



**HAL**  
open science

# Développement de guides d'ondes absorbants saturables pour la réalisation de lasers Q-switch en optique intégrée sur verre

Thomas Moncond'Huy

## ► To cite this version:

Thomas Moncond'Huy. Développement de guides d'ondes absorbants saturables pour la réalisation de lasers Q-switch en optique intégrée sur verre. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT019 . tel-02380133

**HAL Id: tel-02380133**

**<https://theses.hal.science/tel-02380133>**

Submitted on 26 Nov 2019

**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

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE  
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Optique et Radiofréquences**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Thomas MONCOND'HUY**

Thèse dirigée par **Lionel BASTARD** et  
codirigée par **François ROYER**

préparée au sein de **L'Institut de Microélectronique  
Electromagnétisme et Photonique - Laboratoire  
d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LaHC)**  
dans **l'École Doctorale Électronique, Électrotechnique,  
Automatisme et Traitement du Signal (EEATS)**

# Développement de guides d'ondes absorbants saturables pour la réalisation de lasers Q-switch en optique intégrée sur verre

Thèse soutenue publiquement le **4 Avril 2019**,  
devant le jury composé de :

**Pr. Jean Christophe TOUSSAINT**

Directeur de recherche à l'Institut Néel, Grenoble, Président

**Dr. Caroline VIGREUX**

Maître de conférences à l'ICGM, Montpellier, Rapporteur

**Pr. Olivier SOPPERA**

Directeur de recherche à l'IS2M, Mulhouse, Rapporteur

**Pr. Philippe SIGNORET**

Professeur à l'IES, Montpellier, Examineur

**Pr. François ROYER**

Professeur des Universités à l'Université Jean Monnet, Saint Etienne, Co-  
directeur de thèse

**Dr. Lionel BASTARD**

Maître de conférences à l'IMEP-LaHC, Grenoble, Directeur de thèse





*« En essayant continuellement  
on fini par réussir. Donc :  
plus ça rate, plus on a  
de chance que ça marche. »*

Devise Shaddock - Jacques Rouxel



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Lionel Bastard pour m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail de thèse. J'ai énormément appris avec lui tout au long de ma thèse, merci à lui d'avoir été disponible pour me transmettre ses connaissances et toutes ses techniques secrètes tant en manips et en science d'une manière générale, qu'en humour décalé et en ninjutsu. J'ai passé de très bons moments avec toi Lionel, merci encore.

Je remercie également Jean-Emmanuel Broquin et Anne Kaminski pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire IMEP-LaHC lors de ce travail.

Merci à toute l'équipe PHOTO du laboratoire IMEP-LaHC pour tout le travail accompli ensemble et pour votre sympathie : merci à Davide Bucci et Elise Ghibaudo, merci à Julien Poette, Alain Morand et encore à Lionel pour m'avoir proposé des vacances et pour avoir passé du temps avec moi pour ma formation à l'enseignement ; j'ai partagé de bons moments avec vous.

Merci également à Quentin Rhaffay pour m'avoir orienté vers le laboratoire IMEP-LaHC et avoir comblé quelques-unes de mes lacunes sur les composants à semi-conducteurs sans jamais se fatiguer de mes analogies incongrues à la fluïdique.

Merci à toute l'équipe technique de l'IMEP-LaHC : Gregory Grosa, Aude Bouchard, Nicolas Corrao, Xavier Mescot et également à Martine Gri pour m'avoir formé, aidé et soutenu lors de ce travail. Merci pour votre disponibilité, et votre patience. Mention spéciale à Greg, tu m'as appris énormément de choses et tu as réussi à dépanner mes pires pannes de "je n'ai pas branché l'appareil", dans les moments les plus critiques.

Un grand merci à l'équipe du laboratoire Hubert Curien, merci à Damien Jamon pour les manips, merci à Marie-Françoise Blanc-Mignon pour avoir préparé tous mes sol-gel et enfin merci à François Royer, mon codirecteur, pour sa confiance, sa pertinence et sa sympathie. Merci pour le regard extérieur très utile que tu as apporté tout du long de ce travail de thèse. Nous n'avons pas passé énormément de temps ensemble mais c'était toujours un plaisir.

Merci également à toute l'équipe des ressources humaines : Annaïck Moreau, Isabelle Michelin, Valérie Miscioscia, Dalhila Alouani, Fabienne Courtin, Joëlle Paparella pour leur travail rapide et efficace, leur aide et leurs conseils avisés. Merci Annaïck et Valérie pour vous être occupées de ma mission à l'étranger.

Merci à Manu pour son soutien lors de la conférence Photonics West, merci pour l'aide que tu m'as apportée malgré les contraintes que tu avais.

Merci à mes co-bureaux pour avoir créé une très bonne ambiance tout au long de ce travail : Timothée, Corentin, Jiang, Jeune, Demetrio. Merci pour votre bonne humeur, pour toutes les discussions plus ou moins scientifiques que nous avons eu sur tous les sujets possible et imaginables. Merci vraiment à vous Tim et Coco pour votre amitié, je suis vraiment content que l'on se soit rencontrés. Merci aussi à tous les autres doctorants et docteurs pour tous les bons moments passés ensemble : Louison, Claire, Elodie, Fabien, Hassan, Romain, Dimitrios, Thibault.

Merci à Nisrine de m'avoir poussé à m'accrocher en me rappelant l'éternelle satisfaction d'avoir des résultats de thèse positifs.

Merci beaucoup à Caradec pour ses relectures.

Un immense merci à toute ma famille pour son soutien : mes parents bien sûr et ma sœur. Merci particulièrement à eux pour leur soutien précieux lors de la période finale de ma thèse.

Un immense merci à Elodie, ma très chère moitié, qui a su me supporter durant les pires moments, où moi-même je n'y arrivais plus. Merci d'avoir été là pour me faire tenir bon, de ne pas être devenue chèvre d'avoir eu un travailleur nocturne aigri pendant plusieurs mois au logis. Merci de toujours être là pour moi.

Enfin, merci également à tous les copains, merci du soutien et merci d'exister : merci à Ben, Vivien, Nico, Oliv, Cédric, Elora, Aurélien, Frousse, Alice, Clément, Gaëtan, Cara, Vianney, Gui, Marie-Aude, Tim, Coco, Lucas, Lorianne, Yo, Fanny et tous les autres.

Merci à toi lecteur.

Un dernier petit merci à Leo Gerstenzang, inventeur supposé du coton tige ; parce que quand même le coton tige c'est top moumoute et lire une thèse c'est fait pour apprendre des trucs.





# Table des matières

Introduction .....	1
Chapitre I. Lasers Q-switch et absorbants saturables : Etat de l'art et principe de fonctionnement .....	3
1. Les lasers Q-Switch.....	3
1.1 Principe d'un laser Q-switch.....	3
1.2 Applications des lasers Q-Switch passifs .....	5
1.3 Etat de l'art des lasers Q-Switch passifs intégrés .....	6
2. Les absorbants saturables .....	8
2.1 Principe d'un absorbant saturable .....	8
2.2 Etat de l'art des absorbants saturables .....	9
3. Réalisation et développement de lasers Q-switch à l'IMEP-LaHC .....	13
3.1 Etat de l'art sur technologie échange d'ions .....	13
3.2 Objectifs de la thèse.....	14
Chapitre II. Réalisation et caractérisation d'un absorbant saturable à base de sol-gel et de BDN .....	17
1. Développement d'un sol-gel absorbant saturable .....	17
1.1 Procédé sol-gel .....	17
1.2 Utilisation du BDN.....	21
2. Modélisation et simulation du sol-gel absorbant saturable .....	23
2.1 Modélisation de l'absorption saturable du BDN.....	23
2.2 Simulation de l'absorption saturable du BDN .....	29
3. Mesures d'absorption linéaire du BDN en solution .....	32
3.1 Dans de l'acétone et ou acétate de cellulose.....	33
3.2 Dans un sol hybride .....	35
4. Mise au point d'un banc de caractérisation d'absorption saturable.....	36
4.1 Etat de l'art .....	36
4.2 Choix et adaptation de la méthode de caractérisation .....	38
4.3 Mise en place du banc .....	38
4.4 Protocole de mesure .....	43
5. Mesures et simulations d'absorption saturable.....	44
5.1 Mesures et simulations de l'absorption saturable du BDN dilué en phase liquide .....	44
5.2 Mesure d'absorption saturable en couche épaisse.....	51

6. Conclusion.....	54
Chapitre III. Etude de l'interaction évanescente linéaire entre des guides surfaciques et un dépôt de sol-gel.....	
1. Principe et réalisation de guides d'ondes surfaciques par échange d'ions sur substrat de verre ....	57
1.1 Principe de la technologie d'échange d'ions .....	57
1.2 Réalisation technologique de guides d'ondes surfaciques .....	58
1.3 Modélisation numérique de l'échange d'ions.....	59
1.4 Simulation de la propagation guidée .....	62
2. Caractérisation des guides d'onde.....	64
2.1 Détermination de la modicité des guides et mesure de la taille des modes guidés .....	64
2.2 Détermination des pertes par propagation.....	67
3. Dépôt, mise en forme et caractérisation de couches minces absorbantes saturables.....	70
3.1 Procédé de dépôt et caractérisation des couches de sol-gel.....	70
3.2 Développement de différents procédés de dépôt et traitements des couches de sol-gel.....	76
4. Caractérisation de l'absorption linéaire du guide d'onde absorbant saturable dans un sol-gel dopé BDN .....	85
5. Conclusion.....	92
Chapitre IV. Caractérisation et modélisation du comportement non linéaire d'un guide absorbant saturable .....	
1. Modélisation de l'absorption d'un guide d'ondes absorbant saturable .....	93
1.1 Algorithme de calcul .....	93
1.2 Simulations d'absorption de guides absorbants saturables.....	94
2. Dimensionnement du banc de mesure d'absorption saturable guidé.....	101
2.1 Positionnement de la lentille .....	102
2.2 Etude de l'influence de la densité supplémentaire .....	103
2.3 Estimation du couplage dans le guide .....	105
3. Caractérisation de l'AS de guides d'ondes absorbants saturables AS.....	106
3.1 Cas d'un guide d'onde seul .....	106
3.2 Dépôt d'acétate de cellulose dopé BDN.....	107
3.3 Dépôt de sol-gel dopé BDN .....	111
4. Conclusion.....	117
Chapitre V Conclusions et perspectives .....	
1. A propos de l'absorbant .....	119
2. A propos de la matrice sol-gel.....	120

3. A propos de la modélisation et de la caractérisation de l'absorption saturable .....	121
Bibliographie .....	123
Subventions .....	129



# Introduction

Ce travail a pour contexte l'amélioration des lasers Q-Switch en optique intégrée sur verre. Les dispositifs réalisés en optique intégrée sur verre ont l'avantage d'être compacts et présentent de bonnes résistances mécanique et chimique. De ce fait, ils sont entre autres adaptés à la réalisation de dispositifs de mesure embarqués tels que les lidars. Pour ces applications, les sources laser doivent être puissantes et fiables. Des lasers sur verre répondant aux spécifications ont déjà été réalisés au laboratoire. Cependant, l'absorbant saturable utilisé présentait une fiabilité insuffisante notamment en terme de vieillissement. Cette étude porte sur le développement d'un absorbant saturable plus fiable permettant d'utiliser les lasers sur verre développés à l'IMEP-LaHC dans des applications embarquées.

Les lasers impulsionsnels à commutation-Q (Q-Switch) sont particulièrement adaptés à un usage embarqué car ils ne nécessitent pas d'apport extérieur d'énergie. Ils nécessitent l'utilisation d'un absorbant saturable passif, comme certains colorants par exemple. La méthode utilisée au laboratoire IMEP-LaHC jusqu'ici repose sur l'utilisation d'un colorant, le bis-(4-diméthyl-amino-dithio-benzil)-nickel, aussi noté BDN, inséré dans une matrice polymère d'acétate de cellulose. Les performances obtenues grâce à ce type d'absorbant sont suffisantes pour certaines applications. Cependant, nous sommes confrontés à une limite technologique et ne pouvons pas augmenter la puissance crête maximale des lasers car la matrice ne le supporte pas. De plus, ces matrices sont très sensibles à la présence d'humidité dans l'air et encore plus au contact avec des liquides, limitant les atouts présentés par les lasers sur verre, en termes d'usage embarqué notamment.

Nous proposons donc dans ce manuscrit de développer et d'étudier un absorbant saturable utilisant un autre type de matrice, une matrice sol-gel. Ces matrices semblent en effet prometteuses en terme de résistance au flux optique ainsi que et surtout en terme de résistances mécanique et à l'humidité. L'utilisation d'une matrice sol-gel pourrait donc permettre d'une part d'améliorer les performances de nos dispositifs (en visant des puissances crêtes plus importantes), mais également de les rendre plus fiables grâce à une diminution de leur sensibilité aux conditions atmosphériques et aux vibrations.

L'un des autres enjeux de cette étude est la modélisation et la simulation du comportement d'absorbants saturables déposés en couche mince. En effet, les précédentes études menées au laboratoire se sont concentrées sur les performances laser en tant que telles, sans étudier précisément le

comportement de l'absorbant saturable. Cela passe donc par l'étude de l'interaction des modes propagés au sein de nos structures avec la couche absorbante saturable mais également par la caractérisation des performances d'absorption saturable de ces couches. Pour cela, nous allons mettre en place des techniques de mesure et développer des outils de simulation.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres. Le premier est consacré à la description du fonctionnement des lasers Q-Switch passifs ainsi qu'à leurs différentes applications. Il dresse également un état de l'art des techniques de réalisation de lasers Q-Switch passifs, des différents absorbants saturables et de leurs possibilités d'intégration au sein des lasers ainsi qu'à la formulation des objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre étudie la faisabilité de la réalisation d'un absorbant saturable à partir de BDN, inséré dans une matrice sol-gel organo-minérale. Il décrit également la modélisation du comportement de cet absorbant et la mise en place d'un banc de caractérisation de l'absorption saturable, en volume, d'absorbants épais. Enfin, il confronte les mesures obtenues avec des comportements simulés à l'aide de notre modèle. Forts de nos conclusions, nous serons amenés à étudier plus en détail l'interaction entre un tel absorbant et des guides d'ondes.

Dans le troisième chapitre, la technique de fabrication de guides d'ondes surfaciques en utilisant la technologie de l'échange d'ions est présentée. De plus, le comportement guidant de ces structures est modélisé à l'aide d'un modèle de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. En parallèle, une étude des propriétés de couches minces de sol-gel déposées à la surface des guides est menée. Enfin, ces travaux permettent de modéliser l'interaction des modes propagés au sein des structures composées des guides et des couches minces. Cela posera les bases de l'étude du comportement linéaire de nos guides absorbants saturables, avant de s'intéresser à leur comportement non linéaire.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons une simulation permettant de décrire l'absorption saturable d'absorbants en couches minces interagissant de façon distribuée avec des guides d'ondes. De plus, un banc et une méthode de mesure spécifiquement mis au point pour la caractérisation d'absorbants saturables guidés sont présentés. Des mesures d'absorption saturable de couches minces à base d'acétate de cellulose ou de sol-gel déposées sur des guides d'ondes sont ensuite présentées et comparées. Nous sommes ainsi capables de conclure sur les qualités et défauts des couches d'absorbants saturables à base de sol-gel développées dans ce projet.

Enfin, nous concluons cette étude dans le cinquième et dernier chapitre en énonçant les perspectives de ce travail.

# Chapitre I

## **Lasers Q-switch et absorbants saturables : Etat de l'art et principe de fonctionnement**

Ce chapitre est découpé en trois parties. Nous allons tout d'abord présenter ce que sont les lasers Q-switch, quels sont leurs domaines d'applications et quelles technologies existent à l'heure actuelle pour fabriquer des lasers Q-switch passifs en présentant les différents types d'architectures. Ensuite, nous aborderons le thème des absorbants saturables, clé de voûte des lasers Q-switch passifs, en les définissant puis en dressant un état de l'art le plus complet possible des différents absorbants existant aujourd'hui pour réaliser des lasers Q-switch passifs et comment ils y sont intégrés. Enfin, après avoir situé la problématique de notre travail, nous en présenterons les objectifs.

### **1. Les lasers Q-Switch**

#### **1.1 Principe d'un laser Q-switch**

Les lasers Q-Switch ou lasers à commutation-Q constituent une technologie de lasers impulsionnels se basant sur la modulation des pertes à l'intérieur de la cavité laser. Dans la dénomination "commutation-Q", le "Q" fait référence à la manière usuelle que nous avons de noter le facteur de qualité d'une cavité laser. On peut distinguer deux types de lasers Q-Switch selon que la modulation des pertes intra-cavité nécessite ou non un apport extérieur d'énergie. Dans le premier cas, nous parlons de modulation active, dans le second, de modulation passive. Les lasers Q-Switch actifs utilisent des modulateurs électro-optiques ou acousto-optiques le plus souvent, des systèmes de miroirs tournants disposés aux extrémités d'une cavité laser existent également; les lasers Q-switch passifs utilisent quant à eux des absorbants saturables. Les absorbants saturables peuvent se trouver sous différentes formes telles que des colorants, des cristaux dopés, des miroirs à semi-conducteurs ou encore des nanoparticules et des matériaux monocouches bidimensionnels. Un état de l'art plus complet est dressé dans la partie dédiée aux absorbants. L'un des avantages des lasers Q-switch passifs est donc leur suffisance énergétique, c'est l'énergie propre du laser qui est utilisée pour créer le phénomène de modulation; en

revanche, l'ajout d'un absorbant saturable entraîne un excédent de pertes qui limite la puissance maximale de sortie du laser.

Quelle que soit la méthode employée, la création des impulsions repose sur la modulation des pertes dans la cavité laser. Un nouvel élément est ajouté, augmentant les pertes à l'intérieur de la cavité et repoussant donc le seuil de déclenchement du laser. L'objectif est d'accroître l'inversion de population nécessaire au déclenchement du laser, puis de brusquement diminuer les pertes. La situation est alors telle que le gain est largement supérieur aux pertes, une impulsion très énergétique se forme rapidement entraînant une déplétion brusque des niveaux d'énergie excités. Le gain baisse donc drastiquement également pour redevenir inférieur aux pertes. L'énergie de l'impulsion diminue rapidement à son tour et le cycle peut recommencer. La figure 1 montre un schéma de principe de ce cycle de fonctionnement.

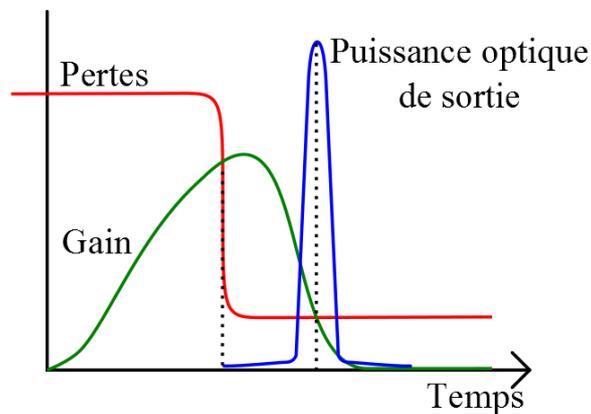


Figure 1: Schéma de principe de la création d'une impulsion dans un laser Q-switch

Les différents paramètres caractérisant un laser Q-switch sont présentés figure 2 et décrits ci-dessous:

- la durée des impulsions  $\tau$ , dont l'ordre de grandeur typique peut varier de la nanoseconde à la microseconde. Elle dépend principalement de la taille de la cavité et peut être définie de différentes manières selon la forme de l'impulsion. Si l'impulsion est gaussienne on la définira alors souvent par la largeur temporelle à mi-hauteur de l'impulsion;
- la fréquence de répétition des impulsions, définie comme l'inverse de la période  $T$  du signal;
- la puissance crête  $P_{\text{crête}}$ , qui correspond à la puissance maximale des impulsions;
- la puissance moyenne  $P_{\text{moyenne}}$ , que l'on peut calculer grâce aux trois paramètres précédents si l'on connaît la forme de l'impulsion. On la définit comme la puissance équivalente à celle d'un laser

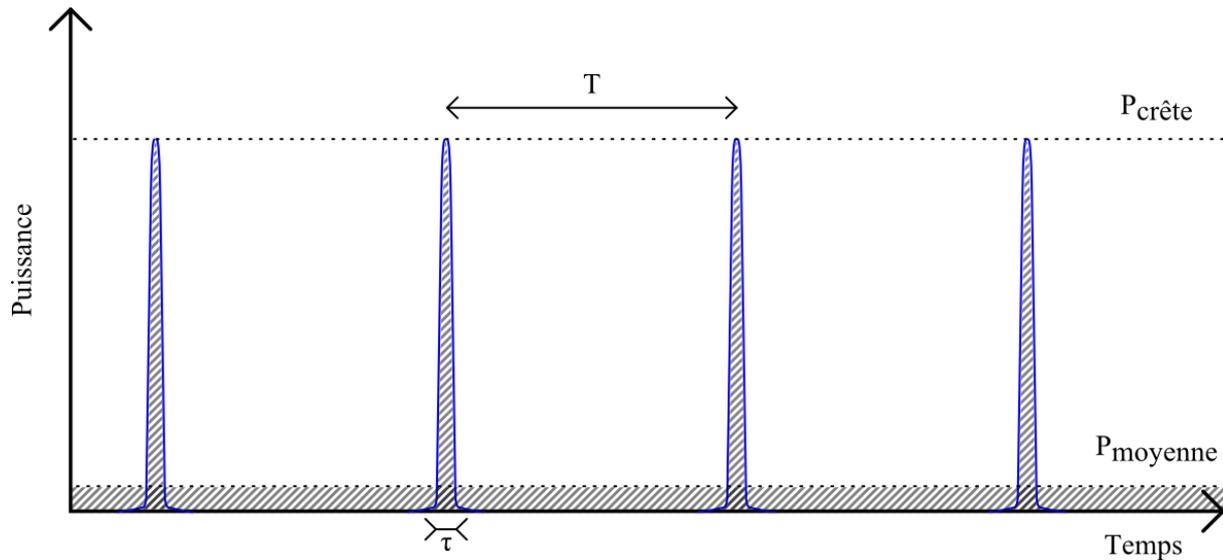


Figure 2: Paramètres d'un laser impulsif

continu dont l'énergie moyenne est égale à l'énergie du laser impulsif sur une période.

## 1.2 Applications des lasers Q-Switch passifs

Le propre d'un laser Q-Switch est de transférer une puissance moyenne répartie de façon homogène dans le temps sur la durée de ses impulsions, afin d'atteindre des puissances crêtes non atteignables en régime continu et ainsi viser de nouveaux domaines d'application. Les lasers Q-switch sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines tels que l'usinage, le nettoyage, le marquage ou encore la gravure de matériaux [1] mais également pour des traitements dermatologiques [2], [3] et autres applications cliniques [4], la génération de fréquences optiques par voie non linéaire [5], [6], le stockage optique tridimensionnel [7], et enfin pour les capteurs à distance tel que les LiDAR (Light Detection and Ranging) [8].

Pour la suite de notre étude, nous nous focaliserons sur les applications capteurs. Pour ce type d'applications, les sources laser doivent être stables, compactes et résistantes à l'environnement (vibrations, humidité, pression, température...) si l'on envisage une utilisation embarquée. Aussi, nous nous intéresserons plus particulièrement aux lasers Q-switch passifs qui sont plus compacts que les lasers Q-switch actifs.

Une grande diversité de propriétés spectrales peut être demandée selon l'application visée. Si les lasers émettant autour de  $1\mu\text{m}$ , basés sur des amplificateurs à base de néodyme ou d'ytterbium, sont largement utilisés actuellement pour leur bas coût, certaines applications requièrent de travailler sur des gammes

de longueurs d'ondes plus hautes, au-delà de 1400 nm. Pour des raisons de sécurité oculaire à ces longueurs d'ondes, il est possible de travailler avec des puissances optiques plus élevées dans un environnement où l'homme est potentiellement exposé. Dans cette plage spectrale, qualifiée de « eye-safe » (inoffensif pour l'œil), ce sont des amplificateurs à base d'erbium qui sont utilisés pour des longueurs d'ondes autour de 1500 nm, ou à base de thulium autour de 2  $\mu\text{m}$ .

### 1.3 Etat de l'art des lasers Q-Switch passifs intégrés

Dans cette partie, nous présentons une liste des différentes technologies adaptées à la réalisation de lasers Q-switch passifs. Différentes solutions existent, certaines plutôt volumiques ou « bulk » telles que les lasers microchip et d'autres d'optique guidée intégrée telles que les lasers fibrés ou les lasers à guides d'ondes planaires ou confinés dans des substrats de semi-conducteurs ou de verres. Dans tous les cas, les technologies visant des usages capteurs compacts et embarqués privilégient souvent un pompage par voie optique grâce à des diodes laser qui sont spectralement plus fines, plus compactes, plus durables et plus rentables que les lampes à décharge.

#### Lasers microchip

Les lasers microchip sont des lasers dont le milieu amplificateur est un morceau de cristal ou de verre dopé aux terres rares intégré de façon monolithique avec deux miroirs en entrée et en sortie, souvent des miroirs diélectriques. Les absorbants utilisés avec ce type de lasers sont intégrés entre le milieu amplificateur et la cavité. La figure 3 montre un schéma de design typique de laser microchip. Les lasers microchip ont l'avantage d'être très compacts, c'est une caractéristique propre de leur design permettant de ne sélectionner qu'un seul mode longitudinal de propagation, guidé par le faisceau de pompe au sein de la cavité par focalisation thermique, afin de créer des lasers mono-fréquentiels.

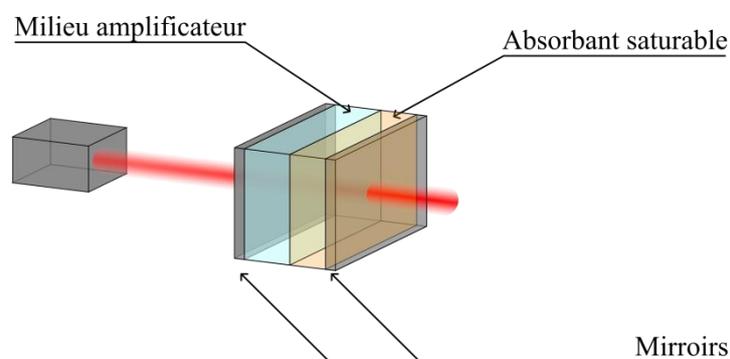


Figure 3: Design typique de laser microchip

### Lasers intégrés à base de semi-conducteurs

Les lasers intégrés à base de semi-conducteurs à gap direct (souvent des couples de semi-conducteurs III-V) ont vu le jour dans les années 70 et constituent ce que l'on appelle les diodes laser. La propriété principale les différenciant des lasers à base de terres rares est la continuité des bandes d'énergies permises pour exciter les matériaux les constituant. La plage spectrale d'émission couverte par les lasers à semi-conducteurs à gap direct est de 700 nm à 1600 nm. Si beaucoup de ces lasers intégrés sont rendus impulsionnels via l'insertion d'une zone active en leur sein jouant le rôle de modulateur d'absorption (modulation active), il existe également des dispositifs dans lesquels sont intégrées des couches de semi-conducteurs agissant tels des absorbants saturables (voir figure 4). Ces dispositifs semblent toutefois dédiés à la création de durées d'impulsions très courtes (de l'ordre de la centaine de picosecondes).

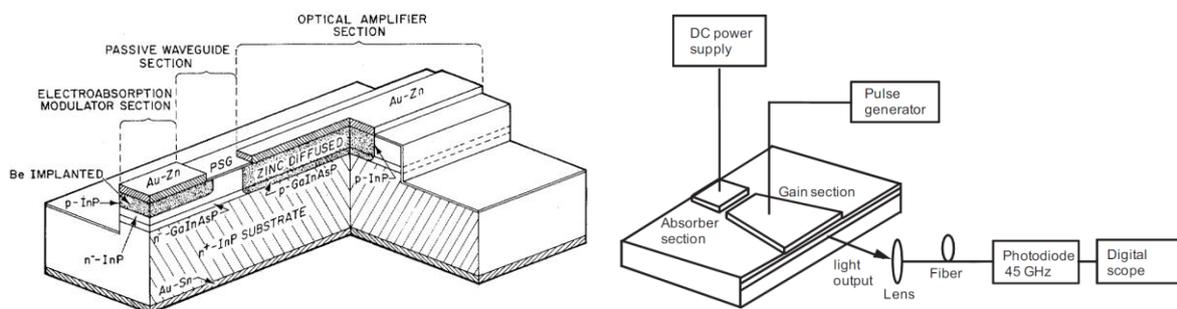


Figure 4 : Exemple de design de lasers Q-switch à base de matériaux semi-conducteurs. A gauche un laser Q-switch actif utilisant une modulation active des pertes [9], à droite un laser Q-switch passif intégrant un absorbant saturable [10].

### Lasers fibrés

Les lasers fibrés sont aujourd'hui largement utilisés pour leur compacité, leur capacité d'intégration et leur fiabilité. L'un des principaux avantages qu'ils présentent est la facilité de leur mise en forme. Le milieu amplificateur est souvent constitué d'une fibre optique dopée aux terres rares dont la longueur et la taille du cœur peuvent être ajustés de manière à obtenir le gain et la forme de mode guidé souhaités. Par exemple, les fibres à double gaine permettent d'obtenir de gros gains sans concentrer trop de puissance dans la fibre et éviter un endommagement ou des effets non linéaires indésirables. Les lasers Q-switch fibrés sont obtenus en coinçant un absorbant saturable entre deux connecteurs, on parle alors de « sandwiching », par disposition d'un absorbant en interaction évanescente avec le mode guidé ou par couplage externe avec un système de focalisation qui nécessite une certaine mise en forme du faisceau. Ces différentes configurations seront décrites dans la partie dédiée aux absorbants en 2.2.

### **Verres dopés terres rares**

Les substrats de verre dopés aux terres rares permettent de réaliser des guides d'ondes amplificateurs afin de réaliser des lasers. Ces guides sont réalisés par écriture laser ou échange ionique en modifiant localement l'indice optique du verre. Cela peut donner lieu à différentes topologies de guides tels que des guides planaires, rubans ou même des structures plus complexes. Les verres phosphates sont particulièrement adaptés à ce type d'applications car ils peuvent tolérer de forts taux de dopage sans apparition de phénomènes parasites venant limiter le gain optique et constituent donc de bons milieux amplificateurs. Les différentes configurations permettant d'obtenir des lasers Q-switch à base de guide d'ondes en verre sont identiques à celles présentées pour les lasers fibrés.

### **VCSELS**

Les diodes laser à cavité verticale émettant par la surface ou VCSEL (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) sont un cas particulier de lasers à semi-conducteurs dont l'émission se fait perpendiculairement à leur surface. Cela permet des capacités d'intégration différentes, toutefois, la grande majorité des lasers Q-switch obtenus avec des VCSEL sont des lasers à modulation rapide obtenus via la technique de verrouillage de mode (« mode-locking »). Les VCSEL ne s'inscrivent donc pas directement dans le contexte de notre étude.

### **Niobate de lithium**

Le niobate de lithium est parfois utilisé en tant que substrat, comme peut l'être le verre, et dopé avec des terres rares pour rendre le substrat amplificateur. La plupart des lasers impulsionsnels créés à partir de niobate de lithium utilisent une modulation active en tirant profit des fortes propriétés électro-optiques de ce matériau; aussi ces lasers ne concernent pas le cœur de notre étude.

## **2. Les absorbants saturables**

### **2.1 Principe d'un absorbant saturable**

Les absorbants saturables sont des matériaux qui ont des propriétés optiques non linéaires telles que leur transmittance augmente avec la densité optique de puissance qui leur est imposée, comme le montre la figure 5. Cette propriété provient de la saturation d'une transition électronique : en régime linéaire - à basse excitation - le matériau absorbe, puis en condition non linéaire - de forte excitation - la transition se sature et le matériau absorbe moins, voire plus du tout. Insérés au sein d'une cavité laser, ils vont ainsi introduire une modification de l'absorption et donc des pertes au sein de la cavité en fonction de la puissance optique qui y circule et donc lors du démarrage du laser. Cette dépendance des pertes en fonction de la puissance optique entraîne un phénomène d'oscillation temporelle de la puissance en sortie du laser. Selon le gain du laser, la quantité d'absorbant et ses paramètres d'absorption,

peuvent alors émerger des pics laser de puissance crête variable. En particulier, une condition *sine qua none* est que l'absorbant sature avant le milieu amplificateur, sans quoi aucune inversion de population excédentaire ne pourra avoir lieu. Nous pouvons définir 3 paramètres caractérisant un absorbant saturable :

- La transmittance minimum linéaire, à basse puissance;
- La transmittance maximum non linéaire, à haute puissance;
- La puissance de saturation, qui marque le passage entre le régime non saturé et le régime saturé;

Un quatrième paramètre, dépendant des deux premiers, est généralement utilisé pour décrire un absorbant saturable, il s'agit de la profondeur de modulation (notée  $\Delta T$  sur la figure 5), qui vaut la différence entre la transmittance maximum et la transmittance minimum.

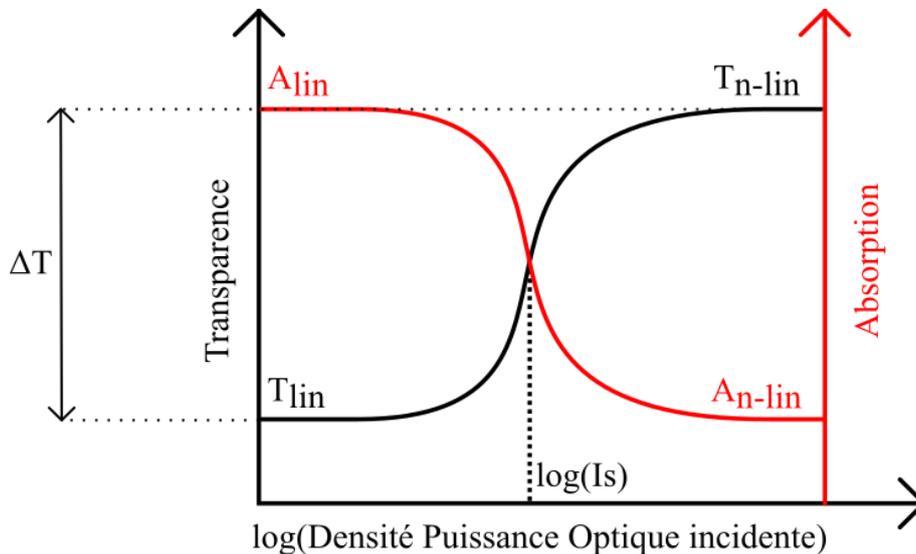


Figure 5 : Transparence/Absorption d'un absorbant saturable en fonction de la densité de puissance optique incidente (échelle logarithmique)

## 2.2 Etat de l'art des absorbants saturables

Le premier laser Q-switch [11] fut réalisé en 1962. Il utilisait une technique de modulation active grâce à une cellule de Kerr disposée à l'extrémité d'un cristal de rubis, le tout inséré dans une cavité constituée de deux miroirs diélectriques. Rapidement ensuite, les premiers lasers Q-switch passifs [12]–[14] sont apparus, utilisant des colorants organiques. Ces colorants ont été assez largement utilisés pour leur simplicité d'utilisation, dissouts dans des solvants ou bien déposés sur des lames de verre ; il suffit de les insérer au travers du faisceau au sein de la cavité. En revanche, leur utilisation est limitée en puissance et entrave une recherche de compacité.

Les absorbants saturables les plus répandus sont probablement ceux à base de cristaux dopés avec des cations chrome(IV)  $\text{Cr}^{4+}$ . Le cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium (yttrium aluminium garnet ou YAG)  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG [15] est le plus courant, même si d'autres existent tel que le grenat d'yttrium de scandium et de gallium (yttrium scandium gallium garnet ou YSGG)  $\text{Cr}^{4+}$ :YSGG [16]. Ces cristaux sont utilisés comme absorbants saturables autour de la longueur d'onde de 1064 nm conjointement à des milieux amplificateurs dopés aux ions Néodyme(III)  $\text{Nd}^{3+}$  dans un cristal de YAG ou bien dans des fibres. L'avantage de cet absorbant est que sa technologie est aujourd'hui mature et maîtrisée, en revanche, sa disposition dans un cristal limite sa mise en forme et son utilisation est donc beaucoup plus adaptée à une configuration où la lumière interagit transversalement avec le cristal; l'usage de cet absorbant nécessite donc un couplage plus ou moins complexe au sein de la cavité avec l'absorbant. Il a notamment été utilisé dans des lasers microchip [15], [17] qui sont des dispositifs assez compacts et dans des lasers fibrés [18], [19]. Une démonstration de mise en forme intéressante a été faite en gravant un cristal de  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG à l'aide d'un laser femto-secondes pour former un guide d'onde absorbant saturable [20] pouvant être couplé avec une fibre. Malgré tout, le fonctionnement de cet absorbant saturable est limité à une plage spectrale assez fine autour de 1064 nm, qui est légèrement élargie en fonction de la disposition des dopants au sein de la maille du cristal [21].

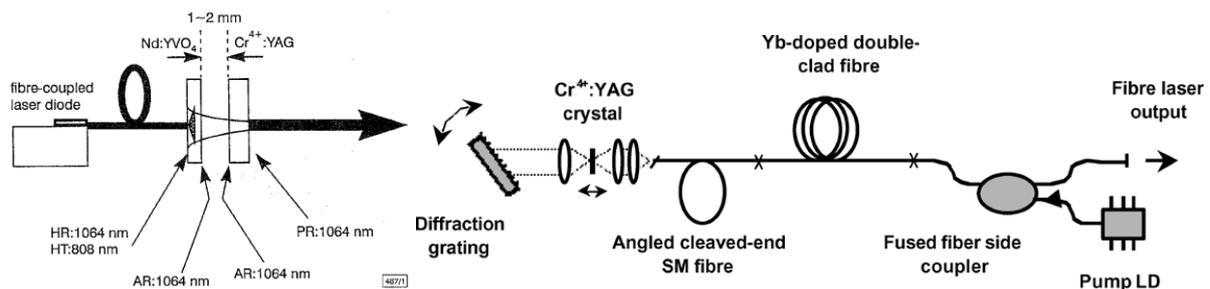


Figure 6 : Exemples de lasers Q-switch utilisant un cristal dopé chrome (IV). À gauche un laser microchip [15], à droite un laser fibré [18].

Un autre type d'absorbants saturables sont les miroirs absorbants saturables à semi-conducteurs ou SESAMs (SEmiconductor Saturable Absorber Mirrors) qui sont utilisés depuis une vingtaine d'années [22]. Ils présentent plusieurs avantages car leur longueur d'onde de travail peut être ajustée en modifiant les semi-conducteurs qui les composent et la profondeur de modulation peut être contrôlée via le nombre de couches de l'empilement du réseau de Bragg qui les constitue. Ces absorbants sont bien adaptés à la réalisation de lasers microchip comme le montrent [23] et [24] où ils sont respectivement alliés à un milieu amplificateur à base de verre dopé erbium/ytterbium pour produire une émission à 1535 nm, et à un cristal de YAG dopé ytterbium pour émettre à 1030 nm. La figure 7 montre un schéma de réalisation de ces lasers. En revanche, leur utilisation est limitée à un usage en extrémité de cavité, qu'elle soit fibrée ou de type bulk, et peut nécessiter un effort supplémentaire pour le couplage extérieur du laser avec d'autres éléments.

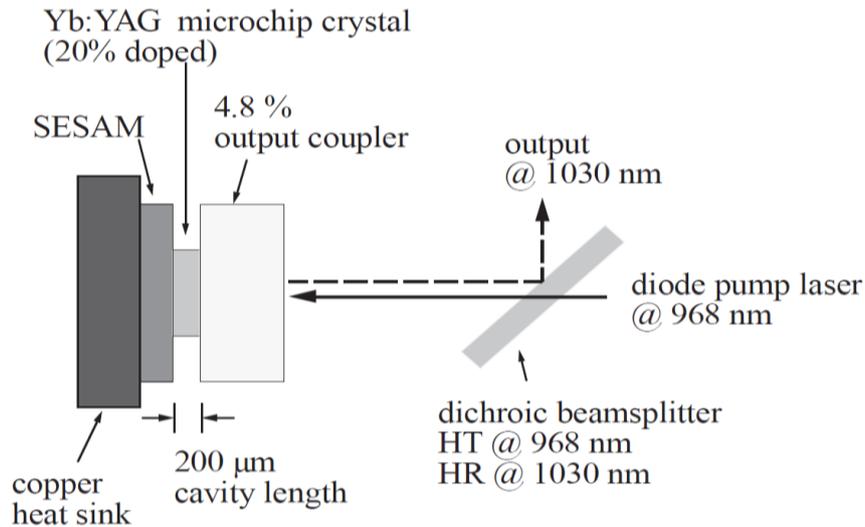


Figure 7 : Schéma de design d'un laser Q-switch type microchip utilisant un SESAM comme absorbant saturable [24].

Depuis une quinzaine d'années, les propriétés d'absorption non linéaire de nanoparticules métalliques sont étudiées. En particulier, une absorption saturable a été mesurée sur des nano-sphères d'argent à 532 nm déposées sur substrat de quartz [25], sur des nano-sphères et des nano-barreaux d'or en milieu aqueux à 532 nm et 1064 nm [26], [27] et sur des nano-sphères de platine à 532 nm en milieu aqueux [28]. Ces propriétés absorbantes saturables ont été attribuées à des résonances plasmoniques de surface et cela a été vérifié pour le cas des nanoparticules d'or [29]. La variation de la taille ou du facteur de forme des nanostructures permet de produire un effet absorbant saturable sur une gamme de longueurs d'onde élargie. Toutefois, la constance du phénomène d'absorption saturable est sujette au contrôle de la dispersion des nanoparticules.

Plus récemment, des matériaux nanostructurés se sont révélés avoir des propriétés absorbantes saturables. Cela a d'abord été reporté en 2002 sur des nanotubes de carbone simple-feuillets [30], [31] (single-walled carbon nanotubes SWNT). Ces nanotubes présentent l'avantage de pouvoir être utilisés à différentes longueurs d'ondes en fonction de leur diamètre. Ensuite, peu avant 2010, le graphène a montré des propriétés d'absorption large bande [32] et a rapidement été utilisé en tant qu'absorbant saturable [33], [34]. Ces propriétés d'absorption sont indépendantes de la fréquence et dépendent uniquement de la constante de structure fine du graphène (« fine-structure constant »). Cette absorption peut être saturée sous forte densité optique de puissance par un blocage de Pauli, empêchant la multiplicité des états des électrons. Des propriétés similaires ont été démontrées sur l'oxyde de graphène [35], [36] et l'oxyde de graphène réduit [37], [38] à différentes longueurs d'ondes et dans différentes configurations présentées plus loin sur la figure 8.

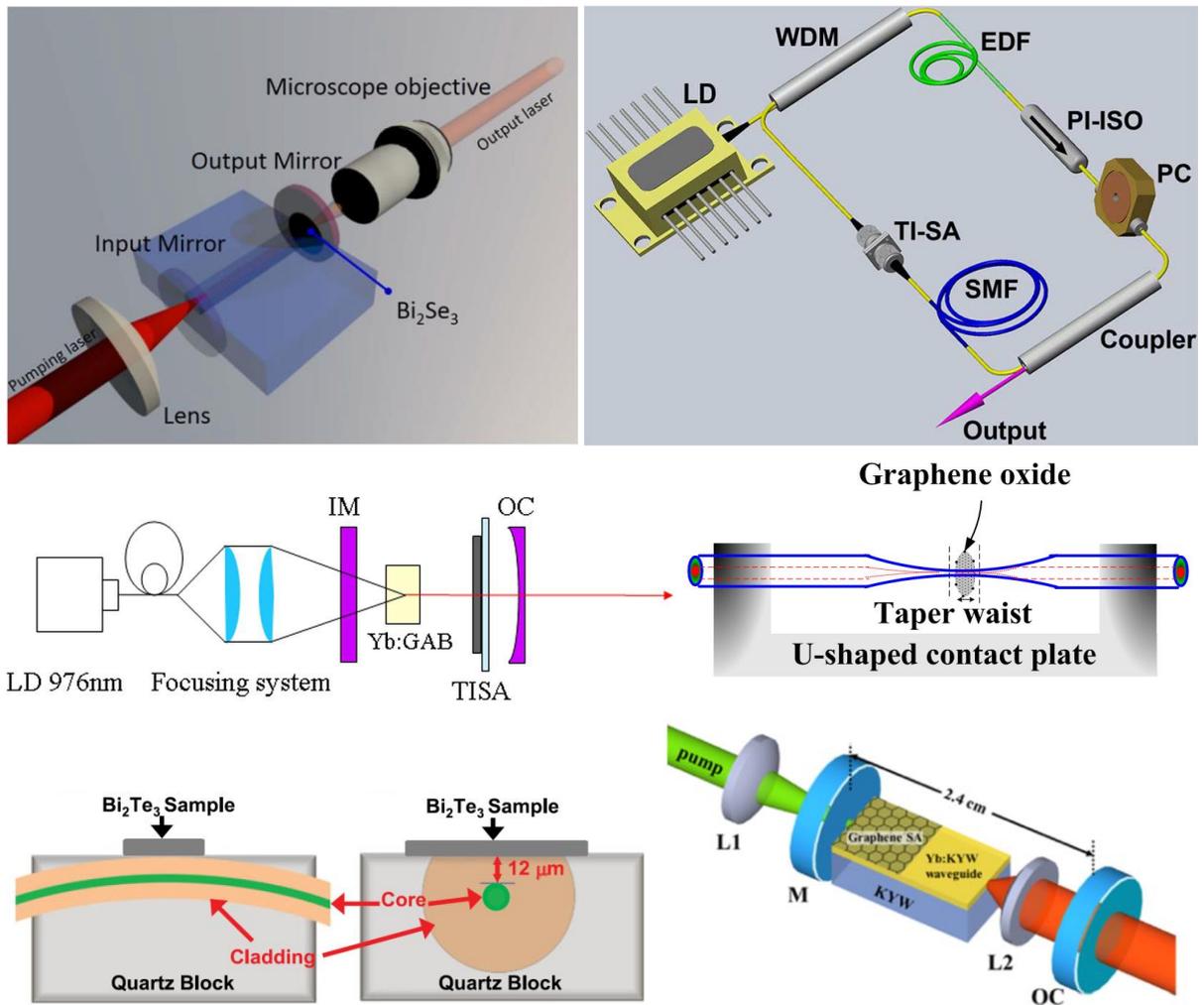


Figure 8 : Différentes configurations utilisant des matériaux bidimensionnels comme absorbants saturables. En haut à gauche, sous la forme d'un miroir enduit d'un isolant topologique disposé à la sortie d'un guide d'onde planaire (parfois appelé « end-butting ») [37], en haut à droite avec un isolant topologique clampé entre deux connecteurs fibrés [39], au milieu à gauche un autre isolant topologique étalé sur une lame cristalline et disposé au sein d'une cavité volumique [40], au milieu à droite de l'oxyde de graphène a été déposé sur une fibre amincie (tapered-fiber) [35], en bas à gauche un isolant topologique a été mis en contact avec une fibre polie longitudinalement (side-polished fiber) [41] et enfin en bas à droite des flocons de graphène produits par dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition CVD) sont reportés sur un guide planaire de Yb:KYW[34].

Depuis, les propriétés d'absorption non linéaire de multiples matériaux bidimensionnels ont été étudiées. Ainsi, des isolants topologiques ont été utilisés dans différentes configurations afin de créer des lasers impulsions. Notamment le sélénure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) étalé sur un miroir disposé à la sortie d'un guide d'onde céramique opérant à 1064 nm [42] ou sur la facette de sortie d'un connecteur fibré (« sandwiching ») opérant à 1565 nm [39]; le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) étalé sur un substrat de quartz inséré au sein d'une cavité volumique opérant autour de 1045 nm [40] ou produit en couche

mince et disposé en interaction évanescente avec une fibre polie longitudinalement (side-polished fiber) [41] et enfin le tellure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) dans cette même dernière configuration [43].

Ces propriétés ont également été observées sur des dichalcogénures de métaux de transition tels que des nano-feuillets de disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) [44] et de disulfure de tungstène ( $\text{WS}_2$ ) [45] tous deux dilués puis séchés dans un polymère à base d'alcool polyvinylique (PVA) et insérés entre deux connecteurs fibrés via sandwiching.

Enfin, il a été démontré un phénomène d'absorption saturable sur le phosphore noir ou phosphorène (feuille atomique de phosphore noir) depuis 2015 [46] via un sandwiching entre deux fibres.

Pour conclure sur les différentes configurations que nous avons pu répertorier, le sandwiching a l'avantage d'offrir une bonne compacité pour les dispositifs fibrés, en revanche l'ajout d'un connecteur fibré entraîne l'apparition de pertes supplémentaires et peut créer un point de fragilité dans le dispositif, en particulier face à des puissances crêtes trop importantes. Les configurations utilisant une interaction évanescente semblent être une alternative très intéressante notamment car les interfaces ne subissent pas la densité de puissance maximale portée par la structure guidante tout en restant des solutions compactes. De plus, ces configurations ne nécessitent pas de remise en forme du faisceau ou de couplage externe, en revanche, elles peuvent nécessiter de modifier la structure guidante en elle-même.

## **3. Réalisation et développement de lasers Q-switch à l'IMEP-LaHC**

### **3.1 Etat de l'art sur technologie échange d'ions**

Au laboratoire IMEP-LaHC sont développés des lasers en optique intégrée sur verre [47]. Des guides d'ondes sont réalisés par échange ionique entre un substrat de verre dopé avec des terres rares et des sels fondus contenant des ions argent. L'échange entre des ions sodium de la matrice vitreuse et des ions argent du substrat provoque une élévation locale de l'indice optique. Cette technologie permet de réaliser des guides d'ondes de surface ou enterrés dans le verre en appliquant une tension lors de l'échange pour favoriser la diffusion des ions à l'intérieur du substrat. La dimension des guides est contrôlée et limitée par l'étape de photolithographie qui précède l'échange, afin de réaliser la couche masquante. Le procédé complet de fabrication de ces dispositifs est détaillé dans le chapitre III. Même si la spécificité des verres actifs dopés aux terres rares, des verres phosphates, les rendent plus ductiles et fragiles, la résistance mécanique, thermique et chimique des substrats est très compétitive. La résistance thermique en tant que telle du matériau est très bonne, mais l'exposition à la chaleur de dispositifs réalisés par échange ionique doit être surveillée et limitée afin de ne pas créer de rediffusion

des ions échangés, ce qui rendrait le dispositif inutilisable. De tels dispositifs ont été utilisés conjointement avec un absorbant constitué d'acétate de cellulose dopé par du BDN (un colorant) et déposé à la surface des guides ; des miroirs ont été disposés sur les facettes d'entrée et de sortie pour obtenir des lasers intégrés : voir figure 9. Ce type d'absorbant a également été utilisé pour réaliser des lasers dédiés à la génération de sources supercontinuum [48] et dédiés à la création de lasers mono-fréquences [49]. De tels lasers présentent l'avantage d'être compacts, et faciles à coupler en entrée comme en sortie avec des fibres optiques. Les miroirs peuvent alors être remplacés par des fibres de Bragg ou par un réseau de Bragg gravé en surface du dispositif, réalisant la rétroaction de la cavité laser.

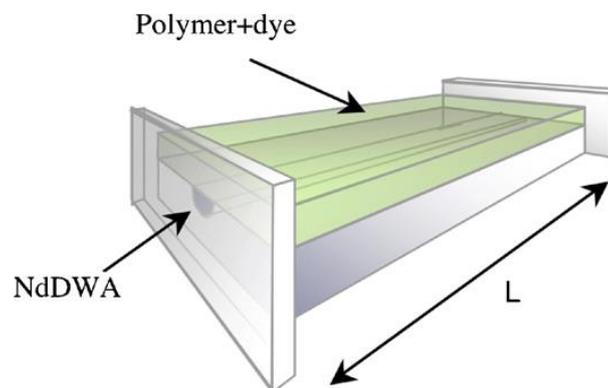


Figure 9 : Design des lasers Q-Switch réalisés à l'IMEP-LaHC lors des travaux de R. Salas [50]. La longueur  $L$  du guide d'ondes est d'environ 4cm.

L'équipe de A. Choudhary a par ailleurs réussi à obtenir un comportement Q-Switch/Mode-Lock sur un substrat de verre dopé erbium/ytterbium [51]. Ce substrat contient des guides d'ondes obtenus par technologie d'échange d'ions aux extrémités desquels se trouvent des miroirs recouverts d'une monocouche de graphène. Cette technique est donc ce que nous avons précédemment présenté comme du sandwiching. En revanche, la même équipe a également présenté un dispositif avec interaction évanescente entre une monocouche de graphène et un guide plan surfacique réalisé dans un substrat d'oxyde d'yttrium (III) dopé à l'ytterbium [53]. L'alliance des savoir-faire présentés dans ces deux designs permettrait d'obtenir un laser Q-switch totalement intégré. En revanche, dans ces structures, le graphène ne présente pas de couche de protection et n'est pas inséré au sein d'une matrice.

### 3.2 Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons énoncé dans la partie 3.1, les lasers en optique intégrée sur verre développés au sein du laboratoire IMEP-LaHC ont été réalisés par le passé avec un absorbant saturable à base d'un colorant organique, le bis-(4-diméthyl-amino-dithio-benzil)-nickel, aussi noté BDN, dissout dans une matrice de polymère d'acétate de cellulose. Ce mélange a été étalé sur des guides actifs surfaciques confinés afin de permettre une interaction évanescente entre l'absorbant saturable et les modes guidés dans la structure hybride. Cette disposition permet de laisser libres les facettes d'entrée et

de sortie des guides et facilite donc le couplage avec une cavité fibrée ou des miroirs disposés en sortie de guide. Ils ont également été utilisés avec des SESAMs qui eux entravent le couplage mais peuvent fonctionner à plusieurs longueurs d'ondes, ce qui est intéressant compte tenu de la diversité des dopants que les fournisseurs de substrats proposent : néodyme, ytterbium, erbium, ou même des co-dopages erbium-ytterbium. Dans notre travail, nous souhaitons tendre vers une solution qui possède les avantages de ces deux types de structures. Nous souhaitons également nous affranchir de leurs limitations technologiques intrinsèques, en particulier, les dispositifs à base de BDN et d'acétate de cellulose, bien que techniquement faciles à réaliser, sont endommagés de manière irréversible au-delà d'un certain seuil de puissance crête, situé autour de 2.8 kW, pour des concentrations en BDN supérieures à  $6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  [54]. Or, l'augmentation de la puissance crête de sortie du laser passe entre autres par l'augmentation de la concentration en dopant au sein de la couche. Deuxièmement, il s'est également avéré que la couche était sensible à l'humidité et que l'air ambiant endommageait la couche au fil du temps à l'échelle de quelques mois, rendant le dispositif inutilisable [55]. Cependant, l'intégration planaire d'un absorbant saturable à la surface des guides semble constituer la configuration la plus adaptée parmi toutes celles que nous avons pu répertorier dans notre état de l'art des solutions existantes. En effet, les facettes de sortie des guides étant laissées libres, nous avons alors libre choix du type de rétroaction de la cavité, d'autant que la création d'un réseau de Bragg sur la surface du verre ou de l'absorbant est envisageable [55]. L'absorbant en question ne doit en revanche pas limiter la robustesse de notre dispositif.

L'objectif que nous nous fixons dans le cadre de ce travail est de mettre au point une matrice hôte résistante et permettant d'accueillir des absorbants saturables tels que des molécules organiques, des matériaux bidimensionnels ou encore des nanoparticules qui présentent de nombreuses possibilités d'intégration comme nous l'avons vu précédemment. Nous avons donc travaillé conjointement avec le laboratoire Hubert Curien basé à Saint-Etienne (France), dont les travaux portent entre autres sur l'usage de sol-gel avec des guides d'ondes échangés par échange d'ions sur des substrats de verre afin de réaliser des fonctionnalités optiques tels que des isolateurs. Ces couches semblent en effet constituer de bons candidats pour réaliser des couches absorbantes saturables. Elles sont compatibles avec la technologie de l'échange d'ions car leur dépôt ne nécessite pas de traitements thermiques forts: aux alentours de 100 °C pour des durées de l'ordre de grandeur d'une heure. D'autre part, l'indice de ces couches est situé entre 1,4 et 1,6, ce qui est proche des indices des verres que nous utilisons et en particulier des verres actifs dont l'indice se situe autour de 1,52. De plus, leur utilisation pour les applications d'isolation optique nécessite de les doper avec des nanoparticules, ce qui est proche de l'usage que nous en attendons. Enfin, les couches de sol-gel sont stables dans le temps, ce type de procédé permet de créer des matériaux compacts minéraux ou organo-minéraux résistants à l'usure, à l'humidité et au flux optique, certains sol-gels étant par ailleurs déjà utilisés pour des limiteurs optiques, dopés avec des fullerènes ou des nanoparticules [56], [57].

Pour mener à bien notre objectif, il nous faudra donc :

- Etudier la faisabilité de l'utilisation de sol-gel pour réaliser un absorbant saturable;
- Etudier la compatibilité d'un tel absorbant avec des guides d'ondes réalisés sur substrats de verre échangés;
- Utiliser/mettre au point des méthodes de caractérisation adaptées à la détection ou la mesure d'un phénomène d'absorption saturable.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude théorique et à la mesure de l'absorption saturable d'un sol-gel dopé BDN, ce qui permettra de répondre au premier point.

# Chapitre II

## Réalisation et caractérisation d'un absorbant saturable à base de sol-gel et de BDN

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté un état de l'art des solutions existantes pour réaliser des lasers Q-Switch et en particulier dans le cas de sources laser réalisées en optique intégrée sur verre. Nous avons également formulé les objectifs de notre étude. Afin de répondre à ceux-ci, nous étudions dans ce chapitre la faisabilité de l'utilisation d'un matériau sol-gel pour réaliser un absorbant saturable d'une part en mettant au point son procédé de fabrication utilisant une matrice sol-gel et des molécules de BDN, et d'autre part en mettant au point une méthode de mesure afin de caractériser le caractère absorbant saturable de notre matériau.

### 1. Développement d'un sol-gel absorbant saturable

#### 1.1 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique d'élaboration de matériaux solides vitreux par voie aqueuse, sans utiliser la fusion. Il permet, à partir d'une solution mère, de produire des matériaux de type céramique ou bien des matériaux hybrides organo-minéraux sous la forme de couche minces denses, de matériaux poreux ou de matériaux fibreux. L'ajout d'une partie organique dans le cas des sol-gels hybrides, permet de fonctionnaliser le matériau : photosensibilité, hydrophobie ou encore modification des propriétés mécaniques. Le nom de ce procédé provient littéralement de la contraction de « solution » et de « gélification » qui sont les deux grands stades par lesquels passe la préparation du procédé. La plupart des solutions mères sont fabriquées à partir d'alkoxydes métalliques de formule  $M(OR)_n$  avec M un métal (Si, Zr...) et R un groupe alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$ . Le sol-gel que nous allons utiliser pour la suite de cette étude est un sol-gel hybride organo-minéral qui contient un groupement organique supplémentaire rendant la matrice en partie photo-polymérisable et permettant donc la photo-structuration de celle-ci.

### 1.1.1 Procédé de fabrication du sol-gel hybride

Nous allons présenter le procédé de fabrication du sol-gel hybride que nous utilisons. Cette préparation est effectuée au laboratoire Hubert Curien à Saint-Etienne. Le détail du procédé est dressé dans les travaux de thèse de 2008 de Fadi Choueikani [58]. Les différentes phases du procédé sont les suivantes :

**Préparation de la solution :** Un mélange de 3 précurseurs est utilisé, un alkoxyde de silicium nommé méthacryloxypropyltriméthoxysilane abrégé « MAPTMS », un alkoxyde de zirconium et de l'acide méthacrylique. Les concentrations molaires respectives de ces 3 précurseurs seront systématiquement de  $10 : i : i$  avec  $i \in \llbracket 3;7 \rrbracket$ . Le sol-gel ainsi formé sera alors nommé « 10.i.i » relativement à ces concentrations molaires. Les différentes formules chimiques de ces 3 précurseurs sont regroupées dans le tableau 1.

Précurseur	Formule Chimique
MAPTMS	$H_2C = C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Alkoxyde de zirconium	$Zr(OCH(CH_3)_2)_4$
Acide méthacrylique	$C_4H_6O$

Tableau 1: Formules chimiques des précurseurs de sol-gel utilisés pour le mélange de sol-gel hybride.

**Préhydrolyse du précurseur d'alkoxyde de silicium :** Le MAPTMS est mélangé à de l'eau afin de transformer les groupements hydrolysables ( $OCH_3$ ) en groupements silanol ( $Si-OH$ ), voir figure 10. Cela permet de préparer pour la suite la formation de la partie minérale de la matrice : groupements  $Si-O-Si$ , sans altérer la partie photo-polymérisable du précurseur à savoir les doubles liaisons carbonées présentes dans le précurseur.

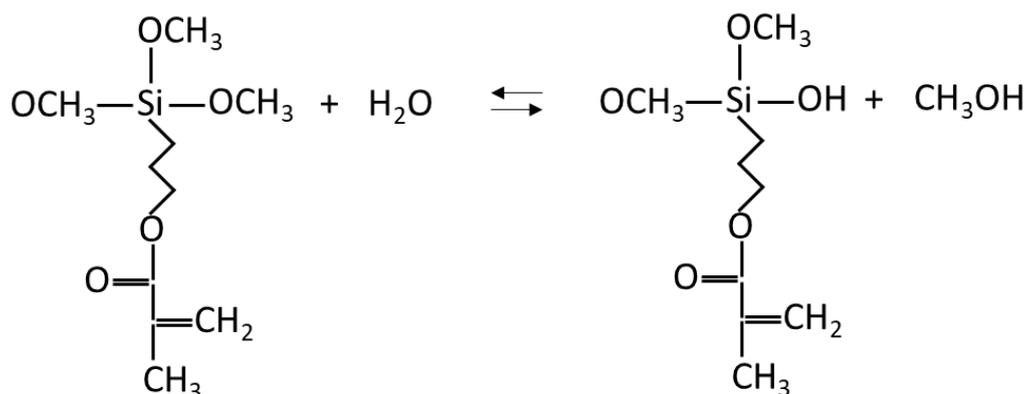


Figure 10 : Hydrolyse du précurseur de silicium MAPTMS.

**Complexation du précurseur d'alkoxyde de zirconium :** L'ajout de précurseur d'alkoxyde de zirconium a pour but d'élever l'indice optique du sol-gel final dans le but d'obtenir une compatibilité optique avec les substrats de verre sur lesquels le sol sera déposé. En revanche, les atomes de zirconium étant sensibles à la présence d'eau, une réaction de complexation est nécessaire pour les protéger. Cette opération est effectuée avec de l'acide méthacrylique, selon la réaction présentée figure 11. Ensuite, le précurseur complexé est ajouté dans la solution précédente de précurseur de silicium hydrolysé.

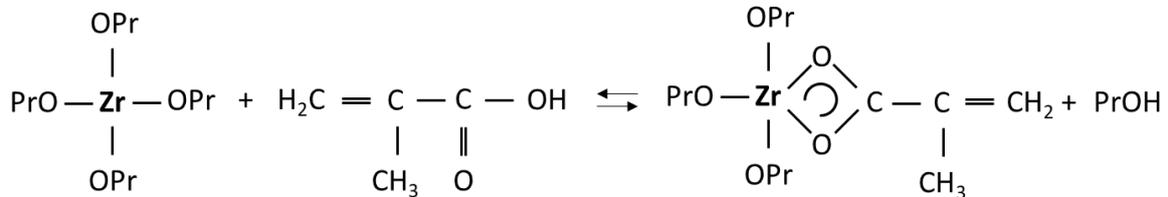


Figure 11 : Complexation de l'alkoxyde de zirconium avec de l'acide méthacrylique.

**Hydrolyse :** De l'eau distillée est ajoutée au mélange des deux précurseurs afin de terminer l'hydrolyse des groupements (OCH<sub>3</sub>) des molécules d'alkoxyde de silicium préhydrolysées et de procéder à l'hydrolyse des molécules d'alkoxyde de zirconium en transformant les ligands (PrO—Zr) en ligands (HO—Zr).

**Polycondensation :** C'est durant cette phase que les liaisons —Si—O—Si— et —Zr—O—Zr—, constitutives du réseau minéral de la matrice, sont créées. Différentes réactions que nous ne détaillerons pas ici peuvent produire ce résultat. C'est durant cette phase que le « sol » passe à l'état « gel ». Ces réactions de condensation se multiplient lors du dépôt du sol, provoquant la formation rapide des couches gélifiées.

**Insertion d'un photoinitiateur :** Afin de permettre la photo-polymérisation ultérieure de la partie organique du réseau, un photoinitiateur est ajouté à la solution : de l'Irgacure 651, concentré à 1% massique. Celui-ci permet d'initier la transformation des liaisons doubles C=C en liaisons simples C—C, constitutives du réseau organique. A partir de ce stade, la solution doit éviter tout contact avec des ultraviolets.

### 1.1.2 Procédés de dépôt et de traitements du sol-gel

Les procédés communément employés pour déposer des sol-gels sont le dépôt par trempage ou « dip-coating » et le dépôt par centrifugation ou « spin-coating », voir figure 12. Les deux techniques ont chacune leurs avantages et inconvénients et sont relativement complémentaires. Le trempage permet de faire des dépôts sur les deux faces de l'échantillon mais il est difficile d'obtenir un dépôt homogène

sur la totalité de la surface du fait que l'échantillon doit être maintenu à l'une de ses extrémités. La figure 13 montre une photographie d'un dépôt réalisé par trempage. La centrifugation a l'utilisation opposée : il est possible de faire des dépôts en pleine plaque mais sur une seule face de l'échantillon. De plus, la centrifugation est plus adaptée à des échantillons possédant une symétrie de révolution. La viscosité du sol-gel, sa vitesse de tirage pour le cas d'un trempage ou encore la vitesse/accélération de rotation du substrat pour le cas d'une centrifugation sont autant de paramètres permettant d'ajuster l'épaisseur de nos couches. Les épaisseurs typiquement réalisables pour obtenir des couches homogènes vont de quelques centaines de nanomètres à 3-4 micromètres.

Le sol-gel hybride que nous utilisons doit être traité de deux manières différentes à la suite de son dépôt. D'abord, les couches doivent subir un traitement thermique à une température d'environ 100 °C afin de procéder à l'évaporation des solvants au sein de la couche. Ensuite, un traitement UV doit être appliqué aux couches afin de photo-polymériser les parties organiques de nos précurseurs. Afin que la pénétration des UV soit totale et homogène au sein de la couche, il est préférable de ne pas dépasser des épaisseurs de dépôt de quelques micromètres.

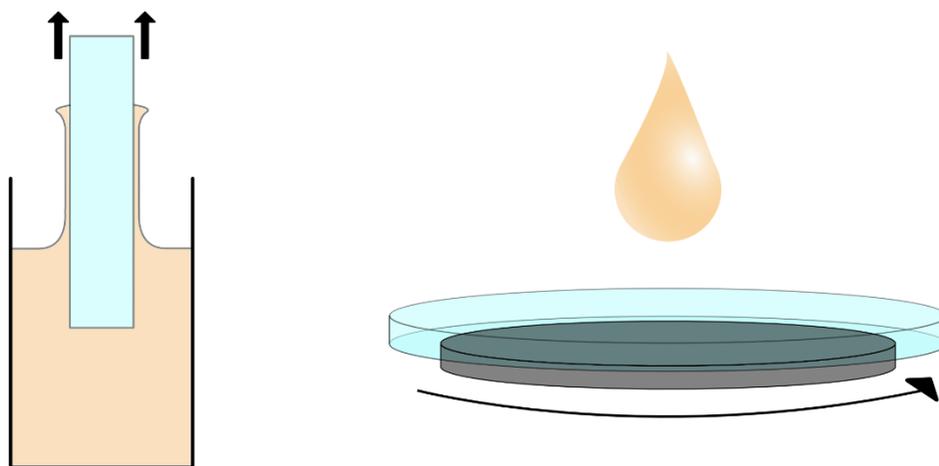


Figure 12 : Procédés usuels de dépôt de films de sol-gel. A gauche par trempage : un échantillon est trempé dans un sol puis retiré à vitesse constante, le sol s'agrippe à l'échantillon par capillarité alors que la gravité participe de l'écoulement vers le bas du sol. Cet équilibre détermine l'épaisseur de la couche. A droite par centrifugation : un échantillon est maintenu sous vide sur une plateforme tournante et si la capillarité ne compense pas la force centrifuge subite par le sol il est alors évacué sur les côtés.



Figure 13 : Photographie d'un dépôt de sol-gel par trempage. Le sol-gel utilisé est un sol-gel dopé aux ferrites de cobalt, d'où sa couleur orangée. La longueur de l'échantillon est de 4cm.

### 1.2 Utilisation du BDN

Dans le but de montrer la faisabilité de la réalisation d'un absorbant saturable à base de sol-gel, nous souhaitons ajouter un absorbant dans notre matrice. Parmi les différentes solutions que nous avons recensées et qui nous sont accessibles, nous avons les colorants organiques ainsi que le graphène et son oxyde car ils peuvent à priori être mis en solution en utilisant un solvant adapté. L'utilisation de nanoparticules a été envisagée mais n'a pas été retenue car incorporer des nanoparticules au sein d'une matrice nécessite un travail de préparation afin de protéger ces nanoparticules, travail qui peut s'avérer très complexe dans un domaine de compétences dépassant le cadre que nous avons fixé à ce travail.

Le phénomène d'agrégation sous-jacent au problème décrit ci-dessus se retrouve également lors de l'utilisation de matériaux bidimensionnels comme les feuillets ou flocons de graphène et de son oxyde. Afin de s'affranchir de cette problématique, nous nous sommes procurés des solutions commerciales de flocons de graphène dilués dans de l'éthanol et de flocons d'oxyde de graphène dilués dans de l'eau pour effectuer des tests de dilution dans le sol-gel. La composition exacte des solutions n'est pas connue, mais nous savons qu'elles contiennent toutes deux des surfactants. Nous avons choisi ces produits car l'eau et l'éthanol sont deux solvants entrant dans la composition ou la dilution du sol. Pour obtenir une bonne dilution, nous avons ajouté différentes quantités de ces solutions dans des préparations de sol liquide, après finalisation du processus de fabrication du sol, et nous avons utilisé un vortex (machine exerçant des secousses rapides) afin d'homogénéiser les mélanges. Nous avons observé de façon quasi systématique l'apparition de précipités gluants dès l'ajout de solutions commerciales. Les meilleurs taux de dilution (solution dopées en flocons) : (sol) que nous avons pu atteindre ont été de 1:5 mais la dilution ne semblait pas stable. Pour des dilutions de l'ordre de 1:15 à 1:10 la dilution nous a paru correcte.

Après ces tests, nous avons choisi d'opter pour l'utilisation d'un colorant : le BDN, dont une représentation est donnée par la figure 14. La molécule de BDN présente en effet des propriétés absorbantes saturables avérées dans différents solvants tels que de l'iodoethane et du dichloromethane [59] mais également dans différentes matrices polymères telles que du polyuréthane [60], [61], du polyvinylcarbazole [62] ou encore de l'acétate de cellulose. C'est cette matrice qui a précédemment été utilisée au laboratoire lors des travaux de Rafaël Salas-Montiel [63], de Bertrand Charlet [54] et de Hana Ouslimani [55]. L'alliance du BDN et de l'acétate de cellulose s'est avérée adaptée à la création de micro-lasers impulsions sur technologie verre.

Nous avons tout d'abord essayé d'incorporer directement des molécules de BDN dans une solution de sol. Cependant, nous n'y sommes pas parvenus, les molécules de BDN formant des agrégats dans le sol plutôt que de se dissoudre. Afin d'obtenir une meilleure dissolution des molécules dans le

sol, nous avons choisi d'utiliser un procédé proche de celui utilisé pour incorporer le BDN dans l'acétate de cellulose au sein du laboratoire, à savoir dissoudre d'abord le BDN dans un solvant, puis incorporer ce mélange à la matrice. Aussi, nous avons essayé de dissoudre la molécule dans différents solvants: l'eau, l'éthanol, l'acétone et le toluène dans l'optique d'ajouter ces solutions à une préparation de sol. Nous pouvons observer le résultat de ces dilutions sur la figure 15 présentant les photographies de 4 solutions de même concentration. Pour l'eau et l'éthanol, nous observons des solutions incolores avec des agrégats noirs. Ces agrégats sont formés de molécules de BDN, c'est sous cette forme poudreuse et noire que nous nous le procurons. La présence d'agrégats indique que le BDN ne se dissout pas correctement au sein du solvant. De tels agrégats entraînent de la diffusion [64], augmentant les pertes non saturables de la solution et donc entravant l'effet absorbant saturable de celle-ci. En revanche, les solutions d'acétone et de toluène présentent une couleur verte foncée. Cette couleur nous indique que la molécule de BDN est bien dissoute et absorbante au sein du solvant.

L'eau et l'éthanol sont utilisés en tant que solvants dans la solution de précurseurs de sol-gel, en revanche l'acétone ne se comporte pas bien dans la solution et peut entraîner l'apparition de précipités. Le toluène, soluble dans les trois autres solvants et diluant très bien le BDN est donc notre meilleur candidat et nous avons choisi de le retenir pour nos futures préparations. Son utilisation requiert cependant des précautions car son inhalation peut avoir des conséquences néfastes pour l'organisme.

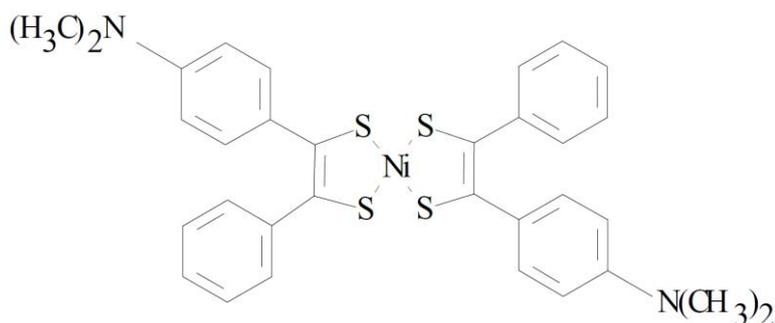


Figure 14 : Représentation de la molécule de bis-(4-diméthyl-amino-dithio-benzil)-nickel (BDN).

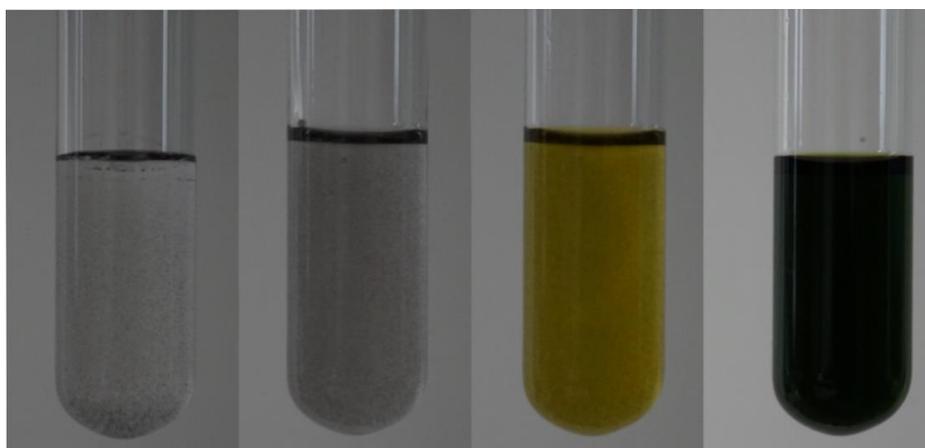


Figure 15 : Photographies de dilution de molécules de BDN dans différents solvants. De gauche à droite respectivement : eau, éthanol, acétone, toluène.

## 2. Modélisation et simulation du sol-gel absorbant saturable

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la modélisation de la transmission optique en fonction de la puissance de notre sol-gel absorbant saturable et en particulier de la molécule de BDN. L'objectif est dans un premier temps de modéliser le comportement du sol-gel, même si certains paramètres du modèle ne sont pas connus. Par la suite, nous pourrons confronter la simulation à des mesures afin d'extraire les paramètres physiques de notre modèle.

### 2.1 Modélisation de l'absorption saturable du BDN

#### 2.1.1 Modèle à 4 niveaux énergétiques

L'étude de l'interaction du BDN avec la lumière peut être faite en considérant chacune des molécules en tant que site actif absorbant avec des paramètres spectroscopiques permettant d'expliquer les effets observés, et notamment l'absorption saturable. Afin de modéliser le comportement du BDN, nous considérons un modèle qui utilise 4 niveaux d'énergie de la molécule comme le décrit la figure 16. Dans ce modèle initialement décrit par Hercher [65], 4 niveaux d'énergie sont appariés ; la différence d'énergie entre ces paires de niveaux est sensiblement la même et correspond à l'énergie véhiculée par un photon dont la longueur d'onde est notre longueur d'onde d'intérêt comme le montre l'équation (2.1).

$$E_4 - E_2 = E_3 - E_1 = h\nu_{13} \quad (2.1)$$

La présence de 4 niveaux d'énergie est nécessaire afin de rendre compte de l'absorption non saturable des absorbants dans les hautes puissances, et également des comportements absorbants saturables inverses. L'absorption non saturable constitue l'absorption résiduelle du matériau à haute puissance, qui ne peut être « saturée », c'est-à-dire que l'absorbant ne pourra pas être plus blanchi, sa transparence atteint un maximum. Ce phénomène ne peut pas être décrit avec un modèle à 3 niveaux d'énergie. Sous un flux lumineux très intense, le fort taux d'absorption va inonder le niveau d'énergie  $E_3$  dont les électrons se désexcitent de façon non radiative et supposée instantanée sur le niveau d'énergie  $E_2$ . Lorsque la probabilité de désexcitation spontanée d'un électron depuis ce niveau vers le niveau fondamental est dépassée par la probabilité d'absorption du niveau fondamental, le niveau d'énergie  $E_2$  est donc saturé et le matériau n'absorbe alors plus du tout. De fait, nous ne pouvons observer d'absorption non saturable. L'ajout d'un 4<sup>ème</sup> niveau d'énergie permet de modéliser une absorption résiduelle et non saturable du matériau lorsque la probabilité d'absorption du niveau d'énergie  $E_2$  est inférieure à celle du niveau fondamental. Dans le cas contraire, ce modèle permet également de modéliser des absorbants saturables inverses, qui sont des matériaux dont la transmittance diminue avec la puissance optique incidente. Ces matériaux sont typiquement utilisés comme limiteur optique, ou pour des dispositifs de protection mais ils ne font pas l'objet de notre étude.

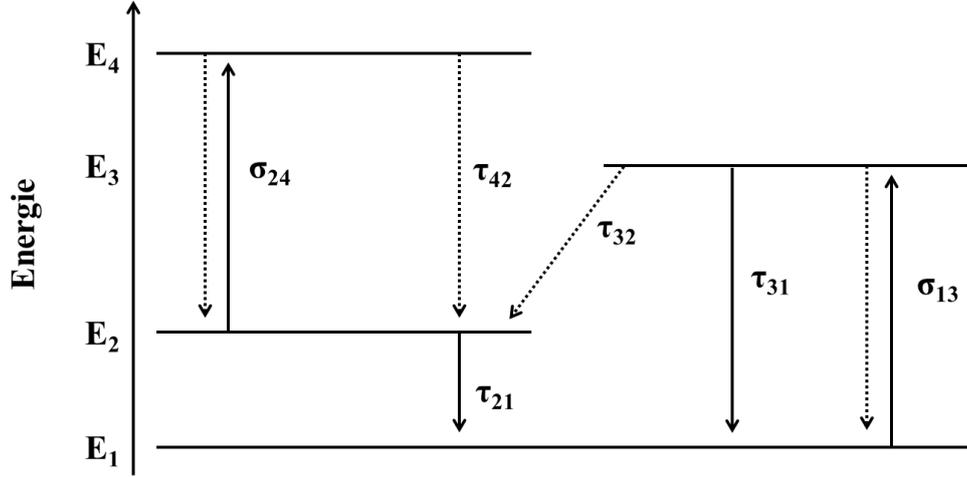


Figure 16 : Diagramme d'énergie du modèle d'absorbant saturable à 4 niveaux appliqué au BDN.

Les différents paramètres spectroscopiques du modèle sont les suivants :

- $\sigma_{13}$  : section efficace d'absorption du niveau fondamental d'énergie  $E_1$  vers le niveau d'énergie  $E_3$ , elle est exprimée en  $m^2$  ;
- $\sigma_{24}$  : section efficace d'absorption du niveau excité d'énergie  $E_2$  vers le niveau d'énergie  $E_4$ , elle est exprimée en  $m^2$  ;
- $\tau_{ij}$  : durée de vie du niveau d'énergie  $E_i$ , représente le temps caractéristique durant lequel un électron va conserver l'énergie  $E_i$  avant de se désexciter spontanément de façon radiative ou non pour retrouver l'énergie  $E_j$  ;

Nous noterons pour la suite  $N_i$  la densité de population du niveau d'énergie  $E_i$  exprimée en  $m^{-3}$ . Les équations de population de ces différents niveaux énergétiques sont présentées dans le système d'équations (2.2).

$$\begin{cases}
 \frac{dN_1}{dt} = -I\sigma_{13}N_1 & + \frac{1}{\tau_{21}}N_2 & + \left(I\sigma_{13} + \frac{1}{\tau_{31}}\right)N_3 \\
 \frac{dN_2}{dt} = & - \left(I\sigma_{24} + \frac{1}{\tau_{21}}\right)N_2 & + \frac{1}{\tau_{32}}N_3 & + \left(I\sigma_{24} + \frac{1}{\tau_{42}}\right)N_4 \\
 \frac{dN_3}{dt} = I\sigma_{13}N_1 & & - \left(I\sigma_{13} + \frac{1}{\tau_{32}} + \frac{1}{\tau_{31}}\right)N_3 \\
 \frac{dN_4}{dt} = & I\sigma_{24}N_2 & & - \left(I\sigma_{24} + \frac{1}{\tau_{42}}\right)N_4
 \end{cases} \quad (2.2)$$

Pour la suite de notre étude, nous supposons que notre absorbant est un absorbant de type « rapide ». C'est-à-dire que les durées de vie des niveaux les plus énergétiques sont presque nulles :  $\tau_{32} \simeq 0$  et  $\tau_{42} \simeq 0$  [65].

### 2.1.2 Solutions stationnaires

Afin d'exprimer les solutions stationnaires du système d'équation (2.2), nous définissons les variables suivantes :

$$k_1 = \frac{\tau_{32}}{\tau_{21}}, \quad k_2 = \frac{I\sigma_{24}\tau_{42}}{I\sigma_{24}\tau_{42} + 1}, \quad k_3 = \tau_{32} \left( I\sigma_{13} + \frac{1}{\tau_{31}} \right), \quad I_S = (\sigma_{13}\tau_{21})^{-1}$$

En utilisant la conservation de la population totale des niveaux énergétiques:  $N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4$ , nous pouvons alors exprimer les solutions stationnaires du système d'équations (2.2) à l'aide de ces constantes comme présenté en (2.3).

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{1,stat} = N \frac{1}{1 + \frac{I}{I_S} \left( \frac{1+k_1+k_2}{1+k_3} \right)} \\ N_{2,stat} = N \frac{\frac{I}{I_S}}{1 + \frac{I}{I_S} (1+k_1+k_2) + k_3} \\ N_{3,stat} = k_1 N_2 \\ N_{4,stat} = k_2 N_2 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Nous avons supposé notre absorbant comme étant rapide, aussi  $\lim_{\tau_{32} \rightarrow 0} k_1 = \lim_{\tau_{32} \rightarrow 0} k_3 = 0$  et  $\lim_{\tau_{42} \rightarrow 0} k_2 = 0$ .

Dans ce cas, nous pouvons simplifier les expressions du système (2.3) de chacun des niveaux de population pour obtenir le système (2.4). Nous observons alors que les niveaux 1 et 2 se répartissent à eux deux la totalité de la population des électrons :  $N_1 + N_2 = N$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{1,stat} = N \frac{1}{1 + \frac{I}{I_S}} \\ N_{2,stat} = N \frac{\frac{I}{I_S}}{1 + \frac{I}{I_S}} \\ N_{3,stat} = 0 \\ N_{4,stat} = 0 \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Le paramètre  $I_S$  seul fixe les populations des niveaux 1 et 2. Cette grandeur correspond à l'intensité nécessaire pour égaliser les populations électroniques des niveaux 1 et 2.

### 2.1.3 Expression de la transparence

Si l'on souhaite exprimer la transparence d'un absorbant éclairé par un faisceau collimaté se propageant le long de l'axe  $z$ , nous devons connaître l'intensité à sa sortie en fonction de l'intensité à son entrée. Cette variation d'intensité peut s'exprimer à l'aide de la loi de Beer-Lambert en fonction de l'absorption du BDN. Cette absorption dépend des sections efficaces d'absorption des niveaux d'énergie concernés et de leurs densités de population. L'expression de la variation de l'intensité suivant  $z$  est décrite par l'équation (2.5)

$$\frac{dI}{dz} = -(\sigma_{13}N_{1,stat} + \sigma_{24}N_{2,stat})I \quad (2.5)$$

En utilisant les solutions stationnaires présentées en (2.4), on obtient l'équation :

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\sigma_{13} + \sigma_{24} \frac{I}{I_S}}{1 + \frac{I}{I_S}} NI \quad (2.6)$$

Cette expression contient le coefficient d'atténuation d'une onde lumineuse traversant une couche infiniment mince du matériau. On observe que celui-ci varie avec l'intensité incidente  $I$ , et peut prendre deux valeurs extrêmes  $\sigma_{13}N$  et  $\sigma_{24}N$ . Lorsque l'intensité incidente vaut  $I_S$ , le coefficient d'atténuation vaut la moyenne de ces deux valeurs.

Si l'on considère à présent un matériau épais, nous pouvons définir les variables suivantes en cohérence avec la référence [65]:

-  $\xi = \frac{\sigma_{24}}{\sigma_{13}}$ , est le rapport entre les sections efficaces des niveaux excité et fondamental, cette grandeur

est sans dimension. Lorsque  $\xi$  est inférieur à 1 le matériau est absorbant saturable ; en revanche lorsqu'il est supérieur à 1 le matériau est absorbant saturable inverse ;

-  $I_0 = I(z=0)$ , est l'intensité lumineuse imposée à l'entrée de l'absorbant, exprimée en  $W/m^2$  ;

-  $T(z) = \frac{I(z)}{I_0}$ , est la transparence à la côte  $z$ , cette grandeur est sans dimension ;

-  $T_0 = \exp(-\sigma_{13}Nz)$  ; est la transparence de l'absorbant d'épaisseur  $z$  à basse puissance, lorsque  $N_I = N$  et que le coefficient d'absorption vaut  $\sigma_{13}N$  sur toute la longueur de l'échantillon.

En intégrant selon  $z$  l'équation (2.6), nous obtenons l'équation suivante sur la transparence :

$$T = T_0 \left( \frac{I_s + \xi I_0}{I_s + \xi T I_0} \right)^{\frac{1}{\xi} - 1} \quad (2.7)$$

Cette équation n'a pas de solution analytique et la solution de  $T$  en fonction de  $I_0$  doit être obtenue

numériquement en cherchant le zéro de la fonction :  $T - T_0 \left( \frac{I_s + \xi I_0}{I_s + \xi T I_0} \right)^{\frac{1}{\xi} - 1}$  pour tout  $I_0$ . Toutefois, nous

pouvons anticiper la valeur des asymptotes de la courbe :  $T \xrightarrow{I_0 \rightarrow 0} T_0$  et  $T \xrightarrow{I_0 \rightarrow +\infty} T_0^\xi$ . La forme de la courbe est présentée sur la figure 17.

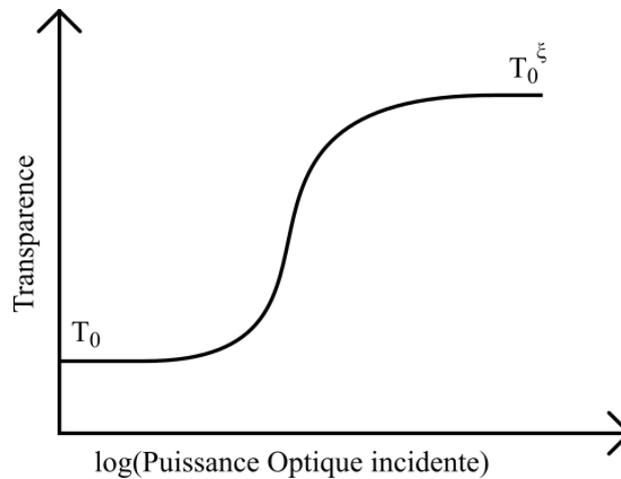


Figure 17 : Allure de la transparence d'un absorbant saturable rapide en régime stationnaire.

### 2.1.4 Solutions non stationnaires

Nous nous plaçons maintenant dans le cas où la puissance lumineuse n'est pas continue. De plus, nous supposons que le faisceau est collimaté, de puissance constante sur toute sa section  $S$  et gaussien temporellement, avec une durée d'impulsion à mi-hauteur  $\tau_{LMH}$ . L'expression mathématique de l'intensité d'excitation est donc la suivante :

$$I(t) = I_0 \exp \left( - \left( \left( 2\sqrt{\ln 2} \right) \frac{t - t_{\max}}{\tau_{LMH}} \right)^2 \right) \quad (2.8)$$

À tout instant, la puissance  $P(t)$  du faisceau vaut le produit de l'intensité  $I(t)$  par la section  $S$  (car  $I$  est constante). L'énergie d'une telle impulsion vaut alors :

$$E_{impulsion} = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \cdot S \cdot I_0 \cdot \tau_{LMH} \quad (2.9)$$

Les solutions que nous avons décrites jusqu'alors (solutions stationnaires) étaient valables lorsque la source de lumière éclairant l'absorbant était continue. Ces solutions sont également valables lorsque l'intensité change peu durant le temps de recouvrement de l'absorbant, c'est-à-dire lorsque  $\tau_{21} \ll \tau_{LMH}$ . En revanche, lorsque l'on excite l'absorbant avec des durées d'impulsions plus courtes, les équations ne sont plus valables.

Pour le cas de notre absorbant saturable rapide, nous considérons que seuls les niveaux 1 et 2 peuvent être peuplés à tout instant et le système d'équations de population peut être écrit de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -I(t)\sigma_{13}N_1 + \frac{1}{\tau_{21}}(N - N_1) \\ N = N_1 + N_2 \end{cases} \quad (2.10)$$

Pour obtenir la transparence du matériau, nous devons ici résoudre successivement temporellement et spatialement les équations (2.10) ainsi que la version non stationnaire de l'équation (2.5) suivante :

$$\frac{dI}{dz} = -(\sigma_{13}N_1 + \sigma_{24}N_2)I \quad (2.11)$$

Cette résolution ne peut pas se faire analytiquement, nous avons besoin de recourir au calcul numérique. L'impulsion d'excitation doit être échantillonnée dans le temps car la réaction de l'absorbant n'est pas linéaire par rapport à l'intensité et donc par rapport au temps : nous prenons ici en compte la modification de la forme de l'impulsion liée à la propagation. De plus, la propagation de la lumière en profondeur dans l'échantillon ne peut pas être simplement obtenue avec la loi de Beer-Lambert sur toute sa longueur car l'absorption dépend de l'intensité, le coefficient d'absorption dépend donc de la distance parcourue dans le sens de propagation. Cette loi ne peut donc être utilisée que de proche en proche sur des tranches élémentaires de notre matériau.

La figure 18 illustre la procédure que nous avons adoptée. L'absorbant est découpé en  $K$  tranches d'épaisseur égales. La puissance  $I_0(t)$  donnée par la formule (2.8) est injectée en entrée de l'absorbant. Nous calculons alors la modification de la densité de population  $N_{1,0}(t)$  dans la tranche 0, densité initialisée à  $N$  comme dans toutes les autres tranches. Cette densité de population nous permet de calculer l'intensité en sortie de tranche 0 (ou entrée de tranche 1)  $I_1(t)$ , et donc la transmittance de la tranche en faisant le rapport des intégrales des impulsions de sortie et d'entrée. Ensuite,  $\forall i \in \llbracket 1; K-1 \rrbracket$  nous calculons la densité de population de la  $i^{\text{ème}}$  tranche  $N_{1,i}(t)$  grâce à l'équation (2.10), puis l'intensité de sortie de cette tranche (également l'intensité d'entrée de la tranche suivante)  $I_{i+1}(t)$ . Enfin, la transparence d'une tranche est calculée en faisant le rapport des intégrales des impulsions de sortie sur l'impulsion d'entrée pour chaque tranche puis la transmittance totale en faisant le produit des transmittances de toutes les tranches, ou le rapport de l'intégrale de l'impulsion de sortie sur celle de

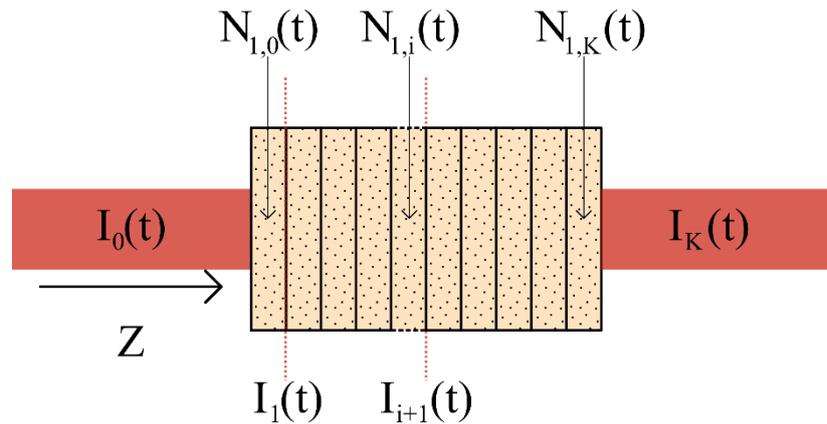


Figure 18 : Schéma de principe du calcul de la transparence dans le cas non stationnaire.

l'impulsion d'entrée. Nous considérons dans notre problème que la lumière se propage instantanément et la propagation de l'impulsion est numériquement traitée entièrement dans une tranche avant de passer à la tranche suivante afin de rendre plus simple l'implémentation sans faire d'hypothèses supplémentaires.

Pour implémenter le calcul de  $N_{1,i}(t)$ , nous avons utilisé une méthode de type Runge-Kutta d'ordre 5 (RK5) à pas adaptatif, la méthode de Dormand-Prince [66] pour la première tranche. Cela fixe une discrétisation optimale de l'impulsion d'entrée pour calculer  $N_{1,1}(t)$ . Ensuite, le calcul est fait en utilisant une méthode RK2 sur la base de la discrétisation de l'impulsion de cette première tranche, afin d'éviter des interpolations coûteuses en ressources de calcul. Au fur et à mesure de la propagation, les variations de l'impulsion s'amoindrissent à cause de l'absorption, de fait la première discrétisation conviendra à fortiori aux formes des impulsions plus loin dans le matériau.

## 2.2 Simulation de l'absorption saturable du BDN

Dans cette partie, nous allons présenter le résultat de simulations obtenues grâce aux modèles présentés dans la partie 2.1. Afin d'étudier l'influence de la prise en compte de la forme temporelle de l'impulsion, nous avons réalisé une simulation d'interaction entre un absorbant saturable à base de BDN et un faisceau lumineux de durée d'impulsion à mi-hauteur de 0,5 ns avec le modèle stationnaire décrit en 2.1.2 et avec le modèle non stationnaire décrit en 2.1.4. Dans cet exemple, l'absorbant fait 1 mm d'épaisseur et ses paramètres physiques sont ceux que nous pouvons trouver dans la littérature pour du BDN dans de l'acétate de cellulose, données utilisées dans les travaux de thèse de H. Ouslimani. Le résultat de ces simulations est présenté figure 19. Sur le graphique est représentée la transparence totale de l'absorbant en fonction de la densité de puissance crête du laser excitant le matériau. D'après cette figure, nous pouvons observer que les deux modèles se rejoignent à très basse et très haute densités de puissance crête et divergent pour des densités de puissance « moyennes ». Aussi, les valeurs

asymptotiques de la transparence mises en évidence en 2.1.3 via notre modèle stationnaire s'avèrent être valables également dans le cas non stationnaire.

Pour expliquer la variation de la dynamique en moyennes puissances, nous proposons de visualiser l'allure de la densité de population normalisée du niveau 2 en fonction du temps :  $n_2(t) = \frac{N_2(t)}{N}$ . Cela est représenté sur la figure 20. Dans un souci de simplicité – pour cette partie – nous avons simulé un absorbant de 1mm d'épaisseur sans le discrétiser selon l'axe de propagation. Nous pouvons observer que la fenêtre de temps durant laquelle l'absorbant est saturé :  $N_2=N$ , est variable en fonction de la densité de puissance crête de l'impulsion d'entrée. Plus la densité de puissance crête est élevée et plus cette fenêtre est large car l'absorbant se sature plus rapidement, subissant plus tôt la densité de puissance nécessaire à le saturer totalement. Pour des durées d'impulsion longues, nous pourrions utiliser le modèle stationnaire, mais cette expérience montre la nécessité d'utiliser un modèle non stationnaire pour les impulsions courtes.

L'ajout de la discrétisation selon l'axe de propagation  $z$  rend plus exacte la simulation mais la tendance reste identique. De plus, lorsque l'on prend en compte cette propagation et que l'on discrétise l'axe  $z$ , nous pouvons observer que la modification de la forme de l'impulsion de sortie dépend de la longueur de propagation. Pour mettre cela en évidence, nous avons représenté la densité de puissance de l'impulsion de sortie en fonction du temps pour différentes épaisseurs d'absorbant. Les paramètres physiques de l'absorbant sont présentés dans le tableau 2. Bien que l'on ne s'intéresse pas à ce phénomène lors de la réalisation d'un laser Q-Switch, cela peut être utilisé à profit afin de mettre en forme temporellement et/ou spatialement des impulsions. Cette méthode aussi appelée « beam shaping » peut notamment permettre de raccourcir les durées d'impulsion des lasers [67] et/ou permettre de stabiliser ces impulsions [68]. Il est à noter que la simulation ne rend pas compte du retard existant entre les impulsions d'entrées et de sortie, compte tenu de notre implémentation (présentée en 2.1.4), mais uniquement de la modification de la forme en elle-même de l'impulsion.

$N_{BDN}$ (m <sup>-3</sup> )	$\sigma_{13}$ (m <sup>2</sup> )	$\sigma_{24}$ (m <sup>2</sup> )	$\tau_{21}$ (ns)
10 <sup>23</sup>	1,94×10 <sup>-20</sup> [69]	2,3×10 <sup>-21</sup> [69]	5,6[70]

Tableau 2: Valeur des paramètres physiques de l'absorbant simulé. Les paramètres spectroscopiques sont issus de la littérature.

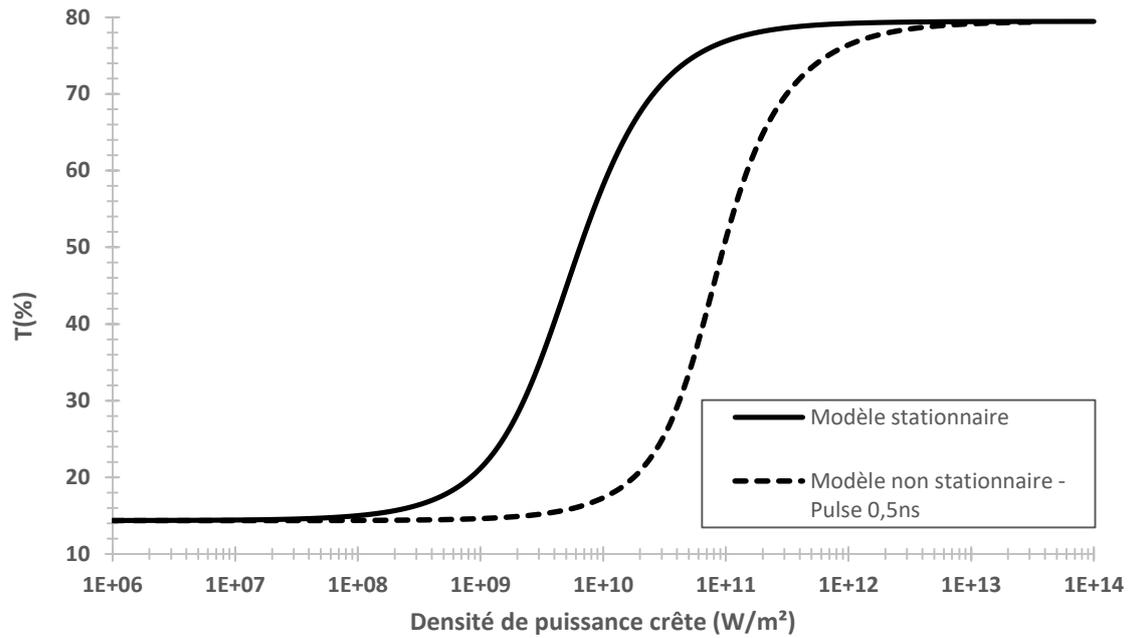


Figure 19 : Courbes de transparence calculées via deux modèles différents. En trait plein, la transparence est calculée en stationnaire sans prendre en compte la forme de l'impulsion d'excitation. En pointillés, la transparence est calculée en prenant en compte la forme temporelle de l'impulsion d'excitation, pour une impulsion de largeur à mi-hauteur de 0,5ns. L'interaction a été calculée pour un absorbant de 1mm de profondeur, la valeur des autres paramètres physiques de l'absorbant sont résumées dans le tableau 2.

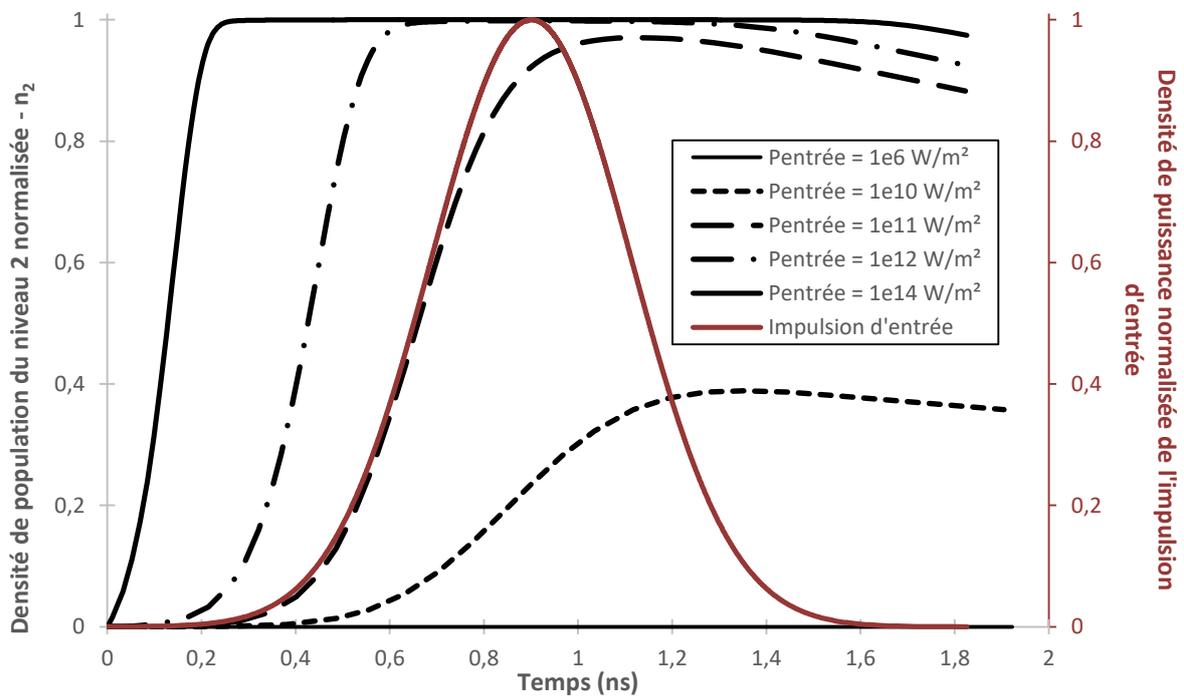


Figure 20 : Modélisation de la densité de population normalisée  $n_2$  au cours du temps en fonction de la puissance crête d'entrée. La courbe rouge représente l'impulsion d'excitation normalisée. Toutes les grandeurs en axe des ordonnées sont sans dimensions. L'absorbant mesure 1mm d'épaisseur et l'interaction est traitée sans discrétisation selon l'axe de propagation dans un souci de simplicité. Les autres paramètres physiques de l'absorbant sont donnés dans le tableau 2.

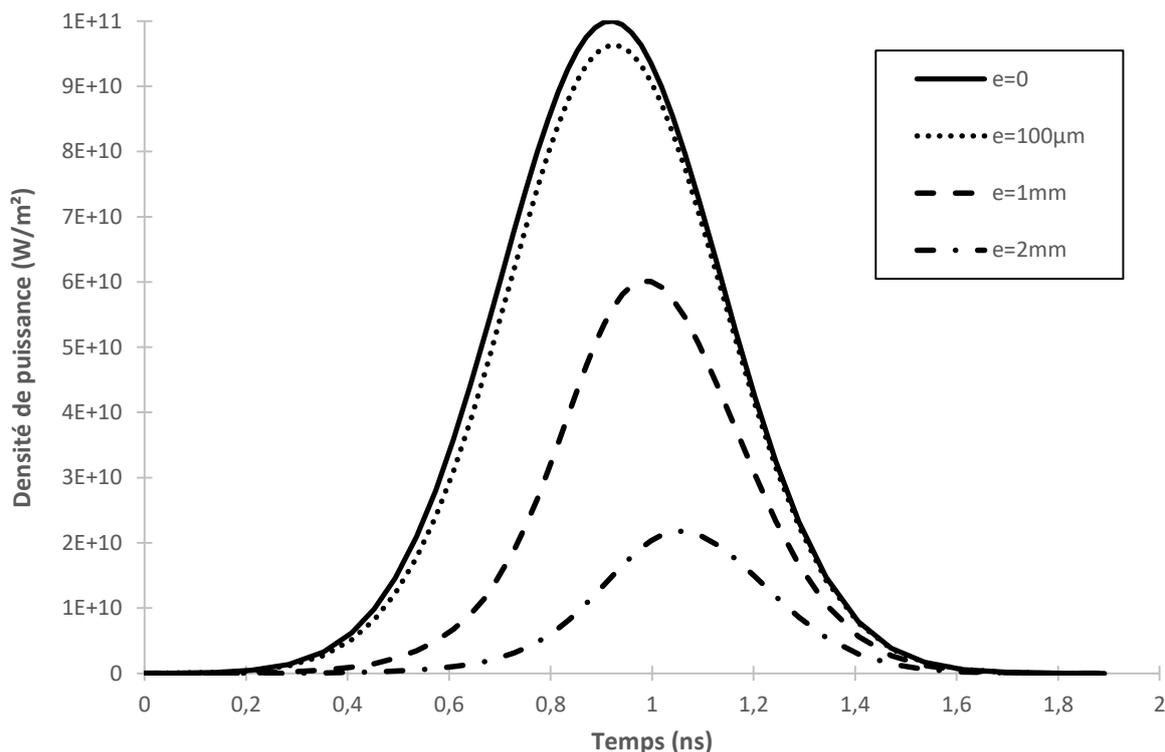


Figure 21 : Comparaison de la forme de l'impulsion en sortie d'un absorbant par rapport à l'impulsion en entrée pour différentes épaisseurs d'absorbant.

### 3. Mesures d'absorption linéaire du BDN en solution

Dans cette partie, nous développerons les différentes caractérisations du comportement linéaire, à basse puissance, auxquelles nous avons procédé sur le BDN. Dans la mesure du possible, nous comparerons les comportements de la molécule dans l'acétate de cellulose - matrice hôte jusqu'ici utilisée au laboratoire constituant donc le point de référence de notre étude - avec ceux dans notre nouvelle matrice de sol-gel. L'objectif de ces mesures à basse puissance est de quantifier l'absorption de la molécule de BDN dans les différents milieux en extrayant la section efficace d'absorption du niveau fondamental via l'équation (2.12). Cette expression de l'absorption est la simplification de l'expression de l'absorption utilisée dans l'équation (2.5) dans le cas linéaire.

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{13}(\lambda) \times N \quad (2.12)$$

Nous avons donc procédé à la mesure du spectre d'absorption de la molécule de BDN dans différentes solutions, premièrement dans une solution d'acétone et d'acétate de cellulose, puis dans des solutions de précurseurs de sol-gel. Le banc utilisé pour effectuer ces mesures est présenté figure 22. La lumière issue d'une lampe halogène est focalisée dans une première fibre multimode, le faisceau est collimaté à l'aide d'une lentille disposée à l'extrémité de cette fibre, puis ce faisceau traverse l'échantillon à analyser, une cuve de verre en l'occurrence. La lumière est ensuite collectée grâce à une

seconde fibre multimode, précédée d'une lentille, dont l'extrémité est connectée à un analyseur de spectre. Enfin, les deux parties des fibres équipées de lentilles de collimation sont montées sur des positionneurs permettant d'optimiser la transmission en translation et en orientation. Le spectromètre utilisé est un spectromètre à réseau de la marque HP, modèle 70004A, disposant d'une entrée fibrée. Les réglages utilisés pour les mesures en phase liquide présentées ensuite sont une résolution de 10nm, une largeur de bande vidéo de 200Hz et une vitesse de balayage de 30s avec une sensibilité de -69dBm.



Figure 22 : Photo du banc de mesure d'absorption linéaire. A gauche, la fibre d'entrée où une lumière halogène a été focalisée à l'entrée de la fibre. Au centre, le porte échantillon ou cuve, à droite la fibre de collecte reliée à l'analyseur de spectre.

### 3.1 Dans de l'acétone et ou acétate de cellulose

Afin de caractériser le spectre d'absorption du BDN dans l'acétate de cellulose, nous avons mesuré l'absorption de différentes solutions dans une cuve de verre de 1 cm de côté. Nous avons d'abord préparé une solution d'acétone pur. Ensuite, nous avons utilisé une solution d'acétone dopée avec une concentration en BDN de  $17,7 \pm 1,0 \mu\text{g/ml}$ . Puis, nous avons créé deux nouvelles solutions à partir des deux précédentes en y ajoutant une quantité d'acétate de cellulose de 0,4g/25ml. Enfin, nous avons mesuré le spectre d'absorption de toutes ces solutions. Les mesures effectuées avec des solutions de (BDN + acétone) et de (BDN + acétone + acétate de cellulose) ont été normalisées par rapport à leur solution de référence sans BDN. Les courbes obtenues sont présentées figure 23.

Afin de retrouver la valeur de la section efficace d'absorption du niveau fondamental de la molécule de BDN, nous utilisons la formule de l'absorbance  $A(dB) = 10 \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = -10 \log T$  avec  $T$  la transmittance du matériau valant  $T = \exp(-\alpha L)$ . Nous pouvons alors en déduire l'équation suivante :

$$\sigma_{13} = \frac{\ln 10}{10} \times \frac{A(dB)}{NL} \quad (2.13)$$

où  $N$  est la concentration en BDN en  $m^{-3}$  et  $L$  la longueur de propagation (ici 1cm).

Afin d'obtenir la valeur de  $N$ , nous supposons que l'ajout d'acétate de cellulose n'a pas modifié le volume de notre solution, ainsi nous pouvons établir la formule suivante :

$$N(m^{-3}) = C(\mu g / ml) \times \frac{N_A(mol^{-1})}{M_{BDN}(g / mol)} \quad (2.14)$$

Avec  $C$  la concentration massique en solution de BDN,  $N_A = 6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$  le nombre d'Avogadro et  $M_{BDN} = 630 g/mol$  la masse molaire de la molécule de BDN donnée par le fournisseur Exciton. La concentration massique utilisée de  $17,7 \pm 1,0 \mu g/ml$  correspond à une concentration  $N = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{22} m^{-3}$ .

En présence d'acétate de cellulose, nous pouvons observer une absorption du BDN à partir de 780nm jusque 1300nm, centrée autour de 1060nm à hauteur de  $8,8 \pm 0,2$  dB avec une largeur à mi-hauteur d'environ 300nm. On retrouve bien l'absorption caractéristique de la molécule dans l'acétone et l'acétate de cellulose telle que décrite dans les travaux de R. Salas [63]. Nous pouvons en déduire que la section efficace d'absorption du niveau fondamental à la longueur d'onde de 1060nm vaut  $\sigma_{13} = (1,20 \pm 0,10) \times 10^{-20} m^2$ . Nous n'avons pas pu mesurer le spectre pour des longueurs d'ondes plus faibles car le spectromètre ne nous le permet pas. Toutefois, l'absorption classiquement observée pour le BDN débute autour de 700nm. Le pic observé autour de 1420nm est un artefact de mesure dû à une bande d'absorption de l'acétone.

Concernant le mélange (BDN + acétone) uniquement, nous observons une légère modification de l'absorption. Le pic d'absorption moins important est décalé vers 1080nm. Ce résultat n'a rien de choquant car des travaux [70], [71] ont montré que les paramètres spectroscopiques du BDN dépendent du solvant ou de la matrice avec lequel il est utilisé. La valeur de l'absorption à 1060nm dans l'acétone est de  $7,0 \pm 0,2$  dB correspondant à une section efficace de  $\sigma_{13} = (0,95 \pm 0,08) \times 10^{-20} m^2$ .

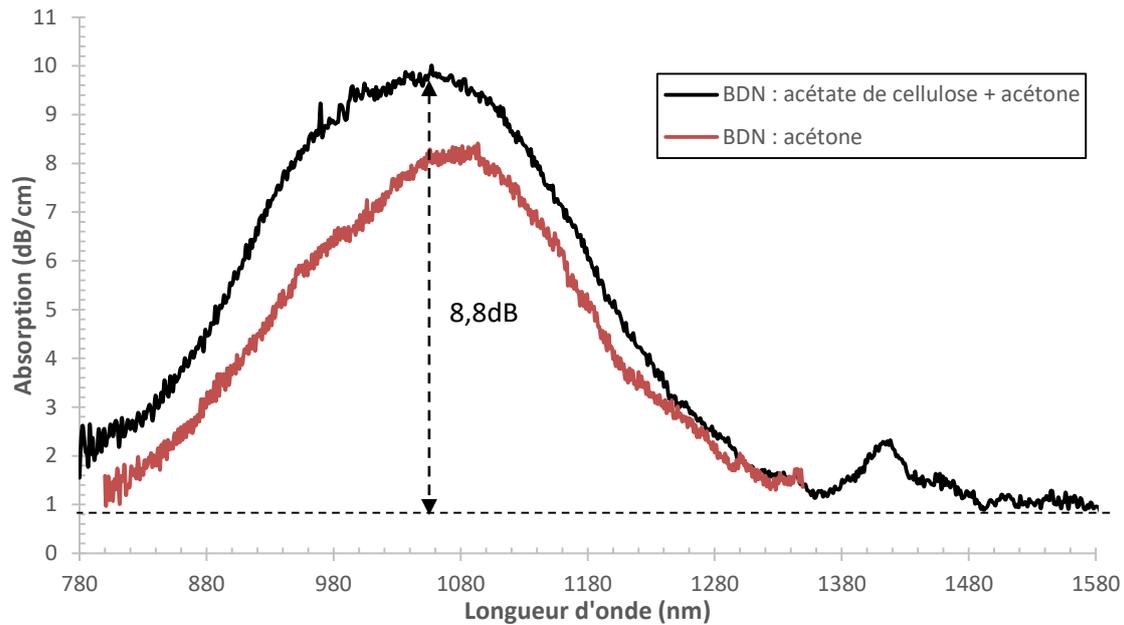


Figure 23 : Absorption linéaire du BDN dans des solutions d'acétone. Mesure en cuve de 1cm d'épaisseur.

### 3.2 Dans un sol hybride

Nous avons également réalisé la mesure de spectre d'absorption dans différentes solutions contenant du toluène, du 10.4.4 et du BDN ; et sur des solutions contenant du toluène, du 10.7.7 et du BDN. Le spectre d'une solution de toluène pur a été mesuré, puis celui d'une solution mère de toluène + BDN avec une concentration de  $C = 138 \pm 14 \mu\text{g/ml}$ , soit une concentration  $N = (1,32 \pm 0,13) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Nous avons décidé d'utiliser une plus forte concentration qu'avec l'acétone et l'acétate de cellulose car le BDN semblait plus soluble dans le toluène que dans l'acétone, permettant d'obtenir des absorptions linéaire et saturable plus grandes. Afin d'étudier l'effet de l'introduction de solution de sol-gel dans ce mélange, nous avons également préparé différentes solutions, listées dans le tableau 3. Les mesures effectuées dans une cuve de 1mm des spectres de ces solutions dopées en BDN, normalisées par rapport à leurs références non dopées en BDN sont présentées figure 24.

La forme du spectre d'absorption du BDN dans le toluène semble proche de celle du BDN dans l'acétate de cellulose. Nous mesurons pour  $S_0$  un pic d'absorption de  $6,7 \pm 0,2 \text{ dB}$  centré autour de 1040 nm et une absorption d'environ  $6,2 \pm 0,2 \text{ dB}$  à 1060 nm correspondant à une section efficace  $\sigma_{13} = (1,08 \pm 0,14) \times 10^{-20} \text{ m}^2$ .

De plus, la dilution par deux pour la solution sans sol-gel ( $S_1$ ) a provoqué une diminution de l'absorption par deux sans modifier beaucoup la forme du spectre : nous mesurons un pic d'absorption situé autour de 1040nm pour une valeur autour de  $3,3 \pm 0,2 \text{ dB}$ . En revanche, les dilutions avec ajout de sol-gel ( $S_2$  et  $S_3$ ) semblent avoir très légèrement décalé le pic d'absorption du BDN autour de 1060nm avec un pic d'absorption de  $3,3 \pm 0,2 \text{ dB}$  correspondant à une section efficace  $\sigma_{13} = (1,15 \pm 0,18) \times 10^{-20} \text{ m}^2$ .

Solution	C ( $\mu\text{g/ml}$ )	Toluène (% vol)	10.4.4 (% vol)	10.7.7 (% vol)
$S_0$	$138 \pm 14$	100	-	-
$S_1$	$69 \pm 7$	100	-	-
$S_2$	$69 \pm 7$	50	50	-
$S_{2,ref}$	-	50	50	-
$S_3$	$69 \pm 7$	50	-	50
$S_{3,ref}$	-	-	-	50

Tableau 3: Solutions préparées pour mesures d'absorption linéaire. Ces solutions contiennent ou non du BDN dilué dans du toluène et du sol-gel de type 10.4.4 ou 10.7.7.

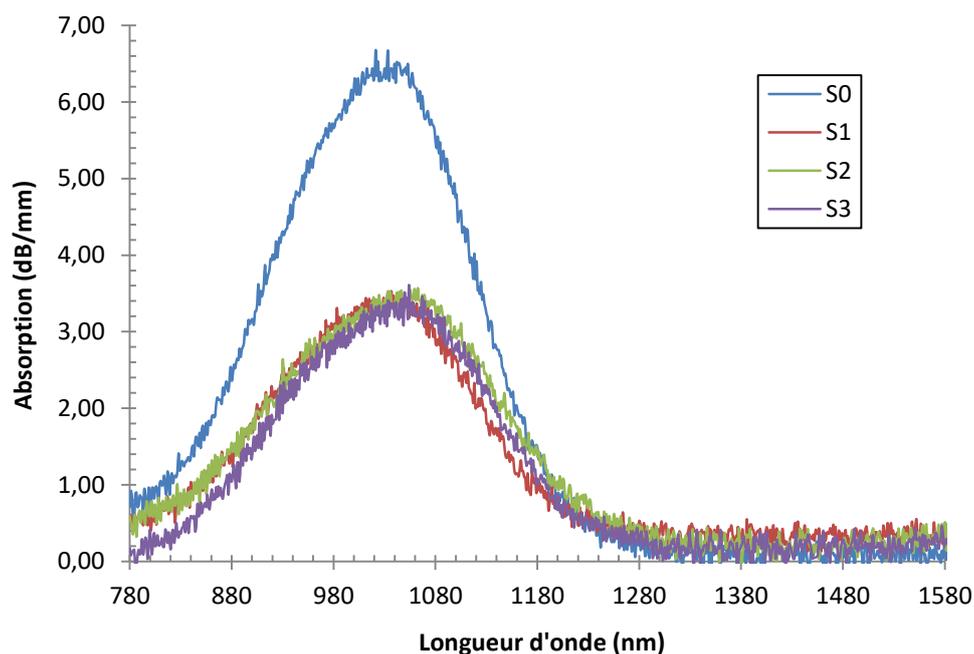


Figure 24 : Spectres d'absorption du BDN dans différentes solutions de toluène et de sol-gel. Mesures en cuve de 1 mm d'épaisseur.

#### 4. Mise au point d'un banc de caractérisation d'absorption saturable

Afin de pouvoir mesurer l'absorption saturable de notre sol-gel dopé au BDN, nous avons mis en place un banc de caractérisation. Nous allons d'abord dresser la liste des solutions usuelles de mesure existantes et ensuite voir comment nous avons choisi et adapté une méthode de caractérisation.

##### 4.1 Etat de l'art

Nous souhaitons caractériser les propriétés absorbantes saturables de notre matériau. Aussi, nous devons mettre au point un banc nous permettant de mesurer la transmittance de notre absorbant en fonction de la densité de puissance optique auquel il sera soumis. Afin de déduire les paramètres spectroscopiques de notre matériau de ces caractérisations, la modélisation de l'interaction entre

l'absorbant et le faisceau doit être prise en compte et en particulier la modélisation du faisceau lui-même. Deux méthodes nous ont paru adaptées à ce type de mesures.

La première est appelée technique « z-scan », ce que nous pouvons traduire par balayage en profondeur. Cette technique est utilisée pour faire des mesures de coefficient d'absorption et d'indice non linéaires de matériaux [72]. L'échantillon à caractériser est inséré au sein d'un faisceau laser gaussien focalisé et un puissance-mètre est utilisé en sortie afin de mesurer la puissance transmise. La source peut être étalonnée ou bien une partie du faisceau peut être envoyée sur un détecteur pour mesurer la puissance d'entrée. Ensuite, un mouvement de balayage le long de l'axe optique est appliqué à l'échantillon. La modulation de la puissance d'entrée est donc assurée via ce balayage. En effet, la position de la lentille et de la source étant fixées, la densité de puissance vue par l'échantillon varie avec sa position au sein du faisceau focalisé. La figure 25 présente un schéma de principe de cette mesure. L'avantage de cette méthode est que la puissance perçue par le détecteur ne dépend que des variations de transmission de l'échantillon. On distingue deux types de mesures z-scan, selon que l'iris placé devant le puissance-mètre est totalement ouvert ou non. Si l'iris est en partie clos afin de ne capter qu'une partie du faisceau, la mesure est alors sensible aux variations de tailles du faisceau en sortie de l'échantillon dues à la focalisation/défocalisation du faisceau incident au sein de ce dernier. Cela peut ensuite être relié à la non linéarité de l'indice du matériau. En revanche, si l'on souhaite mesurer l'absorption non linéaire, il convient de laisser l'iris totalement ouvert (mesure « open-aperture ») afin de capter la totalité du faisceau. Ainsi, les différences de transmission pourront être mises en relation avec l'absorption non linéaire du matériau.

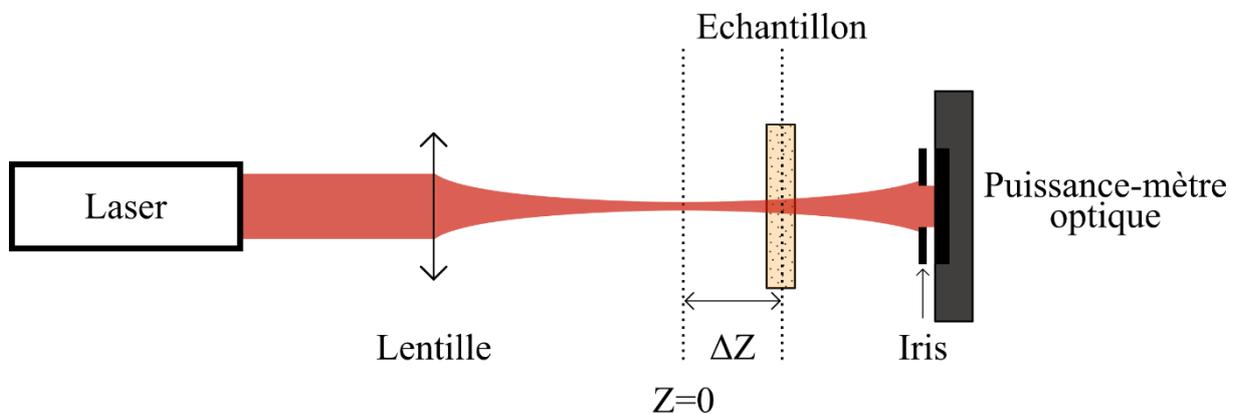


Figure 25 : Schéma de principe d'une mesure d'absorption non linéaire de type z-scan.

La seconde méthode consiste à faire varier la puissance d'entrée directement en insérant des densités au sein du faisceau devant l'échantillon, sans en modifier la position et d'enregistrer la puissance de sortie en fonction de la valeur de la densité et donc de la puissance d'entrée. Cette méthode a été présentée notamment pour mesurer l'absorption saturable d'une solution de BDN dilué dans du nitrobenzène [73]. L'inconvénient de cette méthode est que la puissance vue par le capteur dépend à la

fois de la densité insérée mais également des variations de transmission de l'échantillon. Aussi, la puissance mesurée par le capteur est susceptible de varier sur plusieurs ordres de grandeur.

## 4.2 Choix et adaptation de la méthode de caractérisation

Dans la mesure où nous souhaitons être capables de mesurer l'absorption saturable de différents types d'échantillons tels que des liquides, des couches minces ou encore des guides d'ondes absorbants saturables intégrés sur substrats de verre, la méthode de balayage en profondeur ne paraît donc pas la plus adaptée à notre application. Nous ne pourrions en effet pas translater un guide d'onde au sein d'un faisceau gaussien lors d'un z-scan sans modifier drastiquement, voire perdre, le couplage en entrée de guide.

Aussi, nous avons choisi d'utiliser la seconde méthode en l'adaptant, afin d'essayer d'amoinrir les problèmes liés aux variations de domaine de puissance sur le puissance-mètre optique. Pour ce faire, nous allons utiliser une densité supplémentaire, en plus des densités utilisées en entrée de l'échantillon que nous allons successivement placer avant l'échantillon ou après l'échantillon. Ainsi, nous pouvons balayer une gamme de puissance imposée à l'échantillon plus large pour une même gamme de puissance incidente au capteur. L'objectif est de limiter la puissance sur le capteur pour rester dans sa zone de linéarité. Un schéma de principe de ce banc de mesure est présenté figure 26.

Le laser que nous allons utiliser sera impulsionnel. En effet, nous ne pouvons pas atteindre les densités de puissances requises pour la saturation de notre absorbant avec un laser continu classique. Concernant le puissance-mètre, nous allons opter pour un puissance-mètre moyennant l'énergie qu'il reçoit au cours du temps. Ces puissance-mètre ne sont en général pas conçus pour recevoir des densités de puissance très importantes mais présentent en revanche l'avantage d'être linéaires sur une plus grande plage de puissance. L'utilisation d'un capteur basé sur la mesure de l'énergie des impulsions, de type pyromètre n'est pas adaptée à nos faibles valeurs d'énergie.

## 4.3 Mise en place du banc

### 4.3.1 Caractérisation des sources laser

Les lasers impulsionnels que nous avons choisi d'utiliser sont des lasers commerciaux fabriqués par la société Teem Photonics. Nous disposons de deux sources dont les références sont : STP-07E et SNP-20F. Ces deux lasers sont très semblables. Ce sont des lasers Q-Switch microchip Nd : YAG émettant à 1064nm. L'énergie de leurs impulsions est de 7  $\mu$ J environ, avec une largeur à mi-hauteur d'impulsion d'environ 0.6 ns et une puissance crête de 14 kW. Le taux de répétition du premier est de

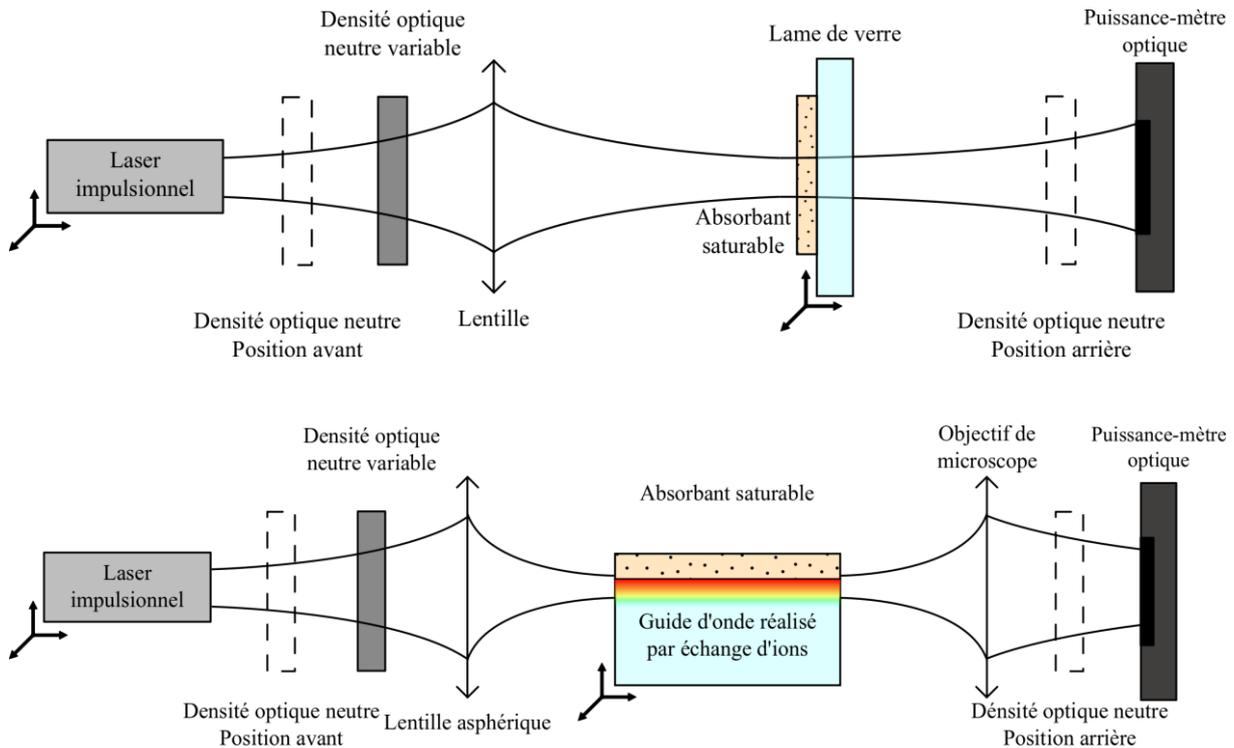


Figure 26 : Schéma de principe du banc de mesure d'absorption saturable. En haut, utilisé pour mesurer l'absorption saturable d'un échantillon de type film ; en bas, utilisé pour caractériser un guide d'ondes absorbant saturable.

1kHz, alors que le second possède un taux de répétition de 20kHz et donc une plus grande puissance moyenne. Afin de contrôler précisément la densité de puissance que nous appliquerons à nos échantillons, nous devons caractériser la divergence  $\theta$  des faisceaux. La divergence est définie comme la moitié de l'angle du cône formé par le faisceau à l'infini, comme le montre la figure 27. Les faisceaux n'étant pas circulaires, les faisceaux doivent être caractérisés verticalement et horizontalement. Les figures 28 et 29 présentent le résultat de ces mesures. Pour ce faire, nous avons fixé les lasers sur un banc et déplacé une caméra via une platine de déplacement précise au dixième de millimètre selon l'axe de propagation du faisceau. La caméra utilisée est de marque Newport, modèle « LBP series usb2 ». La position absolue de la caméra par rapport à la source a peu d'importance, ce qui importe étant la position relative de chacun des points de mesure. Afin de déterminer les largeurs à  $\frac{1}{e^2}$  des profils gaussiens des sources, nous avons utilisé le logiciel commercial fourni avec la caméra afin de moyennner temporellement l'acquisition.

Dans la mesure où les faisceaux issus de ces deux sources sont gaussiens de type  $TEM_{00}$ , et que lors de nos mesures, la distance entre la caméra et la source ( $> 7$  cm) est toujours plus grande que la

longueur de Rayleigh des sources ( $< 1$  cm), nous pouvons remonter à la taille des waists horizontal  $\omega_{0h}$  et vertical  $\omega_{0v}$  des sources en utilisant l'équation (2.15), issue de la théorie des faisceaux gaussiens.

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} \quad (2.15)$$

Les divergences et waists des sources correspondants sont répertoriés dans le tableau 4. La valeur des coefficients de corrélation suggère que notre mesure a été effectuée dans de bonnes conditions, suffisamment loin de la source pour que le faisceau forme bien un cône et que l'on ne soit plus dans sa partie gaussienne. L'incertitude sur la position de la caméra est négligée, nous utilisons une platine de déplacement précise au dixième de millimètre. De plus, la déviation standard que nous avons obtenue sur la mesure de la taille des waists est indépendante du déplacement et majorée par  $10\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, nous pouvons estimer l'écart type des waists via une régression linéaire.

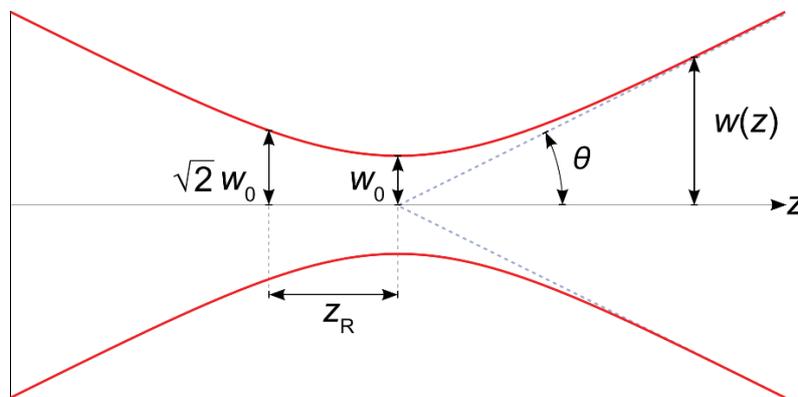


Figure 27 : Schéma représentant un faisceau gaussien avec les notations qui y sont associées. Source Wikimedia Commons.

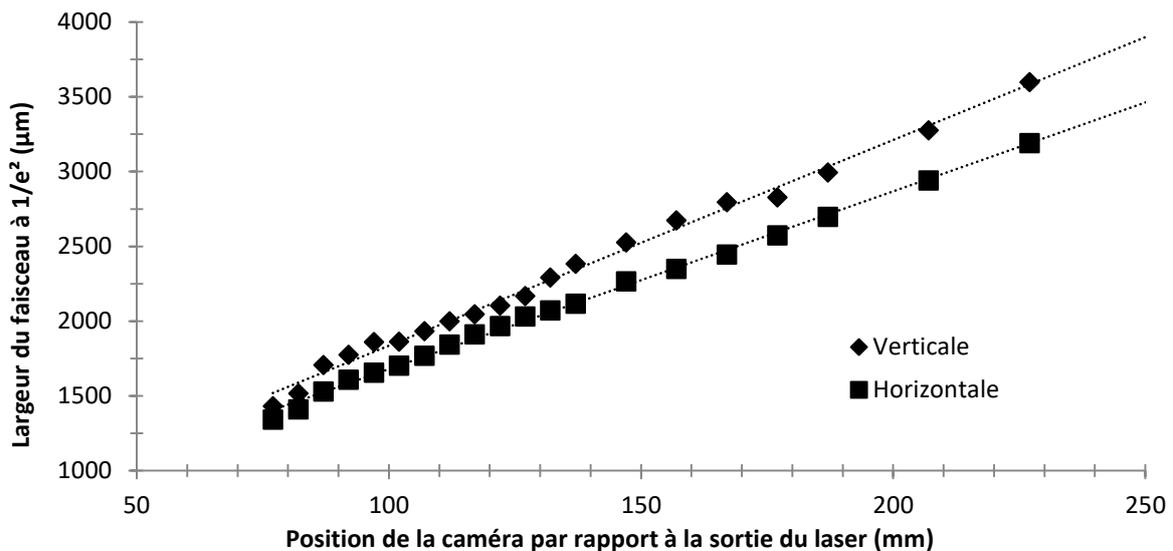


Figure 28 : Largeur à  $\frac{1}{e^2}$  des profils d'intensité gaussienne horizontale et verticale de la source STP-07E.

Laser	Waist ( $\mu\text{m}$ )		Divergence (mrad)			
	Horizontal	Vertical	Horizontale	R <sup>2</sup>	Verticale	R <sup>2</sup>
STP-07E	$57,0 \pm 0,5$	$49,2 \pm 1,1$	$11,9 \pm 0,1$	0,997	$13,8 \pm 0,3$	0,994
SNP-20F	$52,9 \pm 1,7$	$48,7 \pm 0,7$	$12,8 \pm 0,4$	0,995	$13,9 \pm 0,2$	0,999

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des waists et divergences des lasers impulsions utilisés. Les waists sont calculés à partir des valeurs de divergence, obtenues par régression linéaires sur les graphiques des figures 28 et 29 dont le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> est également indiqué.

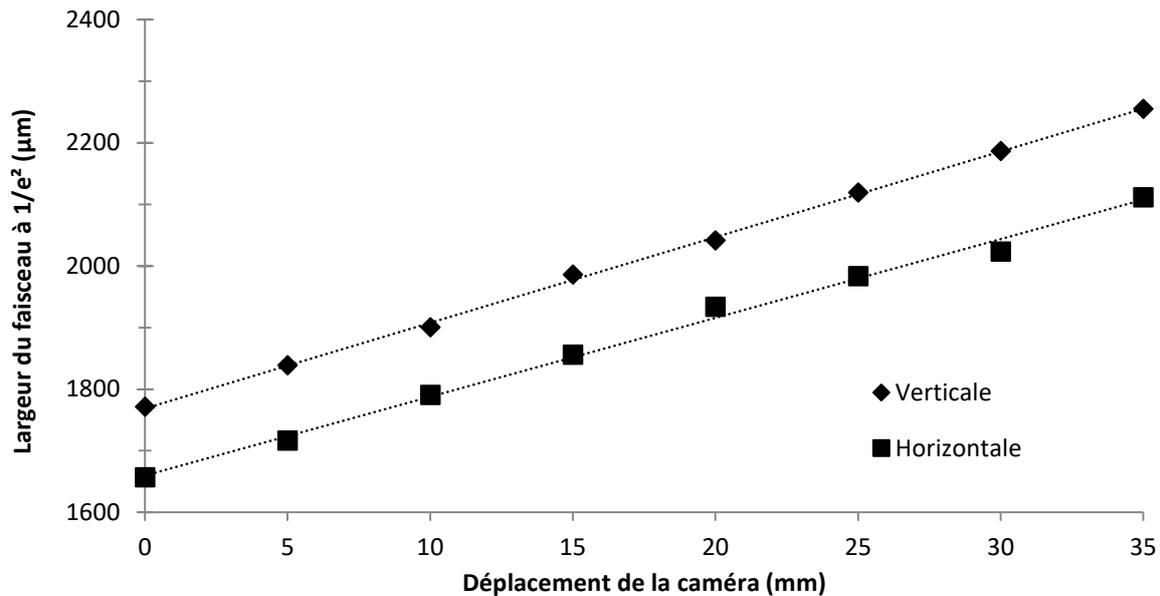


Figure 29 : Largeur à  $\frac{1}{e^2}$  des profils d'intensité gaussienne horizontale et verticale de la source SNP-20F.

### 4.3.2 Positionnement de la lentille de focalisation

La première contrainte que nous devons respecter concernant le positionnement de la lentille focalisant le faisceau sur l'échantillon est d'obtenir une densité de puissance dans nos échantillons qui soit suffisante pour saturer les absorbants que nous souhaitons caractériser. De plus, afin de s'affranchir d'une modélisation spatiale supplémentaire de l'évolution de la forme du faisceau au sein de l'échantillon et de se rapprocher des hypothèses de la modélisation et de la simulation que nous avons présentés dans la partie 2 de ce chapitre, nous souhaitons que la forme du faisceau varie le plus faiblement possible sur toute la longueur de l'échantillon. La contrainte que nous nous sommes fixée est d'avoir la longueur de Rayleigh du faisceau focalisé comme étant plus grande que la taille de l'échantillon. D'après nos simulations, pour un échantillon avec une concentration en BDN de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , de 1 mm d'épaisseur, il faut une densité de puissance d'environ  $10^{13} \text{ W/m}^2$  pour observer la saturation de l'échantillon.

Après dimensionnement, nous choisissons donc d'utiliser une lentille de focale 100 mm, placée à 300 mm de notre laser. A l'aide de notre caméra, nous avons mesuré la taille des largeurs à  $\frac{1}{e^2}$  du faisceau focalisé image. Cela correspond à des waists images horizontal  $\omega_{0_h}' = 30,0 \pm 4,3 \mu\text{m}$  et vertical  $\omega_{0_v}' = 35,0 \pm 4,2 \mu\text{m}$ . Les longueurs de Rayleigh correspondantes sont respectivement  $z_{R,h}' = 2,66 \pm 0,71 \text{ mm}$  et  $z_{R,v}' = 3,62 \pm 0,72 \text{ mm}$ . Pour calculer la densité de puissance correspondante, nous utilisons la formule (2.9). Pour un faisceau bi-gaussien, la théorie des faisceaux gaussiens montre que la surface  $S$  correspondante à utiliser est donnée par la formule suivante :

$$S = \frac{1}{2} \pi \omega_{0_h}' \omega_{0_v}' \quad (2.16)$$

Avec une énergie d'impulsion pour le laser STP-07E  $E_{impulsion} = 7,6 \mu\text{J}$ , le calcul de la densité de puissance donne une valeur  $I_0 = (8,5 \pm 2,0) \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ . Nous avons jugé satisfaisants ces paramètres pour mener à bien nos futures mesures.

### 4.3.3 Caractérisation des densités optiques neutres

Pour faire varier la densité optique de puissance d'entrée, nous utilisons des densités optiques de puissance neutres. Nous disposons de deux jeux de densités, un premier est composé de 6 densités montées sur un support tournant permettant de choisir quelle densité coupe le faisceau, nous notons ces densités «  $F_i$  » avec  $i \in \{1;6\}$ . Nous disposons également d'un autre jeu de densités qui sont les densités supplémentaires que nous ajoutons soit avant les premières densités (avant l'échantillon), soit après l'échantillon. Ces densités sont nommées «  $S_i$  » avec  $i \in \{1;9\}$ . Afin de faire une mesure correcte des densités, nous nous assurons que la totalité du faisceau émis par la fibre parvienne jusqu'au capteur pour toutes les mesure. Cette mesure est de plus effectuée dans une enceinte fermée à l'aide du montage présenté figure 30. Une diode laser fibrée continue émettant à 1059nm est reliée à un connecteur fibré disposé à l'entrée de l'enceinte. Une bague est vissée entre le connecteur et notre puissance-mètre, cette bague a pour rôle de maintenir la densité à mesurer et est conservée lors de la mesure de référence. Enfin, à partir de ces mesures, nous calculons la densité optique ou « OD » (optical density) de chacune des densités en utilisant l'équation (2.17). Le tableau 5 liste les valeurs obtenues.

$$OD = \log \left( \frac{P_{ref}}{P_{mesurée}} \right) \quad (2.17)$$

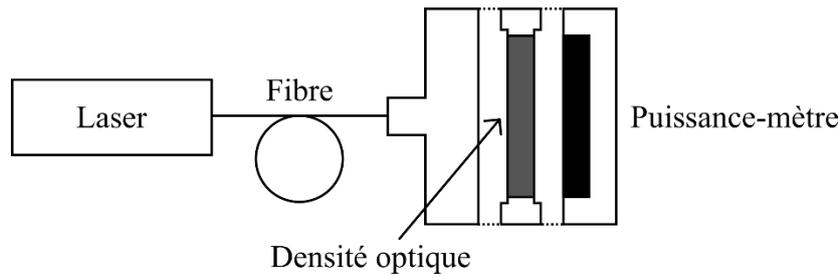


Figure 30 : Schéma de montage d'un banc de caractérisation de densités optiques de puissance.

Densités support tournant		Densités supplémentaires	
Dénomination	OD @ 1059nm	Dénomination	OD @ 1059nm
F1	0	S1	0,120
F2	0,267	S2	0,274
F3	0,502	S3	0,420
F4	0,594	S4	0,426
F5	1,031	S5	0,527
F6	1,608	S6	0,652
		S7	1,076
		S8	1,365
		S9	1,444

Tableau 5: Valeurs des densités optiques caractérisées pour le banc de mesure d'absorption saturable.

#### 4.4 Protocole de mesure

Afin de mesurer uniquement l'absorption non linéaire due à la molécule de BDN dans différents milieux, nous devons systématiquement faire deux mesures, dont une de référence. Dans la mesure du possible, l'échantillon de référence doit être identique à l'échantillon de mesure, à la différence près qu'il ne contient pas de BDN. Ainsi, nous nous affranchissons d'éventuels phénomènes non linéaires dus aux éléments optiques, matrices ou solvants.

Dans la suite de ce chapitre, nous mesurerons la transmittance de différents échantillons en fonction de la densité de puissance d'entrée. Afin d'obtenir cette transparence, nous devons faire le rapport entre la puissance mesurée sur l'échantillon avec BDN et la puissance mesurée sur l'échantillon de référence sans BDN :

$$T = \frac{P_{BDN}}{P_{ref}} \quad (2.18)$$

De plus, les fortes densités de puissance étant susceptibles d'endommager les échantillons et/ou l'équipement que nous utilisons, il est toujours préférable de faire les mesures en puissance croissante. Le puissance-mètre que nous utilisons est de marque Thorlabs, modèle PM200. Le capteur utilisé avec celui-ci est le S120C, prévu pour fonctionner sur la fenêtre de 400nm à 1100nm et sur une gamme de puissance allant de 50nW à 50mW pour une densité maximale de puissance moyenne de 20W/cm<sup>2</sup>. Lors

de nos mesures, nous utiliserons la fonction d'enregistrement des données du puissance-mètre afin de programmer une acquisition de 300 points toutes les 0,1s afin d'obtenir un moyennage de la puissance  $P_{moyenne}$  ainsi qu'une valeur de l'écart type  $\Delta P$ . Nous pouvons obtenir une valeur d'incertitude sur la transmittance en utilisant la formule suivante :

$$\Delta T = T \times \left( \frac{\Delta P_{BDN}}{P_{BDN}} + \frac{\Delta P_{ref}}{P_{ref}} \right) \quad (2.19)$$

En ce qui concerne l'incertitude en abscisses sur la densité de puissance, nous allons négliger l'incertitude sur les densités et considérer que la principale source d'incertitude provient de la mesure de la taille du faisceau au niveau du waist. Cette incertitude relative est constante en fonction de la puissance, elle a été estimée à environ 25% dans la partie 4.3.2 et ne sera pas représentée sur les graphiques dans un souci de clarté, excepté sur la figure 38.

## 5. Mesures et simulations d'absorption saturable

Après avoir caractérisé l'absorption linéaire de la molécule de BDN dans le sol-gel et dans l'acétate de cellulose liquides, nous allons nous intéresser à son absorption non linéaire, c'est-à-dire son comportement en fonction de la puissance. Les mesures présentées dans cette partie ont été effectuées à l'aide du banc précédemment présenté dans la partie 4. De plus, nous allons utiliser notre simulation d'absorption saturable afin de vérifier que ce modèle décrit de façon correcte le comportement que nous aurons mesuré. N'ayant pas implémenté d'ajustement automatique sur les paramètres, nous allons fixer les concentrations volumiques en BDN et les paramètres spectroscopiques que nous pouvons déduire de nos mesures d'absorption linéaire. Les autres paramètres seront laissés plus libres et en particulier la durée de vie du niveau 2  $\tau_{21}$ , dont la durée peut typiquement varier de plusieurs centaines de picosecondes à quelques nanosecondes en fonction du solvant dans lequel le BDN est dilué [70]. Nous avons choisi deux valeurs extrêmes de  $\tau_{21}$  représentatives de cette plage de variation : 0,5 ns et 5 ns.

### 5.1 Mesures et simulations de l'absorption saturable du BDN dilué en phase liquide

#### 5.1.1 Dans une solution d'acétate de cellulose

Nous avons effectué une mesure d'absorption saturable du BDN sur les solutions de BDN + acétone avec et sans acétate de cellulose dont nous avons précédemment mesuré le spectre d'absorption linéaire dans la partie 3.1.1. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 31.

En ce qui concerne la solution mère d'acétone et de BDN, nous pouvons calculer une transmittance linéaire  $T_0 = 85,2 \%$  sur la base d'une section efficace d'absorption  $\sigma_{13} = 0,95 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  alors que la valeur mesurée est de  $T = 83,2 \% \pm 2,8 \%$ . Si l'on considère que nous avons atteint la saturation à haute puissance, nous pouvons estimer une valeur de la section efficace du niveau excité  $\sigma_{24}$  grâce à l'étude des valeurs asymptotiques de la transparence issues de la partie 2.1.3 :

$T_\infty = \lim_{I_0 \rightarrow +\infty} T = T_0^\xi$ . Cela nous donne la formule suivante :

$$\sigma_{24} = \sigma_{13} \frac{\ln T_\infty}{\ln T_0} \quad (2.20)$$

En utilisant cette formule et en prenant une transparence maximale  $T_\infty$  d'environ 97%, nous obtenons une valeur de section efficace  $\sigma_{24} = 1,8 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ . Cela est cohérent avec la valeur de  $2,3 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  donnée par la littérature pour le BDN dans l'acétate de cellulose présentée dans le tableau 2.

Pour la solution avec acétate de cellulose, nous pouvons calculer une transmittance linéaire de  $T = 81,6 \%$  sur la base d'une section efficace d'absorption  $\sigma_{13} = 1,20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  alors que la valeur mesurée est de  $T = 84,5 \% \pm 3,0 \%$ . En ce qui concerne la section efficace du niveau excité, nous pouvons l'estimer à  $\sigma_{24} = 4,9 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  pour une valeur de  $T_\infty$  d'environ 92%. Cette estimation grossière de  $\sigma_{24}$  est probablement lié au fait que la saturation à l'air moins franche ici que pour la mesure précédente.

Les transmittances linéaires de nos courbes d'absorption saturable sont donc cohérentes avec les spectres d'absorption linéaires mesurés dans la partie 4.1.1 aux incertitudes de mesure près. De plus, nos mesures semblent nous permettre d'estimer de façon correcte la valeur de la section efficace du niveau excité lorsque la saturation est complète.

Ensuite, nous avons simulé l'absorption du BDN dans l'acétate de cellulose à partir des paramètres présentés dans le tableau 6 grâce à notre outil de simulation. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 32. D'après ces simulations, nos mesures ne couvraient pas la dynamique totale d'absorption du BDN. Nous obtenons une profondeur de modulation comparable aux résultats expérimentaux, cependant notre modèle ne semble pas très bien rendre compte des mesures effectuées. Nos mesures étant très bruitées, nous devons confronter ce même modèle à d'autres mesures dans la partie suivante car les sources d'erreurs sont multiples.

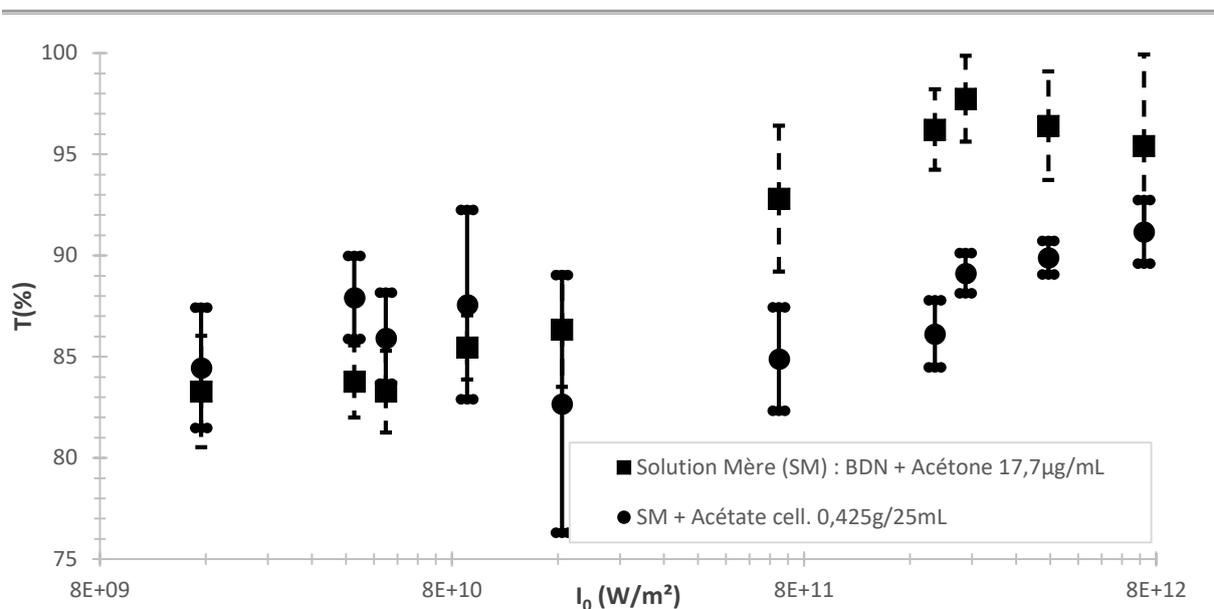


Figure 31 : Absorption saturable du BDN dans une solution d'acétone avec et sans acétate de cellulose.

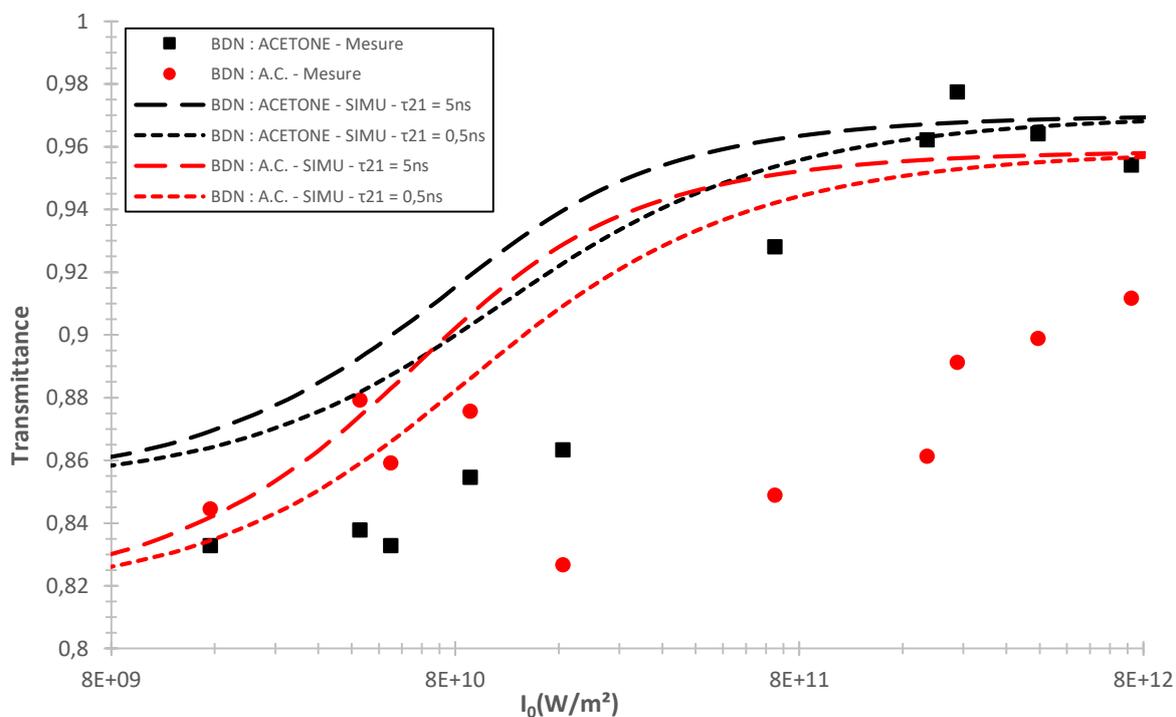


Figure 32 : Comparaison entre courbes simulées prédictives et mesure de l'absorption saturable du BDN dans une solution d'acétone avec et sans acétate de cellulose. Les paramètres utilisés sont données dans le tableau 6.

Solution	$N_{BDN}$ ( $m^{-3}$ )	$\sigma_{13}$ ( $m^2$ )	$\sigma_{24}$ ( $m^2$ )	$\tau_{21}$ (ns)
BDN : Acétone	$1,69 \times 10^{22}$	$0,95 \times 10^{-20}$	$1,80 \times 10^{-21}$	0,5 - 5
BDN : Acétone + A.C.		$1,20 \times 10^{-20}$	$2,50 \times 10^{-21}$	

Tableau 6 : Paramètres de simulation de l'absorption saturable du BDN dans des solutions d'acétone avec et sans acétate de cellulose.

### 5.1.2 Dans une solution de sol-gel 10.4.4

Nous avons effectué une mesure d'absorption saturable du BDN sur les solutions de BDN + toluène avec et sans 10.4.4 dont nous avons précédemment mesuré le spectre d'absorption linéaire dans la partie 4.1.2. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 33.

Pour la solution mère, nous mesurons une valeur de transmission à basse puissance de  $31,2 \pm 1,1$  % pour une prédiction de  $T_0 = 24,0$  % sur la base d'une section efficace  $\sigma_{13} = 1,08 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, cela suggère que nous ne sommes pas en régime linéaire et que la saturation de l'absorbant a débuté. Dans le domaine des fortes puissances, comme nous l'avons vu pour la mesure précédente, la saturation ne semble pas être complète et il est donc difficile d'estimer la section efficace du niveau excité  $\sigma_{24}$ .

Pour la solution mère dilué au toluène à 50% volumique, on mesure une transmission à basse puissance de  $54,3 \pm 1,6$  % pour une prédiction de  $T_0 = 49,0$  %.

Pour la solution mère dilué au 10.4.4 à 50% volumique, nous mesurons une transparence à basse puissance de  $56,9 \pm 1,7$  % pour une prédiction de  $T_0 = 46,7\%$  sur la base d'une section efficace  $\sigma_{13} = 1,15 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>. Cette mesure est faussée, il y a peut-être eu un problème de dilution car nous nous attendons à avoir la même absorption que pour la solution précédente.

Comme les mesures dans l'acétone et acétate de cellulose, ces trois mesures ne semblent pas couvrir toute la dynamique d'absorption de nos échantillons.

Ensuite, nous avons ici aussi procédé à la simulation de l'absorption saturable. Nous n'avons simulé que le comportement du BDN dans le toluène car la mesure avec sol-gel a donné des résultats inattendus et donc difficilement simulables. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont présentés dans le tableau 7. Les courbes résultantes de ces simulations sont elles présentées sur la figure 34. Ici, nous pouvons voir que l'accord est de bien meilleure qualité, et nous sommes capables de décrire les mesures pour les deux concentrations avec un unique jeu de paramètres spectroscopiques, en ne changeant que la concentration en BDN. Les profondeurs de modulation et intensité de saturation entre mesures et simulations sont très proches. Pour ces mesures dont les incertitudes sont moindres, notre algorithme semble donc capable de produire une simulation fidèle aux mesures.

<i>Concentration de la solution</i>	$N_{BDN}$ (m <sup>-3</sup> )	$\sigma_{13}$ (m <sup>2</sup> )	$\sigma_{24}$ (m <sup>2</sup> )	$\tau_{21}$ (ns)
138 µg/ml	$1,32 \times 10^{23}$	$1,08 \times 10^{-20}$	$1,90 \times 10^{-21}$	0,5 - 5
69 µg/ml	$0,66 \times 10^{23}$			

Tableau 7 : Paramètres de simulation de l'absorption saturable du BDN dans des solutions de toluène.

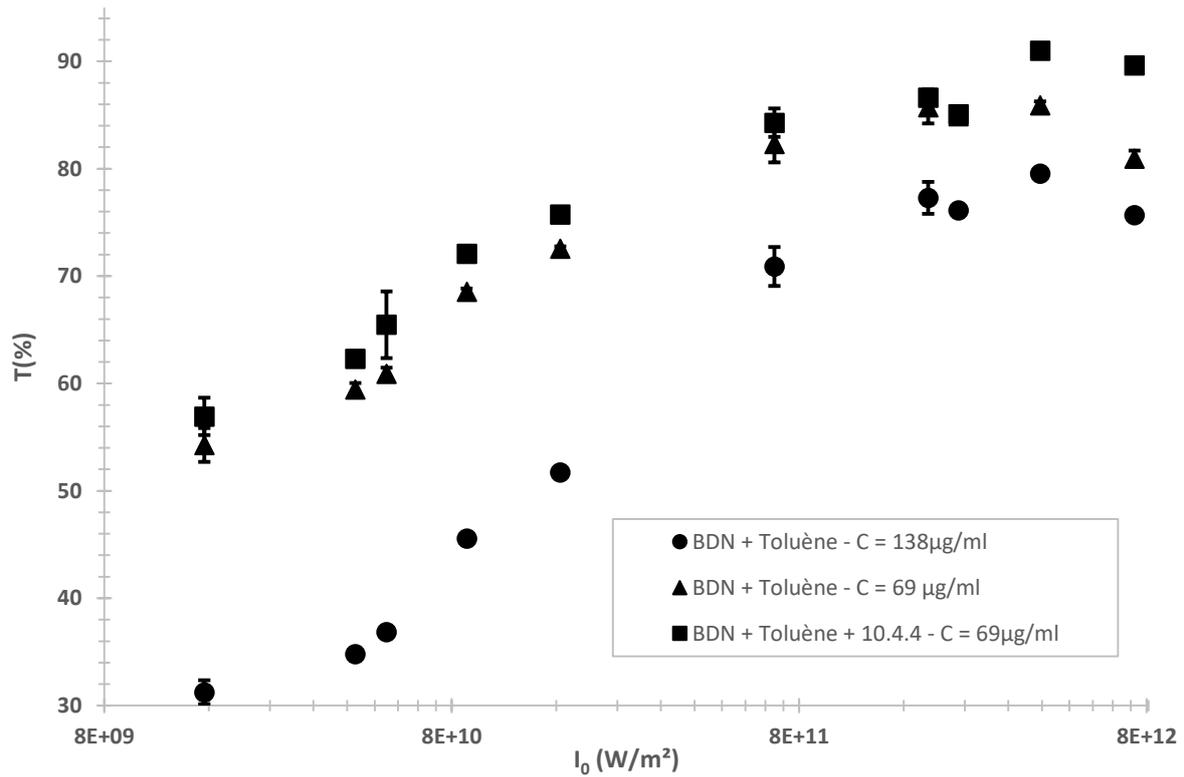


Figure 33 : Absorption saturable du BDN dans différentes solutions de toluène et/ou de sol-gel de type 10.4.4. Pour la solution avec sol-gel, le toluène et le 10.4.4 sont en volumes égaux.

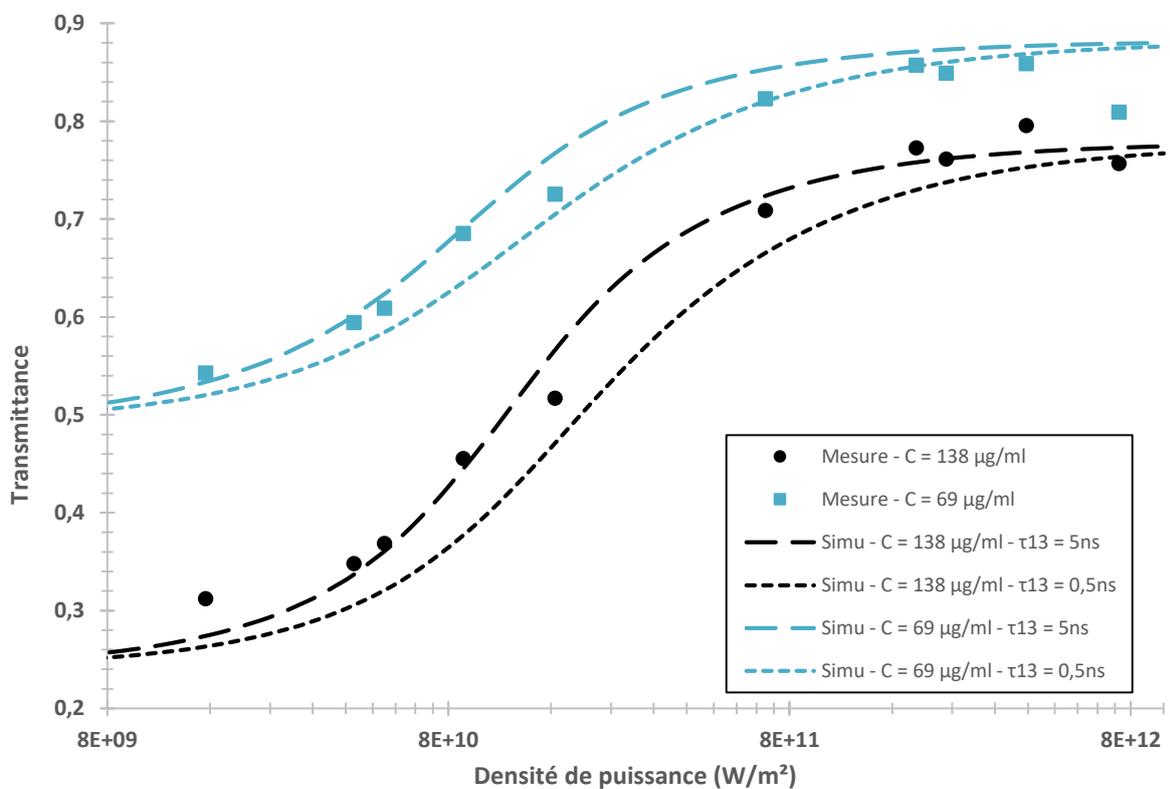


Figure 34 : Simulation de l'absorption saturable du BDN dans différentes solutions de toluène. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 7.

### 5.1.3 Dans une solution de sol-gel 10.7.7

Nous avons effectué une mesure d'absorption saturable du BDN sur les solutions de BDN + toluène avec et sans 10.7.7 dont nous avons précédemment mesuré le spectre d'absorption linéaire dans la partie 4.1.2. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 35.

Les mesures des solutions de BDN dans du toluène à 138 $\mu\text{g/ml}$  et 69 $\mu\text{g/ml}$  ont été reportées sur cette figure, nous n'allons discuter ici que la mesure de l'échantillon de solution mère diluée au toluène à 50% volumique. Pour cette dernière, nous mesurons une transmission à basse puissance de  $55,2 \pm 1,5$  % pour une prédiction de  $T_0 = 46,7$  %. Ici, les absorptions des solutions concentrées à 69  $\mu\text{g/ml}$  diluées avec du toluène et du 10.7.7 sont très proches et cela correspond à ce que nous pouvions prévoir. Cela confirme la présence probable d'une erreur de dilution concernant la solution du paragraphe précédent avec du sol-gel de type 10.4.4.

A nouveau, la dynamique de l'absorption de cette solution ne semble pas avoir été totalement couverte par cette mesure.

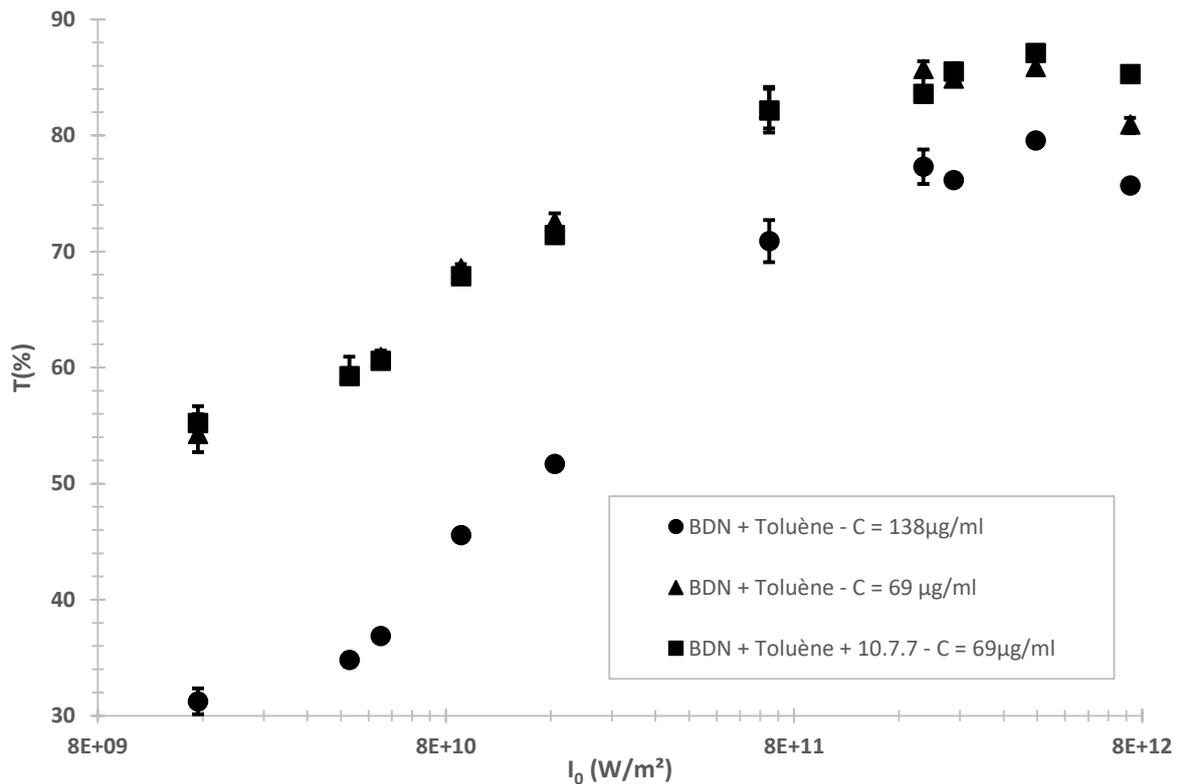


Figure 35 : Absorption saturable de BDN dans différentes solutions de toluène et/ou sol-gel de type 10.7.7. Pour la solution avec sol-gel, le toluène et le 10.7.7 sont en volumes égaux.

### 5.1.4 Effet de la concentration en BDN

Nous avons procédé à une mesure d'absorption saturable sur des solutions de toluène + BDN + sol-gel avec des concentrations plus élevées que dans les paragraphes précédents, à savoir une concentration en BDN  $C_{\text{BDN}} = 260 \mu\text{g/ml}$ . Les mesures sont présentées sur la figure 36.

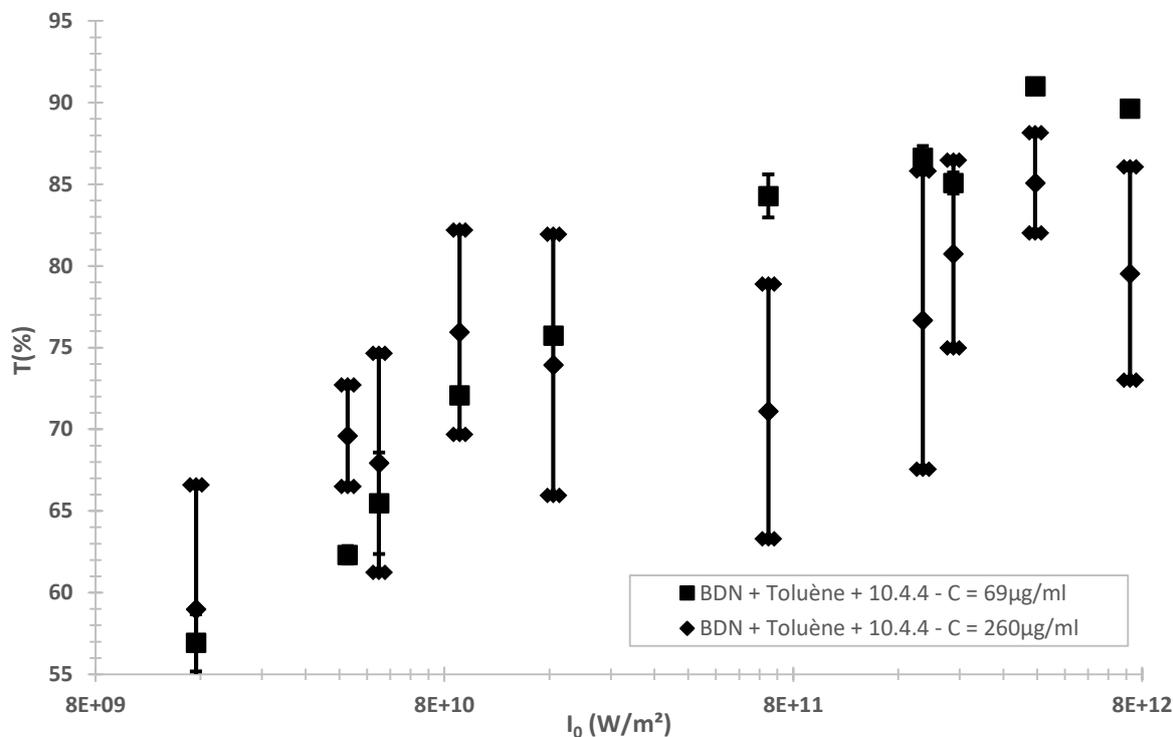


Figure 36 : Effet de la concentration en BDN sur l'absorption saturable d'une solution de BDN dilué dans du toluène et du sol-gel de type 10.4.4.

Nous observons que la profondeur de modulation a diminué avec notre solution la plus concentrée. De plus, l'incertitude de mesure a fortement augmenté. Nous attribuons ces observations à la présence d'agrégats de molécule de BDN. En effet, en s'agréant, les molécules peuvent être amenées à se mouvoir en solution et/ou à donner lieu à des effets thermiques ce qui explique la fluctuation de notre mesure. De plus, de tels agrégats entraînent une diffusion aléatoire de la lumière. Nous pouvons supposer que les molécules ainsi agrégées ne participent plus à l'effet absorbant saturable de la solution, ce qui expliquerait la diminution de la profondeur de modulation. Nous pouvons également conclure qu'augmenter significativement la concentration de nos solutions au-delà d'une centaine de microgrammes par millilitres est inutile car nous semblons y atteindre la limite d'absorption saturable avec notre solution mère concentrée à  $138 \mu\text{g/ml}$ , la limite de solubilité du BDN étant sûrement atteinte.

Nous avons effectué une mesure en remplaçant le 10.4.4 par du 10.7.7 et avons observé exactement le même effet.

## 5.2 Mesure d'absorption saturable en couche épaisse

Après avoir observé un comportement AS du BDN dans nos solutions de sol-gel, nous souhaiterions savoir si le BDN conserve cette propriété une fois le sol-gel déposé en couche.

### 5.2.1 Dépôt de couche épaisse de sol-gel

Afin de mesurer l'absorption transverse d'une couche de sol-gel dopée au BDN, nous devons utiliser un procédé de dépôt particulier afin d'obtenir une épaisseur suffisante pour pouvoir observer une quelconque absorption. Aussi, nous avons déposé puis recuit à 90 °C pendant 5 min sur plaque chauffante successivement plusieurs gouttes de solution de sol-gel dopées avec une concentration  $C_{BDN} = 75 \pm 15 \mu\text{g/ml}$  sur une lame de microscope. Le résultat est présenté sur la figure 37. Nous avons mesuré l'épaisseur des gouttes à l'aide d'un palmer ou micromètre, la valeur de l'épaisseur est de  $130 \pm 10 \mu\text{m}$ .

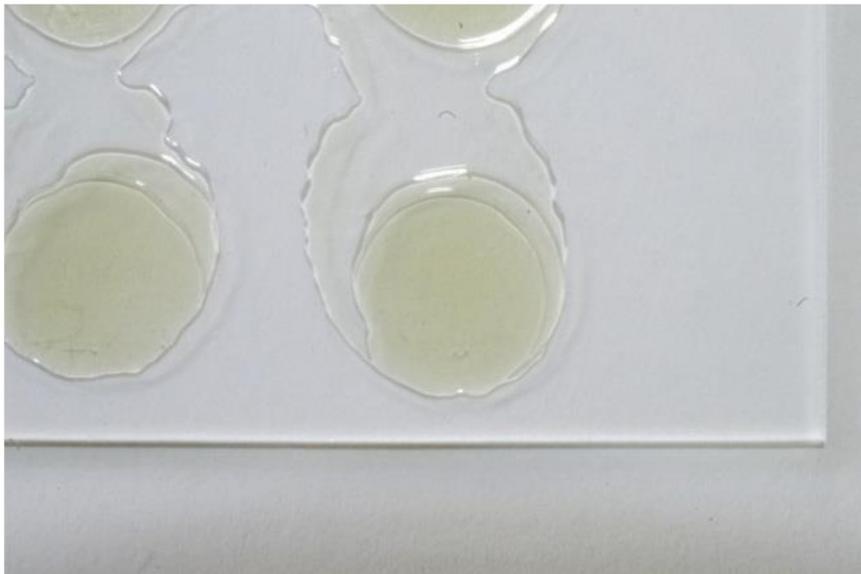


Figure 37 : Photographie de gouttes de solution de sol-gel dopé au BDN. Epaisseur du dépôt  $130 \pm 10 \mu\text{m}$ .

### 5.2.2 Mesure d'absorption saturable de couches épaisses de 10.4.4 dopées BDN

Nous avons effectué une mesure d'absorption saturable sur la couche décrite ci-dessus. La courbe obtenue est présentée sur la figure 38. La transmittance varie d'environ 63% à 93% pour une profondeur de modulation de 30%. Il est à noter qu'ici nous avons choisi de relever uniquement la valeur maximale de la puissance de sortie sur un laps de temps d'environ 1 minute. N'ayant pas utilisé de statistique sur cette mesure, nous prenons 10% comme valeur d'incertitude, ce qui correspond au double de l'incertitude du capteur. A la vue de l'allure de la courbe, nous ne couvrons probablement pas la

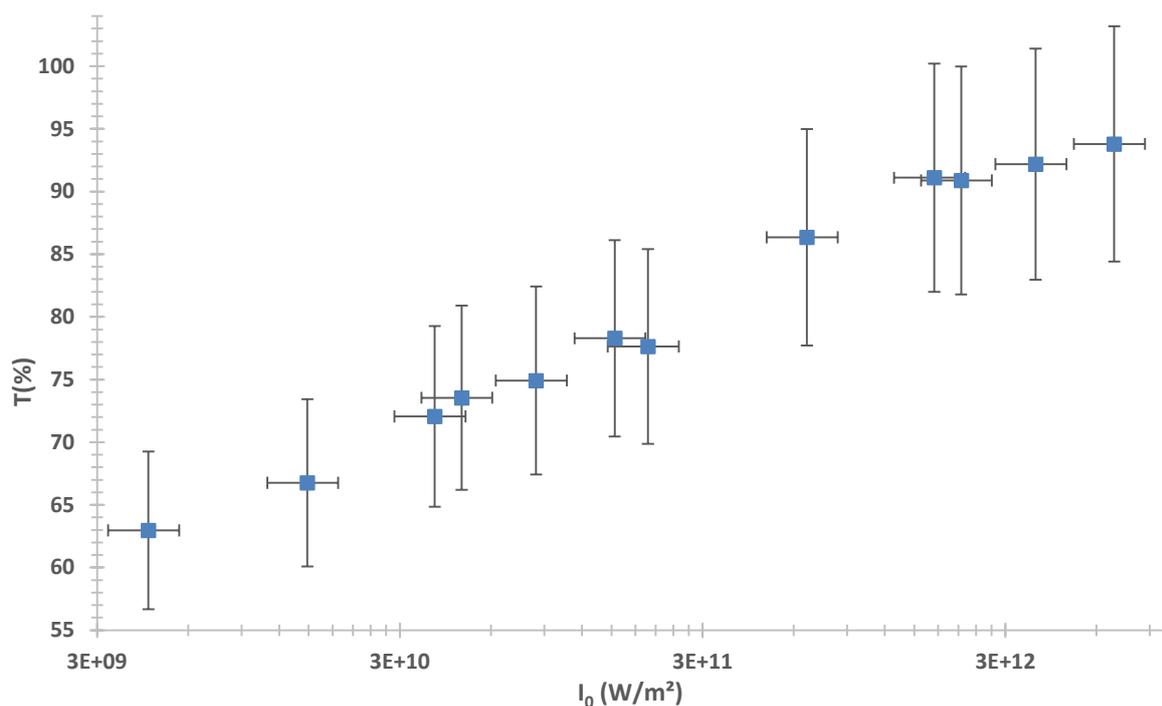


Figure 38 : Courbe d'absorption saturable de couche de  $130\mu\text{m}$  de sol-gel dopé au BDN. La concentration en BDN dans la solution de précurseur est de  $75\mu\text{g/ml}$ .

totalité de la gamme de puissance sur laquelle la transmittance varie mais nous semblons être proche des asymptotes.

Nous avons simulé l'absorption de cet échantillon. Toutefois, nous n'avons pas fixé au préalable la valeur de la concentration en BDN pour cette simulation car l'évaporation complète ou partielle des solvants contenus dans le sol-gel provoque une augmentation de cette concentration dans la couche. En utilisant la valeur de la section efficace d'absorption du niveau fondamental  $\sigma_{13}$  issue de nos mesures d'absorption linéaire ainsi que les paramètres donnés par le tableau 8, nous avons obtenu les courbes présentées sur la figure 39. Nous présentons également une autre simulation pour un autre jeu de paramètres sur la figure 40, ces paramètres sont plus proches de ceux utilisés pour simuler l'absorption du BDN dans le toluène dans la partie 5.1.2. Ces simulations nous paraissent satisfaisantes car décrivant bien le phénomène d'absorption prenant place dans notre couche mince.

<i>Simulation</i>	$N_{BDN}$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$\sigma_{13}$ ( $\text{m}^2$ )	$\sigma_{24}$ ( $\text{m}^2$ )	$\tau_{21}$ (ns)
« SIMU 1 »	$3,3 \times 10^{23}$	$1,15 \times 10^{-20}$	$2,50 \times 10^{-21}$	0,5 - 5
« SIMU 2 »		$1,11 \times 10^{-20}$	$1,70 \times 10^{-21}$	

Tableau 8 : Paramètres de simulation de l'absorption saturable du BDN dans une couche mince de sol-gel de type 10.4.4 de  $130\mu\text{m}$  d'épaisseur.

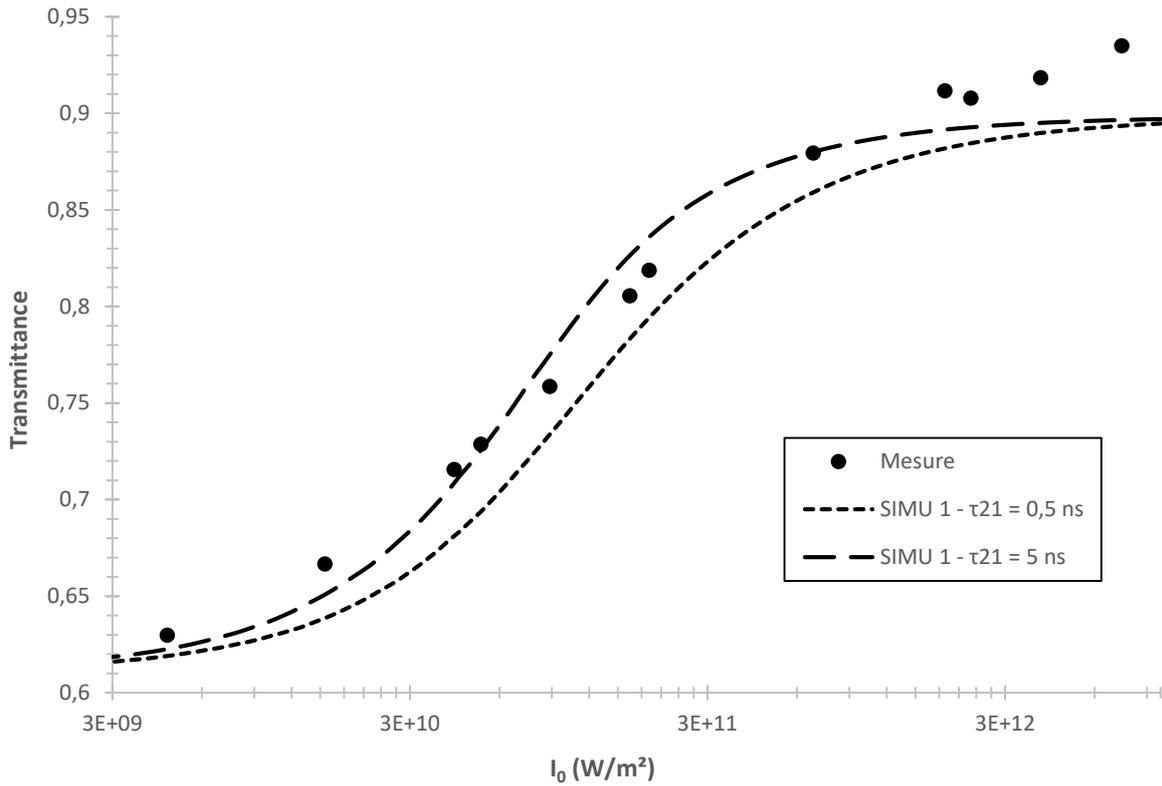


Figure 39 : Simulation de l'absorption saturable du BDN dans une couche mince de sol-gel de type 10.4.4. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 8.

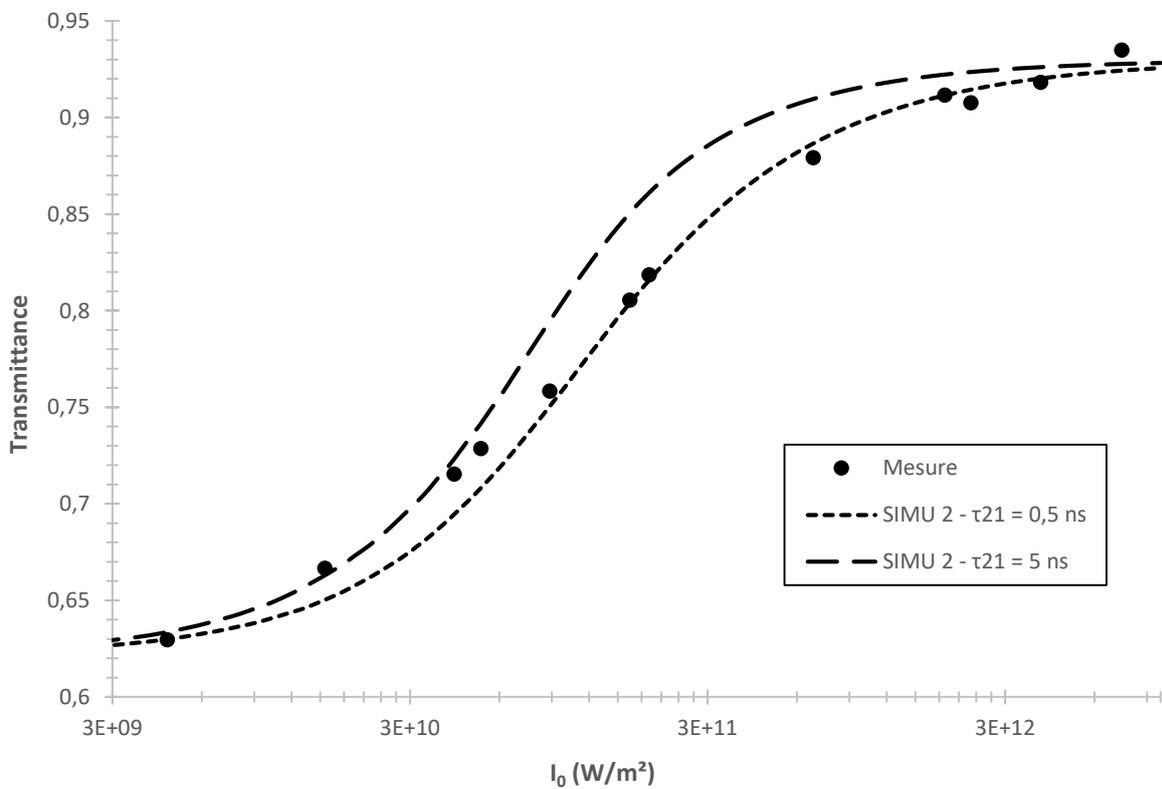


Figure 40 : Simulation de l'absorption saturable du BDN dans une couche mince de sol-gel de type 10.4.4. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 8.

### 5.2.3 Influence du vieillissement

Après le dépôt que nous avons réalisé, nous avons noté une légère décoloration des gouttes au cours du temps. Cela est probablement dû au fait que le processus d'évaporation des solvants de la solution n'a pas été complété lors de la phase de recuit, et en particulier l'évaporation du toluène. Aussi, nous avons décidé de procéder à une contre mesure 1 mois après le dépôt. Le résultat obtenu est présenté figure 41. Nous pouvons observer une variation de la transmittance de 74% à 84% environ pour une profondeur de modulation de 10%. L'effet absorbant saturable s'est donc largement estompé.

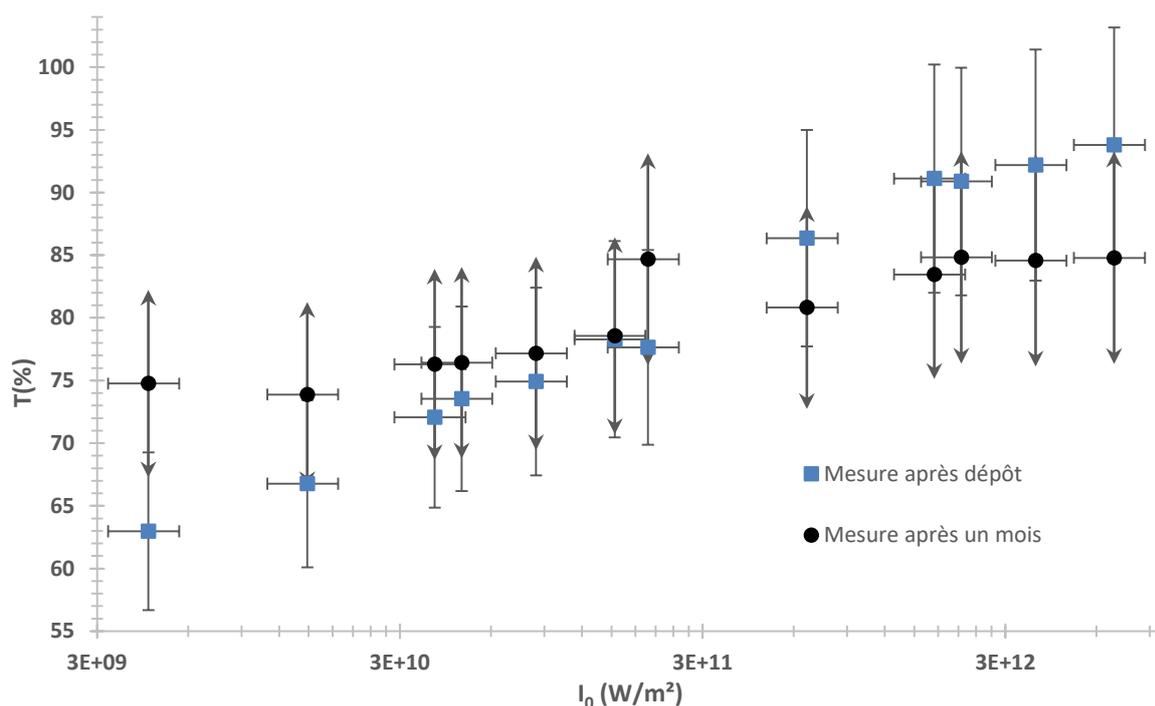


Figure 41 : Mesures d'absorption saturable d'une couche de 130 $\mu$ m de sol-gel dopé au BDN. La concentration en BDN dans la solution de précurseur est de 75 $\mu$ g/ml. Les deux mesures sont espacées temporellement d'un mois.

## 6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en place un banc de caractérisation, spécialement conçu pour mesurer l'absorption de guides d'ondes absorbants saturables. Pour l'instant, nous avons pu confirmer le fonctionnement de ce banc via la mesure d'absorption saturable de solutions contenant du BDN dans de l'acétate de cellulose et dans des mélanges de toluène et de sol-gel. Nous avons également démontré la possibilité d'utiliser le BDN dans de telles solutions afin de créer des couches minces absorbantes saturables d'une centaine de micromètres d'épaisseur. De plus, nous avons développé un modèle afin de simuler l'absorption saturable du BDN. A la fois pour nos solutions de BDN et de toluène, et pour notre couche mince, nous avons obtenu un bon accord entre mesures et simulations.

Pour la suite de notre étude, nous allons poursuivre les investigations concernant l'usage du BDN et du sol-gel pour créer des absorbants saturables sous la forme de couches minces sur des guides d'ondes intégrés à des substrats de verre. Nous aurons ainsi la possibilité d'utiliser notre méthode de mesure dans les conditions pour lesquelles elle a été conçue.



# Chapitre III

## Etude de l'interaction évanescente linéaire entre des guides surfaciques et un dépôt de sol-gel

Après avoir démontré un comportement absorbant saturable sur une couche épaisse d'une centaine de micromètres de sol-gel dopé au BDN, nous souhaitons investiguer le comportement de couches minces de quelques micromètres déposées sur un guide d'ondes. L'étude des propriétés absorbantes saturables de telles couches via une mesure transverse est difficile voire impossible à cause de leur faible épaisseur qui entraîne une faible longueur d'interaction. Aussi, nous allons directement effectuer des dépôts de sol-gel sur des guides d'ondes intégrés dans des substrats de verre dans le but d'augmenter la longueur d'interaction.

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer tout d'abord sur les procédés de fabrication, la caractérisation et la modélisation de ces guides d'onde. De plus, nous allons étudier l'interaction linéaire, à faible puissance, entre ces guides et des couches minces déposées à leur surface. L'étude de l'interaction non linéaire fera l'objet du chapitre 4.

### 1. Principe et réalisation de guides d'ondes surfaciques par échange d'ions sur substrat de verre

#### 1.1 Principe de la technologie d'échange d'ions

La technologie d'échange d'ions sur verre consiste à plonger un substrat de verre dans un bain de sels fondus. Les sels utilisés peuvent être de différentes natures en fonction de l'échange que l'on souhaite réaliser. En particulier, l'indice optique du verre peut être mis en relation avec sa composition [74], [75] via la formule suivante (3.1) :

$$n_D = 1 + \sum_m \frac{a_m N_m}{V_0} = 1 + \frac{R_0}{V_0} \quad (3.1)$$

où  $n_D$  est l'indice du verre à la raie D du sodium à 589,3nm, les  $a_m$  sont les constantes de réfraction des espèces  $m$ , les  $N_m$  sont les nombres d'atomes des espèces  $m$  par atome d'oxygène et  $V_0$  et  $R_0$  sont les

volumes et réfractivité du verre par atome d'oxygène. Lorsque l'on différencie l'expression (3.1), nous obtenons la formule suivante (3.2) :

$$\Delta n = \frac{c}{V_0} \left( \Delta R_0 - \frac{R_0 \Delta V_0}{V_0} \right) \quad (3.2)$$

où  $\Delta V_0$  et  $\Delta R_0$  sont les variations de volume et de réfractivité par atome d'oxygène dues à la modification de la composition du verre et  $c$  est la concentration normalisée en ions introduits dans le verre. Au vu de cette équation, nous voyons que l'indice du verre peut être changé en introduisant des ions de polarisabilité différente à ceux constituant le verre, qui modifieront la réfractivité du verre par atome d'oxygène ou bien en introduisant des ions de taille différente à ceux présents dans le verre, ce qui modifiera la densité du verre. C'est ce principe qui est utilisé dans la technologie d'échange d'ions sur verre.

## 1.2 Réalisation technologique de guides d'ondes surfaciques

Nous allons ici présenter la réalisation de guides d'ondes surfaciques sur substrat de verre par échange d'ions. En effectuant un masquage partiel de la surface de nos substrats avant l'échange, nous pouvons effectuer des modifications locales de l'indice optique du verre. La diffusion des espèces échangées au sein du verre introduit une augmentation de l'indice de réfraction qui permet le guidage de la lumière. Enfin, la couche masquante est enlevée et l'échantillon est découpé à la scie diamantée et poli optiquement sur ses arêtes. La figure 42 montre les grandes étapes de réalisation des guides.

Les verres utilisés dans le contexte de mes travaux de thèse sont des verres phosphates IOG1 optimisés pour l'échange d'ions. Les échanges d'ions sont réalisés avec bain constitué d'un mélange de nitrates de sodium et d'argent. Ce type d'échange donne de bons résultats car les ions argent introduisent une forte différence de polarisabilité sans introduire de contraintes mécaniques fortes auxquelles les verres phosphates sont particulièrement sensibles. La trempe du substrat dans le bain de sels fondus introduit un déséquilibre thermodynamique au niveau de la surface du verre car il y existe un gradient de concentration du couple d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$ . Aussi, une partie des ions sodium présents dans le verre et faiblement liés à la matrice vitreuse va rejoindre le sel pour laisser place à des ions argent. Ensuite, les ions argent vont s'échanger de proche en proche avec d'autres ions sodium situés plus en profondeur et un gradient de concentration en ion argent va apparaître, entraînant la formation d'un gradient d'indice.

Les contraintes que nous nous sommes fixées dans le cadre de ce travail concernent la modicité de nos guides autour de 1060 nm, c'est-à-dire le nombre de modes guidés dans notre structure. En effet, afin de pouvoir caractériser l'interaction avec un superstrat, il est primordial que la structure guidante soit monomode. Elle est ainsi plus facile à modéliser, et aucun doute n'est laissé sur la distribution

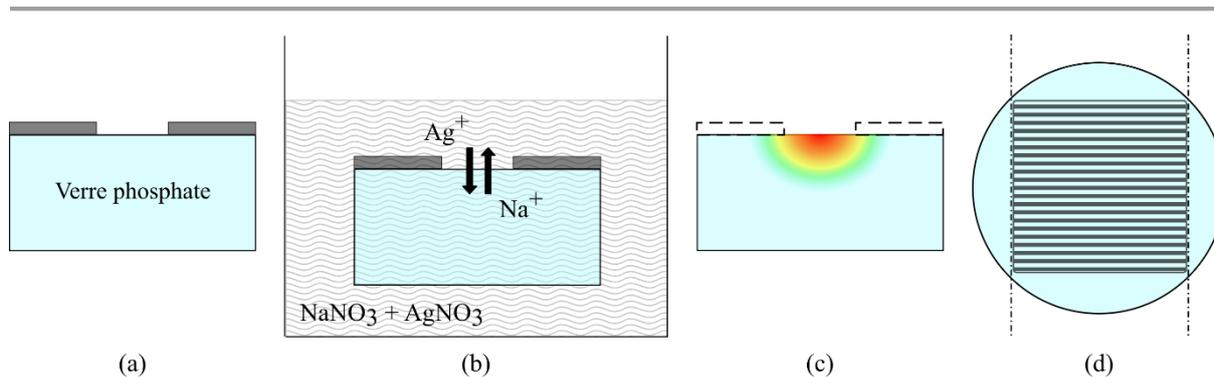


Figure 42 : Procédé de réalisation de guides surfaciques sur verre par échange d'ions. (a) : dépôt d'une couche masquante sur le substrat et ouverture de celle-ci par photolithographie et gravure. (b) : trempe du substrat dans des sels fondus. (c) : retrait de la couche masquante et nettoyage. (d) : découpe et polissage des extrémités de l'échantillon.

modale. Les paramètres d'échange utilisés pour notre étude sont issus des travaux de thèse de H. Ouslimani [55] dont les applications sont similaires. Nous avons donc décidé d'utiliser les mêmes paramètres technologiques puis d'en valider le résultat par des phases de caractérisation et de simulation. La couche masquante est une couche de silicium d'environ 40 nm obtenue par pulvérisation. Des ouvertures rectilignes de différentes largeurs (0,5-100  $\mu\text{m}$ ) sont réalisées via gravure sèche RIE (réactive ion etching). Les sels sont composés d'un mélange de  $\text{NaNO}_3$  et d' $\text{AgNO}_3$  (20 % molaire) maintenus à une température de 320 °C lors d'un échange durant 6 min. Cet échange est suivi d'un second échange beaucoup plus court de 10s, dans un sel de nitrate de sodium pur, afin de prévenir l'apparition de précipités d'argent à la surface de l'échantillon. Ces précipités constituent le principal défaut de l'échange Ag/Na car ils introduisent des pertes en excès dans les guides. Ensuite, l'échantillon est nettoyé grâce à une solution de nitrate de fer III puis avec du Remover. Enfin, l'échantillon est découpé à l'aide d'une scie diamantée et ses arrêtes sont polies optiquement. Le détail plus complet des différentes étapes technologiques se trouve dans le manuscrit de H. Ouslimani [55].

Les paramètres utilisés pour notre échange sont résumés dans le tableau 9. Avec ces paramètres, nous visons un comportement monomode pour une ouverture des guides allant de 0,8  $\mu\text{m}$  à 4  $\mu\text{m}$ .

	Echange 1	Echange 2 : « Flash »
Composition des sels	$\text{AgNO}_3$ : 20 % <sub>mol</sub> / $\text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_3$
Temps	6 min	10 s
Température (°C)	320	310

Tableau 9 : Paramètres d'échange d'ions utilisés.

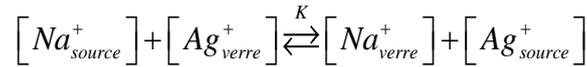
### 1.3 Modélisation numérique de l'échange d'ions

Afin de pouvoir calculer les grandeurs caractérisant les modes guidés au sein de nos guides d'ondes, nous avons besoin de la répartition de l'indice optique dans le verre suite à l'échange. En

pratique, l'expression du gradient d'indice est déterminée en utilisant l'équation (3.2) : d'après cette équation, pour de faibles variations d'indice, le gradient d'indice induit localement  $\Delta n(x,y)$  par l'échange d'ions Ag/Na est directement proportionnel à la concentration en ions argent introduits et nous pouvons exprimer l'indice de réfraction de la manière suivante :

$$n(x, y) = n_{\text{verre}} + \Delta n(x, y) = n_{\text{verre}} + \Delta n_{\text{max}} c(x, y) \quad (3.3)$$

avec  $n_{\text{verre}}$  l'indice du verre avant échange,  $\Delta n_{\text{max}}$  la variation maximale d'indice atteignable lorsque tous les ions sodium ont localement été échangés et  $c$  la concentration en ions argent introduits normalisée. Le paramètre  $\Delta n_{\text{max}}$  est mesuré expérimentalement, il a été évalué à  $\Delta n_{\text{max}} = 0,078 \pm 0,005$  lors des travaux de thèse de B. Charlet [54] en mesurant l'indice à la surface de substrat échangés pour différentes concentrations en argent. La diffusion des ions se faisant de la surface vers l'intérieur, c'est la concentration en ions argent à la surface du verre qui va donc déterminer la diffusion au sein du substrat. La résolution numérique du résultat de l'échange s'effectue alors en 2 étapes. La première étape est la détermination de la concentration en surface du verre, la seconde est celle de la diffusion en profondeur des ions. Les concentrations en ions échangés suivent l'équation de réaction suivante :



où  $K$  est la constante de la réaction. La concentration maximale en ions  $\text{Ag}^+$  pouvant être obtenue à la surface du verre dépend de cette constante de réaction et de la fraction molaire d'ions argent dans le bain  $x_{\text{Ag}}$  via la formule suivante [76]:

$$c_s = \frac{x_{\text{Ag}} K}{1 + x_{\text{Ag}} (K - 1)} \quad (3.4)$$

Cette concentration  $c_s$  est nommée concentration de surface, elle est déterminante pour la suite de la modélisation de la diffusion. En particulier, pour des sels d'argent concentrés à 20 % molaire  $c_s = 0,25$ . Cela correspond à une variation d'indice maximale en surface de  $\Delta n_{\text{max,surface}} = c_s \times \Delta n_{\text{max}} = 0,020$ .

Cette grandeur nous permet de modéliser la diffusion des ions en profondeur. Trois hypothèses sont utilisées par le modèle de diffusion que nous utilisons. La première est celle d'un échange site à site : chaque liaison ionique brisée avec un ion sodium est reformée instantanément avec un ion argent. Autrement dit, à tout instant, la somme des concentrations en ions argent et sodium dans le verre est égale à la concentration en ions argent au départ dans le verre.

Ensuite, nous supposons que la matrice est suffisamment souple pour que la différence de rayons ioniques entre les espèces échangées n'introduise pas de contraintes mécaniques au sein du verre. C'est une hypothèse acceptable pour le cas d'un échange Ag/Na, mais moins dans le cas d'un échange K/Na.

Enfin, nous supposons que la cinétique de l'échange surfacique est rapide par rapport à celle des phénomènes de diffusion. Cela nous permet ainsi de fixer la concentration en surface comme une

condition aux limites constante par rapport au temps. Cela implique que la quantité d'ions argent présents dans le bain d'échange soit grande au départ.

En l'absence de champ électrique appliqué, les courants de diffusion des ions sodium et argent sont opposés et nous pouvons montrer que la concentration en ions argent normalisée suit l'équation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\tilde{D}(c) \vec{\nabla} c) \quad (3.5)$$

avec  $\tilde{D}(c) = \frac{D_{Ag^+}}{1 - \alpha c}$  le coefficient d'interdiffusion ionique,  $\alpha = 1 - \frac{D_{Ag^+}}{D_{Na^+}}$  le coefficient de Stewart et

$D_{Ag^+}, D_{Na^+}$  les coefficients de diffusion des cations argent et sodium. Afin de décrire plus fidèlement le phénomène de diffusion, nous devons prendre en compte la variation de ces coefficients de diffusion en fonction de la concentration en ions argent due à l'effet d'alcalin mixtes qui est couramment décrit de la manière suivante [76]:

$$\begin{cases} D_{Na^+}(c) = D_{Na_1^+} e^{A(1-c^2)} \\ D_{Ag^+}(c) = D_{Ag_0^+} e^{Bc^2} \end{cases} \quad (3.6)$$

où  $A$  et  $B$  sont appelés coefficients d'alcalin mixte,  $D_{Na_1^+}$  est le coefficient de diffusion des ions sodium lorsque le verre est saturé en ions argent ( $c = 1$ ) et  $D_{Ag_0^+}$  est le coefficient des ions argent lorsqu'ils sont fortement minoritaires dans le verre ( $c = 0$ ).

Il apparaît que la simulation de la diffusion des ions échangés au sein des substrats repose sur l'évaluation des coefficients d'alcalin mixtes et sur les asymptotes des coefficients de diffusion. Ces paramètres ont été évalués lors du travail de thèse de B. Charlet [54] en déterminant l'indice de guides plans réalisés à 320 °C via la méthode de caractérisation en lignes noires ( voir paragraphe 2.4 de ce chapitre). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 10.

Paramètres de diffusion	Valeurs
$A$	$0,3 \pm 0,06$
$B$	$3,1 \pm 0,6$
$D_{Na_1^+} (\mu\text{m}^2/\text{min})$	$1,46 \pm 0,45$
$D_{Ag_0^+} (\mu\text{m}^2/\text{min})$	$0,64 \pm 0,3$

Tableau 10: Valeurs des paramètres de diffusion des ions  $Ag^+$  et  $Na^+$  dans le verre IOG1 pour une température de 320 °C [54].

## 1.4 Simulation de la propagation guidée

Grâce à la simulation numérique de l'échange d'ions par différences finies via un logiciel propriétaire, nous obtenons la carte d'indice de nos guides après échange. Notre objectif est maintenant de résoudre l'équation de propagation scalaire bidimensionnelle dans une coupe de nos guides via cette répartition de l'indice. Pour ce faire, nous utilisons la fonction de solveur de mode scalaire du logiciel commercial Optiwave. Nous utilisons une méthode de calcul par différences finies avec conditions aux limites de Dirichlet pour trouver les modes propres de la structure en résolvant l'équation vectorielle de Helmholtz suivante :

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0 n^2 \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) \quad (3.7)$$

Cette équation vectorielle peut en effet s'écrire sous la forme scalaire présentée en (3.8) lorsque les variations de la permittivité électrique du matériau selon l'axe de propagation est négligeable devant celle de la composante, selon ce même axe, du champ électrique.

$$(\nabla + k_0 n^2) E_{\perp} = -\nabla \left( \frac{\nabla n^2}{n^2} E_{\perp} \right) \quad (3.8)$$

où  $E_{\perp}$  est la composante transverse à la direction de propagation du champ électrique. La résolution de cette équation ne peut pas se faire analytiquement, c'est pourquoi nous utilisons le logiciel Optiwave.

Afin de s'affranchir de conflits de maillages et/ou éviter de faire des interpolations supplémentaires, nous avons choisi une maille commune pour la simulation de l'échange d'ions et pour la résolution numérique des modes propres. Nous utilisons un maillage constant et homogène de 100 nm par 100 nm. Nous avons choisi d'utiliser une fenêtre de calcul d'une taille de 40  $\mu\text{m}$  par 26  $\mu\text{m}$  centrée afin de décrire le guide surfacique en contact avec une couche d'air ou un substrat le cas échéant. La figure 43 montre un schéma de cette fenêtre de calcul et le tableau 11 regroupe les valeurs des différents paramètres de calcul.

L'épaisseur de la zone surplombant le guide diffusé est fixée à  $e_{tot}=6 \mu\text{m}$ . Cette zone peut comprendre deux régions dont la partie basse est une couche déposée en surface du guide simulé, représenté par un substrat d'épaisseur  $e_{sup}$  et la partie haute une couche d'air d'épaisseur  $e_{tot} - e_{sup}$ . La valeur de 6  $\mu\text{m}$  a été choisie de sorte que les solutions proposées par le logiciel ne dépendent plus de la taille de cette zone au-delà de cette épaisseur. Ainsi, la couche d'air est considérée comme infinie du point de vue du mode guidé.

La taille de la fenêtre de simulation a été volontairement choisie relativement grande par rapport à la taille des ouvertures de guides pour deux raisons. Il faut tout d'abord s'assurer que la totalité de la zone affectée par la diffusion soit couverte par la fenêtre de calcul. Cette étape est vérifiée en amont lors de la simulation de la diffusion afin que la concentration en ions argent obtenue tende vers 0 sur les

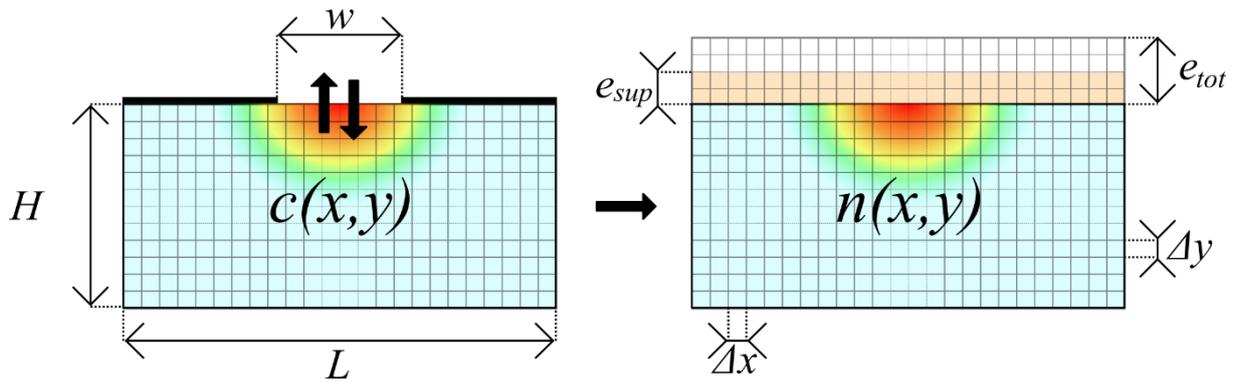


Figure 43 : Schéma de maillage du calcul de la concentration en argent par simulation de la diffusion (à gauche) et du solveur de mode utilisant le gradient d'indice (à droite). Les différents paramètres sont  $w$  la largeur de l'ouverture à la diffusion,  $H$  et  $L$  les hauteurs et largeur du substrat,  $\Delta x$  et  $\Delta y$  les pas de discrétisation suivants les axes  $x$  et  $y$  et enfin  $e_{sup}$  et  $e_{tot}$  les épaisseurs du superstrat et totale au-dessus du substrat.

$w(\mu m)$	$L(\mu m)$	$\Delta x(nm)$	$H(\mu m)$	$\Delta y(nm)$	$e_{tot}(\mu m)$	$e_{sup}(\mu m)$
0,8-10	40	100	20	100	6	0-3

Tableau 11 : Valeurs des différents paramètres de discrétisation pour les simulations de diffusion et pour le solveur de mode.

bords de la fenêtre de simulation. Ensuite, la fenêtre de simulation du solveur de mode doit également être élargie afin de limiter l'apparition de modes dus aux conditions aux limites de la fenêtre de calcul, qui sont des artefacts.

La figure 44 montre le mode obtenu via résolution de l'équation de propagation pour un guide simulé après 6 minutes d'échange Ag/Na à 20 % molaire en ions argent dont la largeur de la fenêtre de diffusion est de  $4 \mu m$ . De telles simulations ont permis de confirmer la plage de monomodicité visée, annoncée dans le paragraphe 1.2 à savoir des ouvertures de diffusion de  $0,8 \mu m$  à  $4 \mu m$ .

Après une phase de caractérisation de l'épaisseur et de l'indice des couches absorbantes saturables, nous serons plus tard en mesure d'utiliser cet outil pour étudier l'interaction entre les modes guidés et la couche.

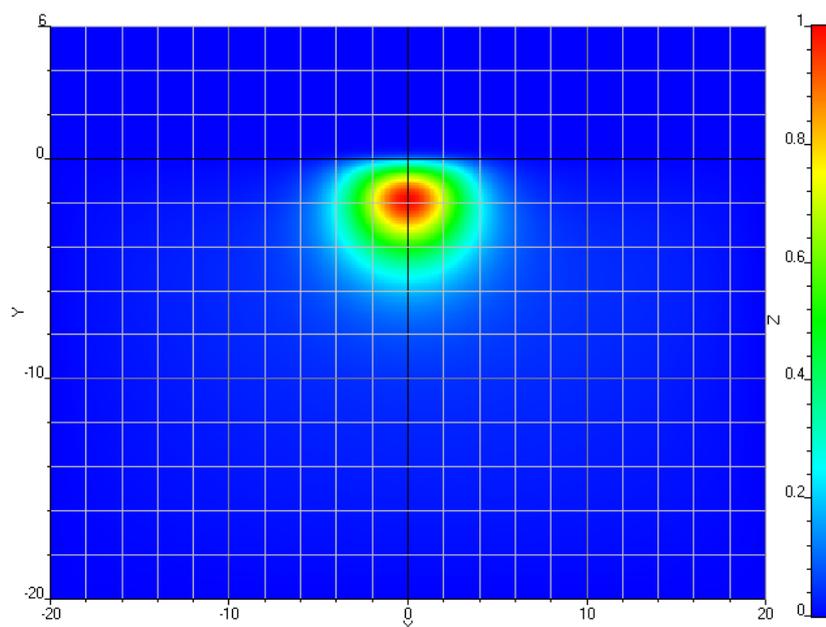


Figure 44 : Amplitude normalisée du champ électromagnétique du mode fondamental à 1060 nm au sein d'un guide échangé 6 minutes à 320 °C dans un bain à 20 % molaire en ions argent pour une largeur de diffusion de 4  $\mu\text{m}$ .

## 2. Caractérisation des guides d'onde

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes caractérisations nous permettant de nous assurer de la qualité et de la reproductibilité du procédé de réalisation des guides. Le caractère guidant et la modicité des guides sont tout d'abord vérifiés puis la taille des modes guidés est mesurée. Ensuite, les pertes par propagation sont estimées via une mesure des pertes par insertion. Cela permet à la fois de vérifier la performance des guides mais cela constitue également une mesure de référence pour de futures mesures d'interaction avec un superstrat.

### 2.1 Détermination de la modicité des guides et mesure de la taille des modes guidés

Ces deux caractérisations sont souvent faites simultanément et sur le même banc de mesure, dont un schéma est présenté à la figure 45. Nous utilisons une fibre HI1060 monomode clivée montée sur un porte fibre, tout ceci monté sur une platine de déplacement avec vis micrométriques, afin d'injecter la lumière issue d'une source laser à la longueur d'onde à laquelle nous souhaitons faire la caractérisation dans nos guides d'ondes. La lumière guidée par l'échantillon est collectée via un objectif de microscope Mitutoyo apochromatique à grossissement 50X et focalisée sur une caméra infrarouge de la marque SUI-Goodrich, modèle SU320KTS. Un jeu de différentes densités permet d'éviter la saturation du capteur de la caméra tout en ayant la plus grande dynamique possible. Enfin, un logiciel permet de visualiser la répartition de l'intensité perçue par le capteur et de traiter ces données.

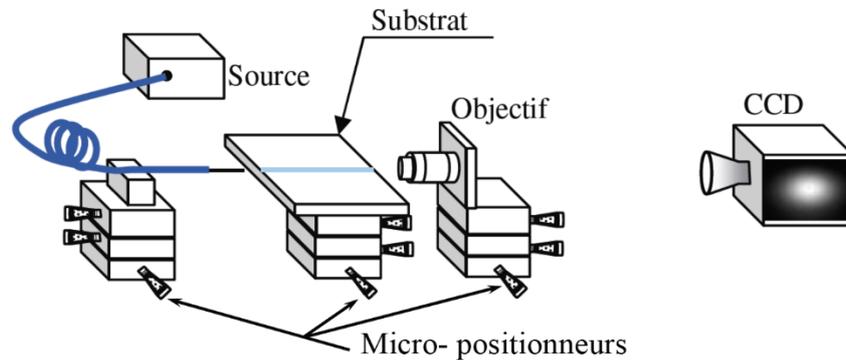


Figure 45 : Schéma du banc d'acquisition de l'intensité de modes guidés. Source H. Ouslimani [55].

Grâce à ce montage, nous pouvons donc observer la forme des modes guidés au sein des guides. Afin d'évaluer la modicité de chacun des guides, une fois l'injection correctement réalisée et une image obtenue à l'écran, nous modifions alors l'injection dans le guide par la fibre en déplaçant celle-ci de façon très fine dans le plan parallèle à la facette d'injection. Cela a pour effet de modifier la forme du champ excitant localement la structure guidante. Si celle-ci est multimode, la forme du champ observé à l'écran va alors dépendre du couplage en entrée et donc de la position de la fibre. À l'inverse, si la structure est monomode, le champ restera invariant face aux déplacements de la fibre. Cela nous permet donc d'évaluer la modicité de la structure. Grâce à cette mesure, nous avons également pu confirmer la plage de monomodicité visée, annoncée dans le paragraphe 1.2, et vérifiée par simulations dans le paragraphe 1.4 à savoir des ouvertures de diffusion de  $0,8 \mu\text{m}$  à  $4 \mu\text{m}$ .

Afin d'estimer la taille des modes guidés, nous avons besoin d'effectuer une calibration. Pour cela, des jonctions Y ont été réalisées sur nos échantillons grâce au masque utilisé. En injectant la lumière du côté de l'entrée commune et en focalisant sur la caméra les deux bras de sortie, et connaissant l'écartement entre les deux bras, nous avons alors accès à un coefficient de calibration exprimé en  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . A condition que le grossissement ne varie pas durant la campagne de mesure, nous pouvons alors accéder à la taille de modes guidés. Cette hypothèse est vérifiée lors de nos manipulations et le coefficient de calibration que nous obtenons est de  $0,11 \mu\text{m}/\text{pixel}$ .

D'une manière générale, la diffusion des ions au sein de la matrice étant homogène, pour une longueur d'onde donnée, le mode fondamental s'il existe doit donc respecter la symétrie de l'échange. Le profil horizontal du mode guidé devrait ainsi être symétrique, mais pas le profil vertical. Aussi, afin d'étudier et de comparer les modes fondamentaux, nous mesurons systématiquement 3 distances caractéristiques de ces modes à savoir la largeur à  $1/e^2$  horizontale  $W$  et les deux largeurs à  $1/e^2$  verticales supérieure  $D_1$  (au-dessus par rapport au maximum) et inférieure  $D_2$  (en dessous par rapport au maximum) de l'intensité du champ. Par convention, ces distances sont prises à  $1/e^2$  car nous mesurons l'intensité du champ électromagnétique. La figure 47 est une image du mode fondamental d'un guide d'ouverture  $4 \mu\text{m}$  réalisé avec nos paramètres d'échange, obtenue avec le banc décrit ci-dessus. Nous

avons représenté sur cette image les 3 distances caractéristiques. Deux sources d'incertitudes différentes s'appliquent à nos mesures. Premièrement, lors de l'extraction des distances nous sommes précis à  $\pm 1$  pixel de chaque côté ce qui nous donne une incertitude de  $\pm 0,22 \mu\text{m}$ . Ensuite, nous avons estimé l'incertitude liée aux erreurs de focalisation (dues au manipulateur) à environ  $0,2 \mu\text{m}$  pour une incertitude totale que nous avons fixée à  $0,40 \mu\text{m}$ . La figure 46 récapitule la taille de ces grandeurs caractéristiques à  $1060 \text{ nm}$  obtenues à la fois par la mesure et par la simulation (décrite en 1.4). Sur ce graphique, nous avons également représenté la zone où les guides sont monomodes avec une surbrillance en vert. Dans cette zone monomode, les valeurs mesurées semblent être très bien décrites par la simulation aux incertitudes de mesure près. D'une manière générale, la mesure de  $D_1$  est moins fidèle aux simulations que pour les autres grandeurs mais l'accord reste satisfaisant. Les mesures de  $W$  pour les largeurs d'ouverture de  $7 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$  sont plus larges que les valeurs simulées, cela est attribué au fait que la structure est multimode horizontalement dans cette zone. Ce problème est inhérent à la mesure car nous ne pouvons pas nous assurer que nous observons uniquement le mode fondamental. Toutefois, la tendance est bien respectée et l'écart acceptable.

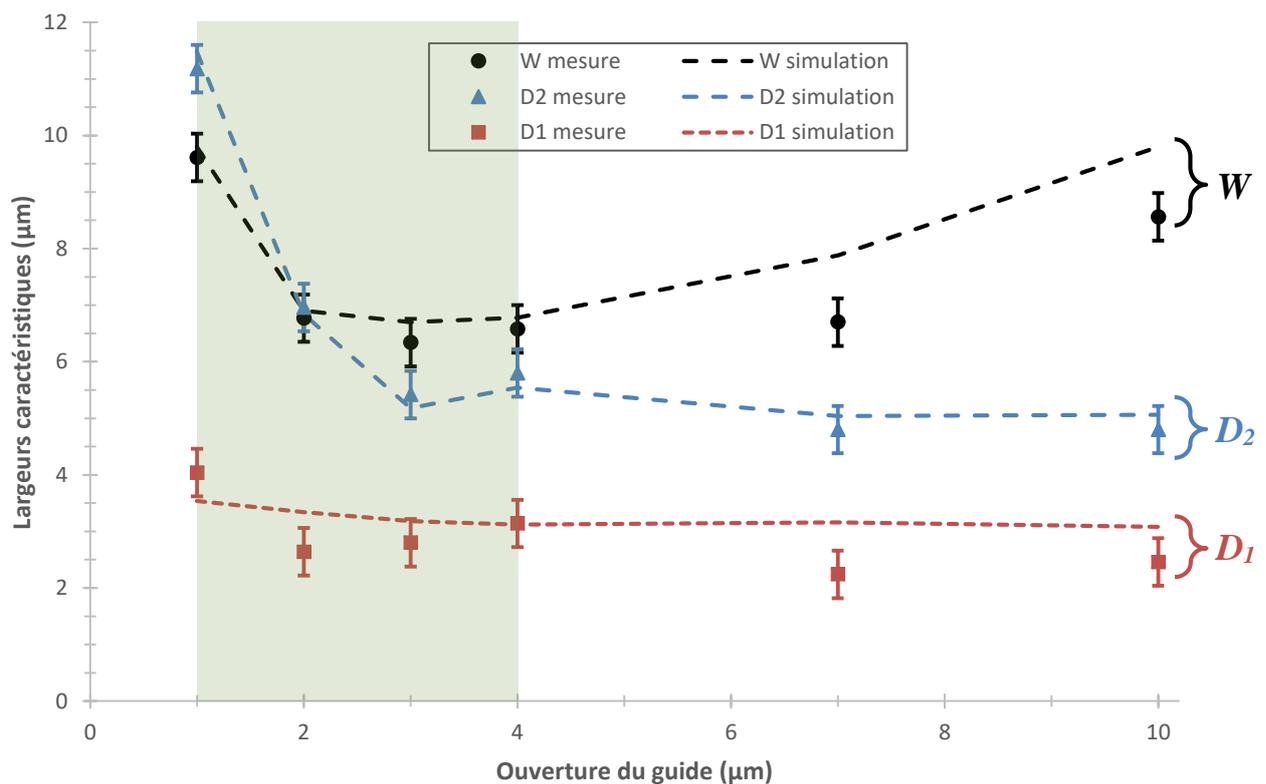


Figure 46 : Largeurs caractéristiques des modes fondamentaux à  $1060 \text{ nm}$  en fonction de l'ouverture des guides. Les courbes des valeurs mesurées sont en trait plein alors que les valeurs simulées sont en pointillés. La zone en surbrillance verte est monomode.

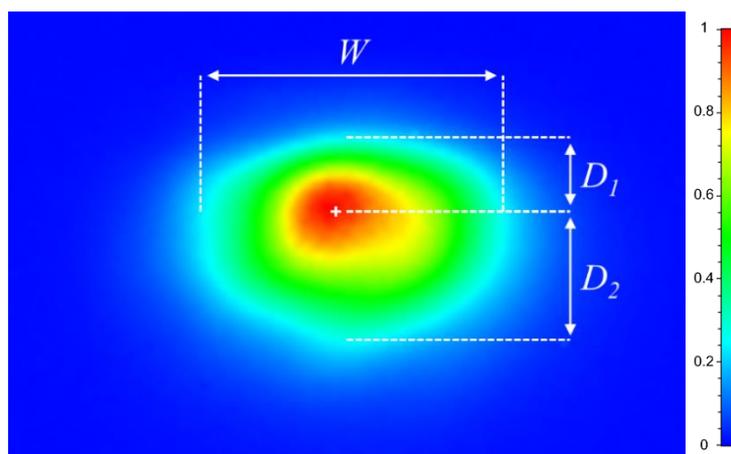


Figure 47 : Image de l'intensité du mode fondamental à 1060nm d'un guidé échangé à 6 minutes à 320 °C dans un bain à 20 % molaire en ions argent pour une ouverture de 4µm.  $W=6,78 \mu\text{m}$ ,  $D1=3,13 \mu\text{m}$  et  $D2=5,54 \mu\text{m}$ .

## 2.2 Détermination des pertes par propagation

La mesure des pertes est un moyen de vérifier la qualité de la réalisation du guide d'ondes. Par exemple, si des précipités d'argent se sont formés à la surface des guides, ou bien si un problème est survenu lors de la lithographie (coupure des guides...) ou lors de l'ouverture du masque, cela se répercutera sur les pertes par propagation. De plus, dans l'optique de réaliser un dispositif d'amplification, ces pertes doivent être les plus faibles possibles. Enfin, afin de caractériser complètement notre couche, nous devons mesurer les pertes que son ajout entraîne et donc caractériser les échantillons avant de faire les dépôts.

Expérimentalement, nous ne pouvons pas effectuer de mesure directe des pertes par propagation. En effet, les sources de pertes sont multiples et indissociables. Il existe différents protocoles permettant d'estimer ces pertes selon la précision que nous souhaitons obtenir. La méthode que nous avons adoptée consiste à approcher au plus près des facettes d'entrée et de sortie des guides 2 fibres optiques HI1060, monomodes sur notre plage d'utilisation. Afin d'optimiser le couplage et d'améliorer la qualité de la mesure, les fibres doivent être clivées à 90°. La fibre d'entrée est reliée à un laser émettant à la longueur d'onde à laquelle nous voulons évaluer les pertes alors que la fibre de sortie est reliée à un puissance-mètre. Les deux fibres sont montées sur des portes fibres pouvant être déplacés via un système de micro positionnement piézoélectrique selon les 3 directions de l'espace. Afin de prendre en compte les pertes liées au système de mesure, une mesure de référence est effectuée en soudant les 2 fibres entre elles. Nous appellerons pertes par insertion la différence entre ces deux mesures. La figure 48 montre un schéma du montage.

$$P_{insertion} (dB) = P_{ref} (dBm) - P_{échantillon} (dBm) \quad (3.9)$$

Cette formule nous donne une manière d'accéder aux pertes par insertion via nos mesures. D'un point de vue théorique, les pertes par insertion additionnent 3 sources des pertes : les pertes par

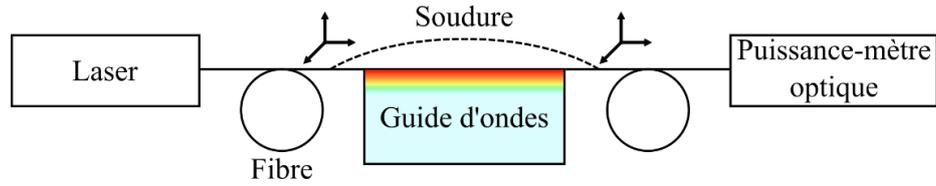


Figure 48 : Schéma du banc de mesure de pertes par insertion. En pointillé, la mesure de référence faite via soudure des fibres d'entrée et de sortie.

propagation au sein du guide, les pertes de Fresnel dues aux 2 paires de dioptres fibres/air et air/substrat et enfin les pertes de couplage dues au recouvrement imparfait du mode fibré d'excitation par rapport au mode propagé au sein du guide, en entrée et en sortie d'échantillon. Nous pouvons alors écrire la relation suivante :

$$P_{insertion} = P_{propagation} + 4P_{Fresnel} + 2P_{couplage} \quad (3.10)$$

Les fibres pouvant être mues avec une résolution de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres, lorsque nous bougeons les fibres le long de l'axe de propagation, nous observons expérimentalement des maxima et minima périodiques de la transmission. Ces derniers sont dus à la cavité Fabry Pérot formée des deux dioptres fibre/air et air/guide. Les indices de l'échantillon (1,52) et de la fibre (1,46) étant proches, la transmission maximale de cette cavité est très proche de 100 % (>99,99 %). Nous considérons donc pour la suite que notre banc de mesure nous permet de nous affranchir des pertes de Fresnel dans l'expression des pertes par insertion de la formule (3.10). Afin d'accéder aux pertes par propagation, il nous faut donc évaluer les pertes par couplage entre les modes des fibres et du guide d'ondes sur verre.

Pour évaluer les pertes par couplage, nous allons modéliser les modes fondamentaux par des champs gaussiens horizontalement et bi-gaussien verticalement grâce aux grandeurs  $W$ ,  $D_1$  et  $D_2$  définies précédemment. En ce qui concerne la fibre optique, le mode propagé est circulaire gaussien et son diamètre de mode  $S$  vaut  $6,2 \mu\text{m}$  à  $1060 \text{ nm}$  (donnée fournisseur Corning). Les pertes de couplages sont définies de la façon suivante :  $P_{couplage} \text{ (dB)} = -10 \log(\eta)$  où  $\eta$  est obtenu en calculant le recouvrement des champs de la fibre et du guide, comme l'explique la formule (3.11). La figure 49 montre une courbe des pertes par couplage pour différentes ouvertures de guide. Ces pertes sont comprises entre 0,5 dB et 1,3 dB et leur minimum se situe autour de  $4 \mu\text{m}$ .

$$\eta = \frac{\left| \iint E_{fibre} E_{guide}^* dx dy \right|^2}{\iint |E_{fibre}|^2 dx dy \iint |E_{guide}|^2 dx dy} = 2 \frac{\left( \left( \sqrt{\frac{1}{S^2} + \frac{1}{D_1^2}} \right)^{-1} + \left( \sqrt{\frac{1}{S^2} + \frac{1}{D_2^2}} \right)^{-1} \right)^2}{S^2 W (D_1 + D_2) \left( \frac{1}{S^2} + \frac{1}{W^2} \right)} \quad (3.11)$$

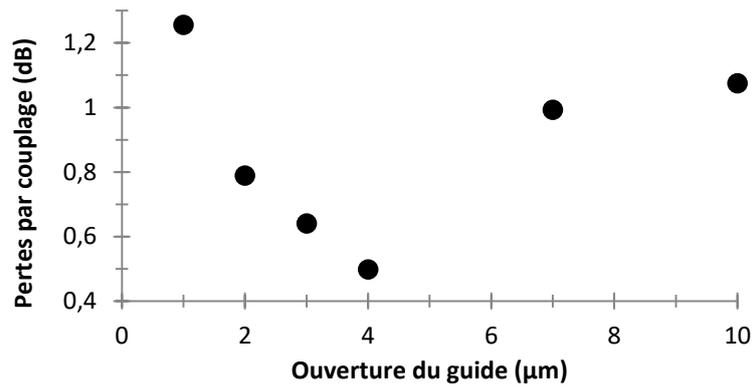


Figure 49 : Pertes par couplage à 1060 nm entre un mode de fibre H11060 et le mode fondamental d'un guide échangé pour différentes ouvertures de guides.

Grâce à l'estimation des pertes par couplage, nous pouvons désormais avoir accès aux pertes par propagation. Nous avons mesuré les pertes par insertion de 4 échantillons constitués de 6 séries de guides d'ouvertures variables. Nous avons donc un total de 24 guides pour chaque longueur donnée. Nous ne prenons pas en compte les guides endommagés (problème de lithographie, précipités d'argent, éclat sur facette d'entrée/sortie...). Parmi les guides restants, nous avons sélectionné uniquement les guides dont les pertes étaient inférieures à la moyenne des pertes sur la totalité de l'échantillon de mesure. Enfin, ces pertes et leur écart type sont représentés sur la figure 50. Nous pouvons observer que les pertes sont minimales pour des ouvertures de guide de 4 μm à 7 μm et sont inférieures à 0,2 dB/cm ce qui est suffisamment performant pour la réalisation d'éventuels dispositifs LASER et comparables à l'état de l'art des pertes par propagation dans substrat amplificateur qui sont de 0,1 dB/cm. Nous observons une importante variabilité de ces pertes pour les guides d'ouverture 1 μm et 2 μm, une piste d'explication est qu'un défaut de taille donnée (pouvant apparaître lors de la photolithographie ou lors de l'échange principalement) entrainera de plus fortes pertes sur des guides de plus petite taille. Du fait de cette variabilité, nous privilégierons tant que faire se peut pour nos futures caractérisations des mesures sur des guides de 4 μm, en particulier pour caractériser l'interaction avec des couches minces.

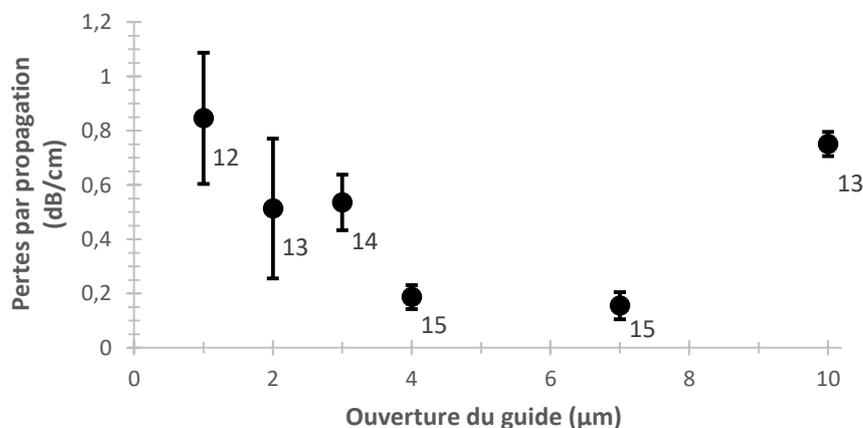


Figure 50 : Pertes par propagation des guides échangés en fonction de leur ouverture. Les étiquettes de données représentent l'effectif de la mesure.

### 3. Dépôt, mise en forme et caractérisation de couches minces absorbantes saturables

#### 3.1 Procédé de dépôt et caractérisation des couches de sol-gel

##### 3.1.1 Procédé de dépôt des couches de sol-gel

Nous avons mis au point un premier procédé de dépôt des couches de sol-gel à partir de procédés standards. Le dépôt par trempage ne nous permet pas de réaliser des dépôts homogènes et sur la totalité de nos échantillons facilement. En effet, s'ils sont maintenus par pincement, la zone pincée ne présentera pas de dépôt en surface. S'ils sont maintenus sous vide par la face du dessous, le dépôt pourra alors couvrir toute la surface de l'échantillon, mais le dispositif d'aspiration entraîne alors de fortes inhomogénéités de dépôt (car la section trempée n'est pas régulière). Nous avons donc choisi d'utiliser la centrifugation pour déposer les couches. Dans un premier temps, nous avons décidé d'utiliser la technique jusqu'ici utilisée pour nettoyer les traces sur les facettes d'entrée et de sortie dues au dépôt de sol-gel. Il s'agit de nettoyer les facettes à l'aide d'un papier optique imbibé d'éthanol afin de capturer les gouttes de sol-gel par capillarité en altérant le moins possible le dépôt alors non traité et donc encore sensible aux solvants. La mise en œuvre de cette technique requiert donc que l'échantillon soit déjà découpé et poli avant le dépôt.

Une fois l'échantillon découpé et poli optiquement, quelques gouttes de solution sont déposées sur l'échantillon à l'aide d'une pipette en verre, puis l'échantillon est mis en rotation, voir figure 51. Ensuite le dépôt est recuit pendant 1 h à 110 °C dans une étuve puis insolé durant 20 minutes à l'aide d'une lampe à xénon.

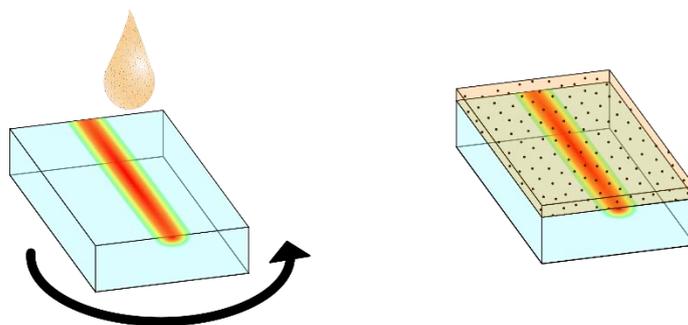


Figure 51 : Dépôt de sol-gel en couche mince par spin coating sur échantillon découpé et poli.

##### 3.1.2 Etalonnage de l'épaisseur des dépôts de sol-gel

Afin de pouvoir estimer l'épaisseur des dépôts que nous faisons, nous avons mesuré l'épaisseur de différents dépôts réalisés à différentes vitesses de rotation à l'aide de la centrifugeuse. La mesure de l'épaisseur a été réalisée à l'aide d'un profilomètre. Afin de connaître cette épaisseur, nous avons réalisé plusieurs entailles au milieu des dépôts à l'aide d'un cutter. Nous avons ensuite moyenné la différence

de hauteur entre l'échantillon sans et avec dépôt sur les différentes entailles. Cette mesure a par ailleurs été faite sur des dépôts réalisés à partir de deux mélanges de toluène et de 10.4.4 dans des proportions différentes. L'une avec 50% volumique de 10.4.4 et l'autre avec 33% volumique de 10.4.4 Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 52. Nous voyons que plus la proportion de toluène dans le mélange est grande et plus le dépôt est fin, cela s'explique par le fait que la viscosité du toluène est inférieure à celle de la solution de sol-gel. Aussi, augmenter la part de toluène diminue la viscosité totale du mélange et donc diminue l'épaisseur du dépôt.

En jouant sur la proportion de toluène et sur la vitesse de rotation, nous avons réussi à faire varier l'épaisseur des couches entre 700 nm et 1600 nm.

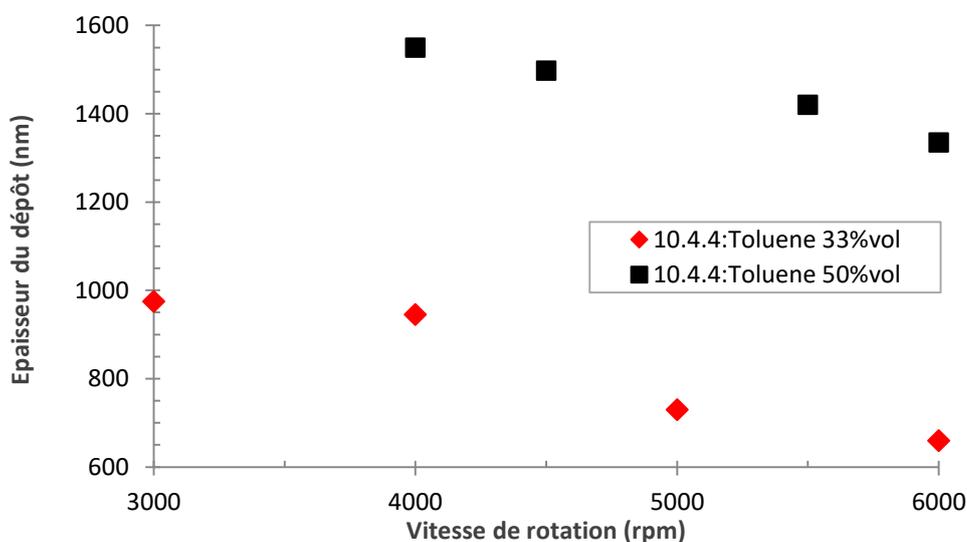


Figure 52 : Épaisseur de dépôt en fonction de la vitesse de rotation de la centrifugeuse pour deux dilutions différentes de sol-gel et de toluène.

### 3.1.3 Caractérisation de l'indice des couches de sol-gel

Afin de caractériser l'indice des couches de sol-gel, nous utilisons la technique de caractérisation dite en « lignes noires » ou « m-lines » [77]. Cette technique est adaptée à la mesure de l'épaisseur, de l'indice et de la biréfringence de couches minces. Notre exploitation des mesures s'est cependant limitée à l'extraction de l'indice optique. Le principe de cette mesure est décrit sur la figure 53. Un prisme est accolé sur la couche à caractériser et un point de contact est effectué par pression mécanique. La condition nécessaire pour pouvoir observer des lignes noires est  $n_{prisme} > n_{couche} > n_{substrat}$ . Le prisme et le substrat sont donc choisis en conséquence, dans notre cas nous utilisons un substrat de BF33 dont la valeur de l'indice de réfraction a été obtenue auprès du fabricant et vaut  $n_{sub} = 1,463$ . Le faisceau d'un laser monochromatique est focalisé sur le point de contact. La présence de ce faisceau au niveau du contact permet d'exciter la partie évanescente des modes guidés de la couche. Du point de vue de l'optique géométrique, les rayons incidents satisfaisant la condition de guidage au sein de la couche vont

alors se propager au sein de la couche et leur contribution énergétique en sortie de prisme est donc moindre. De fait, des lignes noires peuvent être observées à la sortie du prisme, la figure 53 montre un schéma de ce principe. La mesure consiste alors à relever la position angulaire par rapport à la normale  $\theta_m$  de ces lignes. Cette mesure peut être effectuée grâce à un goniomètre. Le système que nous utilisons est un capteur de puissance monté sur un bras rotatif mu par un moteur pas à pas très précis.

Nous présentons figure 54 le résultat d'une acquisition sur une couche de 10.3.3 à la longueur d'onde de 1059,3 nm, la lumière incidente étant polarisée en transverse électrique (TE). Nous avons pris soin de déposer une couche non diluée au toluène, plus épaisse, afin d'obtenir plusieurs modes guidés, ce qui est nécessaire pour retrouver les paramètres physiques de la couche. Ces couches mesurent typiquement entre 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le tableau 12 présente les indices effectifs des modes guidés de la couche correspondants aux chutes de puissances observées sur le graphique de la figure 54. L'indice effectif d'un mode donné est obtenu à partir de l'indice du prisme, de son angle et de la position angulaire par rapport à la normale du prisme de la ligne noire mesurée pour ce mode en utilisant la formule (3.12) [78]. Cette formule peut être établie en écrivant les conditions de guidage au sein de la couche.

$$n_{eff} = n_{prisme} \sin \left( \arcsin \left( \frac{\sin \theta_m}{n_{prisme}} \right) + A \right) \quad (3.12)$$

où  $n_{eff}$  est l'indice effectif du mode et  $\theta_m$  l'angle par rapport à la normale de la face de sortie du prisme de la ligne noire mesurée pour ce mode.

Le prisme doit par ailleurs être caractérisé afin de mesurer son angle au sommet et son indice optique. L'angle au sommet est obtenu en mesurant les positions angulaires des normales aux deux faces formant l'angle, nous avons obtenu une valeur de  $A = 59,925^\circ \pm 0,002^\circ$ . L'indice à 1059,3 nm est lui obtenu en mesurant le minimum de déviation du prisme et nous avons obtenu  $n_{prisme} = 1,70075 \pm 0,00005$ .

Afin de retrouver les paramètres physiques des couches de sol-gel à partir de nos mesures de m-lines, nous devons résoudre l'équation de propagation au sein du guide planaire formé de la couche mince déposée sur un substrat de verre et au contact d'un superstrat au-dessus, de l'air pour nous. Cette résolution dans le cas d'une onde transverse électrique TE nous permet d'aboutir à l'équation (3.13) [79] où  $m \in \mathbb{N}$ ,  $m$  est appelé l'ordre du mode.

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_{couche}^2 - n_{eff}^2} - \arctan \left( \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}}{\sqrt{n_{couche}^2 - n_{eff}^2}} \right) - \arctan \left( \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}}{\sqrt{n_{couche}^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (3.13)$$

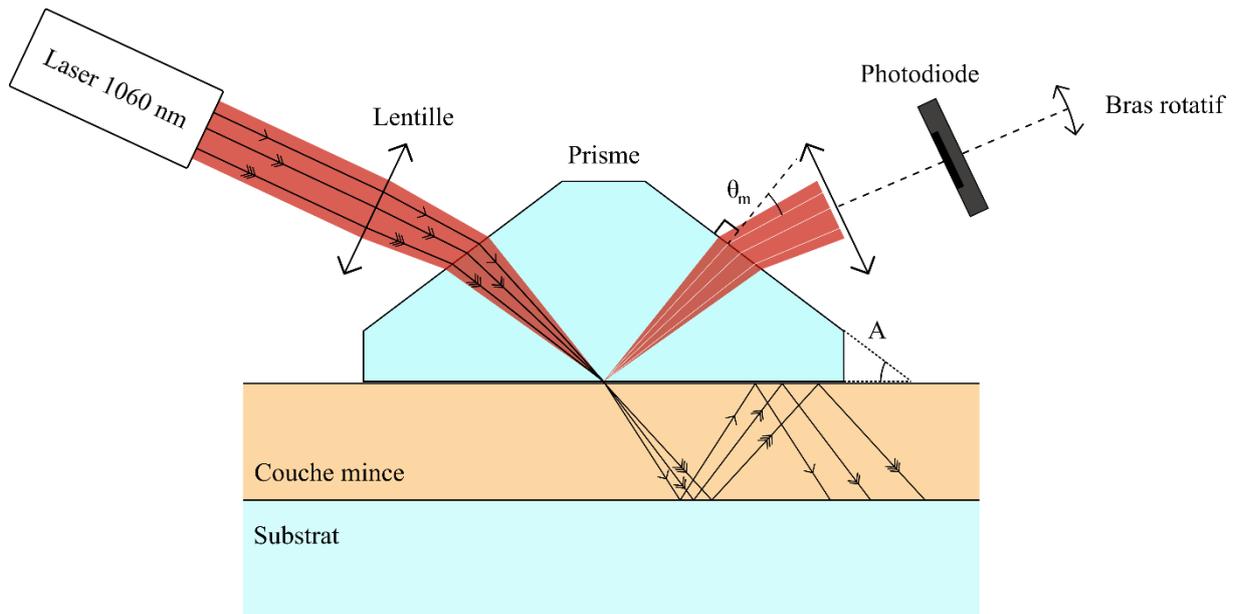


Figure 53 : Schéma de principe de la mesure de  $m$ -lines.

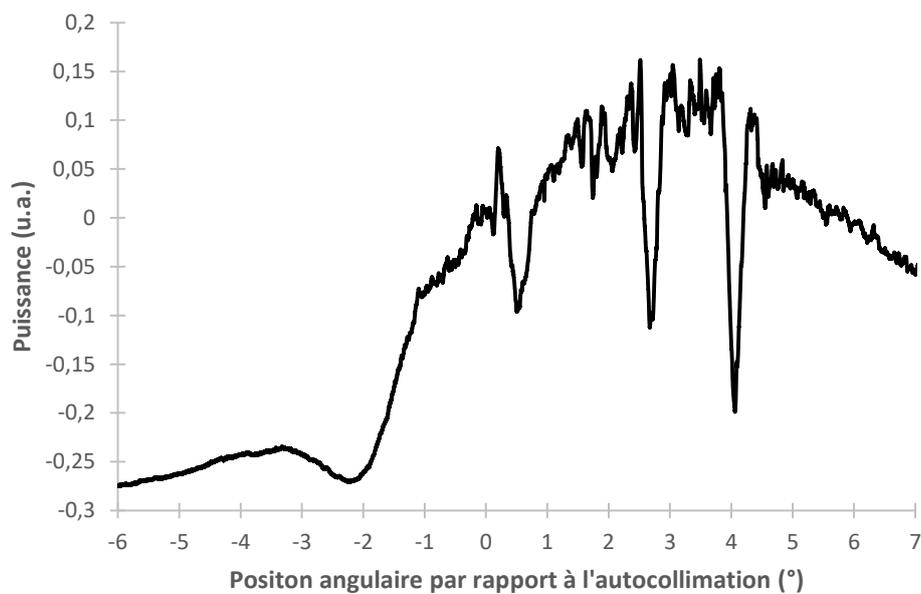


Figure 54 : Mesure en lignes noires ou «  $m$ -lines » en TE à 1059,3 nm. Puissance transmise en unité arbitraire en fonction de la position angulaire par rapport à la position d'autocollimation.

Ordre du mode	Position angulaire par rapport à l'autocollimation $\theta_m$ (°)	$n_{eff}$
1	$0,502 \pm 0,002$	$1,4761 \pm 0,0001$
2	$2,671 \pm 0,002$	$1,4966 \pm 0,0001$
3	$4,061 \pm 0,002$	$1,5060 \pm 0,0001$

Tableau 12: Indices effectifs des modes guidés au sein de la couche de sol-gel à 1059,3 nm.

Afin de remonter aux paramètres physiques de la couche,  $n_{couche}$  et  $d$ , nous avons utilisé l'algorithme d'optimisation implémenté dans le logiciel Gnuplot qui utilise une méthode non linéaire de calcul des moindres carrés de Marquardt-Levenberg afin de minimiser par rapport à ces paramètres l'erreur entre la fonction  $m(n_{eff})$  et nos points de mesure (cf Tableau 12). Le résultat de cette optimisation pour nos mesures sur couche de 10.3.3 est présenté sur la figure 55. Ce procédé a également été réalisé sur des couches de 10.4.4 et 10.7.7 et les valeurs obtenues sont résumées dans la tableau 13.

Nous ne nous sommes pas intéressés aux valeurs d'épaisseur données par les optimisations. Ce paramètre est moins critique que l'indice et de plus, lors d'un dépôt pleine plaque, l'épaisseur n'est pas tout à fait constante et elle peut donc varier d'un point de contact à un autre lors d'une mesure de m-lines. Nous avons cependant vérifié que ces valeurs sont cohérentes avec les mesures réalisées au profilomètre.

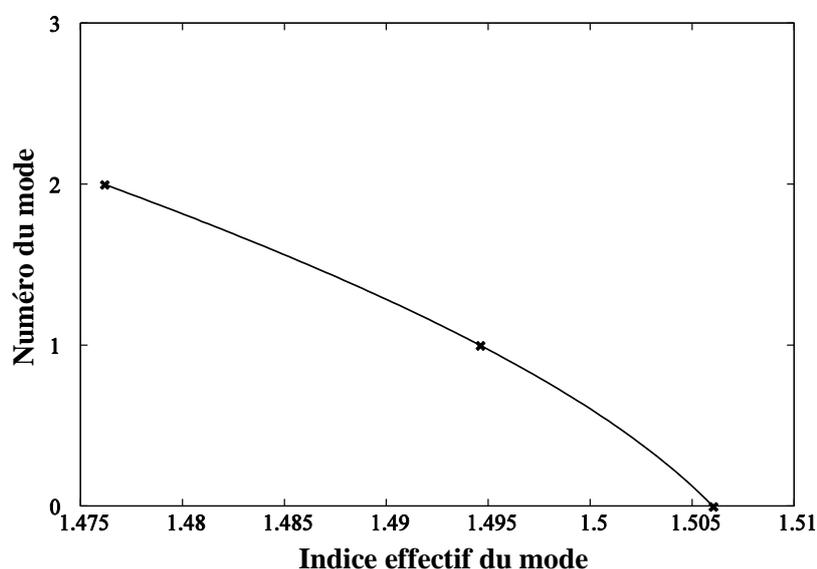


Figure 55 : Numéro du mode en fonction de son indice effectif. Courbe obtenue par minimisation d'erreur par rapport aux valeurs de  $n_{couche}$  et  $d$ , grâce à la fonction fit du logiciel Gnuplot à partir de mesures faites sur couche de 10.3.3 présentées figure 54. Les paramètres optimaux obtenus ici sont  $n_{couche} = 1,509$  et  $d = 4,3\mu\text{m}$ .

Type de sol-gel	Indice de réfraction à 1060 nm
10.3.3	$1,509 \pm 0,001$
10.4.4	$1,513 \pm 0,001$
10.7.7	$1,540 \pm 0,001$

Tableau 13: Valeurs des indices de réfraction à 1060 nm de différents sol-gel obtenues par m-lines.

### 3.1.4 Modicité et pertes des guides avec couches de sol-gel

Nous avons imagé les modes en sortie des échantillons et évalué les pertes par insertion de guides surfaciques avec couches de sol-gel déposées suivant le procédé décrit en 3.1.1. Il apparaît que la modicité et la taille des modes guidés est restée inchangée. Toutefois, les couches n'étant pas présentes jusqu'au bout des arêtes et donc n'étant pas polies optiquement, comme le montre la figure 56, nous n'avons pas la certitude d'observer les modes qui sont bel et bien guidés au sein de la structure formée par l'ensemble guide-couche. À titre d'exemple, nous avons simulé un mode propagé au sein d'un guide de  $4\ \mu\text{m}$  d'ouverture recouvert d'une couche de  $10.4.4$  de  $1,4\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, afin de comparer avec le mode propagé dans la même structure sans superstrat (simulation déjà effectuée partie 1.4 de ce chapitre, présentée figure 44). Nous voyons que la présence de la couche, d'indice supérieur à celui de l'air a pour conséquence de modifier légèrement la forme du mode et également de remonter son maximum. Le décalage de maximum vertical observé est de  $300\text{nm}$ . Les tailles caractéristiques des deux modes sont résumées dans le tableau 14. Ayant au préalable évalué notre incertitude de mesure autour de  $0,40\ \mu\text{m}$ , il est difficile de discriminer ces deux modes. L'indicateur le plus fiable est le décalage du maximum du mode guidé.

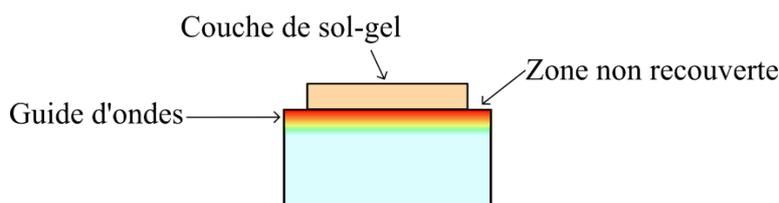


Figure 56 : Schéma d'une couche de sol-gel déposée sur un guide d'ondes dont les arêtes ont été nettoyées à l'aide d'éthanol et de papier optique.

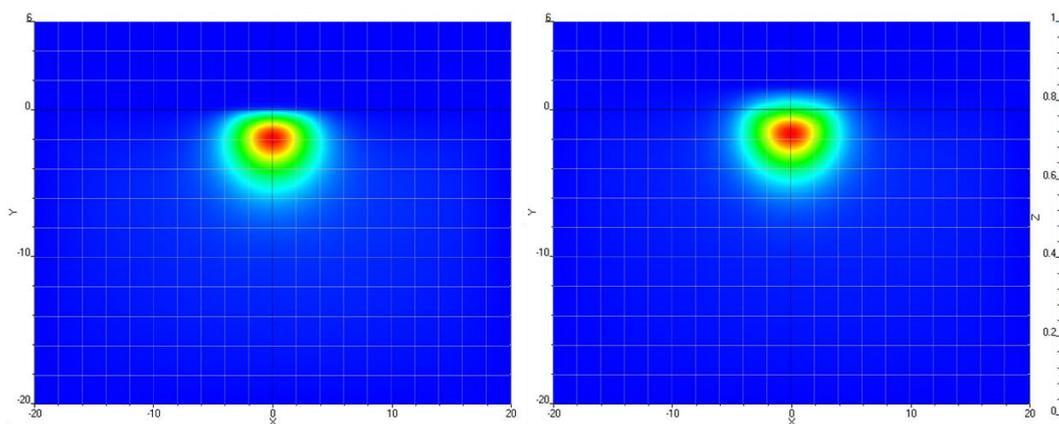


Figure 57 : Exemple de comparaison des simulations de mode guidé d'un guide de largeur  $4\ \mu\text{m}$  sans superstrat (gauche) et avec une couche de  $1,4\ \mu\text{m}$  de  $10.4.4$  (droite).

	Structure sans couche	Structure avec couche de $1,4\ \mu\text{m}$ de $10.4.4$
$W\ (\mu\text{m})$	6,78	6,97
$D_1\ (\mu\text{m})$	3,12	3,55
$D_2\ (\mu\text{m})$	5,54	5,30

Tableau 14 : Comparaison des tailles caractéristiques des modes guidés de deux guides d'ouverture  $4\ \mu\text{m}$  sans superstrat et avec couche de  $1,4\ \mu\text{m}$  d'épaisseur de  $10.4.4$ .

En outre, nous avons essayé de mesurer les pertes par propagation dues à l'ajout des couches. Cependant, les pertes par insertion que nous avons mesurées sont extrêmement variables d'un guide à l'autre pour une même ouverture de guide, et entre les différentes ouvertures. En effet, nous avons observé des écarts pouvant dépasser la dizaine de décibels, comme le montre la figure 58. Nous avons attribué cette variation aux pertes introduites lors de la transition entre la zone sans sol-gel et la zone avec sol-gel. En effet, le sol-gel n'est ici pas dopé et les pertes ne sont donc pas dues à la présence d'absorbant, et le sol-gel est également à priori peu absorbant. En revanche, les rebords de nos dépôts présentent systématiquement un bourrelet qui doit entraîner des soucis de couplage entre la partie du guide sans dépôt et celle avec dépôt, la figure 59 (a) montre une photographie illustrant l'inhomogénéité entraînée par la technique de nettoyage à l'éthanol utilisée.

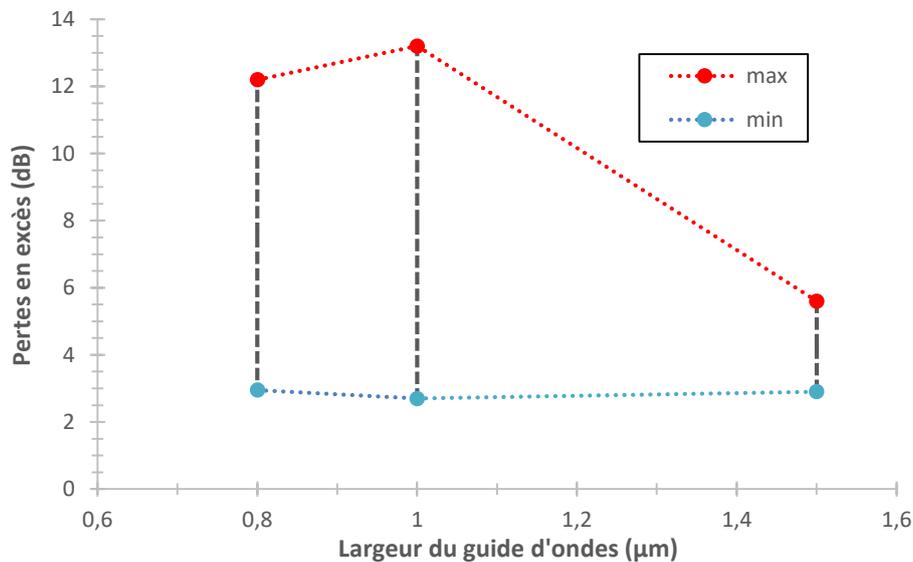


Figure 58 : Pertes en excès mesurées sur des guides monomodes d'ouvertures entre 0,8  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ . Le maximum ainsi que le minimum de pertes recensées sont représentés.

### 3.2 Développement de différents procédés de dépôt et traitements des couches de sol-gel

Afin de rendre plus reproductibles et diminuer autant que possible les pertes dues à l'ajout de sol-gel sur les guides, nous avons testé différentes techniques de mise en forme des couches.

#### 3.2.1 Nettoyage/Polissage des arrêtes

Cette technique, utilisée sur les échantillons présentés au paragraphe 3.1 de ce chapitre, consiste à nettoyer les arrêtes avec un papier optique imbibé d'alcool. Cette opération doit s'effectuer sitôt le dépôt par centrifugation effectué et avant son recuit. Cette technique a l'avantage d'être très rapide et

est très facile à mettre en œuvre. En revanche, comme nous pouvons l'observer sur la vignette (a) de la figure 59, le résultat n'est pas de très bonne qualité : il existe une interface aux bords de l'échantillon avec une zone proche de l'arête où il n'y a plus de dépôt alors que le reste de l'échantillon est couvert de dépôt. Cela n'est pas critique en tant que tel, en revanche cette interface n'est pas homogène. Les pertes liées au sol-gel observées grâce à cette technique de nettoyage peuvent différer jusqu'à 10 dB d'un guide à l'autre, comme montré en 3.1.4.

Nous avons ensuite testé le polissage du sol-gel de deux manières différentes : avant son recuit et après son recuit. La technique de polissage utilisée est la technique standard que nous utilisons pour nos verres. Nous avons premièrement essayé de polir avant le recuit, lorsque le matériau est plus ductile. Nous pouvons observer le résultat sur la vignette (b) de la figure 59. Comme nous pouvons l'observer, le sol-gel recouvre la quasi-totalité de la surface de l'échantillon cependant des éclats sont apparus, dont la taille est de l'ordre de la centaine de micromètres. Ensuite, nous avons effectué le polissage du sol-gel après son recuit. Le résultat est présenté sur les vignettes (c) et (d) de la figure 59. Nous pouvons voir que dans ce cas également le sol-gel recouvre la quasi-totalité de l'échantillon. En revanche, des défauts de deux types sont également apparus : des éclats et des décollements. A nouveau les éclats (vignette de gauche) sont d'environ 100  $\mu\text{m}$ , en ce qui concerne les décollements (vignette de droite), ils sont de taille plus importante et peuvent s'étendre sur plusieurs millimètres. Nous reconnaissons les décollements par l'observation de franges d'interférence qui les caractérisent. En effet, la lame d'air présente entre l'échantillon et le dépôt donne lieu à des observations telles que sur la photographie présentée. Nous avons par ailleurs également observé ces décollements lors du polissage avant recuit, mais ceux-ci avaient plutôt tendance à former de gros éclats. Le polissage après recuit ne semble donc pas forcément plus fiable, même si nous avons réussi à obtenir des arêtes sans défaut visible sur des distances de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  à 1 mm.

#### **3.2.2 Utilisation d'une scie polisseuse**

Nous avons également utilisé une scie polisseuse pour la découpe, à la place de la scie utilisée de manière standard pour découper les puces sur verre. Cette technique a été utilisée ailleurs pour réaliser des guides ruban sur niobate de lithium [80]. Les parois des guides obtenues par cette méthode étant de qualité optique, nous avons pensé que cette technique pourrait résoudre notre problème de qualité d'arêtes via un polissage simultané de la couche et du substrat. Le sol-gel étant relativement proche de l'état vitreux, nous avons utilisé une lame adaptée à la dureté du verre. Nous avons procédé à la découpe après recuit et insolation du sol-gel. Nous pouvons observer le résultat sur la figure 60. Nous pouvons voir que la découpe ne s'est pas déroulée de façon optimale car le trait de découpe n'est pas tout à fait droit. Cela est dû à des vibrations de la lame lors de la découpe. En effet, notre échantillon étant épais,

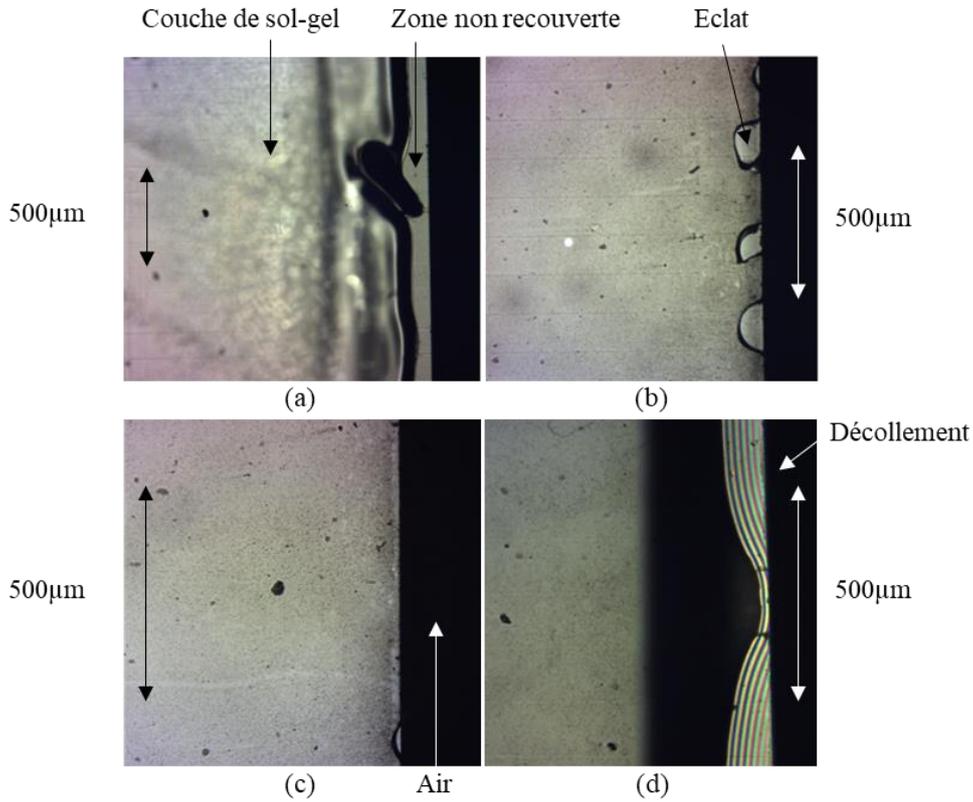


Figure 59 : Essais de mise en forme de couches sol-gel. Sur les images, les échantillons sont situés sur la gauche, les bandes verticales noires de droites représentent des zones d'air, sans échantillon. (a) : l'arrête a été nettoyée à l'éthanol après le dépôt et avant le recuit. (b) : l'arrête a été polie avant le recuit de la couche. (c),(d) : le recuit a été fait avant le polissage.

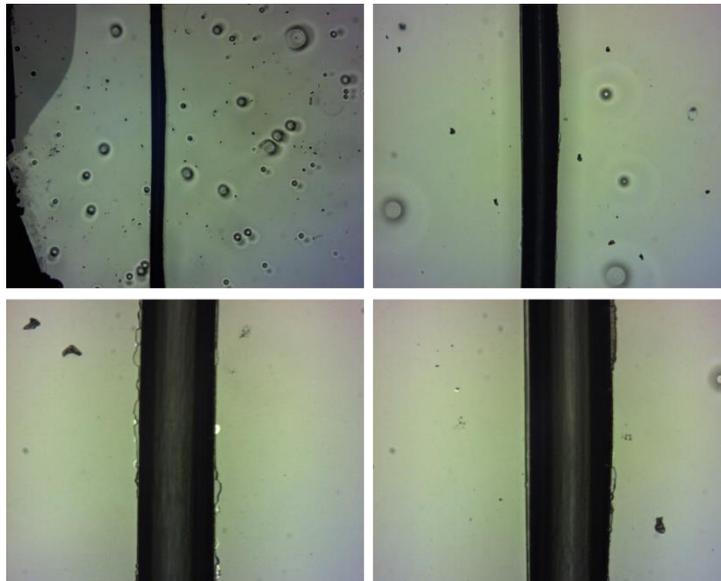


Figure 60 : Photographies d'une couche de sol-gel déposée sur substrat de borofloat. L'échantillon a été scié grâce à une scie tournant à 10 000 rotations par minute avec une vitesse d'avance de 0,2 mm/s. En haut à gauche une vue globale de la découpe. En haut à droite une vue zoomée. En bas à gauche, nous pouvons observer les éclats induits par la découpe. En bas à droite, nous observons une région sur laquelle la découpe est nette sur plusieurs centaines de microns. La lame de la scie mesure 150 µm d'épaisseur.

nous avons monté la lame de la scie sur un support ne la maintenant que sur une portion faible de son diamètre afin de pouvoir découper en profondeur ; ce qui a malheureusement engendré plus de vibrations. Nous n'avons pas pu faire de plus amples investigations pour des raisons logistiques, toutefois nous pouvons noter que sur certaines portions de la découpe, le résultat semble assez satisfaisant. Nous notons tout de même la présence d'éclats à certains endroits.

#### **3.2.3 Mise en forme via ruban adhésif**

Nous avons également essayé de mettre en forme nos couches en utilisant du ruban adhésif. Nous avons découpé dans l'adhésif la forme que nous souhaitons obtenir avec notre sol-gel à l'aide d'un scalpel. Ensuite, le morceau de ruban adhésif a été reporté sur le substrat où nous souhaitons faire le dépôt. Un dépôt de sol-gel par centrifugation a été réalisé et enfin le ruban adhésif a été retiré. Ce procédé de décollement est également appelé « lift-off ». Nous pouvons observer le résultat de ce procédé avec un sol-gel de type 10.4.4 sur la figure 61. L'avantage de cette méthode est qu'elle est facile et relativement rapide à mettre en place. L'inconvénient est qu'elle ne peut pas être utilisée pour des motifs plus petits qu'un demi-centimètre environ. De plus, comme nous pouvons l'observer sur cette figure, les interfaces obtenues ne sont pas de très bonne qualité et les variations de pertes engendrées par un tel processus peuvent aller jusque 10 dB. En effet, afin d'estimer la reproductibilité des pertes engendrées par ces transitions, nous avons effectué un dépôt de 10.4.4 + toluène à 50 % volumique pour une concentration en BDN de 138 µg/ml avec un motif en « escalier », présentant quatre longueurs d'interaction différentes. Nous avons mesuré les pertes avant et après le dépôt pour en déduire les pertes en excès pour différentes ouvertures de guide. Le résultat est présenté sur la figure 62. Pour les guides de 3 et 4 µm d'ouverture, la tendance est à l'augmentation des pertes en fonction de la longueur d'interaction même si la variabilité de celles-ci est grande, variabilité très largement accentuée pour les mesures sur guide de 2 µm d'ouverture. Il semble pour cette série que nous mesurons une diminution de l'ordre de 10 dB entre 20 mm et 30 mm d'interaction alors que les pertes sont à priori censées augmenter. Cela montre l'irrégularité des transitions obtenues via cette méthode de mise en forme de la couche.

#### **3.2.4 Photolithographie**

Le sol-gel que nous utilisons étant photosensible, nous avons essayé d'utiliser cette propriété afin de faire de la photo-structuration via photolithographie. L'insolation du sol-gel par une lumière UV active en effet certaines des liaisons du réseau organique, comme nous l'avons décrit précédemment dans le chapitre II. Les zones insolées seront donc les zones qui resteront sur l'échantillon comme pour le cas d'une résine négative.

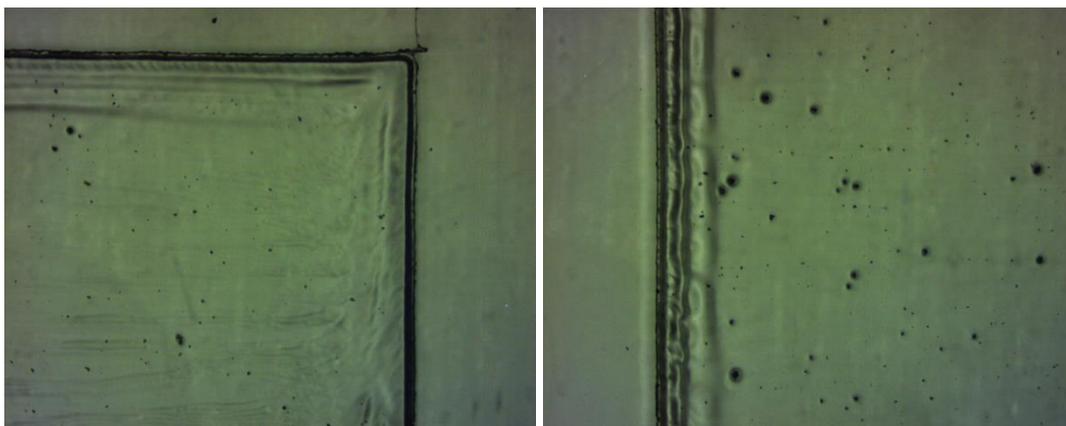


Figure 61 : Photographies de mise en forme de sol-gel via utilisation d'un masque de ruban adhésif. Le motif est obtenu par décollement de ruban adhésif (« lift-off »). Grossissement X50.

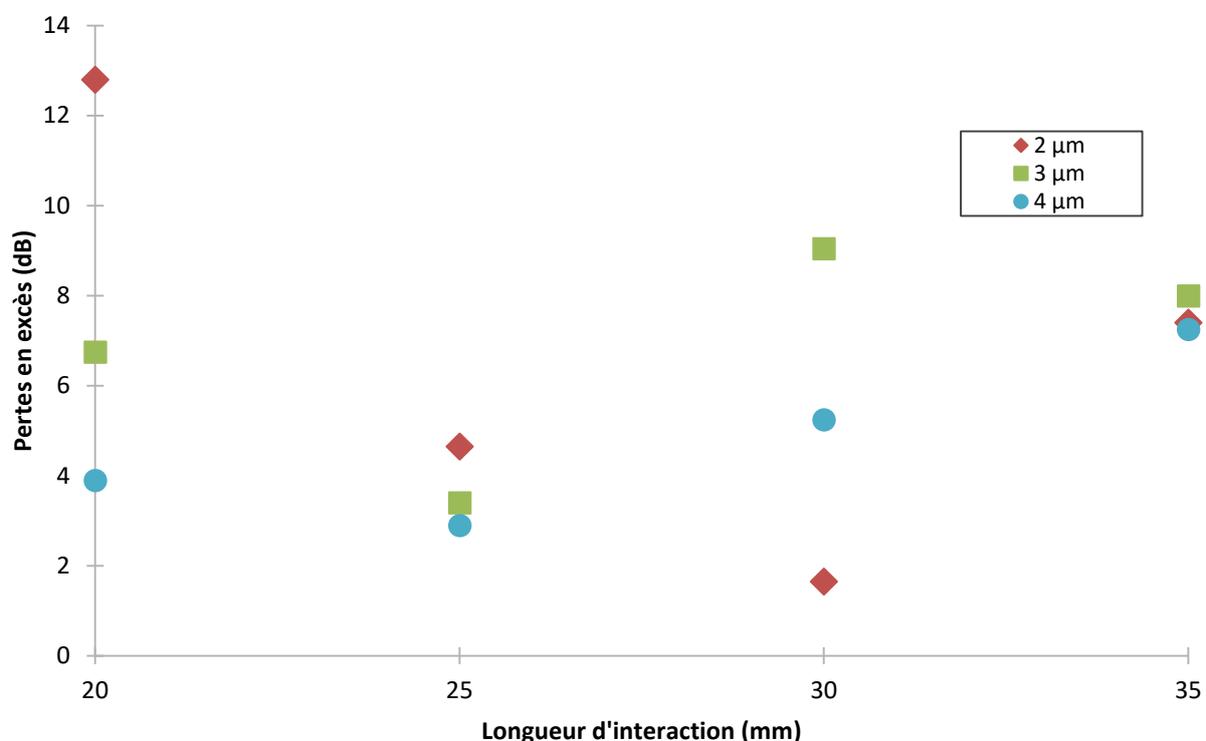


Figure 62 : Pertes en excès après dépôt d'une couche de sol-gel + toluène concentrée à 138 μg/ml en BDN. La couche a été mise en forme grâce à un « lift-off » réalisé avec du scotch suivant un motif « en escalier » afin de présenter différentes longueurs d'interaction avec le superstrat.

### 3.2.4.1 Lampe à xénon hors salle blanche

Tout d'abord, nous avons essayé de mettre un point un processus de photolithographie hors salle blanche en utilisant des masques découpés dans des feuilles d'aluminium à l'aide d'une lame de scalpel. Nous avons déposé le sol-gel, puis nous l'avons insolé avec une lampe à xénon durant 20 minutes avec notre masque découpé. Afin de ne pas altérer la couche non recuite, le masque est déposé sur de petites cales réparties de part et d'autre de l'échantillon au plus près de celui-ci. Ensuite, le sol-gel est développé

à l'aide d'un bain d'éthanol puis recuit à 110 °C pendant 1 h. La lampe utilisée, le masque ainsi que des photographies du résultat sont présentées sur la figure 63. Tout comme le lift-off au ruban adhésif, cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et également rapide. En revanche, nous sommes à nouveau limité en taille de motif par notre technique de découpe du masque et le contact entre le masque et l'échantillon est difficile à maîtriser, aussi des phénomènes d'ombrage apparaissent en bord de motif. Enfin, le développement à l'éthanol ne semble pas être optimal car il laisse des traces sur les zones développées.

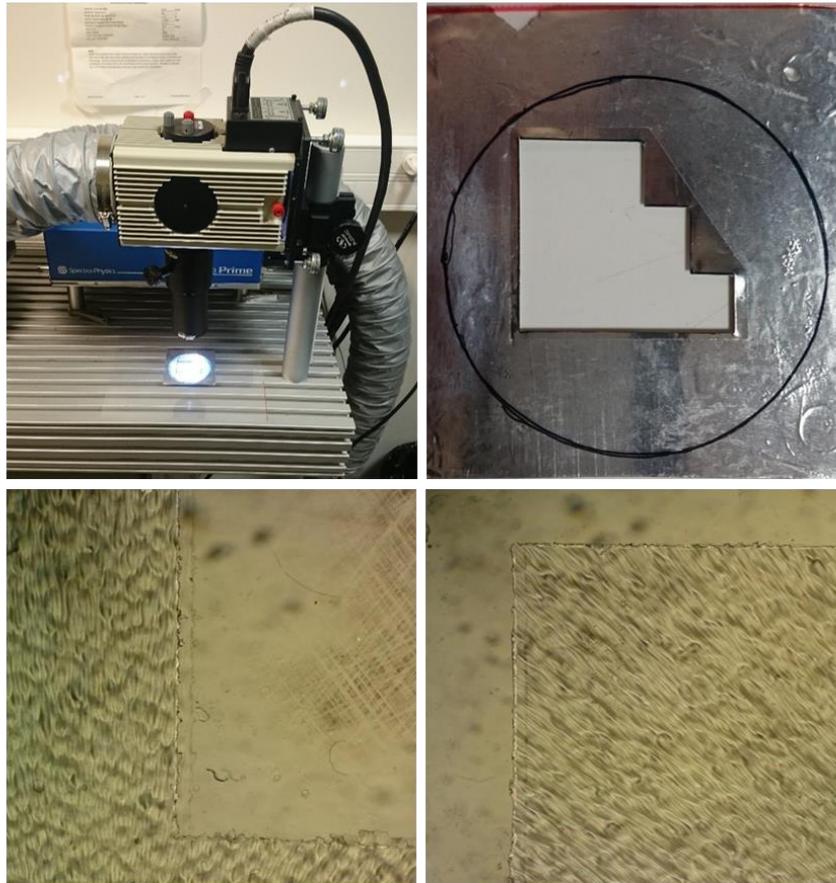


Figure 63 : Photographies de dépôts de 10.4.4 photolithographiés avec une lampe à xénon en atmosphère non contrôlée, avec un masque d'aluminium réalisé au cutter. Développement à l'éthanol. En haut à gauche la lampe à xénon dont le faisceau est collimaté sur l'échantillon. En haut à droite, le masque utilisé. En bas, photographie de la couche obtenue. Les zones avec des vaguelettes sont les zones où la couche n'a pas été développée.

#### 3.2.4.2 Lampe Mercure en salle blanche

Les essais encourageants hors salle blanche nous ont conduits à tester la photolithographie en environnement contrôlé à l'aide d'une machine de photolithographie de précision utilisée pour les procédés standards sur résine. Nous avons utilisé du sol-gel 10.4.4 dilué dans deux volumes de toluène afin d'obtenir des couches submicroniques et permettre ainsi une pénétration des UV plus homogène au

sein de la couche. La figure 64 présente des photographies de réalisation de différents motifs. En haut, nous pouvons voir des guides rubans. La limite de résolution que nous avons obtenue est d'environ  $2\ \mu\text{m}$ . Les photographies du bas montrent des motifs plus grossiers tels que des écritures ou encore des motifs en coin pour réaliser des motifs en escalier. Nous nous sommes intéressés à ces motifs car ils peuvent être utilisés afin de faire varier la longueur d'interaction entre un superstrat et des guides d'ondes. Afin de juger de la qualité de notre procédé, nous avons donc utilisé un masque avec 4 longueurs d'interaction différentes sur une couche de sol-gel dopé aux ferrites de cobalt qui est un matériau très absorbant. Nous avons alors mesuré les pertes par insertion pour des guides de même largeur  $2,5\ \mu\text{m}$  sans dépôt, puis avec dépôt, pour les 4 différentes longueurs d'interaction. Les pertes en excès résultantes de ces mesures sont présentées sur la figure 65.

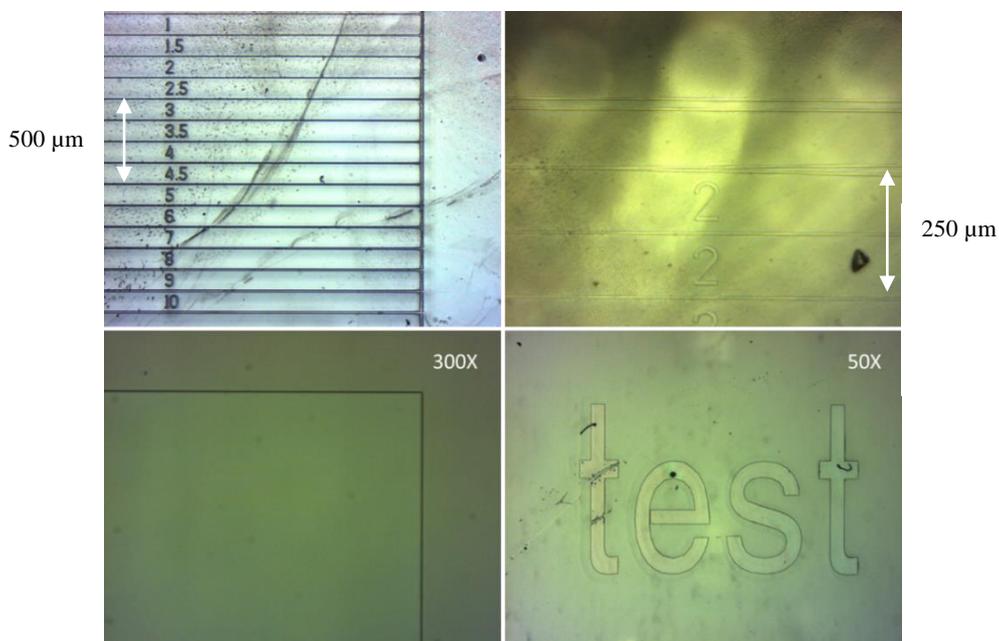


Figure 64 : Photographies de couches de 10.4.4 photolithographiées en salle blanche à l'aide d'une lampe à mercure. En haut à gauche des guides rubans de largeur variables. En haut à droite, un zoom sur un guide ruban de type jonction 1 vers 2. Les chiffres indiqués correspondent à la largeur des guides. En bas, un exemple de coin d'un motif « en escalier » ainsi que d'un motif de type texte.

Nous avons tracé les pertes en excès en fonction de la longueur d'interaction avec le sol-gel. Les pertes en excès sont les pertes mesurées une fois la couche déposée auxquelles les pertes de l'échantillon sans couche ont été retranchées. Les sources de pertes contenues dans cette mesure sont donc les pertes liées à la transition entre le guide sans superstrat et le guide avec superstrat ainsi que les pertes par propagation au sein de la couche. La régression linéaire que nous avons appliquée à notre mesure nous permet de différencier les deux sources de pertes et c'est là l'intérêt d'utiliser une telle méthode de mesure. En effet, le coefficient directeur nous donne les pertes par propagation alors que l'ordonnée à l'origine nous donne le double des pertes de transition (transition en entrée + transition en

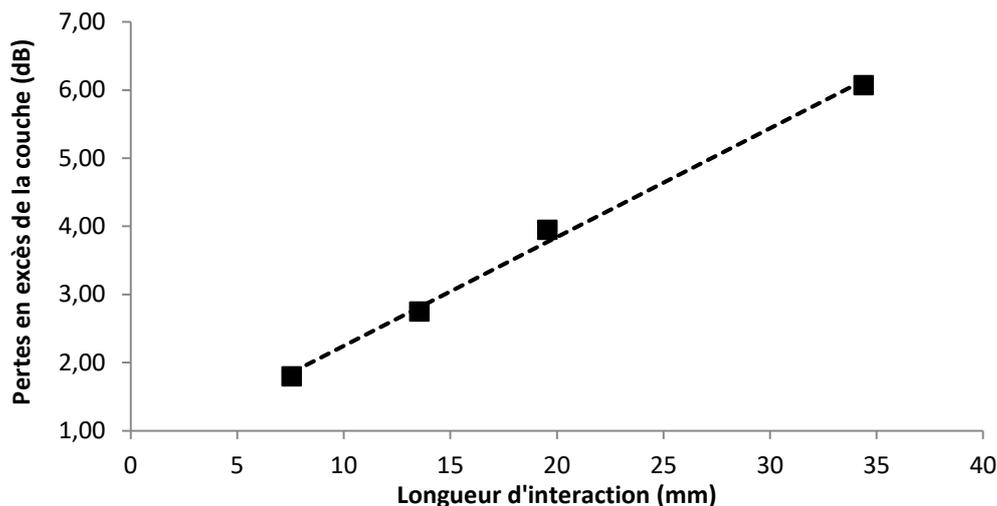


Figure 65 : Pertes en excès d'une couche de 10.4.4 dopée aux ferrites de cobalt déposée sur des guides de largeur 2,5 $\mu$ m.

sortie). En l'occurrence, nous avons obtenu des pertes par propagation de 1,6 dB/cm avec des pertes de transition de 0,3 dB. Nous avons effectué cette mesure pour différentes tailles de guides, les mesures obtenues sont résumées dans le tableau 15. Comme nous pouvons l'observer, les pertes par propagation se situent en moyenne autour de 2dB/cm. En ce qui concerne les pertes de transition, nous observons une valeur de  $0 \pm 0,3$ dB. Les valeurs négatives n'ont bien entendu pas de sens physique et sont dues à l'imprécision de la mesure. Il semble donc que ces pertes soient inférieures à 0,3 dB.

Il ne s'agit pas de tirer une conclusion de cette étude à propos de l'absorption des ferrites, il s'agit plutôt de juger de la pertinence de notre procédé de photolithographie qui à ce jour est la meilleure méthode de mise en forme que nous ayons en ce qui concerne la reproductibilité des pertes présentées par les guides en interaction avec un substrat. La valeur des pertes de transition est en effet nettement plus faible et bien plus reproductible, comparée aux variations de l'ordre de 10 dB observées avec les précédents procédés.

Largeur du guide ( $\mu$ m)	Pertes par propagation (dB/cm)	Pertes de transition (dB)	R <sup>2</sup>
1,5	2,0	-0,3	0,998
2,5	1,6	0,3	0,996
3,5	2,2	0,1	0,941
4	2,2	-0,3	0,997
7	2,1	-0,1	0,966
10	1,7	0,3	0,945

Tableau 15 : Pertes par propagation, pertes par transition et coefficient de corrélation des régressions linéaires appliquées aux pertes en excès en fonction de la largeur des guides sur lesquels une couche de 10.4.4 dopée aux ferrites de cobalt a été déposée par photolithographie.

### 3.2.5. Récapitulatif des différentes méthodes de mise en forme

Dans cette partie, nous présentons le récapitulatif des avantages, inconvénients, et reproductibilité des pertes engendrées par les différentes méthodes de mise en forme et de traitement des couches minces de sol-gel. Cela est présenté à le tableau 16.

Méthode de mise en forme	Reproductibilité des pertes	Avantages	Inconvénients
Nettoyage éthanol	< 10 dB	-Très rapide -Très facile	-Interface très variable -Impossible de réaliser un motif
Ruban adhésif	< 10 dB	-Rapide -Motifs de quelques millimètres	Délicat et fastidieux
Polissage disque diamanté	Mauvaise	Assez rapide	-Interface variable -Impossible de réaliser un motif
Polissage scie diamantée	?	Bonne interface	-Difficile de réaliser un motif -Lames onéreuses
Photolithographie Xe	?	Motifs de quelques millimètres	Non maîtrisé lors de notre étude
Photolithographie Hg	< 0,3dB	-Motif de quelques micromètres -Interface excellente	Long

Tableau 16: Tableau récapitulatif des avantages, inconvénients, et reproductibilité des pertes engendrées par les différentes méthodes de mise en forme et de traitement des couches minces de sol-gel.

Pour une étude avec des dépôts en « pleine plaque », le polissage avec scie diamantée semble être une option envisageable. Toutefois, cela nécessite de faire de plus amples investigations et en particulier d'avoir un accès libre à une machine dédiée dont les consommables (lames de scie) restent onéreux. Il est envisageable d'utiliser cette méthode pour des études en fonction de la longueur d'interaction en utilisant une méthode destructive qui consiste à scier puis mesurer les pertes de l'échantillon successivement pour différentes longueurs.

La mise en forme des couches de sol-gel via une photolithographie en salle blanche en utilisant une machine de photolithographie professionnelle à lampe à vapeur de mercure constitue notre meilleure solution pour étudier l'interaction avec une couche mince de façon reproductible. En particulier lorsque nous souhaitons effectuer une étude en fonction de la longueur d'interaction, car la variabilité des pertes approche notre précision de mesure. Cela a toutefois nécessité l'adaptation d'un processus de dépôt dédié à ces couches, et cela reste la méthode la plus complexe à mettre en place. L'avantage notoire est que cela nous permet d'utiliser des masques standards de précision tels que des masques en quartz avec dépôt de chrome qui sont de très haute qualité.

## 4. Caractérisation de l'absorption linéaire du guide d'onde absorbant saturable dans un sol-gel dopé BDN

Dans cette partie, nous allons présenter comment nous modélisons et simulons l'interaction de nos guides avec un superstrat. Ensuite, nous caractériserons l'absorption linéaire d'une couche d'acétate de cellulose qui constitue notre référence pour enfin caractériser l'absorption linéaire du BDN dans une couche de sol-gel.

### 4.1 Simulation de l'interaction avec les modes guidés

Le coefficient d'interaction  $\Gamma$  entre un mode guidé et un superstrat est défini via la formule (3.14), c'est la portion de l'énergie véhiculée par le mode guidé interagissant avec le superstrat. Sur la figure 66, nous voyons le coefficient  $\Gamma$  représenté par la partie hachurée. Sur cette figure se superposent la répartition d'indice, la répartition de l'énergie du mode guidé et enfin ce coefficient d'interaction.

$$\Gamma = \frac{\iint_{\text{superstrat}} E(x, y) \bar{E}(x, y) dx dy}{\iint_{\mathbb{R}^2} E(x, y) \bar{E}(x, y) dx dy} \quad (3.14)$$

Cette grandeur nous permet de calculer les pertes par propagation liées au BDN dans le cas d'une propagation. En effet, la puissance propagée en sortie d'un guide en interaction avec une longueur  $L$  de superstrat avec un coefficient d'interaction s'écrit :

$$P_{BDN}(L) = P_0 e^{-\alpha_{BDN} \Gamma L} \quad (3.15)$$

Où  $\alpha_{BDN} = \sigma_{13} N$  est le coefficient d'absorption lié au BDN uniquement (et non pas à la propagation dans la couche elle-même ni à la propagation dans le guide).

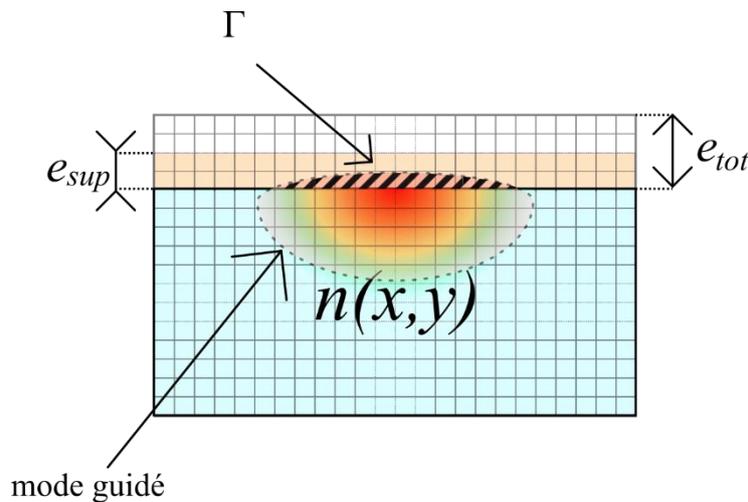


Figure 66 : Illustration du coefficient d'interaction entre un mode guidé et un superstrat.

### 4.1.1 Effet de l'épaisseur du superstrat

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du superstrat sur le coefficient d'interaction en utilisant le modèle de l'interaction BDN-lumière présenté dans la partie 1.4 de ce chapitre. Nous avons simulé le coefficient d'interaction entre un guide d'onde de largeur  $4\mu\text{m}$  et différents superstrats d'épaisseurs variables. Les différents superstrats simulés sont les sol-gel de type 10.4.4 et 10.7.7 et l'acétate de cellulose. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 67. Le superstrat possédant l'indice le plus faible est l'acétate de cellulose, aussi il présente le coefficient d'interaction le plus faible également avec une valeur maximale de 0,85 % atteinte pour une épaisseur d'environ  $1\mu\text{m}$ . En ce qui concerne le 10.4.4, le coefficient d'interaction semble avoir une valeur maximale autour de 7 %. Enfin, le 10.7.7 présente un coefficient d'interaction pouvant être supérieure. Cette valeur diverge compte tenu du fait qu'une couche de 10.7.7 devient guidante pour une épaisseur dépassant  $810\mu\text{m}$ , comme l'illustre la figure 68. Dans la pratique, il faudra donc utiliser des couches de faible épaisseur ( $800\text{ nm}$ ) si l'on souhaite utiliser du 10.7.7 et conserver une interaction évanescente.

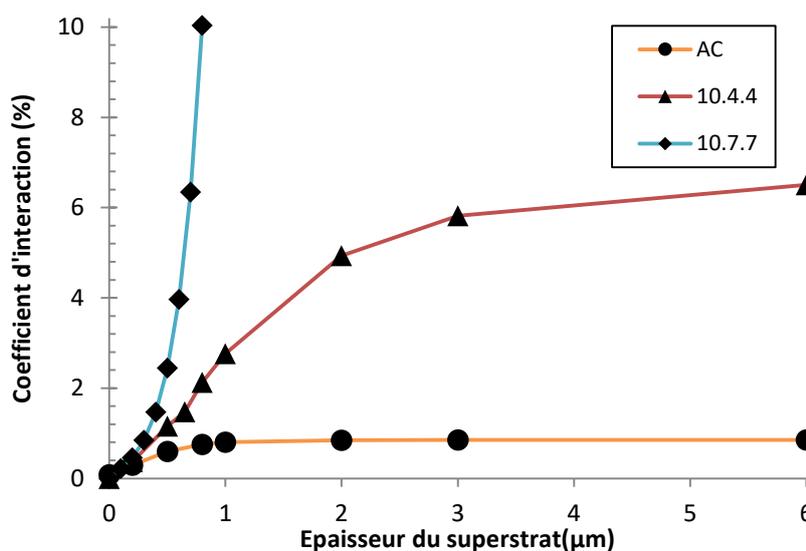


Figure 67 : Calcul du coefficient d'interaction de modes guidés obtenu par solveur de mode de structure de guides échangés de  $4\mu\text{m}$  de largeur sur lesquels des dépôts de différentes couches ont été faits en fonction de l'épaisseur de ces couches. AC est l'abréviation d'acétate de cellulose.

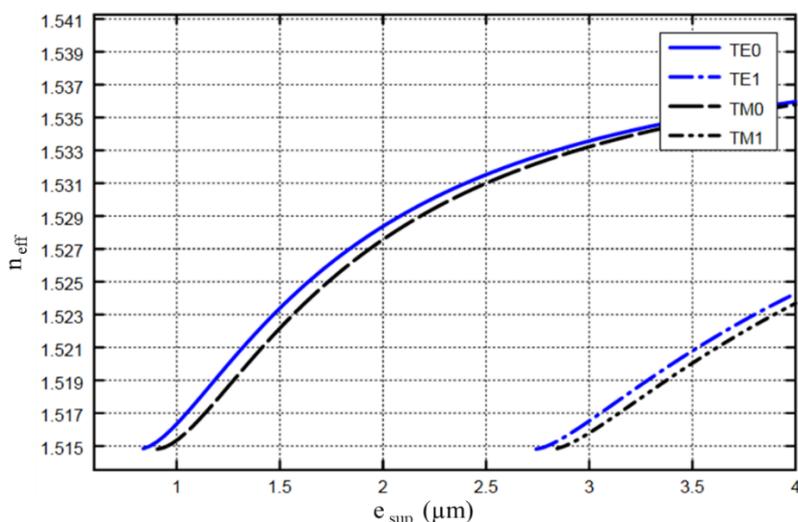


Figure 68 : Diagramme de modicité pour une couche de  $10.7.7$  ( $n=1.540$ ) entre substrat IOG1 échangé ( $n=1.5148$  : indice max surfacique pour échange Ag utilisé) et une couche d'air ( $n=1.0$ ). La coupure basse se situe à  $810$  nm.

#### 4.1.2 Effet de la largeur du guide

Nous avons également investigué l'évolution du coefficient d'interaction en fonction de la largeur du guide. Pour cela, nous avons utilisé notre logiciel de simulation avec des guides de largeur variable et une couche de superstrat de  $1,4 \mu\text{m}$ , qui est une épaisseur que l'on peut obtenir en pratique à la fois pour le sol-gel et pour l'acétate de cellulose. Le résultat est présenté sur la figure 69. La couche 10.4.4 présente un maximum de coefficient d'interaction pour une largeur de guide de  $2 \mu\text{m}$ , alors que le coefficient d'interaction avec la couche d'acétate de cellulose présente un maximum pour une largeur de guide de  $3 \mu\text{m}$ . Globalement, l'influence de la largeur du guide sur le coefficient d'interaction est plus faible que celle de l'épaisseur de la couche et en particulier pour les couches de sol-gel. Aussi, faire varier l'épaisseur de la couche semble être la meilleure méthode pour modifier ce coefficient.

## 4.2 Absorption linéaire du BDN dans de l'acétate de cellulose déposé sur guides d'ondes

Dans cette partie, nous présentons la mesure du spectre de transmission de guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans nos substrats de verre IOG1 dopés ytterbium. A nouveau, l'utilisation de substrats dopés au lanthane aurait été idéale mais nous n'en avons pas à disposition. Nous avons déposé à la surface de notre échantillon la préparation de BDN + acétate de cellulose + acétone présentée dans la partie II.2.1.1, à savoir un dopage en BDN de  $17,7 \mu\text{g/ml}$  d'acétone avec ajout de  $0,4$  g pour  $25$  ml d'acétate de cellulose. Les films ont été créés en déposant uniformément la solution liquide sur

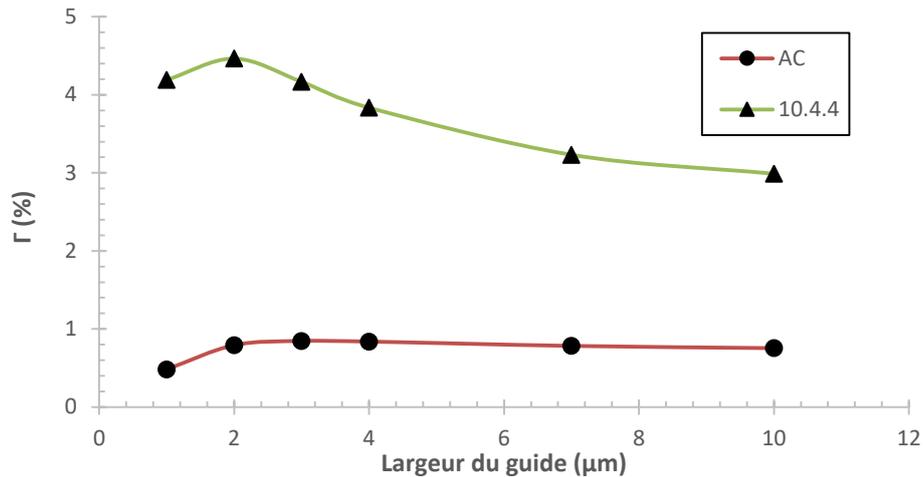


Figure 69 : Calcul du coefficient d'interaction de modes guidés obtenu par solveur de mode de structure de guides échangés sur lesquels des dépôts de  $1,4\mu\text{m}$  d'épaisseur de différentes couches ont été faits en fonction de la largeur des guides. AC signifie acétate de cellulose.

l'échantillon puis en l'étalant à l'aide d'une spatule afin d'enlever le surplus de liquide. Afin de nettoyer les arêtes, nous avons utilisé une méthode de nettoyage similaire à notre première méthode pour le sol-gel à savoir l'utilisation de papier optique imbibé d'acétone. Enfin, la couche a été immédiatement disposée en étuve sous vide programmée à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 5min afin d'éviter le blanchissement de la couche, dû à l'humidité ambiante, qui entrainerait des pertes supplémentaires dont nous souhaitons nous affranchir. Nous avons obtenu un dépôt sur toute la longueur de l'échantillon, à savoir 4cm. Ce procédé de dépôt suit au mieux les protocoles utilisés par R. Salas, B. Charlet et H. Ouslimani qui avaient précédemment utilisé ces solutions dopées. L'épaisseur du substrat est supérieure à  $10\text{ }\mu\text{m}$ , de sorte qu'elle soit perçue comme étant infinie par les modes guidés, le coefficient d'interaction entre les modes et la couche est donc maximal. Les équipements de mesure sont identiques à ceux présentés dans la partie précédente. Nous avons d'abord mesuré la transmission des guides sans dépôt d'acétate de cellulose, puis avec dépôt. Ces résultats sont présentés sur la figure 70. Nous observons un décalage entre les courbes avec et sans couches d'environ 10 dB. Ce décalage est lié aux pertes dues à une mauvaise interface où se situe la couche à cause de notre méthode de nettoyage, et également à l'absorption de la couche en elle-même, en dehors de celle du BDN. La différence de ces courbes nous permet de déduire l'absorption due au BDN, ce résultat est présenté figure 71. Le fait que les mesures de références soient faites sur des guides sans superstrat fait que les coupures des guides sont différentes pour une taille donnée, d'où la chute d'absorption du guide de  $2\text{ }\mu\text{m}$  au-delà de  $1300\text{ nm}$  sur la figure 71. Nous aurions pu effectuer la mesure sur des guides avec dépôt d'acétate de cellulose non dopé au BDN mais les coupures n'interviennent pas dans notre zone d'intérêt. Toutefois, nous n'avons pas investigué l'absorption de l'acétate de cellulose en film, aussi nous avons pris le parti de faire une ligne de référence oblique. L'erreur engendrée par rapport à une ligne de référence plate est de l'ordre de 10 %, que nous avons jugé acceptable compte tenu des conditions de mesure. Nous obtenons un pic

d'absorption d'environ 22 dB autour de 1060 nm. La longueur d'interaction étant de 4cm, nous avons donc un coefficient d'absorption de 5,5 dB/cm.

Nous allons comparer cette mesure avec les travaux de thèse de B. Charlet [54] réalisés précédemment au laboratoire. Dans son travail, B. Charlet a mesuré l'absorption de couche de BDN dans de l'acétate de cellulose en utilisant le même protocole que le nôtre. Il a mesuré l'absorption de différentes couches à différentes concentration en BDN allant de 2  $\mu\text{g/ml}$  à 15  $\mu\text{g/ml}$ . L'absorption qu'il a obtenu étant linéaire sur cette gamme de concentration, nous en avons déduit qu'il aurait obtenu un coefficient d'absorption de 3,3 dB/cm s'il avait effectué une mesure sur une couche préparée à l'aide d'un mélange contenant 17,7  $\mu\text{g/ml}$  de BDN (cette hypothèse concernant la linéarité de l'absorption en fonction de la concentration en BDN est à priori vraie tant que les molécules restent bien dispersées et que l'on ne dépasse pas la solubilité de la molécule dans le solvant). Afin de comparer les deux mesures, nous devons pondérer ces deux coefficients d'absorption divisés par les coefficients d'interaction des modes avec les couches. B. Charlet avait estimé son coefficient à environ 0,5 % et le nôtre est ici proche de 0,85 %. Il faut donc comparer  $5,5/0,85 \times 0,5 \approx 3,2$  dB/cm à 3,3 dB/cm. Nos résultats sont donc cohérents avec ceux de B. Charlet, ce qui tend à valider notre méthode de mesure ainsi que nos calculs de coefficient d'interaction.

De plus, nous observons que l'absorption à 1060 nm ne varie que très peu en fonction de la largeur du guide, ce qui corrobore les simulations présentées en 4.1.2.

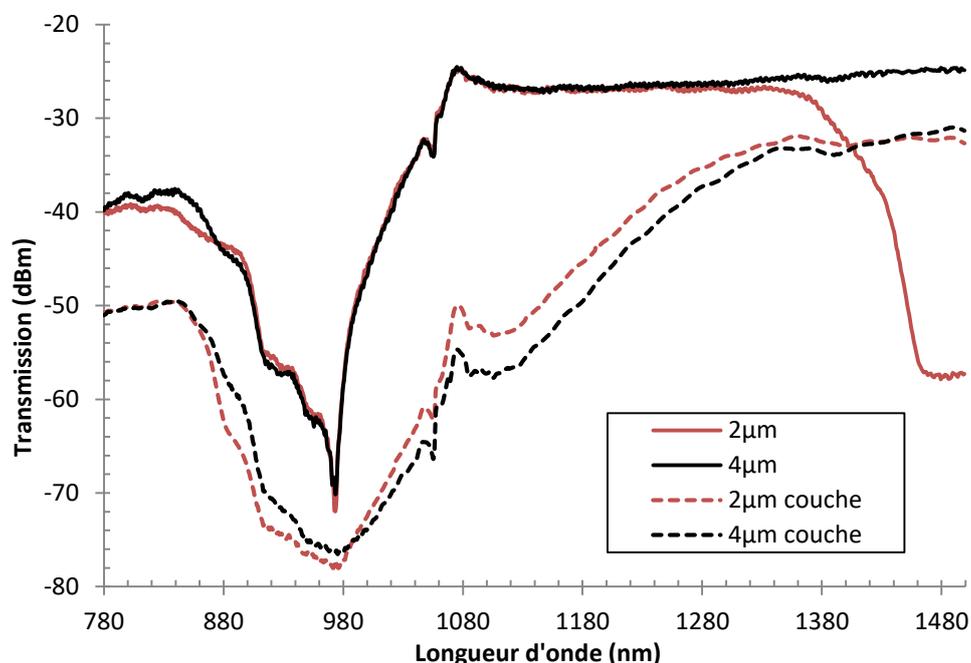


Figure 70 : Mesure de spectroscopie en transmission d'un échantillon d'ytterbium avec et sans couche d'acétate de cellulose dopée BDN déposée à la surface de l'échantillon.

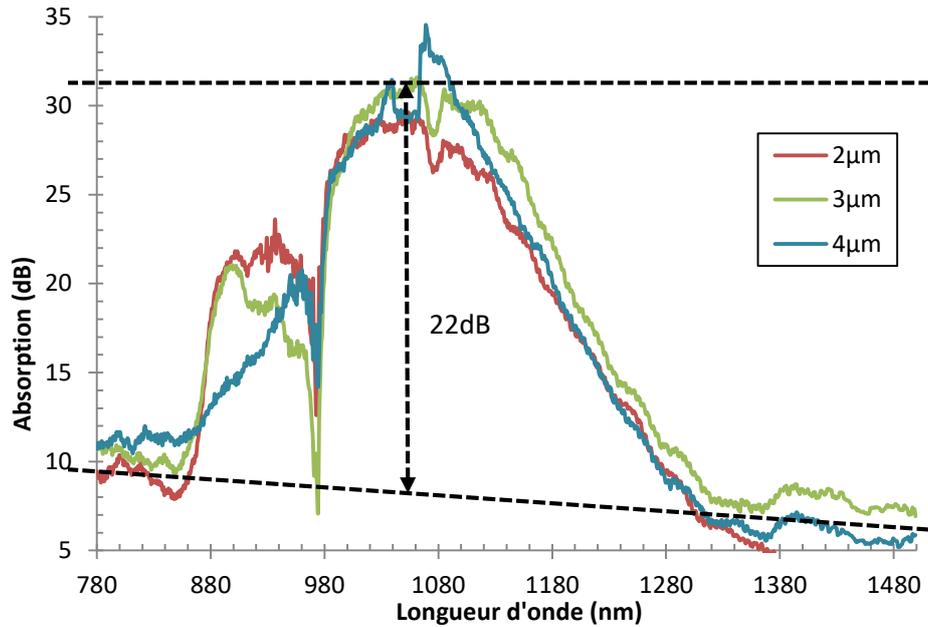


Figure 71 : Absorption de guides d'onde de différentes largeurs interagissant avec une couche d'acétate de cellulose dopée au BDN. La concentration en BDN dans la solution ayant servi à faire les dépôts est de  $17,7 \mu\text{g/ml}$ . Les valeurs autour de  $980 \text{ nm}$  sont très bruitées à cause de l'absorption de l'Ytterbium dont le substrat de verre est dopé. Autour de  $1060\text{-}1080 \text{ nm}$  les artefacts proviennent de la source utilisée qui est une source à supercontinuum dont la fibre responsable de la génération du supercontinuum est pompée à  $1064 \text{ nm}$ .

### 4.3 Absorption linéaire du BDN dans une couche de sol-gel déposé sur des guides d'ondes

Afin de caractériser l'absorption linéaire du BDN dans des couches de sol-gel déposées sur des guides d'ondes, nous avons essayé de mesurer leur spectre d'absorption sur des couches d'environ  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur sans succès. En effet, nous n'avons pas mesuré d'absorption significative autour de  $1060 \text{ nm}$ . Aussi, nous avons dû utiliser une caractérisation différente et nous avons choisi d'utiliser la mesure des pertes en fonction de la longueur d'interaction comme nous l'avons présenté pour une couche de 10.4.4 dopée aux ferrites de cobalt dans la partie 3.2.4.2 de ce chapitre. Pour cela, nous avons réalisé un sol à partir d'un volume de 10.4.4 dilué dans deux volumes de solution mère de toluène dopée au BDN de concentration  $138 \mu\text{g/ml}$  pour obtenir après dépôt, photolithographie et traitements une couche d'environ  $800 \text{ nm}$  d'épaisseur. Les pertes en excès présentées par des guides de différentes largeurs sur lesquels cette couche a été déposée sont présentées sur la figure 72. Le tableau 17 regroupe les différentes exploitations de ces mesures : les pertes par propagation et de transition au niveau de la frontière entre guide avec et sans couche. Nous observons des pertes bien plus basses qu'avec les couches d'acétate de cellulose précédemment caractérisées, malgré un coefficient d'interaction plus

important : environ 2,5 % ici contre 0,8 % avec l'acétate de cellulose et également une concentration en BDN dans les solutions liquides de dépôt plus importante.

Nous allons émettre l'hypothèse que ces pertes par propagation sont exclusivement dues à l'absorption des molécules de BDN. En prenant des pertes par propagation de l'ordre de 0,4 dB/cm comme nous l'avons observé pour les guides de 4  $\mu\text{m}$  d'ouverture, un coefficient d'interaction de l'ordre de 2,5 % (cf. étude 4.1.1) et une section efficace d'absorption  $\sigma_{13}$  de l'ordre de  $10^{-20} \text{ m}^2$ , nous aboutissons à un dopage en BDN de  $3,7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  au sein de la couche. Or, dans notre sol liquide, la concentration en molécules de BDN vaut deux tiers de celle de la solution mère soit environ 92  $\mu\text{g/ml}$ , ce qui correspond à un dopage de  $8,8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (cf. formule (2.14)). En séchant, cette concentration ne peut qu'augmenter au sein de la couche. Nous devrions donc observer une absorption au moins 2 fois supérieure à celle mesurée. Par ailleurs, l'absorption du BDN dans le sol liquide avait été mesurée et correspondait à nos calculs. Une possibilité est que le traitement qu'a subi la couche a altéré le comportement absorbant de la solution. La majeure différence entre les gouttes dans lesquelles nous avons noté une absorption et ces couches est l'épaisseur. Avec des couches de moins de 1  $\mu\text{m}$ , il semble que l'absorption des molécules ait diminué et ce très probablement à cause de l'évaporation des solvants intervenant lors de la mise en forme de la couche.

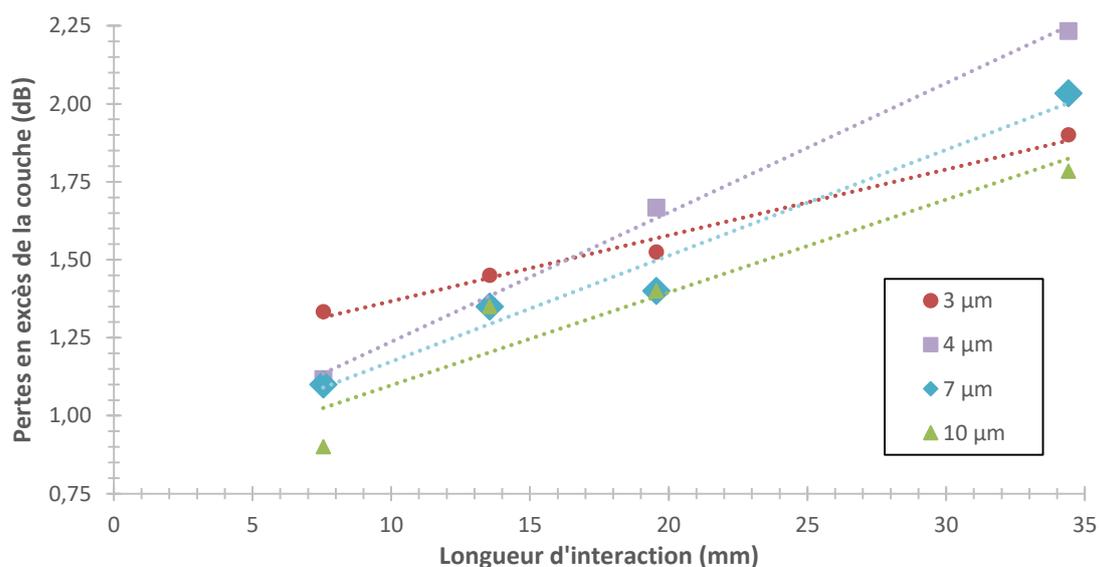


Figure 72 : Pertes en excès d'une couche de 10.4.4 dopée au BDN déposée sur des guides de largeur variables.

Largeur du guide ( $\mu\text{m}$ )	Pertes par propagation (dB/cm)	Pertes de transition (dB)	R <sup>2</sup>
3	0,2	0,6	0,986
4	0,4	0,4	0,997
7	0,3	0,4	0,971
10	0,3	0,4	0,901

*Tableau 17: Pertes par propagation, pertes par transition et coefficient de corrélation des régressions linéaires appliquées aux pertes en excès en fonction de la largeur des guides sur lesquels une couche de 10.4.4 dopée au BDN a été déposée par photolithographie.*

## **5. Conclusion**

En mesurant l'absorption de couches d'acétate de cellulose dopées au BDN, nous avons pu retrouver des résultats précédemment démontrés au laboratoire. Nous avons ainsi pu confirmer notre méthode de modélisation de l'interaction linéaire entre différents superstrats et des guides de surfaces. D'autre part, nous avons mis au point différentes méthodes de mise en forme de couche de sol-gel et en particulier une méthode de photolithographie permettant d'obtenir des motifs dont la taille critique est de l'ordre de grandeur du micromètre. Cela nous permet d'assurer une transition nette entre la partie de l'échantillon qui ne supporte aucun dépôt et la partie recouverte de sol-gel, assurant par la même occasion un couplage reproductible de la lumière dans les couches. Nous avons ainsi pu effectuer des mesures de pertes précises dont la variabilité se rapproche de la précision de notre mesure ; cela permet également de limiter les pertes liées au couplage de la lumière dans la couche, ce qui est un point positif pour la réalisation de dispositifs amplificateurs. En revanche, nous avons également montré que ce procédé altère le caractère absorbant des couches lorsqu'elles sont dopées avec du BDN et cela remet donc fortement en cause le caractère absorbant saturable de nos couches minces. Dans la partie suivante, nous étudierons plus en détail le caractère absorbant saturable de ces couches.

# Chapitre IV

## Caractérisation et modélisation du comportement non linéaire d'un guide absorbant saturable

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'absorption saturable de dispositifs créés à partir de guides d'ondes surfaciques à la surface desquels sont déposées des couches absorbantes saturables d'acétate de cellulose dopées BDN et de sol-gel dopées BDN. De tels dispositifs seront appelés guides d'ondes absorbants saturables.

### 1. Modélisation de l'absorption d'un guide d'ondes absorbant saturable

Afin d'anticiper le comportement des guides absorbants saturables et de pouvoir redimensionner notre banc de mesure, en particulier pour connaître la plage de puissance sur laquelle notre mesure doit être réalisée, nous allons utiliser le modèle d'absorption du BDN que nous avons développé dans le chapitre 2 et l'adapter à une géométrie de guide d'ondes.

#### 1.1 Algorithme de calcul

Nous allons utiliser le même algorithme que celui présenté dans le chapitre 2, partie 2.1.4 avec une adaptation du calcul de la transparence dans chacune des tranches élémentaires de largeur  $dz$ . En effet, seulement une partie de l'énergie du mode propagé va interagir avec l'absorbant et cela doit être pris en compte. Cette quantité d'énergie est déterminée par le coefficient d'interaction  $\Gamma$  du mode avec

la couche. Aussi, pour un faisceau uniforme, la transparence de la  $i^{\text{ème}}$  tranche  $T_i = \frac{I_{i+1}}{I_i}$  s'exprime de

la manière suivante :

$$T_i = \exp\left(-\left(\alpha_{couche}\Gamma + \alpha_{guide}(1-\Gamma)\right)dz\right) \quad (3.16)$$

Où  $\alpha_{couche} = \sigma_{13}N_1 + \sigma_{24}N_2$  est le coefficient d'absorption lié au BDN et  $\alpha_{guide}$  est le coefficient d'absorption du guide. Ces grandeurs sont exprimées en  $m^{-1}$ . Le cas général d'un faisceau non uniforme

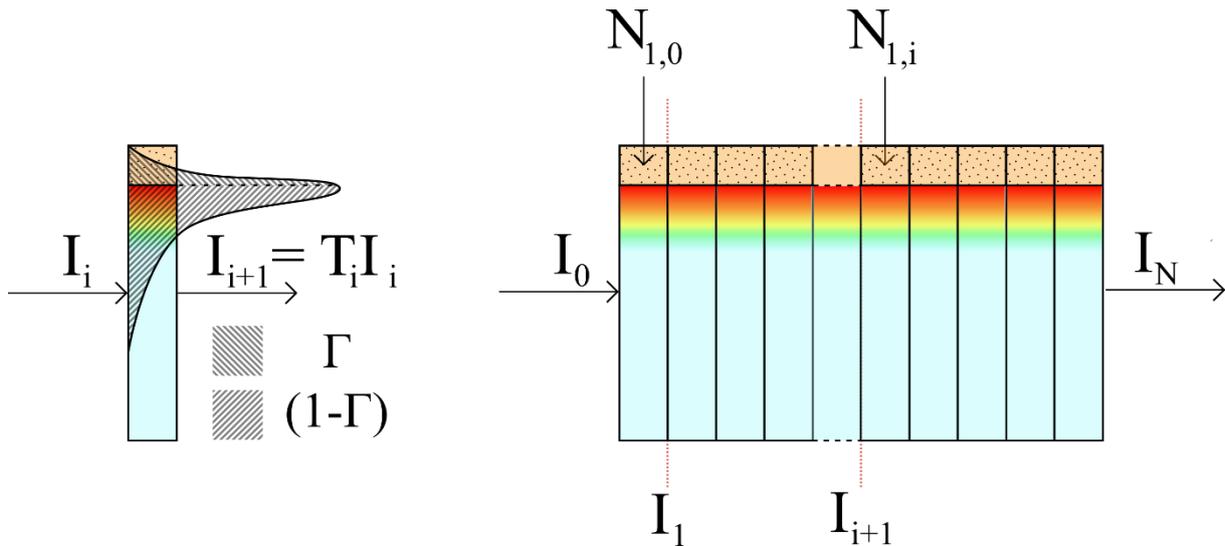


Figure 73 : Schéma du calcul de la transparence d'une tranche élémentaire (à gauche), puis du calcul tranches après tranche de la transmission d'un guide d'ondes absorbant saturable.

est présenté sur la figure 73. Dans ce cas, l'expression (3.16) n'est qu'une approximation de la transparence d'une tranche car l'expression de  $\Gamma$  donnée par l'équation (3.14) n'est utilisable pour le calcul de la transparence que si le comportement au sein de la couche est linéaire. En effet, les densités de population  $N_1$  et  $N_2$  dépendent de la densité de puissance incidente qui, pour le cas d'un mode guidé, n'est pas uniforme au sein d'une tranche et en particulier au sein de la couche. Le coefficient d'absorption dépend donc de la position transverse au sein de la tranche. Pour être plus précis, une discrétisation dans le plan du mode est nécessaire mais cela augmente largement le nombre d'opérations nécessaires aux simulations. Aussi, nous avons choisi dans un premier temps de ne considérer que le cas des faisceaux uniformes pour décrire le comportement des guides d'ondes absorbants saturables.

## 1.2 Simulations d'absorption de guides absorbants saturables

Afin de prévoir le comportement absorbant saturable de nos guides, nous souhaitons effectuer quelques simulations préliminaires. Nous allons nous intéresser ici aux couches de 10.4.4 et d'acétate de cellulose. Dans le chapitre 3, nous avons vu que les paramètres physiques de ces couches sont restreints dans certaines plages. Les 3 différents paramètres variables sont l'épaisseur de dépôt, la longueur d'interaction (longueur du dépôt) et le dopage des couches. Nous avons vu que le coefficient d'interaction dépend principalement de l'épaisseur du dépôt. Dans la simulation, c'est le coefficient d'interaction qui est considéré et non pas l'épaisseur du dépôt. Nous nous baserons donc sur les différentes épaisseurs réalisables pour définir la plage de variation du coefficient d'interaction. Concernant le 10.4.4, nous considérons que le coefficient d'interaction peut varier de 2 % (pour 800nm

d'épaisseur, typique lors d'une mise en forme par photolithographie) à 6 % pour une (épaisseur de  $3\mu\text{m}$  car il est difficile de réaliser un dépôt plus épais). Pour l'acétate de cellulose, nous n'avons jusqu'ici pas cherché à faire varier son épaisseur et nous allons continuer ainsi en supposant que les dépôts que nous réalisons sont toujours suffisamment épais pour que le coefficient d'interaction atteigne sa valeur maximale de 0,85 %. En ce qui concerne le dopage, le dopage maximum obtainable avec l'acétate de cellulose est de l'ordre de  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  en couche d'après les travaux de B. Charlet [54]. D'après les résultats de nos mesures, il semble que ce dopage maximum soit plus faible pour le sol-gel et nous allons considérer que l'ordre de grandeur de la concentration maximale est de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour le sol-gel. Enfin, pour les longueurs d'interaction, nous considérons qu'elles peuvent varier de 5 mm à 40 mm. Il serait possible de diminuer la longueur d'interaction dans le cas du sol-gel en utilisant des dépôts mis en forme par photolithographie mais l'absorption obtenue serait dans tous les cas trop faible, d'après nos mesures précédentes. Les plages de variation de ces paramètres sont récapitulées dans le tableau 18.

Matrice	$\Gamma_{\min}$ (%)	$\Gamma_{\max}$ (%)	$N_{\max}$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$L_{\min}$ (mm)	$L_{\max}$ (mm)
10.4.4	2	6	$10^{23}$	5	40
Acétate de cellulose	0,85		$10^{24}$		

Tableau 18: Récapitulatif des plages de variation possibles pour les différents paramètres des couches utiles à la simulation de leur comportement.

Enfin, pour mener à bien nos simulations, nous devons fixer des valeurs aux paramètres spectroscopiques du BDN dans nos deux matrices. Nous avons fixé les valeurs des dopages à leurs valeurs maximales. Pour le reste des paramètres, nous avons pris une valeur autour de la moyenne des paramètres qui nous ont permis de décrire l'absorption de nos courbes dans le chapitre précédent. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 19. Le premier jeu de paramètres correspond à ceux des couches de 10.4.4 alors que le second correspond aux couches d'acétate de cellulose.

Jeu de paramètres	$N_{BDN}$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$\sigma_{13}$ ( $\text{m}^2$ )	$\sigma_{24}$ ( $\text{m}^2$ )	$\tau_{21}$ (ns)
$n^{\circ}1$ (10.4.4)	$1,0 \times 10^{23}$	$1,13 \times 10^{-20}$	$2,10 \times 10^{-21}$	2
$n^{\circ}2$ (a.c.)	$1,0 \times 10^{24}$	$1,2 \times 10^{-20}$	$2,5 \times 10^{-21}$	

Tableau 19 : Paramètres spectroscopiques du BDN utilisés pour les simulations de son comportement absorbant saturable en configuration guidée.

Afin d'étudier l'influence des paramètres de la couche de façon séparée, nous allons réaliser différentes simulations en ne faisant varier que l'un des paramètres à la fois. Par ailleurs, nous

considérons pour ces simulations que les guides d'ondes sont parfaits et ne présentent aucune perte par propagation.

### 1.2.1 Simulations à longueur d'interaction variable

Pour le 10.4.4, nous avons effectué des simulations pour  $\Gamma = 3,5 \%$ . Cela correspond à une épaisseur d'environ  $1,4 \mu\text{m}$ , que nous avons étudiée dans le chapitre 3, avec une concentration en BDN de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Les courbes des simulations obtenues sont présentées sur la figure 74. Nous voyons que lorsque la longueur d'interaction augmente, la transmission linéaire diminue et la profondeur de modulation augmente. Cela est dû au fait que la quantité totale d'absorbant en interaction avec le guide augmente avec la longueur d'interaction. Dans un même temps, l'intensité de saturation diminue car il faut moins d'énergie pour saturer moins d'absorbant. L'intensité de saturation varie entre  $10^{10} \text{ W/m}^2$  et  $10^{11} \text{ W/m}^2$ . On peut observer qu'une densité de puissance de  $10^{12} \text{ W/m}^2$  est suffisante pour saturer le guide absorbant saturable dans toutes les situations.

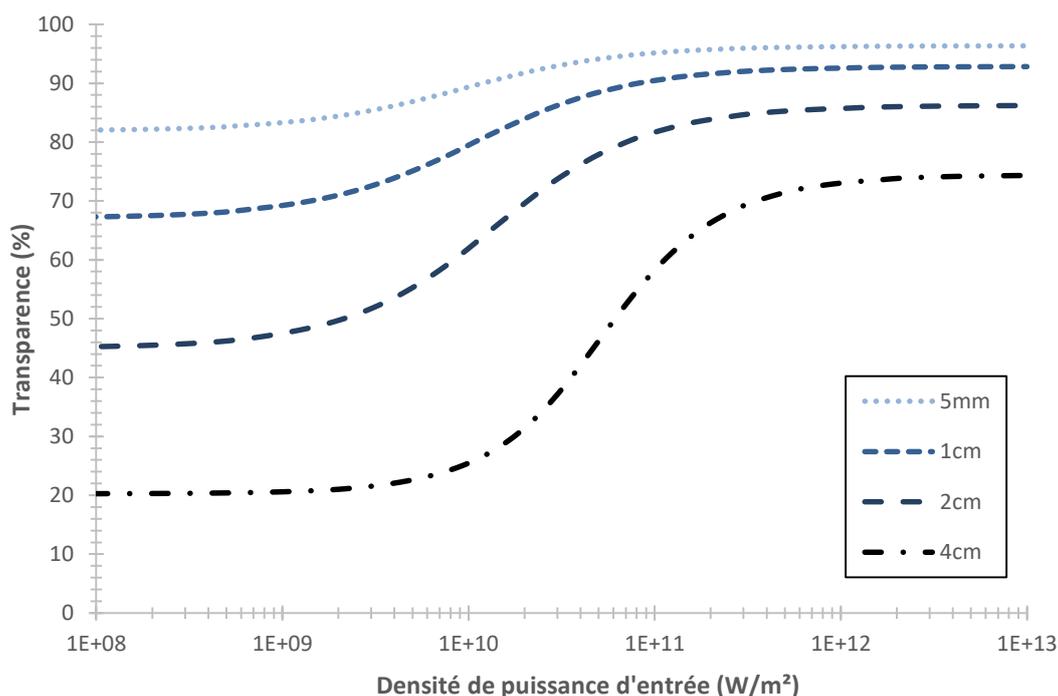


Figure 74 : Simulations d'absorption saturable de guides absorbants saturables avec un coefficient d'interaction de 3,5 % pour différentes longueurs d'interaction. Le jeu de paramètres utilisé est le jeu n°1 du tableau 19.

Dans un second temps, nous avons procédé à la simulation de l'absorption d'une couche d'acétate de cellulose avec un coefficient d'interaction de 0,85 % et une concentration en BDN de  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour les mêmes longueurs d'interaction que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur le graphique de la figure 75. Nous observons la même tendance qu'avec le sol-gel. Comme pour le

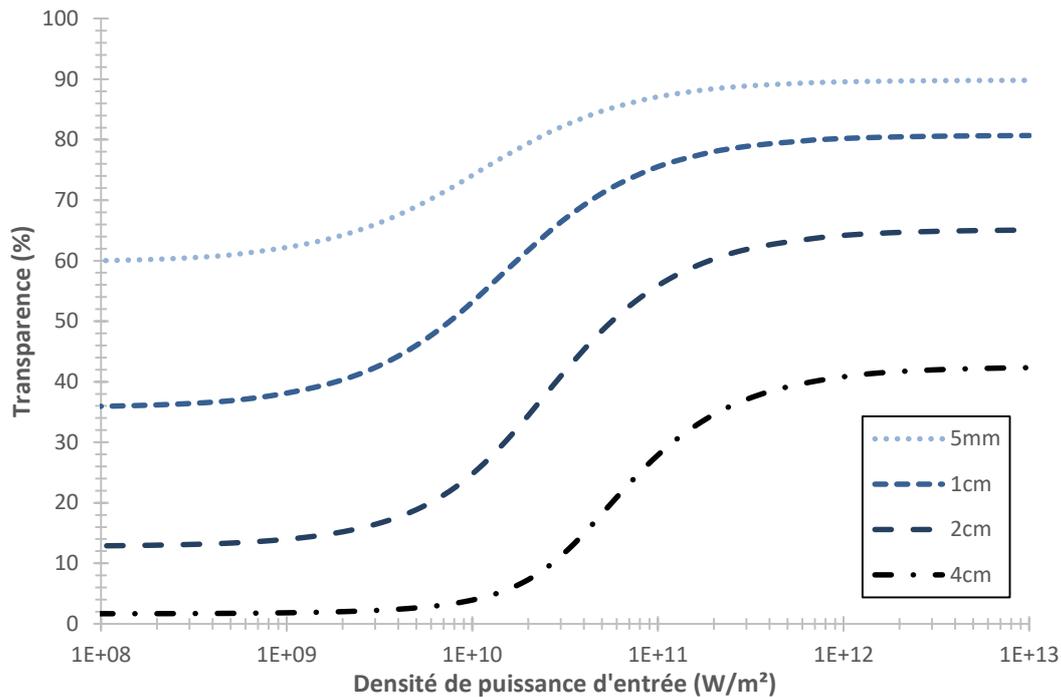


Figure 75 : Simulations d'absorption saturable de guides absorbants saturables avec un coefficient d'interaction de 0,85 % pour différentes longueurs d'interaction. Le jeu de paramètres utilisé est le jeu n°2 du tableau 19.

sol-gel, on voit qu'une densité de puissance d'entrée de  $10^{12} W/m^2$  suffit à saturer la transmission du guide dans tous les cas.

### 1.2.2 Simulations à coefficient d'interaction variable

Ici, pour simuler l'absorption du BDN dans le 10.4.4 en fonction du coefficient d'interaction, nous avons fixé la longueur d'interaction à 4 cm pour une concentration en BDN de  $10^{23} m^{-3}$ , le coefficient d'interaction variant de 2 % à 6 %. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 76. Nous observons que, tout comme pour la longueur d'interaction, l'augmentation du coefficient d'interaction induit une augmentation de la profondeur de modulation. De même, l'intensité de saturation est également croissante avec le coefficient d'interaction. Cependant, dans une moindre mesure sur notre plage de variation du coefficient d'interaction. Aussi, une erreur de détermination du coefficient d'interaction aura une faible influence sur l'intensité de saturation et nos mesures resteront donc exploitables. Enfin, nous observons qu'une densité de puissance d'entrée de  $10^{12} W/m^2$  suffit à saturer quasiment entièrement la transmission du guide dans tous les cas.

Nous n'ajoutons pas de simulation sur l'acétate de cellulose pour lequel nous ne ferons pas varier le coefficient d'interaction.

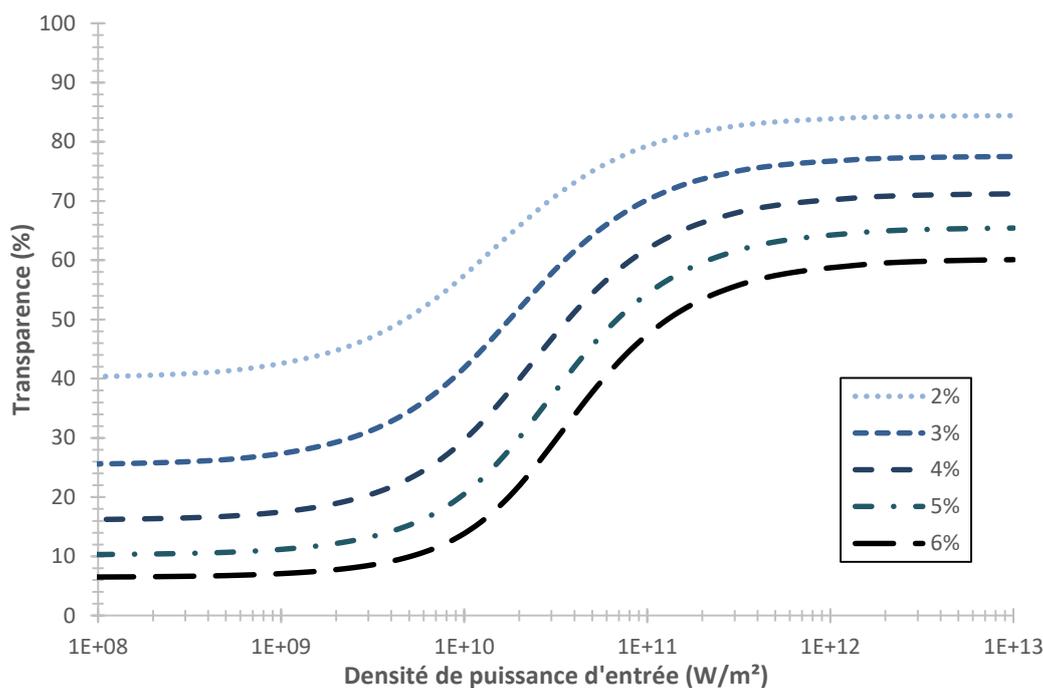


Figure 76 : Simulations d'absorption saturable de guides absorbants saturables avec une longueur d'interaction de 4 cm pour différents coefficients d'interaction. Le jeu de paramètres utilisé est le jeu n°1 du tableau 19.

### 1.2.3 Simulation à concentration en BDN variable

Nous avons simulé le comportement d'une couche d'acétate de cellulose pour différents dopages avec un coefficient d'interaction de 0,85 % et une longueur d'interaction de 4 cm. Nous ne présentons pas de simulation sur le sol-gel car les résultats sont similaires. Le résultat de ces simulations est présenté sur le graphique de la figure 77. Nous observons que l'augmentation de la concentration  $N$  en BDN induit une augmentation de la profondeur de modulation ainsi qu'une augmentation de l'intensité de saturation. Cela était attendu et est cohérent avec nos précédentes observations. Enfin, à nouveau, avec une densité de puissance d'entrée de  $10^{12} W/m^2$  nous obtenons la saturation quasi-totale de la transmission du guide dans tous les cas. Avec les plus fortes concentrations en BDN, la transmission n'est pas totalement saturée mais nous devrions tout de même observer un effet absorbant saturable.

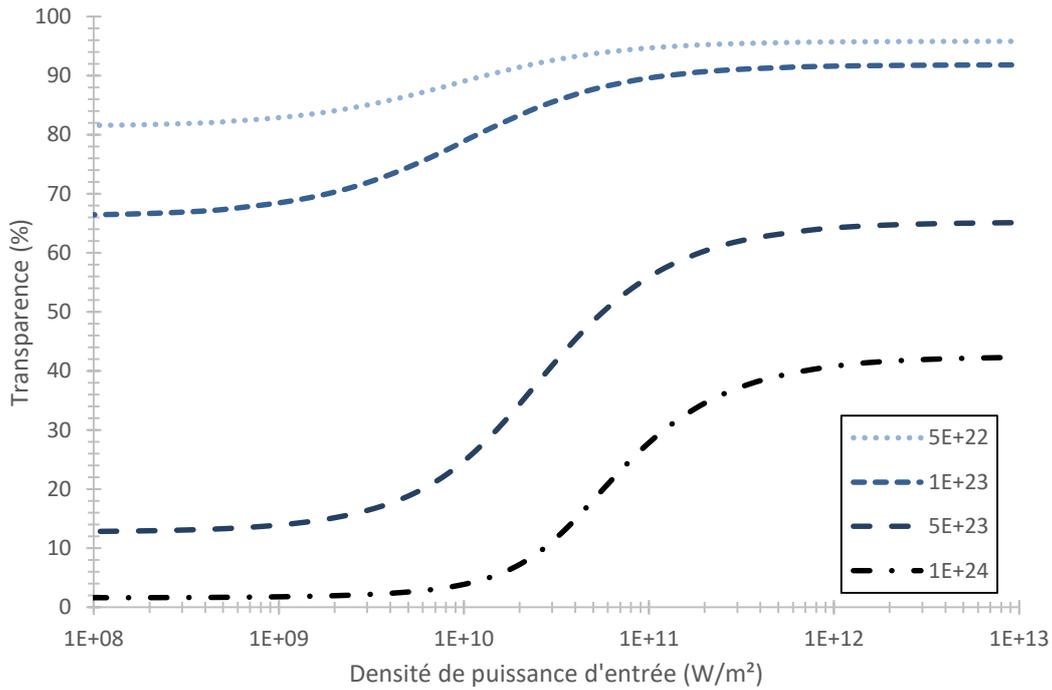


Figure 77 : Simulations d'absorption saturable de guides absorbants saturables avec une concentration en BDN variable pour une longueur d'interaction de 4 cm et un coefficient d'interaction de 0,85 %. Le jeu de paramètres utilisé est le jeu n°2 du tableau 19 (avec une concentration variable).

### 1.2.4 Conclusion sur les simulations

Autour des valeurs standards des paramètres de nos couches, données par le tableau 20, il apparaît qu'une densité de puissance d'entrée de  $10^{12}$  W/m<sup>2</sup> sera suffisante pour observer la saturation de nos guides d'ondes absorbants saturables dans toutes les configurations. De plus, l'intensité de saturation sera comprise entre  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup> et  $10^{11}$  W/m<sup>2</sup>. Ce tableau référence également la valeur minimale de chaque paramètre (tous les autres étant fixés à leur valeur standard) nécessaire pour que l'on observe une profondeur de modulation d'au moins 10 %, limite que nous nous sommes fixée pour nos mesures ultérieures.

Matrice	Sol-gel			Acétate de cellulose		
	Paramètre	L (cm)	$\Gamma$ (%)	N (m <sup>-3</sup> )	L (cm)	$\Gamma$ (%)
Valeur standard	4	3,5	$10^{23}$	4	0,85	$10^{24}$
Valeur minimale	0,5	< 2	< $10^{22}$	1	-	$5 \times 10^{22}$

Tableau 20 : Valeurs standards des paramètres des couches : longueur d'interaction, coefficient de couplage et concentration en BDN standards utilisées dans les simulations. Les valeurs minimales sont prises telles que la profondeur de modulation obtenue est supérieure à 10 %, tous les autres paramètres étant fixés à leur valeur standard.

Cependant, notre modèle considère que nous sommes en régime stationnaire, ce que nous savons être faux via nos études menées dans le chapitre 2. De plus, la densité de puissance est considérée constante sur toute la zone d'interaction et là également nous savons que l'hypothèse est assez forte et que la densité de puissance sera plus forte dans la partie basse de la couche que dans sa partie haute. Enfin, les guides modélisés ci-dessus ont été considérés sans pertes. Or, comme le montre l'équation (3.16), les pertes dans les guides contribuent à diminuer la transparence le long du guide, tranche après tranche. Afin de palier au cumul de ces effets, nous allons donc sûrement avoir besoin d'une densité de puissance plus forte que  $10^{13}$  W/m<sup>2</sup> et nous devons donc prendre cela en considération dans le dimensionnement de notre banc.

Afin d'avoir une idée de l'influence des pertes par propagation des guides, nous avons effectué quelques simulations en fonction de ces pertes. Nous avons pris pour simulation de référence la courbe présentée sur la figure 74 qui correspond à une couche de sol-gel de concentration en BDN égale à  $10^{23}$  m<sup>-3</sup>, avec une longueur d'interaction de 4 cm et un coefficient d'interaction de 3,5 %. En effet, cette courbe présente l'avantage d'avoir une grande profondeur de modulation et l'absorption saturable y est donc bien visuelle. Nous avons fait varier le coefficient de pertes par propagation de 0 à 2 dB/cm, ce qui englobe la plage typique de variation des pertes de nos guides. Le résultat de ces simulations est présenté sur la figure 78. Nous pouvons observer que l'augmentation des pertes par propagation entraîne une diminution de la transparence d'une manière générale ainsi qu'une diminution de la profondeur de modulation, accompagnée d'une augmentation de la densité de puissance de saturation. En effet, celle-ci passe d'environ  $2 \times 10^{10}$  W/m<sup>2</sup> à environ  $6 \times 10^{10}$  W/m<sup>2</sup> lorsque les pertes passent de 0 dB/cm à 2 dB/cm. (On observe bien une division par deux de la transmission pour des pertes par propagation de 0,75 dB/cm, soit des pertes totales de 3 dB). Ces effets s'expliquent par le fait qu'accroître les pertes par propagation accélère la diminution de la densité de puissance le long du guide. Cela entraîne sur la courbe d'absorption un phénomène de compression selon l'axe de sa transparence, et une dilatation selon l'axe de sa densité de puissance. Autrement dit, lorsque les pertes par propagation augmentent, cela diminue la profondeur de modulation des guides d'ondes AS et il est nécessaire de soumettre une densité de puissance d'entrée pour obtenir la même transparence.

Comme nous pouvons l'observer sur la courbe de la simulation présentant 2 dB/cm de pertes par propagation, la sécurité pour laquelle nous avons opté en imposant une densité de puissance maximale d'au moins  $10^{13}$  W/m<sup>2</sup> est pertinente et probablement nécessaire pour saturer tous nos futurs guides d'ondes absorbants saturables.

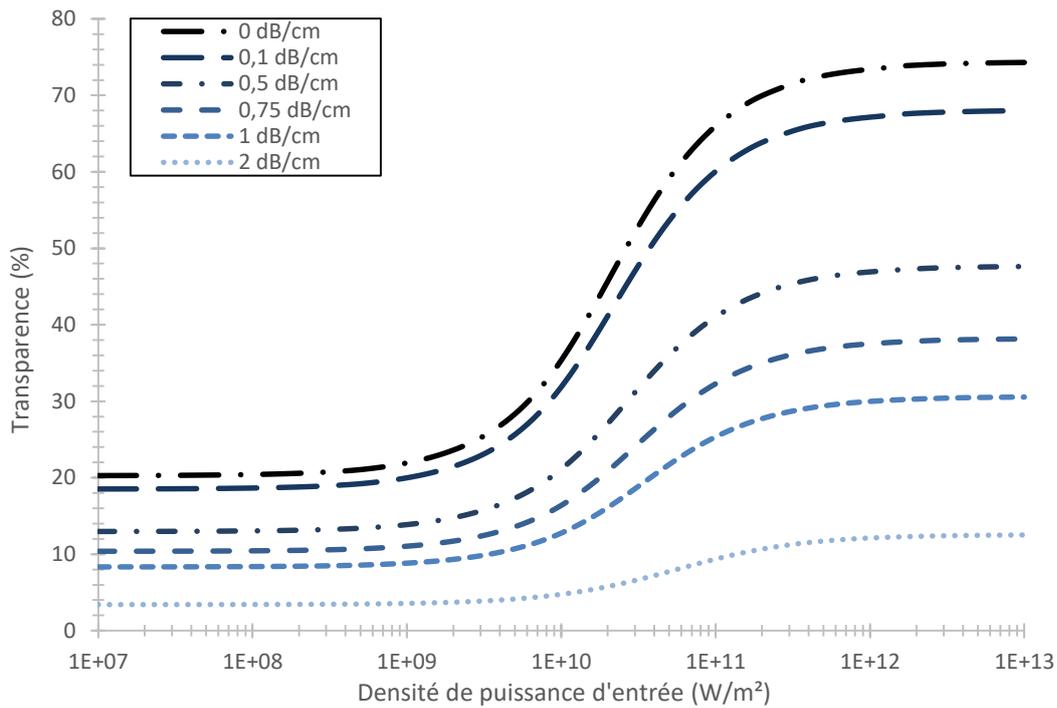


Figure 78 : Influence des pertes par propagation au sein du verre d'un guide d'ondes absorbant saturable sur sa dynamique d'absorption saturable. Le jeu de paramètres utilisé est le jeu n°1 du tableau 19 avec une longueur d'interaction de 4 cm et un coefficient d'interaction de 3,5 %.

## 2. Dimensionnement du banc de mesure d'absorption saturable guidé

Avant de procéder à la caractérisation de guides d'ondes absorbants saturables, nous devons adapter le banc de mesure présenté dans le chapitre 2, à l'injection dans un guide d'ondes. Aussi, nous allons tout d'abord redimensionner le banc. Une photographie du banc est présentée sur la figure 79 et un schéma du banc est représenté figure 80. Les lentilles utilisées sont différentes de celles du banc en volume, en effet la taille du faisceau que nous souhaitons coupler dans nos guides est beaucoup plus petite que celle recherchée pour nos mesures précédentes. De plus, un diaphragme à iris a été ajouté par rapport au banc de mesure en volume. Ce dernier est destiné à filtrer les modes rayonnés dont une partie est collectée par la lentille  $L_2$ . L'intérêt est de ne collecter sur le puissance-mètre que la lumière ayant interagi avec les éventuelles couches, c'est-à-dire celle provenant du mode guidé.

Nous utilisons le même système de densité supplémentaire que sur le banc en volume pour faire varier la densité de puissance d'entrée. Pour rappel, les avantages présentés par cette technique sont de ne pas modifier les conditions de couplage comme cela serait le cas en utilisant une méthode de type « z-scan », qu'il n'est donc pas possible d'utiliser pour cette mesure guidée.

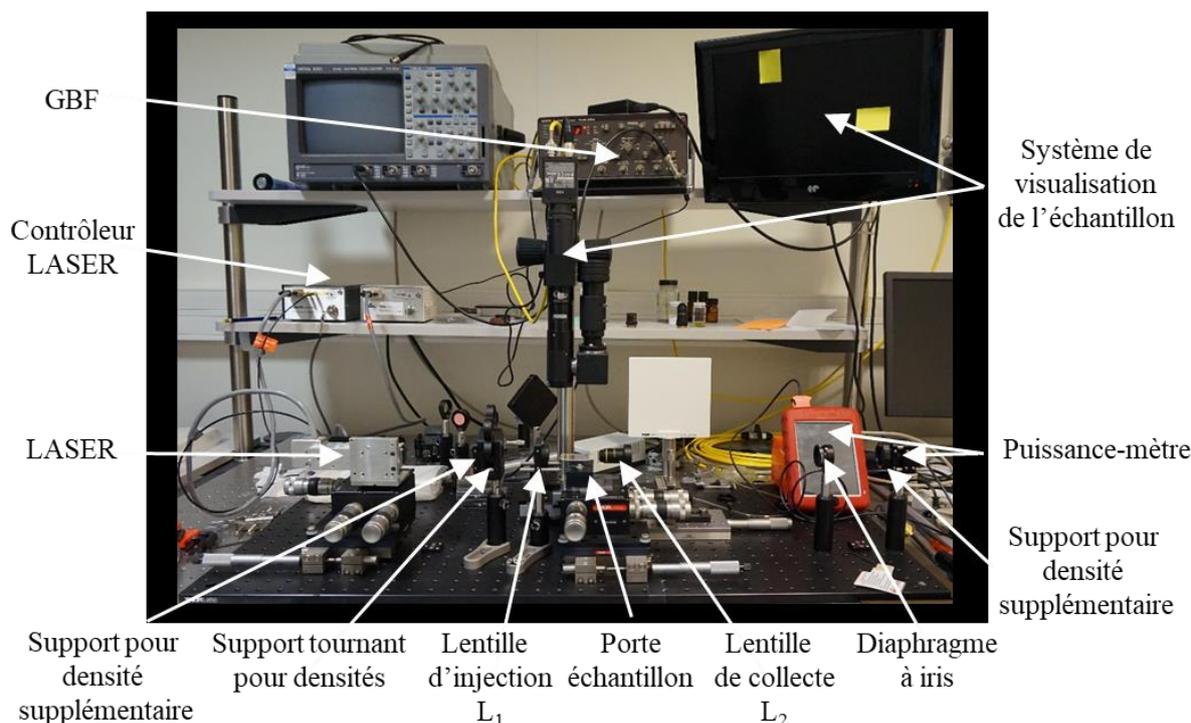


Figure 79 : Photographie du banc de mesure d'absorption saturable en configuration guidée légendée.

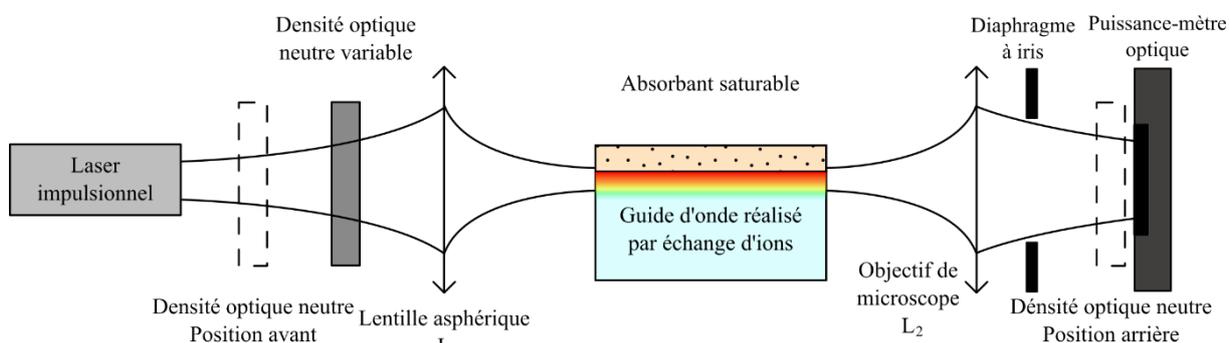


Figure 80 : Schéma du banc de mesure d'absorption saturable guidée.

## 2.1 Positionnement de la lentille $L_1$

Le couplage du faisceau incident issu du laser avec le guide d'ondes doit être maximisé, afin de tirer un maximum de profit de l'énergie du laser, de coupler le maximum de puissance au sein du guide, et donc potentiellement au sein de la couche déposée sur ce guide. En effet, pour une puissance donnée, focaliser sur une surface plus petite que l'aire effective du guide augmentera la densité de puissance sur la facette d'entrée de la puce, mais n'augmentera pas la densité de puissance au sein du guide qui est, elle, uniquement déterminée par le recouvrement entre le profil du mode guidé et celui du faisceau incident.

Pour la suite des mesures, nous avons choisi d'utiliser le laser SNP-20F dont l'énergie est identique au laser utilisé jusqu'ici mais la fréquence de répétition est plus de 20 fois supérieure : 21,7kHz

au lieu de 1kHz. En effet, la propagation au sein des guides d'ondes va entraîner des pertes plus fortes que pour nos précédentes mesures et il est donc préférable d'avoir une puissance moyenne captée par le puissance-mètre qui soit supérieure. La largeur à mi-hauteur des impulsions de ce laser est de 0,65 ns, très proche de la valeur du laser précédent.

Nous avons choisi d'utiliser une lentille asphérique moulée et polie de référence « A260TM-B » du fournisseur Thorlabs. Cette lentille a une focale de 15,29 mm, une ouverture numérique de 0,16 et dispose d'un traitement anti-reflet spécialement conçu pour fonctionner entre 650 nm et 1050 nm. En plaçant cette lentille à 184 mm de notre source, la totalité du faisceau laser est collecté par la lentille et nous calculons des waists images horizontal  $\omega_{0,h}' = 4,00 \mu\text{m}$  et vertical  $\omega_{0,v}' = 3,55 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont proches des dimensions des modes guidés et une étude plus précise du couplage est présentée dans la partie 2.3 de ce chapitre. Les longueurs de Rayleigh correspondantes sont respectivement  $z_{R,h}' = 47,3 \mu\text{m}$  et  $z_{R,v}' = 37,2 \mu\text{m}$ . Au niveau du waist du faisceau image, nous obtenons une densité de puissance maximale  $I_0 = 4,9 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ . Cela convient largement à nos attentes au vu du dimensionnement réalisé en première partie de ce chapitre et nous donne une certaine marge pour pallier aux pertes par couplage.

Ne disposant pas de moyens matériels de vérifier la taille de notre faisceau focalisé, nous avons décidé de valider notre calcul en utilisant notre ancienne lentille de 100 mm. Nous avons effectué une mesure de convergence après la lentille pour en déduire la taille des waists images. Nous en avons déduit des tailles de waists horizontal  $\omega_{0,h}' = 45,6 \mu\text{m}$  et vertical  $\omega_{0,v}' = 41,0 \mu\text{m}$ . En utilisant les mêmes calculs que précédemment, nous aboutissons à des tailles de waists horizontal  $\omega_{0,h}' = 45,0 \mu\text{m}$  et vertical  $\omega_{0,v}' = 38,9 \mu\text{m}$ . Nous obtenons donc un écart maximal de 5 % entre notre valeur calculée et notre valeur mesurée, ce qui est largement acceptable et ce qui valide notre méthode de calcul.

## 2.2 Etude de l'influence de la densité supplémentaire

Lors de nos mesures d'absorption saturable en volume, nous ne nous sommes pas intéressés à l'influence de la densité supplémentaire car la taille des waists images était relativement grande. Pour le cas de mesures guidées, nous avons préféré mener une étude sur l'influence de cette densité sur la taille et la position du waist image. La figure 81 montre un schéma de la formation de l'image par la lentille de focalisation. L'ajout de la densité  $D$  induit une déviation des rayons issus du laser que nous supposons pouvoir être traitée comme un décalage du plan objet car la densité et la lentille sont placées loin de la source.

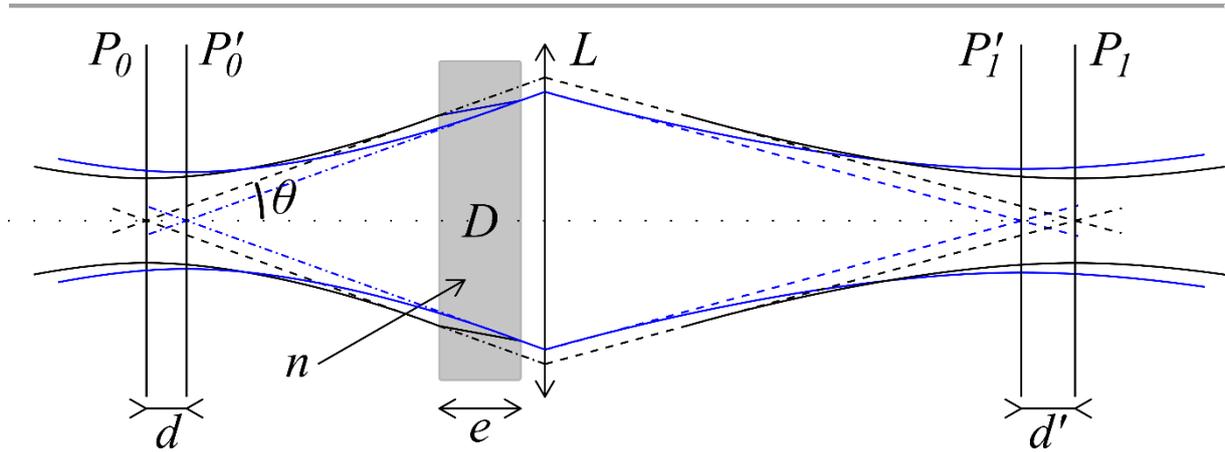


Figure 81 : Schéma représentant le décalage de l'image d'un waist d'un faisceau par une lentille convergente  $L$  dû à l'insertion d'une densité  $D$  d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n$  perpendiculaire au faisceau.  $P_0$  est le plan du waist objet et  $P_1$  est le plan du waist image par la lentille  $L$  sans densité.  $P'_1$  est le plan du waist image par la lentille  $L$  décalé après insertion de la densité  $D$  et  $P'_0$  correspond au plan du waist objet permettant d'obtenir la position du waist image  $P'_1$  s'il n'y avait pas de densité. Le faisceau noir représente le faisceau dans le cas où il n'y a pas de densité.

Grâce à des considérations d'optique géométrique au sein de la lame à faces parallèles formée par la densité, nous pouvons montrer [81] que le décalage en position du plan objet est lié à l'épaisseur de la densité, à la divergence du faisceau et à l'indice de la densité via la relation (3.17). Cette relation est vérifiée même en dehors de la région paraxiale.

$$d = e \times \left[ 1 - \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \right] \quad (3.17)$$

Dans notre cas, les densités placées devant l'échantillon (la densité supplémentaire ainsi que celle située sur le support tournant) cumulent une épaisseur maximale de 3,5 mm pour un indice de réfraction proche de 1,5. Nos calculs mènent dans ces conditions pour le laser SNP-20F à une avancée du plan objet de l'ordre de 1 mm, correspondant à une modification de la position du waist image d'environ 500 nm. Cela reste petit devant les longueurs de Rayleigh du faisceau image qui sont d'environ 40  $\mu\text{m}$ . De plus, dans le plan  $P_1$ , l'aire effective du faisceau varie d'environ 1 % lorsque l'on ajoute la densité, entraînant une variation du coefficient d'interaction du même ordre de grandeur. Les platines de déplacement utilisées sont des platines 3 axes à 4 mm de course par axe de type « Nanomax » du fournisseur Thorlabs. Nous les utilisons sans actionneur piézo-électrique. Dans la configuration manuelle la résolution est estimée à 50 nm pour une répétabilité directionnelle moyenne de 500 nm.

Aussi, le réajustement du banc de mesure lors du changement de configuration des densités semble assez peu pertinent compte tenu de la précision de notre système de positionnement.

## 2.3 Estimation du couplage dans le guide

Le faisceau issu du laser d'excitation est un mode gaussien horizontalement et verticalement. Le mode guidé est lui supposé gaussien horizontalement et bi-gaussien verticalement. Afin d'estimer le couplage entre ces deux modes, nous devons calculer leur recouvrement maximal. Nous notons respectivement ces champs  $E_1$  et  $E_2$ . La figure 82 montre un schéma de ces deux champs et de leurs tailles caractéristiques à  $\frac{1}{e}$  :

- $D_{x_1}$  et  $D_{x_2}$  sont les diamètres horizontaux à  $\frac{1}{e}$  ;
- $D_{y_1}$  est le diamètre vertical à  $\frac{1}{e}$  du champ  $E_1$  ;
- $D_{y_{2-h}}$  et  $D_{y_{2-b}}$  sont respectivement les diamètres haut et bas à  $\frac{1}{e}$  du champ  $E_2$

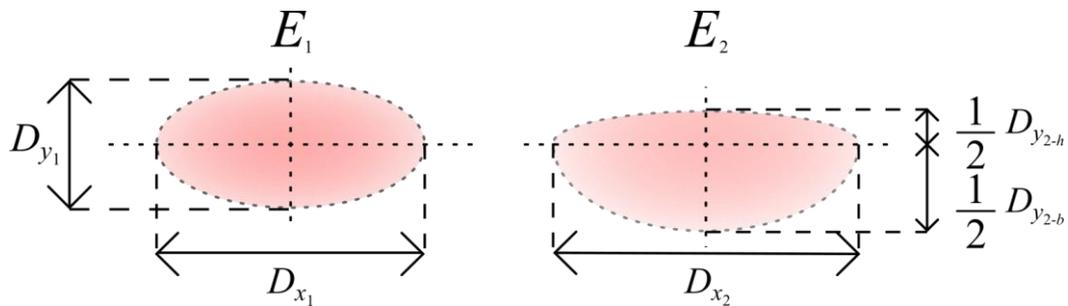


Figure 82 : Schéma des champs  $E_1$  du laser incident gaussien dans les deux directions de l'espace et  $E_1$  d'un mode guidé modélisé par un profil gaussien horizontalement et bi-gaussien verticalement.

Pour effectuer ce calcul, nous pouvons le décomposer en deux problèmes plus simples. En effet, cela revient à calculer deux fois le demi-recouvrement entre deux champs gaussiens horizontalement et verticalement et à sommer ces deux contributions. Dans le cas où les champs sont tous deux gaussiens dans les deux directions de l'espace, le calcul du recouvrement  $\eta$  est donné par la formule (3.18) où  $D_{y_{2-h}} = D_{y_{2-b}} = D_{y_2}$ . Ensuite, il nous suffit de remplacer successivement  $D_{y_2}$  par  $D_{y_{2-h}}$  puis par  $D_{y_{2-b}}$  et de sommer la moitié de ces deux contributions.

$$\eta = \frac{\left| \iint E_1 E_2^* dx dy \right|^2}{\iint |E_1|^2 dx dy \iint |E_2|^2 dx dy} = \frac{D_{x_1} D_{x_2} D_{y_1} D_{y_2}}{\left( \frac{D_{x_1}^2 + D_{x_2}^2}{2} \right) \left( \frac{D_{y_1}^2 + D_{y_2}^2}{2} \right)} \quad (3.18)$$

Grâce à cette formule, nous sommes capables d'estimer le coefficient de couplage entre le faisceau incident et le mode guidé. Nous avons effectué ce calcul pour les tailles de mode mesurée (cf.

valeurs présentées figure 46 du chapitre 3). Nous avons également effectué un calcul numérique du recouvrement maximal entre le mode d'excitation et les modes simulés, chacun discrétisés selon les deux dimensions de leur section transverse. Le résultat pour différentes ouvertures de guides est présenté sur le graphique de la figure 83.

Tout comme les valeurs de tailles de modes mesurées et simulées étaient proches (cf. partie 2.1 du chapitre 3), les valeurs du coefficient d'interaction obtenues le sont également. Étant donné que nous sommes obligés d'utiliser la simulation pour décrire l'interaction des modes avec nos couches, nous prenons le parti d'utiliser la simulation également ici. Le coefficient de couplage sur la plage monomode de 2  $\mu\text{m}$  à 4  $\mu\text{m}$  d'ouverture de guides est compris entre 75 % et 85 %. Ceci nous assure une densité de puissance couplée dans le guide  $I_0$  de  $3,7 \times 10^{14}$  W/m<sup>2</sup>. Cela convient aux contraintes que nous nous sommes fixées.

Par ailleurs, en majorant par 10 % l'incertitude sur les tailles caractéristiques des modes mesurés (incertitude fixe sur les tailles de mode de  $\pm 0,22$   $\mu\text{m}$  divisée par la valeur la plus basse des tailles de mode d'environ 2,2  $\mu\text{m}$ ), nous pouvons estimer que l'incertitude sur le coefficient de couplage calculée via notre calcul issu de la formule (3.18) est majorée par la valeur de 8 %, par sommation quadratique des erreurs.

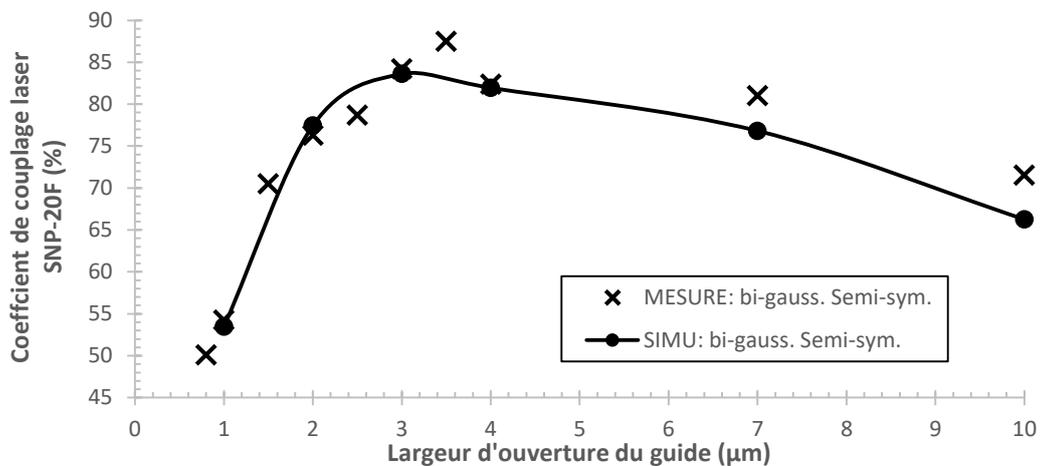


Figure 83 : Coefficient de couplage entre faisceau incident du laser SNP-20F et mode guidé pour différentes ouvertures de guide. La courbe en pointillés utilise les tailles de mode mesurées alors que la courbe pleine utilise les tailles de mode simulées.

### 3. Caractérisation de l'AS de guides d'ondes absorbants saturables AS

#### 3.1 Cas d'un guide d'onde seul

Nous avons effectué dans un premier temps des mesures de transmission sur un guide sans dépôt afin de s'assurer que celle-ci est bien linéaire et que la réponse de notre banc modifié est également

indépendante de la densité de puissance incidente. En effet, cette transmission pourrait ne pas être linéaire par des effets d'optique non linéaire au sein du guide, mais également à cause de défauts du banc de mesure tels que des désalignements. L'objectif de cette mesure est principalement de s'assurer du bon fonctionnement du banc de mesure. La courbe obtenue sur un guide de 10  $\mu\text{m}$ , plus facile à injecter est présentée sur le graphique de la figure 84. Comme nous pouvons l'observer, pour une densité de support tournant donnée, la puissance de sortie est la même que la densité supplémentaire soit placée avant ou après l'échantillon. Cela indique en premier lieu que les calculs sur l'influence de la densité menés en 2.2 sont corrects. D'autre part, cela montre qu'il n'y a pas d'effet non linéaire et que le banc est correctement aligné et prêt à être utilisé pour effectuer des mesures avec des couches dopées.

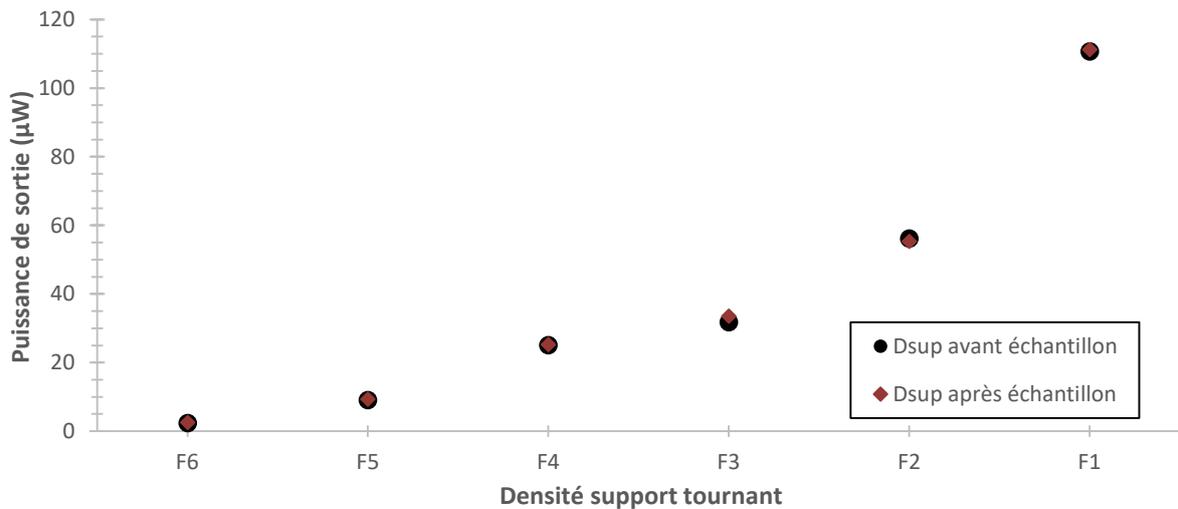


Figure 84 : Mesure d'absorption saturable de référence effectuée sur un guide de 10  $\mu\text{m}$  de largeur d'ouverture sans dépôt de couche. Les deux courbes représentent une mesure de la puissance en sortie de l'échantillon en fonction de la densité de support tournant utilisée selon que la densité supplémentaire est placée avant ou après l'échantillon.

### 3.2 Dépôt d'acétate de cellulose dopé BDN

Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'absorption saturable de guides d'ondes absorbants saturables constitués de guides à la surface desquels sont déposées des couches d'acétate de cellulose dopées au BDN. En effet, ces couches constituent pour nous une référence de par les précédents travaux réalisés au laboratoire.

#### 3.2.1 Mesures en fonction de la largeur d'ouverture du guide

Dans cette partie, nous présentons différentes mesures d'absorption saturable réalisées sur des guides d'ondes sur lesquels des dépôts d'acétate de cellulose dopé au BDN ont été réalisés. Les couches

ont été réalisées avec le procédé précédemment présenté dans la partie 4.2 du chapitre III ; avec les mêmes composants à savoir un dopage en BDN de  $17,7 \mu\text{g/ml}$  d'acétone avec ajout de  $0,4 \text{ g}$  pour  $25 \text{ ml}$  d'acétate de cellulose. Les couches font plusieurs micromètres d'épaisseur, assurant que le coefficient d'interaction a atteint sa valeur maximale. Une première mesure, pour un dépôt en pleine plaque de  $4,1 \text{ cm}$  de longueur, a été réalisée pour deux largeurs d'ouverture de guide :  $4 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ . Le graphique de la figure 85 montre le résultat de cette mesure. La référence de la mesure utilisée est la mesure présentée ci-dessus pour le guide de  $10 \mu\text{m}$ , sans couche déposée.

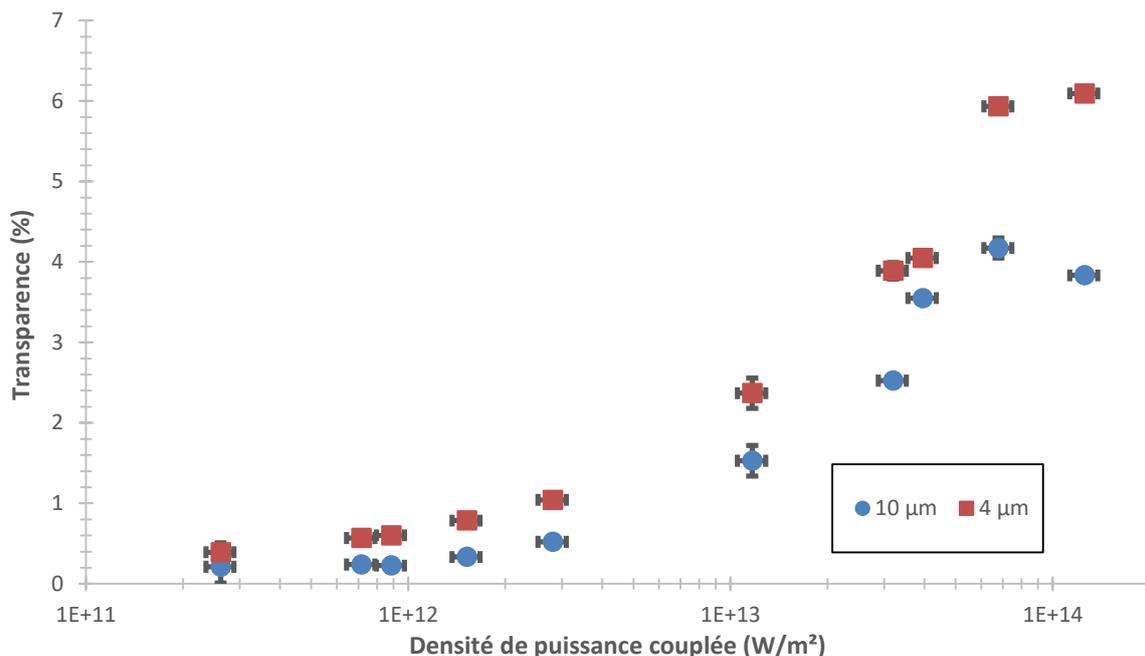


Figure 85 : Mesures d'absorption saturable de couches d'acétate de cellulose déposées sur deux guides de deux largeurs d'ouverture :  $4$  et  $10 \mu\text{m}$ .

Nous observons une augmentation de la transparence avec la densité de puissance d'entrée. Cela confirme donc la présence d'un comportement absorbant saturable dans nos couches d'acétate de cellulose dopées BDN. En revanche, d'après nos simulations, nous nous attendions à atteindre la saturation de nos couches, ce qui n'est manifestement pas le cas. D'autre part, d'après les simulations effectuées avec des paramètres proches de ceux de nos couches, nous voyons que 3 ordres de grandeur de la densité de puissance d'entrée sont censés suffire pour observer toute la dynamique d'absorption du guide absorbant (voir figure 75).

Nous attribuons ces deux différences entre la théorie et l'expérience au fait que d'une part les guides présentent des pertes par propagation, que nous n'avons pas simulées. D'autre part, l'interface entre la structure sans couche et la structure avec couche introduit un facteur de perte supplémentaire non négligeable. En effet, les transmissions linéaires que nous pouvons lire sur ce graphique sont d'environ  $0,2 \%$  pour le guide de  $10 \mu\text{m}$  et de  $0,3 \%$  pour le guide de  $4 \mu\text{m}$  correspondant à des pertes

de 27 dB et 25 dB. Or, les pertes induites par l'absorption linéaire du BDN pour cet échantillon ont été estimées à environ 22 dB dans la partie 4.2 du chapitre III. Les guides présentant des pertes sensiblement égales, cela montre donc que les pertes d'interface sont variables et de valeur entre 3 dB et 5 dB. Il est normal que ces pertes varient d'un guide à l'autre à cause du procédé de nettoyage des interfaces, produisant des interfaces de mauvaise qualité et peu reproductibles. Ces pertes étant variables, il est impossible de les supprimer de la mesure en prenant pour référence une couche d'acétate de cellulose non dopée. De plus, il est à noter que nous avons une incertitude relative sur l'axe des abscisses de la courbe, due à l'incertitude sur notre coefficient de couplage.

Enfin, les courbes semblent présenter un effet de palier. Nous attribuons cette diminution de la transparence à une dégradation de la couche, que nous commençons à observer autour des deux plus fortes densités de puissance. Cette dégradation n'est pas repérable visuellement sur la couche, mais toutefois la transparence semble présenter une valeur assez forte dès l'injection de forte densité de puissance puis diminuer brusquement pour se stabiliser à une valeur plus faible. Comme si la couche se dégradait, ou comme si la quantité d'absorbant diminuait, brusquement. Cela atteste qu'il faille impérativement faire les mesures dans l'ordre des densités de puissances croissantes. L'injection est certes plus aisée à forte densité de puissance, mais cela nous a induits en erreur au début de nos mesures, car nous n'observions pas ou très peu d'effet absorbant saturable.

Cette mesure constitue la première caractérisation d'absorption saturable menée sur un guide d'onde absorbant saturable au laboratoire, et ailleurs à notre connaissance.

### **3.2.2 Mesures en fonction de la longueur d'interaction**

Ici, nous présentons des mesures d'absorption saturable en fonction de la longueur d'interaction. La largeur du guide est constante et vaut 4  $\mu\text{m}$ . La plus grande longueur d'interaction correspond à la mesure réalisée ci-dessus. Les mesures suivantes ont été réalisées sur le même guide en nettoyant successivement la surface de l'échantillon à l'aide de papier optique imbibé d'éthanol, cela entraîne malheureusement une variabilité inévitable sur la qualité des interfaces, nettoyages après nettoyages. Nous ne disposons toutefois pas de méthode alternative pour s'en affranchir. Le résultat des mesures est présenté sur la figure 86. A nouveau, nous observons un effet absorbant saturable. De plus, excepté pour la courbe avec une longueur d'interaction de 41 mm, nous observons une augmentation de la profondeur de modulation en fonction de la longueur d'interaction, comme notre modèle l'avait prédit. Globalement à nouveau ici, nous n'observons pas la saturation complète de l'absorbant et nous observons également l'effet de palier décrit dans le paragraphe précédent.

Concernant l'évolution de la puissance de saturation, il semble également qu'elle augmente avec la longueur d'interaction comme le modèle l'avait prédit. Il est toutefois difficile de se fier à cette tendance car les nettoyages successifs de l'échantillon induisent des pertes assez variables qui peuvent décaler les courbes les unes par rapport aux autres.

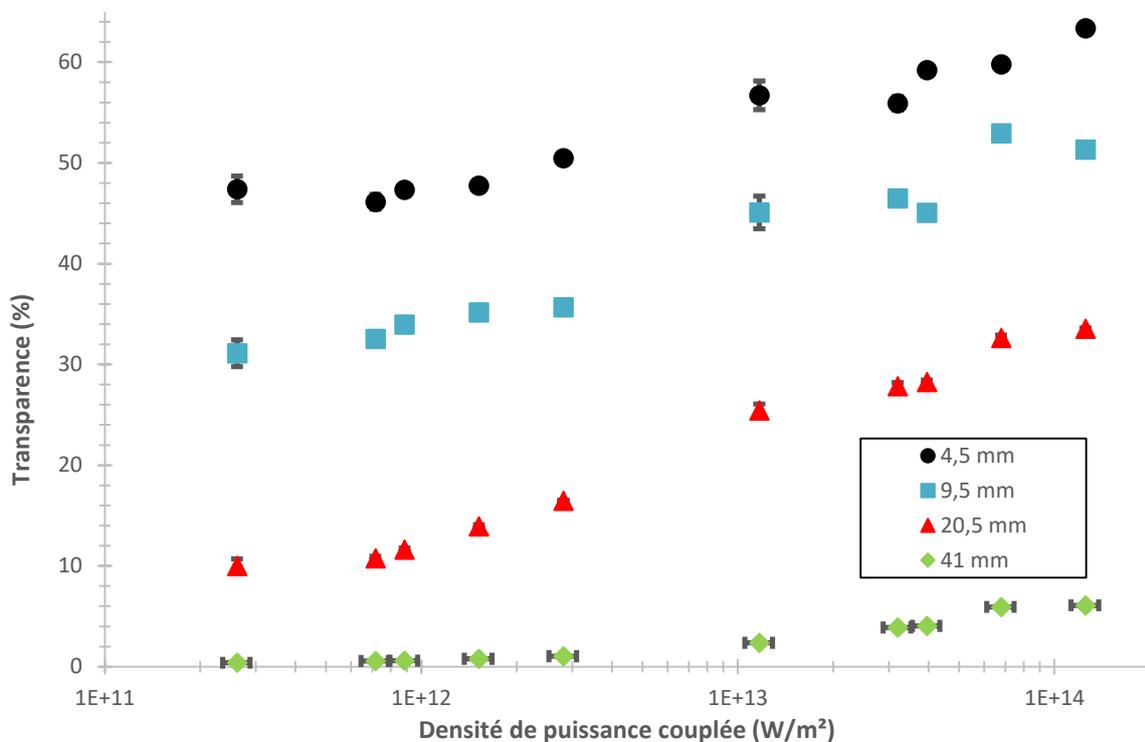


Figure 86 : Mesure d'absorption saturable de couches d'acétate de cellulose déposées sur un guide de  $4\mu\text{m}$  pour différentes longueurs d'interaction.

Pour conclure, nous observons bien l'effet absorbant saturable du BDN et nous retrouvons les sens de variations prévus par notre modèle, exception faite de deux phénomènes :

- Un décalage des courbes vers les hautes densités de puissance. Cet effet est attribué aux pertes par propagation des guides ainsi qu'aux pertes dues aux transitions entre les régions avec et sans couches ;
- Un effet de palier, de saturation, pour les hautes densités de puissance d'entrée au-delà d'environ  $6 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ . Cela est attribué au fait que la couche commence à être endommagée.

Dans tous les cas, le fonctionnement du banc de mesure est validé et il nous permet d'obtenir des mesures exploitables. Après cette étape de validation, nous allons pour la suite effectuer des mesures sur des guides absorbants saturables réalisés à partir de couches de sol-gel.

### 3.3 Dépôt de sol-gel dopé BDN

Après avoir testé le fonctionnement de notre banc sur des dépôts d'acétate de cellulose dopés au BDN, nous souhaitons réaliser des mesures sur des guides avec dépôts de sol-gel dopé BDN. Nous nous proposons donc d'utiliser un sol de type 10.4.4 pour la suite de cette étude.

En utilisant la concentration maximale ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) pouvant être atteinte au sein de l'acétate de cellulose pour une longueur d'interaction de 4 cm, nous avons bel et bien observé un effet absorbant saturable comme l'avait prédit nos simulations dans la première section de ce chapitre. L'amplitude du phénomène observé est moindre par rapport à celle prédite en partie à causes des pertes au sein des guides et aux frontières de couches, mais la simulation prévoit une amplitude plus importante pour un dépôt de sol-gel avec concentration maximale pouvant être atteinte ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ). Aussi, nous sommes à priori confiants quant à l'observation d'absorption saturable dans une couche de sol-gel dopée au BDN.

#### 3.3.1 Mise en forme via ruban adhésif

Nous avons effectué un dépôt d'une solution de 10.4.4 diluée au toluène à 50% volumique, non dopé, afin d'obtenir une mesure de référence. La couche a été mise en forme en utilisant une technique de lift-off au ruban adhésif comme présenté en partie 3.2.3 du chapitre III. La couche obtenue a une épaisseur d'environ  $1,4 \mu\text{m}$ . La courbe obtenue est présentée sur la figure 87, courbe noire (items ronds). Nous observons une transmission moyenne de 21,7 %, soit des pertes de 6,6 dB. Ces pertes comprennent les pertes de transition au niveau de la couche et également les pertes d'absorption du sol-gel non dopé. Grâce à une mesure préalable des pertes linéaires grâce au montage à fibres optiques présenté dans la partie 2.2 du chapitre III, et en supposant que les pertes d'absorption de la couche non dopée sont négligeables devant les pertes par transition, nous obtenons des pertes de transition d'environ 1,25 dB, ce qui est plutôt faible compte tenu de la technique de dépôt employée. Nous observons également une dégradation de la couche au-delà de  $7 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ , engendrant une perte de transmission significative. Nous avons observé la variation brusque en temps réel de cette transmission à forte puissance, qui s'est finalement stabilisée autour de 8,5 %. Cette tendance des couches à se dégrader nous a fait opter pour une mesure du maximum de puissance transmise en sortie plutôt que pour une mesure statistique. L'incertitude verticale absolue est donc ici de  $\pm 10 \%$  ( $2 \times$  incertitude du capteur) d'une manière générale et de  $\pm 5 \%$  pour la référence.

Après nettoyage, nous avons effectué un second dépôt d'environ  $1,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur de 10.4.4 dilué cette fois à 50 % volumique avec une solution mère de toluène dopée à  $138 \mu\text{g/ml}$  en BDN. Nous avons effectué le quotient des mesures après nettoyage et dépôt par la mesure de référence du guide de  $10 \mu\text{m}$  afin d'obtenir l'absorption due au BDN dans les guides absorbants saturables. Les courbes obtenues sont présentées sur le graphique de la figure 87. Le fait d'effectuer ces quotients implique que la position verticale relative de chacune des courbes n'est pas exacte. Nous observons une augmentation

de la transmission avec la densité de puissance, que nous pouvons attribuer à l'absorption saturable du BDN au sein de la couche. Comme nous avons pu l'observer pour l'acétate de cellulose, nous ne saturons pas les guides absorbants saturables lors de nos mesures. La saturation prend place à de plus fortes puissances que ce que nous avons simulé. Les pertes par propagation mesurées des guides de 2  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  sont respectivement d'environ 0,2 dB/cm, 0,9 dB/cm et 1,1 dB/cm et sont plus élevées que celles des guides précédemment présentés. Toutefois, nous ne pouvons pas nous fier uniquement à cette seule source de perte, car les pertes de transition variables engendrent non seulement un décalage vertical des courbes (à cause du quotient par la référence) mais également horizontal (car les densités de puissances effectivement couplée dans la couche après l'interface sont différentes). Une exploitation plus fine de ces courbes est donc difficile sans utiliser une méthode de dépôt permettant une certaine reproductibilité des pertes de transition. De plus, comme pour l'acétate, la référence a été faite sur un guide de largeur d'ouverture 10  $\mu\text{m}$  dans lequel la puissance couplée est légèrement différente de celle dans des guides plus fins.

Concernant l'endommagement des couches, nous n'avons pas pu monter trop fortement en puissance sur le guide de 10  $\mu\text{m}$  car nous avons observé que la transmission commençait à fluctuer, aussi afin de ne pas endommager la couche nous n'avons pas imposé de plus fortes densités de puissance. Le même phénomène a été observé sur le guide de 7  $\mu\text{m}$  de largeur d'ouverture.

Nous pouvons observer que la saturation est moins franche que pour l'acétate de cellulose alors que les simulations prévoient un comportement identique au vu des paramètres utilisés. Pour réaliser des mesures plus précises et pouvoir valider avec certitude le comportement absorbant saturable de ces couches, nous devons utiliser une technique permettant d'obtenir de meilleures transitions en entrée comme en sortie de couche. La technique de photolithographie présentée dans le chapitre 3 paraît donc bien adaptée pour la mise en forme des couches pour nos prochaines mesures.

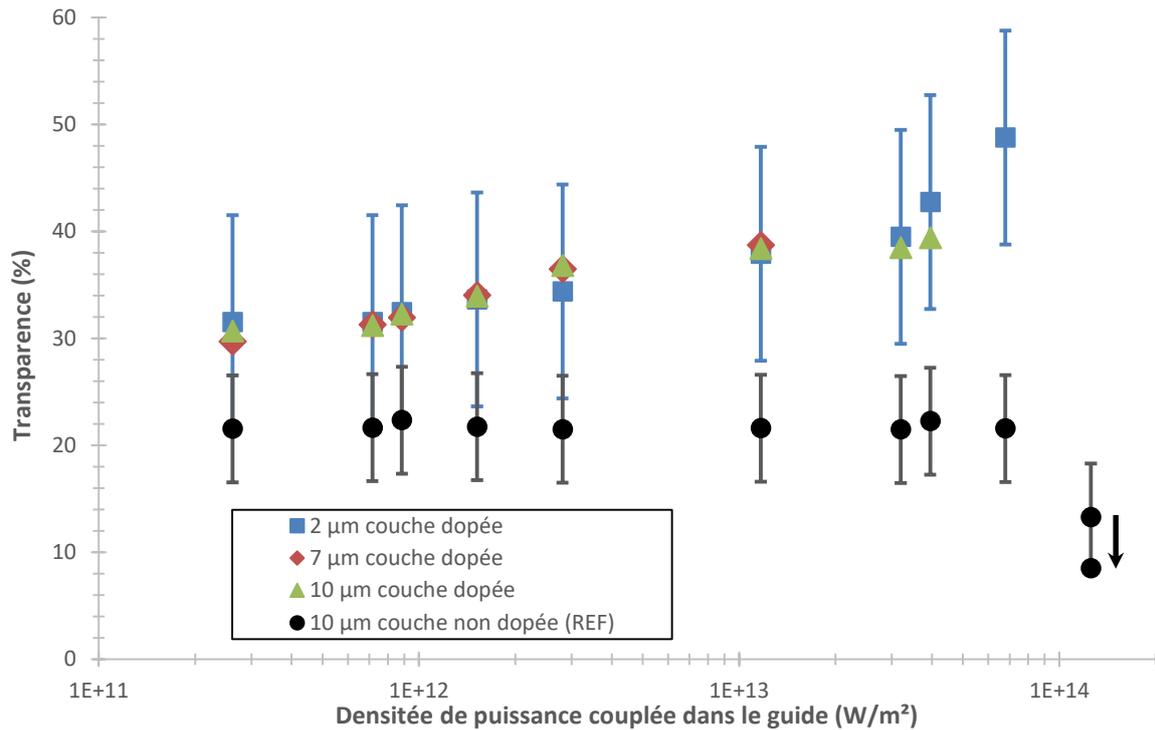


Figure 87 : Absorption non linéaire d'un guide de 10  $\mu m$  de largeur d'ouverture recouvert sur 4 cm d'une couche de 1,4  $\mu m$  d'épaisseur de 10.4.4 non dopé, courbe noire (items ronds) de référence. Absorption saturable de guides de différentes largeurs d'ouverture avec dépôt de 1,4  $\mu m$  10.4.4 dopé au BDN à 69  $\mu g/ml$  interagissant sur 4 cm de longueur. Par soucis de lisibilité, seules les incertitudes de la référence et de la mesure sur couche dopée déposée sur un guide de 2  $\mu m$  a été représentée.

### 3.3.2 Mise en forme via photolithographie : couches submicroniques

Les mesures précédentes nous ont montré le caractère primordial de produire des couches avec des pertes de transition entre la zone avec et sans couche de nos guides reproductibles. En particulier, si nous souhaitons pouvoir vérifier le dopage des couches, grâce à une mesure fiable de la transmission en basse puissance.

Aussi, nous avons effectué des dépôts de couches plus fines, photo-structurées en utilisant la technique de mise en forme présentée dans la partie 3.2 du chapitre III, à savoir l'utilisation d'une machine de photolithographie et de masques de photolithographie. Nous avons utilisé le même masque que précédemment, afin d'obtenir différentes longueurs d'interaction. Le sol utilisé est constitué d'un volume de 10.4.4 dilué dans 2 volumes de toluène dopé à 138  $\mu g/ml$  en BDN. La concentration est donc ici plus importante que précédemment dans le sol : 92  $\mu g/ml$  au lieu de 69  $\mu g/ml$ . L'épaisseur de couche obtenue est d'environ 800 nm. Les guides utilisés pour les mesures, sur lesquels ont été déposées les couches, ne présentent pas exactement les mêmes pertes par propagation mais ces pertes sont toutes inférieures à 0,4 dB/cm.

Les mesures de transmission n'ont mis en évidence aucun phénomène d'absorption saturable. Nous avons obtenu une transmission constante sur une plage allant environ de  $3 \times 10^{11}$  W/m<sup>2</sup> jusqu'à  $5 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup>.

Nous avons procédé au même type de test sur des couches à base de sol de type 10.7.7 et nous n'avons pas non plus relevé de comportement absorbant saturable.

Les résultats obtenus avec couches mises en forme sont très déconcertants. Ils confirment d'une part nos craintes quant à la dégradation de la couche à forte puissance malgré le soin apporté à produire une couche sans défauts aux transitions, en effet, nous avons systématiquement observé une dégradation de la couche se traduisant par une forte chute de la transmission pour des densités de puissance couplées supérieures à  $5 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup>. De surcroît nous observons la disparition totale du comportement absorbant saturable. Ce qui suggère que le BDN n'est pas actif au sein de la couche.

Pour expliquer ces résultats, nous présentons dans la partie suivante une étude plus détaillée du comportement optique à forte puissance.

### **3.3.3 Tenue au flux optique de la couche absorbante saturable**

Afin d'investiguer de façon plus ample la fluctuation de la puissance de sortie face à de fortes densités de puissances, nous avons décidé d'effectuer des tests de stress plus intenses pour nos couches. Nous avons tout d'abord procédé à la mesure de la variabilité de la puissance de sortie d'un guide de 10 µm soumis à la plus forte densité de puissance que nous avons à notre disposition ; environ  $1,25 \times 10^{14}$  W/m<sup>2</sup>, à l'aide du laser de référence SNP-20F. Le résultat est présenté sur le graphique de la figure 88. Nous observons que l'écart à la moyenne de la puissance de sortie durant une heure d'acquisition ne dépasse pas 1,5 % relatif. La réponse du guide d'onde n'est donc pas moins stable que la stabilité du laser lui-même ( $\pm 3$  %) sur le temps long.

Dans un second temps, nous avons déposé une couche à partir d'un sol composé de 10.4.4 dilué dans un volume égal de toluène dopé au BDN à 138 µg/ml, d'épaisseur environ 1,4 µm sur notre échantillon. L'échantillon a été recuit puis insolé de manière classique (110 °C pendant 1 h et 20 min d'exposition aux UV d'une lampe xénon 50 W). Dans un premier temps, nous lui avons soumis des densités de puissances croissantes, en re-diminuant régulièrement la puissance pour vérifier la réversibilité de la mesure. Chaque mesure a été faite sur 300 point répartis dans un laps de temps de 30 secondes. Nous avons observé une fluctuation légère de la transmission au-delà d'une densité de puissance de  $3,5 \times 10^{12}$  W/m<sup>2</sup>.

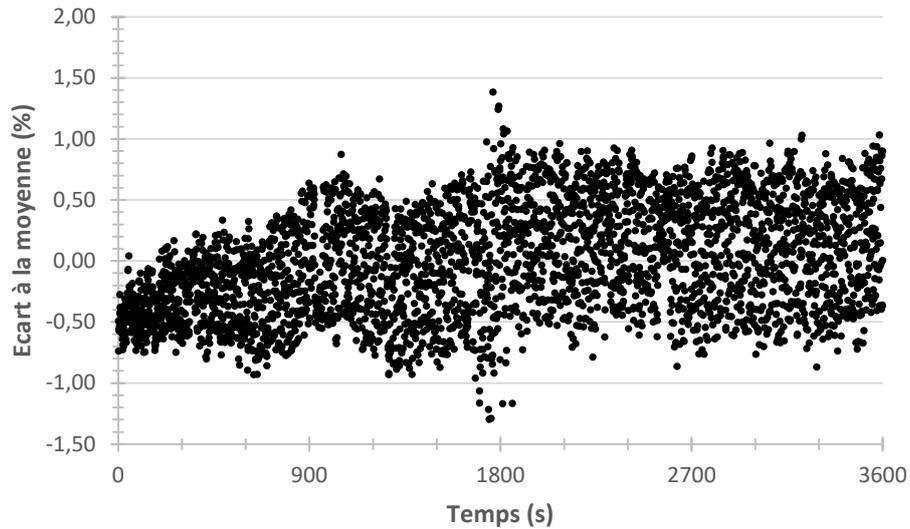


Figure 88 : Ecart de la puissance de sortie par rapport à la moyenne d'un guide de  $10\ \mu\text{m}$  d'ouverture au cours du temps sur un temps d'acquisition de 1h.

Nous avons donc décidé de soumettre notre échantillon successivement à cette densité puissance et à la densité de puissance maximale (40 fois plus élevée) en déplaçant la densité supplémentaire depuis sa position avant (entre le laser et l'échantillon) jusque sa position après (entre l'échantillon et le puissance-mètre). Le résultat de cette mesure est présenté sur la figure 89. Trois séries de mesure ont été faites. Chacune montre une alternance entre densité de puissance faible et forte couplée dans le guide. Nous soulignons à nouveau que la densité de puissance imposée au capteur serait exactement la même sans échantillon, ou si ce dernier possède un comportement linéaire. Les moments où la densité de puissance est maximale sont représentés par les zones pointillées. Nous avons également fait 2 pauses de respectivement 1 et 5 minutes entre les 3 séries. Nous observons que la transmission de l'échantillon augmente au cours du temps pour une exposition à puissance donnée. Il apparaît que l'exposition prolongée fait augmenter de façon partiellement réversible la transmission mais qu'elle amoindrit également le comportement absorbant saturable du dispositif de façon définitive (car l'on perd en contraste à chaque alternance entre zones pointillée et non pointillée). En effet, les pauses de plusieurs minutes semblent ramener la transmission à une valeur plus faible qu'avant les pauses, mais toujours plus forte qu'au début de la série de mesure précédente. Il existe un phénomène dont nous n'expliquons pas l'origine, qui possède une dynamique lente, semblable à une inertie thermique que nous n'avons pas observé dans un guide seul. Une hypothèse est que la forte densité de puissance modifie les propriétés de la couche, en particulier il est probable qu'elle contribue à la finalisation du processus d'évaporation des solvants encore emprisonnés dans la matrice. Ce phénomène s'accompagne visiblement d'un amoindrissement de la profondeur de modulation de l'absorbant, si ce n'est de la disparition totalement de son comportement absorbant saturable et même de son absorption linéaire.

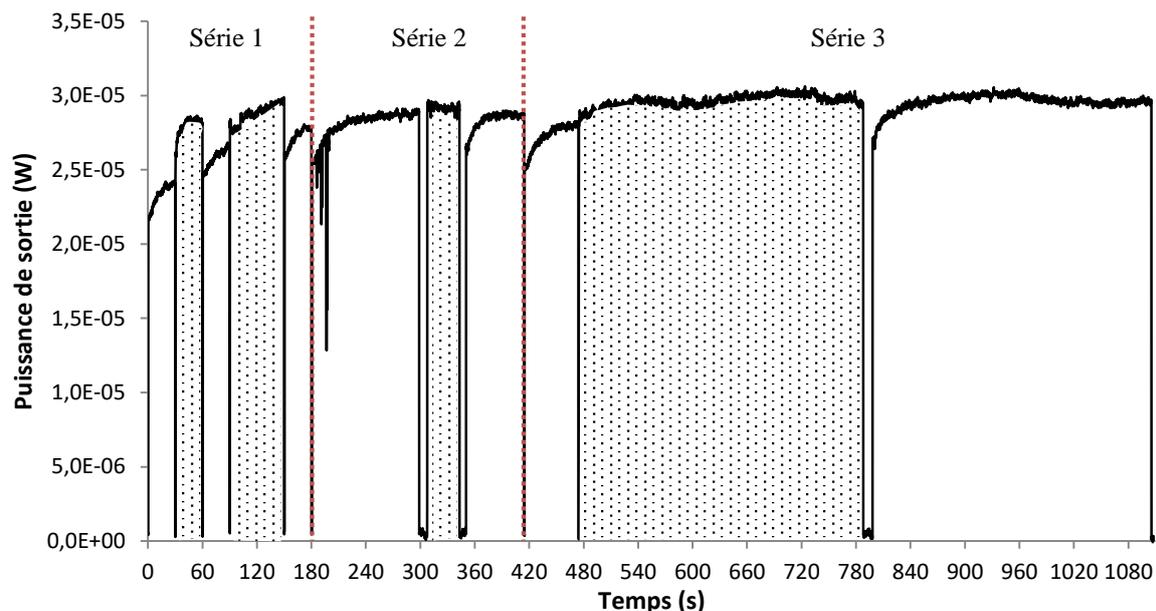


Figure 89 : Test de réversibilité de l'absorption d'une couche de 10.4.4 dopée au BDN suite à son exposition à forte densité de puissance. Les traits en pointillés rouges séparent 3 séries de mesures espacées de 1 et 5 minutes. Les zones emplies de points correspondent aux moments où la densité supplémentaire est située après l'échantillon (forte densité de puissance).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à la contre-mesure de l'absorption saturable relevée sur un échantillon à la surface duquel nous avons déposé une couche d'environ  $1,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur, présentée sur la figure 87. Le résultat après un vieillissement de 1 an, à l'abri de la lumière est donné par le graphique de la figure 90. Nous pouvons observer que la courbe de la mesure 1 an après le dépôt est quasiment plate, comparée aux 10 % de profondeur de modulation observés par le passé. De plus, la transmission a augmenté jusqu'à une valeur plus élevée que la transmission maximale observée juste après le dépôt de la couche. Cela confirme donc notre hypothèse et les observations que nous avons pu faire dans la partie 4.3 du chapitre 3 où nos mesures d'absorption linéaire de couches photolithographiées révélaient des absorptions quasiment inexistantes.

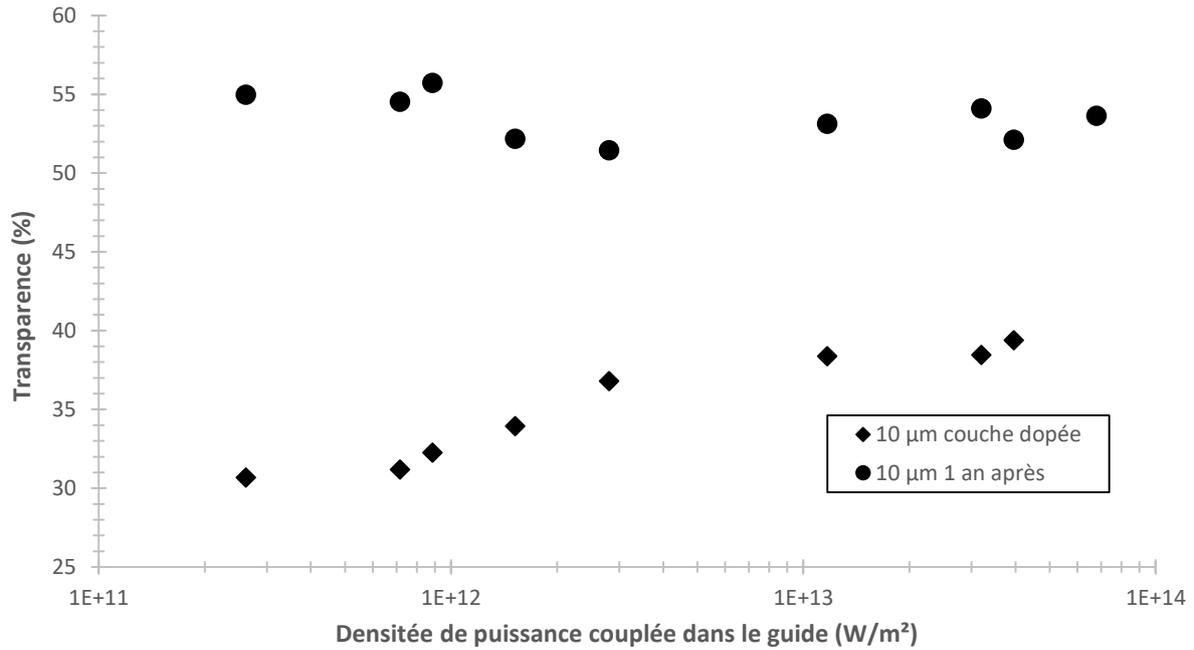


Figure 90 : Contre-mesure d'absorption saturable d'un guide de 10  $\mu\text{m}$  d'ouverture avec dépôt de 10.4.4 dopé au BDN avec une concentration de 69  $\mu\text{g/ml}$ .

Il est donc probable que la fonction absorbante saturable du BDN ne puisse être assurée au sein des matrices de sol-gel qu'en présence de solvant pour les forcer dans une configuration électronique propice à ce comportement.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement d'un banc capable de mesurer l'absorption saturable de couches minces en interaction avec des guides d'ondes surfaciques. Nous avons d'abord prouvé son fonctionnement sur des couches d'acétate de cellulose dopées au BDN, puis sur des couches de sol-gel de type 10.4.4 dopées au BDN. Cependant, il semble que via notre protocole de création, de dépôt et de traitement, la fonction absorbante saturable des molécules de BDN ne puisse être assurée au sein de nos matrices hybrides qu'en présence de solvant (en l'occurrence le toluène). Or ce solvant est voué à l'évaporation, processus constitutif du procédé sol-gel. Toutefois, nos mesures trouvent leur intérêt dans l'étude des absorbants en couches minces, car il n'existe à notre connaissance aucune étude s'intéressant à leur interaction distribuée avec des guides d'ondes.

Dans ce chapitre, nous avons également présenté la modélisation et la simulation de l'absorption saturable de telles structures. Si les hypothèses fortes de notre modèle, ainsi que les imperfections de notre méthode de dépôt du sol-gel, en particulier en terme de pertes de transition au niveau de l'interface du guide avec et sans couche, nous ont empêchés d'obtenir un accord quantitatif entre simulation et expériences ; ce travail a permis de poser l'ensemble des briques élémentaires nécessaires à la

production de guides d'ondes absorbants saturables à base de sol-gel et à un éventuel outil de dimensionnement pour la création de lasers à déclenchement passif.

# Chapitre V

## Conclusions et perspectives

### 1. A propos de l'absorbant

Lors de notre étude, nous avons pu confirmer et caractériser de façon quantitative l'absorption saturable du BDN au sein de matrices d'acétate de cellulose. Ces mesures de référence nous ont permis de valider les bancs de mesure mis en place mais également de donner des caractérisations plus précises de leur comportement absorbant saturable jusqu'alors assez peu étudié au laboratoire.

Ensuite, nous avons également observé de façon indéniable des comportements similaires dans des absorbants d'une centaine de micromètres d'épaisseur à base de sol-gel. Toutefois, de tels absorbants n'étant pas utilisables pour nos applications, des mesures sur couches plus minces ont été effectuées. Un comportement absorbant saturable a alors été observé sur des couches fraîchement réalisées et traitées de quelques micromètres. En revanche, nous avons également noté une diminution drastique, voire une disparition de leur l'absorption saturable et même linéaire du BDN dans des couches photolithographiées d'épaisseur inférieure au micromètre.

Au début de notre étude, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser des flocons de graphène ou de son oxyde en guise d'absorbant saturable. En effet, l'état de l'art indique que ce type d'absorbant saturable est fréquemment utilisé dans la réalisation de lasers impulsionnels (principalement pour des lasers à verrouillage de modes toutefois). Nous nous sommes donc procuré des solutions commerciales de ces nano-feuillets prêtes à l'emploi dans lesquels les flocons sont dispersés dans de l'eau ou de l'éthanol, grâce à des surfactants. Cependant, la compatibilité chimique avec les sols s'est avérée mauvaise. De plus, nous ne sommes pas parvenus à observer une quelconque absorption saturable en volume grâce au banc que nous avons présenté dans ce manuscrit. Etant donnée la forte concentration des feuillets, il est très probable que ceux-ci soient trop agglomérés pour présenter des propriétés absorbants saturables, ne faisant que diffuser la lumière. Aussi, si nous souhaitons avancer plus en profondeur sur cette voie, des travaux à la fois sur la dissolution efficace des flocons, en utilisant par exemple des sondes à ultrasons puissantes, et sur la compatibilité chimique avec les sols doivent être effectués en parallèle.

## 2. A propos de la matrice sol-gel

Pour ce travail, le choix de la matrice hôte pour l'absorbant saturable s'est porté sur des matrices organo-minérales réalisées par voie sol-gel. En effet, leur propriété de résistance au flux optique, à l'humidité ainsi que leur bonne résistance mécanique en faisaient des candidats de choix pour réaliser des absorbants saturables qui soient à la hauteur de nos objectifs

Toutefois, les matrices hybrides que nous avons utilisées semblent présenter un seuil de fonctionnement inférieur à celui de l'acétate de cellulose. En effet, nous avons pu observer un fonctionnement jusqu'à environ  $10^{14}$  W/m<sup>2</sup> sur l'acétate de cellulose, alors que la transmission de nos couches sol-gel se dégrade à partir de  $5 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup>. Il est probable que le procédé de traitement que nous avons utilisé, à savoir 1h de recuit à 110 °C suivi d'un temps d'insolation de 20 min avec une lampe à xénon 50 W, est insuffisant pour nos couches. Toutefois, nous n'avons pas constaté d'endommagements mécaniques visibles des couches sol-gel, seules les propriétés de transmission et en particulier les propriétés absorbantes saturables ont été affectées par l'exposition à de fortes densités de puissance.

D'autre part, les tenues mécanique et à l'humidité de ces matrices sont excellentes comparées à l'acétate de cellulose qui sont très mauvaises. Alors qu'une simple goutte de solvant et même d'eau peut dissoudre des couches d'acétate, même traitées thermiquement, aucun effet n'est visible sur du sol-gel traité à moins de frictionner très fortement les couches. La tenue dans le temps est également très bonne sur nos couches sol-gel, qui fonctionnent toujours après 3 ans, au contraire des couches d'acétate de cellulose qui se décolent spontanément au bout de quelques mois à l'air libre. La tenue au flux proche de celle de l'acétate de cellulose est surprenante car le sol-gel étant en partie minéral, nous nous attendions à une meilleure résistance que celle d'un polymère. Cependant, la partie organique semble fragiliser la tenue au flux de la matrice et nous empêche de tirer de plus amples conclusions.

En ce qui concerne la mise en forme de ces matrices, nous avons mis au point un procédé de photolithographie de couches déposées sur des guides d'ondes avec l'équipement du laboratoire permettant de créer des motifs de tailles critiques de l'ordre du micromètre. Cela nous permet d'une part de réaliser des motifs très variés et précis pour contrôler finement l'interaction entre la couche et les modes guidés, et d'autre part de réaliser des mesures de pertes linéaires de couches avec une précision approchant la précision du banc de mesure dont nous disposons au laboratoire.

Nous avons effectué quelques tests sur des matrices totalement inorganiques à base de précurseur d'orthosilicate de tétraéthyle, aussi appelé « TEOS » qui ne sont pas décrits dans le manuscrit. Ce précurseur est très étudié et majoritairement utilisé pour les sols de silices. Nous avons essayé d'utiliser du toluène également pour dissoudre du BDN au sein d'un précurseur de TEOS. En utilisant les mêmes proportions que pour notre sol hybride, à savoir 50% volumique ; nous avons observé que la solution de TEOS est moins tolérante au solvant. Il est donc difficile de concentrer fortement le TEOS

---

en BDN. Or, ce type de sol est conçu pour effectuer des dépôts de quelques centaines de nanomètres maximum et son indice de réfraction vaut environ 1,43. Pour un guide de 4  $\mu\text{m}$  de largeur d'ouverture, cela correspond à un coefficient d'interaction à 0,38 %. Nous avons tout de même procédé à une mesure d'absorption saturable guidée, qui a abouti à une transparence plate sur toute la plage de puissance mesurée. L'utilisation du TEOS semble donc permettre un seuil de fonctionnement plus élevé que le sol-gel hybride, mais n'est pas adapté pour une utilisation avec du BDN dissout dans du toluène.

En définitive, l'utilisation de matrices sol-gel pour la réalisation de lasers Q-switch intégrés reste prometteuse, en particulier pour un usage embarqué. Si le seuil d'endommagement observé sur nos couches est plus faible que pour une matrice d'acétate de cellulose, la résistance à l'environnement, en particulier aux griffures, rayures, au temps et à l'humidité permettent d'apporter une fiabilité dans le temps à nos composants jusqu'alors inaccessible. Toutefois, l'utilisation d'un colorant en tant qu'absorbant pour apporter la propriété absorbante saturable ne semble pas être adaptée. Pour continuer sur cette voie, il faudra donc soit travailler sur l'intégration du BDN chimiquement au sein de la matrice, soit utiliser un autre type d'absorbant. D'autre part, la capacité de photo-structuration de la matrice utilisée dans ce travail est très intéressante car le dimensionnement précis de l'interaction du sol-gel avec le guide est un atout, tant au niveau des possibilités techniques que cela apporte côté dispositif, qu'au niveau de la fiabilité de la caractérisation des couches.

Finalement, pour des applications nécessitant une très forte tenue au flux, l'utilisation de sol-gel purement minéral paraît plus adaptée.

### **3. A propos de la modélisation et de la caractérisation de l'absorption saturable**

Cette partie constitue la principale originalité de ce travail. Nous avons utilisé un modèle d'absorption saturable assez simple se basant sur une modélisation des niveaux énergétiques de l'absorbant. Malgré les hypothèses de travail que nous avons posées, il s'avère que notre modèle a bien décrit nos absorbants en phase liquide ou en couche épaisse. De plus, nous avons été capables de caractériser le comportement de ces absorbants grâce à un banc de mesure dédié. Les paramètres spectroscopiques de l'absorbant saturable telles que les sections efficaces d'absorption et les durées de vie dépendent de la matrice d'accueil et ne figurent pas dans la littérature pour le BDN dans une matrice sol-gel. Cependant, grâce à la confrontation de nos simulations avec les mesures de transmission menées sur des couches épaisses, nous avons pu extraire les valeurs des paramètres spectroscopiques du BDN.

D'autre part, nous avons également investigué le comportement absorbant saturable de couches minces en interaction avec des guides d'ondes. Nous avons utilisé le même modèle d'absorbant pour développer un outil de simulation spécifique aux interactions distribuées. Nous avons également adapté

notre méthode de caractérisation afin de mesurer le comportement absorbant saturable de ces structures. De par la complexité croissante de la simulation ainsi que de la mesure, nous avons été amenés à faire des hypothèses plus fortes que précédemment pour décrire les mesures via nos simulations. Aussi, le dimensionnement précis d'un dispositif laser semble encore difficile. Cependant, les simulations nous ont permis de mieux comprendre et de dimensionner notre banc de caractérisation. Le fonctionnement du banc de caractérisation de guides d'ondes absorbants saturables que nous avons mis au point a été validé et nous a permis de mesurer l'absorption saturable de plusieurs guides d'ondes absorbants saturables contenant du BDN. Grâce à ce banc, nous avons caractérisé l'absorption saturable de guides d'ondes absorbants saturables à base d'acétate de cellulose dopée au BDN. Cela pourrait permettre une meilleure compréhension des lasers réalisés précédemment au laboratoire. Par ailleurs, le banc a permis d'observer et de comprendre le comportement des guides d'ondes absorbants saturables à base de sol-gel dopé au BDN.

Enfin, ce type de caractérisation n'ayant jusqu'alors pas été réalisée au laboratoire ni ailleurs à notre connaissance, cela constitue un réel intérêt et un éventuel point de comparaison.

# Bibliographie

- [1] J. Meijer *et al.*, « Laser Machining by short and ultrashort pulses, state of the art and new opportunities in the age of the photons », *CIRP Ann.*, vol. 51, n° 2, p. 531-550, janv. 2002.
- [2] R. Apsari, E. Nahdliyatun, et D. Winarni, « The regeneration of thermal wound on mice skin (Mus Musculus) after Q-Switch Nd: YAG laser irradiation for cancer therapy candidate », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1888, n° 1, p. 020015, sept. 2017.
- [3] C.-J. Chang et C.-S. Kou, « Comparing the effectiveness of Q-switched Ruby laser treatment with that of Q-switched Nd:YAG laser for oculodermal melanosis (Nevus of Ota) », *J. Plast. Reconstr. Aesthet. Surg.*, vol. 64, n° 3, p. 339-345, mars 2011.
- [4] H. R. Galvan Garcia, « Onychomycosis: 1064-nm Nd:YAG q-switch laser treatment », *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 13, n° 3, p. 232-235, sept. 2014.
- [5] S. V. Chernikov, Y. Zhu, J. R. Taylor, et V. P. Gapontsev, « Supercontinuum self-Q-switched ytterbium fiber laser », *Opt. Lett.*, vol. 22, n° 5, p. 298-300, mars 1997.
- [6] P. Zhao, S. Ragam, Y. J. Ding, et I. B. Zotova, « Investigation of terahertz generation from passively Q-switched dual-frequency laser pulses », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 24, p. 4818-4820, déc. 2011.
- [7] J. Lott *et al.*, « Two-Photon 3D Optical Data Storage via Aggregate Switching of Excimer-Forming Dyes », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 21, p. 2425-2429, juin 2011.
- [8] V. Wulfmeyer, M. Randall, A. Brewer, et R. M. Hardesty, « 2- $\mu$ m Doppler lidar transmitter with high frequency stability and low chirp », *Opt. Lett.*, vol. 25, n° 17, p. 1228-1230, sept. 2000.
- [9] D. Z. Tsang et J. Walpole, « Q-switched semiconductor diode lasers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 19, n° 2, p. 145-156, 1983.
- [10] B. Cakmak, T. Karacali, et M. Biber, « Investigation of Q-switched InP-based 1550nm semiconductor lasers », *Opt. Laser Technol.*, vol. 44, n° 5, p. 1593-1597, juill. 2012.
- [11] F. J. McClung et R. W. Hellwarth, « Giant Optical Pulsations from Ruby », *Appl. Opt.*, vol. 1, n° 101, p. 103-105, janv. 1962.
- [12] P. P. Sorokin, J. J. Luzzi, J. R. Lankard, et G. D. Pettit, « Ruby Laser Q-Switching Elements Using Phthalocyanine Molecules in Solution », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 8, n° 2, p. 182-184, avr. 1964.
- [13] P. Kafalas, J. I. Masters, et E. M. E. Murray, « Photosensitive Liquid used as a Nondestructive Passive Q-Switch in a Ruby Laser », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 8, p. 2349-2350, 1964.
- [14] B. H. Soffer, « Giant pulse laser operation by a passive, reversibly bleachable absorber », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 8, p. 2551-2551, 1964.
- [15] Y. F. Chen, T. M. Huang, et C. L. Wang, « Passively Q-switched diode-pumped Nd: YVO<sub>4</sub>/Cr<sup>4+</sup>:YAG single-frequency microchip laser », *Electron. Lett.*, vol. 33, n° 22, p. 1880-1881, oct. 1997.

- 
- [16] I. V. Klimov, M. Y. Nikol'skiĭ, V. B. Tsvetkov, et I. A. Shcherbakov, « Passive Q switching of pulsed Nd<sup>3+</sup> lasers using YSGG:Cr<sup>4+</sup> crystal switches exhibiting phototropic properties », *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 22, n° 7, p. 603, 1992.
- [17] R. Feldman, Y. Shimony, et Z. Burshtein, « Passive Q-switching in Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG monolithic microchip laser », *Opt. Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 393-399, oct. 2003.
- [18] M. Laroche, H. Gilles, S. Girard, N. Passilly, et K. Ait-Ameur, « Nanosecond pulse generation in a passively Q-switched Yb-doped fiber laser by Cr<sup>4+</sup>:YAG saturable absorber », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, n° 6, p. 764-766, mars 2006.
- [19] L. Pan, I. Utkin, et R. Fedosejevs, « Passively Q-switched Ytterbium-Doped Double-Clad Fiber Laser With a Cr<sup>4+</sup>:YAG Saturable Absorber », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 19, n° 24, p. 1979-1981, déc. 2007.
- [20] A. G. Okhrimchuk *et al.*, « Waveguide-saturable absorber fabricated by femtosecond pulses in YAG:Cr<sup>4+</sup> crystal for Q-switched operation of Yb-fiber laser », *Opt. Lett.*, vol. 34, n° 24, p. 3881-3883, déc. 2009.
- [21] H. Eilers, U. Hömmerich, S. M. Jacobsen, W. M. Yen, K. R. Hoffman, et W. Jia, « Spectroscopy and dynamics of Cr<sup>4+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 22, p. 15505, 1994.
- [22] U. Keller *et al.*, « Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 2, n° 3, p. 435-453, sept. 1996.
- [23] R. Fluck, R. Häring, R. Paschotta, E. Gini, H. Melchior, et U. Keller, « Eyesafe pulsed microchip laser using semiconductor saturable absorber mirrors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 25, p. 3273-3275, juin 1998.
- [24] G. J. Spühler *et al.*, « A passively Q-switched Yb:YAG microchip laser », *Appl. Phys. B*, vol. 72, n° 3, p. 285-287, févr. 2001.
- [25] U. Gurudas, E. Brooks, D. M. Bubb, S. Heiroth, T. Lippert, et A. Wokaun, « Saturable and reverse saturable absorption in silver nanodots at 532 nm using picosecond laser pulses », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 7, p. 073107, oct. 2008.
- [26] L. D. Boni, E. L. Wood, C. Toro, et F. E. Hernandez, « Optical Saturable Absorption in Gold Nanoparticles », *Plasmonics*, vol. 3, n° 4, p. 171, déc. 2008.
- [27] H. T. Huang, M. Li, L. Wang, X. Liu, D. Y. Shen, et D. Y. Tang, « Gold Nanorods as Single and Combined Saturable Absorbers for a High-Energy Q-Switched Nd:YAG Solid-State Laser », *IEEE Photonics J.*, vol. 7, n° 4, p. 1-10, août 2015.
- [28] Y. Gao *et al.*, « Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles », *Opt. Commun.*, vol. 251, n° 4, p. 429-433, juill. 2005.
- [29] R. Philip, G. R. Kumar, N. Sandhyarani, et T. Pradeep, « Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 19, p. 13160, 2000.

- 
- [30] Y.-C. Chen *et al.*, « Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55  $\mu\text{m}$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 6, p. 975-977, juill. 2002.
- [31] Y. Sakakibara, S. Tatsuura, H. Kataura, M. Tokumoto, et Y. Achiba, « Near-Infrared Saturable Absorption of Single-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Laser Ablation Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5A, p. L494, mai 2003.
- [32] J. M. Dawlaty *et al.*, « Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 13, p. 131905, sept. 2008.
- [33] Z. Sun *et al.*, « Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser », *ACS Nano*, vol. 4, n° 2, p. 803-810, févr. 2010.
- [34] J. W. Kim *et al.*, « Graphene Q-switched Yb:KYW planar waveguide laser », *AIP Adv.*, vol. 5, n° 1, p. 017110, janv. 2015.
- [35] C. Liu *et al.*, « High-energy passively Q-switched 2  $\mu\text{m}$  Tm 3+-doped double-clad fiber laser using graphene-oxide-deposited fiber taper », *Opt. Express*, vol. 21, n° 1, p. 204–209, 2013.
- [36] Y. G. Wang, H. R. Chen, X. M. Wen, W. F. Hsieh, et J. Tang, « A highly efficient graphene oxide absorber for Q-switched Nd: GdVO<sub>4</sub> lasers », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 45, p. 455203, 2011.
- [37] X. He, Z.-B. Liu, D. Wang, M. Yang, C. R. Liao, et X. Zhao, « Passively mode-locked fiber laser based on reduced graphene oxide on microfiber for ultra-wide-band doublet pulse generation », *J. Light. Technol.*, vol. 30, n° 7, p. 984–989, 2012.
- [38] G. Sobon *et al.*, « Linearly polarized, Q-switched Er-doped fiber laser based on reduced graphene oxide saturable absorber », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 24, p. 241106, 2012.
- [39] Y. Chen *et al.*, « Self-Assembled Topological Insulator: Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Membrane as a Passive Q-Switcher in an Erbium-Doped Fiber Laser », *J. Light. Technol.*, vol. 31, n° 17, p. 2857-2863, sept. 2013.
- [40] Y.-J. Sun *et al.*, « Passively Q-switched tri-wavelength Yb 3+: GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> solid-state laser with topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> as saturable absorber », *Photonics Res.*, vol. 3, n° 3, p. A97–A101, 2015.
- [41] J. Lee, M. Jung, J. Koo, C. Chi, et J. H. Lee, « Passively Q-Switched 1.89- $\mu\text{m}$  fiber laser using a bulk-structured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 21, n° 1, p. 31–36, 2015.
- [42] Y. Tan, H. Zhang, C. Zhao, S. Akhmadaliev, S. Zhou, et F. Chen, « Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Q-switched Nd: YAG ceramic waveguide laser », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 4, p. 637–640, 2015.
- [43] J. Sotor, G. Sobon, K. Grodecki, et K. M. Abramski, « Mode-locked erbium-doped fiber laser based on evanescent field interaction with Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 25, p. 251112, juin 2014.
- [44] Z. Luo *et al.*, « 1-, 1.5-, and 2- $\mu\text{m}$  Fiber Lasers Q-Switched by a Broadband Few-Layer MoS<sub>2</sub> Saturable Absorber », *J. Light. Technol.*, vol. 32, n° 24, p. 4077-4084, déc. 2014.

- 
- [45] B. Chen, H. Wang, X. Zhang, J. Wang, K. Wu, et J. Chen, « Q-switched ring-cavity erbium-doped fiber laser based on tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) », in *2015 Opto-Electronics and Communications Conference (OECC)*, 2015, p. 1-3.
- [46] Y. Chen *et al.*, « Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and Mode-locking laser operation », *Opt. Express*, vol. 23, n° 10, p. 12823-12833, mai 2015.
- [47] S. Blaize, L. Bastard, C. Cassagnetes, et J. E. Broquin, « Multiwavelengths DFB waveguide laser arrays in Yb-Er codoped phosphate glass substrate », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 516–518, 2003.
- [48] B. Charlet, L. Bastard, et J. E. Broquin, « 1 kW peak power passively Q-switched Nd<sup>3+</sup>-doped glass integrated waveguide laser », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 11, p. 1987-1989, juin 2011.
- [49] H. Ouslimani, L. Bastard, et J.-E. Broquin, « Narrow-linewidth Q-switched DBR laser on Ytterbium-doped glass », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 7, p. 8650-8654, août 2015.
- [50] R. Salas-Montiel, L. Bastard, G. Grosa, et J.-E. Broquin, « Hybrid Neodymium-doped passively Q-switched waveguide laser », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 149, n° 2, p. 181–184, 2008.
- [51] A. Choudhary, S. Dhingra, B. D'Urso, P. Kannan, et D. P. Shepherd, « Graphene Q-switched mode-locked and Q-switched ion-exchanged waveguide lasers », *IEEE Photonics Technol Lett*, vol. 27, n° 6, p. 646–649, 2015.
- [52] A. Choudhary *et al.*, « Q-switched operation of a pulsed-laser-deposited Yb: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguide using graphene as a saturable absorber », *Opt. Lett.*, vol. 39, n° 15, p. 4325–4328, 2014.
- [53] A. Choudhary *et al.*, « 456-mW graphene Q-switched Yb:yttria waveguide laser by evanescent-field interaction », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 9, p. 1912-1915, mai 2015.
- [54] B. Charlet, « Étude et réalisation de sources laser impulsionnelles en optique intégrée sur verre: Application à la génération de supercontinuum », Université Grenoble Alpes, 2011.
- [55] H. Ouslimani, « Intégration de lasers impulsionnels monofréquences sur verre phosphate dopé ytterbium », Grenoble, 2014.
- [56] M. Meneghetti *et al.*, « Sol-gel materials embedding fullerene derivatives for optical limiting », *Synth. Met.*, vol. 86, n° 1, p. 2353-2354, févr. 1997.
- [57] P. P. Kiran, B. N. Shivakiran Bhaktha, D. N. Rao, et G. De, « Nonlinear optical properties and surface-plasmon enhanced optical limiting in Ag–Cu nanoclusters co-doped in SiO<sub>2</sub> Sol-Gel films », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 11, p. 6717-6723, nov. 2004.
- [58] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés », PhD Thesis, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2008.
- [59] H. Al-Obaidi, R. J. Dewhurst, D. Jacoby, G. A. Oldershaw, et S. A. Ramsden, « Controlling the width of picosecond laser pulses », *Opt. Commun.*, vol. 14, n° 2, p. 219–222, 1975.

- 
- [60] M. Dezhkam et M. Soltanolkotabi, « 1.7 MW Nd: YAG Laser Pulse Generation by A Passive BDN Q-switch », *Opt. Lett.*, vol. 32, n° 19, p. 2807–2809, 2007.
- [61] V. I. Bezrodnyi *et al.*, « Characteristics of solid-state lasers with passive q-switching by polymer saturable absorbers », *Ukrayins Kij Fyizichnij Zhurnal Kyiv*, vol. 56, n° 10, p. 1002–1006, 2011.
- [62] A. Inoue, J. Hayashi, T. Komikado, et S. Umegaki, « Polymeric saturable-absorber mirror for passive Q-switching of a laser-diode-pumped Nd<sup>3+</sup>: YVO<sub>4</sub> microchip laser », *Opt. Lett.*, vol. 32, n° 19, p. 2807–2809, 2007.
- [63] R. Salas-Montiel, « Sources lasers pulsées en optique intégrée sur verre », PhD Thesis, Grenoble INPG, 2008.
- [64] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [65] M. Hercher, « An analysis of saturable absorbers », *Appl. Opt.*, vol. 6, n° 5, p. 947–954, 1967.
- [66] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, et B. P. Flannery, *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [67] Q. Bao *et al.*, « Monolayer graphene as a saturable absorber in a mode-locked laser », *Nano Res.*, vol. 4, n° 3, p. 297–307, mars 2011.
- [68] F. X. Kärtner et U. Keller, « Stabilization of solitonlike pulses with a slow saturable absorber », *Opt. Lett.*, vol. 20, n° 1, p. 16–18, janv. 1995.
- [69] Z. F. Zhu et E. Garmire, « Optical bistability in four-level nonradiative dyes », *Opt. Commun.*, vol. 46, n° 1, p. 61–63, 1983.
- [70] R. C. Greenhow, D. M. Goodall, et R. W. Eason, « Ground-state repopulation time of BDN I and BDN II in a variety of solvent and plastic hosts », *Chem. Phys.*, vol. 83, n° 3, p. 445–450, 1984.
- [71] S. N. Abdul-Wahid et M. M. AL-Sultani, « The effect of BDN-I dye ground-state absorption cross-section in Nd: YAG giant laser pulse power », *J. Kufa-Phys.*, vol. 1, n° 1, 2013.
- [72] E. W. Van Stryland et M. Sheik-Bahae, « Z-scan measurements of optical nonlinearities », *Charact. Tech. Tabul. Org. Nonlinear Mater.*, vol. 18, n° 3, p. 655–692, 1998.
- [73] H. Li et K. Ogusu, « Optical Nonlinearities of Bis(4-dimethylaminodithiobenzil)-nickel Solution in the Nanosecond Regime », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 10R, p. 5572, oct. 1998.
- [74] M. L. Huggins, « The Refractive Index of Silicate Glasses as a Function of Composition\* », *JOSA*, vol. 30, n° 10, p. 495–504, oct. 1940.
- [75] M. L. Huggins, K. H. Sun, et D. O. Davis, « The Dispersion of Silicate Glasses as a Function of Composition. II\* », *JOSA*, vol. 32, n° 11, p. 635–650, nov. 1942.
- [76] A. I. Lupascu, A. P. Kevorkian, T. Boudet, F. Saint-Andre, D. Persegol, et M. Levy, « Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities », *Opt. Eng.*, vol. 35, n° 6, p. 1603–1611, juin 1996.
- [77] R. Ulrich et R. Torge, « Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler », *Appl. Opt.*, vol. 12, n° 12, p. 2901–2908, déc. 1973.

- [78]P. K. Tien, R. Ulrich, et R. J. Martin, « Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 14, n° 9, p. 291-294, mai 1969.
- [79]D. L. Lee, *Electromagnetic principles of integrated optics*. Wiley, 1986.
- [80]N. Courjal *et al.*, « High aspect ratio lithium niobate ridge waveguides fabricated by optical grade dicing », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 30, p. 305101, 2011.
- [81]J. R. Max, « Optical Design Fundamentals for Infrared Systems », *SPIE Press Bellingham P83*, 2001.

# Subventions

Nous remercions la région Auvergne Rhône-Alpes pour avoir financé et rendu possible ce travail via son programme de financement ARC 6.







**Résumé :**

Le laser est devenu un outil très riche depuis sa création en 1960. Ses applications sont très variées et il a intégré tous nos outils du quotidien. Décliné sous leur forme impulsionnelle, les lasers se sont encore ouverts d'autres champs d'application tels que l'usinage, la découpe, le marquage ou le nettoyage de matériaux; ou encore la médecine et le bien-être et également les capteurs et notamment les capteurs embarqués. Les lasers impulsionnels à déclenchement passif (Q-Switch) sont tout particulièrement adaptés à ce dernier champ d'application de par leur suffisance énergétique, utilisant l'énergie du laser lui même pour créer des impulsions lasers très énergétiques dont la durée est de l'ordre de la nanoseconde. Les lasers réalisés sur substrat de verre se sont avérés également très adaptés à la fabrication de dispositifs de captation embarquée : ils montrent une grande stabilité, de fortes résistances mécanique et chimique les rendant utilisables dans un large panel de conditions environnementales. A l'IMEP-LaHC, des lasers réalisés par échange d'ions argent/sodium dans des substrats de verre phosphate dopés à l'erbium et à l'ytterbium ont été réalisés. Des lasers impulsionnels ont également été réalisés en utilisant cette technologie de guides d'ondes planaires en interaction avec des couches minces d'acétate de cellulose dopé à un colorant nommé BDN possédant les propriétés d'absorption saturable nécessaires à la naissance d'un comportement Q-Switch. Ces lasers permettent déjà de s'orienter vers la captation embarquée. Cependant, certaines applications nécessitent encore plus de puissance et surtout une meilleure résistance à l'environnement que celle proposée par l'acétate de cellulose. Afin de répondre à toutes ces attentes, nous présentons dans ce manuscrit la fabrication d'absorbants saturables à partir de matrices sol-gel et dopées au BDN afin de créer des guides d'ondes absorbants saturables. Des méthodes de caractérisation et des simulations spécifiques d'absorption saturable sont développés afin de décrire le comportement de tels dispositifs et d'évaluer la pertinence du choix de telles matrices alliées au colorant BDN afin de créer des lasers Q-Switch en optique intégrée sur verre.

**Summary :**

Since its creation in 1960, laser has become a really useful tool. Lasers are very versatile and they have become part of many of our everyday life tools. Coming in their pulsed form, lasers have opened-up others fields of application such as machining, cutting, marking or cleaning materials; or medicine and well-being and also sensors and in particular embedded sensors. Passively Q-Switched lasers are particularly adapted to this last field of application thanks to their energetic self-sufficiency, using the energy of the laser itself to create very energetic laser pulses whose duration order is about the nanosecond. The lasers made on optical glass wafers have also proved very suitable for the manufacture of on-board sensing devices: they show great stability, strong mechanical and chemical resistance, making them usable in a wide range of environmental conditions. At IMEP-LaHC, lasers made by silver / sodium ion exchange in erbium and ytterbium doped phosphate glasses were made. Pulsed lasers have also been realized using this planar waveguide technology in interaction with thin films of cellulose acetate doped with a dye named BDN, having the saturable absorption properties needed for the emergence of Q-Switch operation. These lasers can already address on-board sensing applications. However, some applications require even more power and above all a better environmental resistance than that proposed by cellulose acetate. In order to meet all these expectations, we present in this manuscript the production of saturable absorbers from BDN-doped sol-gel matrices to create saturable absorber waveguides. Specific characterization methods and saturable absorption simulations are developed to describe the operation of such devices and to evaluate the relevance of the choice of such matrices allied with BDN dye in order to create glass integrated Q-Switched lasers.