesse = 10\mu\text{m.s}^{-1}$). Excitation à 405 nm (objectif 100X, NA 0.9) : (c) dépendance avec la vitesse de translation de l'échantillon ($irradiance = 6.75\text{ TW.cm}^{-2}$), et (d) dépendance avec l'irradiance ($vitesse = 10\mu\text{m.s}^{-1}$).	186
4.12	Evolution de l'amplitude du spectre d'émission de microfluorescence des agrégats d'argent sur l'ensemble des carrés photo-induits par DLW pour une excitation à 325 nm et une émission à 440 nm.	188

4.13	Amplitude normalisée de l'émission de microfluorescence des ions Eu^{3+} relativisée par celle du verre vierge à 612.2 nm pour une excitation à 325 nm (a) et pour une excitation à 405 nm (b).	189
4.14	Amplitude normalisée à 612 nm de l'émission de microfluorescence des ions Eu^{3+} dans le verre vierge et dans les zones structurées, pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, ne montrant aucune modification significative de la répartition spectrale due à la structuration par DLW (a).	190
4.15	Spectroscopie de microabsorption différentielle des carrés photo-induits puis traités thermiquement à 400°C pendant 2h pour des vitesses de translation de $100\mu m.s^{-1}$ (A), de $50\mu m.s^{-1}$ (B), et de $10\mu m.s^{-1}$ (C) et pour des irradiances de $5.16 TW.cm^{-2}$ (#4), $6.13 TW.cm^{-2}$ (#5) et $6.75 TW.cm^{-2}$ (#6).	193
4.16	Evolution spectrale du coefficient d'absorption linéaire différentiel sous l'effet d'un traitement thermique à 400°C pendant 2h pour des conditions de faible dose d'écriture DLW (A6 : $100\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (a) et de forte dose (C6 : $10\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (b).	194
4.17	Désommission du spectre de microabsorption des carrés photo-induits A6 ($100\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (a) et C6 ($10\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (b) après traitement thermique par une somme de quatre distributions gaussiennes (courbes vertes) et une lorentzienne (courbe bleue).	195
4.18	Analyse de la modélisation des spectres de microabsorption après traitement thermique. Evolution de l'aire des cinq bandes en fonction de l'irradiance laser pour une vitesse de déplacement de $100\mu m.s^{-1}$ (a) et de $10\mu m.s^{-1}$ (b). L'insert en (a) présente un agrandissement des évolutions pour une vitesse de déplacement de $100\mu m.s^{-1}$.	196
4.19	Analyse de la microabsorption après traitement thermique. Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(2)$ et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(1)$ en fonction de l'irradiance laser (a) et du nombre d'impulsions laser déposées (c). Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption Ag_n et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(2)$ en fonction de l'irradiance laser (b) et du nombre d'impulsions laser déposées (d).	198
4.20	Schéma de production de nanoparticules métalliques d'argent par procédé de DLW suivi d'une étape de développement par traitement thermique dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent [11].	200

4.21	Analyse de la microfluorescence avant et après traitement thermique pour une excitation à 325 nm. Effet du développement de nanoparticules d'argent après traitement thermique sur l'exaltation de la luminescence des ions Eu^{3+}	201
------	---	-----

Liste des tableaux

2.1	Nomenclature de la composition théorique en pourcentage molaire des verres de phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent. Masse molaire théorique M , nombre d'ions Ag^+ par unité de volume N_{Ag^+} , masse volumique ρ à $\pm 0.0005 g.cm^{-3}$ et température de transition vitreuse T_g des échantillons.	27
2.2	Attribution et position des contributions IR et Raman dans le domaine $900-1400 cm^{-1}$	46
2.3	Indice de réfraction des verres phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent à 480, 589 et 656 nm.	53
2.4	Récapitulatif des espèces stabilisées en fonction de la concentration molaire en ions Ag^+ des verres phosphates de zinc après irradiation.	74
4.1	Paramètres des distributions spectrales associées aux cinq contributions employées pour modéliser les spectres de microabsorption des neuf carrés photo-induits.	182
4.2	Paramètres des cinq contributions employées pour la désomation des spectres de microabsorption des neuf carrés photo-induits traités thermiquement, à mettre en comparaison avec les paramètres estimés à la table 4.1 avant le traitement thermique.	195

Introduction générale

La thèse présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité de travaux réalisés au cours d'une thèse précédente par K. Bourhis (photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et gallium, 2011) et résulte d'une collaboration étroite entre trois groupes de recherche qui recensent une expertise accrue dans divers domaines scientifiques autour du sujet de l'inscription laser infrarouge femtoseconde dans les verres de phosphates contenant de l'argent :

- le groupe *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes de Fluorure* de l'ICMCB dirigé par Thierry Cardinal s'intéresse aux matériaux photosensibles présentant des propriétés de luminescence ;
- le groupe *Spectroscopie Moléculaire* de l'ISM apporte des réponses et une expertise en termes de caractérisation de la structure vitreuse par spectroscopie vibrationnelle ;
- le groupe *Shortpulses Lasers : Applications & Materials* du CELIA développe des recherches dans les sciences des lasers impulsionnels et de l'inscription directe de structures fluorescentes au sein de verres à l'argent.

La technologie laser connaît un essor fulgurant et constitue un outil de choix pour la structuration de matériaux transparents à une échelle submicrométrique. De nouvelles techniques ont ainsi pu être mises au point afin d'atteindre des fonctions optiques originales au sein de matériaux massifs. Les lasers impulsionnels en particulier sont des outils de choix pour la fabrication de systèmes photoniques multifonctionnels pouvant déboucher dans différents domaines d'applications. L'étude présentée est plus spécifiquement centrée autour de la compréhension de l'interaction laser-matière, ce qui implique de regrouper les différentes compétences des groupes de recherche cités précédemment situées à l'interface entre physique des lasers de puissance et chimie des matériaux.

Le manuscrit se subdivise en quatre chapitres :

- Le chapitre 1 positionne le sujet de manière globale dans le monde de la microstructuration et de la fonctionnalisation des matériaux transparents, en exposant des arguments justifiant le système vitreux ainsi que la technique d'inscription qui ont été choisis.
- Le chapitre 2 se décompose en deux parties. La première est relative à des études structurale et optique du système vitreux phosphate de zinc et gallium, contenant une teneur variable en oxyde d'argent. L'enjeu est de relier les propriétés de luminescence aux considérations structurales de l'argent au sein de la matrice vitreuse. La seconde partie de ce chapitre rapporte une analyse structurale *post-mortem* des défauts structuraux et des espèces induites par irradiation par rayonnement ionisant de type gamma et par un faisceau d'électrons. Le choix de ce type d'irradiation a été faite afin de permettre une étude macroscopique du matériau par résonance paramagnétique électronique. La luminescence est également caractérisée afin de tenter de mieux identifier les espèces produites et stabilisées après irradiation.
- Le chapitre 3 porte sur l'étude de la microstructuration d'un verre phosphate d'argent par laser femtoseconde. Des phénomènes migratoires des ions argent associés ont pu être mis en évidence. Une démonstration de structuration contrôlée de topologie de surface du verre est mise en évidence. La fin du chapitre porte sur la réalisation de structures photoniques pour des applications de guide d'onde dans le matériau fibré.
- Le chapitre 4 est consacré au développement de nouvelles propriétés locales de luminescence induites par DLW via un dopage par des ions terres rares. Le système vitreux de départ a été dopé par des ions Europium Eu^{3+} possédant des distributions spectrales de luminescence très fines dues aux transitions 4f-4f caractéristiques des lanthanides. Il est montré que des transferts de type non-radiatifs existent entre les agrégats d'argent photo-induits et la terre rare. Un traitement thermique a également permis de développer des nanoparticules d'argent au niveau des zones photo-structurées. Néanmoins, les résultats de micro-luminescence ont montré un effondrement du phénomène d'exaltation de la luminescence de l'euporium. La synergie existant entre les agrégats d'argent et les ions europium présentent donc un grand intérêt tout particulier et mérite d'être étudiée.

Chapitre 1

Généralités

Les nouvelles technologies et applications relatives à la photonique tendent à proposer des systèmes tout intégrés toujours plus compacts. L'élaboration de structures à des échelles d'autant plus réduites est un des enjeux majeurs qui tracte nombre de domaines d'études depuis des décennies. Les périodes qui ont connu de grandes avancées scientifiques au regard de la micro-structuration de la matière ont souvent été associées à l'apparition d'une technologie ou un d'un processus innovant. A ce titre, l'exemple des fibres a révolutionné le monde du transport de la lumière grâce à l'étirage de matériaux transparents. La lithographie a, quant à elle, permis la fabrication de micro-structures tri-dimensionnelles par dépôt de couches successives. La technologie laser a connu un essor fulgurant au cours des dernières décennies, notamment la technologie des lasers impulsions ultra-courts. De nombreux travaux scientifiques ont mis en évidence que ces lasers offrent non-seulement une alternative de poids pour la micro- voire nano-structuration 3D de milieux transparents et pour l'inscription de guides d'onde dans les matériaux massifs mais ouvrent également la voie vers des structurations innovantes et difficilement accessibles par les procédés déjà existants [1]. Le rayonnement de cette technologie laser va même au-delà du monde de la photonique. Elle démontre des potentiels avérés pour la création de systèmes microfluidiques [2], pour la structuration de topologies de surface [3], pour la photo-polymérisation locale de matrices organiques [4], pour la cristallisation locale dans les milieux amorphes [5], etc. Un autre point crucial est qu'elle permet d'accéder à la fabrication aisée de systèmes intégrés monolithiques à bas coût contrairement aux systèmes actuels en optique libre qui restent globalement onéreux, en raison principalement des problématiques de micro-positionnement.

Le marché des composants électroniques est en constante progression et a été estimé à environ 23

milliards de dollars en 2010. Ce marché est fortement lié aux développements de techniques innovantes et à bas coût pour la fabrication de composants et systèmes. Les lasers compacts et les modulateurs électro-optiques constituent une part très importante de ce marché et sont deux sujets de recherche très étudiés par le biais de l'inscription laser femtoseconde. D'autres domaines d'avenir semblent également s'avérer porteurs tels que le stockage optique pérenne ultra-dense de données qui représente un enjeu majeur d'innovation dans nos sociétés très numérisées. Les récents développement en recherche démontrent que ce procédé est flexible, efficace et puissant pour l'inscription de structures complexes tridimensionnelles à des échelles très réduites.

1.1 Etat de l'art

1.1.1 Laser impulsionnel et inscription dans les matériaux vitreux

Le contrôle de la propagation de l'onde optique est un élément essentiel pour la fabrication de systèmes optiques intégrés, tant du point de vue de la compréhension scientifique que du développement industriel et commercial [6]. Les premiers systèmes intégrés sont recensés à partir de la fin des années 1960 au travers d'applications tournées vers le traitement du signal et de la communication.

La suite de l'histoire des systèmes optiques intégrés révèle l'apparition de nouveaux concepts tels que la génération de seconde harmonique grâce à la production de fortes susceptibilités non-linéaires, par exemple. Cependant, la tendance à l'intégration sur des dimensions très réduites s'est effectuée par le développement, en amont, de la technologie laser.

Cette technologie est en constante évolution et arrive extrêmement vite à maturité au regard de la progression exponentielle du nombre d'applications et des sujets de recherche qui lui sont associés, comparativement à l'évolution qu'a connu le domaine de la microélectronique. Il est bienvenu de citer le prix Nobel de physique 1965 à cet égard, Richard Feynman, qui affirmait que le siècle dernier était celui de l'électronique, et que celui que nous sommes en train de vivre est destiné à la photonique : « *smaller, faster, cheaper* » suggérait-il comme future domination de la photonique sur le monde technologique. Au cours des dernières décennies, nombre de systèmes optiques intégrés lui ont donné raison puisqu'ils sont parmi les domaines de recherche et les technologies innovantes les plus révolutionnaires. En effet, l'évolution des technologies laser apparues en 1960 grâce au physicien Maiman a connu une première étape par le passage d'une énergie délivrée de manière continue à une énergie délivrée de manière impulsionnelle. Ce tournant va ensuite littéralement conditionner le type d'interaction laser-matière

en fonction de la durée de chaque impulsion produite et donc le type de photo-chimie induite. Le laser est alors devenu un outil incontournable pour façonner la matière et non plus uniquement un vecteur porteur d'une information électromagnétique. Les concepts associés présentent alors des perspectives démultipliées puisque la discrétisation temporelle de la répartition d'énergie délivrée permet d'atteindre des puissances crête très élevées. Depuis les années 1990, des travaux scientifiques ont démontré que l'utilisation de lasers impulsionnels pouvait permettre de structurer les matériaux transparents en trois dimensions dans l'espace [7]. Les laboratoires de recherche se sont très vite emparés de cette technologie pour des besoins de structuration photo-chimique de la matière dans les années 1990. En 1996, Davis [8] inscrit une structure par modification locale de l'indice de réfraction au sein d'un verre massif à l'aide d'un laser femtoseconde et obtient le guidage de l'onde optique. Les propriétés induites ont donc suivi cette progression puisqu'en 1996 le laser a permis d'obtenir une variation d'indice localisée et l'inscription de guides d'onde dans les matériaux massifs. Les années 2000 sont marquées par l'inscription directe de nano-réseaux [9], démontrant la capacité d'innovation à la fois dans les propriétés accessibles mais aussi au niveau des échelles spatiales atteintes au cours de la structuration laser.

La structuration de la matière par laser permet d'atteindre des dimensions très réduites, typiquement submicrométriques. Le procédé trouve ainsi de la forte valeur ajoutée pour la fonctionnalisation de fibres optiques, et plus précisément pour permettre une multi-fonctionnalisation des fibres de manière plus directe.

1.1.2 Processus d'inscription directe par laser femtoseconde dans un matériau isotrope transparent

Tout l'intérêt de l'utilisation des lasers femtoseconde pour l'inscription de structures photoniques réside dans les phénomènes d'absorption non-linéaire. Il faut s'assurer que la longueur d'onde du laser ne corresponde pas à la position de bandes d'absorption du matériau, ce qui aurait pour conséquence d'engendrer une absorption spatialement non-sélective tout le long du faisceau. En effet, pour des densités d'énergies suffisamment élevées, les phénomènes non-linéaires peuvent être circonscrits dans le volume de focalisation laser (figures 1.1) tels que l'ionisation multiphotonique, l'ionisation tunnel ou l'ionisation en cascade des porteurs de charge (figure 1.2) [10, 11, 12, 13]. Ces trois processus majoritaires interviennent lors du dépôt d'une impulsion femtoseconde et conditionnent la synergie d'absorption et la création de porteurs de charge photo-induits typiquement sous la forme d'électrons

libres. L'ionisation multi-photons intervient principalement pour des amplitudes laser plutôt élevées et des fréquences optiques élevées. Ce processus implique que les électrons absorbent plusieurs photons de manière simultanée pour franchir la barrière de potentiel spécifique de la matrice vitreuse ou des espèces absorbantes. L'effet tunnel est relatif au cas d'une amplitude laser très élevée, ce qui permet aux électrons de passer dans la bande de conduction par déformation et atténuation transitoire de la barrière de potentiel. Enfin, l'ionisation en cascade caractérise l'ionisation d'atomes par collision avec des électrons de forte énergie cinétique, créant à leur tour de nouveaux électrons libres. Ce processus est activé lorsque la durée de l'impulsion laser est typiquement supérieure à une centaine de femtosecondes.

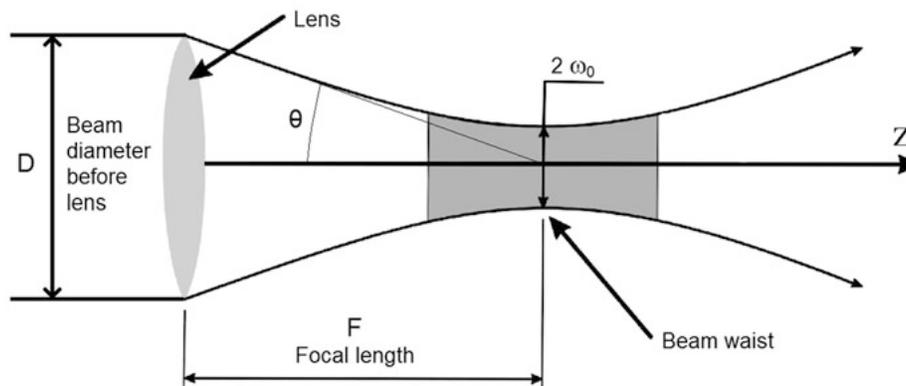


FIGURE 1.1: Paramètres de la zone de focalisation laser [14].

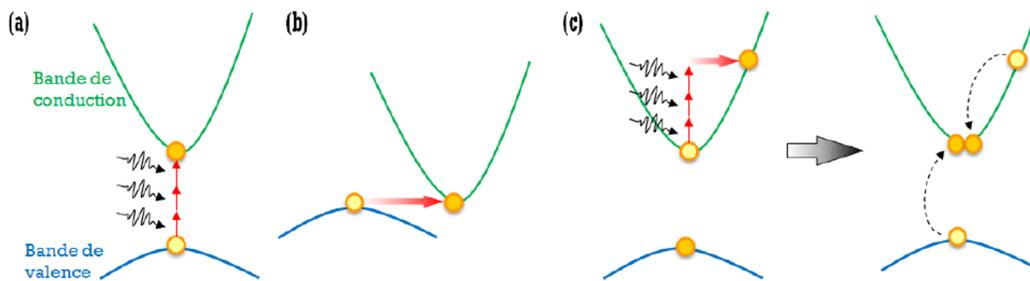


FIGURE 1.2: Schématisation simplifiée des processus non-linéaires de photo-ionisation sous-jacente à l'irradiation laser femtoseconde focalisée : (a) ionisation multiphotonique, (b) ionisation par effet tunnel et (c) ionisation en cascade : absorption et accélération des porteurs libres suivie de l'ionisation par collision électronique [15].

Le type d'interaction dépend du régime laser et donc des paramètres laser employés. Les irradiances incidentes sont de l'ordre du térawatt par centimètre carré et la durée d'impulsion peut aller de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes. La cadence de tirs laser est souvent conditionnée par le type de laser utilisé et joue un rôle majeur dans les phénomènes d'accumulation de chaleur et donc dans l'activité des phénomènes de diffusion ionique. Le contrôle du taux de répétition laser est primordial. Ce paramètre est crucial puisqu'il offre un degré de liberté supplémentaire sur le contrôle des espèces induites. En effet, l'interaction de photons avec un milieu diélectrique conduit à des processus physico-chimiques définis au travers de temps caractéristiques (figure 1.3). Ce taux de répétition, définissant le temps entre deux impulsions consécutives, va du kilohertz au mégahertz et définit ainsi le type de régime d'inscription : (i) régime d'accumulation thermique faible voire quasi-nulle pour les basses fréquences (typiquement $< 100\text{kHz}$) car la dissipation de chaleur à le temps de s'opérer entre deux impulsions ; - (ii) régime de forte accumulation thermique (typiquement $> 100\text{kHz}$) : les phénomènes d'accumulation de chaleur sont actifs et la température locale peut atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. La densité d'énergie déposée lors de l'interaction laser-matière dépend donc crucialement de l'intensité et du régime temporel de la source mais également de sa distribution spatiale qui est conditionnée par le système de focalisation du faisceau laser.

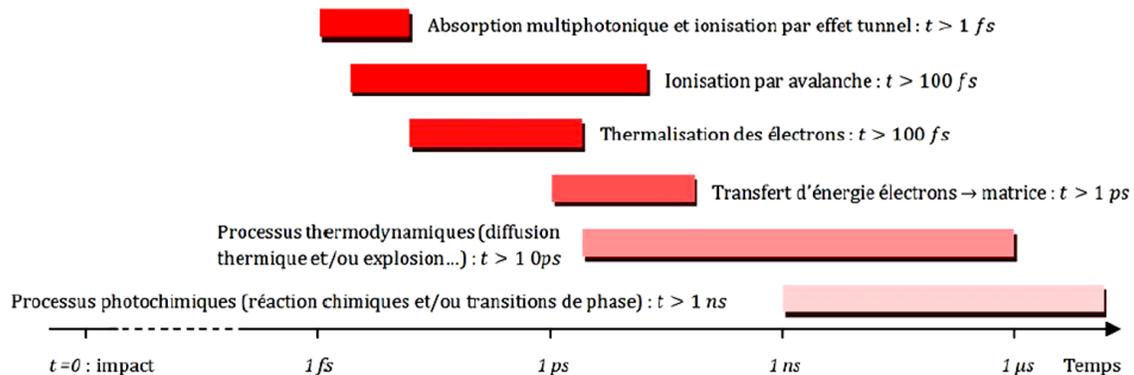


FIGURE 1.3: Echelle de temps des phénomènes physiques au cours d'une interaction d'une impulsion laser ultra-brève avec un matériau diélectrique [7, 16].

Ces processus physiques ne sont, pour l'heure, pas complètement compris mais font l'objet de beaucoup de travaux scientifiques [7, 16]. Trois catégories principales d'évènements peuvent être discriminées : l'excitation des porteurs de charges libres, leur relaxation et la production de modifications stables. Après absorption de l'onde électromagnétique, les électrons du diélectrique se thermalisent

puis se refroidissent en transférant leur énergie à la matrice vitreuse au bout d'un temps de l'ordre de la picoseconde. Pour des énergies suffisamment élevées, des plasmas peuvent être formés. Le rôle du taux de répétition laser prend tout son intérêt quant à l'activation de phénomènes diffusifs de chaleur lorsque le temps entre deux impulsions successives est inférieur au temps caractéristique de diffusion de la chaleur (typiquement inférieure à 10 microsecondes). Une accumulation de chaleur s'opère alors, se traduisant par une augmentation de température. Ce paramètre s'avère donc crucial d'un point de vue de l'activité photo-chimique en autorisant l'activation de la diffusion d'espèces mobiles et des phénomènes de relaxation. Dans certains systèmes vitreux qui font l'objet de ce travail de thèse, l'accumulation thermique locale permet également une activation locale de la réactivité chimique de certaines espèces chimiques, dont la constante de réaction se trouve localement modifiée de façon exponentielle par la distribution induite de température.

En outre, la répartition spatiale de l'énergie joue également un rôle essentiel dans le processus d'inscription laser. L'ouverture numérique de l'objectif de focalisation est un paramètre très important à prendre en compte. Il impose le volume dans lequel l'énergie photonique est déposée, soit la taille du *voxel* d'interaction. Les expressions suivantes montrent que cette ouverture numérique NA conditionne le rayon transverse ω_0 du faisceau laser gaussien ainsi que la longueur de Rayleigh Z_r :

$$\omega_0 = 0.518 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (1.1)$$

$$Z_r = \pi \times \frac{\omega_0^2}{\lambda} \quad (1.2)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau laser.

La répartition d'une énergie donnée dans un volume plus restreint conduit à des densités d'énergies locales plus élevées. L'emploi d'un objectif de focalisation avec une ouverture différente implique donc des dynamiques photo-chimiques différentes, à la fois dans leur distribution spatiale mais aussi dans les populations relatives des différentes espèces photo-chimiquement induites.

Il est à noter que l'ingénierie de la distribution spatiale d'intensités dans les profils transverse et longitudinal de faisceaux laser fait l'objet de nombreuses études via la création de « vortex » par exemple [17] ou encore via l'emploi d'une co-illumination d'un faisceau inhibiteur limitant la zone d'interaction et permettant d'envisager la production de zones structurées de dimensions inférieures à la limite de diffraction [18]. Cet aspect laisse entrevoir la création de systèmes photoniques toujours plus compacts.

L'évolution des lasers intenses au cours des dernières années a ouvert une voie d'exploration très intéressante autour de la photo-structuration extrinsèque de verres contenant de l'argent. En effet, le caractère photosensible de l'ion métallique, associé à des phénomènes d'absorption non-linéaire, permet d'induire une photo-chimie locale de l'argent dans le volume du matériau vitreux. Le procédé de *Direct Laser Writing* (DLW) autorise aujourd'hui des approches innovantes et très efficaces pour la fabrication de structures photoniques dans les milieux transparents, en particulier des matériaux vitreux non-conventionnels dits « préparés », c'est-à-dire avec l'incorporation d'éléments photosensibles relativement indépendants du réseau de la matrice vitreuse.

1.1.3 Matériaux vitreux et inscription : quelques exemples

Les lasers impulsionsnels (temps caractéristique $< 1\text{ps}$) ont ouvert la voie à la structuration tridimensionnelle de la matière, et donc à de nouvelles applications tournées vers les micro-systèmes optiques compacts inscrits directement dans le volume du matériau transparent [7, 19], qu'il soit massif ou fibré.

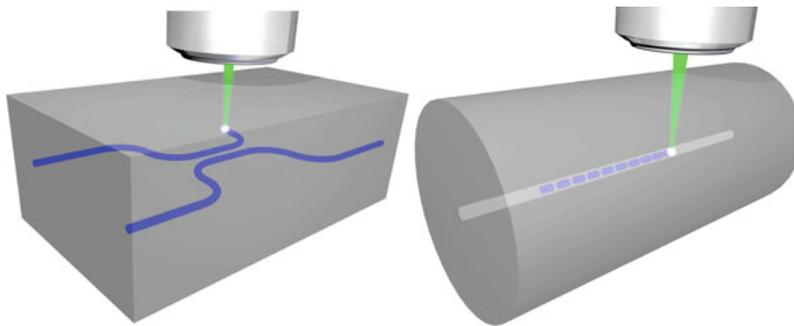


FIGURE 1.4: Ecriture par laser femtoseconde dans un milieu vitreux transparent massif (gauche) et inscription de réseaux de Bragg dans le cœur d'une fibre optique (droite) [20].

Contrairement aux procédés de micro-lithographie qui peuvent nécessiter de nombreuses étapes et présentent des limitations pour produire des structures complexes, ce procédé de *Direct Laser Writing*, qui permet d'enterrer les fonctionnalités désirées dans le cœur du matériau et au cours d'une unique étape, montre des intérêts évidents en potentialités, coût et répétabilité dans le monde de l'industrie (figure 1.5).

Par ailleurs, la technologie femtoseconde a montré toutes ses capacités à produire des systèmes intégrés en termes de guides optiques [8], de réseaux de Bragg [21], de génération de seconde harmonique [22] dans les matériaux vitreux.

La micro-fluidique, par exemple, y trouve son compte puisque des structures submicrométriques sont atteignables par irradiation laser femtoseconde suivie d'une attaque chimique sélective donnant lieu à un fort rapport d'aspect. Des compacités de microstructures toujours plus élevées peuvent également être envisagées et les états de surface induits sont en constante amélioration [23]. La combinaison du procédé de DLW suivi par une attaque chimique sélective laisse envisager des systèmes du type cathéter combinés à des propriétés de transport d'information, de capteurs, *etc.* pour des applications de diagnostic et d'intervention dans le domaine médical.

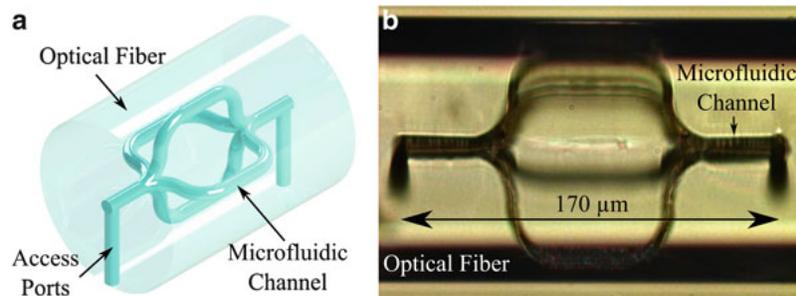


FIGURE 1.5: Schéma (a) et micrographie optique (b) d'un réseau 3D micro-fluidifique inscrit au sein d'une fibre optique de 125 μm de diamètre [20].

Enfin, ce procédé démontre toute sa puissance dans la facilité qu'il offre dans la production de *lab-on-chips* avec des qualités de surface surprenantes (rugosité de l'ordre du nanomètre) [23, 24].

Des néo-concepts de *lab-on-fiber* émergent actuellement à travers des systèmes permettant de sonder des micro- voire nano-volumes au sein des fibres optiques [25].

Les lasers impulsions femtoseconde sont de plus en plus fiables, leur coût d'achat est en baisse et présentent des puissances délivrées et des taux de répétition toujours plus importants, ce qui les rend plus viables pour l'industrialisation de produits photoniques innovants et compatibles avec la production en ligne (à condition que la cadence des lasers soit adaptée).

Le choix du matériau est crucial quant à l'optimisation et le type de structure photonique visé. Des études ont été menées sur la photo-sensibilisation de polymères amorphes [26, 27], ou dans les cristaux [28]. Les verres sont un support de choix pour la production de systèmes intégrés et sont des matériaux optiquement isotropes. Ils ont l'avantage d'être de faible coût, de présenter des propriétés optiques notamment telles qu'une grande plage spectrale de transparence, et de bonnes propriétés mécaniques permettant une mise en forme aisée. Une autre approche repose sur la photo-structuration

dite « extrinsèque » puisqu'elle concerne l'introduction d'éléments photosensibles, d'ions métalliques ou de défauts. Les premières études d'inscription par laser femtoseconde impliquaient une interaction avec la matrice vitreuse elle-même pour produire des variations d'indice et des guides d'onde. Il s'agit d'une photo-structuration dite « intrinsèque » impliquant la modification du réseau lui-même par le biais de la rupture de liaisons chimiques par exemple [9]. Or, ceci requiert de fortes densités d'énergie laser et conduit très souvent à la dégradation des propriétés optiques locales. Le concept d'introduction d'ions photosensibles apporte ainsi des solutions remarquables. En effet, certaines matrices vitreuses permettent des taux d'insertion d'ions métalliques très importants. Certains de ces ions tels que l'argent possèdent des propriétés de photosensibilité exceptionnelles et ont fait leurs preuves depuis notamment l'invention de la photographie argentique. Il devient ainsi possible de créer des architectures 3D au sein du verre par procédé DLW en jouant préférentiellement sur l'oxydo-réduction et la migration de ces ions et en limitant l'absorption du faisceau par la matrice qui conserve ainsi de bonnes propriétés de transparence [29].

Cette approche a ouvert la voie à une toute nouvelle photo-chimie des ions métalliques [30] et à l'implémentation de nouvelles propriétés qui dépassent largement la simple variation d'indice. La production locale d'espèces moléculaires a permis de générer des motifs possédant des propriétés de fluorescence originales par exemple [31, 32, 33, 34], la production de zones de charge d'espace semble prometteuse pour la fabrication de systèmes électro-optiques complexes, enfin des systèmes plasmoniques peuvent être obtenus pour des applications tournées vers la production de milieux effectifs artificiels ou de métamatériaux actuellement très étudiés notamment pour leur propriété remarquable d'indice de réfraction négatif [35, 36]. Le procédé de DLW laisse en effet entrevoir d'autres nombreuses perspectives par la production locale de particules au caractère métallique, pouvant également assister des transitions de phase notamment en servant de centre de nucléation hétérogène pour la cristallisation de phases diélectriques [37, 38, 5].

1.2 Problématiques actuelles et innovations dans la photonique

1.2.1 Système intégré et miniaturisé *low cost*

Les coûts de fabrication et de maintenance des systèmes optiques libres sont encore très élevés. Une alternative réside autour de l'intégration des systèmes optiques pour rendre les systèmes plus monolithiques permettant d'éviter une simple juxtaposition de composants dans un dispositif optique

ouvert. Certains systèmes optiques intégrés sont même déjà relativement avancés et perfectionnés mais la technologie n'est pas arrivée à maturité pour permettre sa pleine commercialisation : la plupart des composants élaborés sont toujours coûteux en termes de production de masse. En effet, la majorité de ces composants réclament des protocoles en plusieurs étapes qui nécessitent une fabrication en salle blanche qui peuvent être chronophages et fastidieuses.

La fonctionnalisation de milieux transparents et la fabrication de micro-systèmes par DLW semble offrir des solutions et des perspectives spectaculaires du point de vue de l'industrialisation de composants photoniques. Un avantage indéniable qui aura un impact direct sur le coût de production réside dans le fait que le procédé ne nécessite pas, dans la grande majorité des cas, un contrôle très strict de l'atmosphère.

Un exemple d'enjeu futur réside dans la conception de systèmes compacts tout intégrés, ce qui présuppose de mettre au point un matériau susceptible de produire une forte multifonctionnalité. Un des systèmes photoniques en pleine expansion est le laser depuis des décennies. Or, malgré les développements récents très importants, les lasers souffrent souvent de plusieurs inconvénients tels que leurs grandes dimensions rendant leur maniabilité très limitée, et le fait qu'ils soient composés de plusieurs composants qui se désalignent au fil du temps rendant ainsi leur efficacité moindre. L'intégration nécessite d'assembler les micro-composants pour apporter une vraie solution à ce problème. L'implémentation des composants directement au sein du matériau vitreux aura l'avantage de présenter une exceptionnelle longévité tant au travers de l'alignement que de la stabilité chimique. L'inscription par laser femtoseconde offre de nombreuses possibilités pour la fabrication de miroirs, réseaux et structures guidantes.

Les perspectives d'intégration de multi-fonctionnalités sont sous-jacentes à l'inscription de systèmes complets tels que des micro-spectromètres, des micro-lasers, etc. Plusieurs approches permettent de considérer concrètement la réalisation de tels systèmes dans les années à venir (figure 1.6).

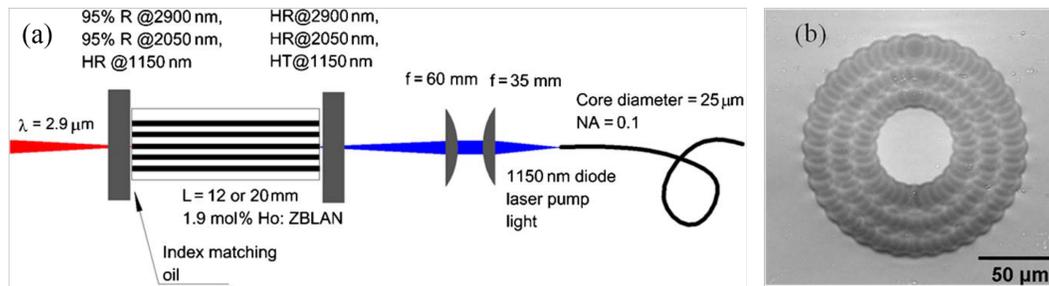


FIGURE 1.6: Schéma du laser Ho^{3+} : $ZBLAN$ pompé par une diode laser à 1150nm (a) et micrographie en sortie du guide d'onde (b) [39].

A ce titre, Lancaster *et al.* ont réussi à inscrire la structure guidante d'un laser au sein d'un verre massif fluoré dopé à l'Holmium émettant à $2.9 \mu\text{m}$ [39]. Le massif possède une dimension caractéristique de l'ordre de la dizaine de millimètres. Une première étape est donc déjà franchie en termes d'intégration de systèmes entiers par DLW. Les verres phosphates se révèlent comme étant de bons candidats par exemple puisqu'ils ont permis l'implémentation de structures guidantes [40], de nano-réseaux [41], de nano-structures métalliques [42], etc.

1.3 Approches développées et démarche expérimentale

La thèse présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité de travaux initiés depuis une dizaine d'années par le groupe de recherche *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes de Fluorure* de l'ICMCB ainsi que par le groupe SLAM (Short Lasers, Applications and Materials) du LOMA puis du CELIA au sujet des propriétés de luminescence des espèces moléculaires d'argent. Plusieurs thèses y ont été consacrées, notamment celle de K. Bourhis portant sur la structuration DLW par laser femtoseconde d'un verre phosphate de zinc et gallium contenant de l'argent.

Le cahier des charges ayant abouti au développement des verres phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent s'articule autour des points suivants :

- l'ion choisi pour ses propriétés optiques doit présenter une photosensibilité suffisamment importante pour tirer profit des effets de la photo-inscription. Il est employé en tant qu'élément d'adjonction pour permettre une photo-structuration dite « extrinsèque », c'est-à-dire que les modifications concernent en priorité l'ion photosensible et que celles du réseau-hôte sont limitées ;

- un contraste d'inscription important pré-suppose qu'une quantité importante de l'ion photosensible doit pouvoir être insérée au sein du matériau ;
- la stabilité chimique du matériau doit être assurée afin de limiter l'évolution de sa structure dans le temps et d'éviter toute dégradation due à l'environnement (stabilités chimique et thermique).

1.3.1 Le choix d'un ion photosensible : l'argent

Les nanoparticules et les nano-agrégats constitués d'atomes de métaux nobles présentent un état intermédiaire entre l'état solide et l'état moléculaire. Ils possèdent des propriétés relatives à chacun de ces états de la matière. Ils font partie des outils les plus remarquables dans le domaine scientifique des nano-matériaux. Les métaux massifs sont conducteurs électriques et fortement réflecteur de la lumière, résultant de la forte délocalisation des électrons de la bande de conduction. Les nanoparticules métalliques se caractérisent par des couleurs très intenses à cause du phénomène de résonance plasmon de surface des électrons localisés. Ce phénomène est attribué à l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction sous l'effet de l'interaction avec un flux de lumière incident. Les entités comprenant moins de quelques dizaines d'atomes sont caractérisées par une structure de bande qui devient discontinue voire par des niveaux d'énergie discrets. Cette évolution graduelle de la structure de bande associée à une diminution de la taille des particules est appelée quantification par effet de taille (figure 1.7). Cet effet a pour conséquence de conférer certains caractères moléculaires aux petits agrégats métalliques.

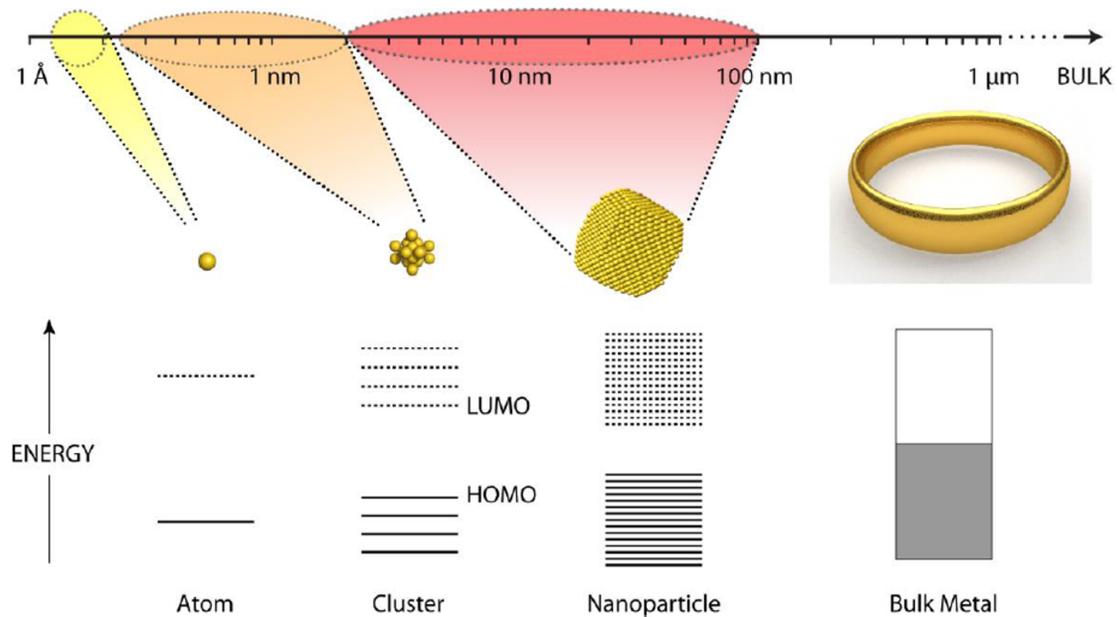


FIGURE 1.7: Effet de l'évolution de la taille des particules métalliques sur la discrétisation des états électroniques [43].

En particulier, les agrégats d'argent au sein de verres d'oxydes présentent une très bonne photostabilité et des propriétés remarquables de luminescence qui permettent d'envisager des applications pour le stockage pérenne de données [31]. Cependant, très peu d'informations relatives à leur identification et à leur taille émergent de ces études dans les verres d'oxydes. Les agrégats d'argent possèdent une signature de fluorescence, lorsque qu'ils sont soumis à une excitation lumineuse, qui se traduit par des bandes très larges. Le type d'irradiation reçue par un matériau contenant de l'argent ainsi que la durée d'exposition et l'intensité vont conditionner fortement la répartition spectrale de fluorescence induite [44] et donc les mécanismes de formation des agrégats d'argent mis en jeu.

1.3.2 Le choix d'un matériau : le verre

L'ingénierie des matériaux pour la photonique a connu de multiples domaines d'exploration au fil des décennies. Les techniques de synthèse notamment ont permis d'ouvrir la voie à l'élaboration de matériaux transparents et de très bonne qualité optique. A titre d'exemple, la technique de frittage *Spark Plasma Sintering* a permis d'ouvrir la voie à la formation de nouvelles céramiques transparentes [45]. Les monocristaux sont également connus pour leurs propriétés optiques exceptionnelles. Cepen-

dant, la mise en forme de ces matériaux reste délicate et les possibilités de transposer leur utilisation à une échelle industrielle sont souvent complexes. Par ailleurs, leur structure cristalline peut s'avérer limitante (propriétés de biréfringence) et les défauts de structures ainsi que la porosité résiduelle présente dans les céramiques transparentes ont tendance à dégrader fortement la qualité optique des matériaux.

Le candidat idéal pour la création de microstructures photoniques au sein d'un support de forme et taille contrôlées reste le verre. Il a l'avantage d'offrir une facilité de mise en forme exceptionnelle en offrant par exemple la possibilité de réaliser des fibres transparentes de très bonne qualité. Son caractère isotrope est parfaitement adapté à la réalisation de structures tridimensionnelles puisque les propriétés optiques restent inchangées dans les trois directions de l'espace. Le plus utilisé actuellement demeure le verre de silice, notamment car la matière première SiO_2 est disponible en grande quantité sur Terre et qu'il s'agit d'un matériau qui a fait l'objet de nombreuses études et dont la fabrication est aujourd'hui parfaitement contrôlée pour des applications de grande échelle.

Le groupe de recherche *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures* du laboratoire ICMCB a une expertise d'une quinzaine d'années sur les matériaux vitreux phosphates qui présentent une excellente transparence dans le domaine du visible. Cette matrice apparaît comme étant très intéressante puisqu'elle permet une insertion d'une quantité d'ions métalliques tels que l'argent très importante et permet également un dopage très aisé par des ions terres rares qui possèdent des propriétés de luminescence remarquables. Cette matrice peut être élaborée à des températures relativement faibles en comparaison avec les verres de silice. De manière générale, les verres de phosphates constituent un intérêt majeur dans les domaines d'applications très divers depuis le stockage de déchets nucléaires [46] jusqu'aux biomatériaux [47] en passant par les applications de scellement [48], les applications pour l'optique et la photonique [49]. A titre d'exemple, elle a permis de substituer la matrice silicate en 1982 pour l'application de milieux amplificateurs au sein du Laser MégaJoule. Ces verres phosphates dopés au Néodyme ont connu un développement majeur grâce à une technique de coulée continue mise au point par une collaboration entre le Commissariat à l'Energie Atomique, le Lawrence Livermore National Laboratory et les verriers SCHOTT et HOYA. Le coût de production s'est alors vu diminuer significativement. L'année 1998 marque la fabrication de ces verres avec une grande homogénéité et sans inclusions. A une tout autre échelle, la fabrication de verres photosensibles phosphates a permis à une *Start-up*, *Argolight*[®], de voir le jour pour la production de lames structurées pour la calibration de microscopes de fluorescence.

Malgré leur propension à capter l'eau et à être très instable chimiquement, les verres phosphates restent « viables » s'ils sont associés à d'autres oxydes formateurs ou intermédiaires de réseau tels que l'oxyde de zinc. Il a été démontré que cet oxyde permet de diminuer très fortement les vitesses de dissolution des verres de phosphates dans l'eau et donc de le rendre très efficacement durable chimiquement [50]. Le rapport $[P]/[Zn]$ a été optimisé, entre autre, au cours de la thèse de I. Belharouak [51] à cet égard. D'autres travaux ont été menés à ce sujet par Brow [52] et Montagne [50] notamment. L'ajout d'ions argent dans ce type de matrice est très utilisé depuis plusieurs décennies dans des applications de type dosimétrie lors d'irradiations de différentes natures (X , γ , électrons, neutrons) [53, 54]. Tout l'enjeu réside dans l'absorption du rayonnement ou du faisceau par les ions argent Ag^+ produisant une luminescence proportionnelle à l'énergie incidente. Le choix des différents oxydes entrant dans la composition finale du système vitreux est crucial du point de vue des propriétés optiques. En effet, les ions argent présentent des bandes d'absorption dans l'UV typiquement entre 200 et 300 nm. Or, la plupart des oxydes formateurs ou intermédiaires permettant d'améliorer la durabilité chimique possèdent des bandes d'absorption superposées à celle de l'argent. Par ailleurs, ils peuvent s'avérer néfastes s'ils présentent un caractère trop réducteur vis-à-vis des ions Ag^+ , conduisant ainsi à la formation de nanoparticules métalliques. L'oxyde de zinc ne présente aucune de ces deux contraintes. K. Bourhis a néanmoins mis en évidence un phénomène de cristallisation à moyen terme [55]. Afin de remédier à cet écueil, l'ajout d'alumine est largement rapporté dans la littérature et connu pour renforcer le réseau vitreux [56]. Il a néanmoins un pouvoir très réducteur sur les ions argent et diminue fortement la solubilité de l'oxyde d'argent, ce qui est un désavantage rédhibitoire. Le choix s'est porté sur un autre oxyde formateur de réseau vitreux : l'oxyde de gallium. Ce composé de configuration proche de celle de Al_2O_3 a la particularité d'engager des liaisons très covalentes et de stabiliser fortement le réseau phosphate [57], ne possède pas de bande d'absorption dans l'ultraviolet et n'a pas tendance à favoriser la réduction des ions argent. L'emploi concomitant des oxydes de zinc et gallium comme agents réticulants du réseau phosphate et de l'oxyde d'argent comme sensibilisateur optique a été exploité dans le cadre de ce travail de thèse.

1.3.3 Objectifs et problématiques de la thèse

Les travaux précédents ont montré que la focalisation de lasers impulsions ultra-courts dans les milieux vitreux est très prometteuse quant à la structuration des milieux transparents pour la réalisation de systèmes optiques tout intégrés en une seule étape. Les propriétés optiques des structures photo-

induites peuvent être contrôlées par le développement de compositions vitreuses mais aussi par le biais des paramètres laser tels que l'irradiance ou le nombre d'impulsions déposées par unité de surface.

Cependant, la taille des structures présente une limitation très importante pour leur caractérisation afin de comprendre complètement les mécanismes physico-chimiques locaux impliqués lors de l'interaction. Néanmoins, des résultats très intéressants ont pu être mis en exergue :

- les espèces photo-induites semblent présenter un gradient de concentration radial du centre vers l'extérieur de la zone focale ;
- plus particulièrement, des centres-trous Ag^{2+} ont pu être identifiés, ainsi que des pièges d'électrons Ag^0 . Ce sont ces espèces qui sont ensuite photo-dissociées, permettant la formation d'agrégats luminescents Ag_m^{x+} ;
- des propriétés de génération de second harmonique sont présentes, témoignant d'un gradient de charges électriques et suggérant la présence d'un champ électrique interne.

Des travaux conjoints ont proposé des modèles tenant compte de la sensibilisation des ions argent, de leur photo-réduction partielle, de leur diffusion et de leur agrégation pour aller vers la formation locale d'agrégats fluorescents. Cependant, nombre d'hypothèses restent en suspend, notamment concernant le type d'espèces générées, l'influence de l'irradiation sur la matrice vitreuse hôte et la répartition finale des ions argent. Des questions structurales sont également à prendre en considération, surtout celle du rôle des ions Ag^+ au sein du réseau phosphate, leur localisation et les liaisons qu'ils engagent.

D'un point de vue applicatif, l'inscription de motifs a pu être réalisée à différentes profondeurs au cours de la thèse de Bourhis. Les motifs sont en fait des images reproduites grâce à 16 niveaux d'intensité de luminescence contrôlée par les paramètres laser. Ces images ont ensuite pu être décodées aux différentes épaisseurs. Il s'agit donc d'un stockage d'information à quatre dimensions (trois dimensions spatiales et une dimension pour l'intensité de luminescence associée à chaque bit). Cette technique permet ainsi d'atteindre des densités de stockage très élevées.

De nouvelles perspectives se sont dégagées au cours des dernières années autour de la formation d'agrégats d'argent telles que la production d'espèces nanoparticulaires métalliques. Un autre aspect est également émergent : l'influence de nanoparticules ou d'agrégats sur les propriétés des atomes ou ions environnants tels que des ions terres rares. L'influence des agrégats ou de particules métalliques n'est pas parfaitement comprise. L'interaction de ces entités avec des ions luminescents permettent de modifier de manière conséquente les propriétés de luminescence et offrent donc des perspectives autour de l'exploration de propriétés innovantes de luminescence ou optiques plus généralement.

Les objectifs de la thèse rapportée dans ce manuscrit s'articulent autour des axes suivants :

- la compréhension des processus de formation de nano-agrégats et nano-particules d'argent par DLW dans les verres phosphates de zinc. Ce point est abordé autour de l'effet de la composition sur les propriétés induites. Cette stratégie permet de mieux appréhender le système initial, support pour l'inscription laser, et donc de mieux déterminer la nature de l'interaction laser-matière pour la réalisation de structures innovantes.
- une meilleure compréhension et identification des espèces produites par une irradiation ionisante et par irradiation laser femtoseconde focalisée
- une étude des évolutions de répartition spatiale des ions argent et une analyse corrélative avec d'autres propriétés telles que la fluorescence induite et la sensibilité de surface à une attaque à l'eau
- la mise en évidence de structuration de surface pour la mesure de profils ioniques et la réalisation de nano-topologies
- le développement de compositions vitreuses pour combiner agrégats métalliques et ions terres rares. Il s'agit de contrôler localement les propriétés de luminescence photo-induites via les paramètres laser mais aussi de comprendre les processus de synergie impliqués par ce dopage.

Bibliographie

- [1] K. Itoh, W. Watanabe, S. Nolte, and C. B. Schaffer. Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials. *MRS Bulletin*, 31 :620–625, 8 2006.
- [2] Y. Cheng, K. Sugioka, and K. Midorikawa. Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing. *Optics Letters*, 29(17) :2007–2009, Sep 2004.
- [3] J.C. Desmoulin, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, M. Lahaye, H. M. Gonzalez, E. Brasselet, and T. Cardinal. Femtosecond laser structuring of silver-containing glass : Silver redistribution, selective etching, and surface topology engineering. *Journal of Applied Physics*, 118(21), 2015.
- [4] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Frohlich, and M. Popall. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics. *Opt. Lett.*, 28(5) :301–303, Mar 2003.
- [5] Y. Yonesaki, K. Miura, R. Araki, K. Fujita, and K. Hirao. Space-selective precipitation of nonlinear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(10-11) :885–892, 2005.
- [6] T. Tamir. Passive components for integrated-optics signal processing. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 185 :72–73, 1979.
- [7] R.R. Gattass and E. Mazur. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, 2(4) :219–225, 2008.
- [8] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics Letters*, 21(21) :1729–1731, 1996.
- [9] Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :247405, Dec 2003.
- [10] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Applied Physics Letters*, 64(23) :3071–3073, 1994.
- [11] A.P. Joglekar, H.-H. Liu, E. Meyhofer, G. Mourou, and A.J. Hunt. Optics at critical intensity : Applications to nanomorphing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(16) :5856–5861, 2004.
- [12] A.M. Streltsov and N.F. Borrelli. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses. *Journal of the Optical Society of America B : Optical Physics*, 19(10) :2496–2504, 2002.

- [13] B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Physical Review Letters*, 74(12) :2248–2251, 1995.
- [14] J. Lapointe and R. Kashyap. *Laser Processed Photonic Devices*, pages 129–167. Springer New York, New York, NY, 2015.
- [15] M. Vangheluwe. *Etude de la structuration laser femtoseconde multi-echelle de verres d oxydes dopes a l argent*. PhD thesis, Universites de Bordeaux et Laval, 2015.
- [16] A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. Richardson, and L. Canioni. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [invited]. *Optical Materials Express*, 1(5) :866–882, 2011.
- [17] K. Mishchik, Y. Petit, E. Brasselet, A. Royon, T. Cardinal, and L. Canioni. Patterning linear and nonlinear optical properties of photosensitive glasses by femtosecond structured light. *Optics Letters*, 40(2) :201–204, 2015.
- [18] Y. Petit, K. Mishchik, N. Varkentina, N. Marquestaut, A. Royon, I. Manek-Honninger, T. Cardinal, and L. Canioni. Dual-color control and inhibition of direct laser writing in silver-containing phosphate glasses. *Optics Letters*, 40(17) :4134–4137, 2015.
- [19] R. Osellame, G. Cerullo, and R. Ramponi. Femtosecond laser micromachining : Photonic and microfluidic devices in transparent materials. *Topics in Applied Physics*, 123, 2012.
- [20] J.R. Grenier, M. Haque, L.A. Fernandes, K.K.C. Lee, and P.R. Herman. Femtosecond laser inscription of photonic and optofluidic devices in fiber cladding. *Springer Series in Optical Sciences*, 189 :67–110, 2015.
- [21] H. Zhang, S.M. Eaton, and P.R. Herman. Single-step writing of bragg grating waveguides in fused silica with an externally modulated femtosecond fiber laser. *Optics Letters*, 32(17) :2559–2561, 2007.
- [22] J. Burghoff, C. Grebing, S. Nolte, and A. Tunnermann. Efficient frequency doubling in femtosecond laser-written waveguides in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 89(8), 2006.
- [23] S. Ho, P.R. Herman, and J.S. Aitchison. Single- and multi-scan femtosecond laser writing for selective chemical etching of cross section patternable glass micro-channels. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 106(1) :5–13, 2012.

- [24] Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa, M. Masuda, K. Toyoda, M. Kawachi, and K. Shihoyama. Three-dimensional micro-optical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser. *Optics Letters*, 28(13) :1144–1146, 2003.
- [25] A. Ricciardi, M. Consales, G. Quero, A. Crescitelli, E. Esposito, and A. Cusano. Lab-on-fiber devices as an all around platform for sensing. *Optical Fiber Technology*, 19(6, Part B) :772 – 784, 2013.
- [26] D. Day, M. Gu, and A. Smallridge. Rewritable 3d bit optical data storage in a pmma-based photorefractive polymer. *Advanced Materials*, 13(12-13) :1005–1007, 2001.
- [27] M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, A. Gaidukeviciute, and R. Gadonas. Femtosecond visible light induced two-photon photopolymerization for 3d micro/nanostructuring in photoresists and photopolymers. *Lithuanian Journal of Physics*, 50(2) :201–207, 2010.
- [28] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda. Formation of nanogratings on the surface of a znse crystal irradiated by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 72 :125429, Sep 2005.
- [29] L. Canioni, M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, and T. Cardinal. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass. *Optics Letters*, 33(4) :360–362, 2008.
- [30] S. D. Stookey. Photosensitive glass. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1949.
- [31] A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 22(46) :5282–5286, 2010.
- [32] T. Gleitsmann, B. Stegemann, and T.M. Bernhardt. Femtosecond-laser-activated fluorescence from silver oxide nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 84(20) :4050–4052, 2004.
- [33] L. Polavarapu, M. Manna, and Q.-H. Xu. Biocompatible glutathione capped gold clusters as one- and two-photon excitation fluorescence contrast agents for live cells imaging. *Nanoscale*, 3(2) :429–434, 2011.
- [34] Y. Dai, X. Hu, C. Wang, D. Chen, X. Jiang, C. Zhu, B. Yu, and J. Qiu. Fluorescent ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser. *Chemical Physics Letters*, 439(1-3) :81–84, 2007.
- [35] V.M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics*, 1(1) :41–48, 2007.

- [36] C.M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Negative refractive index at optical wavelengths. *Science*, 315(5808) :47–49, 2007.
- [37] K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, and K. Hirao. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses. *Optics Letters*, 25(6) :408–410, 2000.
- [38] A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain. Directionally controlled 3d ferroelectric single crystal growth in labgeo5 glass by femtosecond laser irradiation. *Optics Express*, 17(25) :23284–23289, 2009.
- [39] D.G. Lancaster, S. Gross, H. Ebendorff-Heidepriem, M.J. Withford, T.M. Monroe, and S.D. Jackson. Efficient 2.9 micrometer fluorozirconate glass waveguide chip laser. *Optics Letters*, 38(14) :2588–2591, July 2013.
- [40] S. Danto, F. Desevedavy, Y. Petit, J.C. Desmoulin, A. Abou Khalil, C. Strutynski, M. Dussauze, F. Smektala, T. Cardinal, and L. Canioni. Photowritable silver-containing phosphate glass ribbon fibers. *Advanced Optical Materials*, 4(1) :162–168, 2015.
- [41] M. Vangheluwe, F. Liang, Y. Petit, P. Hee, Y. Ledemi, S. Thomas, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Mes-saddeq, L. Canioni, and R. Vallee. Enhancement of nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass. *Optics Letters*, 39(19) :5491–5494, Oct 2014.
- [42] N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses : Analogy with photography. *Advanced Functional Materials*, 24(37) :5824–5832, 2014.
- [43] J. Hassinen. *Neoble metal nanoparticles and clusters*. PhD thesis, School University, Aalto University, 2016.
- [44] C. Maurel, T. Cardinal, M. Bellec, L. Canioni, B. Bousquet, M. Treguer, J.J. Videau, J. Choi, and M. Richardson. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. *Journal of Luminescence*, 129(12) :1514–1518, 2009.
- [45] X. Yong, F. Ping, Z. Baohua, G. Juan, Z. Lin, and W. Xuehua. Optical properties of transparent znal₂o₄ ceramics : A new transparent material prepared by spark plasma sintering. *Materials Letters*, 123 :142–144, 2014.
- [46] B.C. Sales and L.A. Boatner. Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 79(1-2) :83–116, 1986.

- [47] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, and T. K. Greenlee. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6) :117–141, 1971.
- [48] R.K. Brow and D.R. Tallant. Structural design of sealing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222 :396–406, 1997.
- [49] H. Koelmans and A.P.M. Cox. Luminescence of modified tin-activated strontium orthophosphate. *Journal of the Electrochemical Society*, 104(7) :442–445, 1957.
- [50] L. Montagne, G. Palavit, and R. Delaval. Effect of zno on the properties of (100 - x) (napo₃)-xzno glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223(1-2) :43–47, 1998.
- [51] I. Belharouak. *Luminescence de l'argent dans les phosphates*. PhD thesis, Universite de Bordeaux, 1999.
- [52] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1) :45 – 55, 1995.
- [53] J. H. Schulman, R. J. Ginther, C. C. Klick, R. S. Alger, and R. A. Levy. Dosimetry of x rays and gamma rays by radiophotoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 22(12) :1479–1487, 1951.
- [54] R. Yokota, S. Nakajima, and E. Sakalt. High sensitivity silver activated phosphate glass for the simultaneous measurement of thermal neutrons, gamma and or beta rays. *Health Physics Pergamon Press*, 5 :219–224, 1961.
- [55] K. Bourhis. *Photostructurable infrared femtosecond laser glass photosensitive phosphate zinc, silver and gallium*. PhD thesis, Universite Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [56] R. K. Brow. Nature of alumina in phosphate glass : I, properties of sodium aluminophosphate glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(4) :913–918, 1993.
- [57] D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, C. Petkov, I. Penkov, and Y. Dimitriev. Infrared and raman spectra of ga₂o₃-p₂o₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283(1-3) :195 – 202, 2001.

Chapitre 2

Etude structurale et optique de verres phosphates de zinc et d'argent : impact de rayonnements ionisants

Introduction

Afin de mieux comprendre les relations entre structure et propriété du système phosphate de zinc, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Pour étudier le réseau phosphate, il convient d'employer des approches complémentaires qui étudient indépendamment la structure à différentes échelles. Pour cela, l'étude conjointe par spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Raman et infrarouge (IR) de la structure vitreuse ont permis de déterminer en partie l'arrangement du réseau à faible et moyenne distance. La RMN du solide du noyau de phosphore ^{31}P en rotation à l'angle magique est très efficace, notamment à deux dimensions, et permet de renseigner sur la connectivité de l'entité tétraédrique de phosphore ainsi que sur celle des premiers voisins. Quant aux spectroscopies Raman et IR, elles apportent de l'information sur les vibrations du réseau phosphate jusqu'aux moyennes et grandes distances.

Par ailleurs, les propriétés de luminescence du système découle de l'insertion d'ions argent qui absorbent dans le domaine ultraviolet et émettent dans le visible. I. Belharouak [1] a mis en avant le fait que le site occupé par ces ions et leur appariement ont une influence sur leurs propriétés de

luminescence. D'un point de vue structural, l'argent a un rôle d'ion modificateur de réseau vitreux et aura tendance à dépolymériser le réseau vitreux.

La problématique de l'insertion de l'ion luminescent est étudiée, dans la première partie de ce chapitre, en faisant varier sa concentration au sein de la matrice phosphate de zinc et gallium.

Ces verres sont un matériau de choix pour la formation locale d'agrégats d'argent fluorescents par laser infrarouge femtoseconde. Les structures résultantes sont photo-induites à une échelle micrométrique voire submicrométrique, ce qui rend extrêmement délicat l'identification des espèces produites. En effet, la plupart des techniques d'identification, telle que la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) par exemple, ne permettent pas une étude locale du matériau. Une nouvelle démarche a ainsi consisté à se diriger vers des interactions de type volumique afin de déterminer les espèces formées et de comparer les signatures optiques obtenues par irradiation ionisante d'une part, et par structuration laser d'autre part. Les verres caractérisés dans la première partie de ce chapitre ont donc ensuite été irradiés par deux sources ionisantes différentes : par un rayonnement de type gamma (γ) et par un faisceau d'électrons (e^-).

La seconde partie du chapitre est consacrée à l'identification de pièges à électron et à trou au sein des verres de phosphates à l'argent par spectroscopie RPE. L'évolution des différentes signatures détectées est corrélée aux résultats de la spectroscopie de luminescence menée sur les échantillons après irradiation. L'influence de la fraction molaire d'argent sur les espèces produites est discutée, ainsi que l'introduction d'ions sodium et de la fraction d'ions gallium dans la composition vitreuse.

2.1 Etude structurale du système vitreux $(1-x)[56PO_{5/2}-38.5ZnO]-5.5GaO_{3/2}-xAgO_{1/2}$

Le système vitreux choisi est celui d'un phosphate de zinc dont la composition initiale est bien connue au sein du groupe *Chimie et photonique des matériaux oxydes et fluorures* du laboratoire ICMCB, notamment au travers de la thèse de K. Bourhis [2]. Cette étude s'inscrit dans le prolongement des travaux antérieurs afin de comprendre davantage ce système d'un point de vue structural et d'étayer les propriétés de luminescence qui lui sont associées.

Le rapport $\%_{mol.}[P]/\%_{mol.}[Zn]$ et $\%_{mol.}[Ga]$ sont maintenus constants pour l'ensemble des échantillons de ce chapitre. L'insertion d'oxyde d'argent au sein du système vitreux s'effectue de la manière suivante : $(1-x)[56PO_{5/2}-38.5ZnO]-5.5GaO_{3/2}-xAgO_{1/2}$, avec x la fraction molaire de $AgO_{1/2}$

substituant la matrice dite « PZn » phosphate de zinc. La nomenclature des échantillons élaborés est présentée dans le tableau 2.1.

Echantillon	[P] (%mol.)	[Zn] (%mol.)	[Ga] (%mol.)	[Ag] (%mol.)	M (g.mol ⁻¹)	N_{Ag^+} (10 ²¹ cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	T_g ($\pm 5^\circ\text{C}$)
<i>PZnGa</i> _{5.5}	56	38.5	5.5	0.0	76.3	0.00	3.268	435
<i>PZnGa</i> _{5.5} : <i>Ag</i> _{1.5}	55.1	37.9	5.5	1.5	76.9	0.39	3.363	422
<i>PZnGa</i> _{5.5} : <i>Ag</i> _{3.0}	54.2	37.3	5.5	3.0	77.5	0.80	3.416	410
<i>PZnGa</i> _{5.5} : <i>Ag</i> _{5.5}	52.7	36.3	5.5	5.5	78.5	1.36	3.533	396
<i>PZnGa</i> _{5.5} : <i>Ag</i> _{8.0}	51.3	35.3	5.4	8.0	79.5	2.20	3.633	381

TABLE 2.1: Nomenclature de la composition théorique en pourcentage molaire des verres de phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent. Masse molaire théorique M, nombre d'ions Ag^+ par unité de volume N_{Ag^+} , masse volumique ρ à $\pm 0.0005 \text{g.cm}^{-3}$ et température de transition vitreuse T_g des échantillons.

Ces échantillons ont été élaborés par la méthode de fusion-trempe après mélange intime des précurseurs oxydes Ga_2O_3 , ZnO, $Zn(PO_3)_2$ et du nitrate d'argent $AgNO_3$. Le précurseur $Zn(PO_3)_2$ est synthétisé par mélange d'oxyde de zinc et d'acide phosphorique. Le produit de réaction obtenu subit ensuite un protocole de séchage et de broyage afin d'atteindre le composé souhaité vérifié systématiquement par diffraction des rayons X.

La température de fusion de ces verres phosphates de zinc est d'environ 1250°C . Un palier à cette température est maintenu pendant plusieurs heures afin de s'assurer d'une qualité optique optimale, et donc d'une homogénéité de composition et d'une homogénéité d'indice de réfraction maximales. Un autre enjeu crucial lors de cette étape est de disperser et d'oxyder parfaitement toute la quantité d'ions argent contenue dans le bain en fusion. Une teneur croissante en Ag_2O nécessite donc un temps de palier de fusion d'autant plus long. L'échantillon *PZnGa*_{5.5} a subi une fusion d'une durée de 4 heures à température maximale alors que l'échantillon *PZnGa*_{5.5} : *Ag*_{8.0} a nécessité un traitement de 15 heures. Par ailleurs, chaque mélange est trempé et broyé dans un mortier plusieurs fois au cours de l'étape de fusion afin d'atteindre la meilleure dispersion des ions argent et un verre très homogène.

Au terme de cette étape, les échantillons subissent ensuite une trempe thermique afin de figer la structure du matériau et obtenir l'état vitreux métastable. La trempe de matériaux photo-inscriptibles est cruciale puisqu'elle peut engendrer des fluctuations locales de composition chimique. L'effet de volume est ici très important puisque la diffusion de la chaleur est plus lente au coeur du verre que sur les bords. Le volume du matériau, à l'échelle de l'étude en laboratoire, doit donc être limité pour

s'affranchir de cette problématique. De plus, la technique de trempe fait l'objet d'un vrai savoir-faire au sein du groupe de recherche afin de conserver à mieux l'homogénéité initiale du bain en fusion. Cependant, cette étape induit des contraintes mécaniques internes qui interdit l'usinage du matériau vitreux dans l'état. Les verres sont donc recuits 40°C en-dessous de leur température de transition vitreuse respective pendant 12 heures et refroidis jusqu'à température ambiante en respectant une rampe de température faible de 0.5°C par minute.

Les mesures de masse volumique couplées aux masses molaires théoriques respectives permettent d'accéder à la densité d'ions Ag^+ par unité de volume N_{Ag^+} de manière théorique. La figure 2.1c montre que son évolution est linéaire avec la fraction molaire d'argent, ce qui signifie que l'interdistance théorique moyenne entre atomes d'argent diminue.

L'évolution de la température de transition vitreuse est également présentée dans la figure 2.1. Elle est déterminée par la technique de calorimétrie différentielle (DSC) sur poudre, en prenant en compte la température dite « onset » de transition vitreuse, notée T_g , correspondant au début du phénomène.

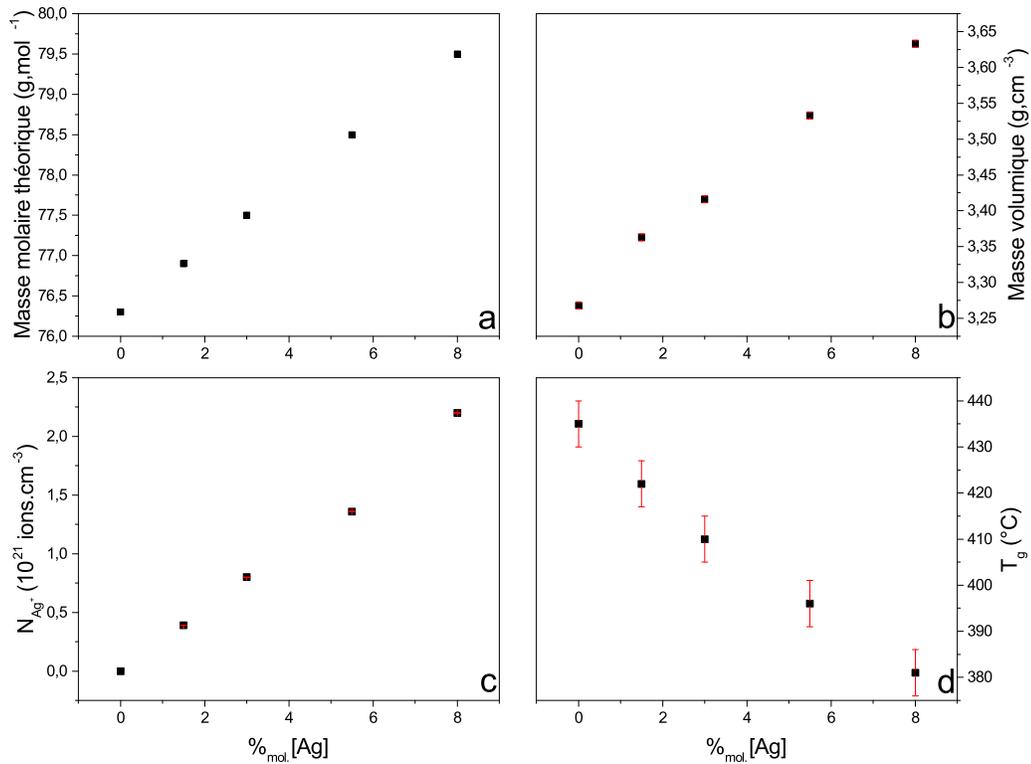


FIGURE 2.1: Evolution de la masse molaire théorique (a), de la masse volumique (b), du nombre d'ions Ag^+ par unité de volume (c) et de la température de transition vitreuse (d) en fonction de la fraction molaire en ions argent des verres phosphates de zinc et gallium à l'argent.

Les quatre grandeurs montrent une évolution linéaire avec la concentration d'argent. La température de transition vitreuse notamment chute de 55 °C entre la composition sans argent et celle en contenant 8 %. Ceci correspond à un rôle de modificateur de réseau au sein de cette matrice vitreuse. En effet, ce cation monovalent a tendance à couper les liaisons entre le phosphore et l'oxygène, rendant ainsi le réseau moins covalent, ce qui a pour conséquence directe un abaissement de la température de transition vitreuse. En effet, la charpente covalente phosphatée étant fragilisée, il faut une énergie moindre pour initier un ramollissement du verre. L'ion argent agit dans le sens d'une dépolymérisation du réseau phosphate.

Afin d'étudier plus précisément le comportement de ce système vitreux en fonction de l'ajout

d'argent, des techniques de spectroscopie sont utilisées pour déterminer la structure du matériau telles que la RMN, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. Les informations résultant de ces trois techniques sont complémentaires et permettent d'approcher l'arrangement atomique local et les types de liaisons interatomiques existantes.

L'atome de phosphore est situé au sein d'un site tétraédrique qui constitue l'unité structurale PO_4 permettant de construire le squelette du réseau vitreux (figure 2.2). En effet, il réalise une liaison simple avec trois oxygènes et une liaison double avec le quatrième.

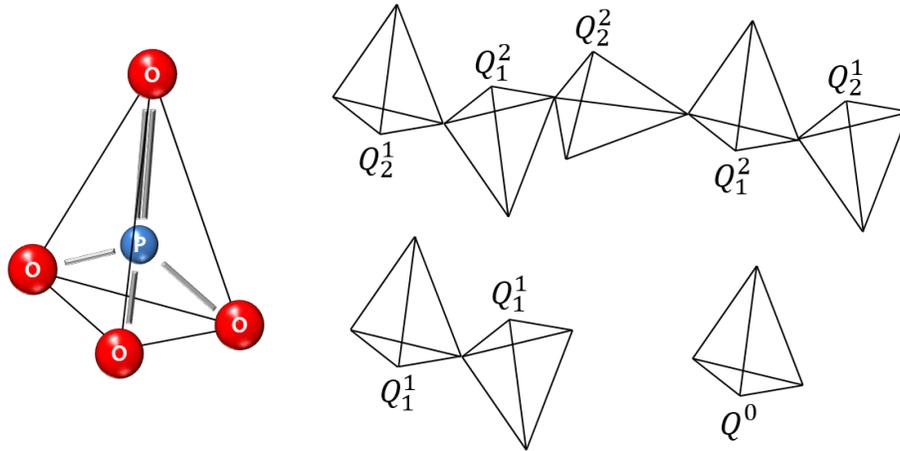


FIGURE 2.2: Représentation de l'unité tétraédrique phosphate et nomenclature des unités Q_n^m , avec m le nombre d'oxygènes pontants et n le nombre d'oxygènes pontants de l'unité adjacente.

Les réseaux phosphates sont formés à partir de l'enchaînement de ces tétraèdres par les sommets. Les interconnexions se font par le biais des oxygènes qui sont dits « pontants » (-P-O-P-) et sont potentiellement au nombre de trois par unité PO_4 . Les oxygènes ne réalisant pas de liaison avec un second atome de phosphore sont dits « non-pontants ». Ces verres possèdent une structure s'apparentant fortement à celle de polymères et sont caractérisés notamment par la longueur des chaînes phosphates qui les composent et par le nombre d'interconnexions par tétraèdre. Une nomenclature est communément adoptée pour cela : un tétraèdre Q^n possède n oxygènes pontants. Un indice supplémentaire permet d'apporter une précision sur la nature du tétraèdre adjacent possédant le moins d'oxygènes pontants parmi tous les tétraèdres auxquels il est relié. Ainsi un Q_m^n est relié à une unité structurale possédant m oxygènes pontants. Par exemple, une unité Q_1^2 réalise deux liaisons avec des tétraèdres de phosphore, dont l'un, au moins, est de nature Q^1 . Ces espèces Q_1^2 sont donc localisées aux extrémités

des chaînes phosphates. A contrario, une entité Q_2^2 réalise deux liaisons pontantes avec uniquement des Q^2 . Ces espèces sont donc situées au milieu de chaînes longues. Les Q_1^1 représentent le cas particulier des dimères.

Cette codification permet de discriminer plusieurs familles de verres phosphates en fonction du ratio $r = \%[O]/\%[P]$:

- pour $r = 4$, le taux d'oxyde P_2O_5 dans la composition vitreuse est très faible et les Q^0 sont très majoritairement présents. Il s'agit donc de tétraèdres de phosphore isolés et on parle de verre monophosphate ou orthophosphate.
- pour $r = 3.5$, les Q^1 sont majoritairement présents, ce qui signifie que le motif structural prédominant est le dimère $P_2O_7^{4-}$. On parle de verre diphosphate ou pyrophosphate.
- pour $r = 3$, les Q^2 sont majoritaires et caractérisent les métaphosphates.
- pour des concentrations encore plus élevées en phosphore, les verres entrent dans la catégorie des ultraphosphates dans lesquels des ramifications sont possibles grâce à l'existence de Q^3 .

En ce qui concerne les échantillons étudiés, le rapport est intermédiaire entre celui des pyrophosphates et des métaphosphates. Ils appartiennent à la catégorie dite des polyphosphates. Il est ainsi attendu qu'un mélange d'entités Q^1 et Q^2 soit majoritairement présent.

L'évolution de la température de transition vitreuse (figure 2.1d) chutant de 435 à 381°C témoigne de changements structuraux importants et suggère une diminution de la connectivité du réseau avec un taux croissant d'argent. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales complémentaires sont utilisées : la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN-MAS du phosphore et du gallium, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Raman.

2.1.1 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie RMN permet de rendre compte de l'environnement local de l'atome étudié. Dans le cas du ^{31}P , les différentes contributions mesurées correspondent à un nombre différent d'oxygènes pontants sur une entité tétraédrique PO_4 donnée. La RMN du ^{71}Ga permet d'accéder à la nature du site du gallium, à savoir en site tétraédrique $^{[4]}Ga$, en site octaédrique $^{[6]}Ga$ ou dans le site dit intermédiaire $^{[5]}Ga$ de coordinence 5 [3].

Les différents spectres sont simulés afin de déterminer les proportions relatives des différentes entités mesurées et d'obtenir des informations sur le déplacement chimique et la largeur de chaque contribution. Ces résultats permettent l'analyse de la longueur moyenne des chaînes et de l'environnement à courte

et moyenne distances.

RMN du ^{31}P en 1D

La figure 2.3 montre les spectres RMN du ^{31}P en 1D des compositions vitreuses à 0, 3 et 8% d'argent.

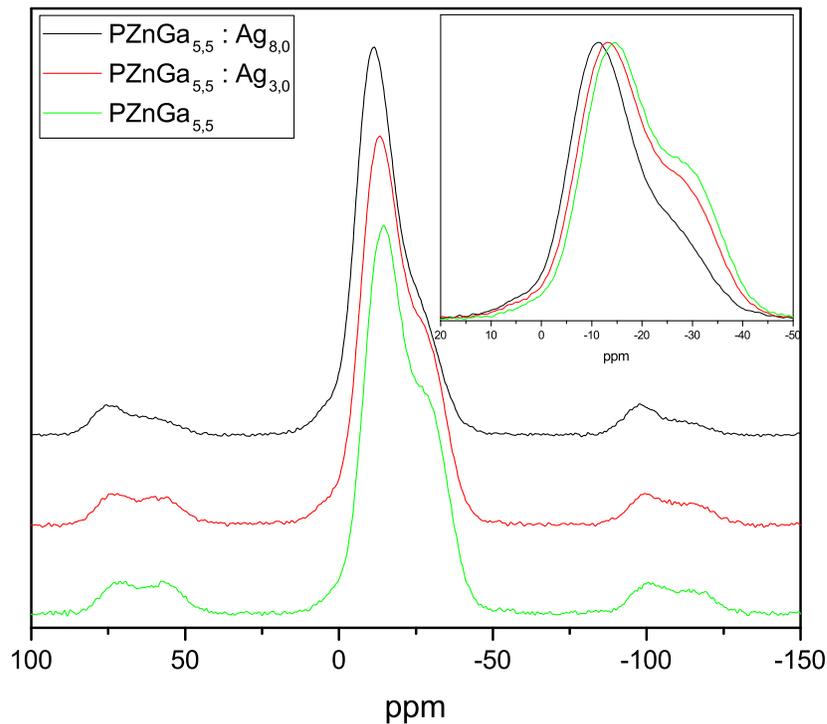


FIGURE 2.3: Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des verres à 0.3 et 8% $_{mol.}$ [Ag].

Trois contributions gaussiennes majoritaires sont présentes au sein des trois spectres :

- celle des Q^0 vers 3.5 ppm ;
- celle des Q^1 vers -14 ppm ;
- celle des Q^2 vers -29 ppm.

Des bandes de rotation beaucoup plus faibles sont également visibles pour des valeurs de déplacement chimique supérieures à 40 ppm et inférieures à -80 ppm. Celles-ci sont également prises en compte afin

de mener une simulation des différents spectres RMN-MAS (figure 2.4). Les simulations des spectres RMN (1D et 2D) ont été réalisées à l'aide du logiciel Dmfit. Les désommmations ont été effectuées simultanément sur les trois spectres et non de manière indépendante afin de contraindre le modèle au maximum.

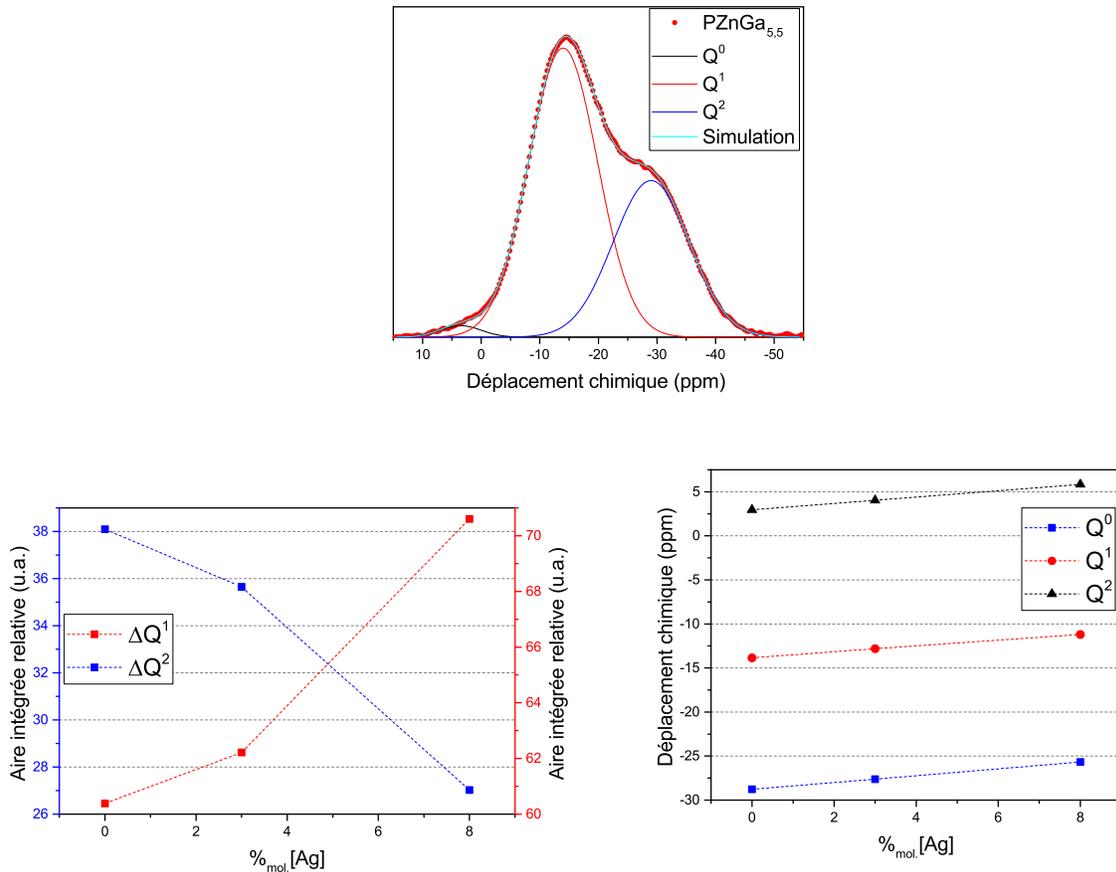


FIGURE 2.4: Modélisation du spectre RMN-MAS 1D du ^{31}P de $\text{PZnGa}_{5.5}$ et évolutions des paramètres (aire et position) des gaussiennes en fonction de la fraction molaire en argent.

Il est complexe d'ajuster les paramètres de position et de largeur de bande sans l'apport de techniques complémentaires. De plus, le rapport du signal sur le bruit attribué aux entités Q^0 est très faible. Il ne permet pas de discuter clairement les évolutions relatives à cette espèce et apparait négligeable. Afin de simplifier le modèle de départ et au vu du profil des trois spectres, les largeurs de bande ont été fixées, ce qui revient à supposer que le désordre structural est peu modifié lors de l'ajout de 8% d'argent.

Il semblerait qu'une fraction molaire croissante en argent favorise l'intensité relative de la bande des entités Q^1 au détriment des Q^2 , et que l'ensemble des signaux soient décalés vers des valeurs de déplacement chimique plus élevées. Ces résultats paraissent indiquer un effet de raccourcissement des chaînes phosphates par ajout d'ions argent ainsi qu'un effet de déblindage.

Afin de mieux déterminer l'environnement local de l'atome de phosphore et de confirmer l'évolution de la teneur des différentes entités phosphates, une technique plus fine de spectroscopie RMN à deux dimensions (ou RMN 2D) a été mise en oeuvre.

RMN du ^{31}P en 2D

Les trois échantillons ont été analysés en considérant les couplages s'effectuant via les liaisons chimiques entre les atomes de ^{31}P (couplage scalaire *through-bond* ou couplage J). Ces mesures permettent d'obtenir de l'information sur la connectivité des entités phosphore du réseau. Pour ce couplage, la représentation a été effectuée en simple quanta et en double quanta afin de mieux dissocier les différentes composantes. Ces manipulations permettent de bien dissocier les composantes relatives à chaque unité phosphate Q_m^n . Un exemple de résultat est donné en figure 2.5.

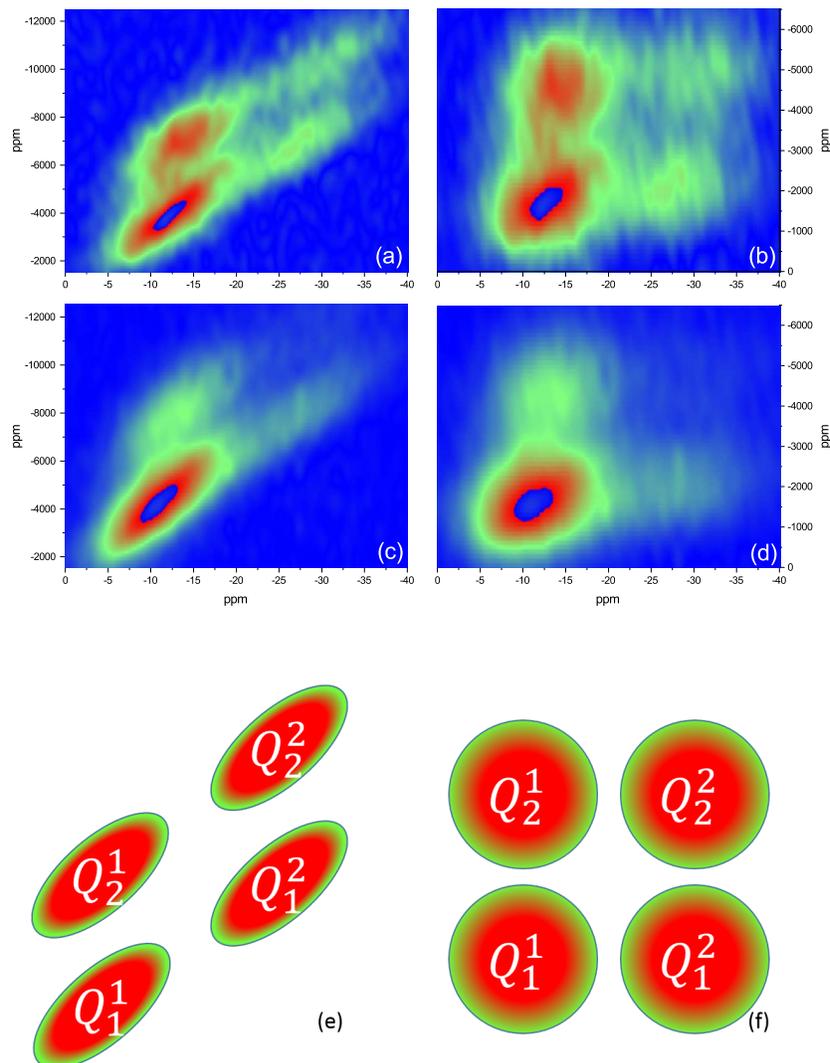


FIGURE 2.5: Représentation des mesures RMN-MAS 2D en couplage *through bond* de l'échantillon $PZnGa_{5.5}$ (a et b) et de l'échantillon $PZnGa_{5.5}:Ag_{8.0}$ (c et d) en double quanta (a et c) et en simple quanta (b et d) ; et schéma de correspondance avec les entités phosphates Q_m^n .

L'ensemble de ces résultats à deux dimensions montrent bien l'existence de quatre « sous-entités » majoritaires Q_m^n , avec $(m,n) = ([1;2], [1;2])$. Les représentations des manipulations *through bond* (figure 2.5a et 2.5b), en particulier, permettent de bien les distinguer. Une première observation de ces clichés montre que les espèces faiblement connectées Q_1^1 et Q_2^1 sont majoritaires pour les différentes compositions. L'attribution des contributions Q_m^n est représentée en figure 2.5e pour l'acquisition en double

quanta et en figure 2.5f pour l'acquisition en simple quanta.

L'enjeu suivant est de déterminer les amplitudes des signaux relatifs à chaque entité Q_m^n . La démarche consiste, pour chaque acquisition en 2D, à effectuer une projection partielle en sélectionnant une tranche qui permet d'isoler au mieux le signal d'une ou deux entités (exemple montré en figure 2.6a). Chaque aire projetée sous la forme d'un spectre à une dimension est ensuite modélisée par une somme de distributions gaussiennes (figure 2.6b) afin de mener une analyse beaucoup plus fine et quantitative de l'évolution des quatre entités phosphates en fonction de la concentration en argent.

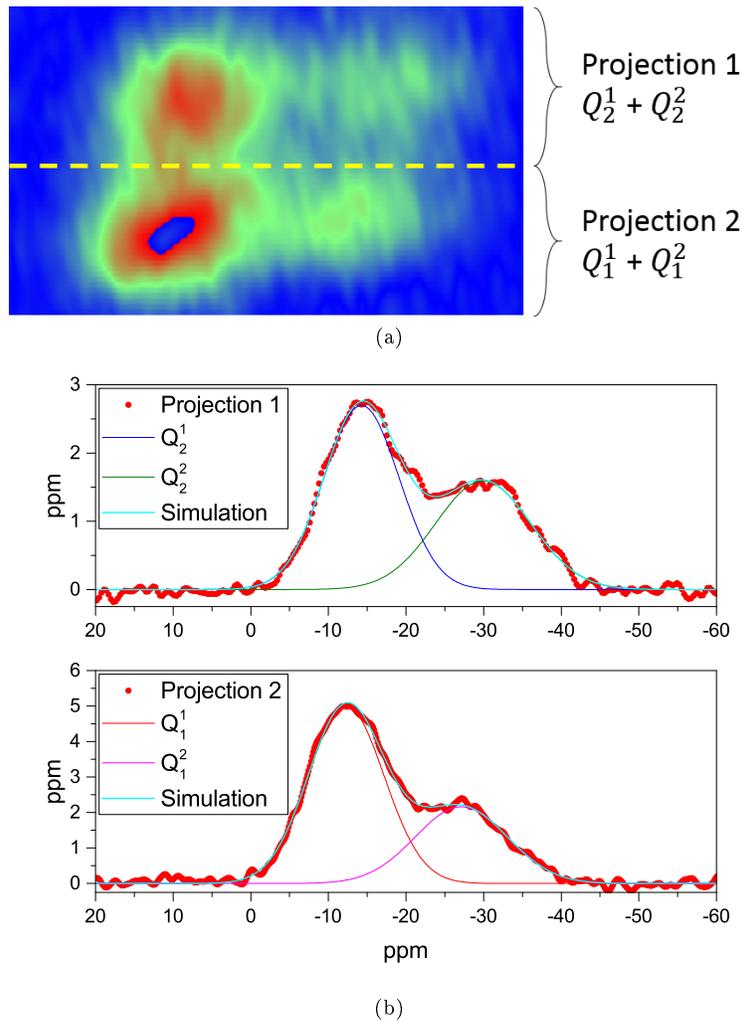


FIGURE 2.6: Schéma de la démarche employée afin de simuler les différentes contributions des entités phosphates Q_m^n à partir des mesures de RMN-MAS 2D du ^{31}P . Choix des tranches à projeter (a) et simulation des projections correspondantes par une somme de contributions gaussiennes (b).

L'ensemble des simulations permet de déterminer les paramètres des distributions gaussiennes de chaque espèce qui doivent être les mêmes en simple et double quanta. Les spectres en double quanta permettent d'isoler efficacement les spectres des entités Q_1^1 et Q_2^2 et donc de déterminer précisément les largeurs et positions des distributions gaussiennes respectives. Les bandes correspondant aux entités Q_2^1 et Q_1^2 peuvent ensuite être simulées en effectuant les projections décrites dans la figure 2.6. Les simulations des différentes projections ont été faites en conservant la même largeur de bande relative à chaque espèce.

Ces bandes sont ensuite réutilisées pour simuler le spectre 1D en conservant l'ensemble des paramètres de largeur et de position afin de valider le modèle et afin de simuler les évolutions des espèces en termes de position et d'intensité de bande (figure 2.7a). Une contrainte supplémentaire est respectée, à savoir que l'intensité simulée associée aux entités Q_2^1 est équivalente à celle des entités Q_1^2 . De plus, une contribution vers 0 ppm est ajoutée afin d'obtenir une meilleure qualité de simulation. Il pourrait s'agir d'une très faible concentration d'espèces Q^0 . Il faut tout-de-même souligner le fait que cette contribution est très minoritaire dans cette étude.

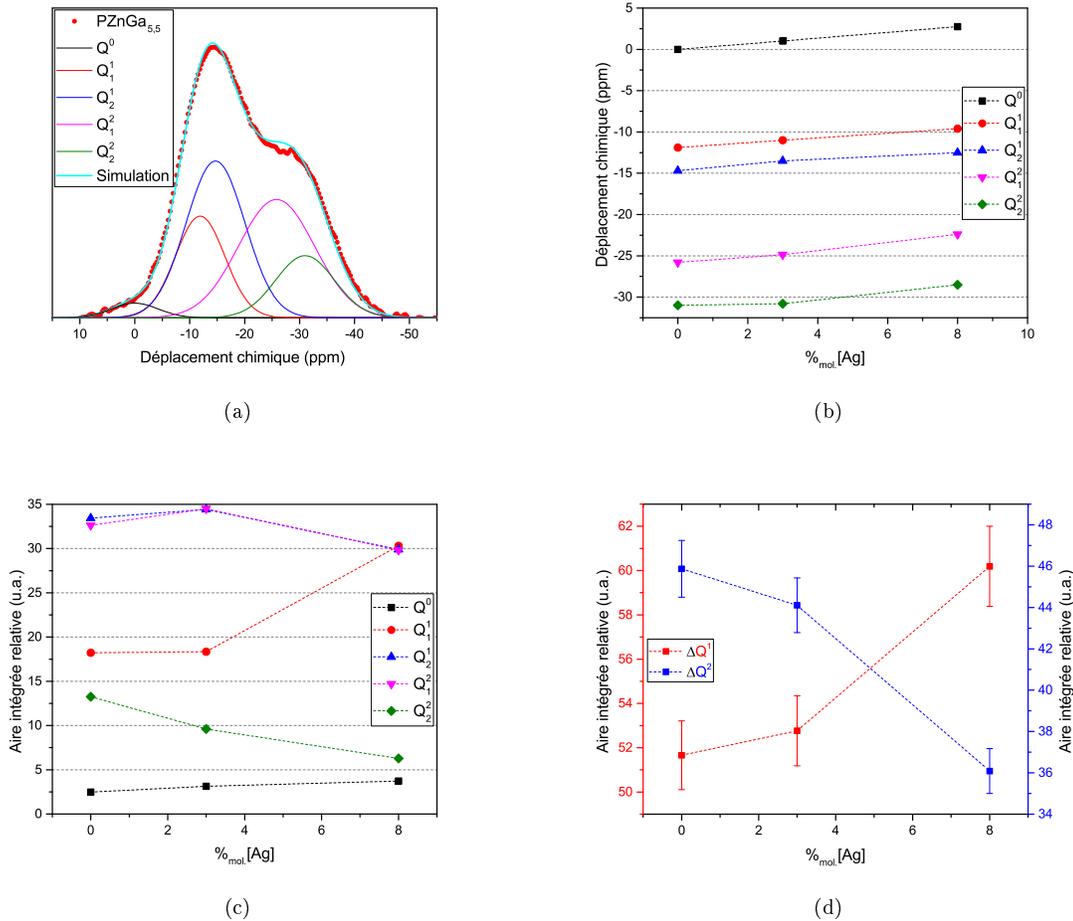


FIGURE 2.7: Simulation du spectre RMN-MAS 1D du ^{31}P de $\text{PZnGa}_{5.5}$ à partir des paramètres de position et de largeur de bande déterminés en 2D (a) et évolutions de la position (b) et de l'aire relative (c) des gaussiennes en fonction de la fraction molaire en argent. Evolution des intensités $I(Q^1)$ et $I(Q^2)$ calculées respectivement à partir des sommes $Q_1^1+Q_2^1$ et $Q_1^2+Q_2^2$ normalisées par la somme de l'ensemble des intensités (d).

La figure 2.7a montre le résultat de la simulation dans le spectre 1D et apparaît cohérent mathématiquement pour l'ensemble des compositions étudiées. Cette analyse permet de mettre en évidence que les bandes se décalent vers des valeurs de déplacement chimique plus en plus élevées pour une fraction molaire en argent croissante (figure 2.7b). L'insertion des atomes d'argent semble donc légèrement déblinder l'ensemble des unités phosphates, c'est-à-dire que l'environnement électronique du phosphore provoque moins d'écrantage du champ magnétique externe ressenti par le noyau du phosphore. Cependant, la raison de cet écrantage reste complexe et il n'est pas évident de déterminer

quels effets électroniques dominant. Une discussion sur la RMN du ^{31}P dans des composés du type $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M=Sn, Si) a été menée dans la thèse de I. Tarhouchi [4]. Le raisonnement est basé sur les effets antagonistes de la liaison O (non-pontant)- Ag^+ ionique sur les liaisons P-O. Cependant, aucune conclusion claire et définitive n'a pu être émise. Les calculs de déplacement chimique progressent fortement actuellement et pourraient représenter une solution pertinente pour répondre à cette question. Néanmoins, des limitations très importantes persistent puisque ces calculs ne sont pas adaptés au cas d'une structure vitreuse d'une part, et d'autre part ils n'expliquent pas clairement quels sont les électrons (ou les liaisons) qui engendrent un plus ou moins fort effet d'écrantage.

L'analyse de l'évolution des intensités intégrées des bandes (figure 2.7c) ne montre pas de variation significative entre 0 et 3% d'argent, mis-à-part pour l'intensité des entités Q_2^2 qui chute d'environ 30%. En revanche, entre 3 et 8% d'argent, l'intensité des deux entités Q_1^2 et Q_2^2 diminue fortement ainsi que l'intensité des Q_2^1 . Ces diminutions d'intensité sont compensées par une augmentation très accrue de celle des entités Q_1^1 qui devient prépondérante pour la composition à 8%.

L'ajout de quelques pourcents molaires (jusqu'à 3%) d'oxyde d'argent a donc pour effet de dépolymériser le réseau vitreux phosphate. Plus particulièrement, il semble que les ions argent brisent les chaînes phosphates longues pour former des chaînes plus courtes. Les quantités d'entités Q_2^1 et Q_1^2 semblent augmenter légèrement alors que les espèces Q_1^1 évoluent très peu, ce qui semble confirmer la rupture des chaînes longues mais sans pour autant favoriser la formation de dimères Q_1^1 . Les chaînes produites comportent donc toujours une proportion moyenne de tétraèdres phosphates supérieure à trois. Ces affirmations concordent parfaitement avec l'étude de Sales [5] qui démontre des conclusions similaires par chromatographie la longueur des chaînes phosphates en fonction du $\%_{mol.}[\text{ZnO}]$. Le système $\text{PZnGa}_{5.5}$ étudié ici comporterait des enchaînements de 6 tétraèdres en moyenne (en ne tenant pas compte de l'effet du gallium).

Pour des concentrations supérieures à $3\%_{mol.}[\text{Ag}]$, toutes les entités Q^2 ou reliées à des Q^2 chutent (figure 2.7d) a contrario des dimères qui augmentent fortement. Pour des concentrations s'approchant de 8%, l'argent a tendance à diminuer la taille moyenne des chaînes phosphates et conduit à un système typiquement pyrophosphate. Ce comportement est très remarquable sur la figure représentant l'évolution relative globale des entités Q^1 et Q^2 . L'évolution des deux populations se situe entre 15 et 20% (positive dans le cas des Q^1 et négative dans le cas des Q^2), ce qui est très proche de ce qui était présenté en RMN 1D et valide l'analyse.

En résumé, le schéma d'insertion des ions argent dans le réseau phosphate peut se simplifier en

deux étapes :

- pour $\%_{mol.}[Ag] < 3\%$, $Q_2^1-Q_1^2-Q_2^2-Q_1^2-Q_2^1 \rightarrow 2 Q_2^1-Q_1^2-Q_2^1$;
- pour $\%_{mol.}[Ag] > 3\%$ élevé, $2 Q_2^1-Q_1^2-Q_2^1 \rightarrow 3 Q_1^1-Q_1^1$.

Le phosphore n'est, cependant, pas le seul agent réticulant du réseau vitreux même si son taux de polymérisation permet d'expliquer en grande partie l'évolution décroissante de sa température de transition vitreuse en fonction du taux d'argent dans la composition des verres. Le gallium est un ion métallique lourd jouant le rôle d'agent intermédiaire au sein de la matrice vitreuse, et a également été caractérisé par RMN-MAS.

RMN du ^{71}Ga

La RMN du gallium a été effectuée sur les trois mêmes échantillons contenant respectivement 0.3 et 8% d'oxyde d'argent. Les spectres sont représentés en figure 2.8.

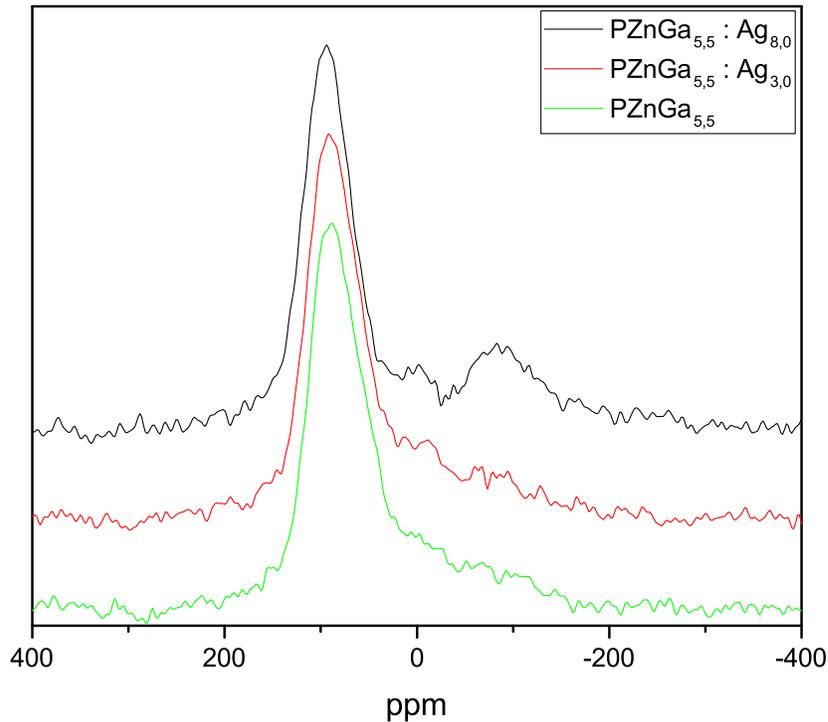


FIGURE 2.8: Spectres de RMN-MAS du ^{71}Ga des verres à 0.3 et 8% $_{mol.}[Ag]$. Un décalage constant a été introduit entre les spectres pour améliorer la lisibilité de la figure.

Des signaux relatifs aux trois sites [4], [5] et [6] qu'occupe cet atome sont mesurés respectivement à des valeurs de déplacement chimique d'environ 112, 10 et -60 ppm. L'asymétrie des bandes est due au fait que l'atome de gallium possède un moment quadropolaire du second ordre qui persiste malgré la rotation de l'échantillon à l'angle magique. Les signaux correspondant aux sites $^{[5]}Ga$ et $^{[6]}Ga$ sont très faibles et difficilement interprétables. Le gallium est donc très majoritairement stabilisé dans un site tétraédrique, quelle que soit la teneur en argent. La simulation des spectres (figure 2.9) a été effectuée par la somme de distributions de Czjzek via le logiciel Dmfit.

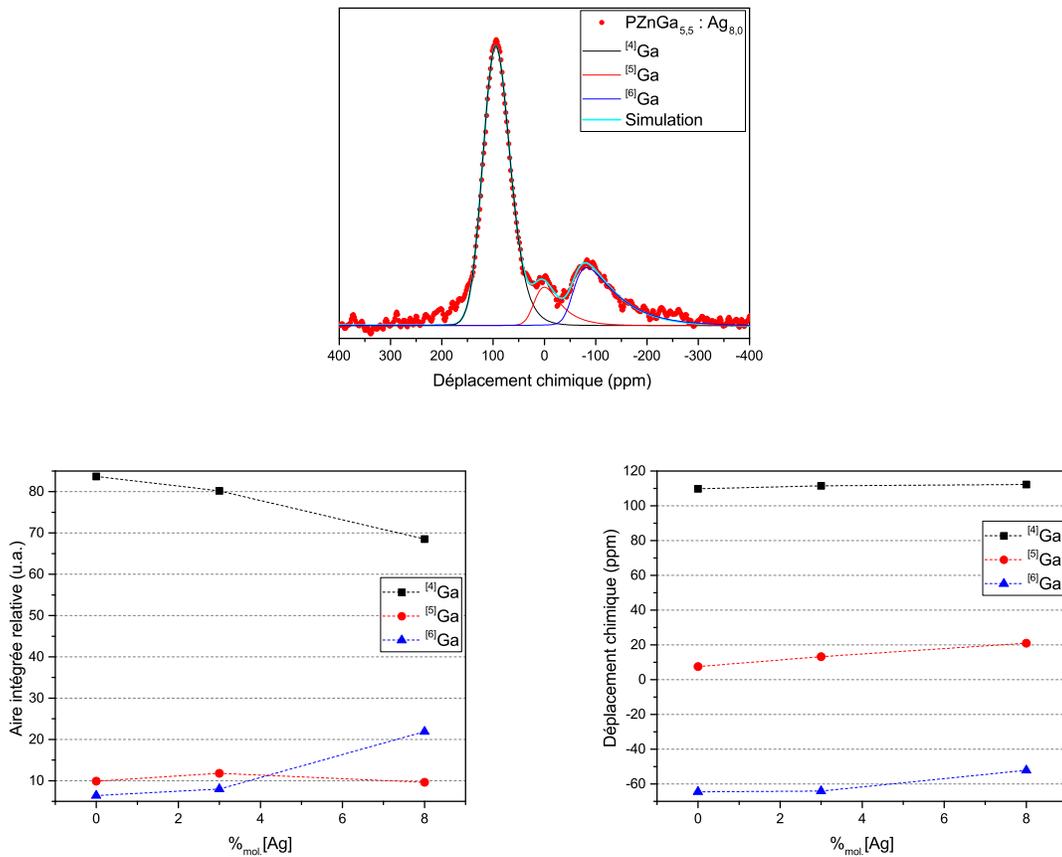


FIGURE 2.9: Simulation du spectre RMN-MAS du ^{71}Ga de $PZnGa_{5.5} : Ag_{8.0}$ et évolutions des paramètres (surface, position et largeur) des distributions de Czjzek en fonction de la fraction molaire en argent.

Les largeurs de bande de simulation ont pu être fixées pour les trois compositions caractérisées. L'introduction de 8% d'argent dans la matrice vitreuse semble avoir très peu d'influence sur l'environnement des ions gallium puisque les décalages du centre des trois bandes sont mineurs. La présence du site octaédrique $^{[6]}Ga$ peut être mise en évidence uniquement pour une concentration de 8% d'ions argent.

Un premier bilan partiel peut être dressé suite aux résultats amenés par la RMN. Deux comportements distincts semblent se dégager en fonction de la teneur en argent introduite au sein du réseau phosphate de zinc :

- L'ajout d'un faible taux molaire d'argent ($\lesssim 3\%$ typiquement) provoque une rupture des chaînes longues phosphates conduisant donc fatalement à une longueur moyenne plus faible ;
- L'ajout de plus de 3% d'argent provoque un raccourcissement encore plus accru des chaînes phosphates déplaçant le système vers celui des pyrophosphates composés essentiellement de dimères P_2O_7 . Cette addition d'ions métalliques a également l'effet conjoint d'une modification mineure du site du gallium qui passe d'une coordinence tétraédrique $^{[4]}Ga$ à une coordinence octaédrique $^{[6]}Ga$.

Cette première étude spectroscopique montre bien l'effet de dépolymérisation du réseau phosphate sous l'effet de l'insertion de l'ion modificateur ainsi que l'influence sur l'ensemble du réseau vitreux à haute concentration comme en atteste le changement partiel de site du gallium.

2.1.2 Spectroscopie vibrationnelle

Des mesures par spectroscopie vibrationnelle en infrarouge et Raman ont été effectuées en collaboration avec le groupe « Spectroscopie Moléculaire » à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux.

Les échantillons de verre ont été découpés et polis de manière à obtenir une géométrie rectangulaire et une épaisseur de l'ordre de 2 mm puis polis optiquement.

L'acquisition des spectres infrarouge (IR) a été effectuée à température ambiante en réflexion totale atténuée en mode FTIR. Les spectres de réflexion ont ensuite été analysés par transformée de Kramers-Kronig afin d'en déduire la partie imaginaire k de l'indice de réfraction complexe $n = n' + ik$. Les spectres correspondant au coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ en fonction de la fréquence infrarouge ν (cm^{-1}) ont été calculés à partir de la relation 2.1.

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu k(\nu) \quad (2.1)$$

Les spectres Raman ont été acquis en réflexion sur un spectromètre micro-Raman HR800 Horiba/Jobin Yvon. La source d'excitation est un laser continu à 532 nm. L'enregistrement des spectres est moyennée sur quatre acquisitions de 30 secondes. Le volume de la sonde (environ $1\mu m^3$) est le même pour tous les échantillons, ce qui permet de rendre la mesure quantitative. Les spectres ont été normalisés par la valeur maximale.

L'ensemble des spectres infrarouge (en haut) et Raman (en bas) sont représentés dans la figure 2.10. La technique utilisée permet de sonder un volume équivalent sur l'ensemble des échantillons sous forme massive, ce qui permet de rendre les mesures relativement quantitatives.

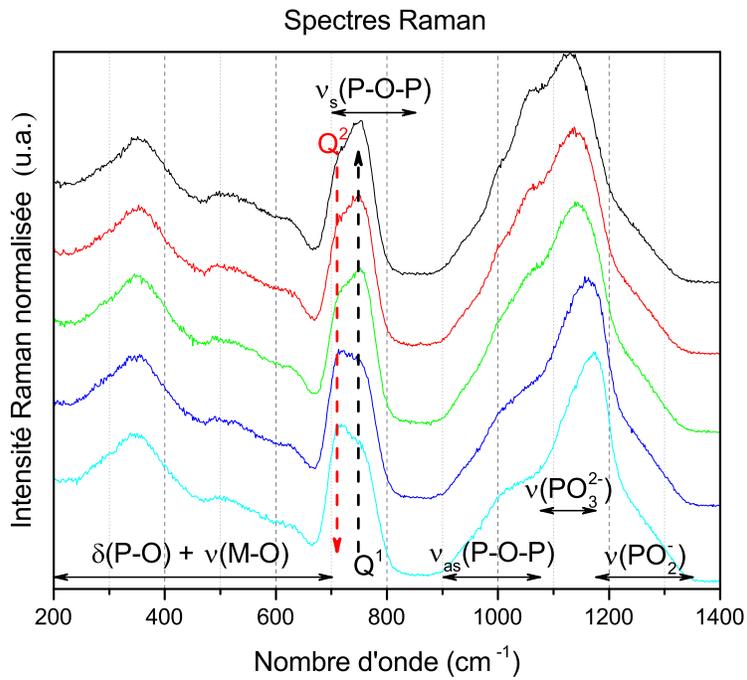
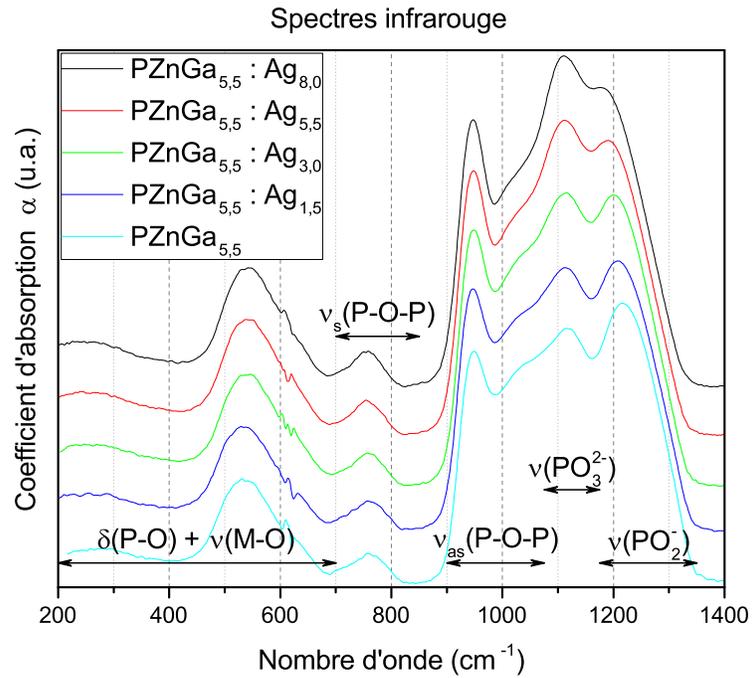


FIGURE 2.10: Spectres infrarouge (a) et Raman (b) des verres étudiés dans le système $(1-x)[56PO_{5/2} - 38.5ZnO] - 5.5GaO_{3/2} - xAgO_{1/2}$.

Plusieurs domaines spectraux peuvent être discriminés en fonction de la gamme de fréquences de vibration observée [6, 7, 8] :

- entre 200 et 450 cm^{-1} : domaine de vibration de cations dans leur site. Cette région n'est cependant pas discutée car les spectres n'ont pas été corrigés en tenant compte de la contribution de Bose-Einstein qui est, *a priori*, prépondérante dans cette région spectrale. L'attribution des bandes est également délicate dans ce domaine.
- entre 450 et 700 cm^{-1} : domaine de vibration de déformation des liaisons P-O et modes de vibration ou de déformation métal-oxygène $\nu(M-O)$.

Ces signaux sont très convolués au sein d'un massif. De plus, la forme spectrale de ce massif n'évolue pas en fonction de la teneur en argent, ce qui ne permet pas de discuter l'influence de l'insertion des ions argent dans le réseau phosphate de zinc et gallium.

- entre 700 et 800 cm^{-1} : domaine de vibration symétrique d'élongation des ponts de chaîne P-O-P.

Le caractère symétrique de ces vibrations est parfaitement caractérisé par leur signal très fort en spectroscopie Raman et très faible en IR. En effet, la vibration symétrique d'élongation des ponts de chaînes phosphates induit bien une variation importante de leur polarisabilité du fait de l'éloignement synchrone des oxygènes vis-à-vis du phosphore. On peut traduire cela par une variation du volume global du nuage électronique autour du système O-P-O. A contrario, la quasi-inactivité de la spectroscopie IR s'explique par une superposition des barycentres des charges positives (P) et des charges négatives (O) à tout moment de la vibration justement à cause de son caractère symétrique. Deux contributions sont clairement présentes sur les spectres Raman : une première à 705 cm^{-1} correspondant aux tétraèdres phosphates de type Q^2 représentatifs des chaînes dites « longues » présentes dans les métaphosphates, et une seconde contribution à 754 cm^{-1} à des vibrations P-O-P impliquant des Q^1 représentatifs de deux entités tétraédriques reliées et isolées encore appelées pyrophosphates ou diphosphates. L'évolution relative nette de ces espèces amène à une première conclusion : une augmentation de la teneur en argent augmente la quantité de pyrophosphates au détriment des entités plus liées Q^2 . Le rôle modificateur de réseau vitreux de l'argent semble donc être ici mis en exergue car il dépolymérise le réseau phosphate en cassant les liaisons P-O des chaînes longues.

- entre 900 et 1350 cm^{-1} : domaine de vibration d'élongation des entités phosphates.

Cette gamme de fréquences est très significative vis-à-vis des structures phosphates et concentre des

bandes de vibration le long des chaînes, en bout de chaîne et transverses aux chaînes. Cependant il est complexe de déterminer les évolutions puisque l'ensemble de ces fréquences sont proches et les bandes sont donc convoluées entre elles. Un exercice de désommatation est nécessaire afin de proposer un modèle structural et afin de tirer des informations pertinentes à partir des mesures spectroscopiques. La suite de l'étude porte sur le détail de cet exercice dans la gamme de fréquences concernée. Les distributions IR et Raman sont simulées grâce au logiciel Origin. L'ensemble des spectres sont simulés de manière simultanée afin d'appliquer une contrainte maximale sur le modèle et de le faire converger vers une solution pertinente malgré le grand nombre de contributions présentes. Par ailleurs, la désommatation des spectres IR est effectuée en parallèle de celle des spectres Raman puisque certaines vibrations sont actives dans les deux cas de mesure. Cette approche permet également de contraindre le modèle en terme de position des bandes notamment.

Afin de mener à bien une simulation satisfaisante pour l'ensemble des spectres IR, cinq distributions gaussiennes sont employées. L'observation de l'évolution de l'enveloppe spectrale en fonction du taux d'argent montre clairement que au moins quatre contributions apparaissent et sont centrées respectivement à 942, 1018, 1120 et 1237 cm^{-1} . Néanmoins, une cinquième est présente mais très faible vers 1197 cm^{-1} . De même, cinq contributions sont distinctes sur les spectres Raman, notamment sur le spectre de l'échantillon contenant 8% d'argent puisqu'un pic principal est visible ainsi que quatre épaulements. Ces cinq bandes sont centrées vers 925, 999, 1077, 1165 et 1270 cm^{-1} . La nomenclature de l'ensemble des spectres IR et Raman est donnée dans le tableau 2.2.

N°	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Attribution	Entité	Référence
1	942	925	$v_{as}(P-O-P)$, pyrophosphate	Q^1	[7]
2	1018	999	$v_{as}(P-O-P)$, chaîne longue	Q^2	[7]
3R	-	1061-1077	$v_s(PO_3^{2-})$, pyrophosphate	Q^1	[9, 8, 10]
3IR	1116-1120	-	$v_{as}(PO_3^{2-})$, pyrophosphate	Q^1	[8, 10]
4	1182-1197	1140-1165	$v_s(PO_2^-)$	Q^2	[9, 10]
5	1216-1237	1250-1270	$v_{as}(PO_2^-)$	Q^2	[9, 10]

TABLE 2.2: Attribution et position des contributions IR et Raman dans le domaine 900-1400 cm^{-1} .

Une première hypothèse est d'associer les vibrations des bandes 1 et 3 à des entités Q^1 et les bandes 2, 4 et 5 plutôt à des entités de type Q^2 , conformément à ce qui a pu être observé très nettement sur les spectres Raman à plus basse fréquence. De plus, les bandes 1, 2, 4, 5 proposées respectivement en Raman et en IR sont très proches en fréquence, et il est ici proposé qu'il s'agisse d'une même

vibration de liaison qui apparaît dans les deux types de mesure. Comme explicité précédemment, les modes symétriques apparaissent préférentiellement dans les spectres Raman alors que les modes antisymétriques sont beaucoup plus visibles en IR. Enfin, la bande 3 en IR (3IR) montre un décalage vers les basses fréquences tout comme la bande 3 mesurée en Raman (3R). Il peut donc s'agir de la vibration d'un seul et même type de liaison mais dont le mode asymétrique apparaît en spectroscopie IR et dont le mode symétrique apparaît en spectroscopie Raman.

Afin d'identifier clairement quelles sont les liaisons mises en jeu, les modèles proposés par les travaux de Velli [7] et de Bruni [8] sont confrontés et semblent pertinents puisqu'ils sont issus du concours de beaucoup de littérature. Ils présentent respectivement des systèmes métaphosphates et pyrophosphates. En effet, le système phosphate de zinc étudié dans ce chapitre est intermédiaire à ces deux familles de verres phosphates. Il en ressort substantivement que les bandes 1 et 2 sont dues aux élongations P-O-P, c'est-à-dire aux vibrations des ponts au sein des chaînes phosphates, respectivement dans les dimères (Q^1) et dans les chaînes longues (Q^2). Les bandes 3R et 3IR sont reliées aux modes symétriques et antisymétriques des bouts de chaîne pyrophosphate PO_3^{2-} . Les bandes 4 et 5 correspondent à des modes symétrique et antisymétrique de vibrations PO_2^- transverses aux chaînes longues. Cette vibration représente la liaison conjuguée $O = P - O^-$ entre la double liaison et la liaison non-pontante dans l'entité tétraédrique Q^2 [9].

Le positionnement en fréquence de l'ensemble de ces modes de vibration est justifié par l'approche de la liaison (P-O) comme oscillateur de constante de raideur k' et de masse réduite μ qui interagit avec le rayonnement incident. En effet, la fréquence d'oscillation est proportionnelle à la valeur $\sqrt{\frac{k'}{\mu}}$. L'environnement à cette liaison et la iono-covalence des liaisons adjacentes vont moduler la constante de raideur k' et donc modifier les fréquences de résonance de la liaison (P-O). On peut faire l'approximation que la masse réduite de ce système est constante puisqu'elle est déterminée essentiellement par la somme des masses atomiques du phosphore et de l'oxygène. Afin de comparer les différentes liaisons, il faut rappeler que l'unité phosphate comporte un phosphore engageant une liaison double avec un oxygène et trois liaisons simples (pontantes ou non-pontantes) avec des oxygènes (figure 2.2).

Les modes d'élongation des (P-O)-P se font longitudinalement par rapport à la chaîne phosphate et n'engagent que des liaisons simples. De plus, le phosphore lié au système (P-O) engage une liaison à caractère plutôt covalent. En revanche, les modes de vibration transversaux (PO_3^{2-} et PO_2^-) mettent en jeu une double liaison (P=O) qui tend à faire croître la valeur de la constante de raideur du système. Ceci explique la raison de la vibration des P-O-P à plus basses fréquences.

Ensuite, il faut considérer la conjugaison de cette double liaison dans le cas des modes transversaux. Le système considéré peut alors être représenté par une mésomérie entre la double liaison ($P=O$) et la liaison non-pontante ($P-O^-$) pour le système PO_2^- relatif aux entités Q^2 , alors que la conjugaison est partagée avec deux liaisons ($P-O^-$) dans le cas de PO_3^{2-} relatif aux entités Q^1 (figure 2.11). De fait, la densité électronique entre le phosphore et l'oxygène du système est plus importante dans le cas des bouts de chaîne, ce qui se traduit par une charge partielle de l'oxygène plus importante, et ceci rend le système plus covalent et décale sa résonance vers les hautes énergies.

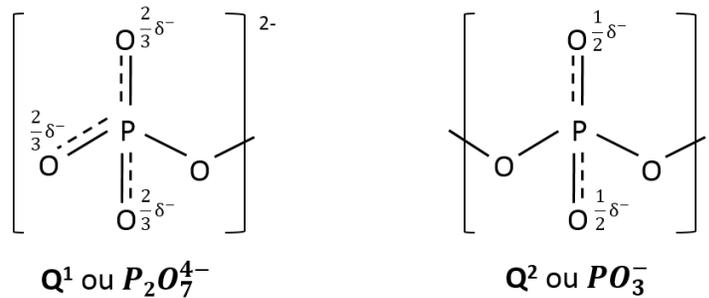


FIGURE 2.11: Représentation de Lewis de la conjugaison de la liaison π transversale à la chaîne phosphate dans les unités tétraédriques Q^1 et Q^2 .

En résumé, il faut tenir compte du fait que $v(P-O-P) < v(PO_3^{2-}) < v(PO_2^-)$ afin d'élaborer le modèle pour mener à bien la simulation.

Dans un premier temps, un modèle très rigide est appliqué en fixant les largeurs à mi-hauteur ainsi que les fréquences des bandes. Par ailleurs, afin de vérifier la proposition d'attribution des vibrations, le rapport entre les amplitudes de la bande 1 et de la bande 3 est fixée (dans le cadre des spectres Raman et IR respectivement) pour l'ensemble des concentrations en argent puisqu'il s'agit de l'évolution caractérisée des Q^1 . La même contrainte est appliquée pour les amplitudes des bandes 2, 4 et 5 relatives aux entités Q^2 .

Cependant, une seconde étape est nécessaire pour converger vers une solution adaptée à l'ensemble des spectres IR et Raman en fonction du taux d'argent. Il s'agit de libérer la contrainte sur la position des bandes 3, 4 et 5 qui ont tendance à se décaler en fréquence. Des exemples de désommatation sont représentés en figure 2.12.

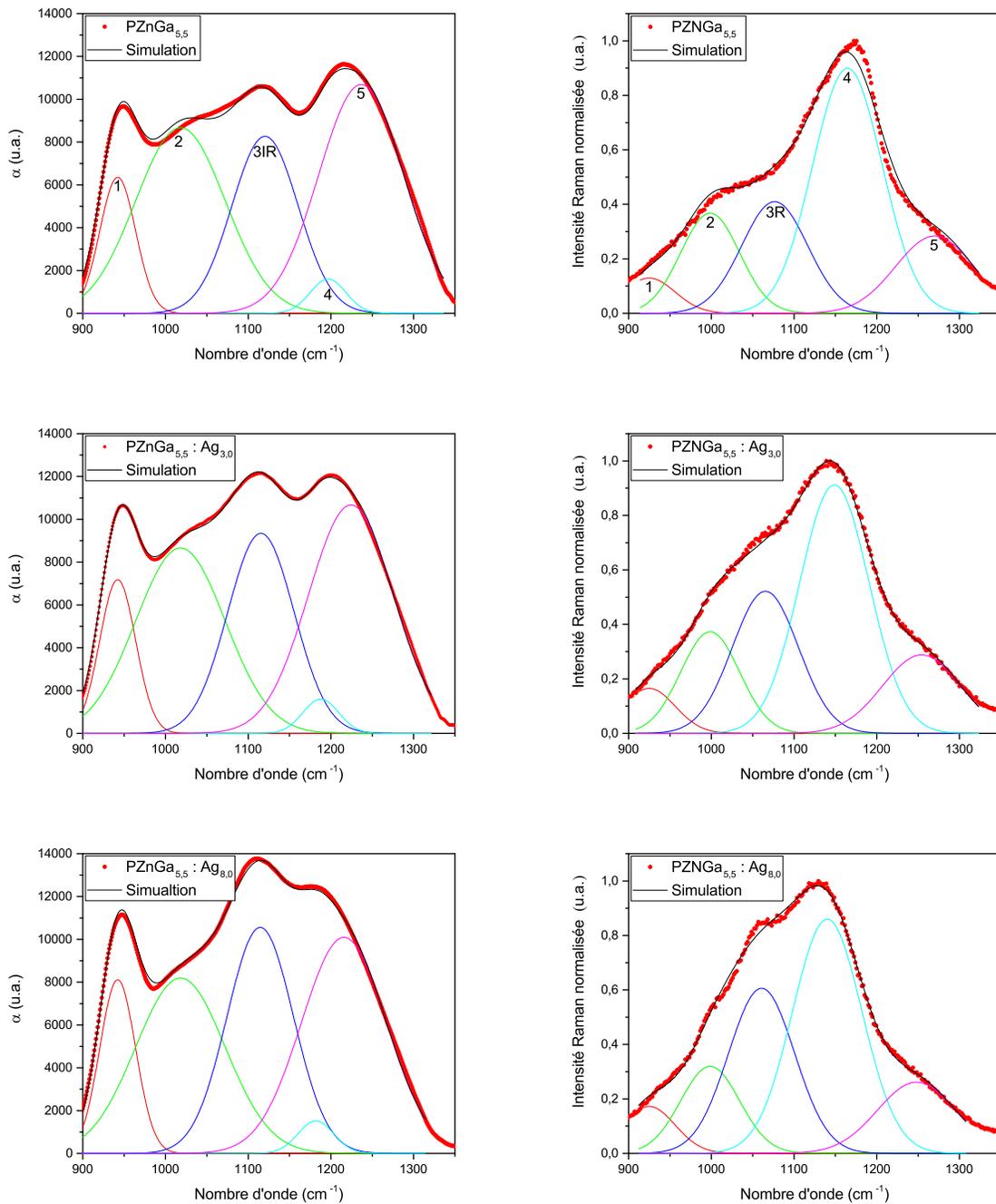
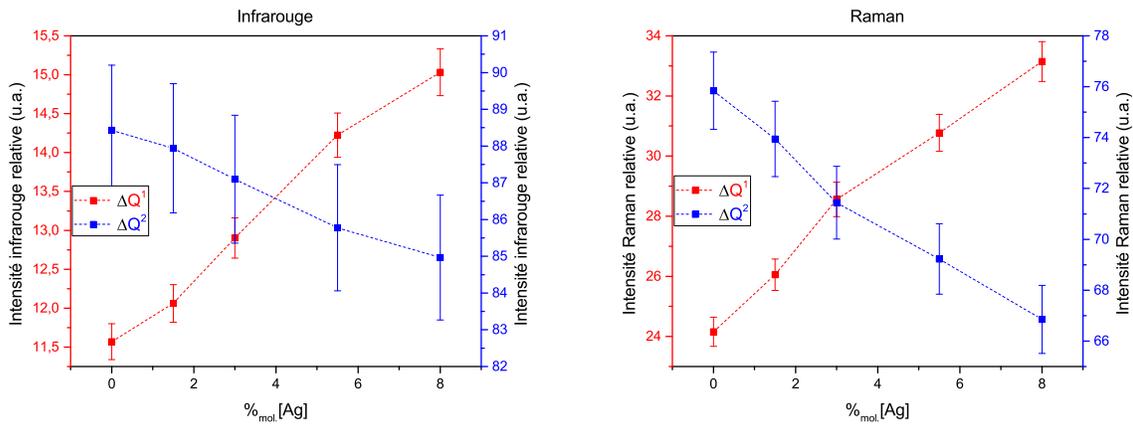
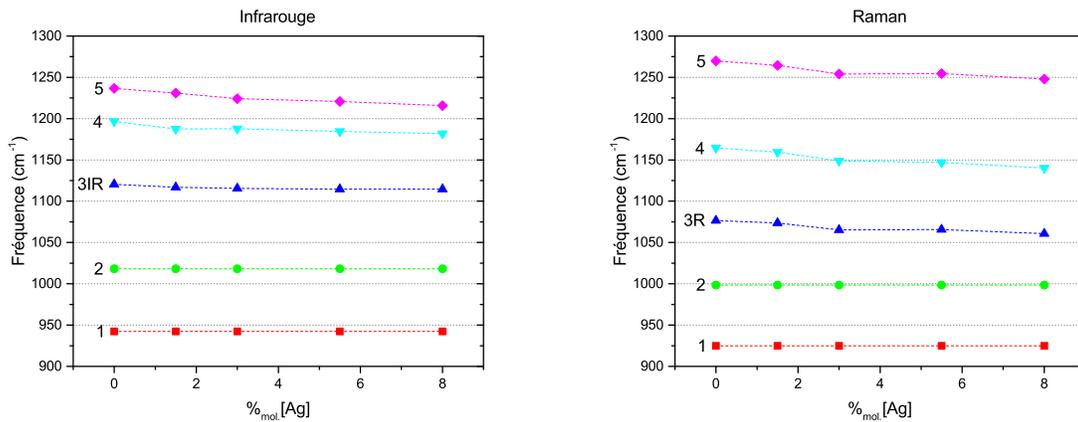


FIGURE 2.12: Exemples de désomation de spectres IR (à gauche) et Raman (à droite) pour des fractions molaires en ions argent de 0% (haut), 3.0% (milieu) et 8.0% (bas).

L'analyse de la simulation en fonction de la teneur en argent est présentée en figure 2.13.



(a)



(b)

FIGURE 2.13: Analyse de l'évolution relative des unités phosphates Q^i ($i=[1;2]$) (a) et de la position en fréquence des bandes (b) en fonction de la fraction molaire en ions argent après désommission des spectres IR (gauche) et Raman (droite).

Les deux graphes du haut (figure 2.13a) montrent l'évolution relative des entités Q^1 et Q^2 en fonction de la teneur en argent. ΔQ^1 est la somme des aires intégrées des bandes 1 et 3 (respectivement en IR et en Raman) normalisée par la somme des aires intégrées de toutes les bandes. De même, ΔQ^2 est la somme des aires intégrées des bandes 2, 4 et 5 normalisée par la somme des aires intégrées de toutes les bandes. Cette analyse confirme bien la dépolymérisation du réseau phosphate due à l'ajout d'ions argent. En effet, entre 0 et 8% d'argent, la croissance relative de 30 à 35% des Q^1 et la diminution relative de 5 à 10% de la quantité d'entités Q^2 sont parfaitement en accord avec l'analyse effectuée par

spectroscopie RMN (figure 2.7d) . Il faut noter également qu'une pente maximale apparait nettement à 3%[Ag] dans le cas de l'analyse de la spectroscopie IR, ce qui est en accord avec les observations faites en RMN sur un régime de dépolymérisation du réseau phosphate accru aux hautes valeurs de teneur en ions argent.

Les deux graphes de la figure 2.13b représentent le décalage en fréquence de la position centrale des bandes en fonction de la concentration en argent. Les bandes 1 et 2 sont clairement fixes tandis que les bandes 4 et 5 ont tendance à se déplacer vers les basses fréquences pour un pourcentage croissant en ions argent (décalages de 15 et 20 cm^{-1} , respectivement). Ces évolutions de position de bande sont surtout remarquables entre 0 et 3%. En ce qui concerne les bandes relatives aux PO_3^{2-} , aucune évolution n'est significative. L'atome d'argent est relativement lourd comparé au système dans lequel il est inséré, ce qui semble expliquer en grande partie ce décalage vers les basses fréquences. En effet, Velli *et al.* ont montré cet effet en ajoutant des atomes de masse croissante dans un réseau phosphate [7].

Bilan partiel

les différentes spectroscopies ont permis de mettre en évidence très clairement l'effet modificateur de réseau des ions argent au travers d'une dépolymérisation d'autant plus importante que la concentration en oxyde d'argent est élevée. En effet, un raccourcissement des chaînes phosphates est observé. Il a aussi été mis en exergue que deux évènements structuraux surviennent en fonction de la concentration en argent :

- à $[Ag] < 3\%$, l'ion modificateur s'insère entre les chaînes phosphates et réduit leur taille moyenne;
- à $[Ag] > 3\%$, l'argent continue de couper les chaînes phosphates en produisant beaucoup de dimères et conduisant vers un système typiquement pyrophosphate. Ce régime semble modifier les conditions de compensation de charge sur les ions gallium qui commencent à passer d'un site tétraédrique vers un site octaédrique, ce qui peut témoigner du début de la rupture des liaisons P-O-Ga.

La problématique de l'effet de l'argent sur le zinc n'est pas encore élucidée. Une étude permettant de déterminer le site du zinc et son évolution permettrait de comprendre plus précisément l'impact de l'insertion d'ions argent sur l'ensemble du réseau vitreux. L'analyse de l'ion zinc est néanmoins délicate et n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie au cours de la thèse.

2.2 Caractérisations optiques du système phosphate de zinc et de gallium contenant de l'argent

L'atome d'argent est bien connu pour ses propriétés de photosensibilité et de luminescence grâce à sa structure d'ion métallique $4d^{10}$. Cette luminescence se traduit par une absorption dans le domaine ultra-violet et par une émission dans le visible via les transitions du type $4d^95s^1 \rightarrow 4d^{10}$. Ces transitions énergétiques sont présentes dans les verres sous la forme de bandes très larges, non-seulement à cause de l'élargissement inhomogène inhérent au désordre structural des matériaux vitreux mais ceci est également dû au couplage vibronique entre l'ion monovalent Ag^+ et la matrice qui le contient. En effet, cette transition est interdite par les règles de Laporte au regard de la parité des orbitales atomique mais elle est partiellement permise par le couplage électron-phonon avec le réseau hôte. Il est donc évident que les vibrations relatives au type de réseau vitreux influence considérablement la luminescence de l'ion Ag^+ .

Le gallium et le zinc sont ajoutés au réseau afin de réticuler le réseau phosphate et le rendre plus stable chimiquement, notamment vis-à-vis de la lixiviation du verre. Ces ions Ga^{3+} et Zn^{2+} sont également choisis car ils ne présentent pas d'activité optique dans le domaine du visible et du proche ultra-violet. Leur rôle est ainsi exclusivement de stabiliser le réseau vitreux et d'assurer une forte solubilité des ions argent.

Au sein de ce système, l'argent est un atome lourd et possède une forte polarisabilité due à son caractère métallique. Ceci se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction en fonction de la quantité d'argent introduite dans la matrice (tableau 2.3). Les mesures ont été effectuées sur un réfractomètre d'Abbe à trois longueurs d'onde. Un ajout de 8% d'argent conduit à une augmentation d'environ 2 à 3% de l'indice de réfraction du verre. Par ailleurs, la dispersion d'indice dans ces matériaux est très faible puisque la variation d'indice, pour un échantillon donné, est de l'ordre de 0,6% entre 480 nm et 656 nm. A titre d'exemple, ceci est très comparable à des verres commerciaux pour l'optique comme le borosilicate BK7 dont la variation d'indice est de 0,6% ($n_{480nm} = 1.523$; $n_{656nm} = 1.514$) ou celle du verre de silice qui est de 0,4% ($n_{480nm} = 1.463$; $n_{656nm} = 1.456$).

Echantillon	n_1 (480 nm)	n_2 (589 nm)	n_3 (656 nm)
$PZnGa_{5.5}$	1,582	1,575	1,572
$PZnGa_{5.5} : Ag_{1.5}$	1,590	1,582	1,579
$PZnGa_{5.5} : Ag_{3.0}$	1,597	1,589	1,586
$PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$	1,608	1,599	1,596
$PZnGa_{5.5} : Ag_{8.0}$	1,618	1,610	1,606

TABLE 2.3: Indice de réfraction des verres phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent à 480, 589 et 656 nm.

L'objectif est de relier les propriétés optiques en fonction de la composition du matériau vitreux. Cependant, l'indice de réfraction ne renseigne que d'un point de vue macroscopique sur l'interaction entre photon et matière. Or, plusieurs études ont montré que l'argent est présent sous différents environnements. Une manière de sonder localement le matériau et d'obtenir la signature intrinsèque à chaque espèce associée à l'argent est d'effectuer une étude de la luminescence produite en fonction de la teneur en argent.

2.2.1 Spectroscopie de luminescence

La spectroscopie de luminescence a été réalisée sur les échantillons réduits en poudre et contenus dans une cavité calibrée afin de pouvoir comparer l'intensité relative de l'émission de luminescence des verres. Les mesures ont été faites sur un spectrophotomètre SPEX Fluorolog FL212. Les spectres d'excitation ont été corrigés en tenant compte de la variation du flux incident, ainsi que les spectres d'émission vis-à-vis de la transmission du monochromateur et de la fonction de réponse du photomultiplicateur. L'ensemble des spectres de luminescence correspondant aux cinq échantillons contenant 0.5, 1.5, 3.0, 5.5 et 8.0% d'argent sont présentés dans la figure 2.14. Les courbes en pointillés représentent les spectres d'excitation pour une longueur d'onde d'émission λ_{em} fixée à 290 nm (a) et à 480 nm (c); et les courbes en trait plein correspondent aux spectres d'émission pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 230 nm (b) et 280 nm (d).

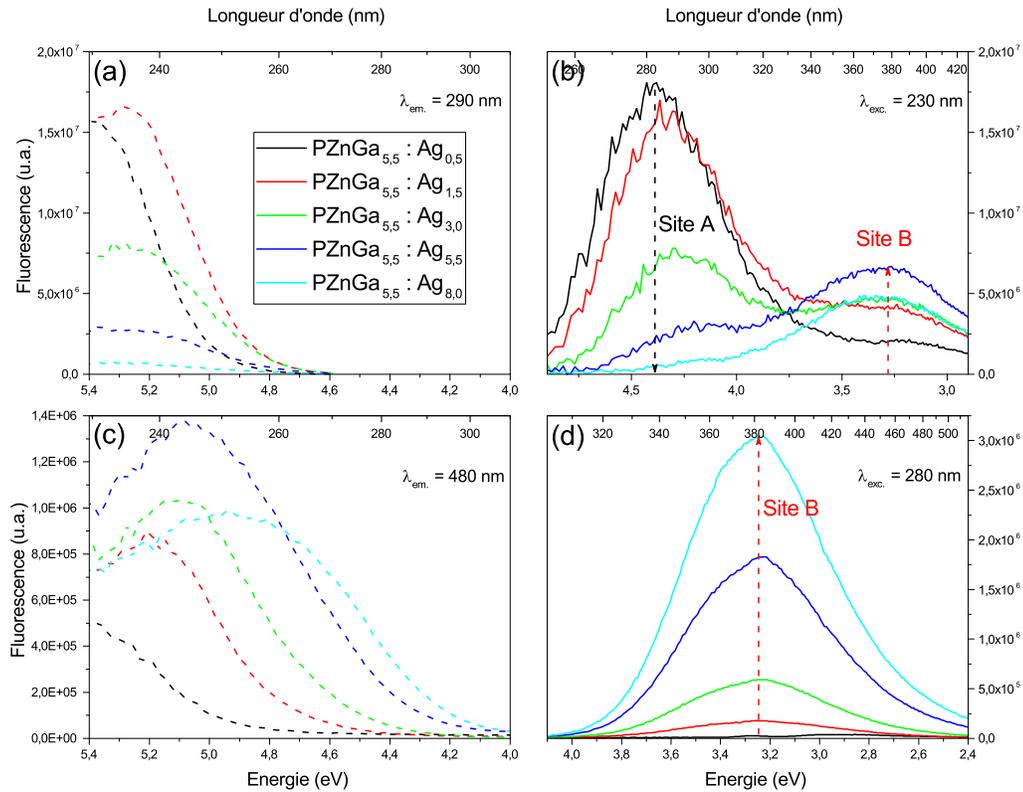


FIGURE 2.14: Spectres d'excitation pour des longueurs d'onde d'émission de 290 nm (a) et 480 nm (c) et spectres d'émission pour des longueurs d'onde d'excitation de 230 nm (b) et 280 nm (d).

Les spectres d'émission pour une excitation à haute énergie ($\lambda_{exc.} = 230$ nm) montrent la coexistence de deux contributions majoritaires (figure 2.14b). Un épaulement apparaît vers 450 nm mais s'avère très minoritaire. Cette contribution n'étant pas significative, il n'a pas pu être mis clairement en évidence qu'il s'agisse d'une bande de luminescence. Une très nette inversion des contributions s'opère autour de 3% : le site émettant à haute énergie est majoritaire pour les verres contenant moins de 3% d'argent alors que le second site devient prépondérant à haute concentration. I. Belharouak *et al* [11] ont associé ces bandes aux émissions des ions Ag^+ vers 280 nm (site A) et de paires $Ag^+ - Ag^+$ vers 380 nm (site B). Cette deuxième bande à plus basse énergie est quasiment isolée pour une longueur d'onde d'excitation de 280 nm (figure 2.14d) car la bande d'excitation correspondante se situe elle-même à plus basse énergie que celle du site A. I. Belharouak a également étudié la relation structure - propriété

de cristaux $Na_{2-x}Ag_xZnP_2O_7$. Il met en évidence que l'effet d'appariement est bien à l'origine de l'apparition de la seconde bande de luminescence B. Une concentration d'argent croissante implique une augmentation du nombre d'occupations de sites cristallographiques $[AgO_8]$ voisins par des ions argent monovalents (figure 2.15a). Il semblerait qu'ils partagent une liaison commune $d^{10} - d^{10}$ au travers d'une face commune tout en restant en coordinance 8, formant ainsi un agrégat ou un pseudo-agrégat de type $[Ag_2O_{12}]$ (figure 2.15b). Cependant, le caractère de la liaison n'est pas parfaitement comprise. Il s'agirait plutôt de l'influence induite par un site vicinal occupé de manière similaire par un ion Ag^+ qui perturberait les densités électroniques locales portées par la paire d'ions argent voisins.

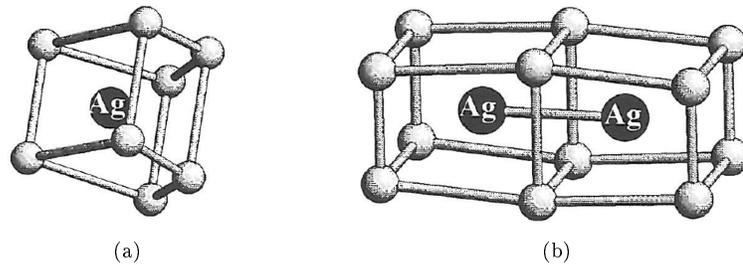


FIGURE 2.15: Représentation des sites occupés par les ions argent isolés (a) et appariés (b) [1].

Les spectres d'excitation sont représentés dans les figures 2.14a et 2.14c pour des longueurs d'onde d'émission de 290 et 480 nm respectivement. L'émission à 290 nm est choisie pour que cette longueur d'onde soit la plus sélective possible de l'excitation du site A. Cependant, il est complexe de l'isoler parfaitement à cause du chevauchement des bandes d'émission et du fait qu'il n'est pas possible d'acquérir des spectres pour des longueurs d'onde inférieures. En revanche, l'émission à 480 nm paraît être suffisamment loin de l'émission des Ag^+ isolés pour être parfaitement représentative de l'excitation du site B. L'amplitude du signal de fluorescence croît jusqu'à 5.5% puis décroît à 8%. Cette évolution s'accompagne d'un décalage de la bande vers les basses énergies. Globalement, les ions en site A absorbent dans l'ultraviolet vers 230 nm et ceux en site B à plus haute longueur d'onde, typiquement entre 240 et 250 nm.

Afin de mieux comprendre la luminescence mesurée expérimentalement, les spectres d'émission obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 230 nm ont été simulés par une somme de deux distributions gaussiennes correspondant aux sites A et B (figure 2.16a). Le signal d'émission obtenu pour $\lambda_{exc.} = 280nm$ est composé d'une unique bande très majoritaire comme le confirme la figure 2.16b

qui correspond au site B. En effet, la forme de la bande d'émission reste inchangée pour l'ensemble des compositions. L'aire du signal est directement intégrée afin de rendre compte de l'évolution du site B.

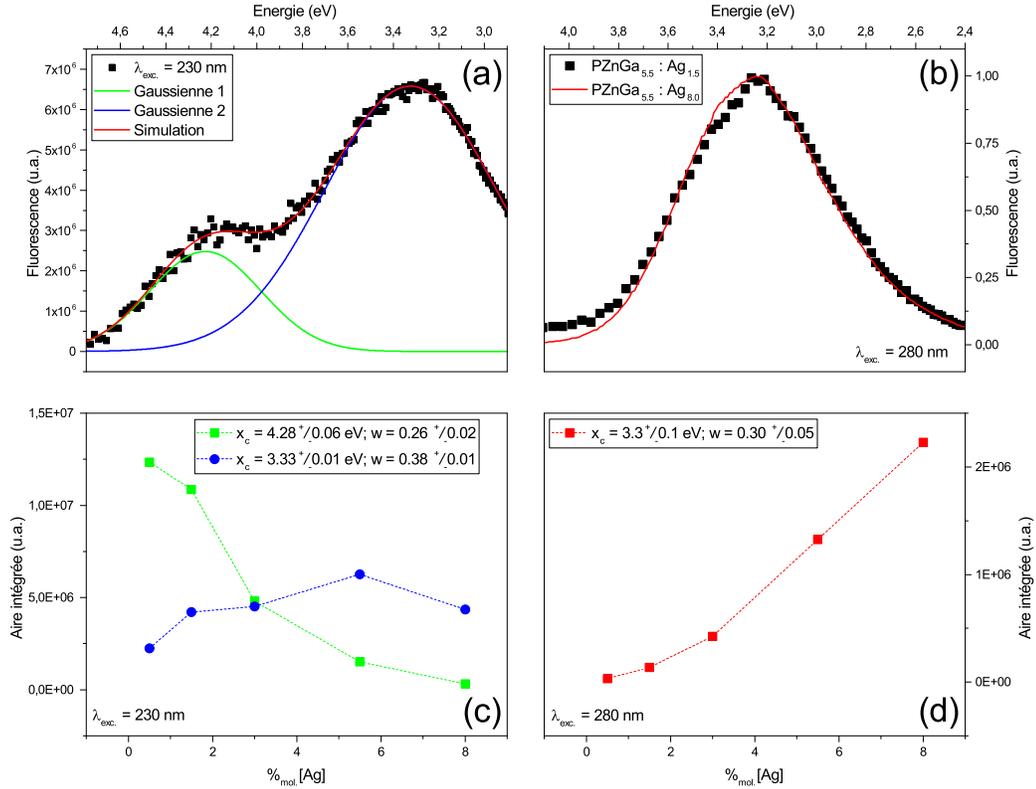


FIGURE 2.16: Désommission du spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon $PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$ pour une excitation à 230 nm (a) et évolution des aires des gaussiennes simulées (c). Superposition de deux spectres d'émission normalisés de deux échantillons contenant respectivement un faible taux et un taux élevé d'ions argent pour une excitation à 280 nm (b) et évolution de l'aire intégrée du signal de fluorescence en fonction du taux d'argent (d). (x_c : centre de la gaussienne simulée; w : demi-largeur de la gaussienne simulée telle que $w = \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln(4)}}$, avec FWHM la largeur totale à mi-hauteur)

La figure 2.16d permet de montrer une évolution très linéaire au-delà de 1.5%[Ag] de l'émission du site B lorsque l'excitation est parfaitement sélective de l'absorption par les paires $Ag^+ - Ag^+$. Cette observation va dans le sens d'une augmentation linéaire de la densité moyenne d'ions argent et donc d'une probabilité croissante de l'occupation de sites vicinaux.

A contrario, la figure 2.16c montre une forte décroissance de l'occupation du site A (Ag^+ isolés,

courbe verte) qui traduit l'appariement des ions argent pour une concentration croissante. La courbe bleue représentative du site B possède une évolution plus complexe pour une excitation à 230 nm : - une augmentation de l'émission est présente entre 0.5% et 5.5% signifiant la création des paires d'ions argent ; - la luminescence diminue ensuite pour 8%. Cette chute de luminescence traduit le fait que des transferts (radiatifs ou non-radiatifs) existent entre sites A et B qui, pour de faibles concentration en argent, exaltent l'émission du site B. Un effet de concentration semble être exclu compte-tenu de l'évolution linéaire du signal de fluorescence pour une excitation à 280 nm qui est sélective du site B et ne montre pas d'inflexion ou de diminution de l'intensité de l'émission à 8% d'argent.

Afin de déterminer la nature des transferts du site A vers le site B, la durée de vie de chaque site a été étudiée en fonction de la concentration en ions argent.

2.2.2 Mesure de durées de vie

Des mesures de durée de vie de luminescence ont été menées afin de mieux déterminer le type d'émission relatif à chacune des espèces Ag^+ et $Ag^+ - Ag^+$. Les résultats ainsi que la simulation exponentielle de chaque durée de vie sont présentés en figure 2.17.

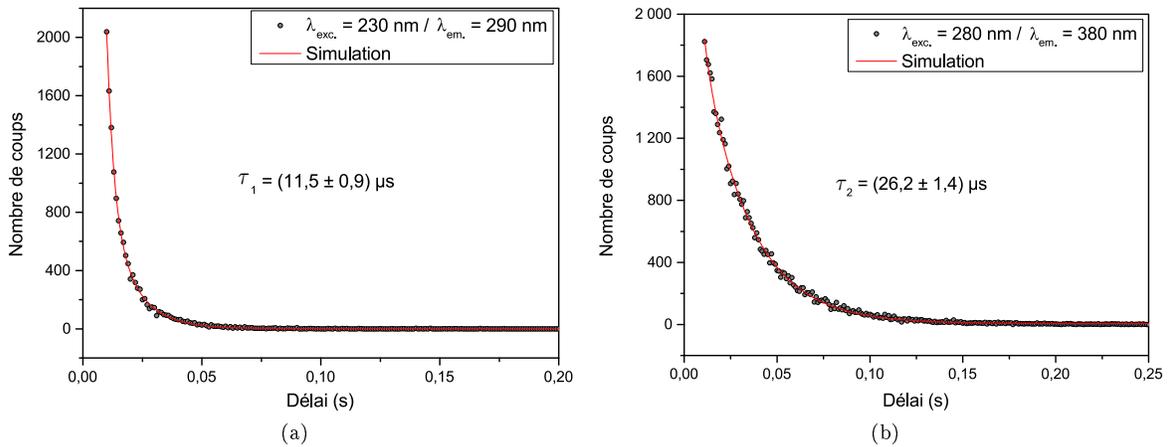


FIGURE 2.17: Simulation des mesures de durées de vie courte (a) et longue (b) de l'échantillon $PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$.

Deux campagnes de mesures ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons :

- pour $\lambda_{exc.} = 230$ nm et $\lambda_{em.} = 290$ nm correspondant aux maxima d'excitation et d'émission des ions Ag^+ (site A) ;

- pour $\lambda_{exc.} = 280$ nm et $\lambda_{em.} = 380$ nm correspondant aux maxima d'excitation et d'émission de l'espèce $Ag^+ - Ag^+$ (site B).

Chaque courbe de déclin de luminescence a été simulée par deux exponentielles correspondant à la décroissance de l'espèce sondée et au temps caractéristique de l'impulsion de la lampe qui est de l'ordre de 3 μ s. Les durées de vie mesurées ne sont pas affectées par la fraction molaire d'argent au sein de la composition vitreuse donc par le rapport site A/site B. L'équation de probabilité de transition 2.2 s'exprime comme l'inverse de la durée de vie. Cette expression est fonction des processus de désexcitation radiatifs, non-radiatifs et de transferts entre centres émetteurs.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{radiatif}} + \frac{1}{\tau_{non-radiatif}} + \frac{1}{\tau_{transfert}} \quad (2.2)$$

Les mesures de durées de vie ne montrent pas d'évolution en fonction des quantités en site A et B, ce qui tend à exclure un phénomène de transfert entre ces deux sites ($\frac{1}{\tau_{transfert}}$ négligeable). Les transferts existants entre ces deux types d'espèces ne sont donc pas résonants. Le transfert précédemment mis en évidence semble être dû à des mécanismes de réabsorption, ce qui est très probable compte-tenu du recouvrement spectral entre l'émission du site A et l'excitation du site B. Il s'agit donc d'un transfert de type radiatif.

Par ailleurs, l'ordre de grandeur des durées de vie qui sont de quelques dizaines de microsecondes montre qu'il ne s'agit pas d'espèces agrégées. En effet, les agrégats d'argent qui peuvent être considérés comme des entités moléculaires ont des durées de vie beaucoup plus courtes allant de quelques nanosecondes à quelques centaines de nanosecondes seulement [12, 13]. Il en résulte que la durée de vie τ_1 de 11 μ s est bien attribuée au site A et τ_2 de 26 μ s au site B.

Bilan des caractérisations des verres $(1-x)[56PO_{5/2} - 38.5ZnO] - 5.5GaO_{3/2} - xAgO_{1/2}$

Les études structurales et optiques menées sur le système vitreux $(1-x)[56PO_{5/2} - 38.5ZnO] - 5.5GaO_{3/2} - xAgO_{1/2}$ montrent des corrélations et permettent de comprendre en partie les relations existant entre structure et propriétés du verre. En effet, l'introduction d'argent dans le réseau phosphate de zinc et gallium montre deux comportements distincts :

- pour $x < 3\%$, les ions argent coupent les milieux de chaîne phosphate et s'insèrent en restant isolés les uns des autres. Les ions sont alors dits en site A et présentent une bande d'absorption

à $\sim 230nm$ ainsi qu'une bande d'émission de luminescence à $\sim 280nm$;

- pour $x > 3\%$, les chaînes phosphates tendent vers l'état de dimères et les ions argent sont de plus en plus appariés. Une quantité minoritaire d'ions gallium passent alors d'un site tétraédrique à un site octaédrique, traduisant un nouvel état de stabilisation. Cette nette modification structurale se traduit par une forte luminescence de paires d'ions $Ag^+ - Ag^+$ qui croit de manière linéaire à $\sim 380nm$ en fonction du taux d'argent.

2.3 Irradiation par rayonnement gamma et sous faisceau électronique

L'enjeu de cette seconde partie du chapitre est de comprendre la nature d'une interaction entre un rayonnement gamma ou un faisceau d'électrons et un verre phosphate contenant de l'argent, le rôle des différentes espèces chimiques lors de l'interaction et d'identifier les espèces stabilisées et leurs propriétés de luminescence associées.

Les matériaux vitreux phosphates contenant de l'argent sont très utilisés en tant que dosimètres, c'est-à-dire qu'ils possèdent une réponse optique de luminescence proportionnelle à une dose d'irradiation. Le comportement du matériau est étudié dans cette partie vis-à-vis de deux types d'irradiation : sous faisceau électronique (irr. e^-) et par rayonnement gamma (irr. γ). Ces deux cas permettent de discerner la différence de comportement lors d'une interaction avec des photons ($E_\gamma = 1.25MeV$) ou lors d'une interaction avec un faisceau de particules ($E_{e^-} = 2.5MeV$). Ce dernier cas est notamment très intéressant d'un point de vue de la densité électronique générée dans le matériau, ce qui sera discuté dans le chapitre suivant concernant la création d'espèces moléculaires à base d'argent par structuration laser femtoseconde.

2.3.1 Influence de la concentration en ions argent

Chaque échantillon a été usiné afin d'atteindre des dimensions de l'ordre de $3 \times 3 \times 0.7mm^3$ et a été poli optiquement à $\lambda/10$. L'épaisseur de l'échantillon est de plusieurs centaines de microns seulement afin de s'assurer que les différentes irradiations s'effectuent sur tout le volume de l'échantillon et donc afin de s'affranchir de toute problématique liée à la profondeur d'interaction. Les échantillons sont ainsi considérés homogènes après irradiation. Par ailleurs, tous les échantillons ont subi exactement la même dose d'irradiation (pour une source donnée) car ils ont été irradiés simultanément au cours

d'une unique exposition.

L'irradiation e^- a été effectuée sur un accélérateur d'électrons NEC SIRUS situé au Laboratoire des Solides Irradiés (énergie = 2.5 MeV ; dose = 1MGy). L'irradiation γ a été faite à partir d'une source ^{60}Co de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (Energie = 1.25 MeV ; dose = 10^4 Gy).

L'ajout de quelques pourcents d'oxyde d'argent contribue largement à la modification du comportement du matériau vitreux vis-à-vis d'une irradiation, qu'elle soit d'origine électronique ou gamma. Les photographies des échantillons (figure 2.18) permettent de l'affirmer en première approche en constatant une coloration jaune-marron très prononcée des échantillons contenant de l'oxyde d'argent, et correspondant donc, entre autre, à une réduction d'une partie des ions Ag^+ et à la création d'entités agrégées qui absorbent fortement dans le visible. A contrario, les échantillons ne contenant pas d'argent présentent une légère coloration rose, laissant présupposer la présence de défauts stabilisés dans le réseau phosphate.

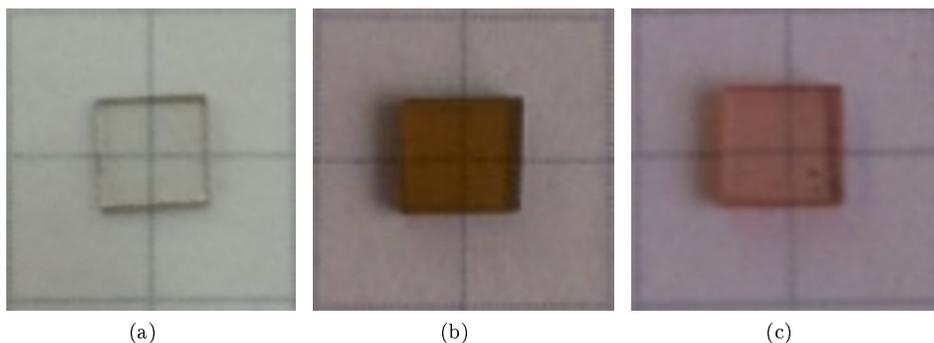


FIGURE 2.18: Photographies de verres avant (a) et après irradiation par un rayonnement γ contenant de l'argent (b) ou du sodium (c).

Par ailleurs, il est important de noter que les spectroscopies RMN du ^{31}P et de Raman effectuées sur les échantillons irradiés ne montrent pas de variation par rapport aux verres vierges indiquant que le squelette vitreux est conservé après irradiation.

Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique

Les mesures de RPE ont été effectuées à température ambiante après irradiation. L'ensemble des spectres RPE ont ensuite été normalisés par la masse respective de l'échantillon et par le gain utilisé lors

de la mesure pour amplifier chaque signal. Les mesures sur les échantillons avant irradiation ne laissent apparaître aucun signal de RPE, quelle que soit la composition de l'échantillon. Cela signifie que les ions argent Ag^+ sont parfaitement dispersés au sein de la matrice vitreuse et qu'ils sont parfaitement oxydés. En effet, il s'agit d'espèces de configuration $4d^{10}$ ne possédant pas d'électron non-apparié qui sont donc des espèces non-détectables par cette technique de caractérisation.

En revanche, les deux types d'irradiation, à savoir par une source d'électrons et une seconde par rayonnement gamma, conduisent à la formation et à la stabilisation de différentes espèces et différents défauts comme on peut le voir sur la figure 2.19 en fonction de la composition initiale respective de chaque échantillon.

Effet d'une irradiation gamma Le résultat de la RPE des échantillons irradiés par rayonnement gamma est présenté sur la figure suivante :

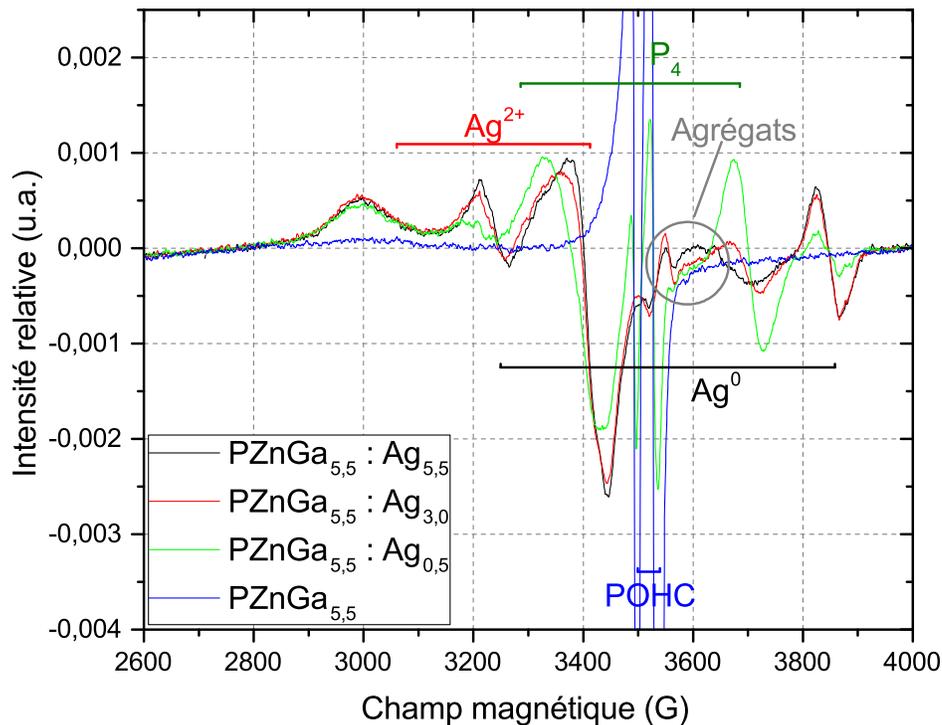


FIGURE 2.19: Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement γ .

Différentes espèces induites par irradiation ont pu être identifiées :

- des défauts *Phosphorus Oxygen Hole Center* « POHC » [14, 15, 16] qui sont des centres à trou localisés sur des oxygènes non-pontants du réseau vitreux (doublet à 3493 et 3528 G). Il s'agit plus particulièrement de l'espèce stable s-POHC qui est observée et dont la structure est schématisée en figure 2.20.

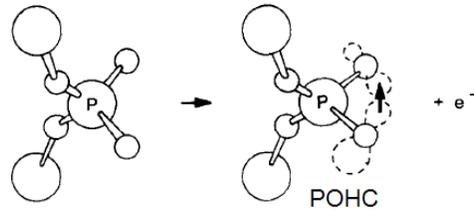


FIGURE 2.20: Modèle de formation de défauts stables *Phosphorus Oxygen Hole Center* sur le réseau phosphate sous l'effet d'une irradiation [17]. Les grosses sphères représentent les atomes de phosphore ; les petites sphères représentent les atomes d'oxygène ; la flèche verticale représente le spin de l'électron non-apparié.

- des défauts de réseau de type P_4 [17] PO_2^{2-} caractérisés par le doublet avec $A_{iso} = 380G$. Ces défauts semblent être majoritairement des pièges à électron au sein de la structure des verres étudiés. Néanmoins, ils peuvent également jouer le rôle de centre à trou en fonction du réseau considéré. L'apparition du doublet P_4 , pour l'échantillon contenant 0.5% d'argent, sur la figure 2.19 se traduit également par un décalage de la composante à 3400 G, celle-ci étant la résultante des signaux P_4 et Ag^{2+} ;

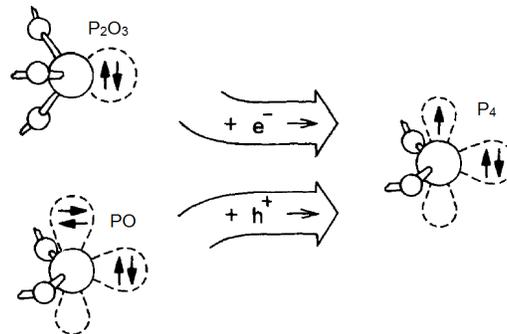


FIGURE 2.21: Modèle de formation de défauts P_4 dans le réseau phosphate sous l'effet d'une irradiation ionisante [17]. Les grosses sphères représentent les atomes de phosphore ; les petites sphères représentent les atomes d'oxygène ; une flèche verticale représente le spin d'un électron non-apparié.

- des radicaux peroxydes $P - O - O^\bullet$ [18, 16];
- des Ag^{2+} [19, 15, 20], soit des centres à trou formés à partir de la réaction 2.4;
- des centres électroniques Ag^0 [19, 15, 20] (équation 2.5);
- un signal à 3558 G correspondant à des agrégats d'argent Ag_{m1}^{x1+} (de type Ag_2^+ , Ag_3^+ ou Ag_3^{2+} [21]) (équations 2.6 et 2.7);
- une zone (3560-3650 G) correspondant à des agrégats d'argent Ag_{m2}^{x2+} [19, 15, 20] (équation 2.8). Il faut souligner que l'identification de ces deux familles d'agrégats reste une hypothèse puisqu'elle se révèle complexe.



Cependant seules les espèces possédant au moins un électron célibataire sont détectés par cette technique. Il n'est pas à exclure que d'autres espèces soient potentiellement présentes. Par ailleurs, il faut souligner que seules les espèces les plus stables sont persistantes au sein du matériau. Les processus d'interaction peuvent mettre en jeu des espèces chimiques intermédiaires qui ont des durées de vie très courtes. Les matériaux étudiés ici *post mortem* ne rendent donc pas compte de ces mécanismes physico-chimiques intermédiaires directement.

L'amplitude des signaux relatifs à chaque espèce est dépendante de la quantité d'ions argent contenue dans les échantillons vitreux. Une analyse semi-quantitative est réalisée via l'approche décrite par l'équation 2.9, où Y_{max} représente l'amplitude pic-à-pic et ΔH_{pp} la largeur pic-à-pic du signal considéré :

$$I \propto Y_{max} * (\Delta H_{pp})^2 \quad (2.9)$$

Il est complexe de comparer l'amplitude de signaux relatifs à deux espèces différentes et donc de

déterminer les quantités absolues de chaque espèce mesurée. Seules les évolutions respectives à chaque espèce seront donc discutées, et c'est pour une raison de clarté qu'elles sont normalisées à 1.

La figure 2.22 décrit l'évolution de l'amplitude relative normalisée des différentes espèces en fonction du pourcentage molaire d'ions Ag^+ .

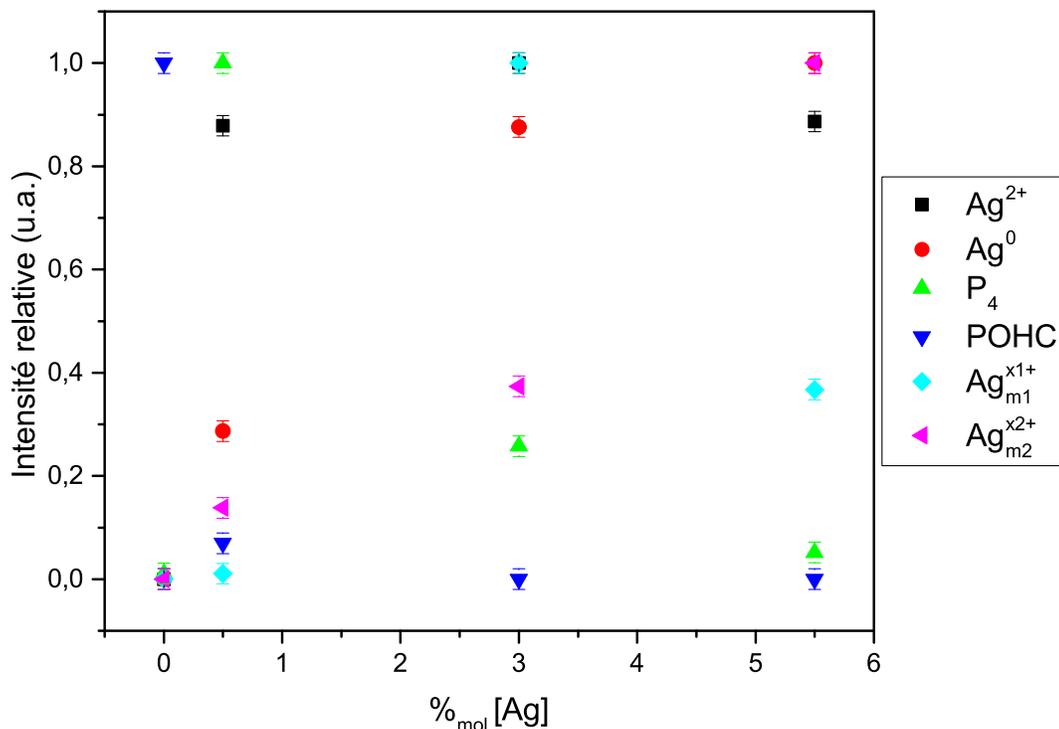


FIGURE 2.22: Analyse de l'intensité pic à pic relative aux différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la concentration molaire en ions argent.

Le système vitreux ne contenant pas d'argent présente exclusivement un signal correspondant aux défauts de type POHC.

L'ajout de 0,5% d'argent montre une diminution très importante de la formation des POHC, tandis que la production d'entités P_4 est maximale. En parallèle, il y a production d'ions Ag^0 (30% de la valeur maximale) et d'ions Ag^{2+} (près de 90% de la valeur maximale). Un signal associé à la formation d'agrégats d'argent est également mesuré.

Une teneur plus élevée en ions argent (à partir de 3%) conduit à une nette inversion des population d'ions Ag^0 (qui croissent jusqu'à 90%) et de P_4 (diminution de 75% du signal). Par ailleurs, les POHC ont complètement disparu (quasiment dès l'introduction de seulement 0.5% d'argent) tandis que les agrégats de type (1) et (2) sont produits en plus grandes quantités.

Enfin, l'analyse du dernier échantillon avec la teneur la plus élevée en ions argent ($PZnGa_{5.5} : Ag_{5.5}$) montre que les entités P_4 ne sont plus visibles alors que la production d'ions Ag^0 est maximale. La production d'agrégats de type (2) est maximale dans cet échantillon, tandis que la quantité d'agrégats de type (1) diminue de manière significative (perte de plus de 60%).

L'analyse de l'évolution respective des espèces identifiées montre que l'argent se substitue très efficacement aux pièges à trou et aux pièges à électron localisés sur le réseau phosphate en formant respectivement des ions Ag^{2+} et Ag^0 . L'inversion des populations est très forte entre les échantillons ne contenant pas d'argent ou très peu et l'échantillon contenant 3% d'argent. En revanche, il faut noter que la production très forte d'ions Ag^{2+} sature dès 0.5%, alors que la formation de centres Ag^0 se poursuit de manière monotone jusqu'à la plus forte teneur en argent.

Effet d'une irradiation électronique L'irradiation par faisceau électronique permet d'engendrer une dose plus élevée en comparaison avec l'irradiation par rayonnement gamma. L'amplitude des spectres RPE est donc logiquement plus élevée de manière générale (figure 2.23). Par ailleurs, les mêmes espèces sont détectées (figure 2.24) et leur évolution respective paraît relativement similaire.

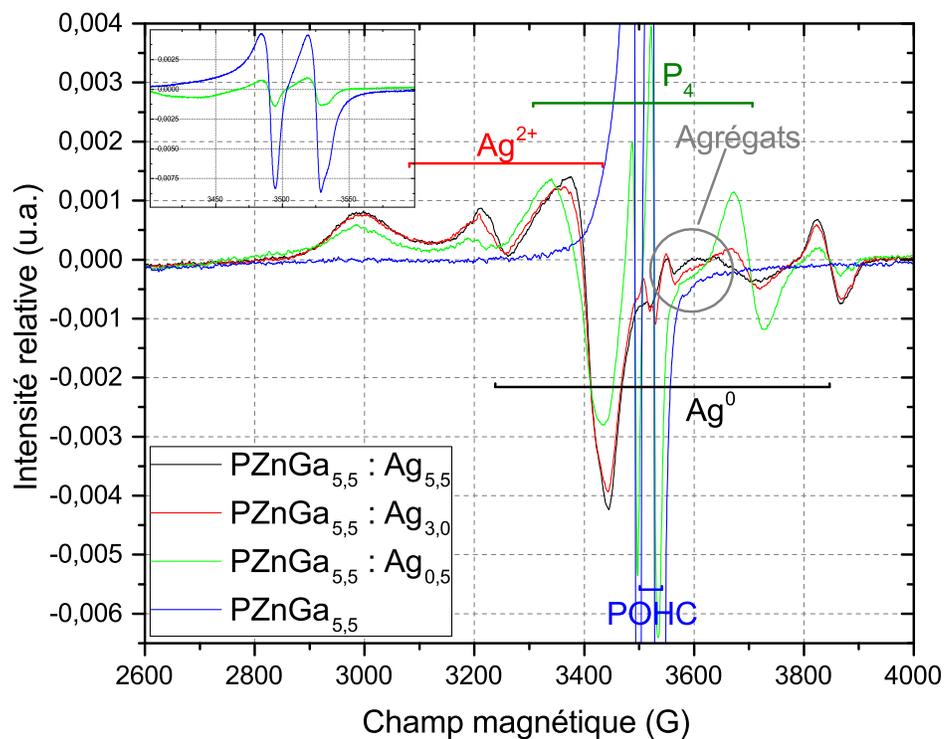


FIGURE 2.23: Spectres RPE de verres après irradiation par faisceau électronique. Insert : spectres RPE dans la zone des POHC.

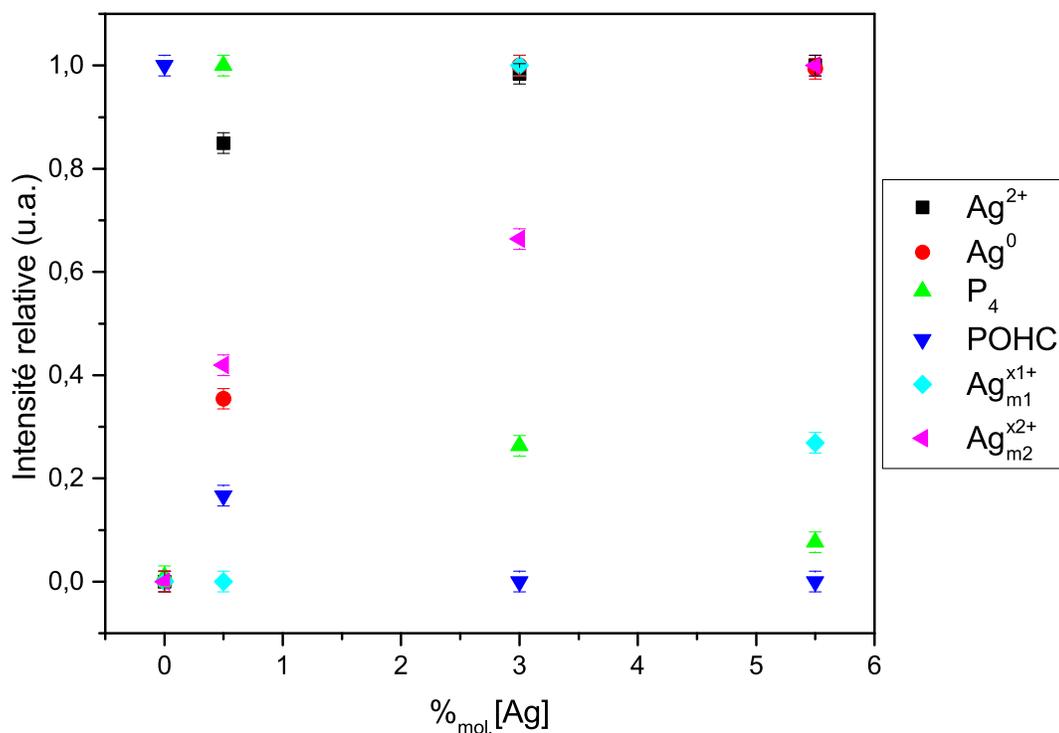


FIGURE 2.24: Analyse de l'intensité pic-à-pic relative aux différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la concentration molaire en ions argent.

On peut néanmoins déceler beaucoup plus significativement le signal correspondant aux espèces de type peroxyde vers 3515 G pour la composition à 3.0% d'argent. Afin de s'en assurer, des mesures RPE ont été effectuées dans un échantillon dans lequel tout l'argent a été substitué par du sodium afin de réduire le nombre de signaux tout en conservant une structure de départ relativement similaire. Il a également subi des traitements thermiques successifs. La figure 2.25 représente ces spectres RPE dans la zone des POHC.

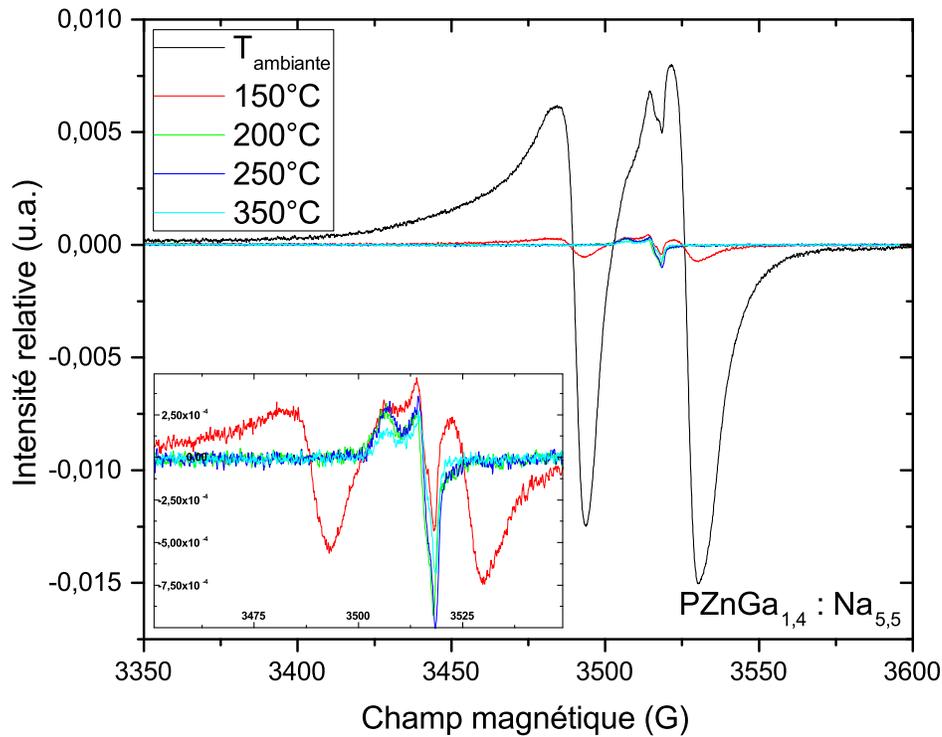


FIGURE 2.25: Spectres RPE dans la zone des POHC d'un verre après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique. Insert : Agrandissement dans la zone des radicaux peroxydes.

L'absence d'argent se dénote par un signal fort dû aux défauts POHC sur le réseau vitreux. A ce signal se superpose très nettement celui de radicaux peroxydes. Cette série de mesures permet de conforter l'attribution de ce signal à ce type d'espèces puisque la stabilité thermique des radicaux peroxydes ($> 350^{\circ}\text{C}$) est beaucoup plus grande que celle des POHC ($< 200^{\circ}\text{C}$), en accord avec les résultats observés dans des verres de silice [22, 23].

Deux autres différences sont remarquables comparativement à l'irradiation gamma :

- La production d'ions Ag^0 semble atteindre une saturation dès 3.0% d'argent ;
- Le régime de production d'agrégats Ag_{m2}^{x2+} est environ 2 fois plus important pour une concentration donnée. En effet, la quantité relative de ces espèces moléculaires qui est générée est double dès les faibles concentrations en argent.

L'irradiation par faisceau d'électrons génère une quantité beaucoup plus forte d'excitons pour une composition vitreuse donnée. La source électronique semble donc être beaucoup plus ionisante. Le système est déplacé vers un état d'équilibre différent de celui induit par irradiation par rayonnement gamma.

L'espèce moléculaire Ag_{m1}^{x1+} n'est pas produite en plus grande quantité par l'irradiation par des électrons, et décroît pour une teneur plus élevée en ions argent. Cette espèce apparaît comme étant un agrégat « intermédiaire » entre les ions Ag^+ de départ et les espèces stables à plus haute concentration d'argent du type Ag_{m2}^{x2+} .

Afin d'appréhender les différences entre les deux types d'irradiation, les spectres RPE respectifs à faible (graphe du bas) et à forte (graphe du haut) concentrations d'argent sont superposés (figure 2.26).

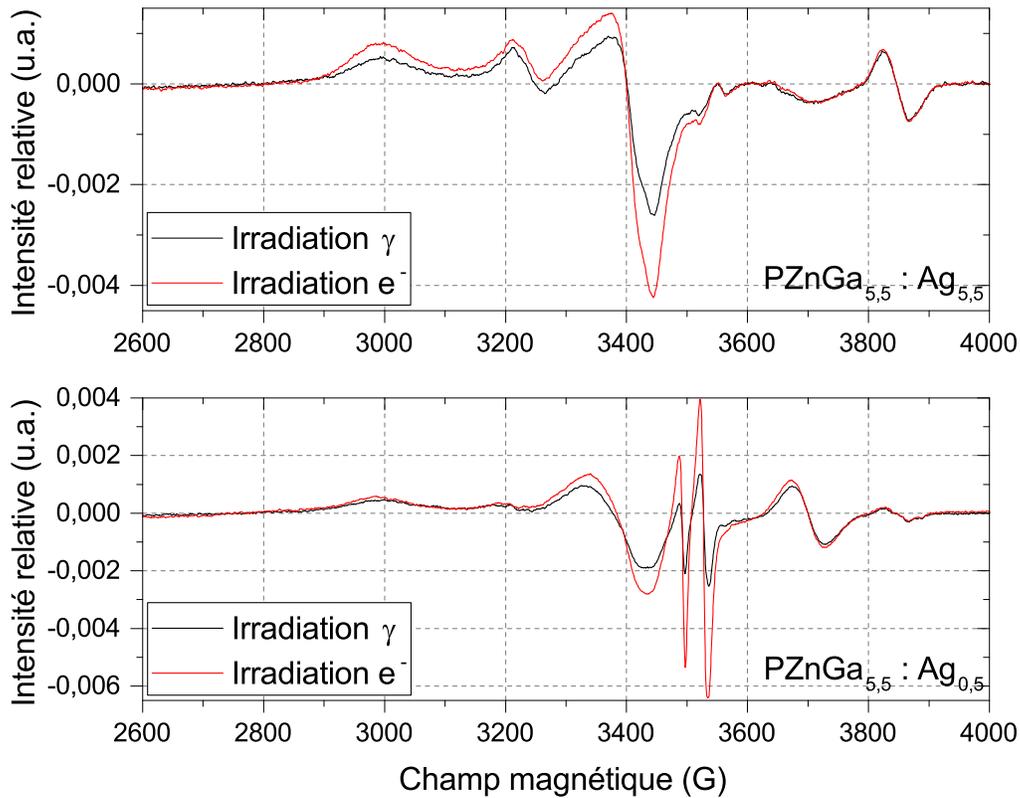


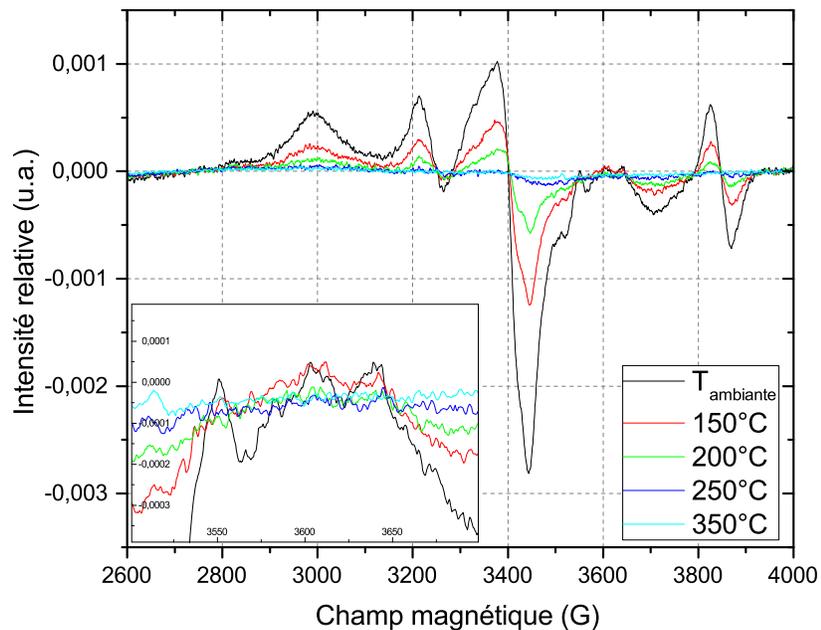
FIGURE 2.26: Spectres RPE comparatifs entre irradiation par irradiation gamma (irr. γ) et par faisceau d'électrons (irr. e^-) à faible et à forte concentrations d'argent.

A faible concentration, l'irradiation électronique génère beaucoup plus de POHC et plus d'entités

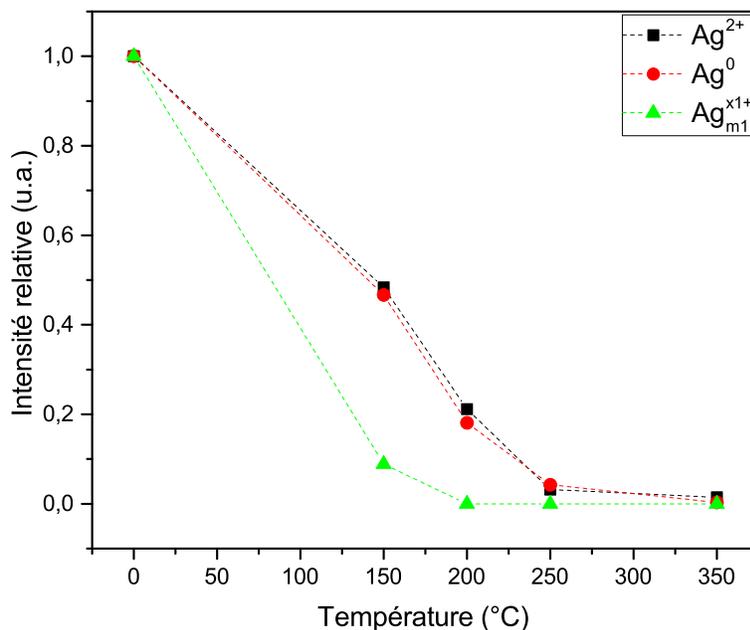
P_4 , ce qui est probablement la conséquence d'un plus fort débit de dose qui engendre plus de paires électron/trou que dans le cas des rayons gamma. En revanche, la production de pièges à trou Ag^{2+} est plus importante alors que celle de pièges à électron Ag^0 est strictement identique. Cette tendance se confirme à haute concentration en argent puisque les signaux à 3850 G des Ag^0 sont de même amplitude alors que la quantité d'ions Ag^{2+} est bien supérieure après irradiation électronique.

La production d'ions Ag^0 semble donc limitée. Cette espèce est un précurseur nécessaire à la formation d'agrégats d'argent. Une hypothèse est que les ions Ag^0 formés participent activement à la formation des agrégats qui prend le relai pour des concentrations en argent supérieures à 3%. Il faut rappeler que la première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence la présence très majoritaire de paires $Ag^+ - Ag^+$ justement dans les échantillons contenant plus de 3% d'oxyde d'argent. Lorsque cette espèce capture un électron, il semblerait qu'il n'y a pas formation d'ion Ag^0 isolé mais plutôt d'un agrégat de type Ag_2^+ (ou $Ag^0 - Ag^+$). Ceci permettrait d'expliquer éventuellement que les électrons puissent se stabiliser sur cette catégorie de piège à haute concentration d'argent.

Effet d'un traitement thermique post-irradiation La stabilité thermique des différentes espèces a également été étudiée. Pour cela, les spectres RPE de l'échantillon $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ ont été réalisés après des traitements thermiques isochrones successifs d'une durée de 10 minutes chacun. Les mesures ont été faites après retour à température ambiante de l'échantillon suite aux traitements à 150, 200, 250 et 350°C (figure 2.27a).



(a)



(b)

FIGURE 2.27: Spectres RPE du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique (a); insert : agrandissement dans la zone des agrégats. Evolution de différentes espèces en fonction de la température de traitement thermique (b).

De manière générale, le traitement thermique a pour effet de diminuer l'intensité relative de chaque signal RPE. Au-delà de 350°C, seules quelques espèces peroxydes semblent subsister comme l'indique le très faible signal à 3515 G sur la courbe bleu clair de la figure 2.27a.

L'évolution relative des espèces formées à partir des ions Ag^+ en fonction de la température de traitement thermique est présentée en figure 2.27b. Les centres à électron et à trou semblent avoir exactement la même dynamique de recombinaison, à savoir une relibération de l'électron (ou du trou) de manière linéaire jusqu'à environ 250°C, température à partir de laquelle ces espèces ne sont ensuite plus détectées. En ce qui concerne le signal à 3557 G, il disparaît entre 150 et 200°C (perte de 90% du signal à 150°C), ce qui signifie que les agrégats de type (1) sont très peu stables thermiquement. La quantification de la stabilité des agrégats de type (2) est plus complexe car il s'agit d'un massif probablement constitué de plusieurs signaux. Néanmoins, il semble que tout signal relatif à cette zone disparaît totalement au-delà de 200°C (insert figure 2.27a). Les agrégats Ag_{m2}^{x2+} sont donc plus stables thermiquement que les agrégats Ag_{m1}^{x1+} .

Stabilité dans le temps des défauts induits La figure 2.28 permet de rendre compte que la grande majorité des espèces induites par irradiation gamma ne sont pas parfaitement stables dans le temps à température ambiante.

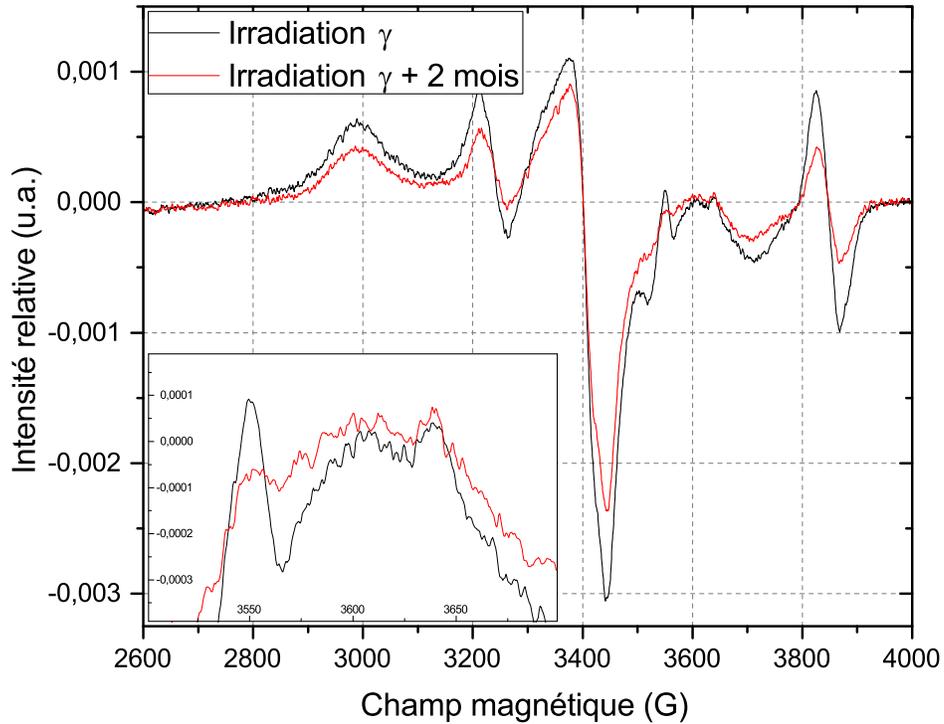


FIGURE 2.28: Spectres RPE du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ après irradiation par rayonnement gamma en fonction du temps. Insert : agrandissement dans la zone des agrégats.

Le spectre RPE de l'échantillon $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ deux mois après irradiation (en rouge) montre une diminution nette de l'ensemble des signaux, mis-à-part une stabilité dans la zone des agrégats (2).

Conclusion intermédiaire La technique de RPE a permis de mettre en évidence la création et la stabilisation de différentes espèces paramagnétiques dans les verres contenant de l'argent suite à une irradiation. Le type et la quantité d'espèces produites sont intimement liés à la concentration d'ions Ag^+ contenus initialement dans le système vitreux de départ. Le tableau 2.4 recense les différents pièges stabilisés.

Type de piège	Espèce détectée	% <i>mol.</i> [Ag]			
		0	0.5	3.0	5.5
Centres h	<i>POHC</i>	+++	+	+	-
	Ag^{2+}	-	+++	+++	+++
Centres e^-	P_4	-	+++	+	traces
	Ag^0	-	+	++	+++

TABLE 2.4: Récapitulatif des espèces stabilisées en fonction de la concentration molaire en ions Ag^+ des verres phosphates de zinc après irradiation.

Le premier constat est que dans la matrice seule ne contenant pas d'argent, seuls des centres à trou sont détectés. Néanmoins, des pièges à électron sont nécessairement stabilisés afin de respecter l'électroneutralité du matériau. Ceux-ci ne semblent pas être détectables par la technique de RPE. Il faut également rappeler que les atomes d'argent stabilisent des électrons sous forme d'ions Ag^0 qui semblent être eux-même des intermédiaires conduisant à la formation d'agrégats. Cette remarque peut aussi expliquer en partie le déséquilibre entre les pièges à trou et les pièges à électron lorsque de l'argent est introduit dans la composition vitreuse. Néanmoins, ces hypothèses requièrent des investigations supplémentaires qui ne sont pas dans l'objectif de cette étude. De manière plus générale, il apparaît que le nombre majoritaire de défauts créés dans les verres sont des pièges à trou.

Dès l'ajout d'une faible quantité d'argent, une très forte quantité d'ions Ag^{2+} est produite au détriment de la formation de groupements POHC, ce qui indique que les trous se stabilisent davantage sur les ions Ag^+ que sur les entités tétraédriques Q^2 du réseau phosphate. L'insert de la figure 2.23 représente les spectres RPE dans la zone des POHC et permet de bien rendre compte de l'efficacité de l'argent pour stabiliser les trous. En effet, le signal associé décroît de plus de 80% pour un ajout de seulement 0.5% d'argent.

Il semble en revanche que la stabilisation des centres P_4 soit due à l'ajout d'ions argent au sein de la matrice vitreuse. Ce piège à électrons est remplacé par les ions Ag^0 pour des teneurs plus élevées en argent. Lorsque la densité d'ions argent par unité de surface croît, le rôle de capteur d'électrons est d'autant plus attribué aux Ag^+ , et l'équation 2.11 est déplacée dans le sens direct.



Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que des paires électron/trou sont générées au sein du réseau vitreux puis diffusent vers les ions argent qui les captent. Ce phénomène est d'ailleurs d'autant

plus marqué pour les pièges à électron que la quantité d'argent est importante.

La production d'agrégats de type (1) chute à haute concentration d'argent. Ce type d'agrégats est vraisemblablement également un intermédiaire [21] permettant la formation de molécules possédant un plus grand nombre d'ions argent (équation 2.8). Elle serait donc moins stable à ces concentrations compte-tenu de la densité locale d'atomes d'argent. Par ailleurs, cette affirmation semble se confirmer au regard de la plus faible stabilité thermique et de la plus faible stabilité dans le temps de l'espèce (1) par rapport aux espèces de type (2).

De manière générale, une teneur en argent élevée au sein du système vitreux permet un plus grand transfert des paires électron/trou depuis la matrice phosphate vers les ions argent. Ceci peut notamment se comprendre par la plus forte densité d'ions argent et donc par une plus grande proximité des atomes d'argent avec les entités phosphates Q^2 . Le piégeage des trous se faisant de manière préférentielle sur l'argent, on peut en déduire un plus grand potentiel de capture de ces trous de la part de l'argent en comparaison avec les Q^2 . De la même manière, un taux d'argent élevé va favoriser le piégeage d'électrons sur les ions argent plutôt que sur le réseau phosphate (P_4), même s'il faut noter que la présence de P_4 n'est possible qu'en présence d'argent au sein de la matrice vitreuse. Le schéma 2.29 représente ainsi le fait que le potentiel de capture de paires électron/trou de l'argent est plus important que celui du réseau phosphate, et donc qu'un taux croissant en argent implique une migration des pièges vers les ions Ag^+ ou tout du moins une stabilisation préférentielle de ces pièges sur l'argent.

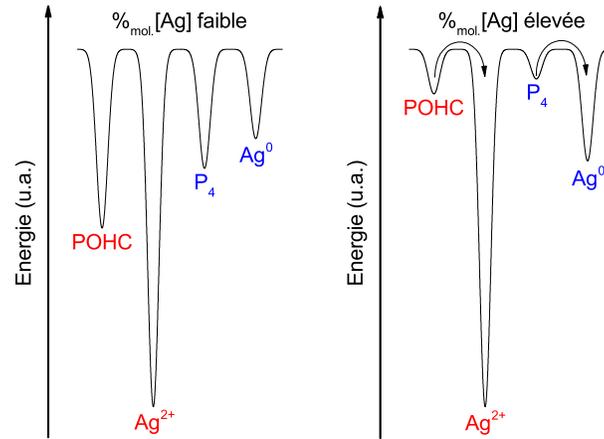


FIGURE 2.29: Schéma récapitulatif de l'évolution des potentiels énergétiques de stabilisation des différentes espèces générées par irradiation en fonction de la teneur en argent. En rouge : pièges à trou ; en bleu : pièges à électron.

L'argent sert donc de « fusible » dans le sens où il permet de compenser les charges créées sur la matrice. Il pourrait permettre de limiter le photo-noircissement qui survient sur le long terme à cause de l'apparition de défauts du type POHC. Les ions Ag^+ auraient alors pour fonction de constituer un réservoir permettant de consommer les électrons et les trous générés.

Il peut être attendu également qu'une densité d'ions argent plus importante facilite les processus d'agrégation, ce qui se mesure par la formation d'agrégats de plus forte nucléarité dans les systèmes à plus haute teneur en argent.

Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption présentés dans ce chapitre ont été acquis par spectroscopie en transmission sur un Cary 5000 UV-VIS-NIR puis corrigés en prenant en compte l'indice de réfraction linéaire $n(\lambda)$ ainsi que l'épaisseur e de l'échantillon de la manière suivante :

$$T_f = 1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (2.12)$$

$$\alpha_{(cm^{-1})} = \frac{-1}{e} * \ln\left(\frac{\%Transmission}{100 * T_f^2}\right) \quad (2.13)$$

L'équation 2.12 permet de déterminer les pertes de Fresnel T_f à chaque interface air/verre. Pour cela, l'indice de réfraction linéaire a été mesuré par réfractomètre d'Abbe à plusieurs longueurs d'onde. En effet, cette mesure permet de justifier que la dispersion d'indice peut être négligée dans la gamme de longueurs d'onde concernée dans ce chapitre. L'indice de réfraction : $n(\lambda)$ est considéré constant pour $\lambda = [200 - 800nm]$. Le coefficient α peut ainsi être déterminé en tenant compte de l'épaisseur e de l'échantillon (équation 2.13). Il s'agit du coefficient d'extinction linéaire mais il est, ici, assimilé au coefficient d'absorption linéaire puisque les phénomènes de diffusion sont considérés négligeables.

Effet des irradiations de type gamma et électronique L'épaisseur relativement faible des échantillons (quelques centaines de micromètres) permet de valider les mesures de coefficient d'absorption linéaire jusqu'à 120 cm^{-1} .

La figure 2.30 montre les coefficients d'absorption en fonction de la concentration en argent après irradiation gamma (à gauche) et irradiation par des électrons (à droite).

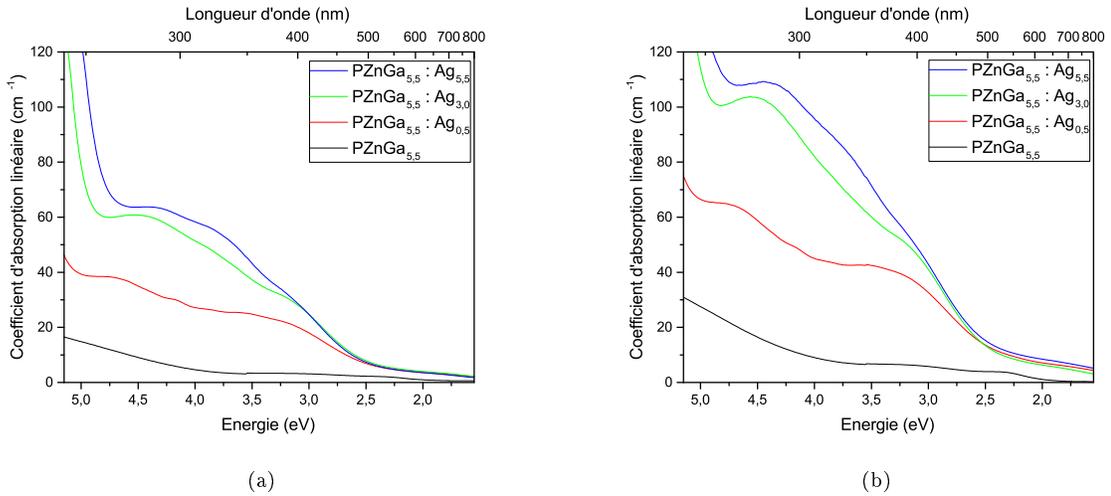


FIGURE 2.30: Spectres d'absorption de verres après irr. γ (a) et irr. e^- (b) en fonction de la teneur en ions argent.

L'ensemble des bandes d'absorption créées après irradiation se situent au-delà de 1.5 eV (en-dessous de 800 nm).

L'échantillon sans argent (courbe noire) comporte deux contributions très faibles centrées à environ 2.3 eV (540 nm) et 3.0 eV (410 nm). Un front d'absorption relatif à la matrice phosphate de zinc est présent au-delà de 4 eV (310 nm).

Les échantillons contenant de l'argent possèdent trois bandes majoritaires centrées à environ 3.3 eV (375 nm), 4.0 eV (310 nm) et 4.6 eV (270 nm). Une augmentation de l'absorption est également notable dans tout le domaine du visible et s'apparente à un fond continu. Il s'agit très probablement d'un phénomène de diffusion. Les très fortes absorptions mesurées dans le domaine du visible, couplées au phénomène de diffusion, permettent d'expliquer la forte coloration marron des échantillons.

Le front d'absorption dans l'ultraviolet (au-delà de 4.6 eV) est présent. Il s'agit de l'absorption due à la transition $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ des ions Ag^+ [24] qui n'ont pas été consommés lors de l'irradiation et qui vient s'ajouter aux nouvelles bandes d'absorption. Cette forte absorption est liée à celle du verre avant irradiation (figure 2.31).

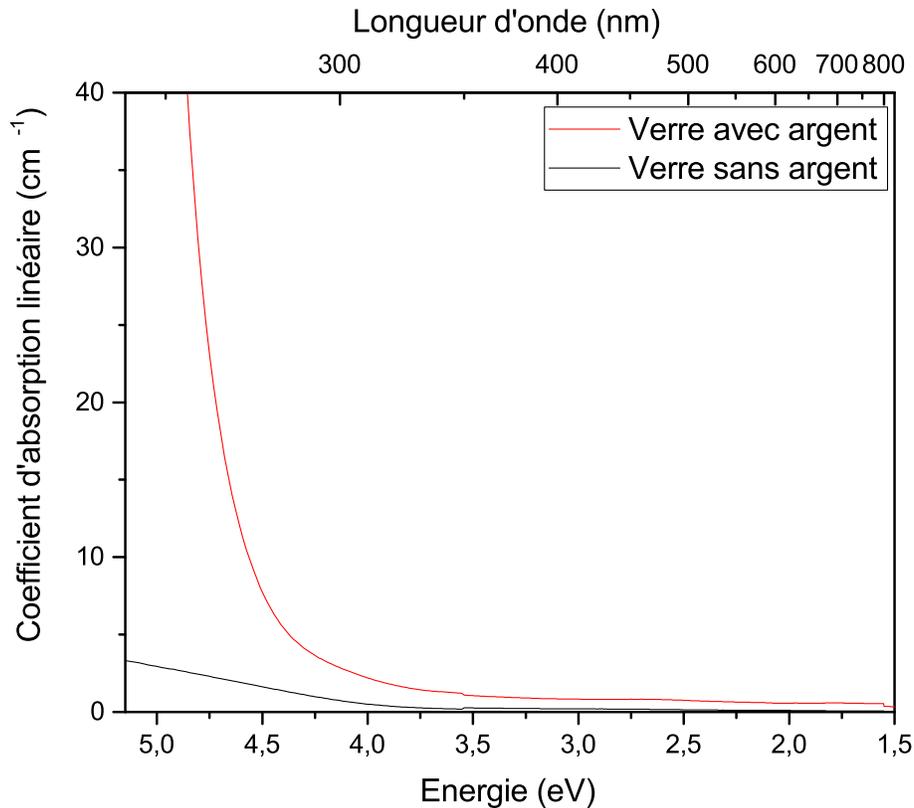


FIGURE 2.31: Spectres d'absorption de verres phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent (courbe rouge) et sans argent (courbe noire) avant irradiation.

En prenant en compte ce front d'absorption, les bandes stabilisées et dues aux irradiations des verres contenant de l'argent peuvent alors être déterminées par désomation des spectres d'absorption. La figure 2.32 présente les résultats qui en découlent :

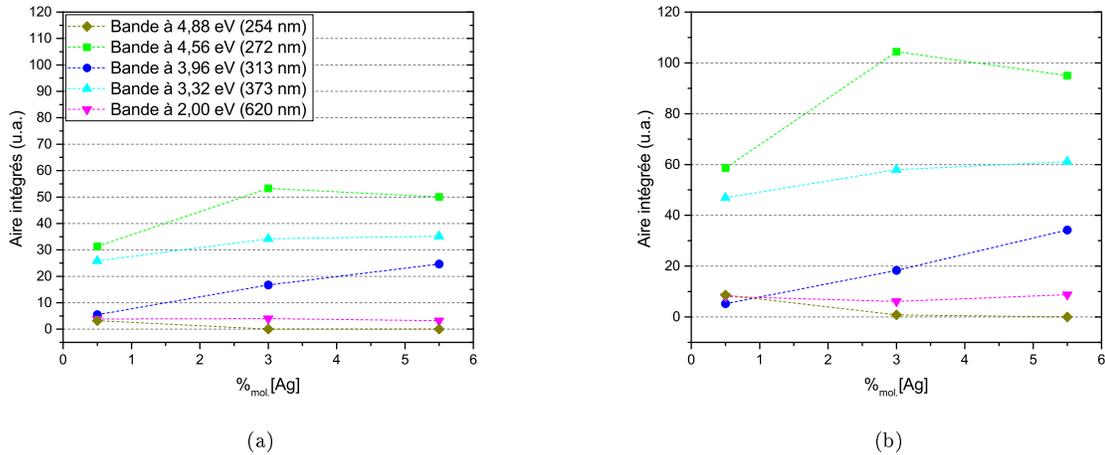


FIGURE 2.32: Evolution de l'aire intégrée des bandes d'absorption des échantillons vitreux après irr. γ (a) et irr. e^- (b).

Un premier constat est que les évolutions suivies par chaque bande sont les mêmes quel que soit le type d'irradiation subi. La différence est quantitative : l'irradiation sous faisceau électronique à plus forte dose produit des bandes d'absorption plus intenses.

La bande à 4.6 eV (270 nm) est la plus intense. Elle croit entre 0.5% et 3.0% d'argent puis décroît légèrement pour la teneur en argent la plus élevée. La contribution à 3.3 eV (375 nm) est croissante entre 0.5% et 3.0% puis devient constante entre 3.0 et 5.5% d'argent. Quant à la bande à 4.0 eV (310 nm), elle croit de manière monotone entre la plus basse concentration en ions argent et la plus forte.

L'absorption à 2 eV (620 nm) est faible et paraît rester constante. La contribution à haute énergie vers 4.9 eV (250 nm) est également faible et n'apparaît que dans l'échantillon contenant la plus faible teneur en argent.

Les défauts ponctuels de type POHC qui apparaissent à très faible énergie [17, 14, 25] pourraient donc être associés à une absorption vers 2-3 eV, visible dans l'échantillon ne contenant pas d'argent. Cependant, les mesures RPE indiquent très clairement que ces espèces disparaissent dès l'insertion

d'ions argent dans le verre. Les bandes d'absorption observées à faible énergie ne sont donc pas dues aux POHC et semblent conforter l'hypothèse d'un phénomène de diffusion optique.

La bande présente à très haute énergie (4.88 eV) et présente uniquement dans l'échantillon $PZnGa_{5.5}Ag_{0.5}$ est probablement due à la forte génération de défauts P_4 pour cette concentration en argent [17, 26, 14]. La RPE a montré que cette espèce décroît ensuite avec une concentration croissante en argent, ce qui expliquerait l'absence de signal à 3.0% et 5.5%.

Les trois bandes majoritaires dans les échantillons à forte concentration (3.0 et 5.5%) sont *a priori* dues à la présence d'une grande quantité d'espèces formées à partir d'ions argent comme le démontre l'étude par RPE :

- le domaine autour de 3.3 eV (375 nm) a déjà été associé à l'absorption des ions Ag^0 dans la littérature [27, 28, 29, 19, 30];
- le domaine autour de 4.0 eV (310 nm) à l'absorption des ions Ag^{2+} [27, 28, 29, 19, 30, 31];
- le domaine autour de 4.6 eV (270 nm) correspondrait à l'absorption d'agrégats d'argent.

Pour ce dernier domaine, il pourrait s'agir de l'espèce Ag_{m1}^{x1+} compte-tenu de l'évolution de l'intensité de cette bande en fonction de la quantité d'argent en comparaison avec l'étude RPE précédente. Kurobori *et al.* attribuent une absorption correspondante à des agrégats Ag_2^+ [29], et Ershov *et al* proposent des espèces du type Ag_3^{2+} [31].

Cependant, l'interprétation est délicate en raison du grand nombre de bandes d'absorption possibles dans une zone de longueurs d'ondes restreinte, ce qui rend complexe l'exercice de modélisation des spectres. En effet, le changement d'état d'oxydation des ions argent ou leur agrégation produisent des bandes d'absorption très proches car les nouvelles espèces formées restent néanmoins de nature très voisine.

La spectroscopie de luminescence est utilisée pour tenter de relier les évolutions des absorptions à celles obtenues en RPE.

Effet d'un traitement thermique post-irradiation La spectroscopie d'absorption des échantillons irradiés par rayonnement gamma a été effectuée après l'ensemble des traitements thermiques isochrones décrits précédemment jusqu'à une température de 350°C. La photographie 2.33 montre un échantillon contenant de l'argent et ayant subi ce traitement thermique. Ce recuit induit une nette décoloration du verre ainsi qu'une coloration jaunâtre inhomogène qui semble être en surface.



FIGURE 2.33: Photographie d'un verre contenant de l'argent ayant subi un traitement thermique à 350°C après irradiation par un rayonnement gamma.

La figure 2.34 montre les spectres d'absorption d'un échantillon contenant 5.5% d'argent correspondants.

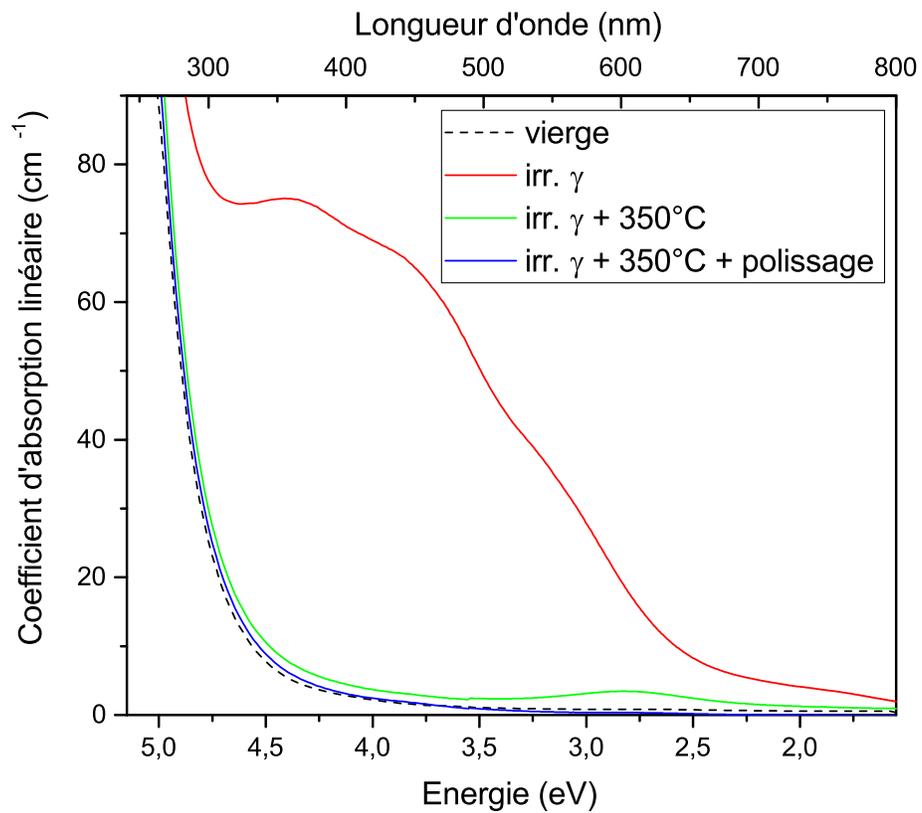


FIGURE 2.34: Spectres d'absorption du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ irradié par rayonnement gamma puis traité thermiquement.

L'échantillon a subi un polissage afin d'éliminer quelques dizaines de micromètres aux deux surfaces. D'un point de vue visuel, ceci a permis d'éliminer totalement la coloration jaunâtre. Il est rendu parfaitement incolore et transparent. La spectroscopie d'absorption permet de montrer que cette coloration

de surface était due à une bande d'absorption centrée à environ 2.8 eV (440 nm) pouvant correspondre à une résonance plasmon de surface de nanoparticules métalliques d'argent [32]. Le traitement thermique a donc provoqué une cristallisation de surface de ces particules notées Ag_n .

En revanche, ce même traitement a également provoqué une relaxation de l'ensemble des espèces et défauts induits par irradiation gamma dans la partie massive de l'échantillon puisque la courbe d'absorption après polissage se superpose parfaitement avec celle du verre initial avant traitement thermique et avant irradiation.

Spectroscopie de luminescence

Le spectrophotomètre utilisé est un Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 212. Les spectres d'excitation ont été corrigés en tenant compte de la variation du flux incident. Les spectres d'émission ont été corrigés en tenant compte de la transmission du monochromateur et de la réponse du photomultiplicateur.

La spectroscopie de luminescence a été réalisée sur les échantillons massifs irradiés (gamma et électron). Il faut souligner que les conditions expérimentales ont été choisies afin de ne pas perturber le système vitreux sondé, c'est-à-dire que le flux de photons incident est volontairement choisi faible pour limiter tout phénomène de photo-blanchiment / -noircissement lors de la mesure, tout en s'assurant que les mesures sont significatives grâce à un nombre de coups suffisants mesurés par le photomultiplicateur. Compte-tenu de la difficulté d'atteindre des grandeurs absolues, seule la distribution spectrale sera discutée et les spectres ont été normalisés .

La figure 2.35 représente les spectres de luminescence associés aux verres contenant 0.5% (courbes noires), 3.0% (courbes rouges) et 5.5% (courbes vertes) d'ions argent en fonction du type d'irradiation (gamma : graphes a & b ; électron : graphes c & d). Différentes conditions de luminescence ont été sélectionnées afin de mener cette étude :

- les spectres d'excitation ont été mesurés pour des longueurs d'onde d'émission λ_{em} de 550 nm (courbes en pointillés, figures 2.35b et 2.35d) et 700 nm (courbes en pointillés, figures 2.35a et 2.35c) ;
- les spectres d'émission ont été mesurés pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} de 305 nm (courbes pleines, figures 2.35a et 2.35c) et 380 nm (courbes pleines, figures 2.35b et 2.35d).

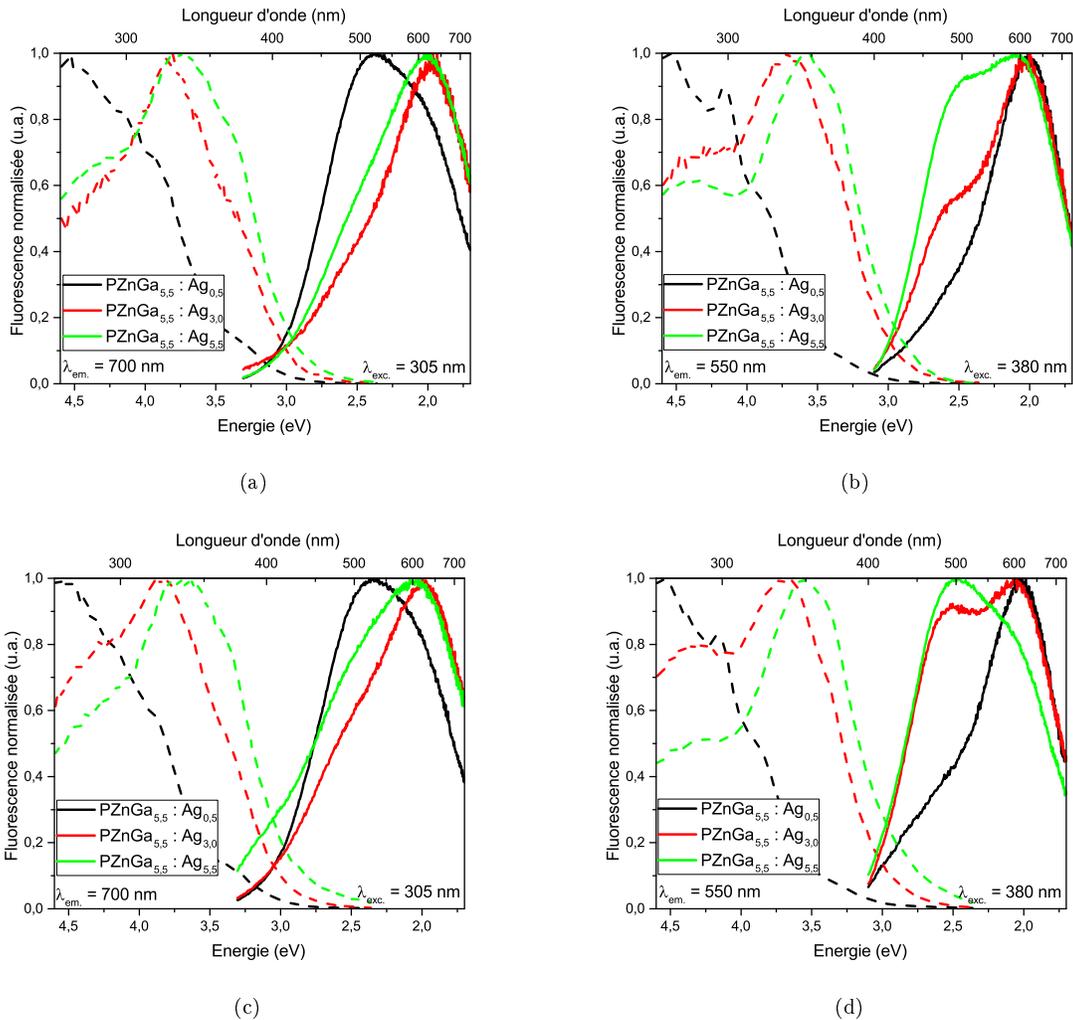


FIGURE 2.35: Spectres de luminescence de verres après irradiation par rayonnement gamma (a & b) et après irradiation par faisceau électronique (c & d) en fonction de la concentration molaire en ions argent.

Les spectres d'émission semblent être composés d'au moins deux contributions centrées vers 1,92 eV (646 nm) et vers 2,45 eV (506 nm). Une troisième bande apparaît vers 3,14 eV (395 nm) pour une dose d'irradiation plus importante (électronique) et à concentration d'argent élevée (figure 2.35c, courbe verte).

Les spectres de l'échantillon contenant seulement 0.5% d'argent semblent présenter la luminescence d'espèces différentes. En effet, le signal entre 2.4 et 2.6 eV (475-515 nm) est différent de celui des deux autres échantillons et les spectres d'excitation sont très différents. Ces bandes sont probablement dues à

la forte présence d'espèces de type P_4 et de POHC [33] dans cet échantillon, après irradiation ionisante, comme l'indique la RPE. L'échantillon dénué d'argent ne présente pas de propriété de luminescence significative pour des excitations à 305 et 380 nm, ce qui écarte l'hypothèse que la bande de luminescence puisse être associée aux POHC. L'influence de la concentration en argent sur les propriétés de luminescence sera donc discutée essentiellement vis-à-vis des résultats concernant les teneurs à 3.0 et 5.5% d'argent.

La contribution dans le rouge vers 1.92 eV (645 nm) est présente dès les faibles concentrations en argent mais également dès les faibles doses d'irradiation. La littérature l'attribue aux espèces Ag^{2+} [29, 27, 30], ce qui semble être confirmé par la forte production induite par irradiation, et ce, quelles que soient les conditions d'irradiation ou la teneur en argent initiale. Des mesures de durées de vie ont été effectuées afin de relever le temps caractéristique à cette espèce qui est de l'ordre de la microseconde. La figure 2.36b présente ce résultat pour une excitation à 325 nm et une émission à 630 nm du verre $PZnGa_{5,5} : Ag_{5,5}$ irradié par des électrons.

La réponse des espèces agrégées a également été étudiée. Les durées de vie caractéristiques associées sont de l'ordre de la nanoseconde. La figure 2.36a présente la mesure de celles-ci dans le verre contenant 5.5% d'argent ayant été exposé au faisceau d'électrons.

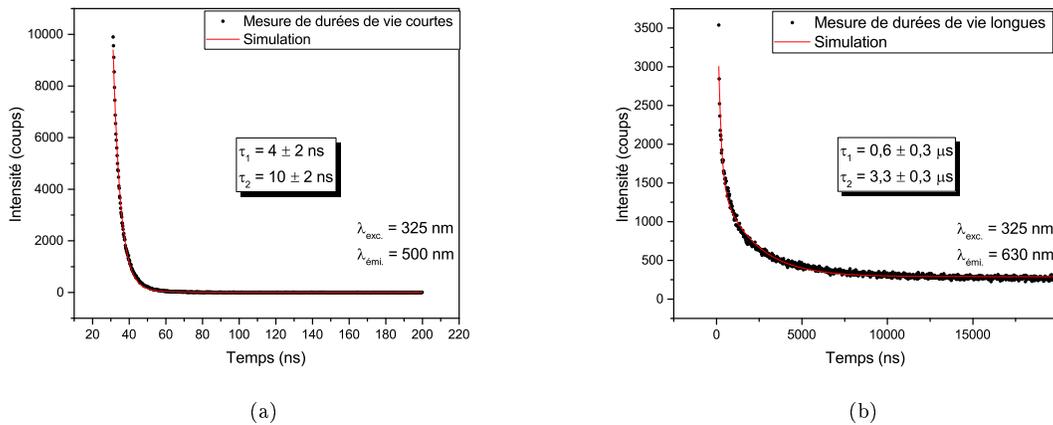


FIGURE 2.36: Déclins de luminescence du verre contenant 5.5% d'argent après irradiation e^- et simulation exponentielle des durées de vie courtes (a) et des durées de vie longues (b).

Deux familles de durées de vie sont mesurées :

- des déclins de l'ordre de la nanoseconde de 4 ± 2 ns et 10 ± 2 ns ;
- des déclins de l'ordre de la microseconde de 0.6 ± 0.3 μ s et 3.3 ± 0.3 μ s.

La collection des photons à 630 nm a été choisie afin d'être préférentiellement sélective sur l'espèce émettant à cette longueur d'onde et afin d'avoir suffisamment de signal. Néanmoins, le signal est convolué avec, au moins, l'émission voisine à 500 nm puisque les bandes se recouvrent. Ceci se traduit donc par la détection de plusieurs durées de vie.

La durée de vie de plusieurs microsecondes est à relier à l'émission propre des Ag^{2+} [19]. Cette mesure vient confirmer l'attribution de cette bande très intense et donc la luminescence rouge à ces ions.

Les durées de vie courtes ont été mesurées dans un second temps avec des conditions expérimentales adaptées (insert figure 2.36). Elles sont de l'ordre de la nanoseconde et sont associées à la luminescence d'espèces moléculaires telles que les agrégats d'argent [34]. L'émission centrée à 500 nm semble donc être due à ces agrégats. Celle de 4 ns est discutable car elle pourrait correspondre à la durée d'émission propre à la lampe dont la largeur à mi-hauteur est de 3 ns.

La seconde contribution vers 500 nm croit pour une teneur d'autant plus importante en argent et pour une dose d'irradiation d'autant plus élevée. Or, la mesure par spectroscopie RPE a montré que le rapport $[Ag^{2+}]/[Ag^0]$ est constant entre 3.0 et 5.5% d'argent (figure 2.38), ce qui écarte l'hypothèse que cette luminescence à 500 nm puisse être due aux ions Ag^0 . Cette contribution semble être reliée à la formation d'agrégats d'argent.

L'identification des agrégats reste délicate. De récents travaux s'attachent à la description du diagramme d'énergie d'agrégats moléculaires d'argent par des calculs du type DFT (Density Functional Theory). Velázquez *et al.*, par exemple, ont établi le diagramme énergétique (figure 2.37b) correspondant à un agrégat de type Ag_4^{2+} dans un verre oxyfluoré (figure 2.37a) en concordance avec des mesures de luminescence et de durée de vie.

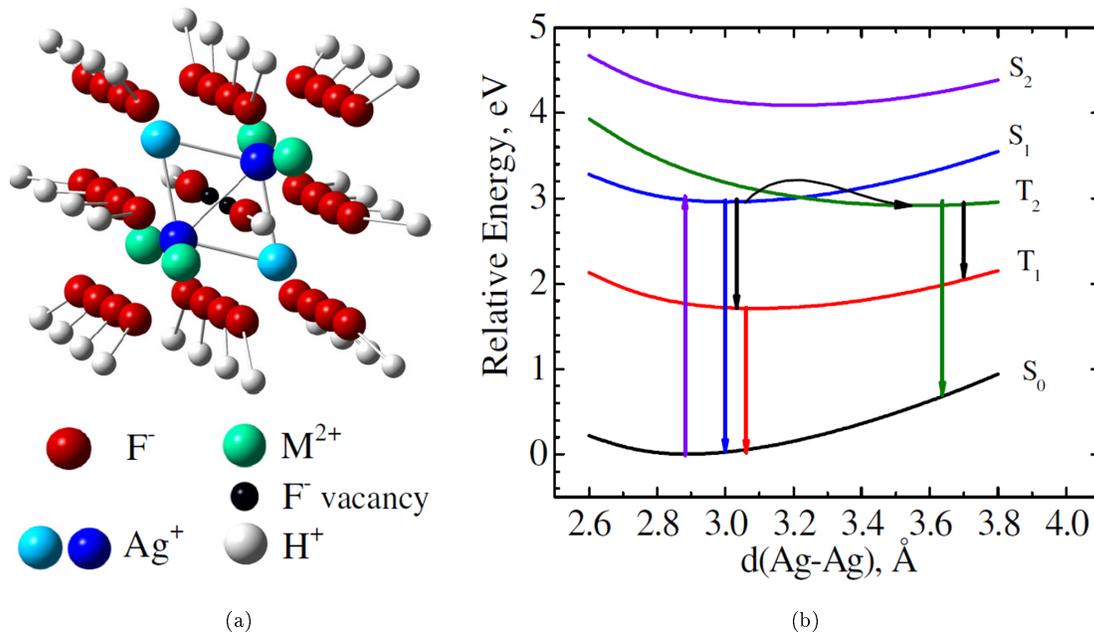


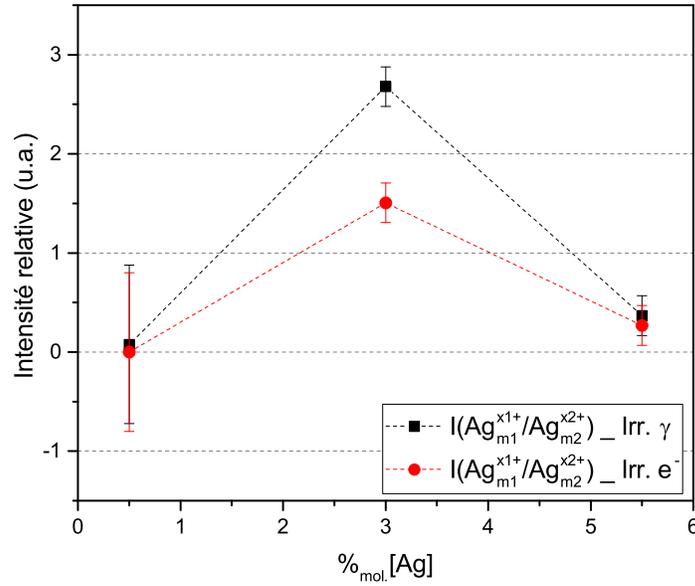
FIGURE 2.37: Représentation du tétramère Ag_4^{2+} dans sa première sphère de coordination au sein d'un réseau hôte oxyfluoré (a) et diagramme d'énergie associé calculé par Velazquez *et al.* (b). Les flèches ascendantes et descendantes indiquent des transitions par excitation et par émission possibles, respectivement [13].

Les domaines de luminescence présentés dans cette étude coïncident fortement avec ceux présentés ici, à savoir plusieurs bandes d'absorption entre 300 et 350 nm et une émission centrée autour de 500 nm.

Les luminescences observées vers 500 nm dans les verres PZn :Ag sont prépondérantes dans les verres contenant de fortes teneurs en argent, et contenant donc un grand nombre de dimères avant irradiation. Il est possible de supposer que cette paire est susceptible de capturer un électron pour former directement une espèce du type Ag_2^+ qui serait intermédiaire à la production de Ag_4^{2+} .

Par ailleurs, de nombreuses études par spectroscopie RPE ont été menées dans les zéolites contenant de l'argent [35, 36] en corrélation avec les propriétés de luminescence associées. Il est, encore une fois, délicat d'attribuer directement les signatures spectrales présentes dans ces matériaux avec celles des verres étudiés mais des espèces de nucléarité similaire ont pu être identifiées telles que Ag_3^+ ou Ag_3^{2+} par exemple.

Il faut noter qu'il serait nécessaire de faire l'acquisition des spectres RPE à basse température dans notre cas afin d'améliorer la qualité des signaux, de mieux les résoudre.



(a)

FIGURE 2.38: Evolutions relatives de l'intensité RPE des agrégats Ag_{m1}^{x1+} par rapport à l'intensité RPE des agrégats Ag_{m2}^{x2+} formés après irradiation par rayonnement gamma (courbe noire) et par faisceau électronique (courbe rouge) en fonction de la fraction molaire en ions argent.

La contribution à 3,1 eV (400 nm) est également associée à la création d'espèces moléculaires d'argent puisque, en accord avec les mesures RPE, seuls des agrégats apparaissent potentiellement lors de l'irradiation aux électrons et pour des concentrations supérieures à 3% en argent.

La figure 2.38 montre l'évolution du rapport d'intensités RPE entre les agrégats de type Ag_{m1}^{x1+} et de type Ag_{m2}^{x2+} en fonction de la teneur en argent dans le cas de l'irradiation γ (courbe noire) et de l'irradiation par des électrons (courbe rouge). Pour 0.5% d'argent, le rapport d'intensités RPE est quasiment nul. Peu de phénomène d'agrégation est permis, notamment pour la formation des espèces Ag_{m1}^{x1+} . La composition intermédiaire à 3.0% favorise la formation des Ag_{m1}^{x1+} , surtout pour une irradiation gamma qui représente un plus faible débit de dose par rapport à l'irradiation e^- . En revanche, la formation d'agrégats Ag_{m2}^{x2+} est favorisée à 8.0%. Ces résultats montrent que les Ag_{m2}^{x2+} sont préférentiellement produits à haute teneur en argent et pour une irradiation plus ionisante. Ce constat tend à montrer un phénomène de conversion des Ag_{m1}^{x1+} en Ag_{m2}^{x2+} , ou du moins que les mécanismes physico-chimiques

permettent la formation des Ag_{m1}^{x1+} en premier lieu puis autorise celle des Ag_{m2}^{x2+} .

Il est intéressant de comparer ces évolutions relatives avec les profils d'émission de luminescence (figure 2.35). L'évolution en rapport avec les deux types d'agrégats converge effectivement dans le sens de l'attribution de la bande de luminescence vers 500 nm aux espèces Ag_{m2}^{x2+} . Afin de confirmer cela, l'évolution relative de l'intensité RPE de cet agrégat avec celle des ions Ag^{2+} est représentée en figure 2.39.

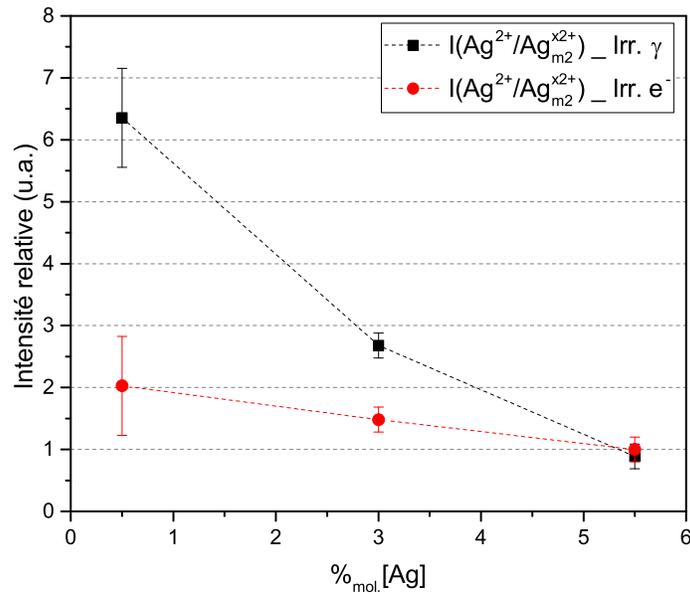


FIGURE 2.39: Evolutions relatives de l'intensité RPE des espèces Ag^{2+} par rapport à l'intensité RPE des agrégats Ag_{m2}^{x2+} formés après irradiation par rayonnement gamma (courbe noire) et par faisceau électronique (courbe rouge) en fonction de la fraction molaire en ions argent.

L'évolution relative des quantités d'espèces détectées par RPE suivent effectivement l'inversion des bandes de luminescence, que ce soit pour une fraction molaire en argent croissante ou pour un débit de dose plus important qui favorisent les espèces Ag_{m2}^{x2+} par rapport aux ions Ag^{2+} et donc la bande de luminescence vers 500 nm par rapport à celle centrée vers 630 nm.

Les spectres d'excitation vont maintenant être discutés. Ils semblent être plus complexes et il convient d'isoler celui relatif à l'espèce Ag^{2+} qui a été très clairement identifiée en émission. Cette émission est presque « isolée » dans l'échantillon contenant 3.0% d'argent et irradié par un rayonnement

gamma. Le spectre d'excitation obtenu pour une longueur d'onde d'émission de 700 nm permet *a priori* de sélectionner préférentiellement la luminescence des ions Ag^{2+} en évitant l'excitation de l'espèce qui émet autour de 500 nm (courbe rouge en pointillés, figure 2.35a). Ce spectre d'excitation est composé de trois distributions gaussiennes centrées à 3,4 eV (365 nm), 3,8 eV (326 nm) et 4,4 eV (282 nm). Ces trois bandes associées à l'absorption des ions Ag^{2+} semblent être en lien avec un probable éclatement des orbitales 3d de l'argent [19].

Le spectre d'excitation du verre contenant 3.0% d'argent obtenu après irradiation gamma pour une longueur d'onde d'émission de 550 nm est la somme du spectre précédent et de celui de l'espèce émettant vers 500 nm (courbe rouge en pointillés, figure 2.35b). La différence des deux spectres d'excitation est présentée en figure 2.40. Le spectre différence révèle une bande vers 3.5 eV (354 nm) et une seconde contribution au-delà de 4.0 eV (400 nm) correspondant aux ions Ag^+ .

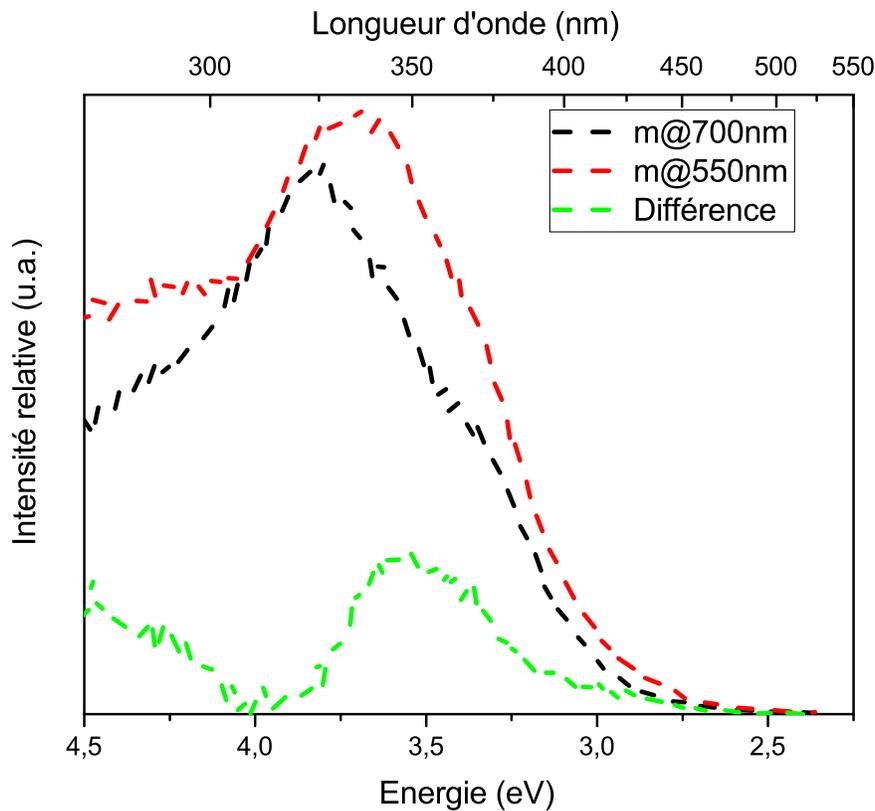


FIGURE 2.40: Spectre différence (courbe verte) de luminescence de l'échantillon $PZnGa_{5,5} : Ag_{3,0}$ après irradiation gamma entre la courbe rouge (spectre d'excitation obtenu pour une émission à 700 nm) et la courbe noire (spectre d'excitation obtenu pour une émission à 550 nm).

Cette hypothèse de bande d'excitation vers 3,5 eV (355 nm) relative aux agrégats d'argent a pu être vérifiée expérimentalement grâce à des spectres d'excitation réalisés pour des longueurs d'onde d'émission beaucoup plus basses (440 nm) et limitant ainsi la luminescence des Ag^{2+} émettant au-delà de 600 nm :

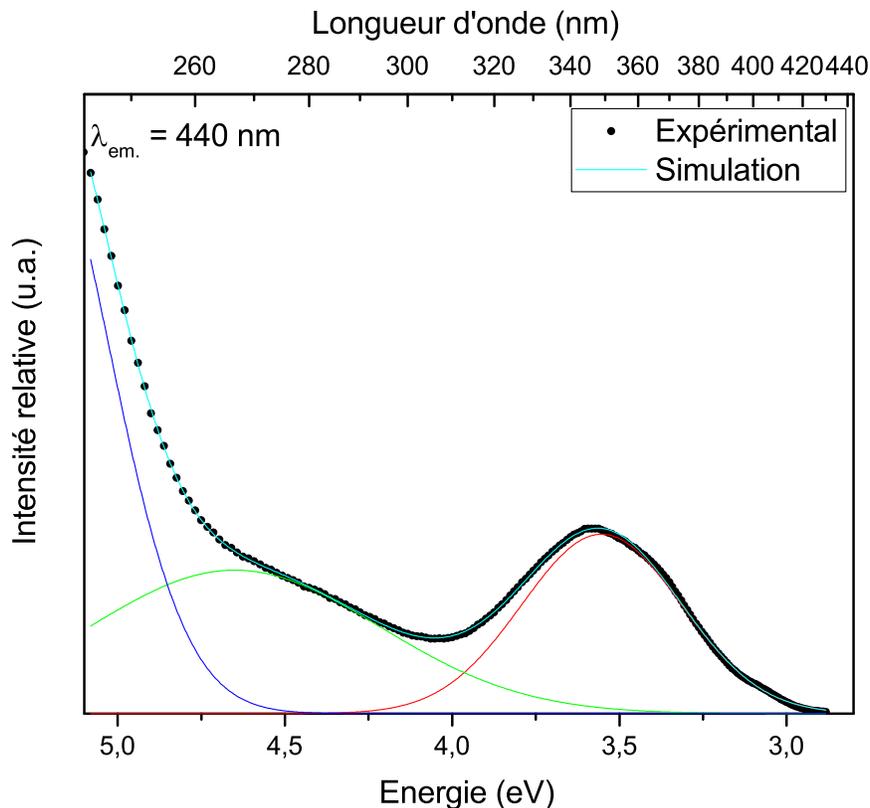


FIGURE 2.41: Spectre d'excitation de l'échantillon $PZnGa_{5,5} : Ag_{3,0}$ après irradiation gamma pour une émission à 440 nm et simulation par des contributions gaussiennes.

Les bandes verte et bleue à haute énergie, centrées respectivement vers 230 et 260 nm, sembleraient correspondre à la luminescence des ions argent contenus dans le verre avant irradiation et qui n'ont donc pas été « consommés » (voir figure 2.14a et figure 2.14c). Outre les phénomènes d'absorption concurrentielle qui peuvent avoir lieu dans ce système rendu relativement complexe, la bande relative aux dimères $Ag^+ - Ag^+$ semble remarquablement faible par rapport à celle des ions Ag^+ isolés en

comparaison avec le verre de départ avant irradiation. Il semblerait ainsi que les dimères sont très largement consommés au cours des différentes irradiations ionisantes.

Effet d'un traitement thermique post-irradiation Les recuits thermiques ont montré par RPE la redissolution des espèces formées à partir des ions argent. Cependant, des signatures très faibles de luminescence (intensités inférieures de un à deux ordres de grandeurs) sont toujours présentes à l'issue de ce traitement à 350°C :

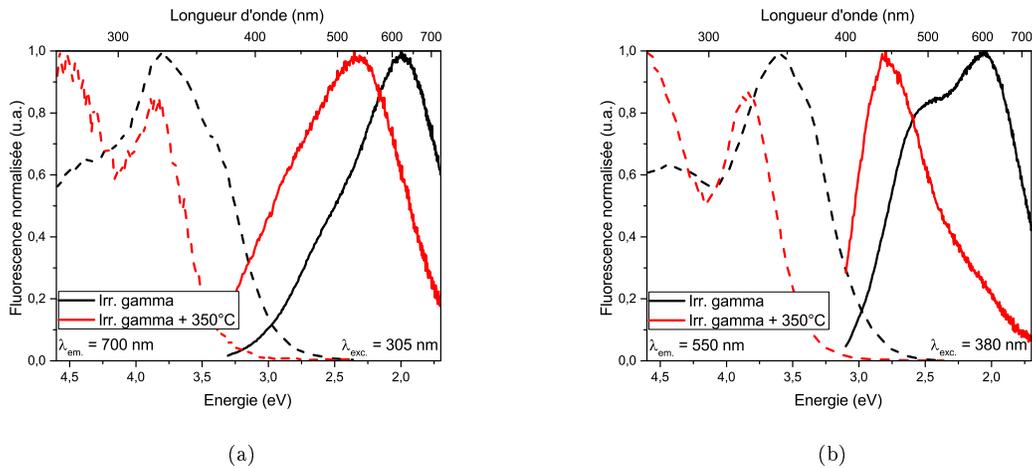


FIGURE 2.42: Spectres de luminescence de verres après irradiation par rayonnement gamma.

Les spectres d'émission semblent être composés de deux bandes centrées vers le bleu à 2.9 eV (430 nm) et à 2.3 eV (540 nm). Globalement, une grande partie des espèces a disparu. Une seule famille d'espèces persiste mais n'est pas détectée par spectroscopie RPE. Seuls des agrégats résiduels semblent être à l'origine de cette luminescence mesurée.

Les spectres d'excitation sont composés de deux contributions majoritaires centrées à 3.84 eV (323 nm) et à 4.52 eV (274 nm). Il peut notamment s'agir d'espèces très stables.

2.3.2 Influence de la substitution de l'argent par l'ion sodium et influence du taux de gallium

Les processus de diffusion sont un point clé quant à l'agrégation des ions argent. Un moyen potentiel d'accentuer la photosensibilité est la modification structurale du système vitreux de départ par l'ajout

d'un ion alcalin. En effet, ils sont communément utilisés en tant que modificateurs de réseau vitreux.

L'ion sodium Na^+ semble être un bon candidat à la substitution de l'ion Ag^+ pour plusieurs raisons :

- il est de même valence +I que l'argent ;
- il est de taille comparable à celle de l'argent ;
- il possède une mobilité ionique très élevée ;
- il est aisé de l'introduire au sein d'une matrice phosphate de zinc ;
- il ne possède, *a priori*, pas de propriétés optiques dans la zone d'intérêt (bandes d'absorption ou luminescence).

Par ailleurs, Greaves [37] met en évidence une propension du sodium à favoriser la diffusion ionique dans les verres par la création de chemins diffusionnels au sein de la microstructure.

La matrice vitreuse phosphate de zinc est la même que celle utilisée précédemment. Il s'agit de substituer tout ou partie de la quantité d'argent initiale par des ions sodium. Trois cas seront pris en compte :

- 100%_{mol.} d'argent ;
- 50%_{mol.} d'argent et 50%_{mol.} de sodium ;
- 100%_{mol.} de sodium.

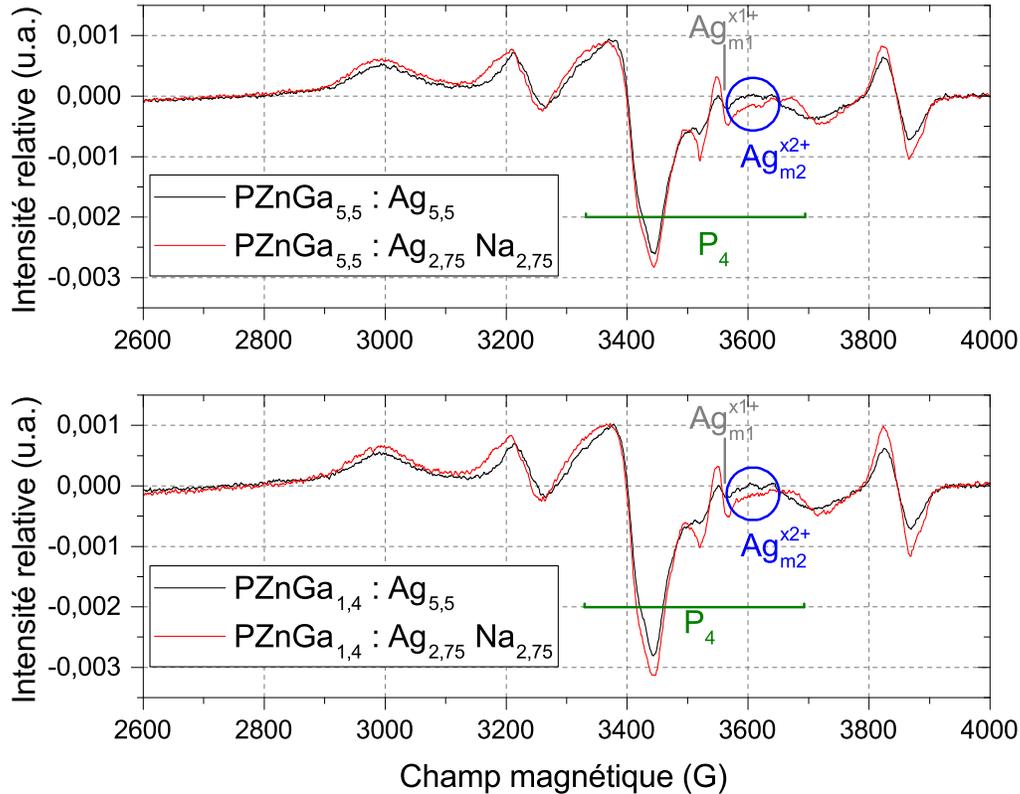
L'influence du taux de gallium est également étudiée puisque cet ion est employé dans le but de stabiliser le réseau vitreux. Il pourrait ainsi s'avérer qu'il contribue à « rigidifier » le réseau et donc à empêcher les phénomènes de diffusions ioniques. Cet ion est ainsi inséré soit à hauteur de 1.4%_{mol.}, soit à hauteur de 5.5%_{mol.}.

La nomenclature des échantillons est la même que précédemment en ajoutant la stœchiométrie z en sodium correspondante : $PZnGa_x : Ag_yNa_z$.

Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique

Les conditions d'irradiation sont strictement les mêmes que précédemment, ainsi que les conditions d'acquisition des spectres RPE.

Effet d'une irradiation gamma La figure 2.43 expose les spectres RPE des échantillons contenant 1.4% (bas) et 5.5% de gallium (haut).


 FIGURE 2.43: Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement γ .

L'effet du taux de gallium sur la forme des spectres RPE est très limité suite à l'irradiation γ . Peu de modifications sont notables mis-à-part l'intensité des signaux qui est globalement plus importante dans le cas de l'échantillon $PZnGa_{1,4} : Ag_{2,75}Na_{2,75}$, c'est-à-dire pour une faible teneur en gallium. L'augmentation du taux d'oxyde de gallium dans le verre semblerait défavoriser les mécanismes de formation d'agrégats d'argent.

En revanche, la substitution de la moitié des ions argent par des ions Na^+ a clairement un impact sur les espèces formées par irradiation. La production d'ions Ag^{2+} et Ag^0 est globalement accrue malgré le fait que le nombre d'ions argent par unité de volume soit plus faible. Il semblerait que le sodium favorise également l'apparition de défauts P_4 comme le montre la figure 2.43. La zone la plus impactée est celle entre 3500 et 3700 G relative aux agrégats d'argent. En effet, le signal des Ag_{m1}^{x1+} est environ 10 fois plus important en terme d'intensité relative I lorsque l'argent est substitué par du sodium. Cependant, l'évolution est contraire en ce qui concerne le massif relatif aux agrégats d'argent

de type Ag_{m2}^{x2+} puisque ce signal semble diminuer de manière drastique. Le sodium permet donc de faciliter la capture d'électrons par la matrice comme en témoigne la couleur très rose des échantillons et de favoriser la formation de paires électron/trou sur les atomes d'argent et la formation d'agrégats Ag_{m1}^{x1+} . Ainsi, les mécanismes conduisant à la formation des agrégats Ag_{m1}^{x1+} sont aussi très favorisés. Néanmoins, les espèces Ag_{m2}^{x2+} sont produites en quantité moindre. Ceci pourrait s'expliquer par un réservoir d'argent qui est amoindri (une partie est substituée par du sodium) et qui ne suffit plus à former efficacement ce type d'agrégats.

Effet d'une irradiation électronique La figure 2.44 met en évidence l'effet de l'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV.

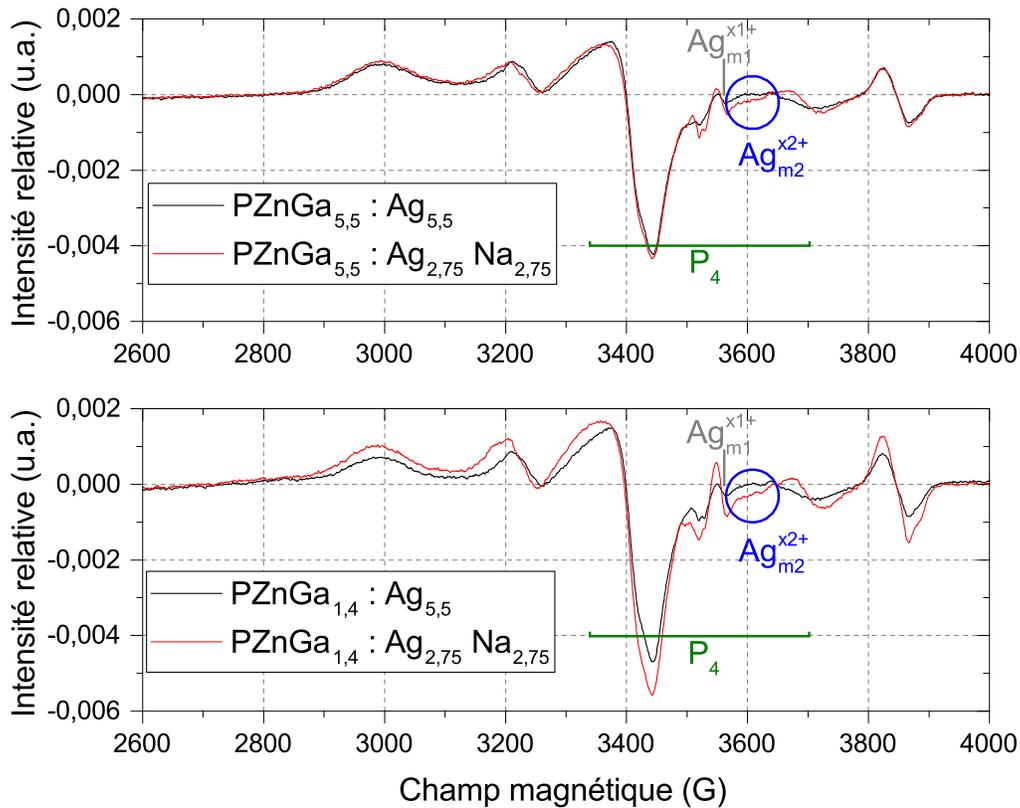


FIGURE 2.44: Spectres RPE de verres après irradiation par faisceau e^- .

Les observations sont globalement les mêmes que dans le cas de l'irradiation gamma. La substitution partielle de l'argent par les ions alcalins a beaucoup moins d'impact pour une forte teneur en gallium

lors d'une irradiation très ionisante (spectre du haut, figure 2.44) alors que l'effet de la substitution est exaltée pour une faible teneur en gallium (spectre du bas). Enfin, le signal correspondant aux espèces peroxydes est plus important dans le cas de l'ajout des ions sodium.

L'effet du gallium est donc notable puisqu'il semble limiter la formation de nouvelles espèces lors des différentes irradiations. L'introduction de cet ion perturbe la compensation de charge et certainement la stabilisation des ions métalliques, ce qui aurait pour conséquence de modifier la propension du verre à capturer les électrons. Une quantité de gallium croissante a tendance à stabiliser l'ion en site tétraédrique plutôt qu'en site octaédrique [3]. Une charge négative est alors disponible pour stabiliser éventuellement un cation tel que l'argent. L'augmentation du taux de gallium peut augmenter la dimensionnalité du réseau vitreux par réticulation et ainsi limiter les processus de diffusion d'ions et d'atomes d'argent et donc limiter l'agrégation.

A contrario, le sodium permet d'obtenir une structure plus ouverte de part sa nature de modificateur de réseau et favorise la mobilité des ions Ag^+ . Il permet de stabiliser plus de défauts puisque la quantité d'ions argent comportant un trou est plus importante malgré une concentration volumique N_{Ag} beaucoup plus faible. En revanche, la faible concentration volumique d'ions argent ne permet pas de stabiliser les agrégats Ag_{m2}^{x2+} en quantité. Ceci laisse fortement présumer que la taille des espèces Ag_{m1}^{x1+} est moins importante que celle des espèces Ag_{m2}^{x2+} .

Effet d'un traitement thermique post-irradiation Le même protocole d'acquisition des spectres après traitement thermique que précédemment a été utilisé sur les échantillons contenant du sodium. Les spectres des échantillons $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ (haut) et $PZnGa_{1.4} : Ag_{2.75}Na_{2.75}$ (bas) sont présentés en figure 2.45 ainsi que l'évolution de différents signaux (figure 2.46) avec la température.

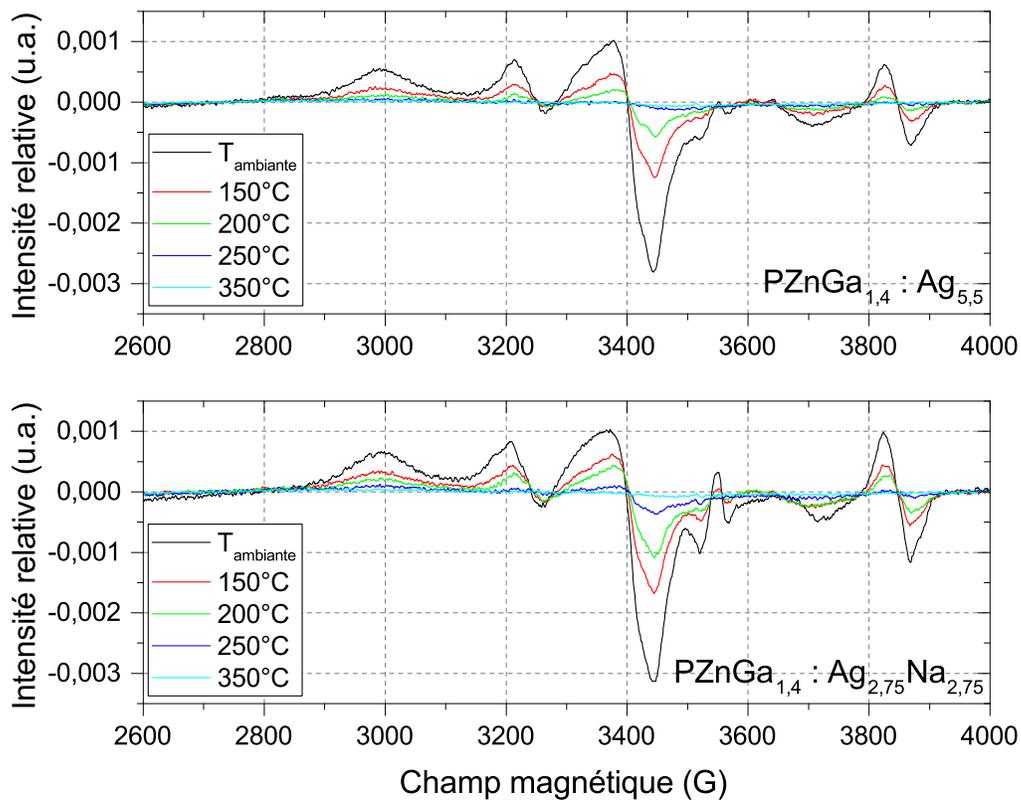


FIGURE 2.45: Spectres RPE de verres après irradiation par rayonnement gamma en fonction de la température de traitement thermique.

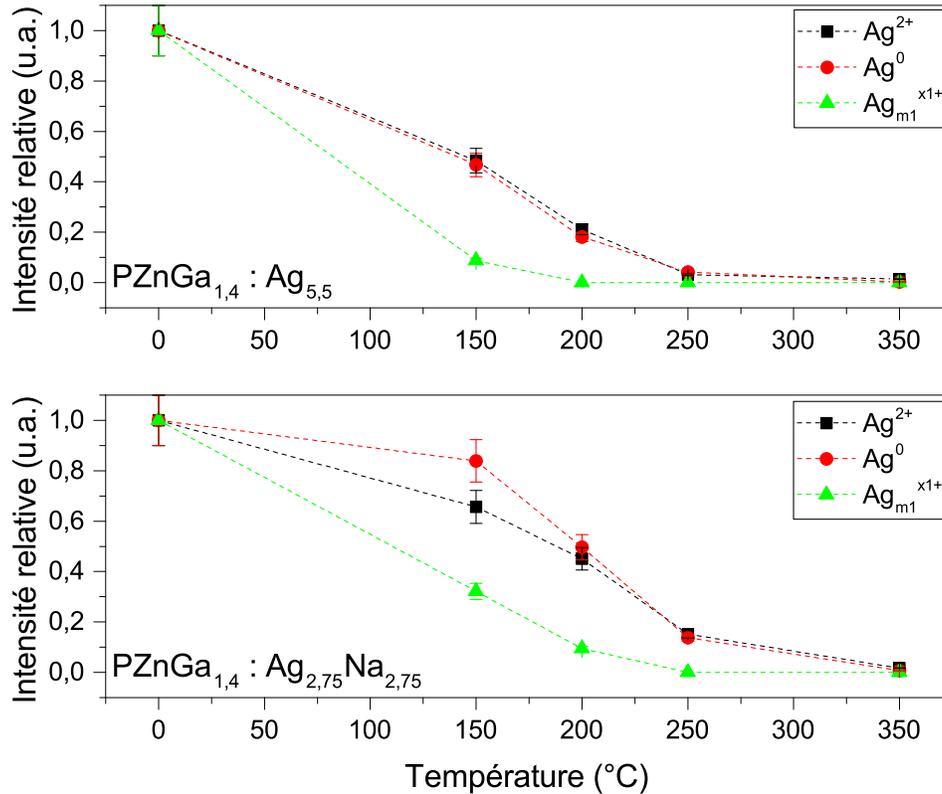


FIGURE 2.46: Analyse de l'intensité pic-à-pic de différentes espèces mesurée par RPE en fonction de la température de traitement thermique.

L'évolution des différentes espèces montre que l'ajout de sodium nécessite une température accrue pour impliquer la disparition totale des Ag^0 , des Ag^{2+} ou des Ag_{m1}^{x1+} . En effet, les centres électron/trou persistent jusqu'à 250°C dans l'échantillon ne contenant que de l'argent (haut) alors qu'ils persistent au-delà (environ jusqu'à 280°C) dans l'échantillon dont la moitié des ions argent ont été substitués par du sodium. Les espèces Ag_{m1}^{x1+} ont disparu à partir de 200°C dans le système à l'argent alors qu'ils disparaissent pour une température supérieure de 50°C dans le système partiellement substitué. L'ion Na^+ permet donc d'augmenter la stabilité thermique des espèces formées par irradiation gamma.

Spectroscopie d'absorption

L'évolution du coefficient d'absorption linéaire $\alpha(cm^{-1})$ en fonction des compositions vitreuses et du type d'irradiation est présentée en figure 2.47.

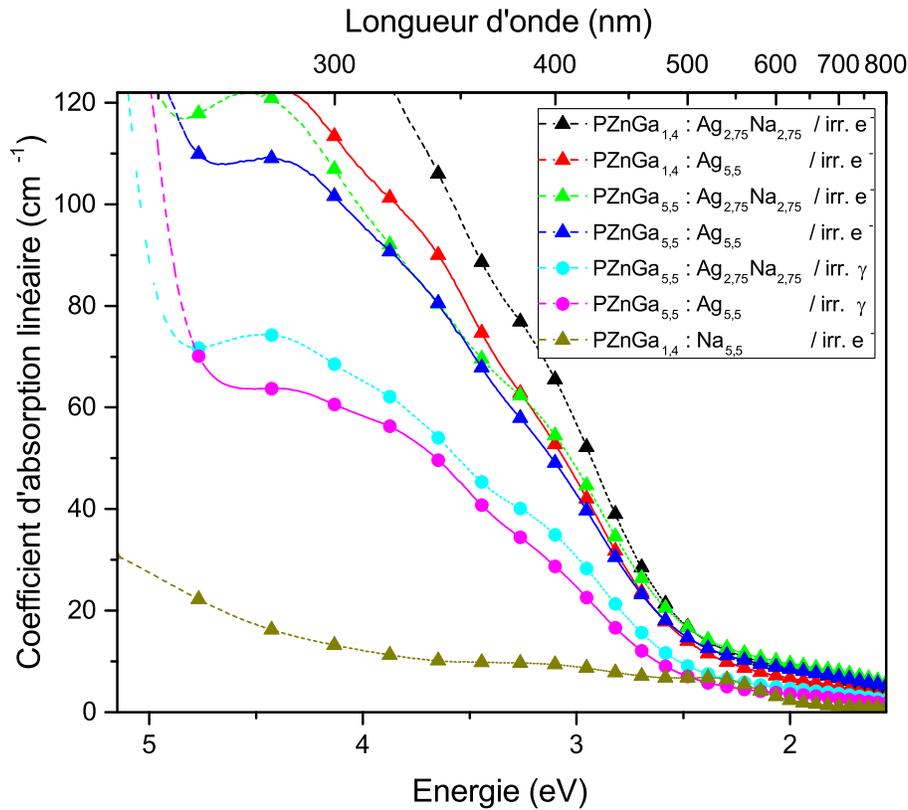


FIGURE 2.47: Spectres d'absorption en fonction du ratio [Ag]/[Na], de la fraction molaire en gallium et pour différents types d'irradiation.

Le spectre d'absorption réalisé après irradiation sur l'échantillon ne contenant que du sodium ($PZnGa_{1,4} : Na_{5,5}$) présente deux bandes d'absorption très faibles à 2.3 eV (540 nm) et 3.0 eV (415 nm) en accord avec celui collecté pour la composition $PZnGa_{5,5}$ (figures 2.30a et 2.30b).

L'influence du gallium est ensuite discutée en comparant les courbes bleue (5.5%_{mol.}[Ga]) et rouge (1.4%_{mol.}[Ga]) comme présenté en figure 2.48. Le nombre d'ions argent par unité de volume varie de moins de 5% entre deux compositions comportant deux teneurs différentes en gallium et à taux d'argent fixé. Or, l'amplitude des effets mesurés en absorption varie de plus de 10% dans certains domaines de longueurs d'onde, ce qui signifie clairement que l'influence de la concentration volumique d'ions Ag^+ peut être négligée.

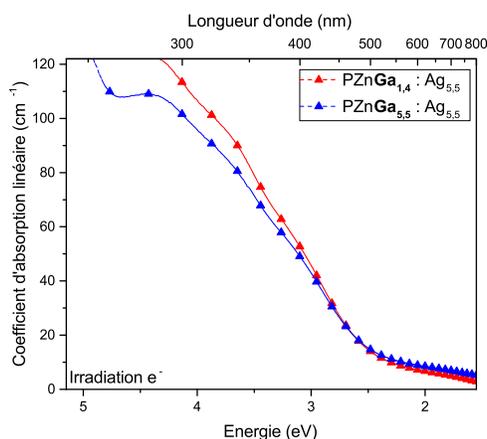


FIGURE 2.48: Influence de la fraction molaire en gallium dans un verre phosphate de zinc contenant de l'argent sur l'absorption induite par une irradiation aux électrons.

L'irradiation électronique a produit les mêmes bandes d'absorption dans les deux échantillons mais qui sont plus intenses lorsque le taux de gallium est réduit, notamment dans la zone des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (la même observation peut être faite en comparant les courbes verte et noire). Cette évolution est conforme à l'observation faite par spectroscopie RPE.

L'influence de la substitution partielle de l'argent par du sodium est effectuée en comparant les courbes magenta (5.5% $_{mol.}[Ag]$) et cyan (2.75% $_{mol.}[Ag]$ + 2.75% $_{mol.}[Na]$) dans le cas d'une irradiation par rayonnement gamma (figure 2.49).

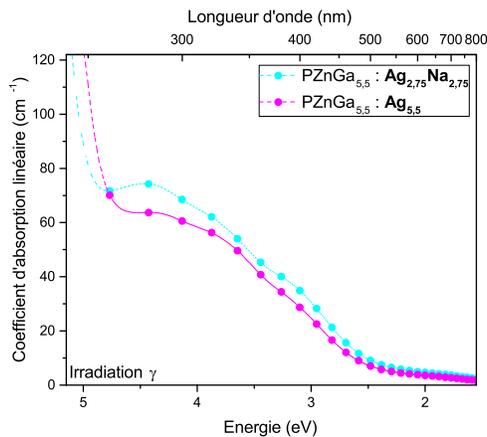


FIGURE 2.49: Influence de la substitution d'une partie de la fraction molaire d'argent par du sodium dans un verre phosphate de zinc et gallium sur l'absorption induite par une irradiation gamma.

Le front d'absorption très intense dans l'ultraviolet est décalé vers les basses longueurs d'onde dans le cas de l'échantillon contenant du sodium, ce qui est dû à une plus faible teneur initiale en ions Ag^+ au sein du verre et donc à une plus faible proportion d'ions argent absorbant dans l'ultraviolet. En ce qui concerne les bandes produites par l'irradiation, elles sont les mêmes dans tout le domaine du visible mais plus intenses dans le cas où l'argent est substitué par du sodium (notamment vers 3 et 4.5 eV). Le constat est identique dans le cas de l'irradiation par des électrons en comparant les couples de courbes bleu/verte et rouge/noire).

En accord avec la RPE, le sodium semble bien jouer un rôle en favorisant de manière très claire la formation d'espèces telles que Ag^0 (bande à 3.3 eV, 375 nm), Ag^{2+} (bande à 4.0 eV, 310 nm) et des agrégats de type Ag_{m1}^{x1+} (4.6 eV, 270 nm). Cette étude permet donc de conforter également la correspondance entre les signatures RPE et les bandes d'absorption. Par ailleurs, les mesures de coefficient d'absorption mettent d'autant mieux en évidence le fait qu'une concentration réduite en ions gallium conduit à la production accrue d'espèces Ag^0 , Ag^{2+} et surtout d'agrégats Ag_{m1}^{x1+} .

Spectroscopie de luminescence

Effet d'une irradiation gamma ou électronique La spectroscopie de luminescence des échantillons $PZnGa_{5.5}$ contenant soit 5.5% d'argent (nommé ici « A ») soit 2.75% d'argent et 2.75% de sodium (nommé ici « B ») est présentée en figure 2.50. L'ensemble des spectres d'excitation et d'émission ont été normalisés pour les mêmes raisons qui ont été citées précédemment.

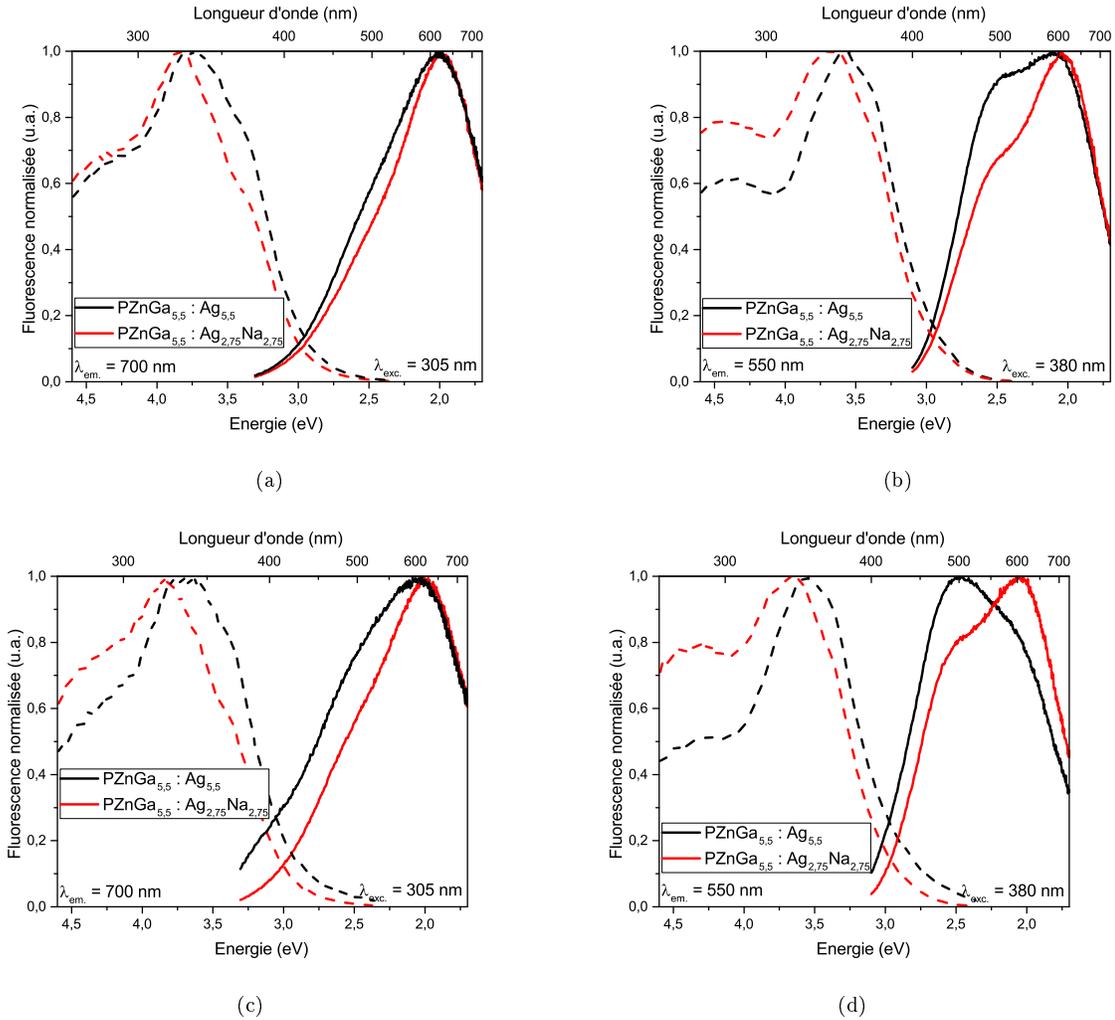


FIGURE 2.50: Spectres de luminescence de verres irradiés par rayonnement gamma (a et b) ou par faisceau d'électrons (c et d) en fonction du ratio $\%_{mol.}[Ag]/\%_{mol.}[Na]$.

Les figures 2.50 (a et b) présentent la luminescence induite après irradiation γ . Les spectres d'émission montrent que l'introduction de sodium favorise la bande des Ag^{2+} par rapport à la bande des agrégats d'argent à 500 nm. Ceci se traduit également par l'observation du spectre d'excitation qui, pour une longueur d'onde d'émission de 700 nm, s'apparente presque exclusivement aux bandes associées aux ions Ag^{2+} qui ont été identifiées au paragraphe 2.3.1.3. Il semblerait donc que la bande de luminescence centrée vers 500 nm corresponde très probablement aux agrégats Ag_m^{x2+} qui sont produits en plus faible quantité (dans le cas d'une substitution partielle des ions argent par du sodium)

conformément aux résultats obtenus par RPE.

Effet d'un traitement thermique post-irradiation L'absorption ne permet pas de mesurer des signaux résiduels dus aux irradiations après traitement thermique des échantillons. En revanche, les luminescences résiduelles très faibles détectées ne sont pas seulement associées aux ions isolés Ag^+ . Ces mesures sont présentées en figure 2.51.

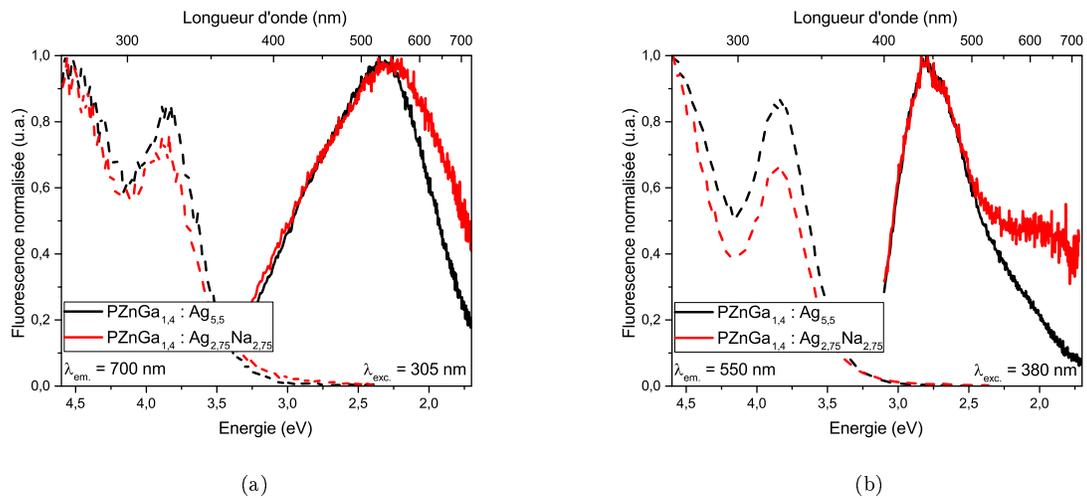


FIGURE 2.51: Spectres de luminescence de verres irradiés par rayonnement gamma puis recuits à 350°C en fonction du ratio $\%_{mol.}[Ag]/\%_{mol.}[Na]$.

Les différences entre les deux échantillons ne sont globalement pas très significatives compte-tenu du faible signal mesuré (plusieurs ordres de grandeur en moins par rapport aux mesures avant traitement thermique), ce qui rend l'interprétation délicate. Plusieurs hypothèses peuvent être émises telles que la luminescence de défauts de type peroxydes qui sont les seules espèces détectées en RPE à l'issu des traitements thermiques. Cependant, ce type de luminescence ne semble pas être clairement recensée dans la littérature. La présence d'agrégats non-détectés par RPE pourrait constituer une explication plausible.

Bilan des propriétés structurales et optiques induites par une irradiation ionisante dans un verre phosphate de zinc à l'argent

Les verres phosphates de zinc et gallium ont été étudiés *post mortem* suite à une exposition à des irradiations ionisantes.

Beaucoup de défauts du type POHC sont stabilisés sur le réseau vitreux lorsque la matrice ne contient pas d'ions argent.

L'insertion d'une fraction croissante de cet ion métallique a pour effet de produire très majoritairement des centres à trou Ag^{2+} au détriment des POHC. Fan a pu mettre en évidence un transfert des trous qui s'opère depuis le réseau phosphate vers les ions Ag^+ [38]. Les centres Ag^{2+} semblent présenter une luminescence rouge vers 1.92 eV (entre 600 et 700 nm) associée à une durée de vie de l'ordre de quelques microsecondes.

Une concentration molaire accrue en argent provoque la stabilisation de centres à électron Ag^0 . Ils présentent une absorption à 3.32 eV (370 nm) mais ne semblent pas être source de photo-luminescence. Ces ions sont considérés comme des centres de nucléation permettant d'initier les mécanismes d'agrégation des ions argent. Les fortes concentrations en argent semblent donner lieu à la formation de centres Ag_2^+ issus de la présence de paires $Ag^+ - Ag^+$ ayant capturé un électron.

Deux familles d'agrégats ont pu être distinguées dans cette étude dont les absorptions sont centrées vers 3.5 eV (355 nm) et vers 4.56 eV (270 nm). La seconde absorption correspondant aux agrégats de type Ag_{m1}^{x1+} pourrait être reliée à des agrégats tels que Ag_2^+ ou Ag_3^{2+} . Une luminescence typique de ces espèces est mesurée autour de 2.45 eV (500 nm). La production des agrégats d'argent a pu être confortée grâce à la mesure de durées de vie de plusieurs nanosecondes.

Parmi ces deux familles, les espèces Ag_{m2}^{x2+} révèlent une plus grande stabilité thermique et, afin de permettre leur formation, une plus grande concentration volumique d'argent au départ semble nécessaire.

Un moyen de déplacer les équilibres de formation des différentes espèces générées par les irradiations est de modifier l'environnement des ions argent :

- une teneur en gallium moindre favorise la production d'ions Ag^0 et Ag^{2+} ainsi que la diffusion des ions au sein du réseau. Une quantité croissante de cet ion semble alors limiter les mécanismes conduisant à la formation d'agrégats Ag_m^{x+} .
- le sodium semble, quant à lui, faciliter la production de pièges. Ceci a pour effet de produire une plus grande quantité d'ions Ag^0 et d'ions Ag^{2+} . Le sodium a également la propriété d'augmenter

la mobilité de l'argent [39], ce qui a pour conséquence de favoriser la formation d'agrégats Ag_{m1}^{x1+} . En revanche, la substitution diminue la production des agrégats Ag_{m2}^{x2+} très probablement à cause de la chute de la concentration volumique en ions Ag^+ , ce qui laisse présumer une plus grande nucléarité de cette seconde espèce d'agrégats.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'approfondir la compréhension de la structure des verres de phosphates de zinc et gallium contenant une fraction molaire variable en argent. Une concentration croissante d'oxyde d'argent induit indéniablement la dépolymérisation du réseau phosphate au regard des différentes spectroscopies (RMN, IR, Raman) employées. Le réseau perd ainsi un peu de sa « dimensionnalité » sous l'action de l'ajout de l'ion modificateur, ce qui se répercute sur certaines de ses propriétés telle que la chute de température de transition vitreuse.

Les techniques de spectroscopie ont pu apporter des informations quant à la longueur moyenne des chaînes phosphates, le système étant typiquement polyphosphate, c'est-à-dire constitué d'entités tétraédriques Q^1 et Q^2 . Globalement, l'ajout d'oxyde d'argent (jusqu'à 3%) brise les liaisons P-O, ce qui a pour effet de réduire la taille moyenne des chaînes phosphates. L'ajout de plus de 3% d'oxyde d'argent a tendance à accentuer ce raccourcissement et les dimères commencent à être produits en grande majorité, conduisant à un réseau typiquement pyrophosphate (pour 8% d'argent).

Ces très fortes concentrations ont aussi pour effet de forcer une petite partie des ions gallium à se stabiliser en site octaédrique. Néanmoins, la grande majorité de ces ions reste en coordinence 4.

Les propriétés de luminescence de l'argent sont également modulées par la concentration introduite. En effet, deux sites structuraux lui sont attribués :

- le site A correspond aux ions Ag^+ isolés. Ils absorbent à 230 nm et présentent une émission à 290 nm avec une durée de vie d'environ $11\mu s$;
- le site B contient deux ions appariés Ag^+-Ag^+ . Cette espèce absorbe à 280 nm et émet à 380 nm pour une durée de vie de $26\mu s$.

Le second site est favorisé pour une teneur croissante en ions argent. Des transferts de luminescence par réabsorption ont pu être mis en évidence du site A vers le site B.

Il a ensuite pu être mis en exergue que le système de départ conditionne fortement les espèces produites sous l'effet d'une irradiation par un rayonnement gamma ou par un faisceau d'électrons.

L'argent semble permettre de stabiliser une grande quantité d'électrons et de trous de manière

privilegiée par rapport au réseau hôte. En effet, des défauts de type POHC sont produits dans les verres phosphates de zinc en l'absence de l'ion métallique. En revanche, lorsque qu'une infime quantité est introduite, un transfert des trous remarquable a lieu : il y a formation de centres Ag^{2+} . Les caractérisations optiques ont permis de confirmer son identification au travers d'une luminescence rouge relativement intense.

Parallèlement, l'ajout d'une concentration croissante en argent permet une formation accrue de centres à électrons Ag^0 . Cette espèce est connue pour être initiateur des mécanismes chimiques aboutissant à la formation d'agrégats d'argent. A ce titre, deux types d'espèces moléculaires ont été distinguées :

- des agrégats Ag_{m1}^{x1+} (probablement Ag_2^+ ou Ag_3^{2+}) qui sont de taille limitée;
- des agrégats Ag_{m2}^{x2+} qui seraient *a priori* de taille plus importante.

Le caractère agrégé de ces espèces métalliques a été confirmé par la mesure de durées de vie de luminescence (émission à 500 nm) de l'ordre de la dizaine de nanoseconde.

A ce jour, il est encore délicat de discriminer parfaitement ces deux agrégats qui semblent présenter des propriétés chimiques relativement proches. Ils apparaissent *a priori* lors des premières étapes des mécanismes d'agrégation et semblent être de nucléarité limitée. Ils seront désignés comme appartenant à la famille des agrégats de type Ag_α dans la suite du manuscrit.

Enfin, il a été montré que la stabilisation chimique du réseau vitreux phosphate de zinc par des ions gallium a une influence sur les défauts produits par les irradiations. En effet, une fraction molaire croissante semble empêcher la production d'ions Ag^{2+} et Ag^0 . A contrario, l'insertion d'ions sodium a pour conséquence d'augmenter la sensibilité du matériau vitreux en favorisant la capture d'électrons. Il apparait également que cet ion alcalin a la propriété d'améliorer la mobilité de l'ion Ag^+ , aboutissant à une formation accrue d'agrégats d'argent qui sont de plus faible nucléarité *a priori*.

Bibliographie

- [1] I. Belharouak. *Luminescence de l'argent dans les phosphates*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 1999.
- [2] K. Bourhis. *Photostructurable infrared femtosecond laser glass photosensitive phosphate zinc, silver and gallium*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [3] P. Hee, R. Christensen, Y. Ledemi, J.E.C. Wren, M. Dussauze, T. Cardinal, E. Fargin, S. Kroeker, and Y. Messaddeq. Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ^{71}Ga and ^{31}P nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(37) :7906–7917, 2014.
- [4] Ilyas Tarhouchi. *Study of $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($M=\text{Sn}, \text{Si}$) phases as electrolyte for solid state batteries*. Theses, Université de Bordeaux, December 2015.
- [5] B.C. Sales, J.U. Otaigbe, G.H. Beall, L.A. Boatner, and J.O. Ramey. Structure of zinc polyphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226(3) :287–293, 1998.
- [6] M. Dussauze, E.I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez. Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(39) :14560–14566, 2007.
- [7] L.L. Velli, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Moncke, and D. Ehrt. Structural investigation of metaphosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(2) :178–181, 2005.
- [8] S. Bruni, F. Cariati, A. Corrias, P.H. Gaskell, A. Lai, A. Musinu, and G. Piccaluga. Short-range order of sodium-zinc, sodium-copper, and sodium-nickel pyrophosphate glasses by diffractometric and spectroscopic techniques. *Journal of Physical Chemistry*, 99(41) :15229–15235, 1995.
- [9] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1) :45 – 55, 1995.
- [10] K Meyer. Characterization of the structure of binary zinc ultraphosphate glasses by infrared and raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209(3) :227 – 239, 1997.
- [11] I. Belharouak, C. Parent, P. Gravereau, J.P. Chaminade, G. Le Flem, and B. Moine. Luminescent properties of silver(i) diphosphate of compositions $\text{Na}_{(2-x)}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2) :284–291, 2000.
- [12] M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau,

- M. Richardson, and L. Canioni. 3d patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(37) :15584–15588, 2010.
- [13] J.J. Velazquez, V.K. Tikhomirov, L.F. Chibotaru, N.T. Cuong, A.S. Kuznetsov, V.D. Rodriguez, M.T. Nguyen, and V.V. Moshchalkov. Energy level diagram and kinetics of luminescence of ag nanoclusters dispersed in a glass host. *Optics Express*, 20(12) :13582–13591, 2012.
- [14] P. Ebeling, D. Ehrt, and M. Friedrich. X-ray induced effects in phosphate glasses. *Optical Materials*, 20(2) :101–111, 2002.
- [15] J. Michalik, J. Sadlo, T. Kodaira, S. Shimomura, and H. Yamada. Esr and optical studies of cationic silver clusters in zeolite rho. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 232(1-2) :135–137, 1998.
- [16] V. Pukhkaya, F. Trompier, and N. Ollier. New insights on p-related paramagnetic point defects in irradiated phosphate glasses : Impact of glass network type and irradiation dose. *Journal of Applied Physics*, 116(12), 2014.
- [17] D.L. Griscom, E.J. Friebele, K.J. Long, and J.W. Fleming. Fundamental defect centers in glass : Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers. *Journal of Applied Physics*, 54(7) :3743–3762, 1983.
- [18] M.E. Archidi, M. Haddad, A. Nadiri, F. Benyaich, and R. Berger. Defect centers in x-irradiated alkali phosphate glasses : Epr studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116(1-4) :145–149, 1996.
- [19] K. Bourhis, A. Royon, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, M. Treguer, J.-J. Videau, and T. Cardinal. Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses. *Materials Research Bulletin*, 48(4) :1637–1644, 2013.
- [20] R. Yokota and H. Imagawa. Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. *Journal of the Physical Society of Japan*, 23(5) :1038–1048, 1967.
- [21] V.M. Syutkin, A.B. Astashkin, and A.V. Dmitryuk. Paramagnetic electron centres of silver in phosphate glasses. *Fizika i Khimiya Stekla*, 18(1) :139–148, 1992.
- [22] T. E. Tsai and D. L. Griscom. Experimental evidence for excitonic mechanism of defect generation in high-purity silica. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :2517–2520, Oct 1991.

- [23] Vera Pukhkaya. *In uence of Yb³⁺ and Er³⁺ ions environment on the evolution of its' luminescent properties in oxide glasses under ionizing irradiation*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2013.
- [24] M. Mattarelli, M. Montagna, E. Moser, K.C. Vishnubhatla, C. Armellini, A. Chiasera, M. Ferrari, G. Speranza, M. Brenci, G. Nunzi Conti, and G.C. Righini. Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(5-7) :498–501, 2007.
- [25] A. Bishay. Radiation induced color centers in multicomponent glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3(1) :54–114, 1970.
- [26] G. Origlio, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, S. Girard, A. Boukenter, and Y. Ouerdane. Optical properties of phosphorus-related point defects in silica fiber preforms. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(20), 2009.
- [27] T. Kurobori, Y. Yanagida, and Y.Q. Chen. A three-dimensional imaging detector based on nano-scale silver-related defects in x- and gamma-ray-irradiated glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(2), 2016.
- [28] Y. Miyamoto, Y. Takei, H. Nanto, T. Kurobori, A. Konnai, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, Y. Nagashima, and T. Yamamoto. Radiophotoluminescence from silver-doped phosphate glass. *Radiation Measurements*, 46(12) :1480–1483, 2011.
- [29] T. Kurobori, W. Zheng, Y. Miyamoto, H. Nanto, and T. Yamamoto. The role of silver in the radiophotoluminescent properties in silver-activated phosphate glass and sodium chloride crystal. *Optical Materials*, 32(9) :1231–1236, 2010.
- [30] Y. Miyamoto, H. Nanto, T. Kurobori, Y. Fujimoto, T. Yanagida, J. Ueda, S. Tanabe, and T. Yamamoto. Rpl in alpha particle irradiated ag⁺-doped phosphate glass. *Radiation Measurements*, 71 :529–532, 2014.
- [31] B.G. Ershov, N.L. Sukhov, A.V. Kiseleva, and G.V. Ionova. Silver clusters : Optical absorption and esr spectra; structure and calculation of electron transitions. *Russian Chemical Bulletin*, 45(3) :545–549, 1996.
- [32] N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses : Analogy with photography. *Advanced Functional Materials*, 24(37) :5824–5832, 2014.
- [33] J.W. Chan, T. Huser, J.S. Hayden, S.H. Risbud, and D.M. Krol. Fluorescence spectroscopy of

- color centers generated in phosphate glasses after exposure to femtosecond laser pulses. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(5) :1037–1040, 2002.
- [34] M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau, M. Richardson, and L. Canioni. 3d patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(37) :15584–15588, 2010.
- [35] G. De Cremer, E. Coutino-Gonzalez, M.B.J. Roeffaers, B. Moens, J. Ollevier, M. Van Der Auweraer, R. Schoonheydt, P.A. Jacobs, F.C. De Schryver, J. Hofkens, D.E. De Vos, B.F. Sels, and T. Vosch. Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8) :3049–3056, 2009.
- [36] J. Michalik, A. van der Pol, E. J. Reijerse, T. Wasowicz, and E. de Boer. Paramagnetic silver species in irradiated ag-*naa* zeolites. an epr and esem study. *Applied Magnetic Resonance*, 3(1) :19–35, 1992.
- [37] G.N. Greaves. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3) :203–217, 1985.
- [38] Sijun Fan, Chunlei Yu, Dongbing He, Kefeng Li, and Lili Hu. Gamma rays induced defect centers in phosphate glass for radio-photoluminescence dosimeter. *Radiation Measurements*, 46(1) :46 – 50, 2011.
- [39] A.V. Dmitryuk, S.E. Paramzina, A.S. Perminov, N.D. Soloveva, and N.T. Timofeev. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202(1) :173 – 177, 1996.

Chapitre 3

Structuration 3D par laser

femtoseconde de verres à l'argent pour la création de motifs fluorescents multi-échelle

Introduction

Le groupe de recherche *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures* du laboratoire ICMCB a montré que la structuration de verres phosphates contenant de l'argent avec un laser infrarouge femtoseconde utilisé à haute cadence conduit à l'élaboration originale d'objets cylindriques fluorescents. Ces objets présentent également une réponse non-linéaire effective de second ordre due à une brisure locale de la centrosymétrie du verre. Cet effet est comparable à la génération de second harmonique induite par l'association d'un champ électrique et d'une élévation de température (dont l'acronyme anglais de « Electric Field Induced Second Harmonic Generation » est EFISHG). Un tel comportement non-linéaire est issu d'une polarisation permanente locale du matériau, via un très fort champ électrique gelé dans le verre (de l'ordre de 10^8 à 10^9 V.m^{-1} , soit proche de la rupture diélectrique du verre). *Le poling* laser direct à un seul faisceau a ainsi été obtenu [1, 2] alors que de tels effets laser étaient jusqu'alors faiblement pérennes d'une part, et induits par deux faisceaux laser

d'autre part. A partir d'imagerie corrélative en microscopie de fluorescence (visualisation des agrégats d'argent) et de génération de second harmonique (visualisation du fort champ électrique enterré), ces structures ont pu être interprétées comme résultant de la génération d'électrons libres après absorption multiphoton dans un premier temps, puis de leur diffusion, et de leur piégeage. A ceci s'associe une diffusion thermique donnant lieu à l'activation de la diffusion d'espèces chargées qui vont ainsi créer une séparation de charges et permettre la réduction d'ions argent puis leur agrégation [2]. Il a été mis en exergue que la séparation de charge, correspondant à la stabilisation d'un champ électrique statique pérenne distribué de manière radiale, apparait dans les tous premiers instants de l'interaction laser-matière pour de faibles doses d'énergie (c'est-à-dire un nombre modéré de tirs laser cumulés). Pour des doses plus élevées, la production d'agrégats luminescents formés d'ions et d'atomes d'argent sur le pourtour de la zone d'interaction intervient. En effet, il apparait nécessaire d'atteindre des doses déposées suffisantes pour l'activation des phénomènes de migration et de réaction chimique des ions.

Ce chapitre expose les caractérisations physico-chimiques qui ont été menées afin de clarifier les évolutions du matériau dans et autour de la zone d'interaction afin de démontrer le rôle de la migration ionique. Ces effets sont mis à profit par attaque chimique sélective pour produire des topologies micrométriques parfaitement contrôlées lorsque le motif photo-induit est en surface du matériau.

3.1 Dispositif expérimental et influence des paramètres laser

Le matériau utilisé au cours de cette étude est un verre de composition $40P_2O_5-55ZnO-1Ga_2O_3-4Ag_2O$. Cet échantillon a été synthétisé par une technique de fusion-trempe classique à partir des précurseurs $Zn(PO_3)_2$, ZnO , Ga_2O_3 et $Ag(NO_3)$. Le protocole d'élaboration a été adapté et optimisé afin de conférer au matériau les qualités optiques nécessaires pour appliquer le procédé d'inscription laser. Le point crucial du cahier des charges associé à un verre photosensible est son homogénéité chimique allant des distributions locales atomiques (dispersion totale des ions Ag^+ notamment) aux dimensions macroscopiques millimétriques/centimétriques des échantillons. En effet, l'interaction laser-matière s'effectue à des échelles micrométriques et submicrométriques, et les propriétés de photosensibilité du matériau dépendent très fortement de la composition chimique, et notamment de la concentration en ions argent qui conditionnent très largement les seuils d'inscription. Par ailleurs, il s'agit de focaliser parfaitement un faisceau optique dans le volume d'un matériau en mouvement dans les trois directions de l'espace afin de construire des architectures photoniques complexes. Les propriétés de luminescence du verre sont uniquement dues au nombre d'ions argent par unité de volume, notamment les propriétés d'ab-

sorption linéaire optique. Or, les processus impliqués lors de l'inscription laser reposent sur l'absorption non-linéaire multiphoton, ce qui rend d'autant plus critique la nécessité d'avoir un matériau homogène et de composition maîtrisée. Il est donc crucial de s'assurer de la composition du verre en chaque point de l'espace afin de produire des espèces identiques pour des paramètres d'inscription laser fixés et ainsi obtenir un processus le plus déterministe et répétable possible.

L'inhomogénéité maximale acceptable pour les distributions d'indice de réfraction doit être typiquement inférieure à 10^{-4} sur des échelles micrométriques à sub-micrométriques. Cette condition passe notamment par une dissolution totale et une distribution parfaite des ions argent dans la matrice vitreuse étant donné l'influence des ions argent sur l'indice de réfraction (voir partie 2.2). De plus, les propriétés d'absorption doivent être uniformes : l'argent ne doit présenter aucune variation de degré d'oxydation et aucun phénomène d'agrégation.

Pour cela, la fusion du mélange de précurseurs a été effectuée en creuset de platine à 1200°C pendant un long temps de palier de 12 heures. Le liquide a été trempé, puis broyé et refondu à deux reprises afin de maximiser l'homogénéité chimique. Les conditions thermiques sont cruciales et déterminées expérimentalement pour obtenir une réactivité optimale des précurseurs tout en évitant leur évaporation afin de ne pas dévier de la composition nominale. Par ailleurs, la température d'élaboration doit servir à atteindre une viscosité suffisamment basse pour permettre une homogénéisation par convection et diffusion. Le protocole de température qui est appliqué doit aussi permettre l'évacuation des gaz formés par l'élimination des NOx notamment provenant du précurseur des ions argent ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$). La trempé finale est très rapide pour que le refroidissement s'effectue de manière similaire dans tout le volume du verre. Cette condition suppose aussi que le volume préparé est relativement restreint, de manière à assurer des champs de températures suffisamment homogènes dans tout le verre trempé, ce qui découle directement des propriétés de diffusion thermique du verre aux différentes températures de fusion puis de trempé. La problématique réside essentiellement dans le différentiel de refroidissement entre le cœur et la surface externe du liquide. Enfin, l'échantillon a été recuit à 40°C en-dessous de sa température de transition vitreuse, soit à 330°C , pendant 4 heures en vue de relaxer les contraintes mécaniques résiduelles dues au figeage très rapide du mélange en fusion.

Le résultat est très satisfaisant au vu de la réalisation de l'inscription de structures micrométriques fluorescentes sur des grandes surfaces de plusieurs millimètres carrés, soit sur des surfaces plus de 5-6 ordres de grandeur supérieurs à la section micrométrique du faisceau laser assurant le dépôt d'énergie lors de la structuration laser (figure 3.1).

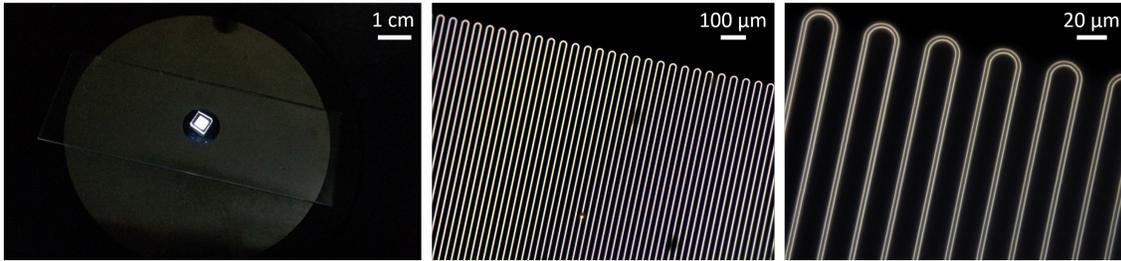


FIGURE 3.1: Micrographies de structures fluorescentes inscrites sur une surface totale de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ sous excitation à 362 nm en champ large.

En effet, des lignes fluorescentes ont été produites par procédé DLW après un déplacement mécanique de $100 \mu\text{m}$ sous la surface de l'échantillon vitreux, ce qui correspond typiquement à une profondeur réelle de ≈ 160 microns sous la surface suite aux effets de réfraction lors du changement d'indice entre l'air et le verre lors de la structuration laser avec un objectif à air (indice du verre de l'ordre de 1.6 - voir le paragraphe 2.2). Les structures font 3 mm de long et sont espacées de $20 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une longueur totale de 45 cm de structuration laser. La photographie macroscopique (gauche) montre à cette échelle une fluorescence blanche homogène sur toute la surface structurée. La qualité des structures et l'homogénéité de fluorescence peuvent être constatées en observant les micrographies réalisées sous microscope de fluorescence avec un objectif 10X (centre) et 50X (droite). Très peu de défauts sont présents au niveau des structures, ce qui révèle une très bonne homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon (les zones légèrement sombres sont dues à des défauts de polissages situés en surface de l'échantillon) et que la composition et le procédé de synthèse développés sont adaptés à la réalisation de verres photosensibles pour l'inscription laser, ce qui est remarquable au vu de la faible diversité de matériaux existants et développés pour le processus de structuration. Par ailleurs, cela illustre également la très bonne stabilité du banc d'écriture laser décrit ci-dessous.

Le DLW a été effectué à l'aide d'un montage combinant un laser femtoseconde KGW :Yb (T-pulse 200, Amplitude systems, 10 MHz, 2W, 390 fs à 1030 nm) émettant dans le proche infrarouge [3], un objectif de microscope (Mitutoyo APO PLAN IR 20X, NA 0.4) ainsi qu'une platine de haute précision (XMS-50, Micro-Contrôle) permettant des translations dans les trois directions de l'espace, avec une répétibilité de repositionnement de 40 nm , typiquement. Le schéma générique du banc d'inscription laser est représenté en figure 3.2. Un modulateur acousto-optique (AOM) est placé sur la trajectoire du faisceau laser pour contrôler l'irradiance transmise et le nombre d'impulsions. L'échantillon est

éclairé en lumière blanche et éventuellement par une diode laser à 405 nm pour observer simultanément la luminescence inscrite. Cette observation se fait par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Les structures photo-induites ont été créées en volume, typiquement autour de 160 μm sous la surface de l'échantillon en translatant le verre soit longitudinalement (déplacement //) soit perpendiculairement (déplacement \perp) à l'axe de propagation du faisceau laser, à des vitesses contrôlées respectivement de 50 et 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La structuration locale du matériau a lieu dans le voxel d'interaction laser via des processus d'absorption optique à plusieurs photons. Il a été démontré que des trous et des électrons sont piégés au cours d'une première étape lors de l'interaction laser, créant localement un champ électrique enterré très important et pérenne. La haute cadence du laser impulsif femtoseconde autorise une inscription activée thermiquement. Ce phénomène se développe et se voit amplifié après chaque nouvelle impulsion par effet d'accumulation de chaleur (tout en restant en dessous de la température de transition vitreuse, ce qui assure une modification quasi-nulle de la matrice vitreuse elle-même), conduisant à la formation d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} [4]. En lien avec les observations des structures fluorescentes produites, la migration ionique de l'argent est considérée comme étant très majoritairement orthoradiale à l'axe du faisceau laser, depuis le centre vers l'extérieur de ce dernier [5], ce qui rend pertinent de négliger toute contribution de gradients longitudinaux lors de la structuration. La combinaison de la production d'électrons, de la réduction des ions argent et de leur migration (ce qui n'a jamais été confirmé) concourt à la formation d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} stables sur le pourtour du voxel d'interaction.

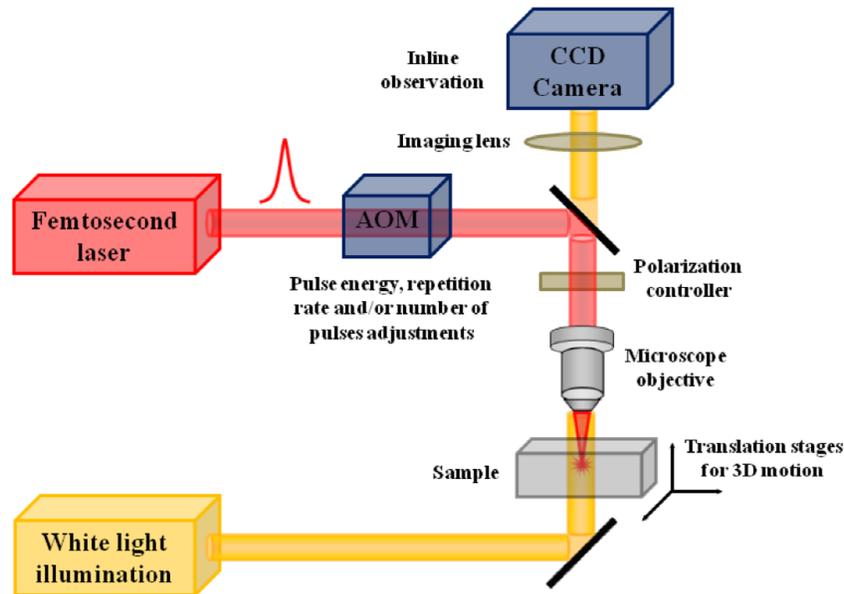


FIGURE 3.2: Schéma expérimental du montage de structuration laser de matériaux transparents [6]. AOM est l'acronyme de « Acousto-Optical Modulator ».

Le déplacement de l'échantillon au cours du processus d'inscription laser donne ainsi la possibilité de réaliser des structures fluorescentes tridimensionnelles excitables typiquement entre 270 et 530 nm, et possédant une large émission s'étalant sur la quasi-totalité du domaine du visible. Ces propriétés de luminescence sont localisées uniquement sur le contour externe du voxel d'interaction qui possède une forme oblongue assimilable à la surface externe d'un cylindre dont l'axe est porté par la direction z de propagation du faisceau laser. Le schéma 3.3a montre la coupe dans le plan (x,y) du voxel et montre le principe de stabilisation d'espèces agrégées luminescentes Ag_m^{x+} distribuées spatialement de manière annulaire. Le schéma de principe 3.3d expose la coupe du voxel dans un plan parallèle à l'axe z du faisceau laser et donc de la coupe du cylindre fluorescent dans le sens de la longueur. La réalisation de microstructures consiste à déplacer l'échantillon dans l'espace au cours de l'irradiation laser. Or, l'objet inscrit n'étant pas sphérique, il convient d'étudier deux cas de figures distincts, à savoir un déplacement rectiligne parallèlement à l'axe z « // » et un déplacement linéaire rectiligne dans une direction perpendiculaire « \perp » à l'axe z .

Le schéma 3.3b représente le principe de superposition des impulsions laser déposées successivement pour le cas d'un déplacement // . La surface cylindrique initiale possède une invariance par translation

dans cette direction z , ce qui conduit à l'inscription d'un tube luminescent dont la longueur correspond à la distance de translation de l'échantillon (la figure 3.3c schématise l'inscription successive de trois tubes luminescents).

Le schéma 3.3e présente la superposition d'impulsions laser dans le plan (x,y) pour un déplacement de type \perp . Le dépôt de fluorescence ne s'effectue que le long de deux parois externes matérialisées en rouge sur la figure. Ce type de translation conduit ainsi à l'inscription d'un double plan tel que représenté dans la figure 3.3f.

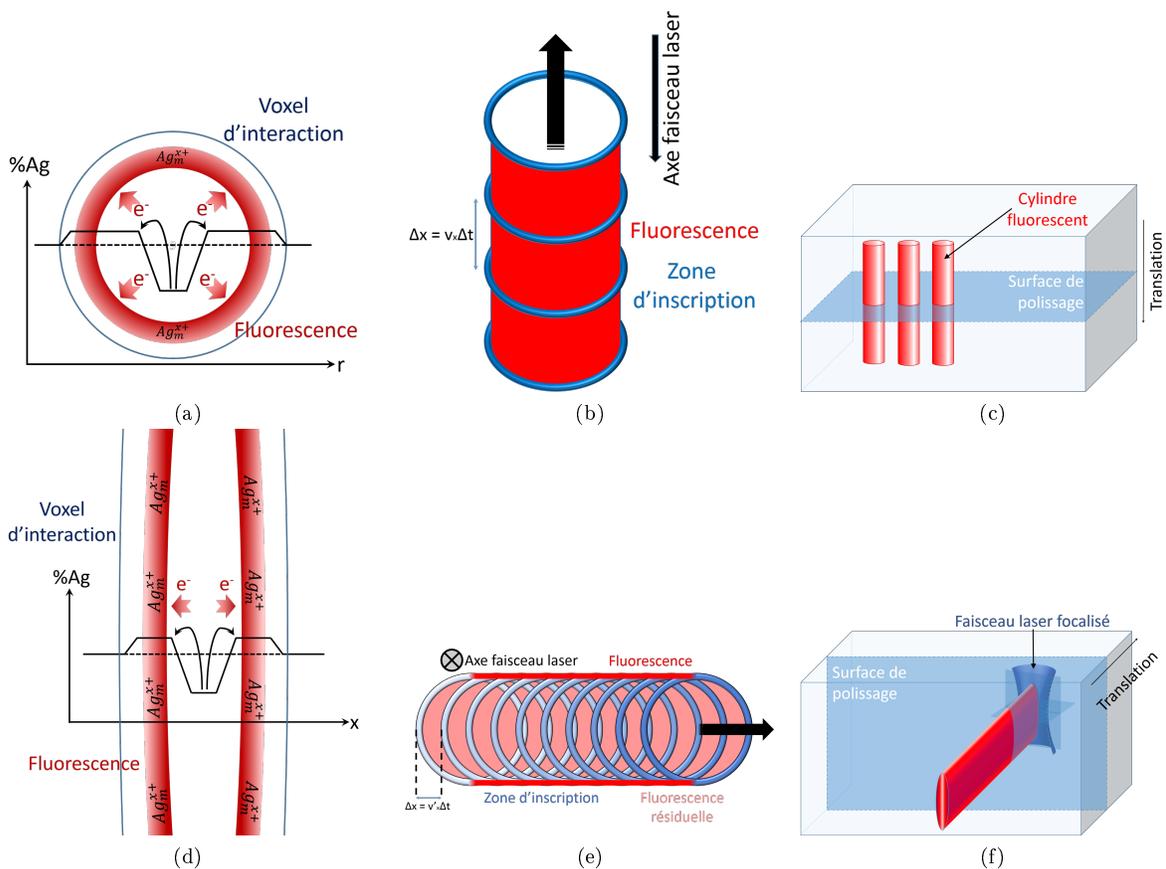


FIGURE 3.3: Vue de dessus du diamètre (a) et vue latérale de la trace du paramètre confocal (d) du voxel d'interaction, et localisation de la fluorescence des agrégats d'argent moléculaires. Schéma descriptif de la superposition des zones d'inscription du voxel impulsion après impulsion lors des déplacements linéaires longitudinalement (b) et perpendiculairement (e) à l'axe de propagation laser, respectivement. Schéma du procédé de DLW pour des déplacements dans le sens (c) et perpendiculaire (f) à l'axe du faisceau laser, respectivement, et structures fluorescentes induites correspondantes ramenées en surface après polissage pour les études suivantes.

Les dimensions caractéristiques des différents objets sont déterminées par les paramètres du voxel et par les propriétés de diffusion inhérentes au verre comme représenté en figures 3.3a et 3.3d. Le diamètre du domaine cylindrique est typiquement de l'ordre du diamètre du faisceau soit 2.4 microns (vue de dessus donnée par la figure 3.3a), et la profondeur associée (vue de côté donnée par la figure 3.3d) correspond au paramètre confocal qui est de l'ordre de 12 μm . Cette structuration photo-induite est dépendante de l'irradiance, du nombre d'impulsions, du taux de répétition laser, et de la vitesse de déplacement de l'échantillon vitreux comme montré par Bellec *et al* [7]. Ainsi, le diamètre des structures augmente avec l'irradiance et avec le nombre d'impulsions cumulées localement. Par contre, la fluorescence de telles structures chute fortement lorsque le taux de répétition des sources laser utilisées diminue, correspondant à une diminution des effets cumulatifs et donc des processus de thermo-activation de mobilité ionique et de réactivité chimique des espèces à l'argent.

3.2 Distributions spatiales de fluorescence induite par laser IR femtoseconde

La figure 3.4a est une reconstruction 3D d'une structure fluorescente tubulaire obtenue à partir de clichés de microscopie confocale de fluorescence de la section transverse à différentes profondeurs, analogue au schéma de principe de la figure 3.3a. Le microscope utilisé est un Leica DM6000 TCS SP8 X avec objectif à immersion 63x et d'ouverture numérique 1.4. La source d'excitation est un laser continu à 405 nm, et le système de détection est centré à 450 nm sur une bande passante de 50 nm, assurant une résolution latérale typiquement de l'ordre de 250-300 nm.

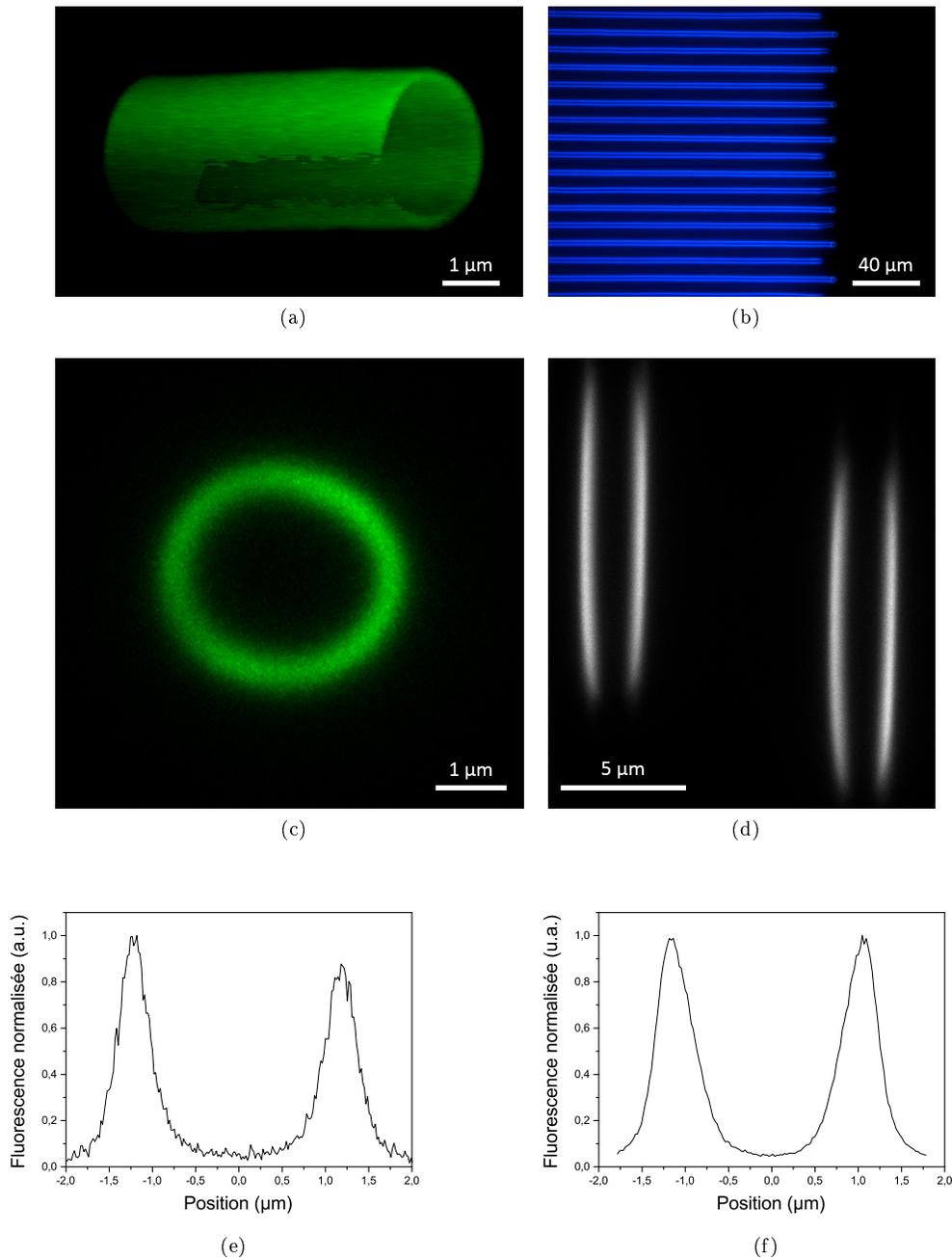


FIGURE 3.4: Image de microscopie confocale de fluorescence d'une structure cylindrique (a), de la section transverse d'une structure cylindrique (c), de la vue de dessus d'une série de structures en double plan (b), de la section transverse de deux structures en double plan (d) ; Distribution d'intensité de fluorescence des sections transverses de structures photo-induites pour un déplacement \perp (e) et \parallel (f) à l'axe de propagation du faisceau laser.

La mesure spatiale de fluorescence montre bien que dans le cas d'un déplacement \perp , la structure luminescente résultante correspond à deux plans parallèles à l'axe de propagation du faisceau laser, et dont l'épaisseur est associée au paramètre confocal lors de l'irradiation. La trace d'une dizaine de passages laser est exposée en figure 3.4b en vue de dessus, c'est-à-dire dans l'axe de propagation du faisceau. La trace fluorescente transverse de deux doubles plans est montrée en figure 3.4d, de façon analogue au schéma de principe de la figure 3.3e, et coïncide avec l'extension spatiale caractéristique du paramètre confocal du laser. Dans le cas du mouvement $//$, la trace de la section transverse mesurée (figure 3.4c, analogue au schéma de principe de la figure 3.3b) résulte de l'invariance par translation d'une structure cylindrique dans le sens de son axe de révolution, c'est-à-dire une structure annulaire dont le diamètre correspond typiquement au diamètre du faisceau laser incident mais dont la longueur de plusieurs centaines de microns est bien supérieure au paramètre confocal de l'interaction laser. Les figures 3.4e et 3.4f représentent une coupe 1D de la distribution de fluorescence des sections transverses d'un tube et d'un double plan, respectivement.

Dans le cas particulier du déplacement \perp , il est à noter que le phénomène d'effacement de la fluorescence survient. En effet, au cours de la translation de l'échantillon, les agrégats d'argent formés sur le front avant du faisceau laser sont ensuite exposés au centre de ce même faisceau gaussien lors des impulsions suivantes, c'est-à-dire à l'endroit où l'irradiance est maximale. Une telle irradiance maximale semble ainsi nécessaire à la production d'électrons libres en vue d'initier la réactivité chimique des espèces à l'argent. Toutefois, cette irradiance photo-détruit les agrégats d'argent créés par les impulsions précédentes, conduisant ainsi à un processus d'écriture uniquement à la périphérie du faisceau laser. Cependant, il n'y a pas de fluorescence réinscrite sur la face arrière du faisceau laser (figure 3.3e), ce qui traduit d'une part que le réservoir d'ions argent disponibles est significativement consommé lors du passage laser, et d'autre part que l'accumulation d'impulsions est moindre sur le front arrière du faisceau (perpendiculairement au déplacement) que sur les fronts latéraux du faisceau (tangentiellement au déplacement). La fluorescence photo-produite persistante est localisée uniquement sur les bords du passage laser, soit à l'endroit où le dépôt d'énergie n'était pas suffisant pour photodissocier les espèces agrégées préalablement photo-produites, ce qui explique l'observation d'une double ligne luminescente pour une observation par le dessus. Contrairement à l'inscription $//$, le recouvrement des volumes d'interaction successifs pour le déplacement \perp ne conserve pas le caractère cylindrique de la géométrie de départ. La structure fluorescente résultante correspond ainsi bien à deux plans parallèles dont l'extension spatiale dans la direction de l'axe de propagation laser est de 12 μm (extension du

paramètre confocal) et qui sont espacés de la valeur du diamètre du faisceau qui est de 2.15 μm . Cette valeur a été déterminée sur la distribution moyenne de fluorescence au centre des structures fluorescentes. L'épaisseur des parois fluorescentes photo-produites est de l'ordre de 0.5 μm (largeur à mi-hauteur des pics de distribution de fluorescence obtenue directement des mesures sans déconvoluer par la résolution latérale du microscope confocal, celui-ci étant utilisé dans des conditions pas tout-à-fait optimales puisqu'il est dimensionné pour travailler avec des lamelles d'indice 1.51 tandis que notre verre a plutôt un indice de 1.59).

Les vitesses de translation de 10 et 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ des échantillons respectivement pour les déplacements \perp et $//$ ont été choisies afin que le nombre d'impulsions déposées par unité de volume soit équivalent dans les deux cas. En effet, la translation $//$ assure un plus grand recouvrement spatial des zones d'interaction au cours du déplacement de l'échantillon étant donné que l'extension du paramètre confocal est environ cinq fois plus grande que l'extension du diamètre du faisceau laser. En ajustant les vitesses de déplacement, la dose énergétique déposée au cours du processus d'écriture est donc la même dans les deux cas de figures pour une puissance laser incidente et un taux de répétition identiques, ce qui permet de les comparer directement.

La distribution spectrale de la luminescence des agrégats d'argent a été mesurée avec un spectromètre à haute résolution spectrale (LabRAM HR800, Jobin-Yvon, réseau de 150 traits/cm pour la dispersion spectrale de la fluorescence dans le proche UV et dans le domaine du visible) dans deux cas de figure :

- une excitation à 325 nm provenant d'une source laser He-Cd (30 mW, TEM 00, Kimmon) focalisée avec un objectif Cassegrain (36X, Na 0.5). La fluorescence est collectée sur la gamme spectrale [330-750 nm] ;
- une excitation à 405 nm provenant d'une diode laser (100 mW, TEM 00, OBIS, COHERENT) focalisée avec un objectif Olympus (100X, NA 0.9). La fluorescence est collectée sur la gamme spectrale [450-750 nm].

Les longueurs d'onde d'excitation à 325 nm et à 405 nm ont été choisies afin de collecter sélectivement le signal émis par les agrégats d'argent tandis que les ions Ag^+ ne sont pas significativement sollicités (figure 3.5). Les spectres présentés en figure 3.5 ont été corrigés avec soin, afin de s'affranchir de la réponse spectrale du dispositif confocal de collecte de la luminescence. Pour cela, le spectre de luminescence des échantillons de référence, dont la distribution spectrale est parfaitement connue, ont été mesurés par microluminescence en utilisant les mêmes conditions d'acquisition que celles employées

pour les échantillons de phosphates d'argent. Ainsi, la courbe de correction, représentant la fonction d'appareil, a ainsi été déduite puis appliquée au spectres bruts déduite puis appliquée au spectre brut.

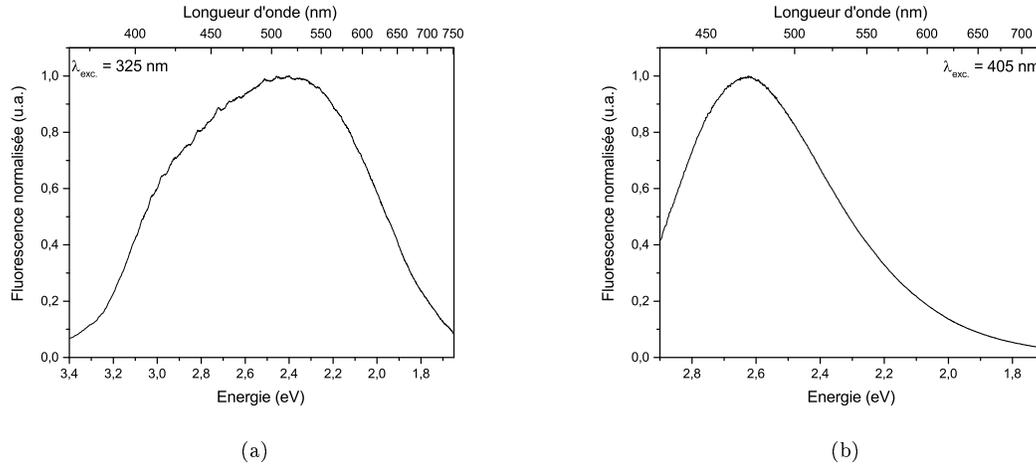


FIGURE 3.5: Distributions spectrales corrigées des structures photo-induites, caractérisées par spectroscopie confocale de fluorescence pour deux longueurs d'onde d'excitation distinctes : (a) laser He-Cd à 325 nm ; (b) diode laser à 405 nm.

La distribution spectrale est la même pour les deux types d'objets fluorescents inscrits par laser femtoseconde, ce qui tend à confirmer que notre protocole conduit bien à un nombre identique d'impulsions cumulées, et donc à un dépôt d'énergie effectivement comparable, avec des vitesses d'écritures différentes. Pour l'excitation à 325 nm (figure 3.5a), une émission très large allant de 350 à 750 nm peut être observée. Ce type de luminescence est tout-à-fait conforme à la formation d'espèces agrégées de type Ag_m^{x+} et d'espèces intermédiaires telles que Ag^{2+} comme il l'a déjà été rapporté dans la littérature [8]. La luminescence est d'autant plus sélective des agrégats pour une excitation à 405 nm (figure 3.5b) puisqu'une émission entre 450 et 500 nm est mesurée et mise en évidence dans le chapitre précédent.

La formation de ces agrégats et leur répartition spatiale semble induire de faibles variations locales d'indice de réfraction. Une thèse en cours menée par A. Abou Khalil a permis d'effectuer des mesures locales de déphasage (Digital Holographic Microscopy de Lyncée Tec. ; longueur d'onde laser = 666 nm ; objectif 40X) à l'endroit des structures photo-induites dans le cadre de la problématique des guides d'onde (voir partie 3.5.3). Une variation d'indice de l'ordre de 10^{-3} est mise en évidence très exactement à l'endroit où est produite la fluorescence. L'origine de cette variation n'a pas été élucidée à ce stade. Elle pourrait provenir de contraintes mécaniques de compression ou de la présence de fortes

bandes d'absorption associées aux agrégats d'argent qui sont situés au même endroit, et donc à une accumulation d'ions argent qui présuppose un effet de migration.

Un autre aspect très intéressant de la production locale de fluorescence par le procédé de DLW est le fait que l'inscription se produise sur le pourtour du voxel mais qu'un phénomène « d'effacement » se produise au centre du volume d'interaction [9]. Il a été montré expérimentalement que lors d'une inscription \perp , un second passage laser perpendiculaire au premier permet, pour des conditions de DLW contrôlées, d'effacer la fluorescence produite lors du premier passage. De plus, un très bon contrôle des seuils d'inscription et donc la gestion du « réservoir » d'ions argent [9] peut conduire à un nouveau processus d'agrégation lors du second passage laser se traduisant par la formation de deux nouvelles parois fluorescentes orthogonales aux premières. Le processus d'inscription a donc été mené dans un régime relativement « faible », c'est-à-dire à une irradiancance de $6.75TW.cm^{-2}$ pour un dépôt local de 4.04×10^5 impulsions afin de ne pas complètement « vider » le réservoir d'ions argent et ainsi permettre une réinscription dans une zone qui a déjà subi une exposition sous faisceau laser.

D'un point de vue applicatif, ce concept de redistribution de fluorescence est remarquable puisqu'il peut permettre de produire des motifs fluorescents plus complexes mais aussi d'atteindre des dimensions submicrométriques qui sont moins limitées par la focalisation et donc par l'extension spatiale du voxel d'interaction. Afin de démontrer l'efficacité de ce procédé, des inscriptions \perp ont été réalisées $160 \mu m$ sous la surface d'un verre phosphate de zinc contenant 5.5% d'argent. Plusieurs séries de doubles plans parallèles ont été inscrites avec un décalage Δx entre deux passages laser successifs de $2.5 \mu m$, $1.25 \mu m$, $0.8 \mu m$ et $0.6 \mu m$, pour une dose laser constante. La figure 3.6 montre la caractérisation par microscopie confocale de fluorescence des différentes structures photo-induites (excitation à 405 nm, collecte sur la plage 450 ± 25 nm, objectif à huile 63X NA 1.4, conduisant à une résolution de l'ordre de 250-300nm).

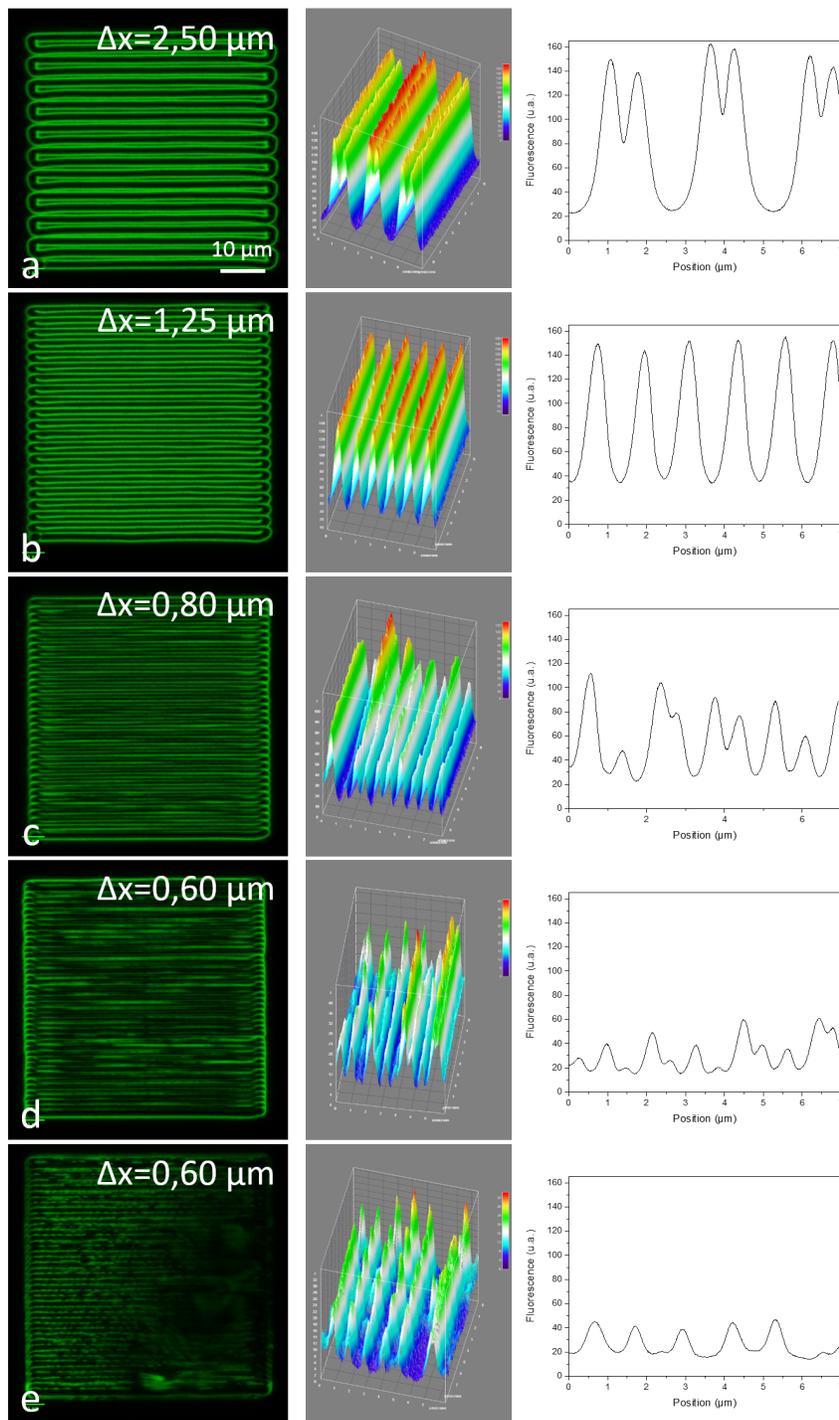


FIGURE 3.6: Images obtenues par microscopie confocale de séries de structures \perp inscrites sous la surface du verre, pour différents décalages latéraux Δx pour les passages successifs du faisceau laser. Les figures de gauche correspondent à la vue de dessus de ces structures (excitation à 405 nm), tandis que celles du centre correspondent à leur représentation 3D de la distribution de fluorescence. Les figures de droites correspondent au profil de fluorescence dans la direction transversale aux doubles lignes.

Pour un Δx supérieur au diamètre du voxel (figure 3.6a), les passages laser ne se superposent pas et la double trace de chaque passage est distinctement visible même si les parois sont très proches. Pour $\Delta x = 1.25\mu\text{m}$ (figure 3.6b), soit un décalage équivalent à la moitié de la structure en double plan liée à un passage laser, il n'est possible de distinguer qu'une seule population de zones fluorescentes. En effet, les motifs sont espacés de $1.21\pm 0.05\mu\text{m}$. Par ailleurs, la répartition de fluorescence est très reproductible d'une paroi à l'autre puisque les variations de la largeur à mi-hauteur et l'amplitude des signaux sont de l'ordre de seulement 4%. De plus, une très bonne amplitude de luminescence est conservée puisqu'elle est quasiment équivalente à celle obtenue précédemment (figure 3.6a) pour des espacements Δx supérieurs à la séparation du double plan d'un passage laser. Toutefois, les conditions d'écriture requises pour permettre une ré-écriture - en superposant partiellement un passage laser sur le passage précédent - nécessite des irradiances modérées, afin de préserver le « réservoir en ions argent » disponibles. Ceci se traduit par une fluorescence non rigoureusement nulle au centre du passage laser. En effet, dans ces conditions, la figure 3.6a montre une ligne de base de 20 u.a. pour des maxima vers 150 ± 10 u.a., tandis que la figure 3.6b montre des maxima similaires vers 150 u.a. et par contre des minima plus élevés vers 40 u.a. Pour la figure 3.6b, où un seul des doubles plans est préservé à chaque passage, les largeurs totales typiques à mi-hauteur sont de $476\pm 20\text{nm}$, sans même avoir effectué la déconvolution par la fonction d'appareillage spatiale du microscope confocal utilisé. Cela démontre la capacité de produire des réseaux droits - voire courbes vu le savoir-faire mis en évidence dans la figure 3.18 - avec des structures de quelques 400 nm espacées de 1.25 microns. Une telle approche pourra certainement être améliorée en considérant des objectifs à huile de plus grande ouverture numérique.

En revanche, pour des valeurs de Δx inférieures, la qualité des structures se dégradent très fortement en termes d'amplitude de fluorescence et de répartition spatiale. La cartographie 3.6e, qui présente le même espacement que la cartographie 3.6d, a été réalisée à plus faible vitesse de translation de l'échantillon. Le nombre d'impulsions laser déposées par unité de surface est donc plus important. Ce paramètre a pour effet de retrouver un caractère périodique malgré une intensité relativement faible, en allant exploiter plus fortement le réservoir d'ions argent grâce à des processus cumulatifs plus importants directement reliés à une plus faible vitesse d'écriture, et donc à un plus grand nombre de tirs cumulés.

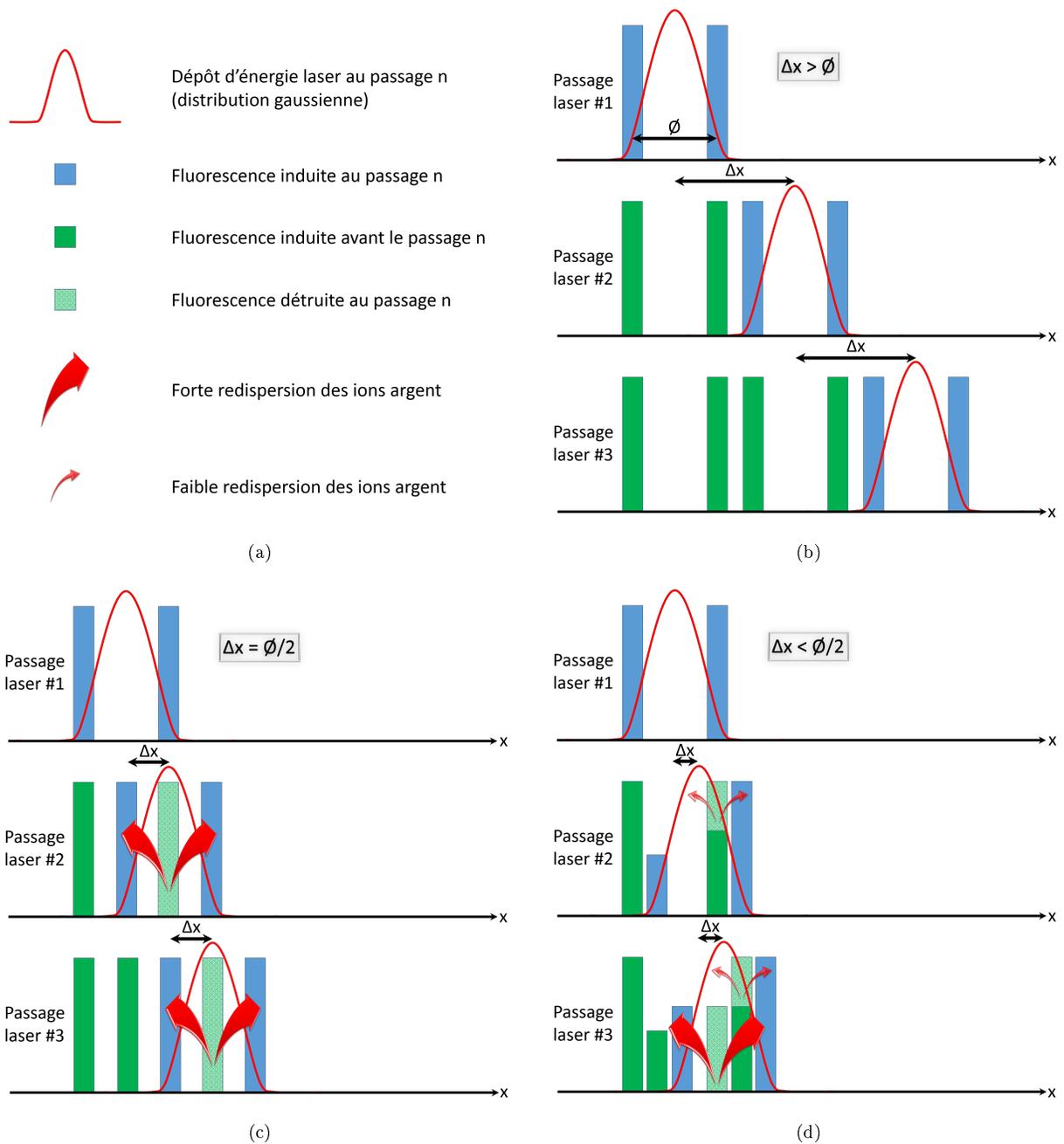


FIGURE 3.7: Schéma de principe 1D de l'inscription de doubles plans en fonction de la distance Δx entre deux passages laser. Légende (a). Schémas représentatifs pour : - $\Delta x > \varnothing$, typiquement $\Delta x = 2.50\mu m$ (b) ; - $\Delta x = \varnothing$, typiquement $\Delta x = 1.25\mu m$ (c) ; - $\Delta x < \varnothing$, typiquement $\Delta x = 0.80 - 0.60\mu m$ (d).

L'ensemble de ces résultats permettent ici aussi de conforter l'hypothèse de phénomène migratoire de l'argent depuis le centre du volume d'interaction laser vers l'extérieur ainsi que les phénomènes de

photo-dissociation qui ont lieu au centre du faisceau. Afin de faciliter la compréhension, la figure 3.7 montre des représentations schématiques des différentes inscriptions expliquant la distribution spatiale de fluorescence finale en fonction de l'écart Δx entre deux passages laser successifs. La forme gaussienne du profil radial d'intensité du faisceau laser implique que la zone la plus énergétique permettant notamment une absorption à 4 photons est localisée dans une zone centrale restreinte où se produit la photo-dissociation des espèces photo-produites. Le résultat est que la fluorescence résiduelle se localise de part et d'autre du profil gaussien (figure 3.7b) pour une vue en coupe dans le plan perpendiculaire au sens de translation de l'échantillon. Il en résulte une série de doubles plans correspondant au nombre de passages laser lorsque la distance Δx est supérieure au diamètre du voxel d'interaction.

En revanche, lorsque $\Delta x = \emptyset/2$, la zone centrale du faisceau passe de nouveau très exactement sur une structure préalablement inscrite (figure 3.7c). La photo-dissociation s'y opère de manière très efficace puisque les motifs inscrits au passage antérieur sont « effacés » et l'inscription d'une nouvelle fluorescence sur le pourtour du voxel est également efficace. Enfin, dans le cas où $\Delta x < \emptyset/2$, la redissolution des agrégats précédemment formés est partielle et la redistribution des ions argent sur la surface externe du voxel semble être moins efficace puisque l'amplitude de fluorescence y est plus faible (figure 3.6c,d). Il peut s'agir probablement du fait que la distance séparant la fluorescence déposée à l'étape n-1 est trop proche du lieu de dépôt de la fluorescence à l'étape n. En effet, la diffusion des particules chargées conduisant aux processus d'agrégation des ions argent est frustrée par la présence de forces coulombiennes [10]. Cette hypothèse semble se vérifier par l'observation de la figure 3.6e : le processus est, en quelque sorte, forcé en augmentant la dose déposée, ce qui a pour effet d'améliorer la redissolution des agrégats mais sans réinscrire de manière efficiente. Le résultat final est que le motif inscrit retrouve un caractère périodique mais pas une intensité de fluorescence accrue à cause du fort champ électrostatique pré-existant. Une autre hypothèse consiste à considérer que le réservoir d'ions argent a été partiellement « vidé » au tir précédent, ce qui a pour conséquence de modifier le seuil d'inscription et de défavoriser les processus de formation des agrégats.

De plus, il semblerait que ce procédé associé à une haute dose a pour effet de modifier légèrement la nature des agrégats d'argent formés. En effet, la figure 3.8a montre les courbes de microabsorption différentielle par rapport au verre vierge pour chaque condition de DLW. Ces mesures traduisent la variation de transmission, et donc de coefficient d'absorption linéaire, entre une zone structurée et une zone de verre vierge. La mesure est effectuée sur une section de $50 \times 50 \mu m^2$, ce qui englobe spatialement les structures fluorescentes et les zones modifiées entre celles-ci. Ainsi, ce coefficient d'absorption

différentiel est une mesure moyenne. Ceci permet de penser que, si l'absorption est majoritairement portée par les structures fluorescentes (et non par les zones entre celles-ci), alors la valeur locale résolue spatialement du coefficient d'absorption linéaire différentiel pourrait alors être plusieurs fois supérieure à celle donnée par l'instrumentation utilisée (microspectrophotomètre « CRAIC Technologies » équipé d'une lampe Xenon et d'un condenseur, utilisé avec un objectif 10X pour collecter la lumière transmise au travers des structures photo-induites).

Tous les spectres sont d'amplitudes distinctes (figure 3.8a) mais de profils relativement similaires (figure 3.8b) avec des contributions à 3.8 eV (325 nm) et 4.2 eV (295 nm) pouvant être attribuées à des absorptions caractéristiques d'agrégats de type Ag_4^{2+} ou Ag_8^{2+} [11] et à des agrégats de type Ag_3^{2+} , Ag_4^{2+} ou Ag_8^{2+} [11, 12, 13, 14], respectivement. Il convient cependant de rester prudent sur ces attributions délicates. Une contribution supplémentaire large apparaît nettement entre 2.0 eV (620 nm) et 3.2 eV (387 nm) pour le motif (e) inscrit avec un nombre d'impulsions accru, ce qui peut correspondre à des absorptions dues à des ions argent réduits (Ag^0) et à la formation de nanoparticules métalliques (Ag_n) [4]. Ceci peut aussi expliquer en partie la faible intensité de fluorescence émise malgré un nombre plus important d'impulsions laser déposées par unité de surface (vitesse de translation de l'échantillon cinq fois plus faible). En effet, un processus de quenching de l'émission de fluorescence peut potentiellement se développer, dû à la résonance plasmon des nanoparticules ou de réabsorption de la part des ions Ag^0 non-luminescents. Pour une vitesse de $50\mu m.s^{-1}$, l'amplitude moyenne d'absorption augmente pour Δx croissant globalement. Il est néanmoins complexe de comparer directement l'amplitude des spectres puisque le nombre de passages laser par unité de surface est croissant pour un Δx décroissant.

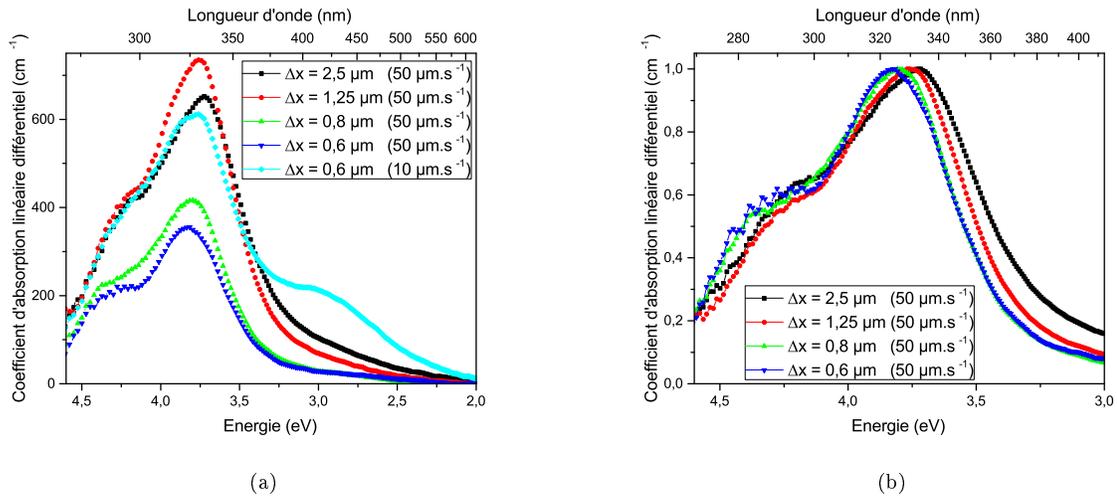


FIGURE 3.8: Courbes de microabsorption différentielle des structures photo-induites pour différents paramètres laser et différentes valeurs de Δx (a). Ces courbes ont ensuite été normalisées (b).

En revanche, l'aire intégrée de fluorescence peut être comparée à l'aire intégrée de microabsorption pour chaque valeur de Δx (figure 3.9).

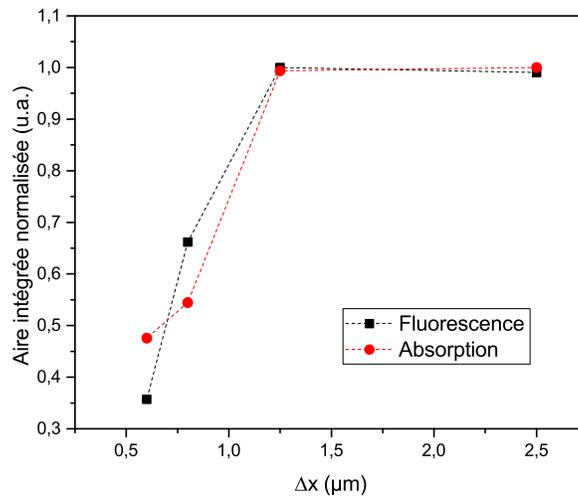


FIGURE 3.9: Evolutions de l'aire intégrée des spectres de fluorescence de la figure 3.6 (courbe noire) et de l'aire intégrée des spectres de micro-absorption de la figure 3.8b (courbe rouge) en fonction de Δx pour une vitesse de translation de l'échantillon de $50\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Il apparait très nettement que le comportement est très corrélé entre la signature de la fluorescence

et celle d'absorption, à savoir que de 0.6 à 1.25 μm les deux signaux augmentent fortement, puis les aires respectives restent très constantes au-delà. Cette analyse montre que l'absorption est liée très majoritairement à la présence d'agrégats d'argent luminescents pour ces conditions de DLW (les ions Ag^0 ne sont pas luminescents mais semblent très minoritaires ici). Toute l'absorption est donc localisée sur une surface bien plus restreinte que la surface analysée, ce qui signifie que l'absorption associée aux agrégats est très forte.

Cette étude permet de démontrer que des surfaces peuvent être très finement structurées par procédé de DLW en réalisant des motifs fluorescents de dimensions submicrométriques (largeur à mi hauteur < 500 nm) sur une période de l'ordre du micromètre. Cette voie paraît donc prometteuse pour la réalisation de milieux optiques effectifs car les structures photo-induites peuvent être développées thermiquement afin de produire des nanoparticules métalliques et ainsi produire des effets de résonance plasmon de l'argent [4]. Par ailleurs, cette approche expérimentale semble corroborer le concept de « réservoir » d'espèces chargées qui doit être suffisamment au-dessus du seuil d'inscription laser pour permettre d'engager les mécanismes de formation d'agrégats d'argent. Cette hypothèse sous-entend des diffusions d'ions argent depuis le centre du faisceau vers la surface externe du voxel d'interaction, ce qui n'a pas été prouvé à ce jour. Une étude chimique locale est ainsi exposée dans la partie 3.3.

3.3 Analyse chimique locale des structures photo-induites ¹

Des structures cylindriques, décrites dans la partie 3.2, ont été ramenées en surface par un travail de polissage, perpendiculairement à leur axe de déplacement lors du DLW. Afin de mieux repérer la section des cylindres par microscopie électronique (sensible à la topologie en mode électrons secondaires), les structures affleurantes ont été révélées chimiquement par une attaque sélective en plongeant les verres dans un bain d'eau déminéralisée. La variation de composition chimique locale a ainsi pu être localisée et étudiée par microsonde. La technique employée est la microsonde électronique (CAMECA SX 100) qui est un appareillage de spectroscopie dispersive résolue en longueur d'onde dans le domaine de fluorescence X (tension : 15.1 kV ; intensité : 9.9734 nA ; acquisition : 0.2 s ; échantillonnage spatial : 119 nm). Chaque section a donc été balayée sur une surface correspondant à l'aire du cadre jaune de la figure 3.10a.

L'analyse a montré que le ratio des éléments gallium, phosphore et zinc ne met pas en évidence des variations significatives ou bien que celles-ci sont en-dessous de la limite de détection de l'appa-

1. Travaux publiés dans *Journal of Applied Physics* 2015.

reillage. En revanche, la cartographie de répartition massique de l'argent semble montrer qu'il existe une variation de concentration d'argent au centre des structures (figure 3.10b).

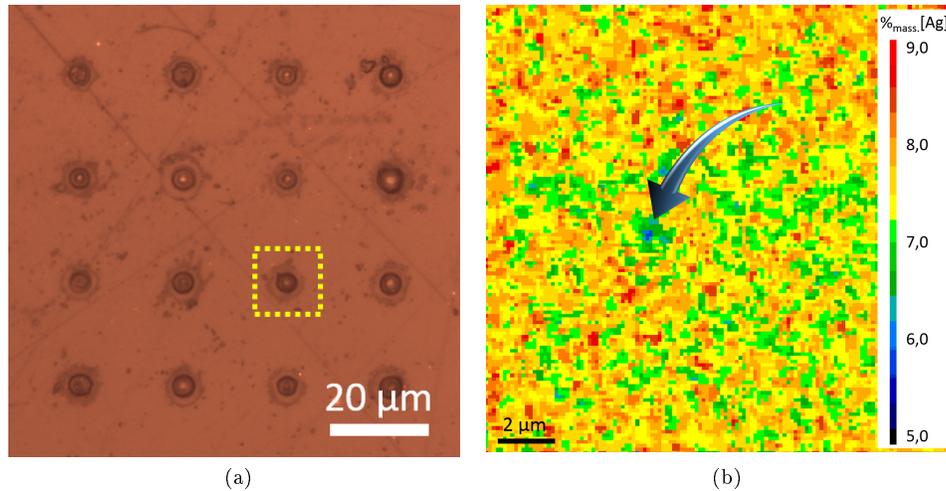


FIGURE 3.10: Micrographie en lumière blanche du panel de sections de tube caractérisées par microsonde de Castaing après une attaque chimique douce à l'eau. Le cadre jaune correspond à la zone analysée par microsonde de Castaing (a). Cartographie de répartition de l'argent en pourcentage massique obtenue par spectroscopie par microsonde de Castaing sur la section annulaire d'une structure de type // (b).

Cependant, il est complexe d'affirmer avec certitude qu'il existe une chute de concentration en argent sur une extension spatiale aussi faible et grâce à une unique mesure. Une étude plus approfondie a consisté à répéter la mesure sur un panel de 16 structures (la figure 3.10a montre les sections de tube affleurant en surface après attaque chimique à l'eau) afin d'obtenir une mesure statistique, d'étudier le profil du pourcentage massique $\%_{mass.}[Ag]$ transverse aux sections des cylindres correspondant à la ligne en pointillés sur la figure 3.11a.

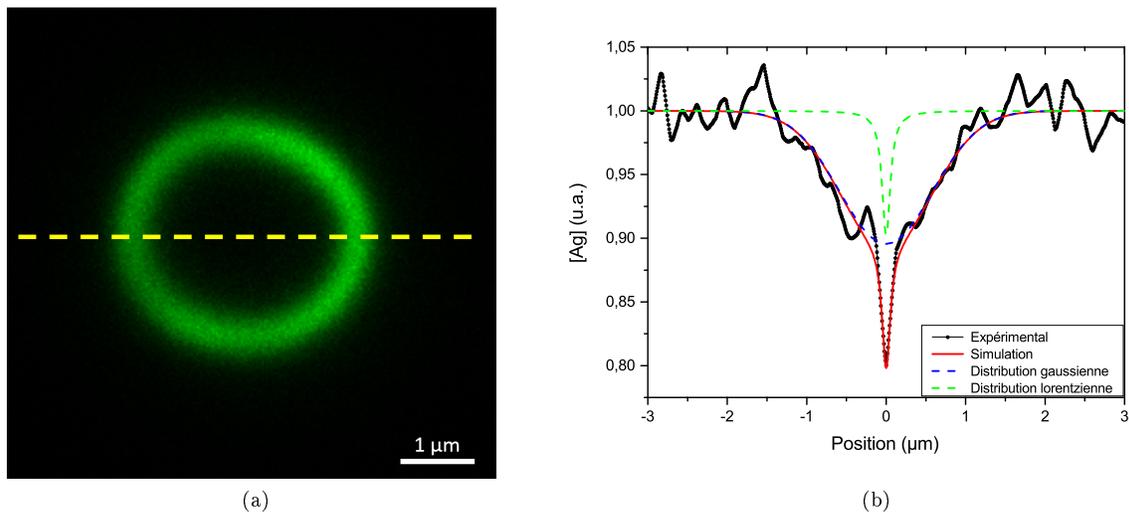


FIGURE 3.11: Répartition de l'argent au sein d'une structure cylindrique, obtenue par mesure de microsonde en spectroscopie de dispersion de longueur d'onde : imagerie confocale optique des agrégats d'argent sous excitation à 405 nm (a) ; répartition normalisée à la valeur environnante du verre vierge, du taux massique d'argent le long de la section en pointillé en (b). Le profil est modélisé par la somme d'une contribution gaussienne (courbe verte) et d'une contribution lorentzienne (courbe bleue).

Ainsi, le profil moyen, issu de la moyenne de 16 structures identiques et indépendantes, permet de rendre compte de la concentration en argent après irradiation laser, tel que montré à la figure 3.11b. Il est important de souligner que la mesure n'a pas été influencée par un effet de topologie (variation de hauteur < 250 nm), compte-tenu du fait que le volume expérimental de la sonde est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Ce volume est dû à la géométrie de la poire d'interaction du faisceau d'électrons après diffusions multiples, ce qui conduit à des événements de détection de l'argent en profondeur jusqu'à 1 micron sous la surface. La simulation de la diffusion des électrons dans le matériau étudié est présentée à la figure 3.12.

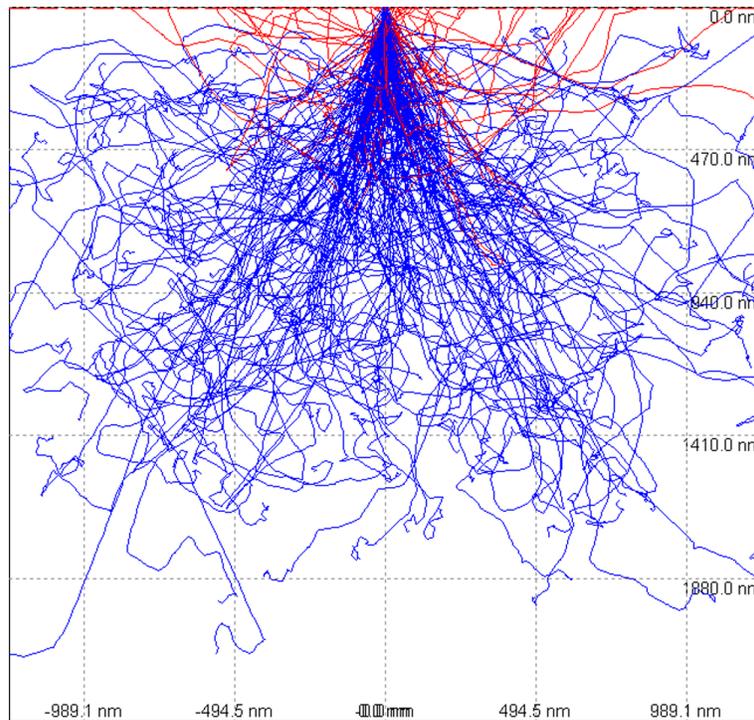


FIGURE 3.12: Simulation Monte Carlo (logiciel Casino) permettant de visualiser les trajectoires des électrons primaires subissant des diffusions multiples dans un verre de composition $0.4P_2O_5 - 0.55ZnO - 0.01Ga_2O_3 - 0.04Ag_2O$ et pour une tension d'accélération de 15 kV. En bleu : trajectoires des électrons qui sont absorbés après diffusions multiples, conduisant à la production d'un rayonnement X; en rouge : trajectoires des électrons qui ont subi des diffusions multiples en extrême surface du matériau, ne participant pas au signal mesuré.

La concentration atomique théorique d'argent dans le verre est de $7.64\%_{at.}$, ce qui est vérifié dans les zones non-irradiées. Une forte déplétion au centre de la zone irradiée est présente dans le cas de la structure annulaire, c'est-à-dire où le dépôt d'énergie laser a été maximal. Une chute de l'ordre de $10\%_{at.}$ d'argent est ainsi observée après structuration pour un déplacement //. La courbe de répartition de l'argent peut être modélisée au moyen de la somme d'une distribution lorentzienne et d'une distribution gaussienne dont les largeurs à mi-hauteurs respectives sont de 0.13 et $1.38\ \mu m$. La première distribution décrit la réponse provenant de l'extrême surface du matériau structuré, correspondant typiquement à des profondeurs de quelques dizaines de nanomètres sur lesquels le faisceau d'électrons n'a pas encore significativement divergé par diffusions multiples. La dimension associée de 0.13 microns est à prendre avec précaution car cela inclut une forte convolution avec les dimensions du faisceau incident d'électrons primaires. La distribution gaussienne traduit quant à elle les contributions issues de la

capture des électrons primaires plus en profondeur, après que le faisceau ait largement diffusé de façon aléatoire et évolué vers un profil gaussien. Ainsi, la contribution gaussienne résulte de la convolution dans la profondeur du matériau (au delà de 100 nm jusqu'à 1 micron) du profil gaussien du faisceau d'électrons fortement diffusé et élargi avec le profil lorentzien de la distribution en argent.

Le profil mesuré est la convolution de la fonction d'appareillage considérée à chaque plan du verre (incluant ainsi l'élargissement du faisceau d'électrons par diffusions multiples) et de la déplétion réelle d'argent elle-même invariante dans le sens de la profondeur, perpendiculairement à la surface. La forme de la sonde, et donc la diffusion des électrons provenant du faisceau, a été prise en compte en termes de distribution d'intensités, de distribution spatiale et de processus de diffusion dans le verre afin d'estimer le profil réel de déplétion. Une série d'expériences a ainsi été mise en place afin de mieux caractériser l'extension spatiale de la microsonde. Un profil d'interaction du faisceau d'électrons secondaires avec une particule d'or micrométrique possédant un bord très abrupt assimilable à une marche (et déposé sur du graphite pour créer un fort contraste) a permis d'estimer la résolution spatiale de la sonde à environ 0.1 μm . Ceci confirme que la déplétion très étroite en argent (profil de Lorentz), mesurée très exactement au centre des structures photo-induites avec une répétabilité systématique, ne correspond pas à un artefact de mesure mais bien à une déplétion réelle de la concentration en argent. Compte-tenu de la résolution spatiale de l'appareillage et de l'échantillonnage de la mesure (0.12 μm), il est fort probable que la déplétion en argent soit en réalité encore plus fine que la distribution lorentzienne obtenue.

En ce qui concerne le large signal de déplétion de forme gaussienne (pointillés bleus), des simulations Monte Carlo tendent à démontrer que le profil du faisceau d'électrons est soumis à un fort effet d'élargissement spatial. Ce phénomène est notamment dû aux diffusions multiples des électrons injectés dans les premiers microns sous la surface du matériau, induisant un profil de faisceau effectif large de géométrie gaussienne, alors que le profil lorentzien correspond à la réponse de l'extrême surface du matériau (typiquement les premières dizaines de nanomètres). Ainsi, la déplétion gaussienne apparente n'a probablement aucune signification physique quant à la distribution de la concentration en argent. En effet, ce phénomène est lié à la géométrie de la poire d'interaction électron/matière, et plus particulièrement de la convolution de la géométrie du faisceau d'électrons gaussienne (largeur à mi-hauteur $> 1 \mu\text{m}$) en profondeur sous la surface (de 100 nm à 2 μm typiquement) avec une forte et beaucoup plus étroite déplétion en argent (largeur à mi-hauteur $< 0.1 \mu\text{m}$) le long de l'axe central des structures cylindriques photo-induites semi-infinies. L'origine de la déplétion étroite centrale n'est

pour autant pas complètement comprise sachant qu'elle est beaucoup plus étroite que la zone relative au processus d'absorption à 4 photons qui est responsable des phénomènes d'ionisation [8].

Dans le cadre du DLW au cours d'un déplacement \perp , la déplétion d'argent correspondante est de l'ordre de 4 % seulement (probablement pour des questions de symétrie de la zone de migration et donc de déplétion, avec une structuration d'un cylindre ou de deux plans pour le DLW avec déplacement // ou orthogonal à la propagation de la lumière, respectivement), ce qui est beaucoup plus faible et donc plus complexe à mettre clairement en évidence compte-tenu que cette valeur est très proche de l'erreur de mesure relative à la résolution de l'instrument. Néanmoins, ces expériences ont permis de valider la migration de l'argent depuis la région centrale vers l'extérieur du voxel d'interaction au cours du procédé d'inscription laser. Les résultats contribuent également à la validation de l'hypothèse d'une accumulation thermique due au taux de répétition laser élevé induisant ce déplacement des espèces ioniques formées à partir des ions argent. Il valide également la notion de « réservoir d'argent » mentionné au paragraphe 3.2.

Par ailleurs, aucune augmentation de concentration en argent n'a pu être mise en évidence dans la zone où la fluorescence de l'anneau est observée. En considérant le volume concerné par la déplétion d'argent et le volume relatif à une éventuelle accumulation des atomes d'argent, il apparaît que le volume central de départ des ions est au moins quatre fois inférieur au volume de la coquille fluorescente, dans le cas des structures cylindriques, cette coquille fluorescente étant considérée comme le lieu d'arrivée de ces ions conduisant à la formation d'agrégats. Ceci revient à « diluer » l'argent déplacé. Compte-tenu de la résolution en concentration atomique de la technique par microsonde en fluorescence X, il devient alors complexe de détecter de manière probante une variation positive de concentration de l'ordre de 2 ou 3%_{at.} par rapport à la composition nominale du verre. Si une telle accumulation est présente sur le pourtour de l'anneau, elle s'avère être en-dessous de la limite de détection de l'appareillage.

Il faut mentionner le fait que, pour les deux cas de déplacement lors du DLW, il n'y a pas de fluorescence significative au centre des structures induites sous excitation à 405 nm. Ce résultat est à attribuer au phénomène de dissolution des agrégats et au fait que le réservoir d'argent initial diminue dans la zone exposée au centre du faisceau laser de profil gaussien où les irradiances sont maximales. Ce phénomène advient plus particulièrement dans le cas \perp puisqu'il n'y a pas de création de fluorescence sur le front arrière du faisceau entre les deux plans.

D'autres techniques de caractérisation locales de surface ont été testées telles que la spectroscopie

d'électrons Auger ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires mais n'a pas donné de résultats significatifs à ce jour.

Afin de comprendre les phénomènes physiques à l'origine de la distribution spatiale de fluorescence induite par procédé de DLW dans les verres phosphates de zinc à l'argent, une considération essentielle réside dans la distribution d'énergie au sein du faisceau laser. En effet, l'intensité est distribuée de manière gaussienne orthoradialement par rapport à l'axe de propagation. L'énergie est donc maximale au centre du voxel d'interaction et les zones d'isoénergie définissent donc des cercles. Le processus d'absorption des photons provenant du laser est basé sur une interaction non-linéaire. En effet, il a pu être montré que l'absorption des ions Ag^+ se situe dans la région de l'ultraviolet (bande à environ 260 nm) alors que le laser est centré à 1030 nm. Le caractère femtoseconde du laser impulsif permet d'atteindre des puissances crête très élevées et ainsi d'atteindre des densités d'énergie au centre du voxel autorisant une interaction cohérente à plusieurs photons. La figure 3.13 schématise la répartition des différentes zones d'absorption multiphoton à partir de niveaux virtuels (figure 3.13, schéma de droite).

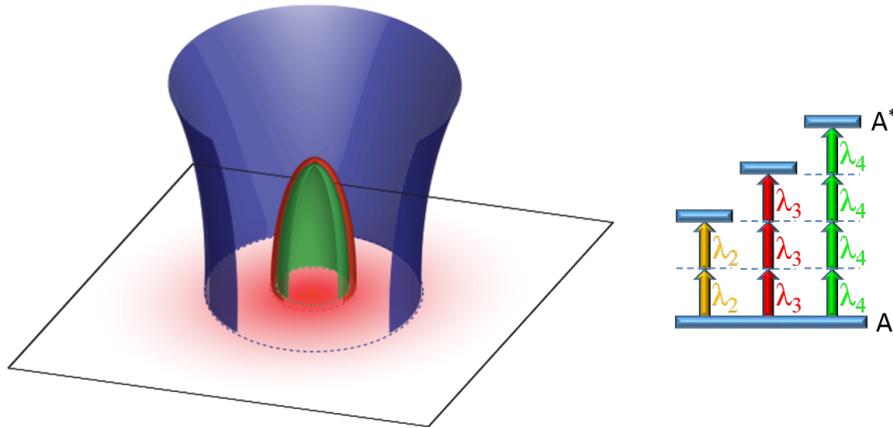


FIGURE 3.13: Schéma d'absorption non-linéaire à plusieurs photons d'un verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ lors d'une interaction avec un faisceau laser femtoseconde IR gaussien ($\lambda = 1030nm$). La zone bleue représente l'enveloppe de la zone de focalisation du faisceau laser, la zone verte représente l'enveloppe de la zone d'absorption à 4 photons, la zone rouge représente l'enveloppe de la zone d'absorption à 2/3 photons. Le dégradé rouge sur la surface perpendiculaire à l'axe de propagation représente la projection de la distribution d'intensité gaussienne du faisceau laser. Le schéma de droite représente le principe d'absorption non-linéaire à 4 photons (en vert), à 3 photons (en rouge) et à 2 photons (en jaune) correspondant à des absorptions à 258 nm, 343 nm et 515 nm respectivement. Les niveaux virtuels sont représentés en pointillés.

Une interaction à quatre photons est donc attendue afin d'initier l'absorption de la part des ions

argent pour une longueur d'onde $\lambda_4 = \frac{1030}{4} = 258nm$ [6]. Cependant, la répartition de la fluorescence et l'absence de fluorescence au centre des structures dénote la concurrence avec d'autres phénomènes au cours de l'interaction laser-matière.

Un modèle multiphysique a été proposé par Smetanina *et al.* dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires CELIA et ICMCB de l'université de Bordeaux tenant compte de la photo-ionisation, de l'échauffement du matériau, de la diffusion des espèces, de leurs cinétiques de réaction et de la dissociation des espèces métalliques (figure 3.14) [15].

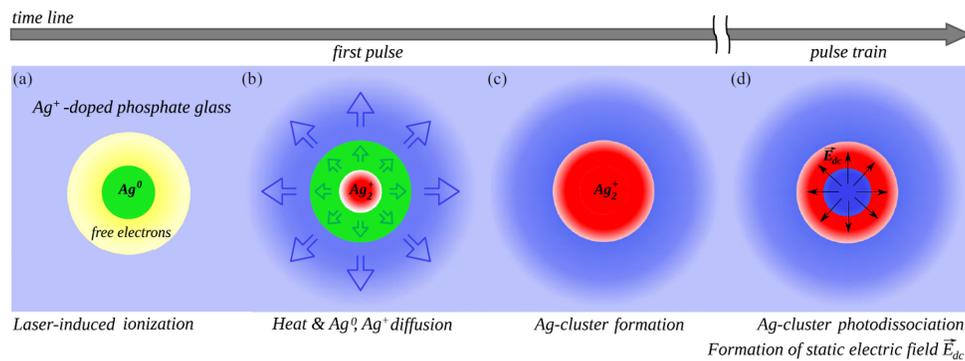


FIGURE 3.14: Schéma des processus physiques à l'origine de la formation de nanostructures fluorescentes dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent [15].

Ces différents processus se succèdent dans le temps au cours d'une impulsion laser femtoseconde et se répètent à une cadence correspondant à la fréquence imposée par le laser. Le phénomène le plus rapide à intervenir est donc la photo-ionisation du verre (de l'ordre de la femtoseconde) qui induit une génération d'électrons libres (figure 3.14a). Dans l'aire de concentration maximale d'électrons libres (disque vert), la formation d'espèces Ag^0 est initiée ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$). Les électrons libres diffusent, se recombinent avec des centres à trou et sont piégés par le réseau vitreux et les ions métalliques, ce qui délimite la zone de formation des ions Ag^0 finale [16]. Simultanément, les électrons absorbent l'énergie laser, laquelle est transférée au réseau par le biais de collisions. Dans le cas où le temps caractéristique de diffusion thermique est plus grand que l'intervalle de temps entre deux impulsions laser, la température du verre augmente localement au cours du dépôt successif des impulsions puis cette chaleur générée diffuse au sein du matériau (flèches bleues). De ce fait, la diffusion des espèces métalliques telles que Ag^0 est fortement activée thermiquement, même avec des élévations modérées de température bien en-dessous de la transition vitreuse (flèches vertes, figure 3.14b). En effet, la température du verre n'excède jamais

la T_g au cours du processus d'interaction laser et le verre est maintenu à l'état solide à tout instant dans la zone de focalisation. En tenant compte de la température atteinte au cours de l'interaction avec un train d'impulsions laser donné, les coefficients de diffusion d'espèces à l'argent ont pu être estimés [15] : $D(Ag^+) = 5 \times 10^{-16}$ et $D(Ag^0) = 5 \times 10^{-11}$. Ces estimations permettent de mettre en avant que les distances de diffusion des ions Ag^+ sont négligeables, alors que celles des centres Ag^0 vont contrôler majoritairement la distribution finale des agrégats et donc de la fluorescence. La diffusion des centres à trou Ag^{2+} n'est pas considérée dans ce modèle puisque cette espèce est considérée très peu mobile comparée aux Ag^0 . En effet, il s'agit d'un trou piégé dans les environs d'un Ag^+ plutôt que d'un ions argent de degré d'oxydation (+II). La mobilité d'une telle paire est donc négligeable comparée à celle des Ag^0 . Les cinétiques de réaction conduisent ainsi à la formation d'agrégats métalliques Ag_2^+ (figure 3.14c) au travers de la rencontre entre un Ag^0 et un Ag^+ . L'extension spatiale finale de cette réaction (disque rouge) correspond environ à la zone de formation des ions Ag^0 précédente.

Les processus de piégeage, les réactions précédemment évoquées, la génération d'électrons libres, de trous et d'espèces intermédiaires Ag^0 disparaissent avant le dépôt de la seconde impulsion du fait de la cinétique très rapide qui leur est associée. L'impulsion qui suit a pour effet de détruire les agrégats d'argent par un processus de photo-dissociation dans la région centrale où l'intensité est maximale (figure 3.14d). L'extension spatiale de la photo-dissociation correspond probablement à l'aire d'absorption à trois photons soit à une absorption correspondante vers 350 nm. En effet, une expérience de co-illumination du faisceau IR de DLW avec un faisceau émettant dans le bleu a montré que la formation d'agrégats d'argent pouvait être inhibée partiellement voire totalement [17]. De manière simultanée, cette nouvelle impulsion régénère une population d'électrons libres et répète les mêmes mécanismes de formation d'agrégats.

Cet enchaînement de phénomènes physico-chimiques et la répétition impulsion après impulsion conduit à l'accumulation d'agrégats dans la zone périphérique du faisceau laser, c'est-à-dire à l'endroit où l'intensité laser et la température du verre sont suffisamment basses pour prévenir leur photo-dissociation. Cette redistribution locale d'espèces métalliques chargées provoque une séparation de charge stabilisée, ce qui a notamment pour effet d'enterrer un champ électrique statique E_{dc} radial [18] de l'ordre de $10^8-9 V.m^{-1}$. Celui-ci brise localement le caractère centro-symétrique du verre et crée une distribution spatiale de susceptibilité effective du second ordre, conférant des propriétés uniques de génération de second harmonique (SHG) au verre, de façon corrélative aux propriétés induites de fluorescence des agrégats d'argent [1, 2].

La confrontation de la mesure de fluorescence expérimentale d'une structure annulaire et de la simulation de la distribution des agrégats Ag_2^+ est présentée en figure 3.15 pour une énergie laser contrôlée.

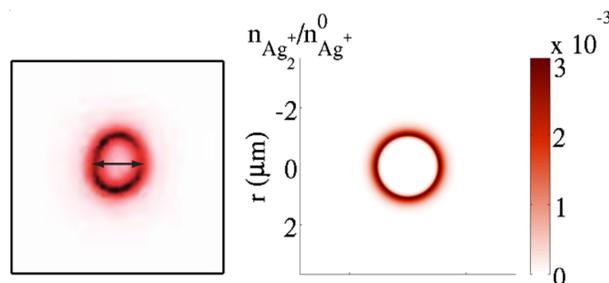


FIGURE 3.15: Nanostructure annulaire composées d'agrégats d'argent pour une intensité laser de $12TW.cm^{-2}$. Figure de gauche : mesure de fluorescence expérimentale pour une inscription par DLW // dans un verre phosphate. Figure de droite : distribution radiale simulée numériquement de la concentration en agrégats d'argent pour 10^7 impulsions laser [15].

La distribution d'agrégats obtenue numériquement est en très bon accord avec la distribution de fluorescence expérimentale. En effet, la taille de l'anneau ainsi que l'épaisseur de la paroi qui est de environ 200-300 nm sont très similaires. La simulation a permis également d'estimer une élévation de température maximale de l'ordre de $300^\circ C$. Cette température est inférieure à la température de transition vitreuse du verre, ce qui est tout-à-fait cohérent avec une très faible variation d'indice qui a pu être constatée expérimentalement. Il en résulte que la compétition entre les processus de formation d'agrégats et l'effet d'accumulation à l'origine de la photo-dissociation est le point clé déterminant la géométrie annulaire induite lors du processus de DLW dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent.

Bien que les simulations numériques soient en bon, voire très bon accord avec les observations expérimentales, il reste au moins deux questions en attente. D'un point de vue numérique, la gestion de la photo-dissociation a été introduite de façon très phénoménologique. Il s'agit de l'implémentation d'une probabilité de destruction par une impulsion laser, des agrégats résiduels qui ont été produits par l'impulsion précédente. Le profil spatial, ainsi que les seuils numériques de photo-dissociation, bien que réalistes, ont été ajustés à la main. D'autre part, d'un point de vue expérimental, la déplétion significative en argent localisée très au centre des structures cylindriques (c'est-à-dire l'étroite distribution lorentzienne) n'est pas pleinement expliquée par des considérations de diffusion. En effet, une déplétion

de quelques 120 nm de diamètre, voire moins en prenant en compte la convolution avec la taille initiale du faisceau d'électrons incidents, apparaît beaucoup plus abrupte que la dimension caractéristique associée au profil de dépôt d'énergie (de l'ordre du micron) auquel doit s'ajouter un probable élargissement spatial dû aux processus de diffusion qui tendent à homogénéiser les profils de température et de concentrations. Il est donc à noter que les simulations numériques, bien que traitant de façon très pertinente de multiples processus hautement non-linéaires, ne décrivent pas un tel comportement de très forte déplétion sur de très petites dimensions (soit environ 100 nm, voire moins). En conclusion, la déplétion centrale en argent, très piquée sur une petite section de dimensions bien inférieures aux autres échelles spatiales caractéristiques, demeure une question ouverte pour laquelle des arguments de changement fort de composition, voire de transition de phase, pourraient être invoqués.

3.4 Structuration de topologies de surface par attaque chimique sélective

Le procédé d'attaque chimique sélective après inscription laser femtoseconde a été largement étudié dans le cas des verres de silice. Le volume irradié subit une attaque très marquée dans ces matériaux permettant la fabrication de cavités de plusieurs millimètres de long et possédant un rapport d'aspect hauteur/largeur très élevé grâce à un différentiel de vitesse d'attaque chimique très important permettant d'atteindre des sélectivités supérieures à 1 :100 [19, 20]. Des corrélations ont pu être établies entre des modifications d'indice de réfraction, des distributions de contraintes mécaniques, la formation de nano-réseaux et l'attaque chimique sélective dans les verres de silice.

D'un point de vue général, les mécanismes à l'origine de la sélectivité de l'attaque au niveau des zones irradiées par laser impulsif dans ces verres sont dépendants de la composition du matériau et du régime d'inscription laser (irradiance, taux de répétition, dose déposée, et éventuellement la polarisation) [19, 21]. En revanche, peu d'investigations ont été menées dans les matériaux phosphates.

Tout comme pour l'analyse de composition et de distribution spatiale de l'argent après irradiation laser tel que traité dans la partie 3.3, la présence des structures en surface permet d'envisager les problématiques de modification de la topographie de surface, et donc la structuration directe ou indirecte de l'état de surface. Ainsi, les structures photo-induites dans le volume du verre, qui ont été ramenées en surface par polissage, ont ensuite été modifiées chimiquement. L'échantillon a été plongé dans un bain d'eau déionisée pendant un temps allant de 2 à 6 minutes et immédiatement nettoyé dans un bain

d'éthanol sous vibrations ultrasonores. Une solubilité sélective de surface est activée, et la topologie résultante (la figure 3.16 expose le résultat pour un temps d'immersion de 6 minutes) a été mesurée et caractérisée par une technique de microscopie à force atomique (AFM) dans les deux cas de déplacement. Le dispositif employé est un Bruker Dimension Icon avec une pointe Bruker SCANASYST-AIR triangulaire, 70 kHz, 0.40 N.m^{-1} (acquisition sur $8 \times 8 \mu\text{m}^2$; vitesse : 0.501 Hz; échantillonnage : 512 points; hauteur de balayage : 61.1 nm). Le principe de la technique repose sur la mesure des forces de surface grâce à une pointe nanométrique (idéalement atomique), supportée par un levier micrométrique de constante de raideur déterminée, balayant la surface de l'échantillon. Cette pointe est soumise à une vibration de fréquence imposée et se trouve à une distance de la surface suffisamment faible pour détecter les forces associées. Ces dernières modifient donc la déflexion du levier ainsi que la fréquence et la phase de vibration de ce levier. Ces paramètres permettent d'aboutir *in fine* à la topologie de surface balayée.

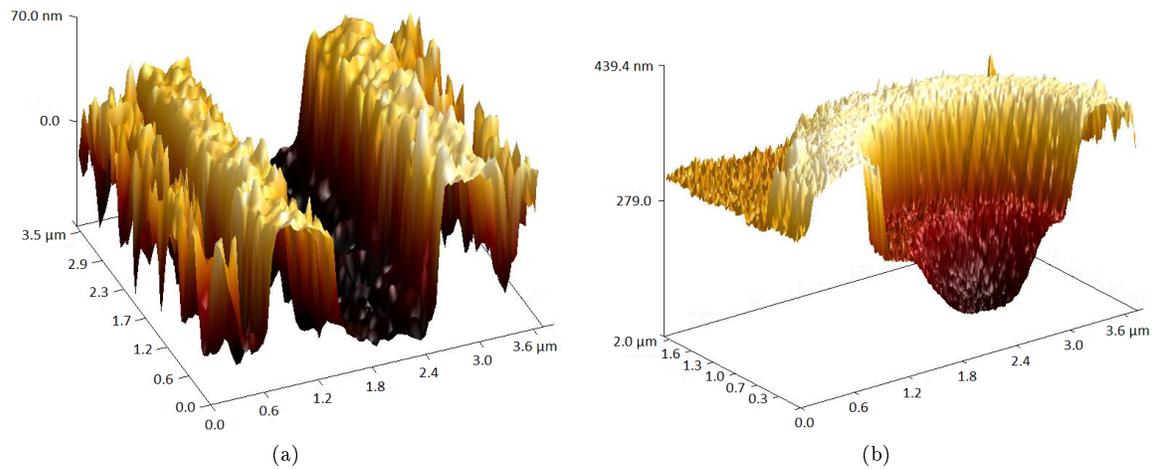


FIGURE 3.16: Images 3D de microscopie à force atomique de la topologie induite par la combinaison du procédé de DLW suivi d'une attaque chimique douce à l'eau déionisée de la section d'une structure en double plan (a) et de la section d'une structure cylindrique (b).

La figure 3.16a présente une coupe du profil de topologie mesuré par microscopie en champ proche sur la partie centrale de la section transversale d'une structure de type \perp ramenée en surface. La figure 3.16b présente la même mesure effectuée au niveau de la section transversale d'une structure de type $//$ cylindrique.

- Trois zones se distinguent nettement le long des sections transverses des deux types de structures :
- le centre de l'objet révélé est le plus sensible à l'attaque chimique ;
 - le bord de l'objet correspondant à la zone de fluorescence est la région la moins attaquée ;
 - la zone vierge d'inscription laser présente une vitesse d'attaque chimique intermédiaire, traduisant la solubilité intrinsèque du verre vierge.

La solubilité du verre initial a déjà été étudiée auparavant [22] et a montré que dans le cas de figure présenté dans ce chapitre, l'attaque de la zone vierge est inférieure à 100 nm, pour les conditions de pH et de durée considérées. Après 6 minutes d'immersion des structures dans l'eau déminéralisée, une variation de profondeur d'environ 130 nm est mesurée au centre relativement à la zone non-irradiée. La superposition du profil de luminescence, du profil de concentration en argent et du profil de topologie après attaque chimique est présentée en figure 3.17.

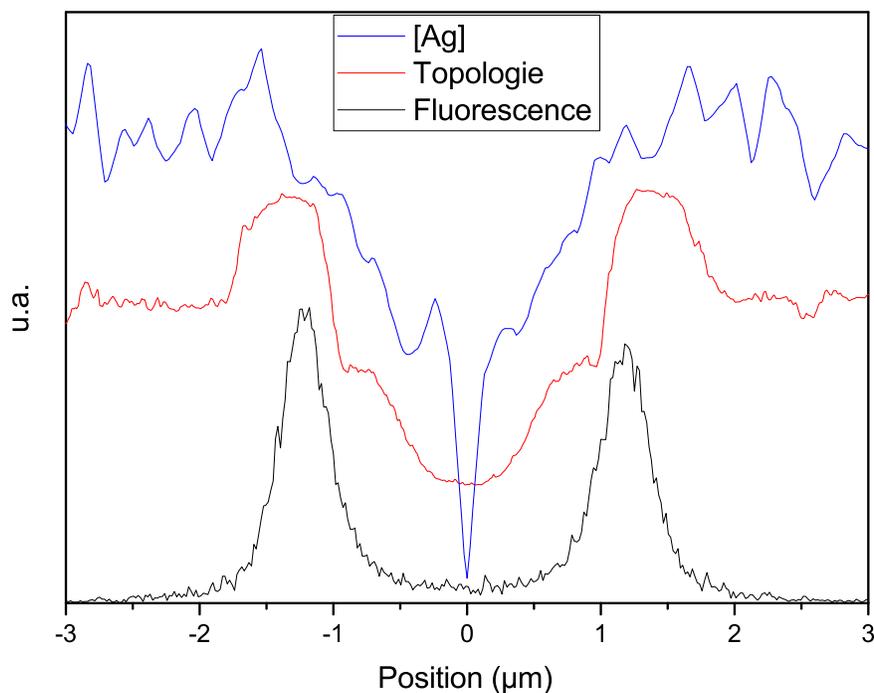


FIGURE 3.17: Superposition de la distribution de fluorescence (courbe noire), de la topologie induite par attaque chimique (courbe rouge) et de la distribution de concentration en argent (courbe bleue) à travers le diamètre d'une structure cylindrique.

Le profil de concentration en argent a déjà été discuté dans la partie 3.3 : hormis la très étroite distribution au centre de la structure, les dimensions de la contribution gaussienne n'ont aucun sens physique en lien avec l'objet cylindrique puisque cette dernière traduit l'élargissement très important du faisceau d'électrons par diffusion multiple. Par contre, la très claire superposition de la distribution de fluorescence - et donc des agrégats d'argent - avec la sur-élévation après attaque chimique traduit une diminution locale de la solubilité. Toutefois, cette zone moins soluble - et donc plus haute - apparaît comme une coquille au moins 2 fois plus large que la coquille fluorescente d'agrégats. Cette différence n'est pas expliquée à ce jour. Enfin, la zone centrale interne à la structure fluorescente cylindrique est plus soluble que le verre vierge, avec ainsi une attaque plus profonde au centre. Ceci peut traduire une modification modérée du verre localement (soit avec la rupture de certaines liaisons, soit avec des prémices de transition de phase par décomposition spinodale sur des échelles nanométriques par exemple), mais suffisante pour induire une plus forte solubilité dans l'eau. Il est à noter que la très forte variation de concentration d'argent de profil lorentzien mis en évidence dans la partie 3.3 n'apparaît absolument pas dans les mesures de topologie, parce que cela ne semble pas directement intervenir dans la solubilité de la matrice phosphate irradiée.

Dans le cas présent, l'attaque chimique a lieu sur toute la surface exposée avec un maximum de réactivité au centre de la structure et un minimum au niveau de la zone possédant les propriétés de luminescence des agrégats. Une corrélation entre la distribution de la concentration en argent et la vitesse d'attaque est considérée dans un premier temps. Une étude récente sur des verres phosphates de zinc immergés en milieu aqueux a clairement montré que la présence d'ions argent tend à accroître la solubilité de ces verres vis-à-vis de l'eau et d'acides [22]. Ici, la diminution de concentration d'argent au centre de la région exposée au rayonnement laser femtoseconde ne semble pas correspondre à un renforcement de la structure vitreuse au vu de la vitesse d'attaque chimique accrue. D'autres phénomènes doivent donc être pris en considération comme peut être des effets de contraintes mécaniques locales qui ont déjà été constatés dans les verres de silice et peuvent modifier fortement les vitesses d'attaque chimique [20].

Dans le cas des verres de phosphates, peu d'articles s'intéressent aux variations de solubilité après irradiation par laser femtoseconde. La modification de l'indice de réfraction sous l'effet d'une irradiation laser femtoseconde a majoritairement attiré l'attention. A l'aide d'un laser impulsif fonctionnant à 1kHz, Bhadwaj *et al.* montrent qu'aucune variation significative de régime d'attaque chimique n'est décelée dans le verre phosphate SCHOTT IOG-1 alors qu'une variation négative d'indice de réfraction

est mesurée [23]. Ehrhart *et al.* ont démontré, dans des verres fluoro-phosphates, qu'une variation positive importante d'indice de réfraction peut être obtenue. Il s'agit, dans ce cas précis, d'un changement de connectivité entre les groupements fluorine et les groupements phosphates [24]. Une variation positive d'indice de réfraction de l'ordre de 5.10^{-3} a pu être estimée au niveau de la zone structurée grâce à une méthode de microscopie en contraste de phase.

Dans le cas des verres phosphates d'argent étudiés ici, un changement d'indice de réfraction positif a par ailleurs récemment été confirmé par le caractère guidant des structures inscrites par laser. De plus, une étude locale a été menée par spectroscopie vibrationnelle micro-Raman ($\lambda = 785nm$). La longueur d'onde laser utilisée est choisie afin de limiter l'excitation des agrégats d'argent. Néanmoins, les résultats sont difficilement exploitables car une fluorescence très large résiduelle est mesurée dans la gamme de fréquences d'intérêt. Les bandes Raman relatives à la structure du réseau phosphate se superposent ainsi à cette fluorescence. Différents points de mesure ont été réalisés au centre des structures, sur le bord fluorescent et dans le matériau vierge d'inscription laser. Après soustraction du signal relatif à la luminescence des agrégats, les trois courbes Raman semblent très similaires et aucune différence significative n'a pu être mise en évidence. Cela semble conforter le fait que le volume central affecté par le départ d'ions d'argent est très restreint. La zone périphérique enrichie *a priori* en argent voit sa durabilité chimique renforcée. Cependant, l'argent est stabilisé sous la forme d'agrégats, et non uniquement sous la forme d'ions Ag^+ et ne participe que peu au réseau vitreux.

Il n'est pour l'instant pas possible d'affirmer qu'une densification s'effectue réellement au pourtour du voxel d'interaction compte-tenu de la faible variation d'indice de réfraction, ou que le réseau vitreux évolue puisqu'aucune évolution n'est remarquable à ce jour. Un questionnement tourne également autour de la porosité résiduelle localisée dans la zone centrale des structures due au départ des ions argent qui est susceptible d'avoir un effet sur la réactivité de surface du verre. Il faut tout de même souligner que la sonde micro-Raman utilisée possède une extension spatiale de l'ordre de $1\mu m^3$, ce qui est relativement important en comparaison avec la taille des zones où l'on attend d'éventuelles modifications chimiques.

Les lasers à haut taux de répétition peuvent favoriser la migration ionique et la répartition spatiale des espèces comme dans les verres phosphates de potassium et lanthane [25, 26]. Des variations positives d'indice de réfraction ont été mesurées dans les zones de fluctuation de concentrations locales en ions K et La. Il faut cependant souligner que le régime d'interaction utilisé dans ces études est différent de celui présenté dans ce chapitre. En effet, l'élévation de température induite y est beaucoup plus

importante et conduisent à une fusion locale du matériau. Les phénomènes de transport de masse sont donc différents puisqu'ils impliquent le passage par une phase liquide ou des transitions de phase. Dans l'étude présente, la génération de paires électron/trou conduit majoritairement à la formation d'espèces Ag^0 et Ag^{2+} . Dans le cas d'une structure obtenue par déplacement //, la plupart des pièges à électron sont réunis dans la zone annulaire puis contribuent à la formation d'agrégats Ag_m^{x+} tandis que la nature du centre à trou n'est pas encore clairement comprise. Le départ d'argent depuis le centre de la structure est suspecté d'être à l'origine de mécanismes de compensation. Il est possible de supposer que l'attaque chimique peut être reliée à la présence de pièges à trou et donc à une modification structurale du réseau vitreux qui n'est pas complètement compensée suite à la déplétion en argent. La migration de l'argent et l'éventuel départ d'oxygène pourraient aussi donner lieu à une chute de la densité du matériau et à une augmentation du volume libre. Dans la silice, plusieurs groupes de recherche ont mentionné le fait que l'accumulation de contraintes mécaniques ainsi que la densification du verre ont tendance à accélérer l'attaque chimique [27]. Dans le cas présent, l'emploi d'un laser à haute cadence a pour conséquence une élévation de température dans une zone proche du voxel d'interaction par effet d'accumulation de chaleur après chaque impulsion déposée. En revanche, l'existence de l'accumulation de contraintes locales à l'origine d'une attaque chimique sélective n'a pas été démontrée à ce jour. En ce qui concerne l'influence de la présence éventuelle de nano-réseaux qui pourraient favoriser l'attaque chimique [28], ce type de structure n'est *a priori* pas envisagé compte-tenu du régime laser utilisé et de la faible production d'électrons [19, 29]. Un questionnement persiste donc à ce jour en ce qui concerne les effets mécaniques (et donc les variations de densité) au centre de l'anneau sur la solubilité du matériau.

La description qui a été faite jusqu'à présent de la structuration de topologie de surface est intéressante mais l'étape de polissage permettant d'obtenir les structures en surface de l'échantillon est contraignante à plusieurs égards : (i) cette étape est très chronophage, (ii) elle n'est pas aisée dans sa réalisation puisqu'il est complexe de parfaitement contrôler l'orientation de la surface polie par rapport à l'orientation des motifs inscrits dans le volume de l'échantillon, et (iii) il est complexe de contrôler l'épaisseur de verre éliminée au cours du polissage à une échelle submicrométrique. L'ensemble de ces contraintes peuvent être résolues par une inscription laser directement en surface de l'échantillon vitreux. Cette technique permet plus particulièrement l'élaboration de motifs fins bidimensionnels comme le prouvent le cliché AFM et le profil de topologie correspondant en figure 3.18.

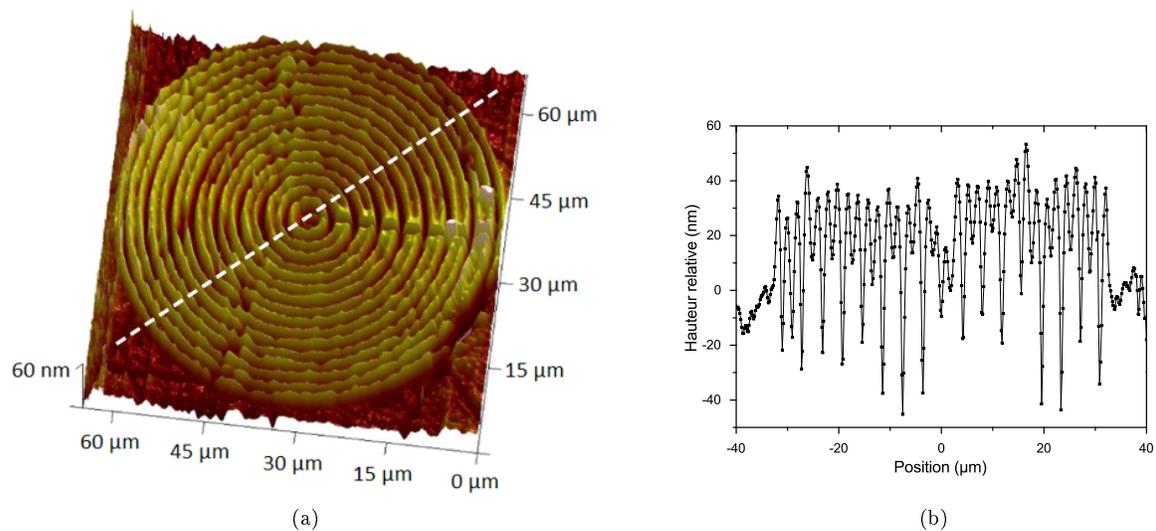


FIGURE 3.18: Image de microscopie à force atomique de structures induites par DLW en surface du verre combiné à une attaque chimique de 10 minutes dans l'eau déionisée sous ultrasons (a) et profil de topologie correspondant à la ligne en pointillés (b).

L'attaque chimique a été réalisée avec de l'eau déionisée en bain d'ultrasons pendant 10 minutes. L'inscription laser directement en surface mobilise beaucoup de précaution car le seuil d'endommagement en surface est bien plus faible que dans le volume du matériau. Dans le cadre de cette approche, l'écriture laser de cercles concentriques a été effectuée en déposant une dose très légèrement supérieure au seuil d'apparition de fluorescence, à des irradiances de $3.2 \pm 0.2 \text{ TW.cm}^{-2}$. L'accumulation de dépôts de dose d'énergie laser a été réalisée en répétant cinq fois le procédé de DLW le long de chaque structure inscrite. La répétition d'irradiations superposées est parfois réalisée par exemple pour limiter les pertes et des contraintes résiduelles dans des guides d'onde inscrits par laser.

Le profil de topologie transverse aux cercles concentriques (figure 3.18b) montre qu'il est néanmoins possible d'avoir un contrôle très précis de la géométrie des motifs inscrits en surface malgré la criticité du procédé en surface comparativement à l'inscription dans le volume du matériau. En effet, une fois révélée par l'attaque chimique, l'observation de la topologie montre un espacement de $2.00 \pm 0.14 \mu\text{m}$ entre deux pics, une largeur de crevasse de $0.75 \pm 0.06 \mu\text{m}$ dans les zones au centre du passage du faisceau laser et de $1.00 \pm 0.24 \mu\text{m}$ entre deux passages laser. En considérant une ligne de base correspondant au niveau de la zone non-exposée au laser, les pics présentent une topologie positive de $36.4 \pm 7 \text{ nm}$, la profondeur des vallées est de $-22.9 \pm 13.2 \text{ nm}$ dans les zones ayant été exposées au centre du faisceau laser et de $10.3 \pm 9.7 \text{ nm}$ entre deux passages laser. Cette approche innovante de texturation de surface

permettrait de produire des structures photoniques à deux dimensions comme des lentilles de type Fresnel par exemple, des micro-antennes en développant localement des nanoparticules métalliques.

3.5 Fibrage de matériaux vitreux photosensibles

De façon cocomitante à ce travail de thèse, l'implantation d'une activité de recherche centrée sur la fabrication et l'étude de fibres optiques, en collaboration avec l'équipe du professeur Smektala de l'ICB à Dijon, a été entreprise récemment à l'ICMCB. Dans ce cadre, l'étude du fibrage des verres phosphates de zinc à l'argent a été menée au sein du groupe de recherche par S. Danto [30]. En effet, outre leurs propriétés optiques remarquables en termes de photosensibilité, il faut souligner les excellentes propriétés thermo-mécaniques de ces verres. Ce matériau possède les critères nécessaires permettant la réalisation de fibres pour l'optique et la photonique. Ces technologies consistent, dans un premier temps, à réduire l'échelle du matériau massif de départ tout en conservant la géométrie par un étirage homothétique assisté thermiquement. La pièce vitreuse initiale, appelée préforme, est donc usinée afin de définir la forme désirée finale de la fibre optique. La préforme, possédant généralement dans le cadre de cette étude une section de l'ordre du centimètre et longue d'une dizaine de centimètres, peut potentiellement produire des dizaines de mètres de fibre continue. L'enjeu est de transposer la capacité du matériau massif vis-à-vis du DLW vers la fibre et de démontrer la capacité et l'intérêt de ce nouveau type de fibres pour le développement de nano-/micro-structures photoniques. Il convient donc également pour cela d'adapter la géométrie et la surface de la fibre afin d'optimiser l'inscription par laser IR femtoseconde.

Le point crucial se situe essentiellement dans la conservation de la dispersion des ions argent au moment du fibrage et de la stabilité du degré d'oxydation de l'argent afin d'éviter toute forme de réduction, d'agrégation ou de cristallisation. L'objectif n'apparaît pas trivial puisque très peu de littérature rapporte la fabrication de fibres photosensibles contenant de l'argent [31], et tout particulièrement dans le cas des fibres de verres phosphates.

3.5.1 Procédé de fibrage par étirage

La composition du verre sélectionné est $40P_2O_5 - 55ZnO - 1Ga_2O_3 - 2Na_2O - 2Ag_2O$. Le verre a été préparé par fusion-trempe comme décrit dans le chapitre précédent. Une étape supplémentaire est néanmoins nécessaire afin de définir la géométrie de la préforme destinée au fibrage. Pour cela, le

verre en fusion est versé dans un moule en laiton préchauffé à 10°C en-dessous de la température de transition vitreuse (T_g) du verre, puis l'ensemble subit un recuit thermique 40°C en-dessous de la T_g pendant une durée de 12 heures.

La T_g , déterminée par calorimétrie différentielle, est de $385\pm 2^{\circ}\text{C}$ et aucun évènement de cristallisation significatif n'est identifié jusqu'à des températures supérieures à 700°C . Ce verre atteste donc d'une très bonne stabilité thermique et confirme donc sa propension pour le fibrage.

Le principe de mise en forme du verre repose sur l'étirage d'une goutte formée grâce à l'échauffement local de la préforme. La température de fibrage est de l'ordre de 550°C . Le dispositif permet également de contrôler la tension d'étirage afin d'atteindre des diamètres de fibres allant de 250 à moins de $75\mu\text{m}$.

Les préformes utilisées sont présentées en figure 3.19a. La photographie 3.19b montre le reste d'une préforme (cône de fibrage) après fibrage, des capillaires dont les diamètres sont typiquement de l'ordre du millimètre et plus, et des fibres sous lumière ultraviolette ($\lambda_{exc.} = 260\text{nm}$).

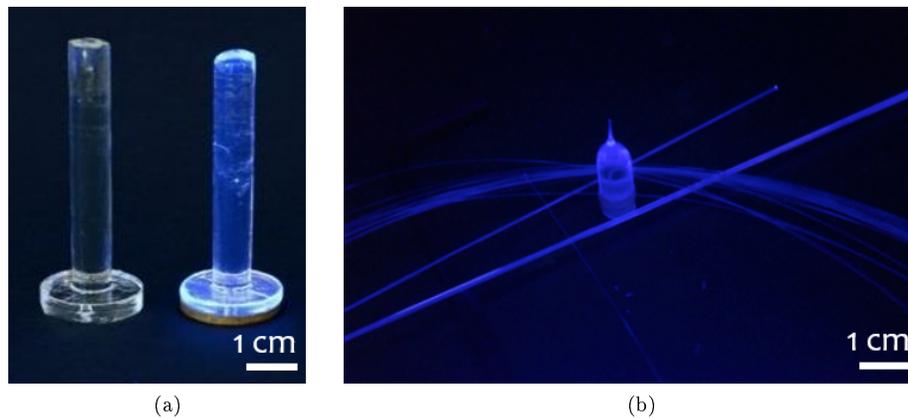


FIGURE 3.19: Préformes de verre phosphate avec et sans argent sous excitation UV en champ large (a) ; cône de fibrage résiduel, capillaires et fibres de verre phosphate à l'argent sous excitation UV en champ large, révélant la fluorescence intrinsèque des ions Ag^+ du verre vierge (b).

Une première observation visuelle révèle le fait que la luminescence bleue caractéristique des ions Ag^+ semble à la fois présente dans la préforme et dans les fibres de différents diamètres, et ce de manière homogène d'un point de vue macroscopique.

Afin de confirmer le caractère amorphe et la conservation de la structure de la matrice vitreuse, des mesures de spectroscopie Raman ont été menées sur l'échantillon massif, sur la préforme après fibrage (cône résiduel ayant perçu une température inférieure à T_g) et sur les fibres afin d'étudier les

signatures vibrationnelles associées à chacun des états du verre avant et après fibrage. (figure 3.20a).

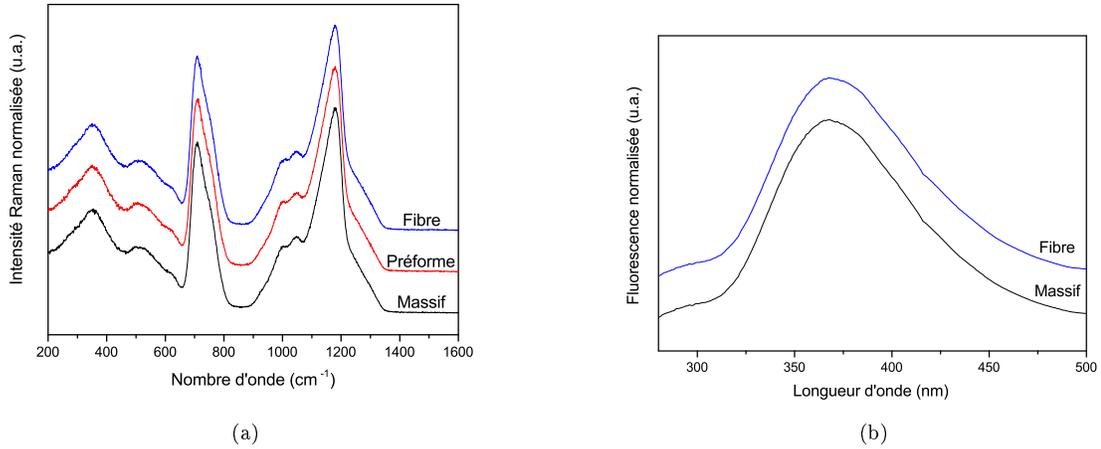


FIGURE 3.20: Spectres Raman normalisés du verre phosphate de zinc à l'argent massif, usiné en préforme et sous forme de fibre ($\lambda_{exc.} = 532\text{nm}$) (a); Spectres d'émission de fluorescence du même verre à l'argent sous forme massive et fibrée ($\lambda_{exc.} = 245\text{nm}$) (b).

Les trois spectres correspondants se superposent parfaitement. La forme du spectre vibrationnel a été discutée dans le chapitre précédent. La luminescence de l'échantillon massif et celle des fibres sont comparées dans la figure 3.20b pour une longueur d'onde d'excitation de 245 nm. Les deux courbes sont très exactement les mêmes et confirment bien que la dispersion des ions Ag^+ avant et après fibrage est parfaitement préservée, ce qui tend à indiquer que tout phénomène de réduction ou d'agrégation a bien été évité. La majorité de l'argent semblent donc être inséré au sein de la structure vitreuse de la même manière dans les trois cas de figure (verre massif, résidu de préforme après fibrage, fibre). Les méthodes de caractérisation employées n'ont pas permis de déceler une influence du procédé de mise en forme sur la structure et l'homogénéité du matériau malgré les conditions utilisées, à savoir une température de fibrage au-dessus de la température de transition vitreuse pour des durées d'environ 1 heure.

La forme cylindrique des fibres optiques conventionnelles rend complexe l'inscription de structures fluorescentes par laser ; en effet, la focalisation du faisceau laser est affectée par la courbure de la surface de la fibre. Une solution consisterait à travailler avec des lentilles cylindriques d'une part et des masques de phase d'autre part. Finalement, la solution retenue réside dans l'optimisation de la géométrie de la fibre phosphate afin de la rendre compatible avec le procédé d'inscription déjà en place.

Pour cela, un concept original a été imaginé afin de produire des fibres dites « plates » ou « ruban », dont la section est rectangulaire et dont les surfaces externes planes permettent un DLW au même titre que dans le matériau massif initial (figure 3.21a).

Pour ce faire, le caractère homothétique du fibrage par étirage est mis à profit : les préformes sont élaborées dans un moule en laiton conduisant à l'obtention de parallélépipèdes rectangles. Ces préformes sont ensuite polies avant fibrage pour améliorer l'état de surface, ce qui se répercutera sur la qualité de surface des fibres finales. Cette étape est cruciale en vue de la réalisation d'une inscription laser de qualité égale à celle réalisée sur matériau massif (figure 3.22a).

Le procédé de fibrage est ensuite appliqué de la même manière que dans le cas des préformes cylindriques. Cependant, la viscosité du matériau, et donc la température de fibrage, sont très rigoureusement contrôlées. En effet, il est important de se placer dans des conditions de très haute viscosité afin de contrer les mécanismes qui tendent à minimiser les énergies de surface, en lien avec les forces et pressions de Laplace en présence, et qui dégradent la géométrie souhaitée. Un compromis doit être défini pour conserver la géométrie de la préforme (haute viscosité, basse température, haute tension d'étirage) tout en étant dans des conditions de viscosité qui permettent le fibrage du verre et évitent sa rupture. Le procédé a finalement été adapté avec succès comme en témoignent les clichés des fibres plates de la figure 3.21.

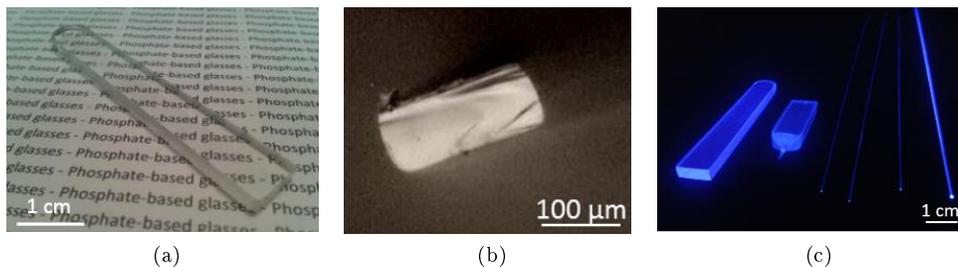


FIGURE 3.21: Photographie d'une préforme plate de verre phosphate de zinc à l'argent sous lumière blanche (a) ; photographie de la section transverse de la préforme plate sous lumière blanche (b) ; préforme plate, cône de fibrage, capillaires et fibres sous excitation d'une lumière UV à 254 nm.

3.5.2 Inscription de structures fluorescentes au sein de fibres plates

Le procédé d'écriture par laser infrarouge femtoseconde (DLW) a été appliqué sur une fibre plate, à 80 μm de profondeur (figure 3.22a).

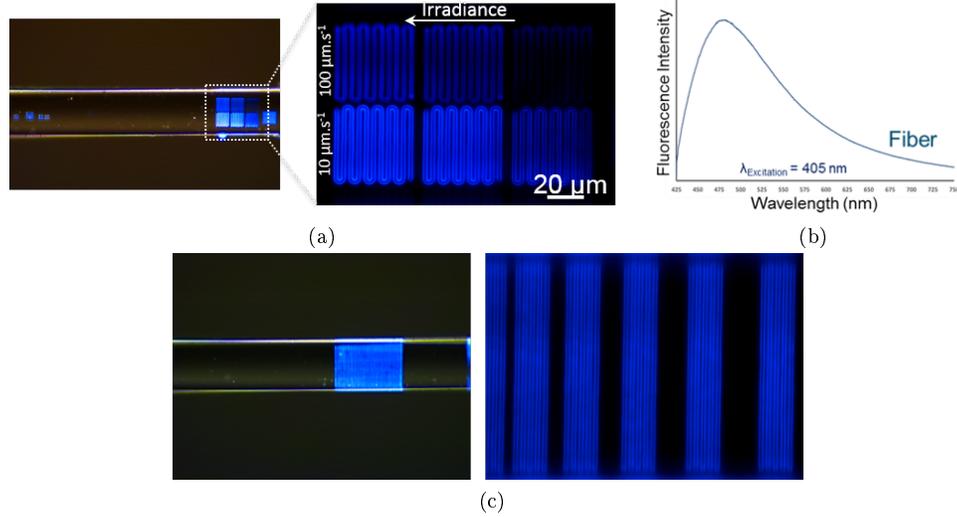


FIGURE 3.22: Matrice de motifs fluorescents inscrits au sein d'une fibre plate pour différents vitesses de déplacement et différentes irradiances laser ($\lambda_{exc.} = 405\text{nm}$) (a) ; spectre de fluorescence des agrégats photo-induits par procédé de DLW (b) ; inscription de réseaux au sein d'une fibre plate transversalement à l'axe de la fibre sous excitation UV (c).

Deux séries d'écritures linéaires ont été réalisées à des vitesses de déplacement de la platine contrôlées de 10 et $100 \mu\text{m.s}^{-1}$, et pour des valeurs d'irradiance de 5.1 , 6.1 et 6.7 TW.cm^{-2} . L'observation des structures prouve que l'état de surface est excellent et que la répartition des ions argent dans la matrice vitreuse est optimale. En effet, pour une dose d'énergie donnée, la fluorescence est homogène tout le long de la structure, quelle que soit la zone de fibre inscrite. Les structures ont ensuite été caractérisées en termes de répartition spectrale de fluorescence et de micro-absorption. La figure 3.22b montre que la fluorescence localement générée est conservée comparativement au DLW du matériau massif, et que le même type d'agrégats est donc produit. La figure 3.22a montre que l'intensité de luminescence produite est croissante en fonction d'une dose d'énergie déposée d'autant plus importante. Ceci se traduit expérimentalement par une absorption, centrée autour de 324 nm , qui croît linéairement en fonction de la dose.

La structuration dans le volume de fibres optiques représente une méthode originale pour produire des architectures photoniques complexes. Les micrographies de la figure 3.22c montrent le potentiel de ces fibres phosphates contenant de l'argent. En effet, l'interdistance entre deux lignes inscrites peut être très finement contrôlée afin d'élaborer, par exemple, des structures s'apparentant à des réseaux de Bragg. Ce résultat visuel montre une nouvelle fois que l'homogénéité de la fibre est très satisfaisante

dans la direction de l'étirage mais également transversalement à cette direction.

3.5.3 Guidage optique dans les verres de phosphates de zinc à l'argent

Afin d'appuyer le fait que des structures photoniques peuvent être efficacement implémentées dans les verres phosphates à l'argent par procédé de DLW, la preuve d'un guidage optique par les structures a été étudié.

L'étude des caractéristiques de propagation d'onde le long des structures photo-induites a été menée en collaboration avec le laboratoire CELIA, dans le cadre de la thèse en cours de A. Abou Khalil. Cette étude a été réalisée sur un cube de verre massif pour des raisons de maniabilité (en particulier au moment des étapes de polissage des faces d'entrée et de sortie en vue de l'injection et de la collection du signal optique, respectivement). Les résultats sont *a priori* transposables directement aux structures formées dans les fibres plates puisqu'il a été précédemment démontré que le DLW s'y effectue de manière parfaitement identique et que les propriétés physico-chimiques sont similaires. Pour cela, un cube de verre de composition $40P_2O_5 - 55ZnO - 1Ga_2O_3 - 4Ag_2O$ a été élaboré et dont les dimensions ont permis l'inscription d'une « ligne » d'une longueur de 7 mm à 160 μm de profondeur (figure 3.23a).

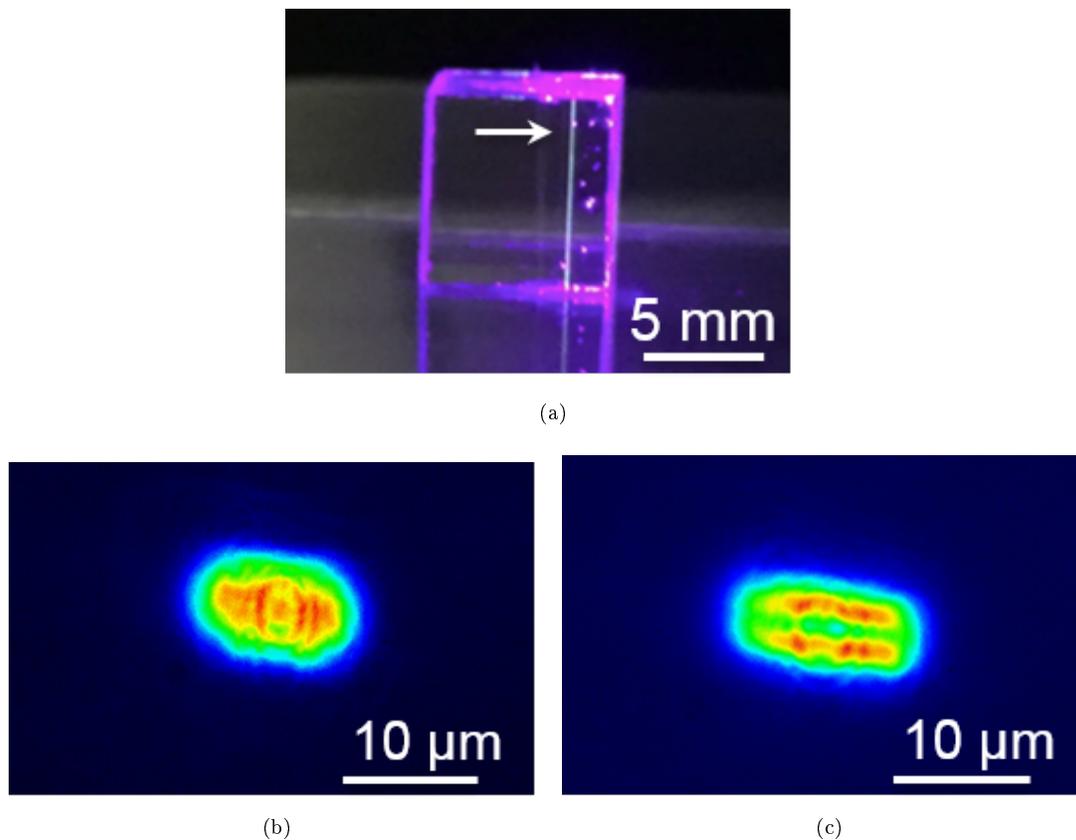


FIGURE 3.23: (a) Photographie du cube de verre phosphaté de zinc à l'argent sous illumination en champ large à 405nm (la flèche indique la position du guide d'onde luminescent inscrit par DLW). (b) Image de la répartition de lumière en sortie du guide d'onde sous excitation laser IR à 1030 nm à faible intensité. (c) Image de la répartition de fluorescence en sortie du guide d'onde sous excitation laser UV à 405 nm fortement focalisée en entrée.

Le montage utilisé pour démontrer le caractère guidant de cette structure photo-induite associe un laser continu de basse énergie ($\lambda = 1030nm$) dont le faisceau est injecté localement par le biais d'un objectif (Olympus, 20X, NA0.5). Le régime continu de la source laser est assez faible afin de prévenir tout phénomène de photo-structuration ou de photo-dégradation et de garantir qu'aucune excitation de fluorescence des agrégats d'argent par absorption multiphoton n'a lieu. La longueur d'onde infrarouge est choisie afin de ne pas exciter par absorption linéaire à un photon les agrégats d'argent (donc de ne pas produire de luminescence) et mieux caractériser l'effet purement guidant des structures. Le système de détection de la lumière guidée employé en sortie des structures est un objectif de microscope similaire couplé à une caméra CCD. La longueur de la ligne inscrite permet d'assurer que les plans optiques d'injection et de détection sont assez éloignés pour s'assurer que la lumière collectée provient uniquement du plan de sortie du cube - et donc issu du processus de guidage

- et non du plan d'injection de la source au niveau de la face d'entrée du cube.

La répartition de lumière collectée sur la face de sortie est représentée en figure 3.23b et montre bien les propriétés de guidage attribuées au double plan photo-inscrit. Cette propriété peut être due notamment à une variation locale d'indice de réfraction par rapport à l'indice du verre vierge d'inscription. L'estimation de cette très faible variation a pu être effectuée par une méthode de microscopie en contraste de phase (objectif à immersion 100X, NA1.3) et fournit une mesure moyenne de $\Delta n \approx 10^{-3}$ au sein des structures photo-induites. L'imagerie de contraste de phase, et donc de mesure de contraste d'indice, permet d'assurer que la variation d'indice est localisée là où se trouvent les agrégats d'argent fluorescents d'une part et que cette variation est bien positive. La propriété de guidage est donc spatialement distribuée là où se trouvent les agrégats, et non pas au centre de la structure en double plan (où l'indice diffère très peu de celui du verre vierge). Il est à noter que cette variation d'indice évolue légèrement en fonction des paramètres laser utilisés, à savoir qu'une forte irradianance ou un nombre important d'impulsions tendent à accroître la valeur de Δn (valeur maximale mesurée : 8×10^{-3} pour des paramètres d'inscription laser en limite de seuil de claquage du verre). La variation d'indice semble donc être corrélée à la présence d'agrégats d'argent. Deux hypothèses peuvent alors être avancées pour décrire cette augmentation localisée d'indice : (i) il peut s'agir d'un effet d'accumulation d'argent qui augmente la densité électronique et donc localement la susceptibilité électrique ; (ii) il peut également s'agir d'une augmentation de la polarisabilité du matériau due à la création de nouvelles liaisons chimiques Ag-Ag au sein des agrégats d'argent. La corrélation de cette mesure de changement d'indice avec les imageries en microscopie électronique suggèrent la possible influence de ces 2 hypothèses dans la nature et la distribution spatiale de la variation d'indice.

Des études complémentaires sont actuellement en cours entre le COPL et le CELIA pour caractériser plus finement les modes transmis, les pertes associées au guidage, et afin de contrôler au mieux la variation d'indice pour maîtriser les propriétés de propagation de la lumière.

Il est donc possible d'inscrire des guides d'ondes dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent, et ce de manière stable [3, 32].

Il est à noter que la propagation de luminescence a également pu être observée en injectant une source laser de 405 nm fortement focalisée en entrée du guide d'onde. Le signal de la source est filtré en sortie de la structure dans le but de ne collecter que la fluorescence des agrégats (figure 3.23c).

3.6 Discussion

Les verres de phosphates de zinc à l'argent sont un support de choix pour l'inscription de structures tridimensionnelles submicrométriques luminescentes. Le caractère très localisé de l'inscription par laser femtoseconde reste néanmoins un frein quant à la compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la formation d'agrégats d'argent et à l'identification de ces derniers. Comme discuté au chapitre 2, l'irradiation volumique des verres par des sources ionisantes peut permettre d'identifier certaines de ces espèces.

Afin de comparer concrètement les deux approches, il est possible de calculer la densité volumique d'électrons générés au cours d'une irradiation laser ou par un faisceau d'électrons (le cas de la source gamma n'est pas discutée ici car le dépôt d'énergie total est plus faible que celui obtenu avec un faisceau d'électrons, les espèces sont produites en beaucoup plus faible quantité).

L'estimation a été faite, dans le cas d'une irradiation locale par laser femtoseconde, par Bourhis *et al.* pour environ 5×10^6 impulsions [8]. Le nombre cumulé d'électrons générés par unité de volume lors de l'irradiation rapportée dans [8], soit la densité volumique d'électrons libres, cumulée sur les 5×10^6 impulsions, $\langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{cumulée}$ a été déterminée à partir du modèle de Drude et elle vaut entre 0.2 et $3 \times 10^{17} cm^{-3}$. L'ordre de grandeur de densité volumique d'électrons générés dans les verres phosphates de zinc par une unique impulsion laser est alors estimé à $\langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{impulsion} = 6 \times 10^{10} cm^{-3}$. Il faut tout-de-même nuancer la signification physique de cette valeur puisqu'il ne faut pas négliger les phénomènes d'activation thermique de diffusion cationique et de réactivité chimique [15] qui interviennent au moment de l'inscription. Cette valeur n'a donc qu'une valeur moyenne typique déterminée par impulsion laser en régime de formation d'agrégats d'argent fluorescents : une telle valeur n'est calculée que dans le but de la comparer avec la production d'excitons par une source ionisante de type faisceau d'électrons (approximation : deux impulsions laser consécutives génèrent le même nombre de photo-électrons, ce qui n'est probablement pas rigoureusement le cas en considérant les phénomènes de migration ioniques depuis le centre vers l'extérieur du faisceau).

Dans le cas de l'irradiation par un faisceau d'électrons, telle que typiquement décrite dans le chapitre 2, la charge Q déposée sur l'échantillon est de 2400 μC , correspondant à un nombre N_{e^-} d'électrons de $2.4 \times 10^{-3} / 1.6 \times 10^{-19} = 1.5 \times 10^{16}$ électrons. Le diamètre du faisceau étant de 19 mm, le nombre d'électrons par unité de surface est de $N_{e^-} / (\pi \varnothing^2) = 5.3 \times 10^{15} cm^{-2}$. L'épaisseur de l'échantillon irradié étant de 800 μm , la densité volumique d'électrons est finalement de $\langle \rho_{e^-}^{irradiation} \rangle = 6.6 \times 10^{16} cm^{-3}$.

Lorsqu'on considère une impulsion laser unique, six ordres de grandeur séparent les densités volu-

miques issues des deux types d'irradiations avec $\langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{/impulsion} \ll \langle \rho_{e^-}^{irradiation} \rangle$. Lorsque l'on considère la globalité des impulsions laser, on observe que les densités volumiques d'électrons produits sont relativement similaires, soit $\langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{cumulée} \approx \langle \rho_{e^-}^{irradiation} \rangle$.

Il faut également tenir compte du fait que le dépôt d'énergie s'effectue sur des échelles de temps drastiquement différentes :

- Une impulsion déposée par laser femtoseconde s'effectue sur une durée caractéristique évaluée à $\Delta t^{laser} = 470 fs$. La densité volumique et instantanée d'électrons photo-produits, c'est-à-dire la densité spatiale crête au niveau temporel, par une unique impulsion est finalement $\langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{/impulsion}^{instantané} = \langle \rho_{e^-}^{laser} \rangle_{/impulsion} / \Delta t^{laser} \approx 1.3 \times 10^{23} cm^{-3}.s^{-1}$.
- Pour l'irradiation continue par faisceau électronique, la densité volumique et instantanée d'électrons est déterminée en tenant compte de la durée d'irradiation $\Delta t^{irradiation} = 225s$. Il en résulte une densité instantanée $\langle \rho_{e^-}^{irradiation} \rangle_{instantané} \approx 2.9 \times 10^{14} cm^{-3}.s^{-1}$.

La répartition temporelle instantanée (et non temporelle moyenne, à cause du régime impulsionnel ultrabref des lasers femtosecondes) relative à chaque type d'interaction semble donc conditionner très fortement le régime de production d'électrons libres. En effet, les charges totales déposées sont relativement comparables. En revanche, la dynamique de production de ces électrons est radicalement différente puisque neuf ordres de grandeurs distinguent les deux types d'interaction. L'irradiation électronique s'effectue ainsi sur un temps extrêmement long comparativement au régime femtoseconde. Ceci peut expliquer que les espèces produites ne sont pas les mêmes puisque, dans ce dernier cas, le système est très « hors-équilibre » et les cinétiques de réaction conduisant à la production d'agrégats d'argent sont très probablement modifiées. Le flux instantané de photons - et non le flux moyen - semble donc être le paramètre qui gère la nature et l'efficacité de l'interaction rayonnement-matière. L'aspect d'accumulation d'impulsions ultra-courtes donne lieu à des effets thermiques et donc à l'activation de phénomènes de diffusion d'ions et d'espèces, contrairement à l'irradiation électronique au cours de laquelle peu d'effets thermiques sont associés. Par ailleurs, il ne faut pas omettre le caractère local de l'inscription par DLW qui impose de forts gradients (température, champ électrique) qui tendent à favoriser la migration des espèces radialement à l'axe de propagation du faisceau laser.

La réponse spectrale montre également des différences en fonction du type d'interaction. Afin de comparer qualitativement la luminescence induite par laser femtoseconde à celle induite par irradiation électronique, un échantillon a été structuré par DLW sur une surface très étendue (voir figure 3.1 dans la partie 3.1) pour permettre une étude macroscopique. La figure 3.24 montre les spectres d'excitation

comparatifs pour des longueurs d'onde d'émission autour de 540 nm (figure 3.24a) et pour des longueurs d'onde d'émission vers 710 nm (figure 3.24b).

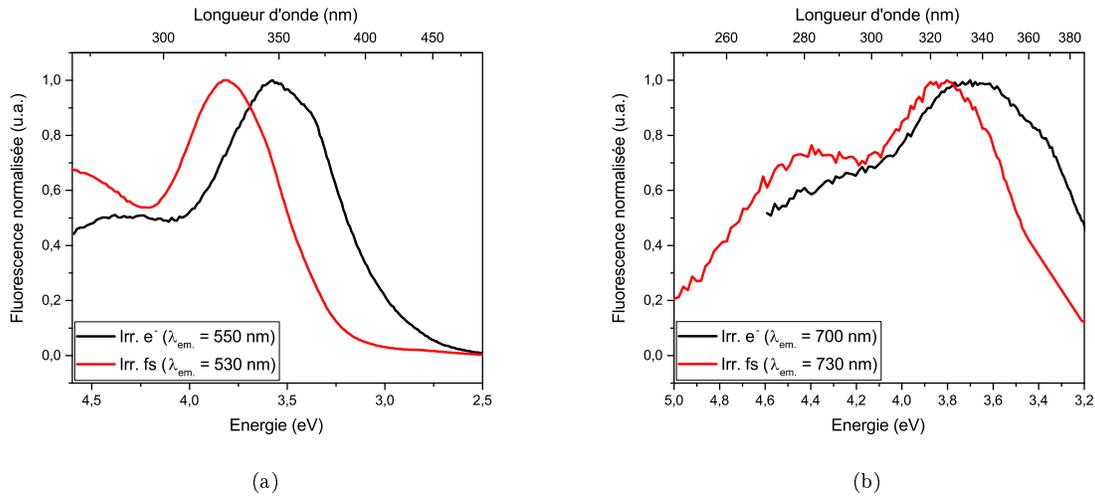


FIGURE 3.24: Comparaison des spectres d'excitation de luminescence induite suite à une irradiation par un faisceau d'électrons (courbes noires) et par laser IR femtoseconde (courbes rouges) pour une longueur d'onde d'émission de ~ 540 nm (a) et une longueur d'onde d'émission de ~ 710 nm (b).

La figure 3.24b montre des spectres obtenus pour une émission dans la zone sélective des espèces de type Ag^{2+} , que ce soit suite à une irradiation électronique (courbe noire) ou à une irradiation laser femtoseconde (courbe rouge). Le recouvrement spectral est très proche entre les deux courbes malgré un épaulement vers 380 nm, très caractéristique des Ag^{2+} , qui est plus intense dans le cas de l'interaction ionisante. Dans le cas d'une luminescence collectée pour une émission à 540 nm, des différences très nettes apparaissent (figure 3.24a). Ceci s'explique par le fait que de nouvelles espèces agrégées, notées Ag_{β} , absorbant vers 325 nm, sont produites par DLW. Ce type d'agrégats semble être relativement différent des Ag_{α} produits par irradiation ionisante comme en témoigne la différence de stabilité thermique (voir partie 2.3.1.1). En effet, les agrégats associés à cette bande d'excitation à 325nm, appelés Ag_{β} , persistent au-delà de 300°C (voir partie 4.4), contrairement à la totalité (ou presque) des espèces identifiées lors d'une interaction ionisante qui disparaissent.

La spectroscopie d'émission de luminescence met également en lumière la création de ces espèces induites par DLW par une bande supplémentaire centrée vers 400 nm ($\sim 3.1eV$). Les spectres d'émission obtenus pour une excitation vers 300 nm sont présentés en figure 3.25.

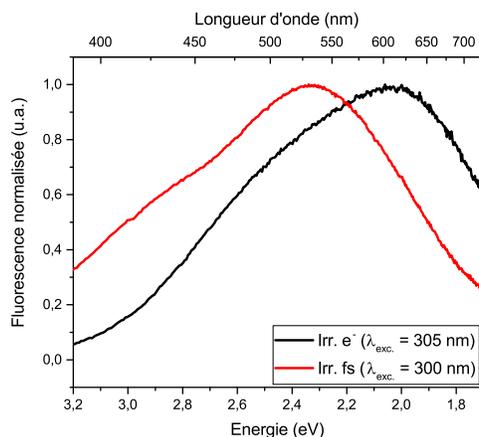


FIGURE 3.25: Comparaison des spectres d'émission de luminescence induite suite à une irradiation par un faisceau d'électrons (courbe noire) et par laser IR femtoseconde (courbe rouge) pour une longueur d'onde d'excitation de ~ 300 nm.

La courbe noire correspondant à l'irradiation e^- montre une contribution forte à 630 nm (Ag^{2+}) ainsi que celle des agrégats Ag_α mise en évidence dans le chapitre 2 vers 525 nm (sous la forme d'espèces désignées par Ag_{m1}^{x1+} et Ag_{m2}^{x2+}) alors que l'irradiation laser (courbe rouge) produit majoritairement des agrégats de type Ag_α et surtout une population très importante de Ag_β émettant vers 425 nm. Il est ainsi pressenti qu'un débit de dose accru appliqué à l'échantillon (beaucoup plus élevé dans le cas de l'irradiation laser) a pour conséquence de produire une luminescence induite qui se décale du rouge vers le bleu. M. Bellec a déjà montré une telle évolution au cours de sa thèse [33] en mesurant la luminescence photo-induite par laser femtoseconde pour une irradiance croissante (figure 3.26).

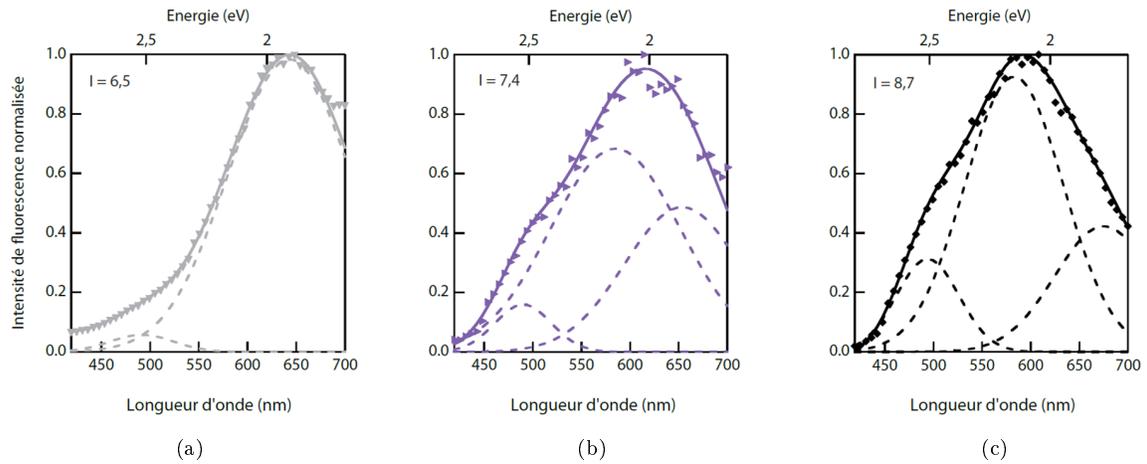


FIGURE 3.26: Spectres normalisés de fluorescence d'agrégats d'argent produits par irradiation laser femtoseconde pour des irradiances de $6.5TW.cm^{-2}$ (a), de $7.4TW.cm^{-2}$ (b) et de $8.7TW.cm^{-2}$ (c). Les contributions gaussiennes utilisées pour désommer les spectres sont représentées en pointillé, dont le barycentre se décale du rouge vers le bleu pour des irradiances croissantes [33].

Cette étude permet de mettre clairement en exergue le rôle prépondérant du débit de dose sur le décalage spectral de la luminescence induite et donc sur la photochimie lors de l'interaction laser-matière. La figure 3.26a montre la stabilisation de centres à trou pour une dose faible émettant dans le rouge. Puis la contribution des Ag_{α} apparaît (figure 3.26b) pour une dose plus élevée et enfin celle des Ag_{β} à très forte dose (figure 3.26c).

Ces agrégats β ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption du verre $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$. La figure 3.27 montre les bandes d'absorption (courbe noire) créées par procédé de DLW (le signal du verre vierge est soustrait à chacun des spectres).

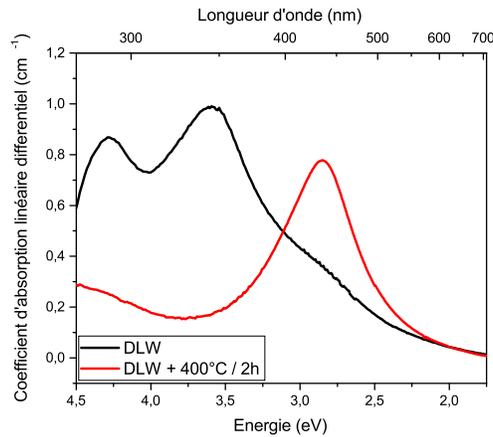


FIGURE 3.27: Spectres différentiels d'absorption d'un échantillon $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$ structuré par DLW avant traitement thermique (courbe noire) et ayant subi un recuit à 400°C pendant 2 heures (courbe rouge). Le spectre de l'échantillon vierge d'inscription a été soustrait à chaque spectre.

Deux contributions très fortes sont visibles à 4.3 eV (280 nm) et à 3.6 eV (350 nm) caractéristiques des Ag_{α} [4]. Néanmoins, ces bandes sont superposées avec celle des Ag_{β} qui est centrée vers 325 nm comme en atteste la spectroscopie de luminescence discutée précédemment. Ce point sera plus particulièrement discuté au cours du prochain chapitre. L'échantillon structuré par laser femtoseconde a ensuite subi un traitement thermique à 400°C (20°C au-dessus de la température de transition vitreuse) pendant une durée de deux heures afin de comparer le comportement des Ag_{β} par rapport à celui des Ag_{α} qui sont redissouts à ces températures. Le spectre d'absorption résultant correspond à la courbe rouge, présentant un pic unique très bien défini à 2.8 eV (440 nm). Le résultat est remarquable puisque la grande majorité des espèces agrégées ont été soit redissoutes soit consommées, conduisant à la formation de nanoparticules métalliques dont la résonance plasmon est clairement mise en évidence à 2.8 eV (distribution lorentzienne caractéristique à). Il semblerait donc que les Ag_{β} servent de centre de nucléation pour le développement de particules métalliques, ce qui conforte l'hypothèse de leur nature différente de celle des Ag_{α} . Par ailleurs, cet aspect contribue largement à l'intérêt de la structuration par laser femtoseconde pour le développement de microstructures composites métal-diélectrique multi-échelle. De telles microstructures constituent alors la production locale de milieux effectifs avec des nanoparticules métalliques nanométriques et des distances inter-particules très inférieures aux longueurs d'onde optiques. De telles architectures composites métal-diélectriques sont donc très attractives et prometteuses pour l'élaboration de matière artificielle de type méta-matériau.

En prenant en compte et en corrélant les informations issues des différents types d'irradiations, l'ensemble de ces considérations permet de comprendre en partie le fait qu'une interaction volumique répartie sur un temps très long ne conduit pas au même type d'espèces qu'une interaction localisée sur un temps ultra-court pour une dose équivalente. La figure 3.28 est un schéma permettant de représenter les espèces majoritairement créées pour des flux d'excitons générés faibles (irradiations γ et e^-) et très élevés (irradiation par laser femtoseconde).

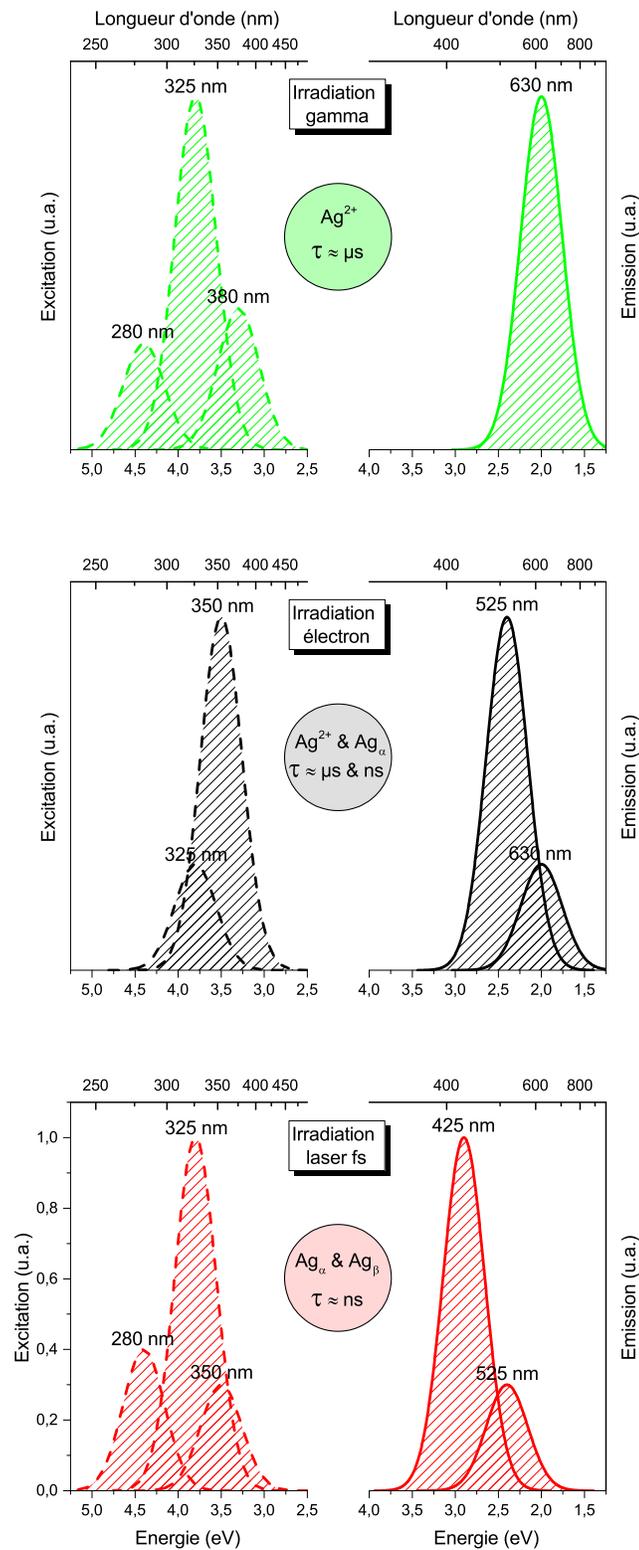


FIGURE 3.28: Schéma récapitulatif des positions typiques des bandes d'excitation (traits pointillés) et des bandes d'émission (traits pleins) de luminescence des espèces majoritairement créées au cours des différents types d'irradiation.

La conséquence est que l'irradiation par des électrons (et par rayonnement gamma) produit beaucoup de centres colorés (émission forte vers 630 nm) dont la durée de vie est relativement longue (de l'ordre de la microseconde) et qui sont peu stables thermiquement. A contrario, l'irradiation par laser impulsionnel limite fortement la stabilisation de centres colorés et va dans le sens d'une production accrue d'espèces moléculaires d'argent de plus forte nucléarité *a priori*. En l'occurrence, les agrégats de type β sont beaucoup plus stables thermiquement et peuvent également conduire à la formation de nanoparticules métalliques par des phénomènes de croissance notamment [6].

Conclusion

Ce chapitre présente, dans un premier temps, l'étude de structures induites localement par irradiation laser infrarouge femtoseconde (DLW) dans un verre phosphate de zinc et gallium à l'argent. Une technique de microsonde a permis de mettre en évidence l'effet migratoire de l'argent lors de l'interaction laser-matière. Il semble que ces ions se déplacent radialement depuis le centre vers la surface externe du faisceau laser gaussien. Une forte déplétion de la concentration en ions argent très localisée au centre du faisceau paraît attester de ce phénomène de transport de matière. L'accumulation d'impulsions laser a donc pour effet de vider d'autant plus le réservoir en ions argent situé au centre de l'axe de propagation du faisceau. Un bon contrôle des paramètres d'inscription a ainsi permis d'aborder une approche de « réinscription » et d'illustrer le concept de réservoir d'ions argent par recouvrement partiel d'inscriptions linéaires successives. En effet, le procédé de DLW permet « d'effacer » la fluorescence préalablement inscrite au centre du faisceau et de réinscrire sur le pourtour de la zone d'interaction en tirant profit de la modification spatiale des seuils d'inscription qui sont directement corrélés au phénomène de migration de l'argent (zones de déplétion et d'accumulation).

Une seconde propriété a pu être exploitée. Les cinétiques de dissolution, sous l'effet d'une attaque chimique douce, sont très différentes entre le centre des structures photo-induites et le bord externe correspondant à la zone de formation des agrégats d'argent. Ce différentiel n'est, à ce jour, pas encore pleinement compris. L'hypothèse de l'action combinée de contraintes mécaniques locales et de variations de composition chimique locales peut néanmoins être émise à cet égard. Cette dissolution sélective a permis de microstructurer la surface du verre (dimensions typiquement de l'ordre du micromètre parallèlement à la surface et de quelques dizaines de nanomètre en profondeur). La combinaison du

procédé de DLW en surface suivi d'une attaque chimique semble très prometteuse pour la fabrication de topologies très fines et de systèmes optiques de surface.

Enfin, il a été démontré que le verre phosphate de zinc à l'argent est adapté pour la production de fibres photosensibles. Les fibres obtenues conservent parfaitement les propriétés optiques et structurales inhérentes au verre sous sa forme massive, ce qui permet de transposer très pleinement et complètement le procédé de DLW sur fibre. Cette mise en forme du matériau permet, de ce fait, d'envisager des structures de cœur complexes pour le guidage de la lumière entre autre.

La confrontation de l'identification des espèces produites par l'irradiation électronique, d'une part, et par irradiation laser femtoseconde, d'autre part, a permis de mettre en évidence que la dose n'est pas le paramètre essentiel pour la formation d'agrégats d'argent. Dans le cas du DLW, les effets cumulatifs à l'origine d'une élévation de température permettent une activation de réactions chimiques et le fort débit de dose semble fortement déplacer les équilibres. La combinaison de ces deux phénomènes conduisent *in fine* à la formation d'agrégats très stables et de relativement forte nucléarité. Ces considérations seront plus largement discutées dans le chapitre suivant en s'appuyant sur l'étude approfondie des spectres de microabsorption des zones photo-structurées par laser femtoseconde.

Bibliographie

- [1] G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni. Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass. *Optical Materials Express*, 3(11) :1855–1861, 2013.
- [2] G. Papon, N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni. Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass. *Journal of Applied Physics*, 115(11), 2014.
- [3] A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 22(46) :5282–5286, 2010.
- [4] N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses : Analogy with photography. *Advanced Functional Materials*, 24(37) :5824–5832, 2014.
- [5] M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, K. Bourhis, M. Treguer, T. Cardinal, M. Richardson, and L. Canioni. Beat the diffraction limit in 3d direct laser writing in photosensitive glass. *Optics Express*, 17(12) :10304–10318, 2009.
- [6] A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. Richardson, and L. Canioni. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [invited]. *Optical Materials Express*, 1(5) :866–882, 2011.
- [7] M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau, M. Richardson, and L. Canioni. 3d patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(37) :15584–15588, 2010.
- [8] K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, J. Choi, A. Fargues, M. Treguer, J.-J. Videau, D. Talaga, M. Richardson, T. Cardinal, and L. Canioni. Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49) :2658–2665, 2010.
- [9] M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau, M. Richardson, and L. Canioni. 3d patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(37) :15584–15588, 2010.

- [10] K. Mishchik, Y. Petit, E. Brasselet, A. Royon, T. Cardinal, and L. Canioni. Patterning linear and nonlinear optical properties of photosensitive glasses by femtosecond structured light. *Optics Letters*, 40(2) :201–204, 2015.
- [11] B.G. Ershov, N.L. Sukhov, A.V. Kiseleva, and G.V. Ionova. Silver clusters : Optical absorption and esr spectra; structure and calculation of electron transitions. *Russian Chemical Bulletin*, 45(3) :545–549, 1996.
- [12] I. Belharouak. *Luminescence de l'argent dans les phosphates*. PhD thesis, Universite de Bordeaux, 1999.
- [13] Y. Dai, X. Hu, C. Wang, D. Chen, X. Jiang, C. Zhu, B. Yu, and J. Qiu. Fluorescent ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser. *Chemical Physics Letters*, 439(1-3) :81–84, 2007.
- [14] A.V. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert, and H. Graener. Ionization and photomodification of ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation : A luminescence study. *Journal of Luminescence*, 109(3-4) :135–142, 2004.
- [15] E. Smetanina, B. Chimier, Y. Petit, N. Varkentina, E. Fargin, L. Hirsch, T. Cardinal, L. Canioni, and G. Duchateau. Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 93(1), 2016.
- [16] R. Espiau De Lamaestre, H. Bea, H. Bernas, J. Belloni, and J.L. Marignier. Irradiation-induced ag nanocluster nucleation in silicate glasses : Analogy with photography. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(20), 2007.
- [17] Y. Petit, K. Mishchik, N. Varkentina, N. Marquestaut, A. Royon, I. Manek-Honninger, T. Cardinal, and L. Canioni. Dual-color control and inhibition of direct laser writing in silver-containing phosphate glasses. *Optics Letters*, 40(17) :4134–4137, 2015.
- [18] J. Choi, M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, G. Papon, T. Cardinal, L. Canioni, and M. Richardson. Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass. *Optics Letters*, 37(6) :1029–1031, 2012.
- [19] C. Hnatovsky, R.S. Taylor, E. Simova, P.P. Rajeev, D.M. Rayner, V.R. Bhardwaj, and P.B. Corkum. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 84(1-2) :47–61, 2006.

- [20] Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching. *Optics Express*, 12(10) :2120–2129, 2004.
- [21] N. Varkentina, T. Cardinal, F. Morote, P. Mounaix, P. Andre, Y. Deshayes, and L. Canioni. Examination of femtosecond laser matter interaction in multipulse regime for surface nanopatterning of vitreous substrates. *Optics Express*, 21(24) :29090–29100, 2013.
- [22] J. Massera, K. Bourhis, L. Petit, M. Couzi, L. Hupa, M. Hupa, J.J. Videau, and T. Cardinal. Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(1) :121–127, 2013.
- [23] V.R. Bhardwaj, E. Simova, P.B. Corkum, D.M. Rayner, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, B. Schreder, M. Kluge, and J. Zimmer. Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses. *Journal of Applied Physics*, 97(8), 2005.
- [24] D. Ehrt, T. Kittel, M. Will, S. Nolte, and A. Tunnermann. Femtosecond-laser-writing in various glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346 :332–337, 2004.
- [25] S. Kanehira, K. Miura, and K. Hirao. Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 93(2), 2008.
- [26] T. Toney Fernandez, P. Haro-Gonzalez, B. Sotillo, M. Hernandez, D. Jaque, P. Fernandez, C. Domingo, J. Siegel, and J. Solis. Ion migration assisted inscription of high refractive index contrast waveguides by femtosecond laser pulses in phosphate glass. *Opt. Lett.*, 38(24) :5248–5251, Dec 2013.
- [27] A. Agarwal and M. Tomozawa. Correlation of silica glass properties with the infrared spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209(1-2) :166–174, 1997.
- [28] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica. *Opt. Lett.*, 30(14) :1867–1869, Jul 2005.
- [29] K. Bourhis, A. Royon, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, M. Treguer, J.-J. Videau, and T. Cardinal. Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses. *Materials Research Bulletin*, 48(4) :1637–1644, 2013.
- [30] S. Danto, F. Desevedavy, Y. Petit, J.C. Desmoulin, A. Abou Khalil, C. Strutynski, M. Dussauze,

- F. Smektala, T. Cardinal, and L. Canioni. Photowritable silver-containing phosphate glass ribbon fibers. *Advanced Optical Materials*, 4(1) :162–168, 2015.
- [31] D.S. Agafonova, A.I. b Sidorov, E.V. Kolobkova, A.I. Ignatiev, and N.V. Nikonorov. Luminescent optical fibers with silver molecular clusters and semiconductor quantum dots for detection of ultraviolet and visible radiation. volume 9141, Brussels, 2014. SPIE.
- [32] A. Royon, K. Bourhis, L. Bechou, T. Cardinal, L. Canioni, and Y. Deshayes. Durability study of a fluorescent optical memory in glass studied by luminescence spectroscopy. *Microelectronics Reliability*, 53(9-11) :1514–1518, 2013.
- [33] Matthieu Bellec. *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent*. PhD thesis, Universite de Bordeaux 1, 2009.

Chapitre 4

Etude de l'interaction entre structure photo-induite et ion terre rare dans un verre phosphate d'argent dopé par des ions europium

Introduction

Le développement des technologies pour la photonique a souvent été fortement lié à l'évolution de matériaux innovants. En effet, les matériaux de dernière génération présentent par exemple une forme originale comme dans le cas des cristaux photoniques [1], ou bien il s'agit de composites généralement sous la forme de multi-couches [2], voire ils présentent des hétérogénéités sous forme d'inclusion de particules [3].

Au cours de la dernière décennie, les verres de phosphates de zinc contenant de l'argent ont largement été développés pour leurs excellentes propriétés de photosensibilité. Ils présentent l'avantage majeur d'être adaptés au procédé d'inscription locale par laser femtoseconde (DLW), ce qui laisse entrevoir des possibilités importantes pour des applications dans le domaine de la photonique et de l'optique telles que le stockage pérenne de très fortes densités de données [4, 5]. La société *Argolight*[®] s'est développée à partir de la fabrication de lames de ce type de verre dans lesquelles sont inscrites

des structures permettant l'étalonnage de microscopes de fluorescence en termes de résolution latérale et longitudinale, d'homogénéité de champ de vue, de linéarité de la collecte de fluorescence et de correction de la réponse spectrale. D'autres propriétés associées aux structures photo-induites sont à souligner comme la génération de second harmonique ou la stabilisation d'un champ électrique statique de forte amplitude, comme cela a déjà été mentionné dans le chapitre 3 [6, 7]. Ceci ouvre potentiellement la voie vers des interactions de surface très intéressantes pour la réalisation de capteurs ou pour le greffage sélectif de molécules. Des progrès technologiques permettent également d'inscrire des objets de taille submicrométriques. En effet, des objectifs possédant une très grande ouverture numérique permettent d'améliorer la focalisation du faisceau laser et donc de réduire les dimensions du voxel d'interaction. Le développement de la co-illumination avec un faisceau ultraviolet inhibiteur a récemment constitué un résultat pionnier dans les matériaux vitreux, alors que cela avait été réalisé uniquement dans les polymères jusqu'à présent [8]. Ceci a ainsi ouvert la route vers la potentialité d'un procédé DLW de super-résolution dans les verres oxydes, et ainsi de s'affranchir de la limite de diffraction et d'atteindre des dimensions encore plus réduites [9]. Des aspects de « structuration » du faisceau laser sont également très intéressants et permettent de produire des géométries originales par DLW, c'est-à-dire d'écriture laser à partir de lumière structurée qui correspond à des champs électromagnétiques portant des distributions de phase ou de polarisation incluant des singularités optiques [10]. Alors que de telles structurations avec faisceaux structurés avaient principalement permis de réaliser des usinages originaux de surface, avec des géométries non conventionnelles, nos récents développements ont permis de transposer toute la structuration déjà démontrée par faisceau à profil gaussien, ce qui a conduit là aussi à des observations pionnières de structurations en volume de propriétés optiques linéaires de fluorescence, mais surtout non-linéaires de doublage et triplage de fréquence.

Par ailleurs, de nouvelles fonctionnalités peuvent être atteintes par la production locale de nanoparticules métalliques par un traitement thermique après DLW [11] ou par la formulation de nouvelles compositions vitreuses plus réductrices permettant d'inscrire directement des microstructures métalliques par DLW, c'est-à-dire sans une deuxième étape de développement thermique des nanoparticules. La réalisation d'architectures photoniques incluant des composites métal-diélectrique peut ainsi être atteinte par irradiation laser dans les verres phosphates à l'argent, conférant alors des propriétés plasmoniques aux structures photo-induites. La composition du matériau peut elle-même permettre de viser de nouveaux domaines. Le dopage des verres à l'argent par des ions terres rares (TR) présente un intérêt pour des applications photoniques, tel que les écrans d'affichage, les amplificateurs optiques

ou les capteurs [12]. En particulier, l'europium peut servir de sonde locale pour révéler des éventuels changements structuraux locaux au sein d'une matrice vitreuse soumise à des contraintes optiques lors de la structuration laser femtoseconde. Enfin, la fluorescence de raies associée aux transitions 4f-4f des ions europium trivalents dans le visible est utilisée pour les applications d'affichage et paraît prometteur pour la fabrication de composants laser, et son exaltation peut présenter un fort intérêt [13]. De manière plus générale, l'interaction entre particules métalliques et lanthanides a engendré beaucoup d'études dans la perspective d'améliorer fortement l'efficacité d'absorption des terres rares [14].

Ce chapitre présente ainsi le développement de nouvelles propriétés de luminescence par le biais d'un dopage via l'insertion d'ions europium (+III) tout en profitant de la photosensibilité de l'argent et de la capacité d'inscription par procédé DLW dans les verres phosphates de zinc et gallium. En particulier, la production laser d'agrégats d'argent produit une photosensibilisation des ions europium, exaltant leur émission de fluorescence. Une telle interaction agrégat/europium sera donc discutée tout au long du chapitre.

4.1 Système vitreux choisi

L'échantillon de verre employé au cours de cette étude est de composition $54.1PO_{5/2} - 37ZnO - 1.4GaO_{3/2} - 7.5AgO_{1/2}$ dopé à hauteur de 0.4% d'oxyde d'europium Eu_2O_3 . Dans la suite du texte, l'échantillon dopé sera désigné par PZn : (Ag,Eu). Il s'agit de la même matrice vitreuse que précédemment mais elle est enrichie en ions Ag^+ . Le choix d'un système avec une plus grande densité d'ions métalliques est envisagé afin de maximiser la proximité entre les ions argent et les ions europium, ainsi que de favoriser la croissance de particules d'argent sous forme agrégée par procédé DLW ou de nanoparticules métalliques par post-traitement thermique. En revanche, la teneur en ions de terres rares est volontairement limitée afin de prévenir la dégradation de ses propriétés de luminescence par effet de concentration, voire par ségrégation. Pour cela, l'interdistance entre deux ions europium doit être suffisante afin de limiter les transferts d'énergie entre eux. L'enjeu est d'étudier les effets de synergie entre TR et agrégats d'argents rendus possibles par le recouvrement des domaines d'absorption respectifs à ces deux espèces. L'europium peut éventuellement être considéré comme une sonde locale. Il s'agit d'un ion sensible aux changements de champ local. L'environnement des ions Eu^{3+} peut modifier le rapport entre les transitions dipolaires magnétiques et électriques, ce qui a pour conséquence de changer la signature de luminescence photo-émise. L'objectif de l'étude est de comprendre les relations entre les différents agrégats d'argent (espèces moléculaires Ag_m^{x+} ou particules métalliques) avec les ions TR par

le biais des propriétés de luminescence résultantes.

Le procédé d'élaboration est identique à celui employé dans le chapitre précédent, mis-à-part que le temps de fusion est allongé de deux heures à une température plus élevée (1250°C) afin de favoriser la réaction complète de toute la quantité d'oxyde d'argent et afin d'obtenir un verre très homogène. Les étapes de broyage intermédiaire ont également été multipliées à cet effet. L'échantillon est ensuite mis en forme conformément au protocole évoqué précédemment, à savoir sous forme de lamelle polie optiquement à $\sim \lambda/10$ garantissant un état de surface optimal pour la réalisation d'inscriptions par laser IR femtoseconde. Les dimensions latérales du verre sont de l'ordre du centimètre et son épaisseur est de 1 mm.

4.2 Propriétés optiques du verre $99.2[54.1PO_{5/2}-37ZnO-1.4GaO_{3/2}-7.5AgO_{1/2}] : 0.8EuO_{3/2}$

A l'issue de sa synthèse, le verre PZn : (Ag,Eu) obtenu est parfaitement transparent et incolore, sans trace de coloration jaunâtre qui est symptomatique de la réduction partielle des ions Ag^+ , comme en atteste la figure 4.1aa, et ne présente pas de trace d'inhomogénéités à l'échelle macroscopique. Ceci se confirme par des luminescences rose et orange parfaitement uniformes sous excitation à 254 nm (figure 4.1b) et 365 nm (figure 4.1c) respectivement, traduisant la co-excitation des ions Ag^+ et Eu^{3+} d'une part, et l'excitation sélective des ions Eu^{3+} d'autre part.

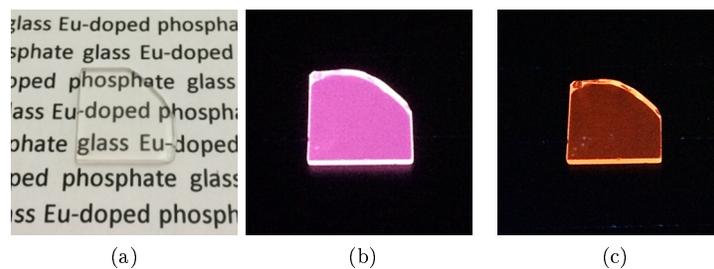


FIGURE 4.1: Photographies du verre PZn : (Ag,Eu) exposé à la lumière blanche (a), à 254 nm (b) et à 365 nm (c) en champ large.

Cette vue macroscopique permet de présupposer une bonne dispersion des ions argent et des ions europium au sein de la matrice vitreuse. Par ailleurs, la couleur de la luminescence en fonction de la

longueur d'onde d'excitation permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation des ions TR. En effet, l'étude du matériau non-dopé ne contenant que de l'argent a montré une forte luminescence bleue sous excitation par des photons ultraviolets, et la luminescence orange intense des ions Eu^{3+} due principalement à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est très connue [15]. Le mélange de ces deux couleurs donne une luminescence apparente rose pour une excitation à 254 nm, et une luminescence orange/rouge pour une excitation à 365 nm puisque les ions TR sont plus sélectivement excités par rapport aux ions Ag^+ dont les bandes d'absorption sont en-dessous de 300 nm globalement, comme déjà décrit en détail dans le chapitre 2 lors de l'étude spectroscopique détaillée de cette matrice vitreuse.

Afin de mieux définir le système vitreux, une étude des caractéristiques optiques plus approfondie est nécessaire. Pour cela, les spectroscopies d'absorption et de luminescence sont réalisées afin d'apporter des réponses plus précises et de valider les degrés d'oxydation respectifs de chaque luminophore.

La spectroscopie macroscopique en transmission a été effectuée sur un appareillage Varian Cary 5000 sur une gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 800 nm (échantillonnage tous les 0.1 nm, résolution de 0.2 nm) afin de résoudre correctement les raies fines associées aux transitions 4f-4f des ions Eu^{3+} . La figure 4.2 présente l'évolution du coefficient linéaire d'absorption - corrigé par les pertes de Fresnel et l'épaisseur de l'échantillon (voir chapitre 2) - en fonction de la longueur d'onde.

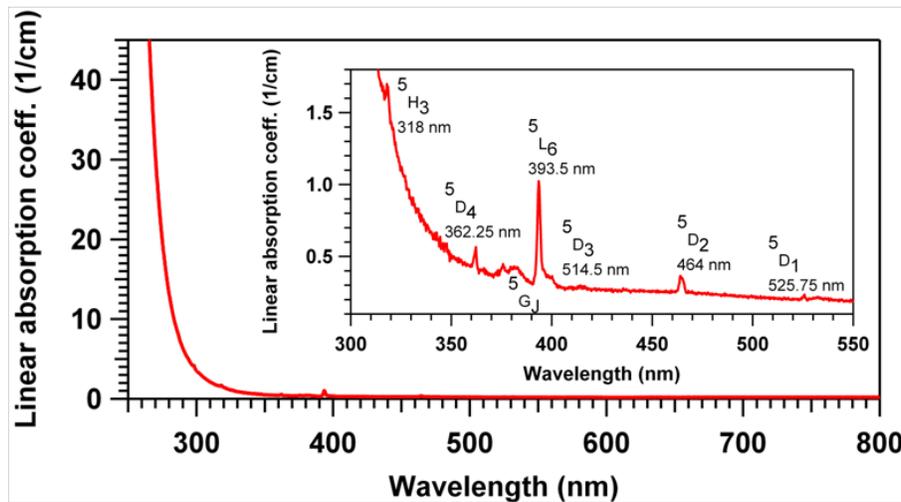


FIGURE 4.2: Coefficient d'absorption linéaire du verre vierge PZn : (Ag,Eu) mettant en évidence le front de coupure attribué aux ions argent vers 270 nm ainsi que les raies correspondant aux transitions 4f-4f de plus faible intensité des ions Eu^{3+} (agrandissement en insert). Les positions spectrales des raies ainsi que les niveaux hauts, associés à la transition depuis le niveau fondamental 7F_0 , sont indiqués.

Un front de coupure de très forte intensité est présent à 270 nm et correspond à l'absorption dans l'UV des ions Ag^+ [16], notamment à celle des « paires » $Ag^+ - Ag^+$ qui sont en forte densité compte-tenu de l'insertion d'une très grande quantité d'argent dans la matrice vitreuse (8%*mol.* en ions Ag^+) comme il l'a été montré dans la partie 2.2.1. Il est important de noter qu'aucune autre bande d'absorption n'est présente à plus haute longueur d'onde, attestant du fait que l'argent est bien oxydé, qu'il est parfaitement dispersé et qu'il n'apparaît pas sous la forme d'espèces Ag^0 [17] ou agrégées Ag_m^{x+} [11].

L'agrandissement en insert de la figure 4.2 entre 300 et 550 nm permet de mettre en évidence les raies d'absorption associées aux transitions de plus faible intensité des ions europium. Il s'agit des transitions internes 4f-4f depuis le niveau fondamental ${}^7F_{0,1}$. Toutes les raies d'absorption ont pu être attribuées en corrélation avec les niveaux énergétiques intrinsèques à l'ion Eu^{3+} [18].

Aucune transition significative relative à l'absorption par les ions Eu^{2+} n'a été mesurée, ce qui laisse transparaître que la très grande majorité des ions TR sont au degré d'oxydation +III dans la matrice phosphate de zinc étudiée. Cette hypothèse se confirme par la caractérisation de fluorescence du verre PZn : (Ag,Eu), tel que cela est présenté en spectroscopie d'émission en figure 4.3 et en excitation en figure 4.4, respectivement (mesures effectuées avec un Jobin-Yvon SPEX double-monochromateur).

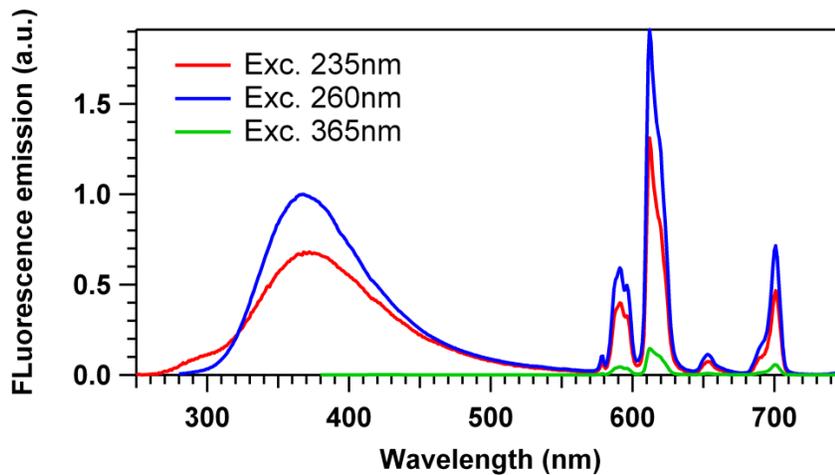


FIGURE 4.3: Spectroscopie d'émission de fluorescence du verre vierge PZn : (Ag,Eu) pour des longueurs d'onde d'excitation de 235 nm (courbe rouge : émission des Ag^+ en sites A et B, et des Eu^{3+}), 260 nm (courbe bleue : émission des Ag^+ en site B uniquement, et des Eu^{3+}) et 365 nm (courbe verte : émission des Eu^{3+} par excitation par transition 4f-4f pour une excitation vers le niveau 5D_4), de façon corrélative à l'imagerie présentée en figure 4.1.

Deux bandes larges d'émission de luminescence centrées à 290 et à 370 nm correspondent à la luminescence des ions Ag^+ , respectivement dans leurs environnements de site A et B, tel que présenté dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.1). Des raies d'émission sont présentes au-delà de 570 nm et correspondent aux transitions 4f-4f radiatives des ions Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

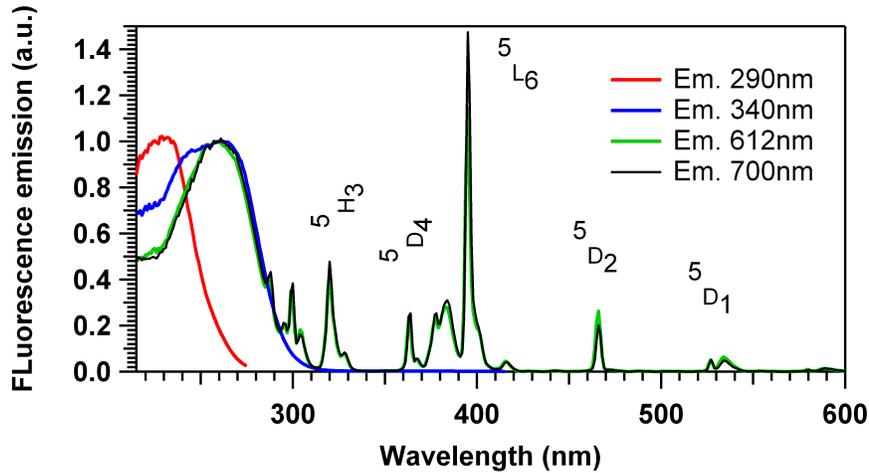


FIGURE 4.4: Spectroscopie d'excitation de fluorescence du verre vierge PZn : (Ag,Eu) pour des longueurs d'onde d'émission de 290 nm (rouge : excitation des Ag^+ en site A), 340 nm (bleu : excitation des Ag^+ en site B), 612 nm (vert : excitation sélective des Eu^{3+} par transitions 4f-4f pour le spectre de raies à plus hautes longueurs d'onde et probablement des Ag^+ en site B par transferts d'énergie) et 700 nm (noir : spectre identique à la courbe verte), correspondant aux émissions des ions Ag^+ isolés (de type site A), des ions argent appariés (de type site B), et simultanément aux ions Ag^+ en site B et aux ions Eu^{3+} , respectivement.

Par ailleurs, les raies d'excitation sont aux mêmes positions que les raies d'absorption et préfigurent des transitions radiatives de Eu^{3+} . Des bandes d'excitation sont mesurées dans le domaine de l'ultraviolet et correspondent à celles des deux sites de l'argent Ag^+ vers 240 et 260 nm, respectivement, grâce à ces émissions sélectives des ions Ag^+ A à 290 nm et $Ag^+ - Ag^+$ B à 340 nm (courbes rouge et bleue de la figure 4.4) pour lesquelles il n'y a pas d'émission des Eu^{3+} . Néanmoins, les spectres d'excitation correspondant respectivement à des longueurs d'onde d'émission à 612 et 700 nm (courbes verte et bleue sur la figure 4.4) sont sélectives de la luminescence des ions europium. Néanmoins, la bande relative aux ions argent en site B est présente à ces longueurs d'onde d'émission, ce qui signifie *a priori* que des transferts existent entre ions argent (en site B majoritairement) et ions europium.

4.3 Inscription directe de structures fluorescentes

Le procédé de Direct Laser Writing par laser IR femtoseconde a été réalisé à $160\ \mu\text{m}$ sous la surface du verre PZn : (Ag,Eu) sous la forme d'une matrice d'interaction afin d'étudier l'influence des paramètres laser en termes d'intensité du faisceau laser et de nombre d'impulsions déposées par unité de surface (figure 4.5).

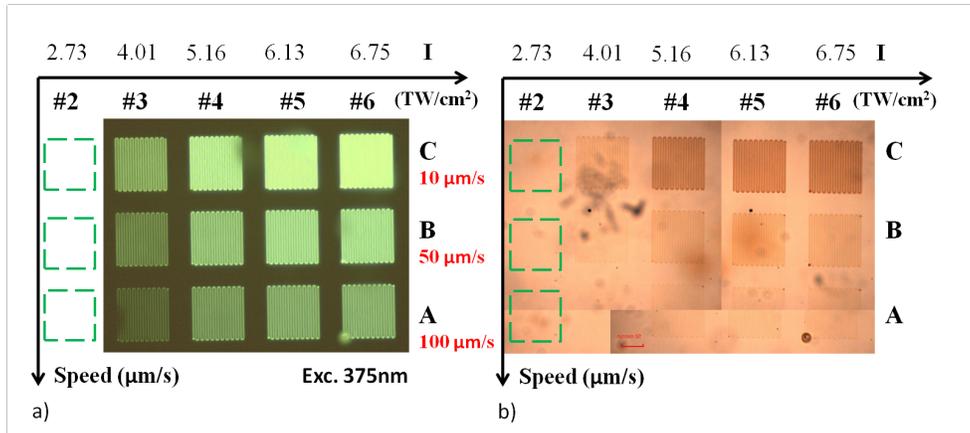


FIGURE 4.5: Matrice d'interaction laser-matière : microscopie de fluorescence en champ large (objectif 10X) sous excitation à 365 nm (a) révélant les structures fluorescentes inscrites par DLW dans le verre PZn : (Ag,Eu) ; microscopie en champ large (objectif 10X) sous illumination par lumière blanche (b) révélant un contraste d'indice à l'endroit des structures photo-induites après développement de nanoparticules métalliques d'argent par un post-traitement thermique à 400°C ($T_g + 15^{\circ}\text{C}$) pendant 30 minutes.

Chaque structure photo-induite est un motif plan curvilinéaire réalisé pour un couple intensité laser/vitesse de déplacement de l'échantillon contrôlé. Le dispositif utilisé comporte un oscillateur Ytterbium femtoseconde émettant à 1030 nm (Amplitude Systèmes, T-pulse, 9.1 MHz, largeur totale à mi-hauteur de 390 fs) focalisé à l'aide d'un objectif de microscope (Mitutoyo, M Plan Apo NIR, 20X, NA 0.4). Les irradiances sont contrôlées par un modulateur acousto-optique autorisant des énergies supérieures à 150 nJ équivalentes à des irradiances focalisées de quelques dizaines de térawatts par centimètre carré. La position ainsi que la vitesse de déplacement de l'échantillon sont contrôlées grâce à une platine 3D de haute précision (XMS-50 stages, Micro-Contrôle).

La matrice finale comporte 18 carrés fluorescents sous excitation UV, chaque carré étant composé de 10 lignes longues de $100\ \mu\text{m}$ et espacées de $10\ \mu\text{m}$. Ils ont été inscrits à des vitesses de translation de 10, 50 et $100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui modifie le nombre d'impulsions laser N déposées par unité de surface.

Ce nombre est estimé en considérant un profil spatial gaussien, de rayon ω_0 à $1/e^2$ et donc de rayon effectif $\omega_0/\sqrt{2}$, ce qui conduit à une accumulation d'impulsions sur le rayon typique de $\omega_0/\sqrt{2}$, soit un diamètre caractéristique de $2\omega_0/\sqrt{2} = \omega_0\sqrt{2}$ caractéristique du volume d'interaction lors d'une translation de l'échantillon à la vitesse v et pour un taux de répétition laser $f_{répétition}$:

$$N = \frac{2\omega_0}{v\sqrt{2}} \times f_{répétition} \quad (4.1)$$

avec : $f_{répétition} = 9.1MHz$

La valeur du rayon du volume d'interaction est conditionnée par la manière dont le faisceau laser est focalisé et s'exprime typiquement par $\omega_0 = \frac{0.6\lambda}{NA}$, avec $\lambda = 1030nm$ la longueur d'onde du laser et $NA=0.4$ l'ouverture numérique de l'objectif de focalisation. Les trois vitesses d'inscription correspondent ainsi à des accumulations de 20.2×10^5 , 4.04×10^5 et 2.02×10^5 impulsions déposées, respectivement.

Un second paramètre d'inscription est pris en compte, correspondant à l'irradiance laser caractérisant la puissance du flux lumineux reçue par unité de surface. Ce paramètre est contrôlé par un modulateur acousto-optique (AOM) permettant d'injecter dans le système de structuration une fraction de l'énergie incidente du laser utilisé. L'étalonnage de l'AOM permet de déterminer l'énergie transmise en sortie de l'objectif de focalisation $E_{impulsion} = \frac{P_{moyenne}}{f_{répétition}}$, avec $P_{moyenne}$ la puissance moyenne transmise en sortie d'objectif. La puissance crête est alors déterminée par l'équation 4.2 en tenant compte de la durée d'une impulsion laser $\tau_0 = \frac{\tau_{FWHM}}{\sqrt{2\ln(2)}}$, avec $\tau_{FWHM} = 390fs$ la largeur temporelle totale d'une impulsion à mi-hauteur.

$$P_0 = \frac{E_{impulsion}}{\sqrt{\frac{\pi\tau_0^2}{2}}} \quad (4.2)$$

L'estimation de l'irradiance I_0 est ensuite effectuée en approximant la distribution surfacique d'intensité laser gaussienne (facteur de forme $M^2 \sim 1$) à une aire équivalente de rayon $\omega_0/\sqrt{2}$ telle que :

$$I_0 = \frac{E_{impulsion}}{\frac{\pi\omega_0^2}{2} \sqrt{\frac{\pi\tau_0^2}{2}}} \quad (4.3)$$

Les irradiances estimées varient ainsi entre $2.73TW.cm^{-2}$ (paramètre de coordonnées #2) et $6.75TW.cm^{-2}$ (paramètre de coordonnées #6) .

Le résultat de la matrice de fluorescence montre qu'un nombre d'impulsions et qu'une irradiance croissants induisent une intensité de fluorescence croissante. Cette observation est en accord avec le modèle descriptif de génération de luminescence par DLW. En effet, dans le cas d'une accumulation d'impulsions croissante, les processus liés notamment à la diffusion de chaleur sont favorisés et permettent d'augmenter la mobilité des ions et donc de produire une plus grande quantité d'agrégats. En ce qui concerne une irradiance accrue, il semblerait que les phénomènes d'absorption non-linéaires à plusieurs photons soient favorisés, ce qui amène le processus d'inscription à un régime plus élevé et donc plus efficace tout en restant en-dessous du seuil de claquage limite du matériau.

En revanche, ceci ne renseigne pas sur les espèces produites en fonction des conditions d'inscription. Pour cela, des mesures locales de spectroscopie de transmission ont été menées sur chacun des carrés photo-induits (microscope CRAIC Technologies dédié à des mesures de micro-transmission sur l'UV, VIS et proche IR).

4.3.1 Micro-absorption différentielle

Les mesures de micro-transmission utilisent pour référence une mesure de transmission dans une zone vierge du verre. L'échantillon de verre structuré est alors translaté latéralement afin de considérer successivement chacune des zones structurées. Ceci permet donc d'assurer des mesures de micro-transmission différentielles par rapport au verre vierge, et surtout de conserver tout paramètre expérimental de mesure égal par ailleurs (tels que les paramètres d'acquisition du système et surtout le trajet optique des rayons dans l'instrument CRAIC utilisé, ce qui exclut au maximum tout artefact de mesure). Ainsi, les mesures de micro-transmission permettent d'obtenir le signal d'absorption spécifique aux structures photo-induites, indépendamment de l'absorption due au verre non-structuré. Par ailleurs, le signal mesuré est spatialement moyenné sur une surface d'intégration de mesure de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, cette surface de collecte pour la mesure étant alors superposée successivement sur chacune des structures photo-inscrites. Le spectre de transmission résultant donne donc directement accès à l'extinction locale différentielle des microstructures induites par DLW. Cette mesure sera interprétée en terme de coefficient d'absorption linéaire, ce qui revient à considérer l'extinction locale comme libre de toute perte additionnelle par réflexion ou diffusion. Nous rappelons que ce coefficient est un coefficient moyenné spatialement sur un motif, ce qui inclut des portions structurées non fluorescentes, des portions structurées fluorescentes et des portions non structurées. Cela signifie que la valeur locale de ce coefficient doit être plus élevée d'un facteur S_{tot}/S_{active} , où S est la surface de mesure de S_{tot} vaut

$50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et S_{active} correspond aux zones structurées absorbantes. Dans le cas où cette absorption photo-induite serait restreinte aux zones fluorescentes, on pourrait estimer ce facteur S_{tot}/S_{active} à $10/(2 \times 0.3) = 15$, soit d'un autre ordre de grandeur. Cette correction entre coefficient d'absorption linéaire moyen spatialement ou local est tout-à-fait analogue avec la discussion sur le plan temporel de type « valeur de puissance moyenne » et « valeur de puissance crête ». Dans la suite, nous resterons toutefois dans la description à partir du coefficient d'absorption linéaire moyenné spatialement.

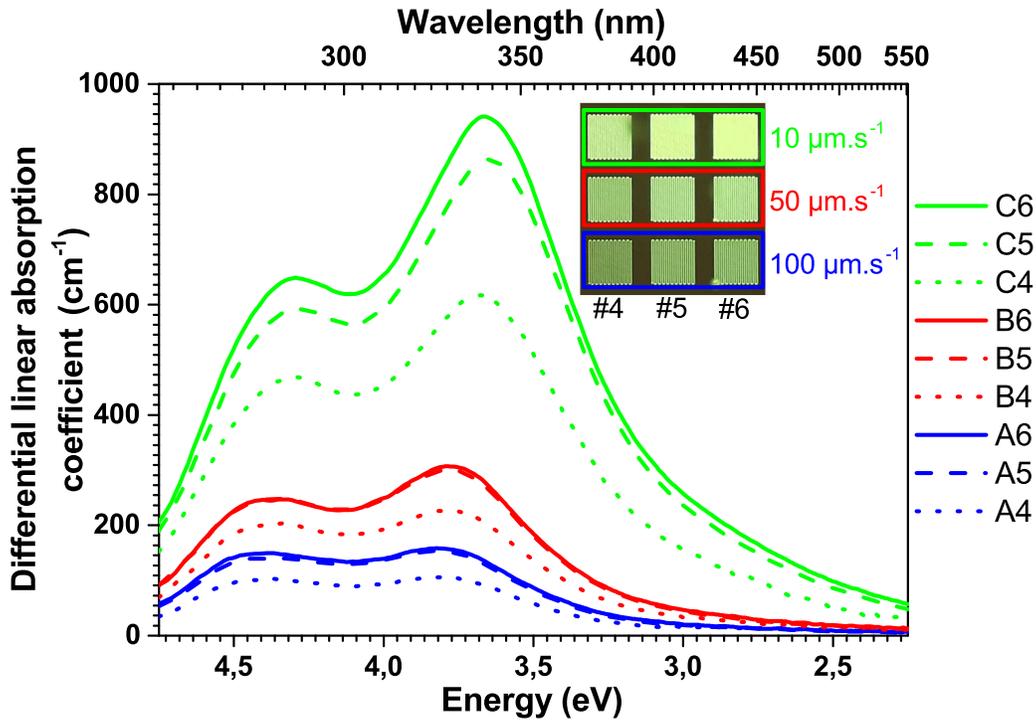


FIGURE 4.6: Spectroscopie de microabsorption différentielle des carrés photo-induits pour des vitesses de translation de $100 \mu\text{m.s}^{-1}$ (A), de $50 \mu\text{m.s}^{-1}$ (B), et de $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ (C) et pour des irradiances de 5.16 TW.cm^{-2} (#4), 6.13 TW.cm^{-2} (#5) et 6.75 TW.cm^{-2} (#6).

La figure 4.6 expose les neuf spectres différentiels obtenus pour les conditions d'inscription correspondant aux trois valeurs d'irradiance les plus élevées dans le cas des trois vitesses de déplacement d'échantillon. Ce dernier paramètre contrôlant le nombre d'impulsions par unité de surface conditionne fortement l'amplitude du signal d'absorption : l'amplitude maximale atteinte pour 2.02×10^5 impulsions est de environ 160 cm^{-1} (courbes bleues), de $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$ pour 4.04×10^5 impulsions (courbes rouges) et de $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ pour 20.2×10^5 impulsions laser (courbes vertes). L'effet d'une irradiance croissante

présente la même tendance avec des variations plus faibles cependant (croissance de l'amplitude de $45 \pm 8\%$ entre 5.16 et $6.75 TW.cm^{-2}$).

Les spectres ont été modélisés par des distributions gaussiennes typiques de l'absorption d'espèces moléculaires Ag_m^{x+} afin de discuter l'évolution de la distribution spectrale en fonction des paramètres laser. Un travail de désomation a déjà été effectué de façon très détaillée auparavant par Marquestaut *et al.* sur une composition vitreuse très similaire [11]. Nous nous sommes donc très fortement appuyé sur ce travail préalablement publié par notre équipe. Ainsi, une bande à haute énergie, vers 2.75 eV (450 nm), est assignée à la résonance plasmon de surface de nanoparticules métalliques d'argent Ag_n . Cette contribution est mathématiquement simulée par une fonction de Lorentz. Les paramètres de position et de largeur de bande sont maintenues fixes pour chaque espèce et sur l'ensemble des spectres en raison du nombre relativement important de contributions simulées. Seule l'amplitude est laissée libre, de façon à traduire le nombre de nanoparticules métalliques, ce qui revient à faire l'hypothèse de particules toujours identiques, sphériques et monodisperses.

Ershov *et al.* ont mené des calculs de transitions optiques pour certaines espèces moléculaires d'argent [19]. Certaines d'entre elles présentent des absorptions très intenses dans le domaine spectral ici étudié telles que Ag_4^{2+} et Ag_8^{4+} par exemple, et ont l'avantage d'être très stables. En effet, l'inscription par DLW implique très certainement la création d'espèces intermédiaires au cours de l'interaction mais qui ne persistent pas et ne sont pas stables thermodynamiquement. De plus, la nucléarité des agrégats est très probablement limitée, typiquement inférieure à une dizaine d'atomes, compte-tenu de l'état moléculaire qui est nécessaire afin d'autoriser des désexcitations radiatives après absorption de photons ultraviolets. Les deux bandes à 3.72 eV (330 nm) et 4.39 eV (280 nm), respectivement notés $Ag_\alpha(1)$ et $Ag_\alpha(2)$, sont attribuées aux transitions $s-s$ et $s-p^*$ d'une même espèce moléculaire correspondant à des agrégats notés Ag_α . De la même manière, il a été vu [20] qu'un des premiers agrégats formés est le dimère Ag_2^+ qui est lui même très stable et constitue une entité primaire favorable au développement d'agrégats de taille plus importante. Marquestaut *et al.* ont également réalisé cet exercice de modélisation et attribuent les deux bandes principales à des agrégats d'argent de faible nucléarité également [11]. L'apparition d'une nouvelle bande nécessaire à une désomation convenable aux doses laser élevées est associée à la formation d'espèces métalliques colloïdales; il s'agit de la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'argent en milieu amorphe [19]. Cette bande d'absorption est néanmoins difficilement identifiable directement, compte-tenu de sa faible amplitude dans le cas des irradiations laser réalisées dans nos phosphates de zinc à l'argent. A la différence de ce qui peut se produire dans

d'autres matrices vitreuses [21], cette bande plasmonique n'apparaît pas directement par inscription laser, mais nécessite une post-révélation par traitement thermique, tel que cela sera effectué plus loin dans notre étude.

Enfin, il paraît très probable que les deux bandes d'absorption principales soient associées à la formation d'agrégats d'argent luminescents. En effet, la réalisation d'une surface structurée très importante ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) d'un verre $PZnGa_{1.4}Ag_{5.5}$ a permis de réaliser la spectroscopie de la fluorescence photo-induite par DLW (figure 4.7) de manière macroscopique. Cependant, un léger décalage en énergie est présent, ce qui est probablement dû à la composition vitreuse qui est différente, voire à des conditions différentes de focalisation.

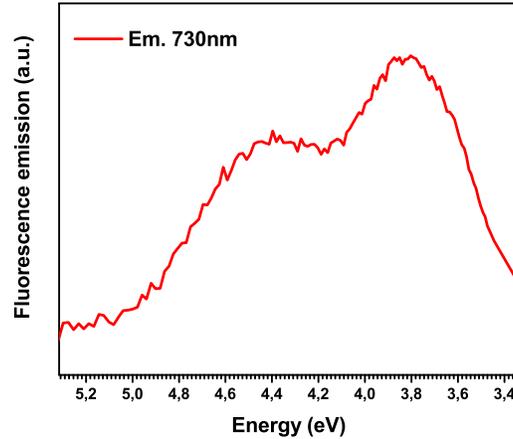


FIGURE 4.7: Spectroscopie d'excitation de luminescence du verre $PZnGa_{1.4}Ag_{5.5}$ structuré à $160 \mu\text{m}$ sous la surface permettant la caractérisation macroscopique des agrégats d'argent photo-induits par DLW.

Le spectre d'excitation de la figure 4.7 permet d'identifier clairement les deux bandes observées en microabsorption et correspondent à des émissions de fluorescence situées dans le rouge (à 4.35 eV et à 3.9 eV), typiques des agrégats d'argent. Ainsi, la figure 4.7 permet de corrélérer ces deux bandes avec les bandes à 4.4 eV (c) et 3.9 eV de Ag_α désommées dans la table 4.1 à partir des mesures de microabsorption sur les zones structurées du verre PZn : (Ag,Eu). Ceci valide également que ces absorptions ne sont pas reliées aux ions europium, puisqu'il s'agit de mesures différentielles par rapport au verre vierge, ce qui permet de s'affranchir des réponses en absorption des ions Eu^{3+} .

Espèce	Position (eV)	Longueur d'onde (nm)	FWHM (eV)	Fonction
$Ag_{\alpha}(1)$	4.39	282	0.59	Gauss
Ag_2^+	4.05	306	0.55	Gauss
$Ag_{\alpha}(2)$	3.72	333	0.57	Gauss
Ag^0	3.15	394	0.57	Gauss
Ag_n	2.75	451	0.62	Lorentz

TABLE 4.1: Paramètres des distributions spectrales associées aux cinq contributions employées pour modéliser les spectres de microabsorption des neuf carrés photo-induits.

Le résultat de la modélisation témoigne d'un très bon accord avec l'expérience comme le montre la figure 4.8 pour un faible nombre d'impulsions laser (a) et un nombre d'impulsions élevé (b), ce qui autorise donc bien d'interpréter directement les résultats en terme de peuplement des différentes populations d'espèces fixées. Les positions et largeurs des différentes bandes introduites sont recensées dans le tableau 4.1.

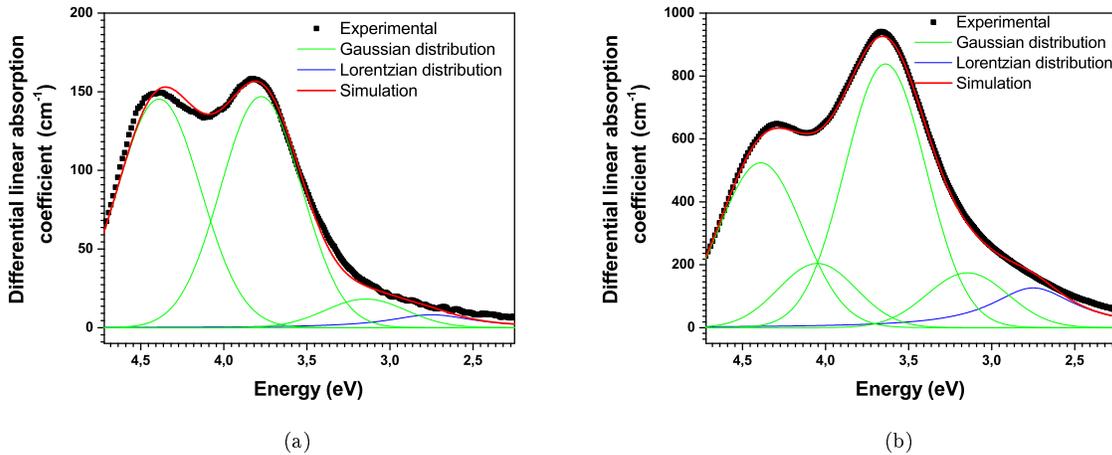


FIGURE 4.8: Modélisation du spectre de microabsorption des carrés photo-induits A6 (a) et C6 (b) par une somme de quatre distributions gaussiennes pour les espèces $Ag_{\alpha}(1)$, Ag_2^+ , $Ag_{\alpha}(2)$, Ag^0 (courbes vertes) et une lorentzienne pour les nanoparticules métalliques Ag_n (courbe bleue).

La position respective de chaque bande d'absorption est relativement proche de celle déterminée dans la modélisation proposée par Marquestaut. Ce premier résultat semble donc signifier que des espèces similaires sont produites malgré l'emploi d'un objectif possédant une focalisation moins impor-

tante dans le cas présenté ici. La répartition spatiale de l'énergie dans la zone d'interaction semble ainsi avoir une influence modérée sur les processus photo-chimiques et diffusionnels en première approche.

L'évolution des intensités des cinq contributions est analysée pour les deux cas extrêmes de vitesse d'inscription. La figure 4.9a présente ces évolutions pour une vitesse de $100\mu m.s^{-1}$ (soit une accumulation de 2.02×10^5 impulsions) et la figure 4.9b présente le cas d'une vitesse de $10\mu m.s^{-1}$ (soit une accumulation de 20.2×10^5 impulsions).

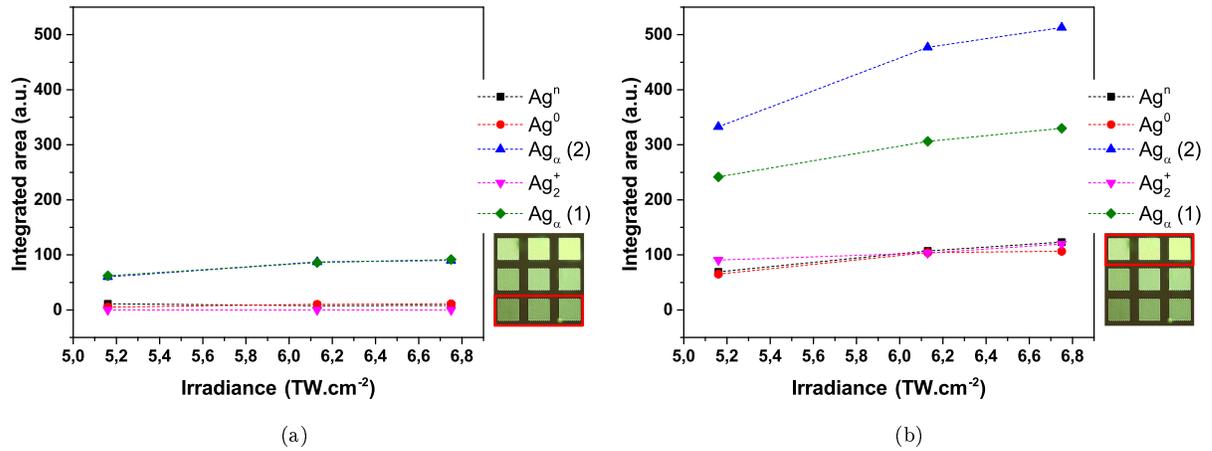


FIGURE 4.9: Analyse de la modélisation des spectres de microabsorption. Evolution de l'aire des cinq bandes en fonction de l'irradiance laser pour une vitesse de déplacement de $100\mu m.s^{-1}$ (a) et de $10\mu m.s^{-1}$ (b).

Pour une vitesse d'inscription fixée, l'évolution de l'intensité associée à chaque espèce a une tendance croissante pour une irradiance laser croissante (entre $2.73TW.cm^{-2}$ et $6.75TW.cm^{-2}$) mais les évolutions sont modérées. De plus, la forme du spectre évolue très peu, ce qui signifie que le ratio des intensités entre les espèces ne change presque pas. En revanche, Le nombre d'accumulations déposées par unité de volume semble imposer des régimes très différents. La figure 4.9b relative à un nombre maximum d'impulsions laser ($vitesse = 10\mu m.s^{-1}$) montre des intensités entre 4 et 12 fois supérieures aux intensités mesurées pour un nombre minimal d'impulsions ($vitesse = 100\mu m.s^{-1}$) en fonction de l'espèce considérée. La forme des spectres évolue fortement également en fonction de la vitesse d'écriture (visible sur les figures 4.8a et 4.8b).

Par ailleurs, il apparaît clairement que les espèces majoritairement créées, quels que soient les

paramètres d'écriture, sont les agrégats de type Ag_α (courbes verte et bleue). Le régime femtoseconde semble ainsi privilégier très largement la formation d'agrégats par rapport à la production de pièges de type Ag^0 par exemple, contrairement aux régimes d'irradiation produits par des sources ionisantes telles que celles étudiées dans la partie 2.3.

Il est très intéressant de noter qu'à faible nombre d'impulsions (figure 4.9a) les intensités des deux bandes $Ag_\alpha(1)$ et $Ag_\alpha(2)$ ont strictement la même intensité alors qu'à nombre d'accumulations élevé (figure 4.9b) la bande attribuée à $Ag_\alpha(2)$ possède une intensité beaucoup plus élevée. Il est remarquable que les deux attributions relatives à une même espèce Ag_α à 4.39 et 3.72 eV n'aient pas la même évolution en fonction de la dose. Le rapport des aires des bandes $R = Ag_\alpha(2)/Ag_\alpha(1)$ est représenté en figure 4.10.

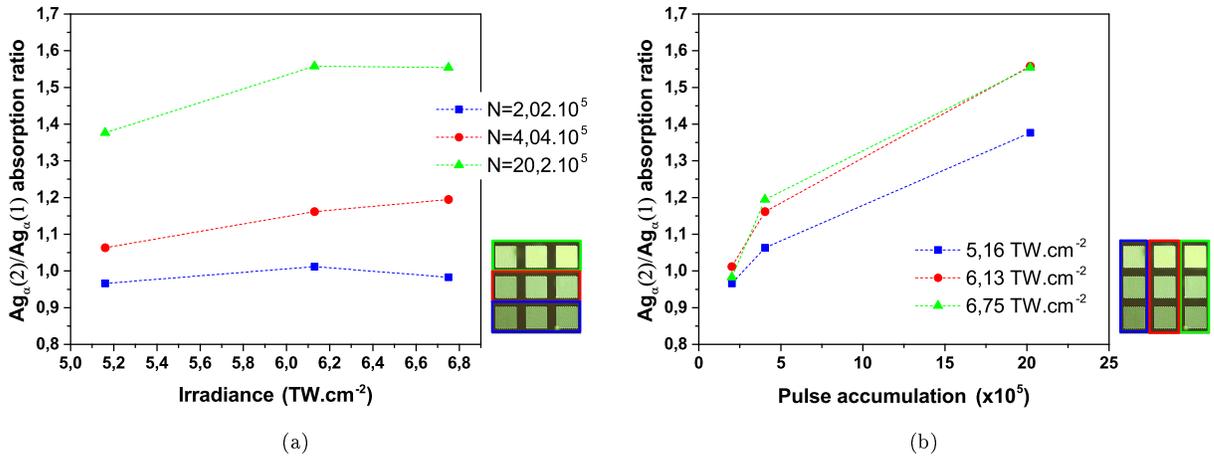


FIGURE 4.10: Analyse de la microabsorption. Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption $Ag_\alpha(2)$ et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_\alpha(1)$ en fonction de l'irradiance laser (a) et du nombre d'impulsions déposées (b).

Le ratio R évolue très peu en fonction de l'irradiance laser incidente (figure 4.10a) mais plus fortement en fonction du nombre d'impulsions N (figure 4.10b). L'analyse des résultats montre que :

- $R = 1.0 \pm 0.1$ pour $N = 2.02 \times 10^5$ impulsions (*vitesse* = $100\mu m.s^{-1}$);
- $R = 1.1 \pm 0.1$ pour $N = 4.04 \times 10^5$ impulsions (*vitesse* = $50\mu m.s^{-1}$);
- $R = 1.5 \pm 0.1$ pour $N = 20.2 \times 10^5$ impulsions (*vitesse* = $10\mu m.s^{-1}$).

A faible dose, le ratio est relativement constant et évolue très peu entre 100 et $50 \mu m.s^{-1}$. En revanche,

il augmente de façon significative à forte dose, en particulier avec le nombre de tirs laser (*ie* pour $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). En effet, cette augmentation est de 50% entre 100 et $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui traduit l'importance majeure des effets cumulatifs lors du procédé d'inscription par DLW, pour cette gamme d'irradiances laser. Ceci suggère également qu'une nouvelle espèce agrégée Ag_β apparaît pour des conditions laser de haute énergie, et dont la bande d'absorption est difficilement observable de façon directe puisque celle-ci se superpose fortement avec l'absorption de type $Ag_\alpha(2)$. Ce constat a déjà été décrit par Marquestaut *et al.* [11] dans un verre similaire sans TR.

Le dépôt de fortes doses implique une augmentation accrue de la température locale ainsi que du nombre de photo-électrons produits. Ces conditions ont pour effet de favoriser les processus d'agrégation des ions argent [22]. Il peut donc être suspecté que l'espèce Ag_β soit de nucléarité plus importante que l'espèce Ag_α principalement visible à faibles doses déposées lors du DLW. Cette tendance semble être confortée par le fait que ces mêmes conditions laser conduisent à une production de nanoparticules métalliques Ag_n plus importante comme le démontre de façon corrélative l'évolution de la bande plasmon à 2.75 eV. De manière plus générale, les phénomènes de photo-réduction des ions Ag^+ et d'agrégation sont favorisés par une dose laser d'autant plus importante comme en attestent respectivement les productions croissantes d'espèces Ag^0 et Ag_m^{x+} .

4.3.2 Propriétés de luminescence induites par *Direct Laser Writing*

Le chapitre 3 a développé l'étude en fluorescence des structures inscrites par laser, avec leurs distributions spatiales mais également une description spectrale (figures 3.4 et 3.5). Dans la partie 4.2, la spectroscopie du verre vierge à l'argent et à l'euporium a été traitée. Dans cette partie, les propriétés de fluorescence des structures photo-inscrites vont être étudiées, en vue de déterminer l'influence du dopage à l'euporium et son interaction avec les espèces moléculaires de type agrégats d'argent. Les mesures de microfluorescence ont été réalisées (comme pour la partie 3.2) avec un microscope couplé à un spectromètre (LabRAM HR800, Jobin-Yvon, réseau de 150 traits/cm pour la dispersion spectrale de la fluorescence dans le proche UV et dans le domaine du visible) dans trois cas de figure :

- une excitation à 325 nm provenant d'une source laser He-Cd (30 mW, TEM00, Kimmon) focalisée avec un objectif Cassegrain (36X, NA 0.5). La fluorescence est collectée sur la gamme spectrale 330-750 nm ;
- une excitation à 405 nm provenant d'une diode laser (100 mW, TEM00, OBIS, COHERENT) focalisée avec un objectif Olympus (100X, NA 0.9). La fluorescence est collectée sur la gamme

spectrale 450-750 nm ;

- une excitation à 532 m provenant d'une diode laser (100 mW, monomode, TEM00, COHERENT) focalisée avec un objectif Olympus (100X, NA 0.9). La fluorescence est collectée sur la gamme spectrale 550-750 nm.

Un soin particulier a été porté quant à la correction spectrale sur la mesure de fluorescence pour chacune de ces conditions.

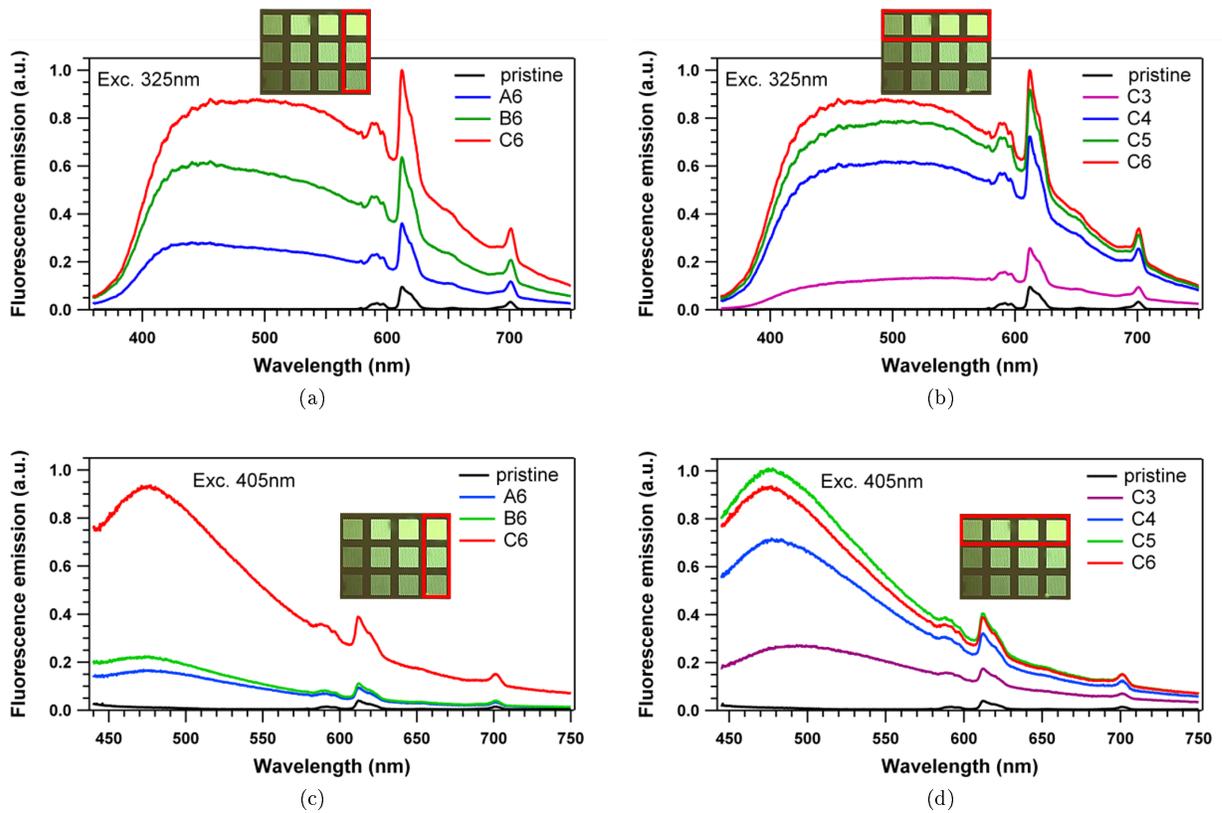


FIGURE 4.11: Microspectroscopie d'émission de fluorescence de la matrice d'interaction pour quelques carrés photo-induits par DLW. Excitation à 325 nm (objectif 36X, NA 0.4) : (a) dépendance avec la vitesse de translation de l'échantillon ($irradiance = 6.75TW.cm^{-2}$), et (b) dépendance avec l'irradiance ($vitesse = 10\mu m.s^{-1}$). Excitation à 405 nm (objectif 100X, NA 0.9) : (c) dépendance avec la vitesse de translation de l'échantillon ($irradiance = 6.75TW.cm^{-2}$), et (d) dépendance avec l'irradiance ($vitesse = 10\mu m.s^{-1}$).

Les spectres de microluminescence réalisés pour des excitations à 325 et 405 nm sont présentés en figure 4.11. De manière très générale, les spectres d'émission de microluminescence des zones structurées sont composées de deux types de luminescence : une distribution très large couvrant tout le

visible surmontée de raies beaucoup plus fines visibles principalement entre 580 et 710 nm. Elles sont très reconnaissables et respectivement attribuées à la fluorescence des agrégats d'argent tel que précédemment montré à la figure 3.5 pour les verres sans Europium et aux désexcitations 4f-4f des ions Eu^{3+} , tel que montré sur le verre vierge PZn : (Ag,Eu) à la figure 4.3. D'après l'identification de la fluorescence effectuée au chapitre précédent, la répartition spectrale montre que la structuration par DLW favorise la stabilisation d'agrégats Ag_m^{x+} (émission vers 500 nm) par rapport aux centres Ag^{2+} (émission vers 630 nm). Il semble également qu'une luminescence supplémentaire se développe vers les hautes énergies (~ 400 nm).

L'influence des paramètres laser sur la génération d'agrégats d'ions métalliques est significative quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. En effet, la tendance est systématique : une dose croissante (intensité laser et/ou nombre d'impulsions laser) produit une intensité de fluorescence croissante de ces agrégats. Les figures 4.11a et 4.11c montrent qu'une structure écrite à $10\mu m.s^{-1}$ (nombre maximal d'impulsions) émet typiquement 3.1 fois plus qu'une structure écrite à une vitesse de $100\mu m.s^{-1}$ (nombre minimal d'impulsions) pour une excitation à 325 nm et 5.4 fois plus pour une excitation à 405 nm respectivement, pour une même intensité laser fixée à $6.75TW.cm^{-2}$. De même, les figures 4.11b et 4.11d montrent qu'une structure inscrite à une puissance laser de $6.75TW.cm^{-2}$ émet 1.4 fois plus de fluorescence qu'une structure inscrite avec une puissance laser de $5.16TW.cm^{-2}$ pour une excitation à 325 ou à 405 nm, pour une vitesse de translation de l'échantillon fixée à $10\mu m.s^{-1}$ (figure 4.12). Ainsi, la figure 4.11 met en évidence l'augmentation de l'amplitude de l'émission de fluorescence par les agrégats d'argent avec l'augmentation de la dose d'énergie déposée par irradiation laser. Les spectres obtenus sont relativement homothétiques, c'est-à-dire de profils similaires, avec principalement une évolution de leur amplitude. Ce type d'évolution spectrale, tant en terme d'amplitude qu'en terme de profil, est tout-à-fait compatible avec les études spectrales rapportées d'une part dans les thèses de M. Bellec et K. Bourhis [23, 24] pour la composition $PZnGa_{1.4} : Ag_{5.5}$, et d'autre part dans la thèse de G. Papon [25] pour la composition $PZnGa_{1.4} : Ag_{8.0}$ qui correspond à la composition étudiée dans ce chapitre (hormis l'ajout du dopage). Il est à rappeler que les profils spectraux sont sensibles à la fois à la composition du verre, aux paramètres d'irradiation laser (irradiance et nombre d'impulsions cumulées). Les profils spectraux dépendent également de l'objectif de microscope utilisé (même pour des conditions équivalentes d'irradiance au foyer pour différents objectifs) car le bilan de production d'agrégats d'argent résulte bien sûr du dépôt d'énergie mais également des différentes dynamiques spatiales, avec l'importance des longueurs physiques associées à la diffusion thermique et aux diffusions

d'espèces chimiques, tel que cela est discuté par Smetanina *et al.* [20].

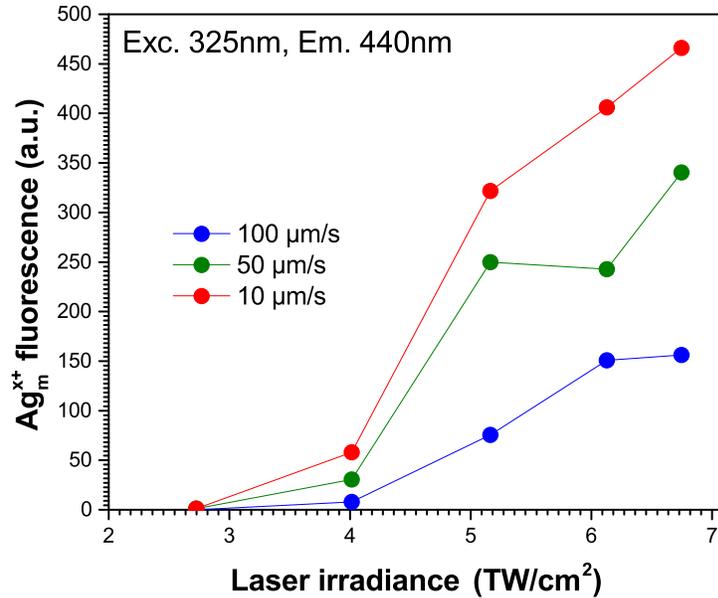


FIGURE 4.12: Evolution de l'amplitude du spectre d'émission de microfluorescence des agrégats d'argent sur l'ensemble des carrés photo-induits par DLW pour une excitation à 325 nm et une émission à 440 nm.

La luminescence collectée montre, au même titre que la microabsorption, un seuil d'inscription entre 4 et 5 $TW.cm^{-2}$. Pour une vitesse d'inscription de $10\mu m.s^{-1}$, une augmentation de la luminescence des agrégats d'argent de 50% est mesurée entre C4 et C6. Pour une irradiance maximale, cette luminescence est multipliée par 3 entre $100\mu m.s^{-1}$ et $10\mu m.s^{-1}$. Ces spectres d'agrégats sont relativement homothétiques, ce qui autorise à prendre uniquement la valeur du maximum vers 440 nm.

A la différence des spectres d'agrégats d'argent qui se comportent de façon classique, l'évolution de l'amplitude des raies de luminescence des ions Eu^{3+} présente un comportement remarquable et dépend fortement des conditions d'inscription par laser femtoseconde. Après désomation du spectre de luminescence des agrégats d'argent et du spectre d'émission des ions Eu^{3+} , l'analyse des tendances de l'amplitude de la raie la plus intense à 612 nm a pu être mise en évidence pour des conditions d'excitation à 325 nm (figure 4.13a) et à 405 nm (figure 4.13b).

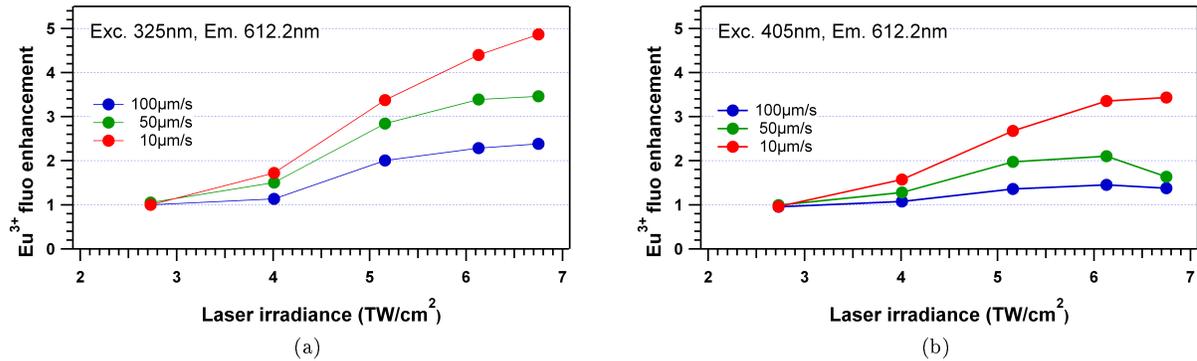


FIGURE 4.13: Amplitude normalisée de l'émission de microfluorescence des ions Eu^{3+} relativisée par celle du verre vierge à 612.2 nm pour une excitation à 325 nm (a) et pour une excitation à 405 nm (b).

Le signal d'émission de fluorescence des ions Eu^{3+} est multiplié par un facteur allant jusqu'à 5 pour la plus forte dose déposée ($6.75 TW.cm^{-2}$ à $10 \mu m.s^{-1}$) pour une excitation à 325 nm et par un facteur 3.5 pour une excitation à 405 nm. Il est à souligner que les mêmes facteurs d'amplification ont été mesurés pour l'émission à 701 nm correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. L'amplification du spectre d'émission visible orange-rouge des ions Eu^{3+} est ainsi homothétique sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde étudiée (pas de distorsion de la forme du spectre d'émission de l'europium). Il semblerait donc que l'environnement des ions TR reste inchangé après structuration laser. Une manière de s'en assurer est d'exciter sélectivement ces ions TR par rapport aux agrégats. La diode laser émettant à 532 nm est ainsi bien adaptée puisque cette longueur d'onde correspond typiquement à l'absorption vers le niveau 5D_1 des ions Eu^{3+} mais reste éloignée des bandes d'absorption des agrégats. La figure 4.14a montre ainsi la luminescence intrinsèque aux ions TR pour des zones structurées avec des conditions différentes de DLW.

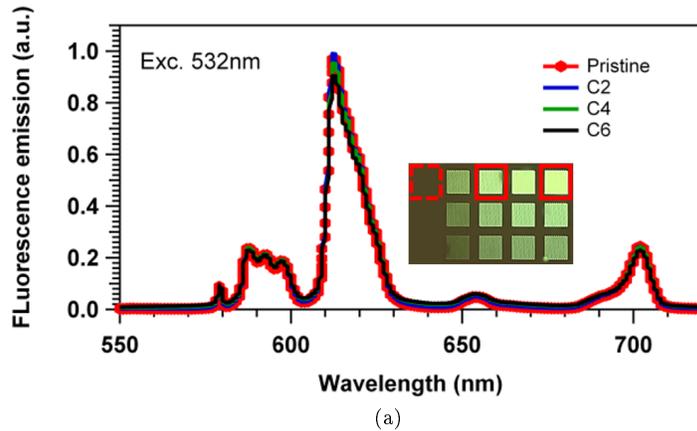


FIGURE 4.14: Amplitude normalisée à 612 nm de l'émission de microfluorescence des ions Eu^{3+} dans le verre vierge et dans les zones structurées, pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, ne montrant aucune modification significative de la répartition spectrale due à la structuration par DLW (a).

Un moyen de sonder l'environnement de ces ions lanthanides est de déterminer le rapport d'intensité $I(^7F_2)/I(^7F_1)$. Or, il s'avère qu'il est constant et vaut 4.1 ± 0.1 dans le verre vierge ainsi que dans les zones structurées pour l'ensemble des conditions d'écriture. L'environnement chimique et structural au voisinage des ions Eu^{3+} ne présente donc pas de modification majeure dans les zones de structuration laser. Ceci semble donc suggérer que l'écriture laser correspond au développement d'une photochimie des ions Ag^+ , de façon relativement indépendante du réseau vitreux de la matrice phosphate de zinc. Une telle absence de variation significative de structure vitreuse locale est à corrélérer avec l'absence de modification perceptible de spectroscopie Raman dans le verre vierge et dans les zones structurées.

Il est également remarquable que quasiment aucune amplification du signal des TR n'est mesurée à cette longueur d'onde d'excitation de 532 nm. A la différence des longueurs d'onde d'excitation à 325 nm ou 405 nm pour lesquelles il existe une excitation importante des agrégats d'argent, cette longueur d'onde à 532 nm ne tend à exciter que les ions TR. Cela signifie très vraisemblablement qu'un mécanisme de transfert énergétique existe entre agrégats métalliques et lanthanides. En effet, ce phénomène d'amplification est présent uniquement lorsque la fluorescence des agrégats d'argent est activée.

Quel est donc le (ou les) mécanisme(s) de transfert à l'origine de ce phénomène d'exaltation de luminescence des TR dans les zones structurées par DLW ?

Plusieurs possibilités sont à envisager et seront ensuite discutées :

1. distribution spatiale des ions Eu^{3+} non-homogène dans les zones structurées ou changement d'environnement local (champ cristallin, exaltation par excitation directe plus efficace des ions europium, formation d'ions Eu^{2+} ...);
2. transfert radiatif : réabsorption par les ions europium des photons émis par la fluorescence des agrégats ;
3. exaltation assistée par résonance plasmon : exaltation locale du champ par résonance plasmon de surface liée à la production de nanoparticules métalliques d'argent au cours du procédé DLW ;
4. transfert non-radiatif (Föster-FRET) : recouvrement des orbitales (interdistance faible) des ions europium et des agrégats permettant le transfert d'énergie par résonance des agrégats excités vers les ions europium entre niveaux d'énergie équivalents.

Mécanisme 1 : Il a précédemment été montré que les zones structurées ne présentent pas de modification significative de l'environnement chimique proche des ions TR, et que la répartition spatiale des TR est très faiblement affectée par le procédé d'inscription par laser femtoseconde. La spectroscopie de fluorescence des zones structurées n'a pas mis en évidence de nouvelles composantes spectrales typiquement associées à l'ion Eu^{2+} . La configuration électronique et le degré d'oxydation de cette espèce reste ainsi inchangés. L'hypothèse (1) concernant une absorption directe amplifiée ne semble pas pouvoir être validée.

Mécanisme 2 : Le second mécanisme probable concerne un transfert d'énergie effectué de manière radiative, et donc par absorption additionnelle par les ions TR de la fluorescence émise par les agrégats d'argent, conduisant ainsi à l'apparition d'une deuxième voie d'excitation des ions TR et donc à une augmentation de leur émission de fluorescence. Les agrégats joueraient ainsi un rôle de sensibilisateur permettant ensuite d'augmenter les probabilités d'absorption de lumière par les ions europium. En effet, les ions TR ont une section efficace très peu élevée, et les espèces métalliques serviraient alors de relai. Une estimation simplifiée a permis de quantifier une borne supérieure du transfert radiatif maximal possible en tenant compte (i) de l'amplitude d'émission de fluorescence des agrégats d'argent, (ii) du recouvrement spectral du spectre d'émission des agrégats d'argent avec le spectre d'absorption des ions TR, et (iii) des sections efficaces d'absorption des ions TR.

In fine, une telle estimation aboutit à une borne supérieure du facteur d'exaltation maximal par transfert radiatif vers les ions europium de l'ordre de 10^{-7} . Une telle estimation est très inférieure aux exaltations expérimentales observées (allant jusqu'à $\times 5$), ce qui ne permet pas d'expliquer l'amplifica-

tion mesurée de manière expérimentale et écarte définitivement cette hypothèse.

Mécanisme 3 : Plusieurs études ont montré le phénomène d'exaltation de la luminescence de lanthanides par résonance plasmon d'espèces métalliques telles que des nanoparticules d'argent [26, 27]. Un moyen d'exacerber le phénomène dans le cas dans notre étude, dans le cas où la résonance plasmon en serait l'origine, est de développer les espèces métalliques photo-induites vers un état nanoparticulaire. Ceci est possible par un traitement thermique [11] post-irradiation par laser femtoseconde, et c'est ce qui est présenté dans le partie 4.4 ci-après.

4.4 Développement de nanoparticules métalliques d'argent

La matrice d'interaction laser-matière a été traitée thermiquement à 400°C pendant 2h soit environ 20°C au-dessus de la température de transition vitreuse du verre PZn : (Ag,Eu). L'objectif du recuit est de favoriser la mobilité ionique des atomes d'argent au sein de la matrice vitreuse, afin de poursuivre le processus d'agrégation amorcé par le dépôt d'énergie laser et d'acheminer le système vers la production de nanoparticules métalliques. Ainsi, dans la composition étudiée, le traitement thermique post-irradiation laser permet de développer localement l'image latente inscrite par laser. Ainsi, le dopage par les ions TR ne modifie pas le comportement de précipitation de nanoparticules métalliques déjà publié par ailleurs [11].

Les carrés inscrits par laser IR ont été de nouveau caractérisés par mesure de microabsorption (figure 4.15).

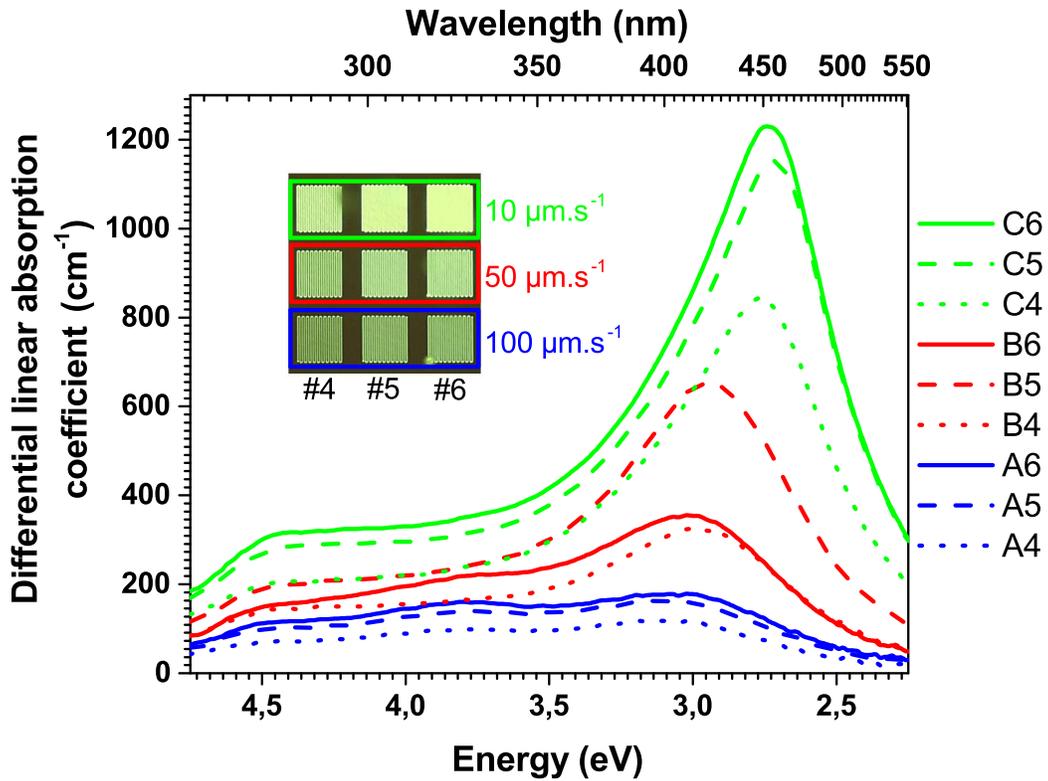


FIGURE 4.15: Spectroscopie de microabsorption différentielle des carrés photo-induits puis traités thermiquement à 400°C pendant 2h pour des vitesses de translation de 100 μm.s⁻¹ (A), de 50 μm.s⁻¹ (B), et de 10 μm.s⁻¹ (C) et pour des irradiances de 5.16 TW.cm⁻² (#4), 6.13 TW.cm⁻² (#5) et 6.75 TW.cm⁻² (#6).

La forme des spectres est très modifiée, que ce soit à faible dose (figure 4.16a) ou à forte dose (figure 4.16b). Il faut noter qu'un comportement semble aberrant dans la série de mesures B4, B5, B6. Il est néanmoins complexe de déterminer la cause qui en est à l'origine.

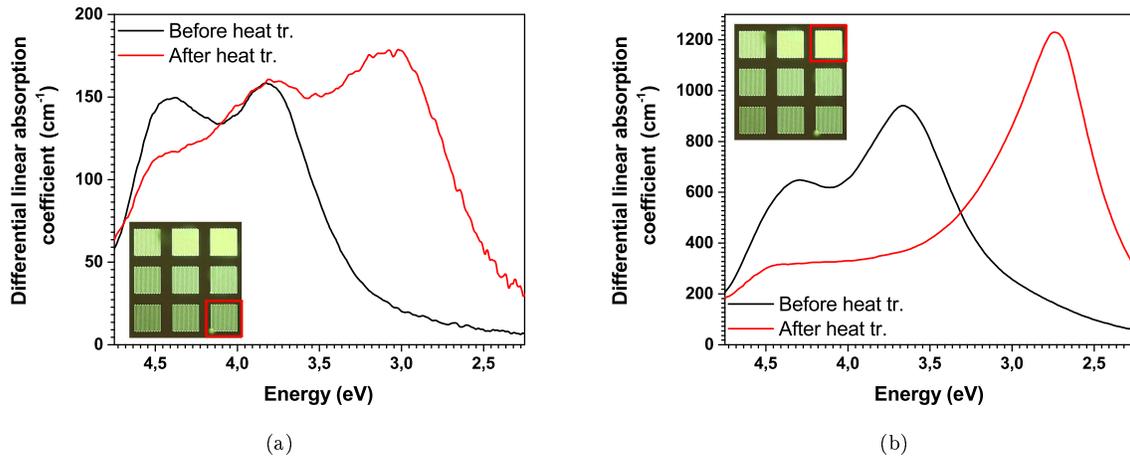


FIGURE 4.16: Evolution spectrale du coefficient d'absorption linéaire différentiel sous l'effet d'un traitement thermique à 400°C pendant 2h pour des conditions de faible dose d'écriture DLW (A6 : $100\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (a) et de forte dose (C6 : $10\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (b).

Le traitement thermique semble conduire à une consommation des espèces qui absorbent à haute énergie et à une production des espèces qui absorbent à plus basse énergie. En particulier, la bande de résonance plasmon vers 2.75 eV est très visible à forte dose. Afin de déterminer plus finement l'évolution des espèces sous l'effet du traitement thermique, la même approche de désomation des spectres de microabsorption différentielle que celle développée dans la partie 4.3.1, est à nouveau mise en oeuvre (figure 4.17). Le tableau 4.2 montre que les largeurs de bandes et les positions fixées sont très similaires pour les neuf motifs avant traitement thermique (le décalage maximal en position des bandes est de 3 nm, et la différence de largeur de bande à mi-hauteur est inférieure à 0.1eV), ce qui est en accord avec la démarche de Marquestaut *et al.* [11].

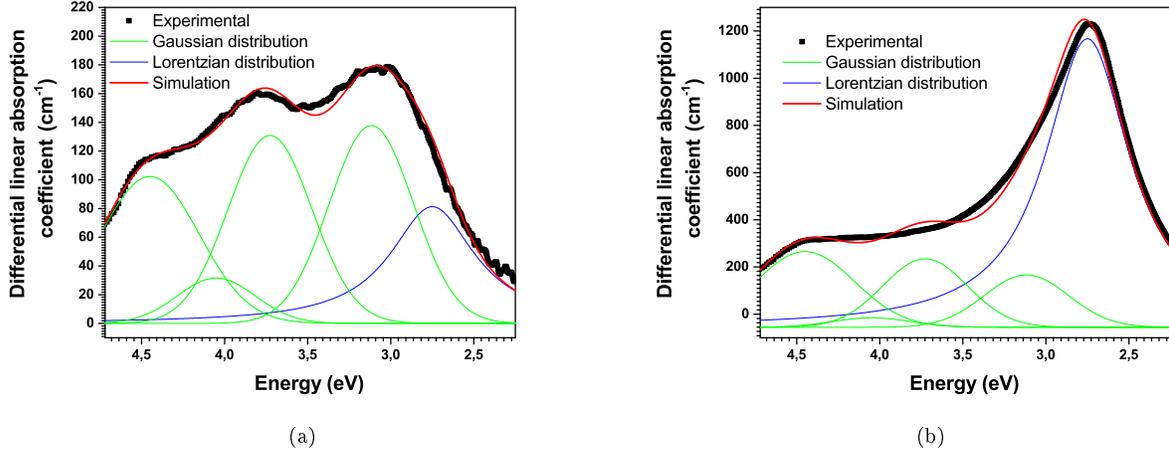


FIGURE 4.17: Désommission du spectre de microabsorption des carrés photo-induits A6 ($100\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (a) et C6 ($10\mu m.s^{-1}$; $6.75TW.cm^{-2}$) (b) après traitement thermique par une somme de quatre distributions gaussiennes (courbes vertes) et une lorentzienne (courbe bleue).

Espèce	Position (eV)	Position (nm)	FWHM (eV)	Fonction
$Ag_{\alpha}(1)$	4.45	279	0.7	Gauss
Ag_2^+	4.05	306	0.55	Gauss
$Ag_{\alpha}(2)$	3.72	333	0.60	Gauss
Ag^0	3.12	397	0.60	Gauss
Ag_n	2.75	451	0.62	Lorentz

TABLE 4.2: Paramètres des cinq contributions employées pour la désommission des spectres de microabsorption des neuf carrés photo-induits traités thermiquement, à mettre en comparaison avec les paramètres estimés à la table 4.1 avant le traitement thermique.

Les paramètres de modélisation sont très similaires à ceux employés avant traitement thermique. Les espèces mesurées sont donc considérées comme étant les mêmes, seule l'évolution des populations associées, et donc de leurs absorptions, sera discutée. Les évolutions des aires intégrées pour des vitesses d'écriture fixées à $100\mu m.s^{-1}$ (soit 2.02×10^5 impulsions) et à $10\mu m.s^{-1}$ (soit 20.2×10^5 impulsions) sont présentées en figure 4.18a et en figure 4.18b, respectivement.

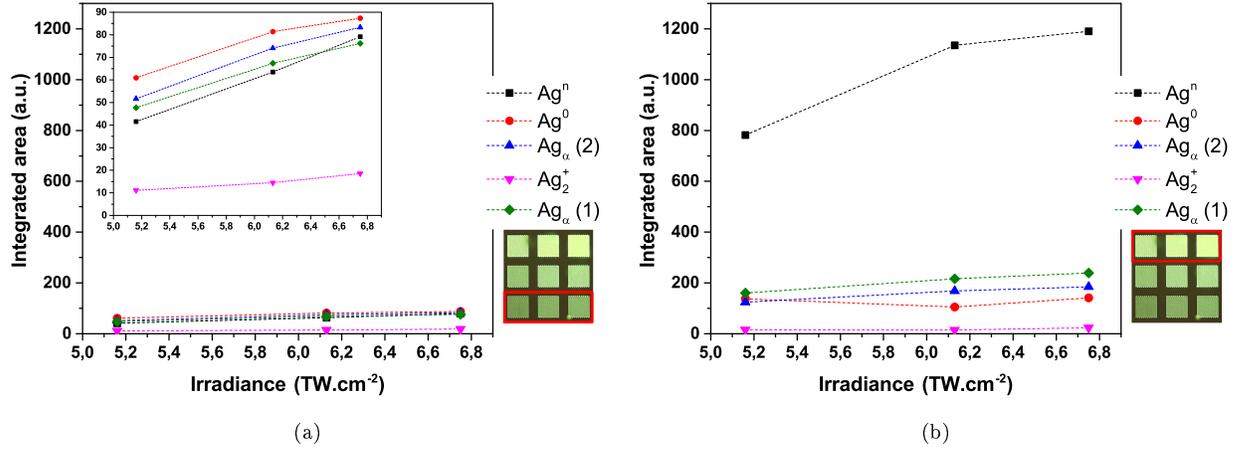


FIGURE 4.18: Analyse de la modélisation des spectres de microabsorption après traitement thermique. Evolution de l'aire des cinq bandes en fonction de l'irradiance laser pour une vitesse de déplacement de $100\mu m.s^{-1}$ (a) et de $10\mu m.s^{-1}$ (b). L'insert en (a) présente un agrandissement des évolutions pour une vitesse de déplacement de $100\mu m.s^{-1}$.

Pour un faible nombre d'impulsions laser (figure 4.18a) le traitement thermique des structures a pour effet global de diminuer l'intensité de l'ensemble des espèces précédemment photo-produites, et plus particulièrement les intensités associées aux agrégats Ag_{α} . A nombre d'impulsions élevé (figure 4.18b) les intensités d'absorption chutent également mis-à-part celle des nanoparticules métalliques Ag_n qui augmente très fortement (facteur 10 en moyenne). L'irradiance laser joue un rôle relativement important puisque la production de nanoparticules a augmenté de 50% entre $5.16TW.cm^{-2}$ et $6.75TW.cm^{-2}$. Il est également intéressant de noter que l'intensité des deux bandes $Ag_{\alpha}(1)$ et $Ag_{\alpha}(2)$ sont de nouveau équivalentes contrairement à ce qui est décrit dans la partie 4.3.1 avant traitement thermique.

Le concours de ces résultats semble indiquer que la production photo-induite d'agrégats Ag_{β} est nécessaire pour le développement de nanoparticules Ag_n . En effet, la redissolution de ces agrégats ne semble pas permise sous l'effet de la température vraisemblablement par le fait qu'elles ont atteint une taille critique favorisant leur développement vers un état nanoparticulaire de type Ag_n . Cette hypothèse semble confirmer l'existence de cette famille d'espèces Ag_{β} dont la bande d'absorption est convoluée à celle des $Ag_{\alpha}(2)$, qu'elle présente une plus grande stabilité thermique et que ces agrégats sont constitués d'un plus grand nombre d'atomes et d'ions argent que les agrégats Ag_{α} . La fluorescence émise à basse

longueur d'onde (typiquement vers 400 nm) serait probablement la signature de ces agrégats Ag_β (voir figure 4.11).

D'un point de vue des paramètres laser, l'effet d'accumulation permet une production accrue de nanoparticules après recuit thermique. Ce constat semble signifier indirectement que les processus cumulatifs, qui sont à l'origine de l'augmentation locale de température au moment de l'inscription laser, facilitent la diffusion ionique et donc la production d'agrégats de type β (absorption multipliée par un facteur ~ 14 entre 2.02×10^5 et 20.2×10^5 impulsions) qui sont de taille plus importante que les agrégats α . De plus, une irradiance laser croissante est également favorable au développement des particules Ag_n , ce qui témoigne indirectement du fait qu'un flux de photons incident important semblerait propice à la précipitation de la phase β .

Par ailleurs, l'évolution après traitement thermique des deux bandes relatives à l'espèce Ag_α diffère de l'évolution avant traitement thermique décrite dans la partie 4.3.1. En effet, le ratio $R = Ag_\alpha(2)/Ag_\alpha(1)$ avant traitement thermique, illustré à la figure 4.10, présentait une augmentation significative de 50%, allant de 1.0 ± 0.1 à 1.5 ± 0.1 pour une accumulation croissante d'impulsions $N = 2.02 \times 10^5$ ($100 \mu m.s^{-1}$) et 20.2×10^5 impulsions ($10 \mu m.s^{-1}$), respectivement. Au contraire, le ratio $R_{TT} = Ag_\alpha(2)/Ag_\alpha(1)$ après traitement thermique, illustré à la figure 4.19a, présente une diminution de près de 30%, allant de 1.1 à 0.8 pour une même accumulation croissante d'impulsions $N = 2.02 \times 10^5$ et 20.2×10^5 impulsions, respectivement.

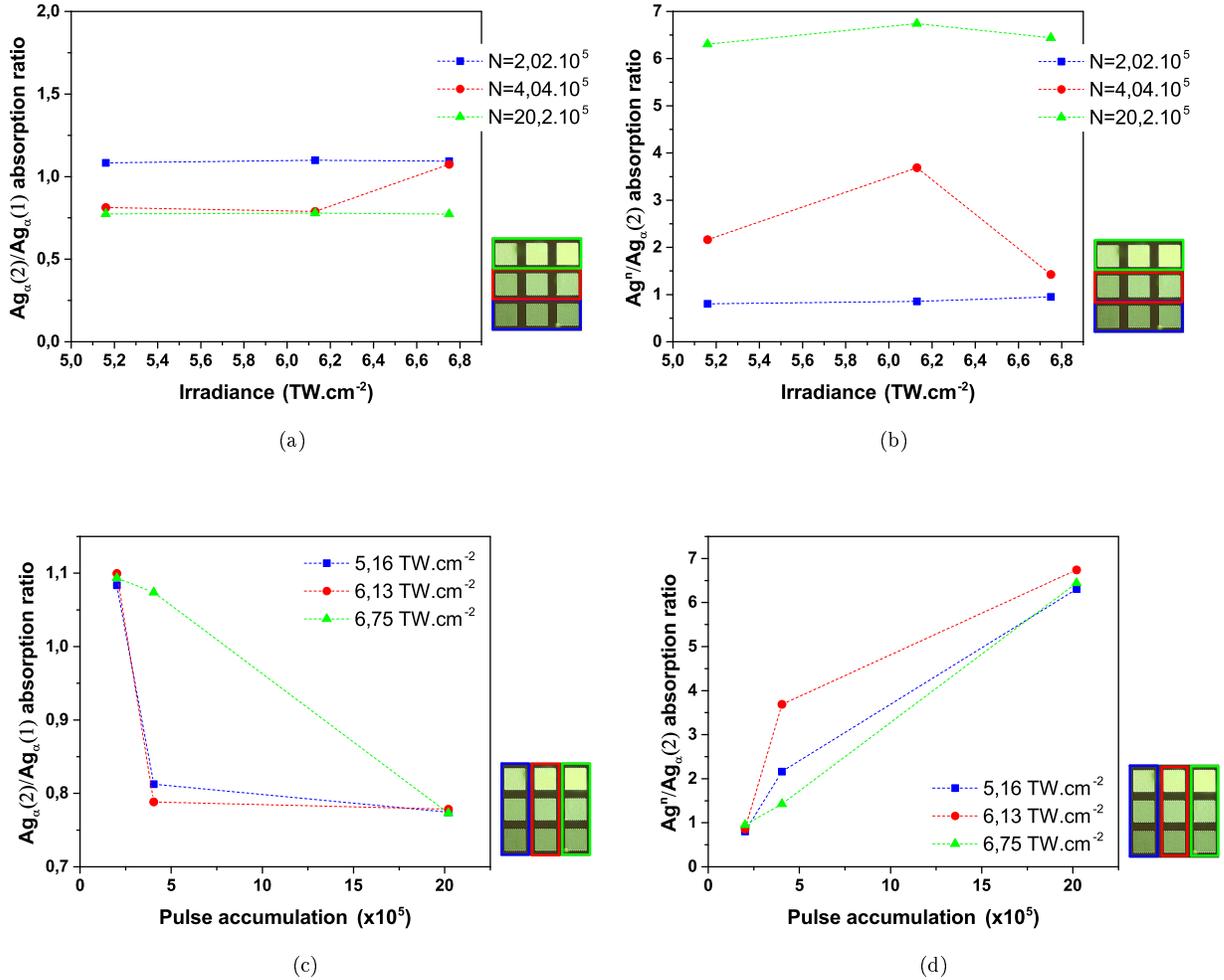


FIGURE 4.19: Analyse de la microabsorption après traitement thermique. Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(2)$ et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(1)$ en fonction de l'irradiance laser (a) et du nombre d'impulsions laser déposées (c). Evolution du rapport de l'aire de la bande d'absorption Ag_n et de l'aire de la bande d'absorption $Ag_{\alpha}(2)$ en fonction de l'irradiance laser (b) et du nombre d'impulsions laser déposées (d).

Globalement, le ratio R_{TT} évolue très peu en fonction de l'irradiance laser incidente (figures 4.19a et 4.19b) mais beaucoup plus sensiblement en fonction du nombre d'impulsions N (figures 4.19c et 4.19d). L'analyse des résultats montre que :

- $R_{TT} = 1.1 \pm 0.1$ pour $N = 2.02 \times 10^5$ impulsions ($vitesse = 100 \mu m.s^{-1}$);
- $R_{TT} = 0.9 \pm 0.2$ pour $N = 4.04 \times 10^5$ impulsions ($vitesse = 50 \mu m.s^{-1}$);
- $R_{TT} = 0.8 \pm 0.1$ pour $N = 20.2 \times 10^5$ impulsions ($vitesse = 10 \mu m.s^{-1}$).

Ainsi, pour les différentes vitesses d'écriture, les mesures mettent en évidence l'évolution en sens opposé des ratios R et R_{TT} , allant respectivement jusqu'à +50% et -30%. Cela conforte donc l'existence d'un type d'agrégats d'argent supplémentaire, autre que les agrégats Ag_α . Ces autres agrégats, notés Ag_β , ne sont pas identifiés strictement d'un point de vue chimie car leur nucléarité ne nous est pas accessible. Ces espèces Ag_β sont ainsi relativement difficiles à mettre en évidence puisque leur spectroscopie d'émission se superpose fortement avec la bande de type $Ag_\alpha(2)$. Toutefois, en étudiant ce ratio $Ag_\alpha(2)/Ag_\alpha(1)$ avant et après traitement thermique, nous montrons respectivement que (i) la proportion d' Ag_β augmente sous irradiance avec le nombre d'impulsions cumulées, et que (ii) ces Ag_β sont consommés par le traitement thermique pour créer vraisemblablement les nanoparticules métalliques Ag_n . Ainsi, les agrégats Ag_β semblent bien servir de centre de nucléation pour la phase métallique, ce qui permet de penser que les Ag_β présentent une nucléarité plus forte que les Ag_α . Enfin, ces espèces Ag_β apparaissent comme déjà présentes dans toutes les irradiations dans les conditions considérées, puisque le ratio R_{TT} décroît avec le nombre d'impulsions cumulées.

Le ratio R_{TT} tend à diminuer de près de 30% pour les vitesses allant de 100 à $10\mu m.s^{-1}$ (donc pour un nombre d'impulsions croissant). Cette valeur de ratio correspond typiquement à la valeur la plus faible avec un minimum d'accumulations avant traitement thermique. Elle est même légèrement plus faible ($\langle R_{TT} \rangle = 0.9 \pm 0.2 < R = 1.0 \pm 0.1$), ce qui présume que la présence de molécules Ag_β est déjà perceptible dès les plus faibles doses après DLW. A contrario, le rapport de la bande plasmon avec celle de la bande de $Ag_\alpha(2)$ (après traitement thermique) est multiplié par un facteur 7.5 entre les vitesses maximale et minimale.

Cette analyse semble montrer, une nouvelle fois, que l'espèce Ag_β joue le rôle de précurseur pour la formation de nanoparticules Ag_n . En effet, il faut que les conditions d'inscription laser permettent de générer des espèces Ag_β (grand nombre d'accumulations) par probablement la migration d'espèces Ag^+ et Ag^0 pour initier le développement postérieur de nanoparticules par recuit thermique. Une taille critique d'espèce semble ainsi atteinte, rendant le processus d'agrégation et de formation de particules irréversible après traitement thermique. Il s'ensuit des phénomènes de croissance des espèces Ag_β menant jusqu'à la formation de nanoparticules (figure 4.20). Marquestaut *et al.* montrent d'ailleurs que pour des temps de traitement prolongés, l'amplitude de la résonance plasmon augmente alors que la luminescence des agrégats chute considérablement [11]. D'une part certains agrégats fluorescents (notamment majoritairement les agrégats Ag_β) ont disparu pour produire les nanoparticules. D'autre part, il semble se produire une inhibition de l'émission de fluorescence des agrégats restants de type

Ag_α , due au très fort facteur de remplissage de la phase métallique du composite produit par traitement thermique post irradiation laser et donc due à la très courte distance des agrégats fluorescents restants par rapport aux nanoparticules métalliques (distances typiquement inférieurs à 5-10 nm) [11].

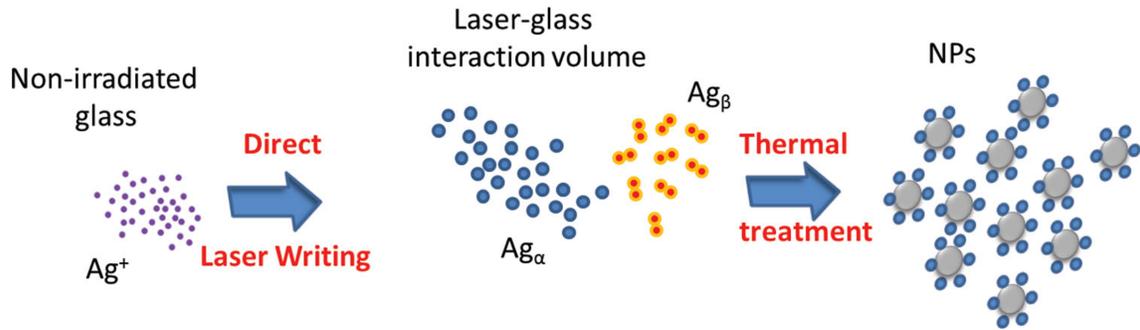


FIGURE 4.20: Schéma de production de nanoparticules métalliques d'argent par procédé de DLW suivi d'une étape de développement par traitement thermique dans les verres phosphates de zinc contenant de l'argent [11].

Par ailleurs, le traitement thermique affecte significativement le phénomène d'exaltation de l'émission des ions Eu^{3+} . En effet, après recuit thermique, le profil spectral d'émission des ions TR n'est pas affecté, mais il y a par contre une disparition du phénomène d'exaltation entre zone vierge et zone structurée. En se focalisant sur l'excitation à 325 nm, l'exaltation d'un facteur 5 de l'amplitude des ions TR (tel que montré à la figure 4.13a) est quasiment ramenée à 1, soit une absence d'exaltation, tel que le montre la figure 4.21.

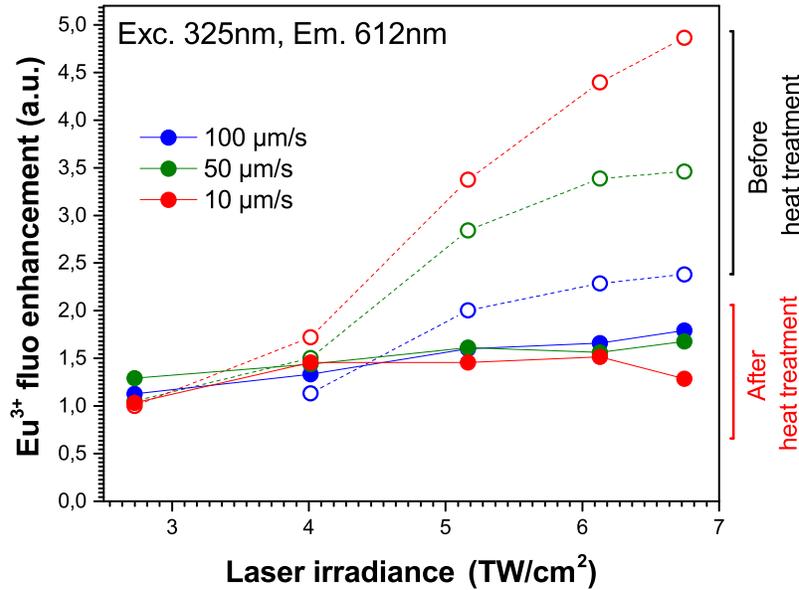


FIGURE 4.21: Analyse de la microfluorescence avant et après traitement thermique pour une excitation à 325 nm. Effet du développement de nanoparticules d'argent après traitement thermique sur l'exaltation de la luminescence des ions Eu^{3+} .

La coexistence des ions TR avec les nanoparticules d'argent semble tuer complètement l'amplification du signal préalablement mesuré avant traitement thermique. Cette expérience semble démontrer que le caractère plasmonique des particules créées est au mieux neutre, voire au pire nuisible, vis-à-vis de la luminescence des ions Eu^{3+} à proximité par effet de résonance locale du champ des nanoparticules métalliques.

Le phénomène d'exaltation de la luminescence des ions Eu^{3+} semble donc principalement dû à la proximité des agrégats d'argent formés à partir d'ions argent de type Ag_4^{2+} ou Ag_8^{2+} et donc très certainement par le biais de recouvrements orbitaux entre ces deux espèces Ag_α et/ou Ag_β et Eu^{3+} . Le mécanisme de transfert semble plus exactement lié à une interaction résonante non-radiative. Des mesures complémentaires telle que la mesure de durées de vie des agrégats sont nécessaires pour élucider ces phénomènes de transition entre les agrégats et les ions europium.

Conclusion

L'étude présentée dans ce dernier chapitre montre clairement qu'il est parfaitement envisageable d'ajouter au système des ions TR luminescents tel que de l'euporium sans affecter les propriétés d'inscription laser du verre. La fluorescence des agrégats est conservée par exemple, ainsi que la capacité pour développer localement des nanoparticules par recuit thermique. La production des agrégats Ag_α et Ag_β a également été confirmée. Par ailleurs, il est remarquable de souligner que les ions Eu^{3+} ne sont pas impactés par la structuration et ne change pas de degré d'oxydation (pas d'ions Eu^{2+} formés).

La structuration par DLW permet de moduler localement l'amplitude de la luminescence des ions europium. Des transferts d'énergie ont été mis en évidence au niveau des structurations laser et ces transferts sont à l'origine du phénomène d'exaltation de l'émission de fluorescence des TR. A ce jour, il semblerait que les transferts soient de nature non-radiative et plutôt dus à l'effet des agrégats d'argent. Il n'est cependant pas exclu que des traces de nanoparticules métalliques soient présentes compte-tenu de la très forte concentration volumique en ions argent dans le système étudié et qu'un effet plasmonique soit à l'origine de l'exaltation de la luminescence de la terre rare.

Des analyses complémentaires sont nécessaires pour élucider les questionnements soulevés. Pour cela, l'étude de la cinétique de luminescence des agrégats d'argent pourrait apporter des éléments de réponse. Une étude est en cours à l'ISM au sein du groupe de recherche NEO (Nanostructures Organiques). Il serait également probant d'appliquer des temps de traitement thermique intermédiaires pour mesurer des effets progressifs associés au développement des nanoparticules métalliques. Il serait également souhaitable de confirmer la nature des espèces par une observation via des images de microscopie électronique en transmission. Ce dernier point est en bonne voie et a été initié en collaboration avec M. Allix et C. Genevois au laboratoire CEMHTI d'Orléans mais la préparation des échantillons s'avère cruciale et extrêmement délicate.

Bibliographie

- [1] P.St.J. Russell. Photonic-crystal fibers. *Journal of Lightwave Technology*, 24(12) :4729–4749, 2006.
- [2] Shuang Zhang, Wenjun Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, and S. R. J. Brueck. Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :137404, Sep 2005.
- [3] Michael R. Bockstaller and Edwin L. Thomas. Optical properties of polymer-based photonic nanocomposite materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(37) :10017–10024, 2003.
- [4] A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 22(46) :5282–5286, 2010.
- [5] L. Canioni, M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, and T. Cardinal. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass. *Optics Letters*, 33(4) :360–362, 2008.
- [6] G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni. Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass. *Optical Materials Express*, 3(11) :1855–1861, 2013.
- [7] G. Papon, N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni. Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass. *Journal of Applied Physics*, 115(11), 2014.
- [8] Joachim Fischer and Martin Wegener. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy. *Opt. Mater. Express*, 1(4) :614–624, Aug 2011.
- [9] Y. Petit, K. Mishchik, N. Varkentina, N. Marquestaut, A. Royon, I. Manek-Honninger, T. Cardinal, and L. Canioni. Dual-color control and inhibition of direct laser writing in silver-containing phosphate glasses. *Optics Letters*, 40(17) :4134–4137, 2015.
- [10] K. Mishchik, Y. Petit, E. Brasselet, A. Royon, T. Cardinal, and L. Canioni. Patterning linear and nonlinear optical properties of photosensitive glasses by femtosecond structured light. *Optics Letters*, 40(2) :201–204, 2015.

- [11] N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses : Analogy with photography. *Advanced Functional Materials*, 24(37) :5824–5832, 2014.
- [12] L. R. P. Kassab, F. A. Bomfim, J. R. Martinelli, N. U. Wetter, J. J. Neto, and Cid B. de Araujo. Energy transfer and frequency upconversion in yb^{3+} - er^{3+} -doped pbo-geo2 glass containing silver nanoparticles. *Applied Physics B*, 94(2) :239–242, 2009.
- [13] J.-C.G. Bunzli and C. Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12) :1048–1077, 2005.
- [14] R. M. Amos and W. L. Barnes. Modification of the spontaneous emission rate of eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. *Phys. Rev. B*, 55 :7249–7254, Mar 1997.
- [15] S. Yan, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, and X. Wang. Enhanced red emission in $\text{camo}^{4+}:\text{bi}^{3+},\text{eu}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(35) :13256–13260, 2007.
- [16] I. Belharouak. *Luminescence de l'argent dans les phosphates*. PhD thesis, Universite de Bordeaux, 1999.
- [17] Sijun Fan, Chunlei Yu, Dongbing He, Kefeng Li, and Lili Hu. Gamma rays induced defect centers in phosphate glass for radio-photoluminescence dosimeter. *Radiation Measurements*, 46(1) :46 – 50, 2011.
- [18] S. Fan, C. Yu, D. He, K. Li, and L. Hu. White light emission from gamma-irradiated ag/eu co-doped phosphate glass under nuv light excitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 518 :80–85, 2012.
- [19] B.G. Ershov, N.L. Sukhov, A.V. Kiseleva, and G.V. Ionova. Silver clusters : Optical absorption and esr spectra; structure and calculation of electron transitions. *Russian Chemical Bulletin*, 45(3) :545–549, 1996.
- [20] E. Smetanina, B. Chimier, Y. Petit, N. Varkentina, E. Fargin, L. Hirsch, T. Cardinal, L. Canioni, and G. Duchateau. Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 93(1), 2016.
- [21] Marie Vangheluwe, Yannick Petit, Nicolas Marquestaut, Alexia Corcoran, Evelyne Fargin, Real Vallee, Thierry Cardinal, and Lionel Canioni. Nanoparticle generation inside ag-doped lbg glass by femtosecond laser irradiation. *Opt. Mater. Express*, 6(3) :743–748, Mar 2016.

- [22] D. Tatchev, A. Hoell, M. Eichelbaum, and K. Rademann. X-ray-assisted formation of gold nanoparticles in soda lime silicate glass : Suppressed ostwald ripening. *Physical Review Letters*, 106(8), 2011.
- [23] K. Bourhis. *Photostructurable infrared femtosecond laser glass photosensitive phosphate zinc, silver and gallium*. PhD thesis, Universite Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [24] Matthieu Bellec. *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent*. PhD thesis, Universite de Bordeaux 1, 2009.
- [25] Gautier Papon. *Nanostructuration des proprietes optiques lineaires et non-lineaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde*. PhD thesis, Universite de Bordeaux 1, 2012.
- [26] Tomokatsu Hayakawa, S. Tamil Selvan, and Masayuki Nogami. Enhanced fluorescence from eu3+ owing to surface plasma oscillation of silver particles in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259(1-3) :16 – 22, 1999.
- [27] RongFei Wei, JingJing Li, JiaYu Gao, and Hai Guo. Enhancement of eu3+ luminescence by ag species (ag nps, ml-ag, ag+) in oxyfluoride glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11) :3380–3382, 2012.

Conclusion générale et perspectives

La thèse rapportée dans ce manuscrit contribue à renforcer, prolonger et élargir les connaissances du groupe de recherche *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures* de l'ICMCB au sujet des matériaux vitreux phosphates contenant de l'argent. Cette thèse s'inscrit donc dans la continuité d'un savoir riche au sujet de ces verres et propose également des développements originaux au travers de la micro-structuration d'architectures photoniques innovantes en volume, en surface ou sur fibre, et également à travers l'ingénierie de composition chimique du matériau.

Le premier chapitre est à vocation bibliographique et positionne le sujet choisi. Il démontre que l'évolution de la technologie des lasers impulsions ultra-courts permet d'envisager des fonctionnalités pour la photonique très originales à des échelles sub-micrométriques. Il est possible de confiner l'interaction laser-verre dans un volume restreint de l'espace afin de produire une physico-chimie localisée dans l'espace. La structuration locale de matériaux transparents offre des potentialités en particulier tournées vers l'intégration de micro- voire nano-systèmes optiques, même si un développement est encore nécessaire pour parfaitement rendre compatible cette technologie laser avec une production et une exploitation industrielle. Des études et plusieurs travaux de thèse ont montré que les verres de phosphates de zinc et de gallium contenant de l'argent sont un support de choix pour l'inscription laser (ou *Direct Laser Writing*).

Le deuxième chapitre présente une étude structurale de ces verres corrélée aux propriétés de luminescence. La caractérisation de ce système a mis en évidence la dépolymérisation du réseau phosphate qui tend vers une population composée majoritairement d'entités pyrophosphates avec l'introduction de l'argent (gradient de 0% à 8% molaire d'oxyde $AgO_{1/2}$). Par ailleurs, l'étude des différents verres a permis d'apporter une mise en évidence concrète de l'appariement des ions argent pour de fortes concentrations. Des transferts d'énergie radiatifs depuis le site A occupé par des atomes isolés

vers le site B correspondant aux dimères $Ag^+ - Ag^+$ ont pu être montrés pour une longueur d'onde d'excitation de 230 nm.

Deux types d'irradiations volumiques ionisantes ont permis de générer différents types de défauts et d'agrégats d'argent au sein des verres étudiés. A faible concentration d'argent, la matrice phosphate de zinc stabilise des défauts de type POHC et P_4 typiquement. Pour des concentrations croissantes en argent, ces défauts disparaissent, qui dénote une très forte capacité de l'ion Ag^+ à capturer des électrons et des trous. Les signaux RPE corrélés avec les signatures optiques d'absorption et de luminescence ont permis d'identifier des centres fortement produits au cours de ces interactions tels que les Ag^0 et les Ag^{2+} . Les premiers mécanismes d'agrégation semblent également intervenir. Les verres contenant beaucoup d'argent, comportant une forte concentration de dimères $Ag^+ - Ag^+$, ont une forte propension à capturer un électron et à constituer un centre de nucléation Ag_2^+ pour le développement d'agrégats notés Ag_α . Il a également été montré que ces espèces sont très peu stable thermiquement au-delà de quelques centaines de degrés et qu'il s'agit très probablement d'agrégats de faible nucléarité. L'ajout d'un ion alcalin tel que le sodium permet de faciliter les processus de stabilisation de défauts sur les ions argent et de favoriser sensiblement les processus de diffusion d'ions et d'atomes au sein de la matrice vitreuse.

Le troisième chapitre présente l'étude de structures induites par laser infrarouge femtoseconde au sein des verres phosphates de zinc à l'argent. L'étude de la répartition chimique a mis en évidence une zone de déplétion en argent au centre des structures, attestant de la migration de ces ions vers le bord externe du faisceau laser correspondant au lieu de stabilisation d'agrégats fluorescents. Une bonne maîtrise des paramètres laser et de la gestion du « réservoir » d'argent a permis de redistribuer la luminescence grâce au recouvrement partiel de passages successifs du faisceau infrarouge.

D'autres aspects ont pu être mis en lumière au cours de la thèse. Du point de vue des propriétés localement photo-induites, le guidage d'onde lumineuse le long des objets inscrits par DLW a été démontré. Du point de vue de la mise en forme des matériaux photosensibles, les verres étudiés ont pu être fibrés. Ceci a permis de montrer que les propriétés optiques et structurales du matériau massif sont conservées au sein de la fibre, même après l'étirage au-delà de la température de transition vitreuse de cette matrice phosphate à l'argent. La capacité à réaliser de la structuration par laser femtoseconde sur de grandes distances (de l'ordre de la centaine de micromètres à plusieurs centimètres) dans ces fibres constitue un résultat remarquable. Ainsi, nous démontrons que tous les développements effectués sur des verres massifs dans ces compositions sont pleinement et intégralement transférables sur échantillons

fibrés.

Enfin, une discussion permettant de confronter le type d'espèces produites par une irradiation ionisante (chapitre 2) et par DLW a permis de constater que le flux de dose déposée dans le matériau, associé aux effets thermiques qui facilitent les phénomènes de diffusion d'ions et d'atomes, semble contrôler majoritairement l'interaction physico-chimique. En effet, la dose instantanée est supérieure de plusieurs ordres de grandeur dans le cas de l'irradiation par laser impulsionnel, ce qui déplace largement les équilibres de réaction et conduit à la production d'agrégats Ag_β beaucoup plus gros donc plus stables et présentant une luminescence dans le bleu ($\sim 400nm$). Lors d'un traitement thermique au-dessus de la T_g , ces espèces jouent le rôle de centre de nucléation pour le développement de nanoparticules métalliques Ag_n .

Les propriétés de dissolution différentielle en milieu aqueux déionisé de la surface, préalablement irradiée par laser femtoseconde, de verres phosphates d'argent ont permis de révéler des profils multi-échelle de topologie, avec d'une part des dimensions transverses allant du sub-micrométrique au macroscopique, et d'autre part des hauteurs de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Le quatrième chapitre ouvre le champ vers la modulation de la luminescence induite par dopage des verres avec des ions luminescents. L'étude porte sur les effets de synergie localement induits par DLW entre agrégats d'argent et ions europium trivalents. Les propriétés de luminescence des ions terres rares sont exaltées à l'endroit des structures photo-induites. Les caractérisations de micro-absorption et de micro-luminescence semblent montrer que les transferts sont vraisemblablement non-radiatifs depuis les agrégats d'argent vers les ions Eu^{3+} . Des nanoparticules métalliques d'argent ont été massivement développées par traitement thermique post-irradiation laser à l'endroit des structurations, atteignant des facteurs de remplissage élevés. Dans ce cas, l'exaltation des ions Eu^{3+} n'a plus lieu, ce qui sous-entend que les transferts ne sont pas dus à une résonance plasmon de surface. Toutefois, une extinction d'une telle exaltation - en lien avec les forts facteurs de remplissage produits - n'est pas à exclure totalement non plus. Des études complémentaires sont nécessaire afin de confirmer ce résultat et d'étendre ces travaux à d'autres terres rares. La présence de traces de nanoparticules métalliques d'argent, directement produites lors de l'irradiation laser, n'est toutefois pas à exclure totalement, ce qui pourrait également contribuer à exalter l'émission de fluorescence par exaltation locale du champ électromagnétique.

En perspective des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, l'identification des espèces

produites par irradiation ionisante ou par laser mériterait d'être poursuivie par spectroscopie RPE à basse température, éventuellement par cathodoluminescence et des méthodes de caractérisation *in situ* afin de tenter de déterminer le signal relatif à des espèces intermédiaires. D'un point de vue de la répartition spatiale de l'argent au sein des structures photo-induites, il apparaît nécessaire de mettre en évidence l'accumulation des ions par une analyse chimique locale quantitative dans la zone de fluorescence. La préparation de l'échantillon est cruciale pour ce type de caractérisation. Une méthode de type FIB (Focused Ion Beam) a été testée et se révèle être très efficace pour effectuer une coupe transverse, dans la profondeur du matériau. De ce fait, la surface révélée susceptible d'être analysée ne subit pas d'attaque chimique. Il serait intéressant d'y associer une mesure chimique par TOF-SIMS (Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) qui possède des résolutions spatiales remarquables.

Une approche thermodynamique mériterait d'être abordée. En effet, il apparaît nécessaire de mettre en lumière par l'expérience, dans une matrice vitreuse phosphate, l'influence de la concentration en ions argent et de la température sur les propriétés de diffusion d'espèces métalliques. L'élévation locale de température dans la zone de focalisation laser mériterait, au même titre, d'être mesurée par l'expérience.

Un autre enjeu de taille consiste à exploiter la structuration locale et la cristallisation de phases diélectriques assistée par laser femtoseconde. D'un point de vue plus général, la thèse ouvre des perspectives pour le développement, par inscription laser, de microstructures composites métal-diélectrique multi-échelle et la production locale de milieux effectifs compatibles avec l'infrarouge. De telles architectures sont donc très attractives et prometteuses pour l'élaboration de matière artificielle de type méta-matériau ou pour la création de cristaux photoniques (structures périodiques dans les trois dimensions de l'espace de motifs photo-induits).

Il a ainsi été montré que le sujet des verres phosphates permet de nombreuses perspectives pour le développement de multi-fonctionnalités miniaturisées intégrées. L'activité de fibrage de ce matériau développe actuellement une nouvelle dynamique et offre également de nouveaux champs d'applications à investir. Entre autre, l'association de l'ingénierie de composition du matériau, des lasers impulsionsnels et de la technologie fibrée pourraient permettre de combiner photonique et microélectronique. Ainsi, les verres phosphates judicieusement préparés et dopés, avec tous les développements en termes de matériaux composites notamment en géométries fibrées, ont très certainement de beaux jours devant eux, avec un vrai potentiel en termes d'innovations en photonique.

Résumé

Les verres de phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent ont permis des développements originaux au travers de la structuration d'architectures photoniques multi-échelles innovantes en volume, en surface ou sur fibre, et également à travers l'ingénierie de composition chimique du matériau. Un taux accru d'oxyde d'argent permet de maximiser la quantité de paires au sein de la matrice vitreuse lors de la synthèse du matériau. Ce dimère favorise les processus d'agrégation conduisant à la formation d'espèces lors de l'interaction locale entre le verre et le laser femtoseconde infrarouge. Une étude par spectroscopie RPE menée sur des échantillons irradiés par des sources ionisantes a permis de montrer que le débit de dose est prépondérant quant au contrôle des processus chimiques. Des centres à électron et à trou sont les espèces majoritairement stabilisées à faible débit de dose, alors que la formation d'agrégats d'argent luminescents intervient pour des puissances crête élevées typiques des lasers ultra-courts. Le caractère local de la structuration par Direct Laser Writing a permis de créer des objets 3D originaux. L'analyse fine de la distribution chimique au sein d'objets fluorescents a permis de montrer clairement une zone de déplétion en ions argent au centre. Les effets de migration d'ions depuis le centre du faisceau laser vers le bord externe a ainsi été mis en évidence. Le dopage des verres photosensibles par des ions europium a permis de mettre en exergue des effets de synergie entre agrégats d'argent photo-inscrits et lanthanides trivalent. En effet, une exaltation de l'émission de luminescence de ces derniers à l'endroit des structurations laser a été mesurée.

Titre : Synthèse et caractérisation de verres d'oxyde d'argent : évolution sous rayonnements ionisants et structuration multi-échelle par laser femtoseconde

Résumé :

Les verres de phosphates de zinc et gallium contenant de l'argent ont permis des développements originaux au travers de la structuration d'architectures photoniques multi-échelles innovantes en volume, en surface ou sur fibre, et également à travers l'ingénierie de composition chimique du matériau. Un taux accru d'oxyde d'argent permet de maximiser la quantité de paires au sein de la matrice vitreuse lors de la synthèse du matériau. Ce dimère favorise les processus d'agrégation conduisant à la formation d'espèces lors de l'interaction locale entre le verre et le laser femtoseconde infrarouge. Une étude par spectroscopie RPE menée sur des échantillons irradiés par des sources ionisantes a permis de montrer que le débit de dose est prépondérant quant au contrôle des processus chimiques. Des centres à électron et à trou sont les espèces majoritairement stabilisées à faible débit de dose, alors que la formation d'agrégats d'argent luminescents intervient pour des puissances crête élevées typiques des lasers ultra-courts. Le caractère local de la structuration par *Direct Laser Writing* a permis de créer des objets 3D originaux. L'analyse fine de la distribution chimique au sein d'objets fluorescents a permis de montrer clairement une zone de déplétion en ions argent au centre. Les effets de migration d'ions depuis le centre du faisceau laser vers le bord externe a ainsi été mis en évidence. Le dopage des verres photosensibles par des ions europium a permis de montrer des effets de synergie entre agrégats d'argent photo-inscrits et lanthanides trivalent. En effet, une exaltation de l'émission de luminescence de ces derniers à l'endroit des structururations laser a été mesurée.

Mots clés : Verre photosensible ; Phosphate ; Argent ; Agrégat ; Europium trivalent ; Interaction laser-matière ; Laser femtoseconde ; Spectroscopie vibrationnelle ; Spectroscopie optique ; Spectroscopie magnétique

Title: Synthesis and characterization of silver-containing glasses: evolution under ionizing irradiation and femtosecond laser multiscale structuring

Abstract :

The silver-containing phosphate glasses allowed original developments throughout the microstructuring of architectures for innovative photonic in the volume, at the surface or in the fibered material. The chemical engineering of the material plays an important role from this point of view. An increasing silver oxide ratio leads to an important quantity of pairs in the pristine glass matrix. This dimer in favor of the aggregation process bringing to the production of species during the interaction between the glass and the infrared femtosecond laser. A study conducted by EPR spectroscopy on irradiated samples (ionizing sources) demonstrated that the dose rate is predominant for the control of the involved chemical process. Mainly, electron and holes are stabilized at low dose rate whereas the formation of luminescent silver clusters occurs for high peak power typical of ultra-short lasers. The Direct Laser Writing process allows local structuring of the matter and resulted in original tridimensional patterns. The fine chemical distribution analysis inside annular fluorescent objects clearly showed a depletion zone of the silver concentration in the center. Ionic migration effects from the center towards the edges of the laser beam are then highlighted. The Eu^{3+} -doped photosensitive glasses emphasized a synergy between photo-induced silver clusters and trivalent lanthanides. Indeed, a luminescence exaltation associated to the europium emission is measured.

Keywords : Photosensitive glass ; Phosphate ; Silver ; Cluster ; Trivalent Europium ; Laser-matter interaction ; Femtosecond laser ; Vibrational spectroscopy ; Optical spectroscopy ; Magnetic spectroscopy

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

[ICMCB - CNRS UPR9048, 87 Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC]