



HAL
open science

Conception et élaboration de composants photoniques pour l'infrarouge moyen inscrits par impulsions ultra brèves

Arthur Le Camus

► **To cite this version:**

Arthur Le Camus. Conception et élaboration de composants photoniques pour l'infrarouge moyen inscrits par impulsions ultra brèves. Physique [physics]. Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2020. Français. NNT : 2020BORD0042 . tel-02992064

HAL Id: tel-02992064

<https://theses.hal.science/tel-02992064>

Submitted on 6 Nov 2020

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

SPÉCIALITÉ : LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par Arthur LE CAMUS

**CONCEPTION ET ÉLABORATION DE COMPOSANTS
PHOTONIQUES POUR L'INFRAROUGE MOYEN INSCRITS
PAR IMPULSIONS ULTRA BRÈVES**

Sous la direction de Lionel CANIONI

et de Réal VALLÉE

Co-encadrant : Yannick PETIT

Soutenue le jeudi 14 mai 2020

Membres du jury :

M. BERNIER, Martin

M. LÉGARÉ, François

M. CORMIER, Jean-François

M. BELLEC, Matthieu

M. VALLÉE, Réal

M. CANIONI, Lionel

M. PETIT, Yannick

Professeur, Université Laval

Professeur, INRS

Professeur, Institut national d'optique

Chargé de recherche, Université Côte d'Azur

Professeur, Université Laval

Professeur, Université de Bordeaux

Maitre de conférence, Université de Bordeaux

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Résumé

L'infrarouge moyen présente un grand intérêt pour de nombreuses applications dans des domaines variés comme la médecine, la biologie, l'environnement ou encore l'astronomie. Il y a donc un besoin de sources et de dispositifs fonctionnant dans cette bande de longueur d'onde s'étendant approximativement de 2 à 20 μm . L'élaboration de ces dispositifs passe par le développement de matériaux transparents dans l'infrarouge moyen puis par la fonctionnalisation optique de ces matériaux. Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous proposons d'étudier la fabrication de composants dans un verre d'oxyde de métaux lourds (baryum, gallium, germanium : BGG), dont l'intérêt est la combinaison d'une bonne transmission jusque dans l'IR moyen (de ~ 350 nm à ~ 5 μm) et de bonnes résistances mécanique et chimique. La technique utilisée pour la fonctionnalisation optique de ce verre est l'inscription directe par impulsions ultra courtes. Cette dernière permet de modifier localement – et de manière permanente – un matériau par la focalisation d'impulsions d'une durée de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de femtosecondes, générant des intensités lumineuses très importantes et permettant l'absorption non-linéaire d'une partie de l'énergie du faisceau laser. Le caractère non linéaire de l'interaction permet l'inscription de structures tridimensionnelles dans le volume du matériau. Grâce à cette technique, on peut notamment fabriquer des guides d'onde, des canaux de microfluidique et des motifs fluorescents pour ne citer que quelques exemples.

Nous rapportons dans cette thèse une étude détaillée de l'inscription par laser femtoseconde dans différents types de verres BGG. Nous montrons qu'il est possible d'avoir un changement d'indice positif élevé, permettant la formation de composants à base de guides d'onde pour l'IR moyen. En particulier, nous présentons des résultats de mesures sur des guides d'onde et des coupleurs dans l'IR moyen, inscrits dans un verre BGG et dans la silice. Un autre type verre, dérivé des BGG et dopé en ions argents, est également étudié dans le cadre de l'inscription par laser femtoseconde. Comme il a été observé dans d'autres types de verres d'oxydes, les ions argent modifient l'interaction laser matière et apportent des propriétés spécifiques à l'argent : fluorescence, génération de seconde harmonique et résonance de plasmons de surface.

Mots clés : Inscription par laser, Guides d'onde, Infrarouge

Abstract

The mid-infrared region is of great interest for many applications in various fields such as medicine, biology, environment and astronomy. Therefore, there is a need for developing sources and devices operating in this wavelength region, spanning approximately from 2 to 20 μm . The development of these devices involves the development of mid-IR transparent materials and then the optical functionalization of these materials. In the framework of this PhD thesis, we propose to study the fabrication of components in glass of heavy metal oxides (barium, gallium, germanium: BGG), whose interest is the combination of a good transmission (from ~ 350 nm to ~ 5 μm) and good mechanical and chemical resistances. The technique used for the optical functionalization of this glass is direct inscription by ultra-short pulses. This technique allows a local and permanent modification of a material by focusing pulses of a duration of a few tens or hundreds of femtoseconds, generating very high light intensities and allowing the non-linear absorption of the laser beam energy. The non-linear nature of the interaction allows the inscription of three-dimensional structures in the bulk. Thanks to this technique, we can produce waveguides, microfluidic channels and fluorescent patterns, to name but a few examples.

In this thesis, we report a detailed study of femtosecond laser inscription in different types of BGG glasses. We show that it is possible to have a high positive index change, allowing the formation of waveguide-based components for mid-IR. In particular, we present measurements results on waveguides and couplers in the mid-IR, embedded in BGG glass and fused silica. Another type of glass derived from BGG and doped with silver ions is also studied with the femtosecond laser inscription. As observed in other types of oxide glasses, silver ions modify the laser-matter interaction and provide silver-specific properties such as fluorescence, second harmonic generation and surface plasmons resonance.

Keywords : Laser material processing, Waveguides, Infrared

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract	iii
Table des matières.....	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des abréviations	xvi
Remerciements	xvii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Introduction, état de l'art	3
1.1. TRANSPARENCE DES MATÉRIAUX.....	3
1.1.1. Absorption intrinsèque	3
1.1.2. Absorption extrinsèque	7
1.1.3. Exemples de verres pour l'infrarouge moyen.....	8
1.2. VERRES : THEORIE ET FABRICATION.....	11
1.2.1. Définition	11
1.2.2. Fabrication des verres.....	13
1.2.3. Purification des verres BGG.....	15
1.3. INSCRIPTION PAR IMPULSIONS ULTRA BRÈVES	18
1.3.1. Absorption non linéaire d'une impulsion courte.....	18
1.3.2. Régime thermique.....	21
1.3.3. Modifications induites.....	23
1.3.4. Paramètres d'irradiation	26
1.3.5. Mise en forme du faisceau	29
Chapitre 2 : Étude des modifications induites dans les verres BGG	31
2.1. MONTAGES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	31
2.1.1. Montages pour l'inscription par laser femtoseconde	31
2.1.2. Mesure des variations d'indice de réfraction	33
2.1.3. Montage de caractérisation des guides d'onde.....	35

2.2. INSCRIPTIONS DANS LES VERRES BGG PAR DES IMPULSIONS SUB-100 FS	37
2.2.1. Inscriptions dans différentes compositions de verres BGG.....	37
2.2.2. Inscriptions dans le verre BGG à faible teneur en OH	45
2.3. INSCRIPTIONS DANS LES VERRES BGG PAR DES IMPULSIONS DE 380 FS	47
2.3.1. Inscriptions dans l'échantillon BGG65.....	48
2.3.2. Inscriptions dans l'échantillon FBGG65	51
2.4. GUIDE D'ONDE À FAIBLES PERTES DANS UN VERRE BGG.....	52
2.5. SPECTROSCOPIE RAMAN DES STRUCTURES PHOTO-INSCRITES	56
2.6. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	58
Chapitre 3 : Coupleurs pour l'infrarouge moyen dans un verre BGG et dans la silice.....	61
3.1. THÉORIE ET CONCEPTION DES COUPLEURS DIRECTIONNELS	62
3.1.1. Théorie des modes couplés	62
3.1.2. Conception des coupleurs.....	64
3.2. COUPLEURS DIRECTIONNELS DANS UN VERRE BGG	65
3.2.1. Inscription des guides d'onde.....	66
3.2.2. Guides courbés et coupleurs, caractérisation à 2850 nm	67
3.3. COUPLEURS DIRECTIONNELS DANS UN VERRE DE SILICE	71
3.3.1. Inscription de guides d'onde pour l'infrarouge moyen.....	71
3.3.2. Coupleur directionnel, caractérisation à 2850 nm	75
3.4. CARACTÉRISATION DES COUPLEURS AVEC UN CONTINUUM	77
3.4.1. Montage et protocole expérimental	78
3.4.2. Coupleurs dans le verre BGG	79
3.4.3. Coupleurs dans le verre de silice	81
3.4.4. Modèle analytique des coupleurs.....	82
3.5. MODÈLE NUMÉRIQUE DES COUPLEURS	84
3.5.1. Présentation de la méthode	84
3.5.2. Variation de la longueur d'onde	85
3.5.3. Comparaison entre un couplage faible et un couplage fort.....	89
3.6. DISCUSSION ET CONCLUSION	92
Chapitre 4 : Inscription dans les verres GGBK-Ag	94
4.1. PRÉSENTATION DU VERRE GGBK-AG.....	94
4.1.1. Composition étudiée	94
4.1.2. Spectroscopie de l'argent.....	95
4.1.3. Spectroscopie du verre GGBK-Ag	97

4.2. VARIATION D'INDICE ET FLUORESCENCE PHOTO-INDUITES.....	99
4.2.1. Inscriptions de guides d'onde à 250 kHz.....	99
4.2.2. Inscriptions de structures fluorescentes à 9,8 MHz.....	101
4.2.3. Test de transmission d'un guide d'onde.....	105
4.3. MESURES DE MICRO-FLUORESCENCE.....	106
4.4. MESURES DE MICRO-ABSORPTION	109
4.4.1. Spectres de micro-absorption	110
4.4.2. Théorie et interprétation des résultats.....	110
4.5. GÉNÉRATION DE SECONDE HARMONIQUE	113
4.5.1. Origine du phénomène : EFISHG	113
4.5.2. Montage expérimental.....	115
4.5.3. Mesure de génération de seconde harmonique.....	116
4.6. DISCUSSION ET CONCLUSION	118
Conclusion générale.....	120
Bibliographie.....	124
Annexe : Cavité Fabry-Perot entre deux guides d'ondes.....	137

Liste des figures

- Figure 1.1 : (a) Branches optique et acoustique de la relation de dispersion pour un réseau linéaire diatomique (atomes de masse M_1 et M_2). (b) Représentation d'un exemple de modes vibrationnels optique et acoustique pour un réseau linéaire à deux ions de charges opposées par maille. Inspiré de [3]. 6
- Figure 1.2 : Spectre en transmission d'un échantillon de BGG, d'après [27]. La bande centrée à $\sim 4,3 \mu\text{m}$ correspond à des impuretés de CO_2 . La bande des OH centrée à $\sim 3,1 \mu\text{m}$ est à peine visible. 10
- Figure 1.3 : Exemple de structure à 2 dimensions pour (a) un cristal et (b) un verre de composition type A_2O_3 . Tiré de [37]. 12
- Figure 1.4 : Diagramme schématisé de l'évolution de l'enthalpie (ou volume spécifique) en fonction de la température pour la cristallisation et la transition vitreuse. 13
- Figure 1.5 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen d'un échantillon de silice F300 et de l'échantillon de verre FBGG65. 16
- Figure 1.6 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen d'un échantillon de silice F300 et de l'échantillon de verre FBGG65 17
- Figure 1.7 : Schéma des processus d'ionisation possibles dans un champ électromagnétique intense : (a) absorption multiphotonique (b) effet tunnel (c) ionisation en cascade (inspiré de [39])..... 18
- Figure 1.8 : Échelle de temps des phénomènes se produisant lors de l'inscription par laser femtoseconde (inspiré de [45]). Les temps sont indicatifs, ils varient avec les conditions d'irradiation et les caractéristiques du diélectrique. 20
- Figure 1.9 : Exemple d'inscription de guides d'onde dans un verre borosilicate en régime thermique. Sont représentés : (a) la variation d'indice de réfraction de la section transverse d'un guide d'onde et (b) une image au microscope optique en vue de dessus d'un guide d'onde. Les deux images sont extraites de [53]. 23
- Figure 1.10 : Schéma des modes de translation (a) transverse et (b) longitudinale de l'échantillon pour l'inscription par laser. 27
- Figure 1.11 : Illustration de l'effet de la focalisation à différentes profondeurs en optique géométrique avec un faisceau focalisé proche de la surface (vert) et un autre focalisé plus profondément (orange) sous la surface d'un solide transparent d'indice de réfraction $n=1,5$. L'aberration géométrique du dioptre plan est d'autant plus forte que la distribution en angle du faisceau incident est grande, et que le faisceau est focalisé profondément dans le solide transparent. 28
- Figure 1.12 : Profils d'intensité normalisée dans le plan (Y, Z) pour (a) un faisceau gaussien stigmaté et (b) un faisceau gaussien astigmaté. Z est l'axe de propagation du faisceau. Échelle de couleur : noir = 0, jaune = 1 30

Figure 2.1 : Schéma du montage d'inscription utilisé. La source laser est soit un oscillateur Ti : Saphir amplifié (800 nm), soit un laser à fibre dopé Yb (1030 nm). 32

Figure 2.2 : Exemple de résultat pour la mesure de Δn photo-induits dans un échantillon de verre BGG. (a) image de phase différentielle; (b) profil de phase selon la ligne rouge; (c) image au microscope optique de la section transversale d'un guide d'onde. D'après les données recueillies ici, on calcule une variation d'indice de réfraction $\Delta n = 0,0056$ 35

Figure 2.3 : Schéma du montage pour l'injection dans les guides d'onde photo-inscrits et la mesure des pertes de propagation..... 36

Figure 2.4 : Images de microscope optique (objectif 50x) de structures induites par laser femtoseconde (800 nm; 85 fs; 250 kHz) dans l'échantillon BGG75 (a) en vue de dessus et (b) en vue de côté (la flèche blanche représente le sens de propagation du laser). 38

Figure 2.5 : (a) Graphique classant les types de modifications photo-induites en fonction de l'énergie par impulsion et de la vitesse de translation dans l'échantillon BGG75 et (b) zoom près du seuil d'apparition du type I. Laser : 800 nm; 85 fs; 250 kHz..... 39

Figure 2.6 : Graphiques regroupant les résultats d'inscriptions dans quatre échantillons de verre BGG (800 nm; 85 fs; 250 kHz). On a mesuré la largeur et la variation d'indice de réfraction (Δn) en fonction de l'énergie des impulsions, pour des vitesses de translation de (a) 0,5 mm/s et de (b) 5 mm/s (un seul passage du faisceau laser par guide d'onde). 40

Figure 2.7 : Exemple de guides d'onde obtenus dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). Les première et deuxième colonnes sont composées d'images au microscope optique (50x) représentant les guides d'onde en vue de côté et en vue de dessus respectivement. La troisième colonne montre les profils d'OPD mesurés. Le sens de propagation du laser est représenté sur les images du guide d'onde C en rouge. Les paramètres d'inscription (énergie par impulsion et en vitesse de translation) sont : A (0,9 μ J; 1 mm/s), B (0,7 μ J; 5 mm/s), C (0,5 μ J; 5 mm/s)..... 41

Figure 2.8 : Résultats d'inscriptions dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). La variation d'indice de réfraction est représentée en fonction du nombre de passages du faisceau laser à des vitesses de translation de 1, 5 et 20 mm/s, et pour des énergies par impulsion de (a) 0,5 μ J et de (b) 0,7 μ J. 42

Figure 2.9 : vue transversale au microscope optique (50x) de guides d'onde inscrits dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz) et leurs profils de phase différentielle. La valeur maximale de différence de phase est écrite sur chaque profil (la base étant à 0 nm). 43

Figure 2.10 : Évolution (a) du profil d'OPD et (b) de la variation d'indice de réfraction d'un guide d'onde dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz) après plusieurs recuits thermiques de 200 à 500 °C. 43

Figure 2.11 : (a) Courbes de détérioration du Δn en fonction du temps, à partir desquelles on peut calculer une constante de vitesse pour chaque température. (b) courbes des constantes de vitesses en fonction de la température et ajustement linéaire pour calculer la constante de vitesse à température ambiante (293 K). 44

Figure 2.12 : Résultats d'inscriptions dans l'échantillon FBGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). On a mesuré (a) la largeur des structures et (b) la variation d'indice de réfraction en fonction de l'énergie des impulsions, pour des vitesses de translation de 5 et 20 mm/s (un seul passage de faisceau par guide d'onde). 46

Figure 2.13 : Résultats d'inscriptions en plusieurs passages du faisceau laser dans l'échantillon FBGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). (a) graphe de l'évolution du Δn en fonction du nombre de passages pour deux vitesses de translation différentes. (b) Profils d'OPD et vus transverses au microscope optique (50x) de guides d'onde. 47

Figure 2.14 : (a) Variation d'indice de réfraction et (b) largeur des structures en fonction de l'énergie des impulsions de lignes photo-inscrites dans l'échantillon BGG65 (1030 nm; 380 fs; 249 kHz). La fréquence de répétition est de 249 kHz et la vitesse de translation est de 1 mm/s. 49

Figure 2.15 : (a) Variation d'indice de réfraction en fonction du nombre de passages du faisceau laser par ligne photo-inscrite dans l'échantillon BGG65 et (b) images des sections transverses de deux guides d'onde observés au microscope optique (objectif 50x). La ligne blanche représente 20 μm . Laser : 1030 nm; 380 fs; 249 kHz 49

Figure 2.16 : Images de différence de chemin optique en vue de dessus de trois guides d'onde inscrits dans l'échantillon BGG65 et mesures de variation d'indice de réfraction associé. 50

Figure 2.17 : (a) Variation d'indice de réfraction et (b) largeur des structures en fonction de l'énergie des impulsions de lignes photo-inscrites dans l'échantillon FBGG65. La fréquence de répétition est de 249 kHz et la vitesse de translation est de 1 mm/s. 51

Figure 2.18 : (a) Variation d'indice de réfraction en fonction du nombre de passages du faisceau laser par ligne photo-inscrite dans l'échantillon FBGG65 et (b) images des sections transverses de deux guides d'ondes observés au microscope optique (objectif 50x). La ligne blanche représente 20 μm 52

Figure 2.19 : Images au microscope optique (50x) de la section transverse (à gauche) et longitudinale (à droite) d'un guide d'onde inscrit dans l'échantillon FBGG65 ($E_p = 0,65 \mu\text{J}$, $v = 5 \text{ mm/s}$) avec le système laser à impulsions sub-100 fs. 53

Figure 2.20 : Profils d'intensité des modes guidés dans un guide d'onde de l'échantillon FBGG65 à plusieurs longueurs d'onde. Les pertes mesurées sont écrites pour chaque longueur d'onde. La ligne blanche représente 20 μm sur chaque image. 53

Figure 2.21 : Profils d'intensité des modes portés par le guide d'onde (à 2785 μm) modélisé dans le logiciel Lumerical. Le guide d'onde modélisé a une section ovale (28 par 19 μm) et a un indice de réfraction supérieure de 0,0027 par rapport au milieu environnant ($n = 1,7000$). Les bords du guide d'onde sont marqués en rouge. 55

Figure 2.22 : Spectres Raman bruts dans des guides d'onde et du verre non modifié dans l'échantillon BGG65. (a) Guide d'onde inscrit en un seul passage avec des impulsions de 0,8 μJ et à une vitesse de 20 mm/s. (b) Guide d'onde inscrit en un seul passage avec des impulsions de 0,5 μJ et à une vitesse de 5 mm/s. 57

Figure 2.23 : (a) (b) Spectres Raman normalisés (à environ 515 cm^{-1}) dans des guides d'onde et du verre non modifié dans l'échantillon BGG65. (c) (d) Différence entre le spectre du guide d'onde et le spectre du verre par rapport au spectre du verre. 58

Figure 3.1 : schémas de principe du coupleur directionnel. (a) Couplage par onde évanescente entre 2 guides d'onde proches (vue transversale). (b) Échange d'énergie par couplage évanescent entre deux guides d'onde au cours de la propagation (vue longitudinale). Échelle de couleur : rouge = énergie max, bleue = 0. 62

Figure 3.2 : Schéma d'un coupleur directionnel à deux entrées et deux sorties. Les portions courbées sont des arcs de cercle de rayon R . Dans la zone de couplage, d'une longueur L_c , les deux guides d'ondes sont séparés par une distance d (centre à centre). 65

Figure 3.3 : (a) ensemble de points (20) de passage du faisceau laser pour l'inscription d'un guide d'onde dans FBGG65 avec des impulsions de $0,5\ \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 1 mm/s . (b) Image au microscope d'un guide d'onde en vue de côté, (c) image de phase du guide d'onde en vue de dessus et (d) profil de phase selon la ligne rouge. La longueur d'onde de coupure λ_c et l'ouverture numérique sont calculées pour un guide idéal de section circulaire et d'indice homogène. 67

Figure 3.4 : (a) Schéma du montage pour la caractérisation des guides d'onde et des coupleurs à une longueur d'onde de 2850 nm . (b) La transmission d'un guide d'onde est déterminée par rapport à la puissance de référence P_{ref} . (c) Image de la zone de couplage en vue de dessus dans l'échantillon FBGG65, prise au microscope optique en lumière blanche. 68

Figure 3.5 : Schéma représentant deux branches de coupleur (ou « demi-coupleurs ») superposées, construites avec des rayons de courbure différents : le guide rouge a un rayon de courbure plus petit que le guide bleu. Le décalage H reste constant mais les longueurs des portions courbées (L_{rouge} et L_{bleu}) changent. 68

Figure 3.6 : Résultats de mesures de transmission à 2850 nm dans l'échantillon FBGG65 de (a) guides d'ondes courbés en fonction du rayon de courbure et (b) de coupleurs en fonction de la longueur de couplage L_c . Pour les coupleurs on a représenté la transmission totale (triangles, axe de droite) et la transmission relative entre les deux sorties (cercles, axe gauche). Les deux derniers points encadrés en rouge n'ont pas été pris en compte pour l'ajustement de la courbe bleu. 70

Figure 3.7 : (a) Distribution de points de passage du faisceau pour l'inscription de guides d'ondes inscrits dans la silice (impulsions de $0,84\ \mu\text{J}$, vitesse de 5 mm/s). \varnothing_m est le diamètre du cercle formé par l'ensemble de points (80). Images au microscope optique de sections (b-d) transversales et (e) longitudinales de guides d'ondes inscrits dans la silice ayant été détériorés par des fissures. Le trait blanc représente une longueur de $25\ \mu\text{m}$. Les deux images en vue de dessus (e) sont prises au même endroit, mais à quelques secondes d'intervalle. La fissure s'est propagée de quelques μm dans cet intervalle de temps. 73

Figure 3.8 : Image au microscope optique de l'extrémité d'un guide d'onde inscrit dans la silice. Le bord de l'échantillon (en bas sur l'image) n'atteint pas le guide d'onde pour éviter la formation de fissures. À cause de l'effet du bord de l'échantillon sur le faisceau lors de l'inscription, l'extrémité du guide est déformée. 73

Figure 3.9 : Exemple d'inscription d'un guide d'onde dans la silice F300 avec des impulsions de $0,9 \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 5 mm/s . (a) ensemble de points (80) de passage du faisceau laser, avec un espacement de $0,6 \mu\text{m}$ entre chaque point. (b) Image au microscope d'un guide d'onde en vue de côté (c) image de phase du guide d'onde en vue de dessus et (d) profile de phase selon la ligne rouge. 74

Figure 3.10 : Résultats de mesures de transmission à 2850 nm de coupleurs directionnels inscrits dans l'échantillon de silice F300. On a représenté sur le graphique la transmission totale (cercles, axe de droite) et la transmission relative des entre les deux sorties (losanges, axe gauche). 76

Figure 3.11 : Schéma du montage pour la caractérisation des coupleurs dans les verres BGG et silice avec un spectre large dans l'infrarouge moyen ($1,5 \text{ à } 4,2 \mu\text{m}$) et un analyseur de spectre optique. 78

Figure 3.12 : (a) Spectres bruts en transmission des sorties des guides A et B d'un coupleur directionnel et d'un guide d'onde isolé dans l'échantillon FBGG65. (b) Spectre de transmission relative de la branche B du coupleur avec application d'un filtre coupant les hautes fréquences. 79

Figure 3.13 : Courbes de transmission relative (filtrés) en fonction de la longueur d'onde des branches A et B de deux coupleurs dans l'échantillon FBGG65 : coupleur avec une longueur de couplage de (a) 4 mm et (b) 5 mm . Injection systématique dans la branche A. 80

Figure 3.14 : Courbes de transmission relative (filtrés) en fonction de la longueur d'onde des branches A et B de deux coupleurs dans l'échantillon de silice F300 : coupleur avec une longueur de couplage de (a) 1 mm et de (b) 5 mm . Les parties grisées sont après la coupure multiphonon de la silice, où l'absorption est forte, ce qui doit affecter au final le comportement et efficacité de transfert énergétique entre les branches du coupleur. 81

Figure 3.15 : Modélisation du ratio de transfert (axe de gauche) et du coefficient de couplage (axe de droite) pour (a) un coupleur directionnel dans le verre de BGG ($L_c = 4 \text{ mm}$) et (b) un coupleur directionnel dans le verre de silice ($L_c = 5 \text{ mm}$). Sur chaque graphe les données expérimentales sont représentées en rouge. 83

Figure 3.16 : Schéma de la construction du coupleur dans le logiciel de calcul numérique. La conception se fait dans un environnement 3D. Les guides d'onde sont constitués d'un cœur rectangulaire d'indice $n_c = 1,703$ et le milieu autour est un diélectrique d'indice $n = 1,7$ 85

Figure 3.17 : Profils des champs électriques (normalisés) des modes de la source selon l'axe Y pour deux longueurs d'onde : $2,8$ et $4,2 \mu\text{m}$. Dans le premier cas, on est proche de la coupure ($V \sim 2,4$) et dans le deuxième cas on a un confinement moins fort ($V \sim 1,6$). 86

Figure 3.18 : Exemples d'images d'intensité du vecteur de Poynting le long du coupleur directionnel pour (a) une source à $2,8 \mu\text{m}$ et (b) une source à $4,2 \mu\text{m}$. Les rectangles bleus représentent les guides d'onde. 87

Figure 3.19 : Profils de puissance (normalisés) du coupleur quand la puissance est équirépartie entre les deux branches (ligne continu rouge) et des modes guides d'onde

indépendants (ligne pointillée noire) pour les longueurs d'onde de (a) 2,8 μm et (b) 4,2 μm .
..... 87

Figure 3.20 : Détermination de la répartition de puissance entre les branches du coupleur en fonction de la distance x . Les points de la courbe rouge sont calculés grâce aux profils de puissance de la simulation. La courbe en pointillés bleus est une fonction en \sin^2 , représentant l'échange de puissance entre les deux guides, permettant de déterminer un coefficient de couplage (ici 0,33 mm^{-1})..... 88

Figure 3.21 : (a) Coefficients de couplage déterminés par les simulations numériques et courbe d'ajustement par un polynôme de degré 2. (b) Calcul de la transmission relative d'un coupleur en fonction de la longueur d'onde et comparaison avec des données expérimentales dans le verre BGG pour une longueur de couplage de 4 mm..... 89

Figure 3.22 : Schéma de la construction du coupleur dans le logiciel de calcul numérique. On utilise maintenant des portions courbées ($R = 75 \text{ mm}$)..... 90

Figure 3.23 : Exemples d'images d'intensité du vecteur de Poynting le long du coupleur directionnel pour (a) une source à 2,8 μm et (b) une source à 4,2 μm . Les parties courbées des guides d'onde (portions d'arc de cercle) sont comprises entre $X = 0$ et $X = 2,5 \text{ mm}$.. 90

Figure 3.24 : (a) Profils de puissance (selon Y) en sortie de coupleur pour différentes longueurs de couplage, en utilisant une source à 2,8 μm , initialement injectée dans le guide A situé du côté des Y positifs. (b) Ratio de puissance $P_B/(P_A+P_B)$ (cercles rouges) en fonction de la longueur de couplage et ajustement par une courbe en \sin^2 (ligne bleue)..... 91

Figure 3.25 : (a) Profils de puissance (selon Y) en sortie de coupleur pour différentes longueurs de couplage, en utilisant une source à 4,2 μm , initialement injectée dans le guide A situé du côté des Y positifs. (b) Ratio de puissance $P_B/(P_A+P_B)$ (cercles rouges) en fonction de la longueur de couplage et ajustement par une courbe en \sin^2 (ligne bleue)..... 91

Figure 4.1 : Spectres en transmission (a) de 200 à 1500 nm et (b) de 1500 à 7000 nm d'un échantillon de verre GGBK-Ag de 3,6 mm d'épaisseur. 97

Figure 4.2 : Spectres d'émission du verre GGBK-Ag aux longueurs d'onde d'excitation (a) de 295 nm et (b) de 320 nm..... 98

Figure 4.3 : Spectres d'excitation du verre GGBK-Ag. On a tracé l'intensité de l'émission à (a) 410 nm et à (b) 450 nm en fonction de l'énergie des photons d'excitation. Les courbes en bleu sont les sommes de deux gaussiennes ajustées aux données expérimentales... 98

Figure 4.4 : Résultats d'inscriptions dans l'échantillon GGBK-Ag avec des impulsions de 85 fs, à une longueur d'onde de 800 nm et un taux de répétition de 250 kHz. Images au microscope optique en lumière blanche d'un guide d'onde (a) en vue de côté et (b) en vue de dessus. (c) Variations d'indice de réfraction en fonction de l'énergie des impulsions et de la vitesse de translation. 100

Figure 4.5 : Images au microscope optique en lumière blanche d'une structure inscrite (a) en vue de dessus et (b) en vue de côté. (c) Image au microscope en optique avec une illumination à 375 nm d'une structure inscrite. L'échelle est la même sur les trois images. (d) Comparaison des profils de phase et de fluorescence d'une structure inscrite..... 101

Figure 4.6 : (a) Résultats d'inscriptions dans l'échantillon GGBK-Ag avec des impulsions de 390 fs, à une longueur d'onde de 1030 nm et un taux de répétition de 9,8 MHz. Les carrés vides représentent les zones où aucune modification n'a été détectée, les carrés pleins représentent les zones où on observe la formation de structures fluorescentes et les carrés hachurés représentent les zones pour lesquelles on observe des structures fluorescentes contenant des microexplosions. Des exemples de carrés fluorescents (c) avec et (b) sans microexplosions sont dans les encadrés : on a à gauche une image au microscope optique en lumière blanche et à droite une image au microscope optique en illumination à 375 nm. 102

Figure 4.7 : Comparaison des profils de phase (OPD) et de fluorescence d'un « carré » (29,5 nJ – 230 $\mu\text{m/s}$). Sur l'image de gauche, on a une vue du carré en phase (haut) et une vue en fluorescence (excitation à 375 nm). La ligne jaune représente la ligne sur laquelle on a représenté les profils de phase et de fluorescence. 103

Figure 4.8 : Résultats des mesures (a) de variation d'indice de réfraction et (b) d'intensité de fluorescence. L'intensité moyenne de fluorescence est calculée grâce aux images obtenues au microscope optique avec une illumination à 375 nm : on a calculé la moyenne de l'intensité de chaque pixel à l'intérieur de chaque carré photo-inscrit. 104

Figure 4.9 : Schéma récapitulatif des modifications (type I et/ou type A) obtenues dans les verres de type BGG, en fonction (a) de l'irradiance [W/cm^2], (b) de la fluence [J/cm^2] ou (c) de la dose laser [J/cm^3]. Ce schéma se base sur les données expérimentales des sections 2.2, 2.3 et 4.2.2. 105

Figure 4.10 : Image de plusieurs modes à la sortie d'un guide d'onde inscrit dans un échantillon de verre GGBK-Ag. La source est une diode laser émettant à 633 nm. La meilleure transmission enregistrée est de 8% pour le mode (a). 106

Figure 4.11 : Spectres de fluorescence entre 450 et 750 nm avec une excitation à 405 nm de carrés inscrits dans un verre de GGBK-Ag (9,8 MHz, 380 fs, 1030 nm). (a) Spectres (corrigés) de trois carrés inscrits à des vitesses différentes et du verre vierge. (b) Spectres des trois carrés retranchés du spectre du verre non modifié. 107

Figure 4.12 : Intensité de fluorescence émise à 540 nm (excitation continue à $t = 6$ s à 405 nm) en fonction du temps pour (a) le verre vierge et (b) un carré fluorescent inscrit par laser. Pour le verre, on a ajusté les paramètres d'une courbe de décroissance exponentielle pour en déduire un taux : $\tau_{\text{verre}} \sim 6,4$ s. Pour le carré inscrit, on a utilisé deux exponentielles et on en déduit donc deux taux : $\tau_1 \sim 10,5$ s et $\tau_2 \sim 152$ s 108

Figure 4.13 : Micro-transmissions différentielles entre 200 nm et 1600 nm de différents carrés photo-inscrits dans un échantillon de verre GGBK-Ag. (a) Variation de la vitesse de translation. (b) Variation de l'énergie des impulsions. 110

Figure 4.14 : Ajustement de courbes théoriques aux données expérimentales, construites avec le modèle calculant le coefficient d'extinction d'un milieu effectif constitué de nanoparticules mono-disperses d'argent de diamètre ϕ dispersées dans un diélectrique (GGBK-Ag). 112

Figure 4.15 : Schéma de la répartition des charges déplacées et champs enterrés induits lors de la formation d'agrégats d'argent par irradiation laser femtoseconde dans un verre dopé argent. 115

Figure 4.16 : Schéma du montage expérimental de mesure de signal de GSH à 515 nm (en vert), à partir du faisceau sonde à 1030 nm (en rouge). La caméra 1 permet de visualiser les structures fluorescentes en champ large, grâce à une illumination avec un faisceau à 405 nm. La caméra 2 permet de visualiser et de mesurer le signal de génération de seconde harmonique ou de fluorescence sur un champ de vision plus réduit. 116

Figure 4.17 : (a) Image du signal de génération de GSH (tiré de [138]) et (b) image des signaux de GSH et de fluorescence combinés. (c) Intensité de la GSH en fonction de la polarisation du champ sonde incident par rapport au champ électrique statique enterré. 117

Figure A.1 : (a) Image de la fibre d'injection (gauche) couplée à un guide d'onde (droite). Sur cette image, on peut voir 3 guides d'onde différents. (b) Puissance transmise mesurée sur un détecteur à thermopile en fonction du déplacement de la fibre d'injection. 138

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison de propriétés de la silice vitreuse et de quelques matériaux pour l'infrarouge. Les valeurs sont données à titre indicatif et peuvent varier selon les sources [7,13,14,23–25]. 9

Liste des abréviations

COPL	Centre d'optique photonique et lasers
CELIA	Centre lasers intense et applications
ICMCB	Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux
IR	Infrarouge
UV	Ultra-violet
KTP	Titanyl phosphate de potassium
FTIR	(spectroscopie) infrarouge à transformée de Fourier
GSH	Génération de seconde harmonique
EFISHG	Génération de seconde harmonique induite par champ électrique, « electric field induced second harmonic generation »
CCD	Dispositif à transfert de charge, « charge-coupled device »
ON	Ouverture numérique
OPD	Différence de chemin optique, « optical path difference »
SLM	Modulateur spatial de lumière, « spatial light modulator »

Remerciements

Cette thèse en cotutelle s'est déroulée sur deux continents, entre le CELIA à l'Université de Bordeaux, et le COPL à l'Université Laval, réunis par le Laboratoire international associé (LIA) LUMAQ. J'aimerais remercier Éric Mével et Réal Vallée, respectivement directeurs du CELIA et du COPL, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Je remercie également Younes Messaddeq et Thierry Cardinal, directeurs du LIA LUMAQ, de développer les activités communes entre les laboratoires et notamment d'avoir mis en place un cadre permettant d'envisager sereinement une thèse en cotutelle.

Je remercie le Prof. Martin Bernier de l'Université Laval, le Dr. Mathieu Bellec de l'Université côte d'Azur, le Dr Jean-François Cormier de l'Institut national d'optique (INO) et le Prof. François Légaré de l'Institut national de la recherche scientifique (INRS), d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Un grand merci à Réal Vallée et Lionel Canioni d'avoir accepté de diriger mes travaux. Votre accompagnement et votre soutien pendant ces quatre années (et un peu plus) ont été déterminants pour la réussite de cette étape importante de mon parcours scientifique. Réal, ta rigueur et ton exigence scientifique m'ont profondément inspiré. Lionel, j'ai beaucoup apprécié nos discussions, scientifiques ou non, et ta perpétuelle bonne humeur.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadrant à Bordeaux, Yannick Petit, qui m'a énormément aidé tout au long de ma thèse, suivant de près mes travaux, et qui a un don pour expliquer des concepts avec une pédagogie exemplaire et dans le plus grand des calmes. À Québec, j'ai beaucoup apprécié travailler avec Jean Philippe Bérubé, qui m'a accueilli au laboratoire et qui m'a guidé durant mes séjours au COPL. Je te souhaite de t'épanouir dans ton nouveau projet professionnel.

Ensuite, je remercie mes collègues, étudiants, techniciens et chercheurs, qui ont participé à faire avancer mon travail à Bordeaux et à Québec (parfois les deux) : Vincent Fortin, Sylvain Danto, Stéphane Gagnon, Marc D'Auteuil, Sandra Messaddeq, Téo Skopak, Théo Guérineau, Alain Abou Khalil, Jérôme Lapointe, Frédéric Maes, Sophie Rouzet, et ceux que j'oublie. Je remercie également les professeurs que j'ai rencontrés dans mon parcours universitaire, qui m'ont formé et m'ont permis d'en arriver là.

À mes amis qui ont été à mes côtés durant ces dernières années, de part et d'autre de l'atlantique : Jonathan, Gabriel et Loïc, les meilleurs colocos, Guilhem, Dimitri Erwan, Guillaume, Mathieu, Baptiste, Julien et tous ceux que je n'ai pas pu citer, merci pour tous ces fantastiques moments et ceux à venir. Évidemment merci à toi, Calixte, de m'avoir suivi (au mieux) dans ce périple international et d'avoir été là pour moi, même dans les moments difficiles.

Enfin, merci à ma famille, et tout particulièrement à ma mère et à mon père, qui ont une grosse part de responsabilité dans toute cette histoire. Sans votre éducation, votre confiance, et votre amour, je n'en serais pas là aujourd'hui. Je dédie ce manuscrit à mon père, qui n'aura pas pu voir l'aboutissement de cette thèse.

Introduction générale

L'infrarouge moyen présente un grand intérêt pour de nombreuses applications pour la médecine, la biologie, la défense ou encore l'astronomie. Une particularité de cette gamme de longueurs d'onde est la présence de fortes résonances de molécules organiques bien distinctes, permettant d'identifier de nombreux groupes chimiques molécules du vivant ou de polluants de l'atmosphère ou de l'eau. Il y a aussi deux fenêtres de transmission dans l'atmosphère, de 3 à 5 μm et de 8 à 13 μm . Il y a donc un besoin de composants pour le développement de sources et de dispositifs de mesures ou de communications dans l'IR moyen. L'élaboration de ces dispositifs passe par le développement de matériaux transparents dans l'infrarouge moyen puis par la fonctionnalisation optique de ces matériaux.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, effectuée entre le COPL à l'Université Laval et le CELIA à l'Université de bordeaux, nous nous intéressons à la fonctionnalisation de matériaux innovants par impulsions ultra-brèves. Cette technique permet de modifier localement les propriétés d'un solide transparent par la focalisation d'impulsions courtes (typiquement 100 fs). Les très fortes intensités lumineuses atteintes dans le volume focal génèrent des processus d'absorption non linéaires permettant de modifier les propriétés dans le volume du matériau avec une grande précision spatiale ($\sim \lambda_{\text{laser}}$). On peut dans certains cas avoir un changement d'indice de réfraction, positif ou négatif, permettant de produire des guides d'onde par le déplacement de l'échantillon par rapport au point focal du faisceau. Depuis les premiers travaux du groupe de K. Hirao en 1996, démontrant un changement d'indice de réfraction permanent dans plusieurs types de verres, beaucoup de progrès ont été faits dans ce domaine. D'autres types de modifications induites sont possibles selon les types de substrat et les paramètres d'irradiation utilisés. On peut notamment produire des structures biréfringentes, induire de la cristallisation dans un verre, ou générer des structures fluorescentes. Cette méthode de fabrication s'est montrée très efficace pour la fabrication de composants photoniques tridimensionnels, notamment dans les verres.

Nous abordons dans cette thèse l'inscription de composants dans différents types de verres pour des applications dans l'infrarouge moyen jusqu'à environ 5 μm . Les principaux verres

étudiés sont à base d'oxydes de baryum, de germanium et de gallium (BGG) fabriqués au COPL et à l'ICMCB à Bordeaux. Ces verres sont particulièrement intéressants pour des applications dans l'infrarouge moyen de par leur unique combinaison de propriétés optiques, mécaniques et chimiques. Par rapport aux autres verres usuels pour l'IR moyen (verres fluorés ou verres de chalcogénures), les BGG sont plus stables et résistants, ce qui fait d'eux de bons candidats pour des applications en milieux difficiles ou pour supporter de fortes puissances laser. Nous rapportons ici les premières études sur l'inscription de composants à base de guides d'onde dans ce type de verre, montrant leur grand potentiel. Il est en effet possible d'avoir localement un changement d'indice positif élevé et régulier, formant des guides d'onde ayant de remarquables qualités de guidage de la lumière.

L'inscription de guides d'onde et de composants dans la silice vitreuse a également été un sujet d'étude. Les échantillons de silice commerciaux utilisés ont une bonne transmission jusqu'à 3,5 μm . Le développement de guides d'onde pour des longueurs d'onde proche de 3 μm n'a pas été rapporté dans la littérature à notre connaissance. Nous avons donc comparé les paramètres d'inscription et les caractéristiques des guides d'onde produits dans la silice à ceux produits dans les BGG.

Un type de verre proche des BGG, contenant un faible pourcentage d'oxyde d'argent, a également été étudié : le verre GGBK-Ag. L'ajout en petite quantité d'ions argent dans des verres d'oxydes apporte des propriétés spécifiques à l'argent via, entre autre, la structuration par laser femtoseconde. La photochimie de l'argent, induite par les impulsions ultra courtes, peut entraîner la formation d'agrégats d'argent fluorescents ou de nanoparticules métalliques. L'étude effectuée sur le verre GGBK-Ag montre qu'en plus de la production de guides d'onde, il est possible d'avoir dans ce verre des structures photo-induites d'agrégats ou de nanoparticules d'argent manifestant des propriétés de fluorescence, de résonance de plasmons de surface et de génération de second harmonique.

Chapitre 1 : Introduction, état de l'art

1.1. Transparence des matériaux

Le premier maillon d'un dispositif photonique pour l'infrarouge moyen est le matériau. Il doit être transparent dans la gamme de longueurs d'onde visée. Par exemple, un verre de borosilicates comme le N-BK-7, probablement le plus courant en optique, a une fenêtre de transmission qui s'étend approximativement de 350 nm à 2,5 μm . Nous allons voir dans cette partie ce qui influence la transparence des matériaux diélectriques

1.1.1. Absorption intrinsèque

a. Coupures UV et IR.

L'absorption à basse longueur d'onde, appelée coupure ultra violette (UV) pour les matériaux transparents dans le visible, est causée par l'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons du solide. Pour beaucoup de matériaux usuels en optique (verres de silice ou silicates, saphir, KTP etc.), cette limite se situe dans l'UV. Un diélectrique (ou un isolant) est un solide dont la dernière bande électronique occupée est pleine. Cette dernière bande occupée est appelée la bande de valence, dans laquelle les électrons ont des orbitales liées à leurs atomes ou ions et ne peuvent pas se déplacer. La bande d'énergie permise suivante est appelée bande de conduction. Elle est séparée de la bande de valence par la bande interdite, dans laquelle aucune énergie n'est permise pour les électrons. Un photon d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite peut être absorbé par un électron, par un processus linéaire, le faisant passer de la bande de valence à la bande de conduction. La coupure UV sera d'autant plus haute en fréquence que les électrons sont fortement liés. Dans la silice amorphe pure, la coupure UV est située à environ 220 nm. Des défauts de structure (centres colorés dans la silice par exemple) peuvent affaiblir des liaisons du réseau et provoquer de l'absorption à plus haute longueur d'onde que pour une structure « parfaite ». Dans les milieux désordonnés comme les verres, les fronts d'absorption y sont moins abrupts que dans les cristaux.

Ce qui nous intéresse le plus dans le cadre de cette thèse, c'est la limite à haute longueur d'onde, la coupure infrarouge. Elle est liée aux vibrations des ions ou atomes du réseau et

dépend donc de la masse des atomes et forces de rappel exercées sur eux. Si le déplacement des masses induit un dipôle électrique, alors on peut avoir une interaction entre une onde électromagnétique et certains modes de vibration peuvent ainsi se manifester éventuellement par une absorption de l'énergie électromagnétique. Une vibration peut être de nature locale, avec par exemple la déformation d'une liaison chimique d'une molécule, ou bien de nature globale, avec des déplacements de plans d'atomes ou d'ions du réseau. Dans le cas d'une vibration globale, on parle de phonons, qui sont des quanta de vibration dont la statistique quantique est de type bosonique.

b. Vibrations moléculaires

Des vibrations structurales locales peuvent interagir avec des ondes électromagnétiques, comme les modes d'élongation des liaisons Si - O dans la silice qui absorbent fortement pour des longueurs d'onde d'environ 9 et 13 μm [1]. Dans le cas simple d'une molécule diatomique isolée, dont on modélise la liaison par un ressort de constante de rappel F , la fréquence de vibration ν est donnée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{F/\mu} \quad (1)$$

où μ est la masse réduite de la molécule : $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ avec m_1 et m_2 les masses des deux atomes. On voit que la fréquence propre est une fonction croissante de la force de la liaison et une fonction décroissante de la masse réduite. La masse réduite d'une molécule diatomique augmente quand la masse d'un des deux atomes (ou des deux) augmente. Quand un des atomes a une masse bien supérieure à l'autre, modifier la masse de l'élément le plus léger de la molécule a plus d'impact sur la variation de la masse réduite. Par exemple, quand on remplace dans l'eau les atomes d'hydrogène ($A=1$) par des atomes de deutérium ($A=2$), la fréquence du mode fondamental de vibration symétrique est multipliée par 0,73 [2] : la résonance passe de 3280 cm^{-1} ($\lambda=3050 \text{ nm}$) à 2339 cm^{-1} ($\lambda=4186 \text{ nm}$).

Un mode vibrationnel dans une molécule peut interagir avec une onde électromagnétique s'il implique la modification d'un dipôle électrique. Dans la molécule d'eau, le mode de vibration d'élongation symétrique, est actif dans l'infrarouge, car la liaison OH est polarisée à cause de la forte électronégativité de l'oxygène par rapport à l'hydrogène. Dans le cas d'une molécule de diazote N_2 , la liaison est totalement covalente et le mode d'élongation de

la molécule n'est pas actif dans l'IR. Un mode de vibration normalement inactif dans l'IR en configuration isolé peut devenir actif sous l'effet d'un champ local non symétrique. Ce genre de configuration peut se produire dans un solide, où aucune molécule n'est isolée des autres.

c. Vibrations du réseau

L'absorption dans un solide peut aussi être causée par des vibrations d'ensemble d'atomes qui constituent un réseau. On parle alors de phonons qui sont les quanta de vibration du réseau. Pour illustrer la nature de ces phonons et comprendre leur évolution en fonction des caractéristiques des matériaux, on peut voir le cas simple d'un réseau cristallin. Commençons par considérer un réseau cubique à un atome par maille élémentaire. Le déplacement d'un plan d'atome dans une direction peut être décrit par une seule coordonnée, ce qui permet de réduire le problème à une seule dimension. On suppose que le plan d'atomes est soumis à deux forces, proportionnellement au déplacement du plan par rapport aux deux plans voisins les plus proches. Après un bilan des forces et la résolution de l'équation du mouvement avec des solutions sous forme d'ondes de propagation, on obtient l'équation de dispersion suivante [3] :

$$w^2 = \frac{2C}{M} [1 - \cos(Ka)] \quad (2)$$

où w est la pulsation, K le vecteur d'onde, M la masse d'un atome, C la constante de rappel entre plans voisins les plus proches et a la distance entre deux plans consécutifs à l'équilibre. On a donc que la fréquence des modes de vibration est proportionnelle à $\sqrt{C/M}$. La relation de dispersion permet d'affiner la compréhension de ce qu'est un phonon : il s'agit d'un mode collectif d'oscillation des atomes correspondant à une onde de matière de vecteur d'onde K et de pulsation w constituant un couple (K, w) solution de l'équation de dispersion du milieu considéré. L'équation de dispersion (2) illustre un cas simple qui peut être généralisé en plusieurs dimensions (jusqu'à 3 dimensions spatiales) et avec plusieurs atomes par maille, en prenant en compte les différentes masses des éléments considérés et leurs différentes constantes de rappel.

Pour un réseau à un atome par maille, on ne peut pas avoir la formation d'un dipôle électrique, donc les modes seront inactifs pour l'infrarouge. En revanche quand on passe à un réseau à plus d'un atome par maille, l'augmentation du nombre de degrés de liberté fait

qu'on a plus d'une solution pour l'équation de dispersion. Chaque relation de dispersion a pour solution un ensemble de couples (K, w) formant des branches appelées branches acoustiques ou optiques [3] (Figure 1.1-a). Un exemple de deux ondes transverse acoustique et transverse optique pour un réseau linéaire diatomique est représenté à la Figure 1.1-b. Si les deux atomes sont de charges opposées (cristal ou verre dont les liaisons ont un degré d'ionisation non nul), le mode transverse optique produit des dipôles électriques et peut donc être couplé avec une onde électromagnétique, contrairement au mode transverse acoustique. Dans le diamant, qui a deux atomes de carbone par maille élémentaire, les liaisons sont covalentes et non polarisées. La transmission du diamant est donc bonne dans tout l'infrarouge. À l'inverse un cristal de silice (quartz, SiO_2) a des liaisons polarisées et sa transmission chute à partir de $3,5 \mu\text{m}$. Les phonons interagissant avec les photons sont les phonons optiques.

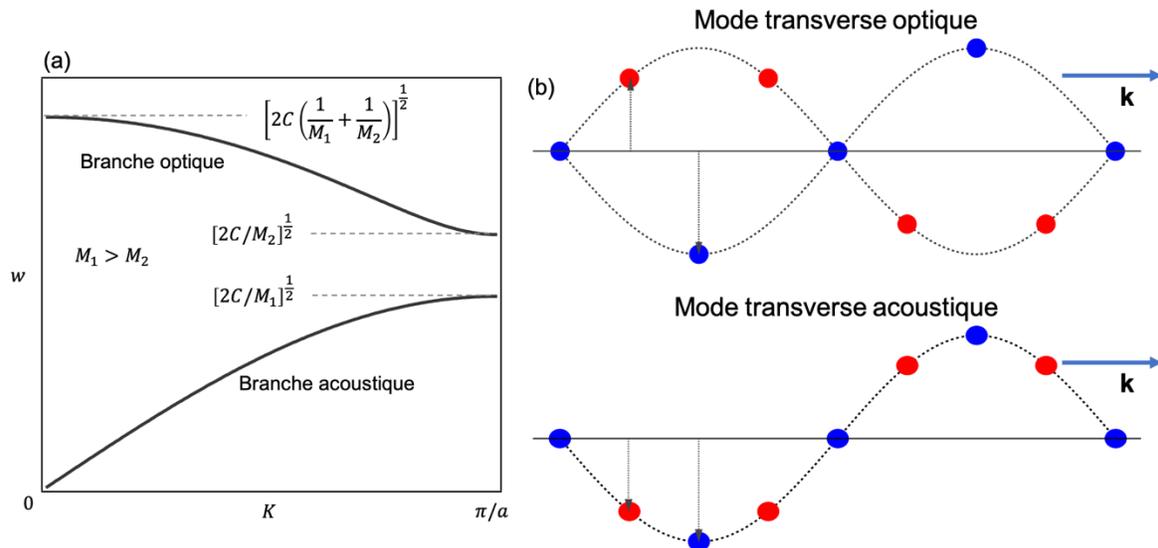


Figure 1.1 : (a) Branches optique et acoustique de la relation de dispersion pour un réseau linéaire diatomique (atomes de masse M_1 et M_2). (b) Représentation d'un exemple de modes vibrationnels optique et acoustique pour un réseau linéaire à deux ions de charges opposées par maille. Inspiré de [3].

La définition d'un phonon dans un milieu désordonné est plus complexe que dans un cristal, à cause de l'aspect aléatoire des paramètres pour chaque « maille ». On peut néanmoins retrouver par des simulations numériques les différentes branches optiques et acoustiques d'un verre [4]. Mais les propriétés vibrationnelles des matériaux amorphes sont principalement gouvernées par des effets locaux [5], avec des modes de vibration à l'échelle d'une liaison (Si – O par exemple), mais aussi avec des modes de vibration impliquant des structures plus grandes (variations des angles des tétraèdres...).

Les phonons optiques ont des fréquences (ou énergies) plus élevées que les phonons acoustiques. Néanmoins, les fréquences de ces phonons optiques sont bien plus basses que les fréquences typiques des photons aux abords de la coupure infrarouge. Cependant plusieurs phonons combinés peuvent avoir une énergie égale à ces photons. Par exemple, pour la silice, la création d'un phonon requiert un photon d'une longueur d'onde de 9 μm minimum, mais des processus d'absorption multiphonons causent de l'absorption détectable pour des longueurs d'onde inférieures à 2 μm . Le processus d'absorption multiphonons est causé par l'interaction des ondes électromagnétiques avec les harmoniques des modes vibrationnels fondamentaux [6]. Plus la fréquence des photons augmente, plus les processus d'interaction avec les phonons sont d'ordre élevé, ce qui abaisse la probabilité d'absorption d'un photon.

Il découle de ces deux modèles (phonons et vibrations locales) que le remplacement d'un élément léger par un élément lourd décalera la coupure infrarouge vers les grandes longueurs d'onde. On peut par exemple remplacer le silicium ($A=28$) de la silice par le germanium ($A=72$) : l'absorption intrinsèque de la silice est forte à partir de $\sim 3 \mu\text{m}$ contre $\sim 5 \mu\text{m}$ pour des verres germanates [7]. Les verres à base de fluorures de métaux lourds (Zn, Zr, Ba, La) ont une transmission entre 6 et 8 μm [8]. Dans les verres de chalcogénures (S, Se, Te), les éléments lourds et faiblement liés permettent de repousser jusqu'à 20 μm la fenêtre de transmission [9]. Les faibles liaisons qui donnent aux verres de chalcogénures cette transmission très étendue dans l'infrarouge réduisent en contrepartie la transmission dans le visible, diminuant la largeur de la bande interdite. Les verres de chalcogénures peuvent absorber fortement dans une certaine portion du visible et beaucoup sont opaques.

1.1.2. Absorption extrinsèque

Une autre limitation importante de la transparence des matériaux est la présence d'impuretés. De petites concentrations de métaux (fer, germanium, aluminium, etc.) peuvent former des complexes de transfert de charge ayant des bandes d'absorption très intenses dans l'UV ou le visible. Des gaz peuvent contaminer un échantillon, notamment le CO_2 présent sous forme dissoute dans des verres aluminosilicates et des verres de fluorures de métaux lourds, générant une bande d'absorption à 4,26 μm [10]. Mais le contaminant le plus important pour la région 2,5 - 5 μm est l'eau, surtout dans les verres d'oxydes où elle peut être présente sous forme dissoute (moléculaire) ou formant des groupes hydroxyles (Si-OH, Ge-OH, etc.). Dans la silice vitreuse par exemple, la bande d'absorption la plus importante

est causée par les groupes hydroxyles, et elle se situe autour de $2,7 \mu\text{m}$. La fréquence des résonnances et leur nombre peuvent changer légèrement en fonction de la composition et des défauts éventuels [11]. Cette absorption est due au mode d'étirement du groupe OH qui peut varier en fonction de l'ion auquel l'oxygène est lié et si les autres structures proches perturbent la vibration de la molécule. D'autres pics, moins intenses, sont aussi liés à ce mode, ils sont causés par les harmoniques et les combinaisons du mode fondamental de vibration du groupe OH avec un mode de vibration du tétraèdre SiO_4 et se situent à des longueurs d'onde plus basses [12]. Ces pics secondaires ont de l'importance pour les télécommunications, avec des fibres de plusieurs kilomètres de long. Pour des dispositifs de petite taille (quelques cm) seule, la bande fondamentale provoque une absorption significative.

1.1.3. Exemples de verres pour l'infrarouge moyen

Les principaux verres utilisés pour l'infrarouge moyen sont les chalcogénures, les fluorures de métaux lourds, et les oxydes de métaux lourds.

Les verres chalcogénures sont basés sur les éléments soufre, sélénium et tellure (anions), liés à d'autres éléments lourds tels que le germanium, l'arsenic, l'antimoine, le gallium, etc. (cations). La caractéristique principale de ces verres est leur très basse énergie de phonon, leur indice de réfraction élevé et leur indice non linéaire élevé (n_2 de l'ordre de cent fois supérieur à celui de la silice). Le trisulfure d'arsenic par exemple, a une bonne transmission entre ~ 1 et $10 \mu\text{m}$, un indice de réfraction $\sim 2,45$ à $1 \mu\text{m}$ [13]. Les verres de tellures, étant composés des éléments les plus lourds, ont la fenêtre de transparence la plus étendue, pouvant aller jusqu'à $20 \mu\text{m}$ [9]. Les faibles forces des liaisons interatomiques de ces verres leur confèrent une excellente transmission dans l'infrarouge, mais elles en font également des matériaux fragiles mécaniquement, avec des températures de transition vitreuse faibles, de l'ordre quelques centaines de degrés Celsius, contre $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la silice. Leur durabilité chimique est aussi relativement faible, ce qui peut être un sérieux problème étant donnée la toxicité de leurs composants.

Les verres de fluorures de métaux lourds sont aussi d'excellents matériaux pour l'infrarouge, transparents du visible à $\sim 8 \mu\text{m}$ pour certaines compositions, et moins toxiques que les chalcogénures [14]. Ils ont un indice de réfraction proche de celui de la silice, un indice non linéaire faible [15] et une bonne solubilité des terres rares [16]. Un verre fluorozirconate

connu sous le nom de ZBLAN (pour Zr, Ba, La, Al, Na), particulièrement performant en ce qui concerne la transmission entre 2 et 5 μm [17], a un indice de réfraction de $\sim 1,49$ à 1 μm [18], une température de transition vitreuse de ~ 265 °C et peut être fibré [19]. Ils sont en revanche assez fragiles mécaniquement et sensibles à l'humidité.

Le principal inconvénient des verres de chalcogénures et de fluorures est leur fragilité mécanique, thermique et chimique. Les oxydes de métaux lourds comme les germanates (GeO_2), les tellurites (TeO_2) et les bismuthates de plomb ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$) [20–22] permettent de pallier certaines des limitations des familles de chalcogénures et fluorures, sous réserve d'accepter de réduire en partie la fenêtre de transmission (en particulier par rapport aux verres chalcogénures). Leur transmission s'étend dans l'infrarouge jusqu'à environ 5 μm (voire plus pour les $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$: ~ 7 μm) et leurs propriétés physiques et chimiques se rapprochent de celles de la silice. Ils sont reconnus pour leur densité élevée (jusqu'à 7,9 g/cm^3 pour des $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$) et leur indice de réfraction élevé (2,5 à 589 nm pour des $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$). Dans ce projet de doctorat, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la catégorie des verres de baryum-gallo-germanates (BGG).

Matériaux :	Verre SiO_2	Verre BGG	ZBLAN	Verre As_2S_3	Cristal ZnS
Densité (g.cm^{-3})	2,20	4,85	4,3	3,2	4,09
Indice à 1 μm	1,45	1,72	1,51	2,48	2,3
Module de Young (GPa)	73	64	54	17	74
Dureté H_k (kg/mm^2)	600	420	225	150	160
T_g (°C)	1200	675	265	200	-

Tableau 1 : Comparaison de propriétés de la silice vitreuse et de quelques matériaux pour l'infrarouge. Les valeurs sont données à titre indicatif et peuvent varier selon les sources [7,13,14,23–25].

Les verres BGG sont constitués des oxydes de germanium (GeO_2), de gallium (Ga_2O_3) et de baryum (BaO) dans des proportions variées. Les propriétés optiques, thermodynamiques et mécaniques de verres d'intérêt pour l'infrarouge moyen sont étudiées depuis un peu plus de deux décennies, notamment en vue de leur utilisation comme fibre optique [26]. Leurs

bonnes résistances mécanique et chimique en font de bons candidats pour des applications en milieu extérieur (exposé à la pluie, à la poussière, etc.) [7]. Des échantillons de grandes tailles (hublots de ~45 cm [27]) et de formes complexes peuvent être produits par la méthode conventionnelle de fusion-trempe, ce qui est un avantage par rapport aux autres matériaux utilisés, comme les cristaux de saphir et de ZnS, plus cher à produire. Le spectre de transmission d'un échantillon de verre BGG est présenté à la Figure 1.2 et quelques-unes de ses caractéristiques sont comparées à celles d'autres matériaux pour l'IR moyen au Tableau 1. Le verre BGG n'est pas aussi robuste que la silice, mais c'est l'un des matériaux pour l'infrarouge moyen qui s'en rapproche le plus.

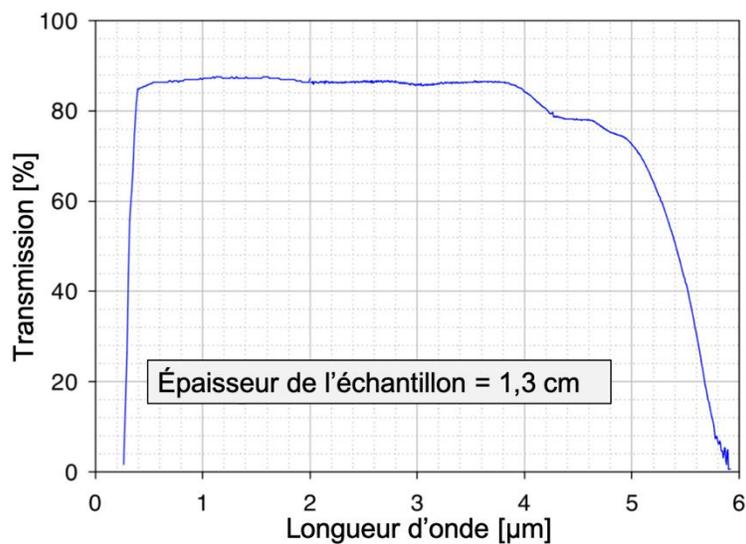


Figure 1.2 : Spectre en transmission d'un échantillon de BGG, d'après [27]. La bande centrée à $\sim 4,3 \mu\text{m}$ correspond à des impuretés de CO_2 . La bande des OH centrée à $\sim 3,1 \mu\text{m}$ est à peine visible.

Les verres BGG sont susceptibles d'avoir de fortes bandes d'absorption entre $\sim 2,5$ et $5 \mu\text{m}$ à cause de la contamination par l'eau. On observe dans ces verres deux larges bandes d'absorption : une à $\sim 3,1 \mu\text{m}$ et une autre, moins intense à $\sim 4,3 \mu\text{m}$. Ces larges bandes sont dues aux modes de vibration des OH « libres » liés aux cations Ge et Ga et des OH formant une liaison plus ou moins forte avec des oxygènes non pontants [28]. Une méthode d'élimination des OH lors de la fusion du verre a été développée par Bayya et al. [7], permettant d'atteindre une concentration en OH de ~ 1 ppm, comme sur l'échantillon dont le spectre de transmission est présenté à la Figure 1.2. Cette méthode consiste à ajouter au mélange un élément halogène (fluor, chlore, etc.) qui a une forte affinité avec l'hydrogène. Au contact de l'eau, l'halogène forme un acide qui pourra être éliminé dans l'atmosphère sous forme de gaz.

Les propriétés des verres BGG sont modifiables de plusieurs façons. On peut obtenir échantillons athermaux (pas de variation de l'indice de réfraction sur une gamme de température) en ajustant les ratios des oxydes [24]. Les propriétés mécaniques et chimiques (dureté, densité, durabilité chimique) peuvent être améliorées par l'ajout d'autres oxydes comme In_2O_3 , dans les verres BIGG [25]. Des verres multi-composants basés sur les oxydes GeO_2 , Ga_2O_3 et BaO , contenant en plus les oxydes La_2O_3 et Y_2O_3 ou K_2O peuvent être fibrés [29,30]. Les verres BGG peuvent également être dopés avec des ions de terre rares comme Er^{3+} [31], Tm^{3+} [32–34] et Ho^{3+} [35].

Toutes ces propriétés rendent les verres BGG très intéressants à étudier pour l'inscription par impulsions ultra brèves de composants à base de guides d'onde pour l'infrarouge moyen. Ils sont en effet relativement faciles à confectionner, faciles à manipuler et utilisables dans des conditions difficiles grâce à leurs résistances mécanique et chimique. Ils sont notamment capables de supporter de fortes puissances laser dans l'infrarouge moyen, et leur indice non linéaire modéré. Nous allons voir qu'ils sont aussi très prometteurs quant à l'inscription de guides d'onde pour l'infrarouge moyen par impulsions ultra-courtes et donc de bons candidats pour l'élaboration de composants pour des sources laser puissantes dans l'infrarouge moyen.

1.2. Verres : théorie et fabrication

1.2.1. Définition

Le verre est un matériau utilisé très tôt par les humains, car il est disponible dans la nature, par exemple l'obsidienne, une roche volcanique vitreuse riche en silice, dont on peut trouver des traces d'utilisation dès la préhistoire. La nature des verres a longtemps été incertaine du fait de ses propriétés : un verre se comporte d'un point de vue macroscopique comme un solide cristallin, mais sa structure moléculaire le rapproche plus d'un liquide, ayant une structure amorphe. Mais une définition fait aujourd'hui consensus, celle de J. Zarzycki [36], qui décrit un verre comme étant un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. Un solide non-cristallin a une structure moléculaire ne présentant pas un arrangement périodique à longue distance. On peut voir une comparaison de la structure d'un cristal à 2 dimensions et de celle du solide amorphe correspondant sur la Figure 1.3. La transition vitreuse est le passage de l'état de liquide surfondu à l'état de solide amorphe.

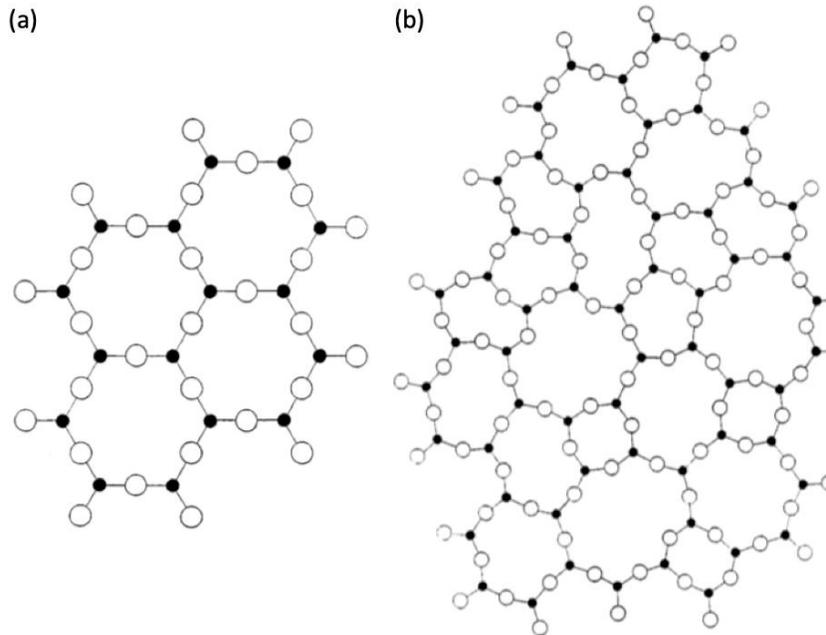


Figure 1.3 : Exemple de structure à 2 dimensions pour (a) un cristal et (b) un verre de composition type A_2O_3 . Tiré de [37].

On examine habituellement le phénomène de transition vitreuse sur la base d'un digramme montrant l'enthalpie ou le volume en fonction de la température, dont on peut voir un exemple sur la Figure 1.4. Pour obtenir ce type de diagramme, on part d'un mélange liquide à haute température puis on le refroidit progressivement. À la température de fusion T_f , on a normalement la cristallisation du mélange, provoquant une chute soudaine de l'enthalpie (ou du volume). Mais si le liquide peut être refroidi sous la température de fusion sans cristallisation, on obtient alors un liquide surfondu. À mesure que le liquide surfondu est refroidi et que ses molécules se réarrangent, sa viscosité augmente. Finalement, la viscosité augmente au point où le réarrangement des molécules est bloqué et on obtient un verre. La région où l'enthalpie change de pente, passant du liquide surfondu au verre, s'appelle la zone de transition vitreuse. La position finale de la courbe d'enthalpie dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement lent donnera plus le temps aux molécules de l'état de liquide surfondu de se réarranger et le mélange atteindra finalement un niveau d'enthalpie plus bas (verre).

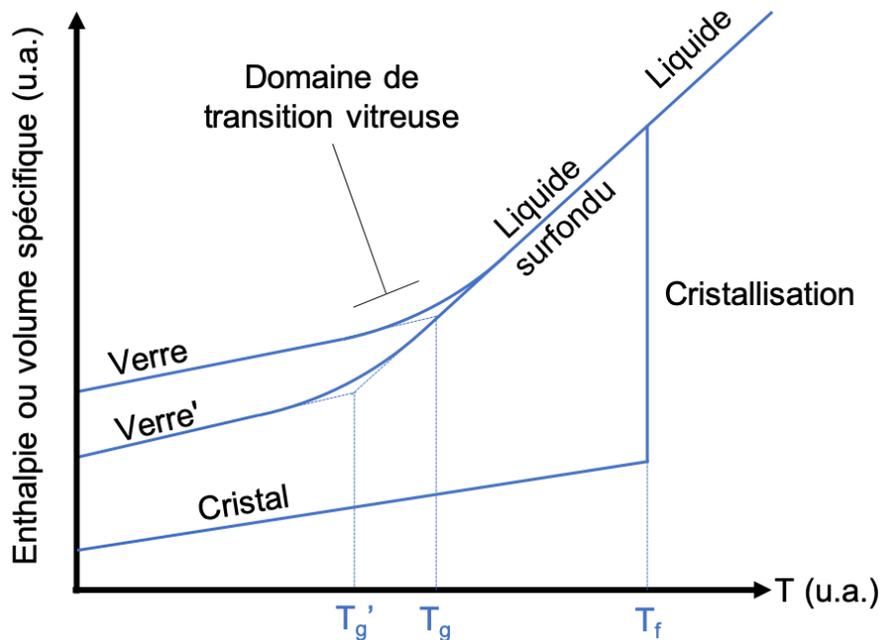


Figure 1.4 : Diagramme schématisant de l'évolution de l'enthalpie (ou volume spécifique) en fonction de la température pour la cristallisation et la transition vitreuse.

Bien que la transformation en verre se fasse sur une plage de température et non à une température fixe comme c'est le cas pour la cristallisation, il est utile de définir une grandeur caractéristique d'un verre qui indique approximativement à quelle température se situe la transition vitreuse. On l'appelle la température de transition vitreuse notée T_g . On la déduit habituellement d'analyses thermiques (calorimétrie différentielle à balayage). Deux verres de composition identique mais ayant des histoires thermiques différentes peuvent avoir des T_g mesurées différentes, comme c'est illustré à la Figure 1.4. On peut différencier ces deux verres avec une autre grandeur caractéristique de la structure du verre qu'on appelle température fictive. Elle est définie comme le point d'intersection du prolongement de la ligne d'enthalpie du verre et de la ligne du liquide surfondu [38]. Elle peut être mesurée par des analyses thermiques de dilatation par exemple [39].

1.2.2. Fabrication des verres

Les verres de type BGG étudiés dans le cadre de cette thèse ont été fabriqués au COPL ou à l'ICMCB. Ils ont été préparés par la méthode classique de fusion suivie d'une trempe. Le mélange de poudres des précurseurs est placé dans un creuset (en platine par exemple) et porté à une température suffisante pour le faire fondre et obtenir un liquide relativement peu

visqueux afin d'homogénéiser le verre (typiquement 1500 °C pour un verre BGG). Après un certain temps passé à cette température vient l'étape de la trempe dont le rôle est de refroidir rapidement le mélange et ainsi former un verre. Pour cela, le contenant du creuset est versé dans un moule métallique à une température inférieure à la température de transition vitreuse. Le creuset peut être directement refroidi, éliminant l'étape du coulage qui peut entraîner des inhomogénéités si le liquide est trop visqueux. Pour les verres nécessitant une trempe rapide, le creuset peut être trempé dans l'eau.

Après cette étape le verre est généralement fragile à cause des tensions internes inhérentes à la trempe. Pour réduire les tensions internes, le verre subit une étape de recuit : l'échantillon est maintenu pendant typiquement plusieurs heures à une température proche de T_g . À cette température, la viscosité baisse suffisamment pour permettre aux molécules de bouger et réduire le stress dans le verre.

Plusieurs échantillons de verres BGG ont été fabriqués au COPL et à l'ICMCB avec cette méthode pour y tester l'inscription par laser femtoseconde. Les échantillons provenant du COPL contiennent des oxydes de baryum, de gallium et de germanium dans des proportions basées sur la composition suivante :

- $[12.5 \text{ BaO} + 12.5 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 75 \text{ GeO}_2]$ notée BGG75

Quatre échantillons de ce type ont été produits, en variant la proportion d'oxyde de germanium (85, 75, 65 et 60 % de GeO_2) et en gardant le ratio d'oxyde de baryum et de gallium égal. Un échantillon avec XX % de GeO_2 est noté BGGXX.

Les échantillons provenant de l'ICMCB sont de compositions différentes. En plus des trois oxydes précédents, ils contiennent aussi de l'oxyde de potassium et de l'oxyde d'argent en petite quantité. Il y a deux types de composition, une avec argent et l'autre sans argent. Leurs compositions sont :

- $[28 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 37 \text{ GeO}_2 + 23 \text{ BaO} + 12\text{K}_2\text{O}]$, notée GGBK
- $99*[28 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 37 \text{ GeO}_2 + 23 \text{ BaO} + 12\text{K}_2\text{O}] + 1 \text{ Ag}_2\text{O}$, notée GGBKAg

La composition sans argent est étudiée au COPL et à l'ICMCB vis-à-vis du fibrage [29, 30, 40]. La composition avec argent est étudiée dans le cadre de cette thèse pour étudier l'effet de l'argent sur l'inscription par impulsions ultra-brèves.

Des échantillons commerciaux de silice très pure (F300) ont aussi été étudiés durant cette thèse. Ces échantillons de silice contiennent extrêmement peu d'impuretés OH, contrairement aux échantillons de type BGG qui n'ont pas été fabriqués dans des conditions optimales pour l'élimination des OH. Pour réduire la présence de ce contaminant, il est nécessaire d'appliquer des méthodes de purification.

1.2.3. Purification des verres BGG

Pour développer au COPL un verre pauvre en OH, j'ai utilisé une des méthodes décrites dans [7]. Lors de la préparation du mélange de poudre, on remplace l'oxyde de baryum par du fluorure de baryum. Le fluor ayant beaucoup d'affinités avec l'hydrogène, il va réagir avec celui-ci dans le mélange à haute température en formant de l'acide fluorhydrique. Une partie de l'eau moléculaire et les liaisons -OH va pouvoir être ainsi conduite en dehors du mélange via des bulles d'acide fluorhydrique gazeux.

Pour cet échantillon, les poudres ont été mélangées dans un creuset platine-or et portées à une température de 1300 °C pendant 30 min. Le liquide a ensuite été versé dans un moule à température ambiante puis placé dans un four à recuit à une température de 565 °C pendant 10 h. L'échantillon obtenu est noté FBGG65.

Pour vérifier la réduction de la teneur en OH, les spectres d'absorption des échantillons FBGG65 et BGG65 sont comparés sur la Figure 1.5. Pour obtenir ces courbes, des mesures en transmission des deux échantillons ont été réalisées avec un spectromètre FTIR (Frontier, PerkinElmer). Les deux échantillons n'avaient pas la même épaisseur au moment de la mesure (4,12 mm pour le FBGG65 et 2,26 mm pour le BGG65), donc pour comparer leur absorption, il faut supprimer la contribution des faces (réflexions de Fresnel) et passer en coefficient d'absorption linéaire. Pour cela, j'ai multiplié chaque point des deux courbes par un facteur (fonction de la longueur d'onde) qui permet de mettre la ligne de base à 0. Après le passage en $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ on a une approximation de l'absorption par unité de longueur de l'échantillon. Cette absorption est probablement surestimée dans la bande OH à cause de la présence en surface d'impureté OH en plus grande quantité que dans le volume du matériau.

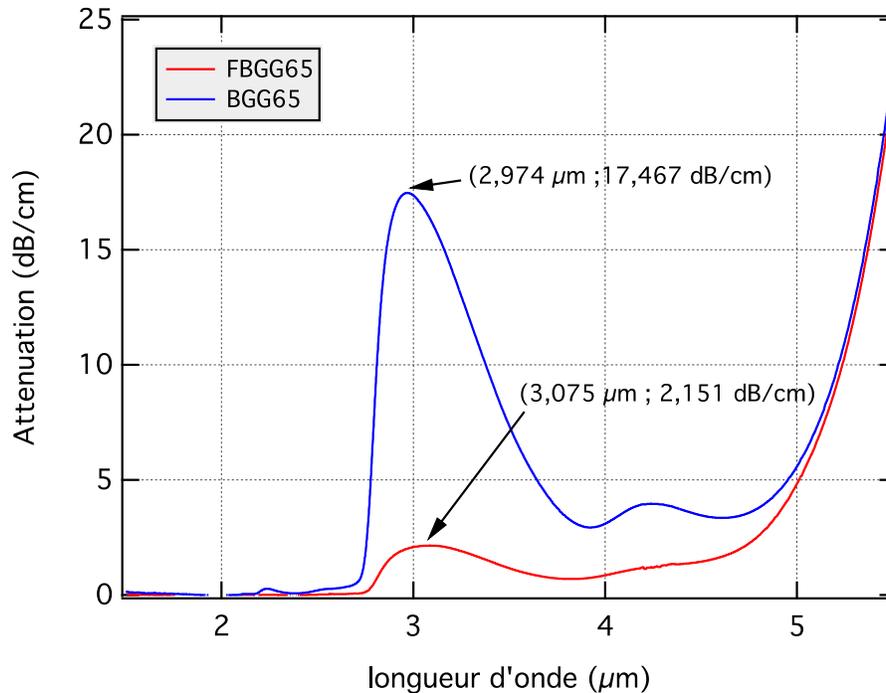


Figure 1.5 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen d'un échantillon de silice F300 et de l'échantillon de verre FBGG65.

On constate une nette amélioration de la transmission avec une diminution du pic à 3 μm, passant de 17,467 à 2,251 dB.cm⁻¹, ainsi que du pic à 4,25 μm. Si on considère que le coefficient d'atténuation est proportionnel à la concentration d'hydroxyle dans l'échantillon, on peut estimer qu'elle a été divisée par ~8 dans l'échantillon FBGG65 par rapport au BGG65. On note cependant que des coefficients d'absorption inférieurs à 0,1 dB.cm⁻¹ à une longueur d'onde de 3 μm ont déjà été rapportés [27]. On a donc une grande marge d'amélioration de la transmission en ce qui concerne les échantillons disponibles au COPL et à l'ICMCB. On voit aussi que le remplacement de l'oxyde de baryum par le fluorure de baryum ne change pas de façon notable l'absorption multiphonon au-delà de 5 μm. On suppose que la majorité du fluor est rejetée hors du mélange lors de la fusion, mais une partie est peut-être encore présente dans le verre. Aucune analyse de composition n'a été faite pour quantifier le fluor résiduel.

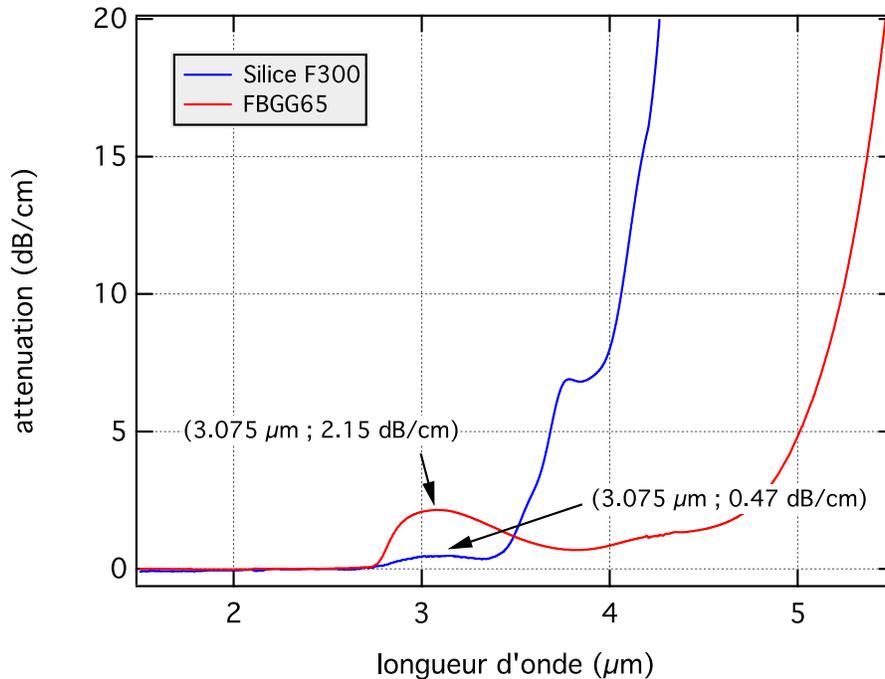


Figure 1.6 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen d'un échantillon de silice F300 et de l'échantillon de verre FBGG65

La Figure 1.6 compare les spectres d'absorption en $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ de l'échantillon FBGG65 et d'un échantillon de silice F300 (commercial, provenant d'une barre cylindrique coupée en disques fins et polis). Les spectres ont été obtenus avec la même procédure que pour la figure précédente. Pour des longueurs d'onde inférieures à $3,5\ \mu\text{m}$, la silice est un bien meilleur verre pour l'infrarouge moyen que l'échantillon à notre disposition. La silice a aussi l'avantage d'être plus résistante, à la fois mécaniquement et chimiquement. Mais au-delà de $3,5\ \mu\text{m}$ et jusqu'à environ $5\ \mu\text{m}$ (voir un peu plus) le verre BGG se montre supérieur du point de vue de la transmission. Un meilleur contrôle sur les conditions de fabrication des verres BGG (automatisation, pureté des poudres, contrôle de l'atmosphère...) permettrait peut-être d'égaliser les performances de la silice F300 pour des longueurs d'onde inférieures à $3,5\ \mu\text{m}$.

Nous avons vu les caractéristiques des matériaux avec lesquels nous avons travaillé pour la conception de composants pour l'infrarouge moyen. Décrivons maintenant la technique utilisée pour fabriquer ces composants : l'inscription directe par laser femtoseconde.

1.3. Inscription par impulsions ultra brèves

Les fortes intensités, atteignables grâce à la focalisation d'impulsions sub-picoseconde, permettent le dépôt localisé d'énergie dans le volume d'un diélectrique. Les électrons ainsi excités transfèrent ensuite leur énergie au réseau, ce qui peut induire une modification permanente des propriétés de la zone affectée. Le processus complet est très difficile à modéliser du fait des multiples paramètres et phénomènes physiques en jeu, mais il peut être divisé en trois étapes : la génération d'électrons excités, la relaxation des électrons, puis la modification de la structure.

1.3.1. Absorption non linéaire d'une impulsion courte

Le dépôt d'énergie par une impulsion courte dans le volume d'un diélectrique résulte du processus d'absorption non linéaire des électrons. L'énergie d'un seul photon du laser n'est pas suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Mais si l'intensité est suffisamment grande (typiquement supérieure à 10 TW.cm^{-2}), les électrons peuvent être excités vers la bande de conduction par photo-ionisation, qui correspond à l'absorption multiphotonique et à l'ionisation par effet tunnel [41]. Ces deux processus sont représentés à la Figure 1.7-a-b.

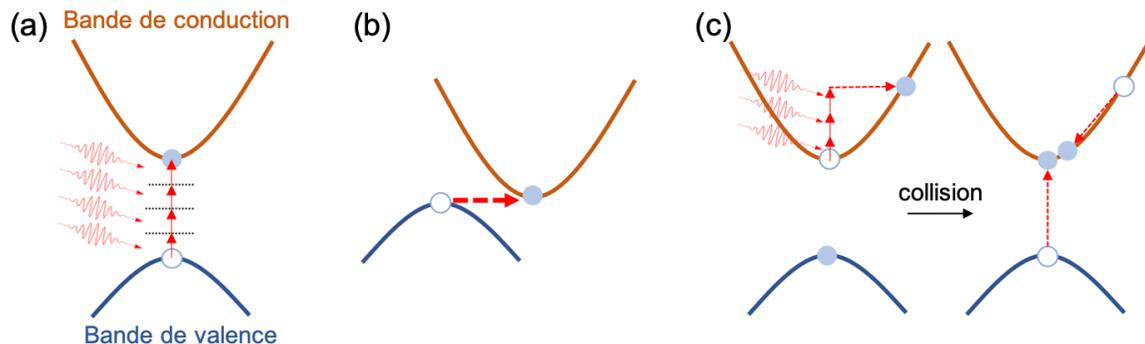


Figure 1.7 : Schéma des processus d'ionisation possibles dans un champ électromagnétique intense : (a) absorption multiphotonique (b) effet tunnel (c) ionisation en cascade (inspiré de [42]).

L'absorption multiphotonique est l'absorption simultanée de plusieurs photons d'énergie $\hbar\omega$, où ω est la pulsation du photon. Le nombre de photons absorbés, m , doit être suffisant pour que l'électron franchisse l'énergie de bande interdite E_g : $m\hbar\omega > E_g$. Plus m est grand, plus l'intensité nécessaire pour observer ce processus est grande. Le taux d'absorption

multiphotonique peut être exprimé par σI^m , où I est l'intensité lumineuse et σ est la section efficace d'absorption à m photons pour un électron de la bande de valence.

L'absorption par effet tunnel vient de la déformation du potentiel électrique de piégeage des électrons par les ions du réseau. À l'équilibre, les électrons de la bande de valence sont piégés dans des puits de potentiel (champ coulombien) formés par les ions. La superposition du champ électrique du laser et du champ coulombien se traduit par une oscillation de la barrière de potentiel à travers laquelle les électrons liés peuvent passer vers la bande de conduction par effet tunnel.

Une combinaison des deux phénomènes est aussi possible : l'absorption de plusieurs photons par un électron peut augmenter ses chances de franchir la barrière de potentiel par effet tunnel. La prépondérance de l'un ou l'autre des processus peut être ramenée à un nombre, le paramètre de Keldysh, noté γ [43] :

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I}} \quad (3)$$

où e est la charge de l'électron, m_e est la masse effective de l'électron, c est la vitesse de la lumière, n est l'indice de réfraction du diélectrique, ϵ_0 est la permittivité du vide et I est l'intensité lumineuse du laser au point focal. Si γ est bien plus petit que 1,5, c'est-à-dire pour des intensités très élevées et des fréquences du laser basses rapport à l'énergie de bande interdite, l'effet tunnel domine l'ionisation. Si γ est bien plus grand que 1,5, c'est-à-dire pour des intensités relativement faibles et des fréquences du laser élevées, c'est l'absorption multiphotonique qui domine. Dans les conditions d'irradiations explorées au cours de cette thèse, on a calculé des paramètres de Keldysh allant de $\sim 2,5$. La photo-ionisation est donc dans notre cas dominée par l'absorption multiphotonique.

Une fois les premiers porteurs de charges générés par l'un ou l'autre des processus précédents, un autre type d'ionisation prend place : l'ionisation en cascade. Elle survient lorsque des électrons présents dans la bande de conduction sont accélérés par le champ électrique du laser par bremsstrahlung inverse. S'il absorbe une énergie suffisante, un électron de la bande de conduction peut collisionner avec un électron de la bande de valence et le faire passer dans la bande de conduction. Les nouveaux électrons excités de cette manière peuvent à leur tour être accélérés dans le champ électrique du laser et exciter encore d'autres électrons. Les premiers électrons de conduction peuvent être générés par

photo-ionisation (multiphotonique et effet tunnel), mais peuvent aussi être présents à cause de défauts ou d'impuretés (électron excité thermiquement).

Pendant l'impulsion laser, la densité d'électrons dans la bande de conduction augmente par photo-ionisation et ionisation en cascade jusqu'à ce que la fréquence plasma approche la fréquence du laser où il devient très alors absorbant. Ce point est appelé densité critique du plasma et il est communément admis que les modifications permanentes apparaissent quand on l'atteint, car l'absorption de l'énergie du laser au point focal augmente significativement [44,45].

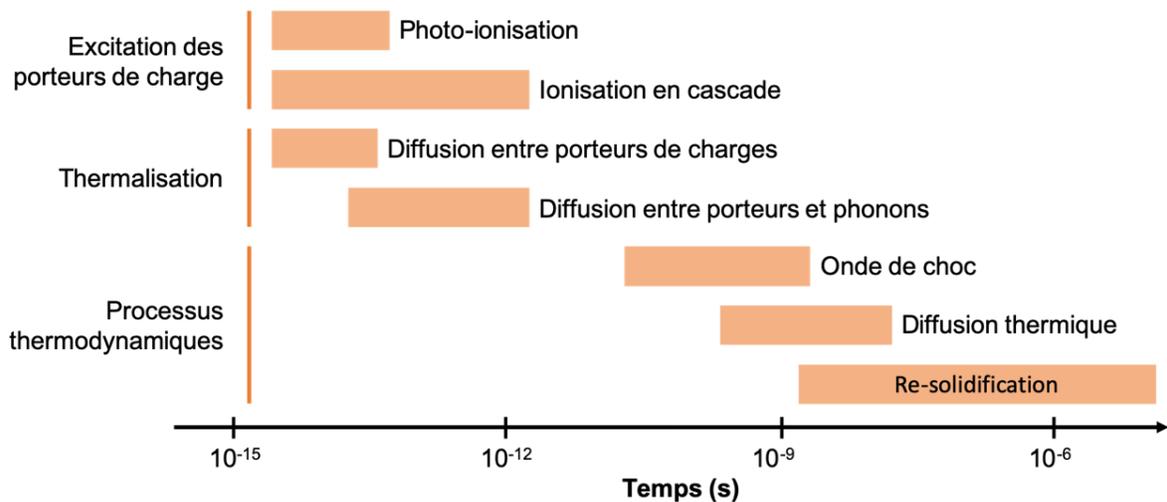


Figure 1.8 : Échelle de temps des phénomènes se produisant lors de l'inscription par laser femtoseconde (inspiré de [46]). Les temps sont indicatifs, ils varient avec les conditions d'irradiation et les caractéristiques du diélectrique.

Le transfert de l'énergie du plasma au réseau d'ions ou d'atomes a lieu dans des temps significativement plus grands que la durée de l'impulsion laser. Les différents processus d'absorption et de diffusion de l'énergie et leurs échelles de temps sont résumés à la Figure 1.8. Après l'excitation des porteurs de charges, leur énergie est transmise au réseau par collisions entre les porteurs et les phonons du réseau, avec des temps caractéristiques de l'ordre de la picoseconde. La chaleur, très localisée juste après l'impulsion, diffuse dans le milieu environnant sur des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde. Il peut arriver que la température dépasse la température de fusion du solide. Parfois, la densité d'énergie est telle qu'une onde de choc se produit, éjectant de la matière du volume focal et laissant derrière elle une zone de faible densité [47].

Pour des impulsions sub-picosecondes, l'absorption a lieu à une échelle de temps plus courte que le temps caractéristique de transferts de l'énergie au réseau, découplant les deux processus. Les impulsions ultra-courtes requièrent moins d'énergie que des impulsions longues (picoseconde ou plus) pour atteindre la densité critique de porteurs de charges dans le plasma. La génération du plasma en régime sub-picoseconde est donc bien plus précise qu'en régime nanoseconde par exemple. De plus, pour des impulsions longues, l'ionisation est principalement permise par la présence d'impuretés et de défauts fournissant les premiers électrons pour l'ionisation en cascade, ce qui rend la génération du plasma plus stochastique.

1.3.2. Régime thermique

Les mécanismes d'absorption et de relaxation de l'énergie du laser sont découplés dans le temps pour une impulsion unique, ou des impulsions suffisamment espacées dans le temps. Si le temps entre deux impulsions consécutives n'est pas assez long pour permettre à l'énergie déposée par la première impulsion de diffuser dans le milieu environnant, la température au niveau du point focal peut monter impulsion après impulsion. On parle alors de régime thermique, qui s'oppose au régime répétitif (temps entre les impulsions plus grand que le temps de dissipation de la chaleur). Le paramètre principal gouvernant le régime thermique est le taux de répétition des impulsions laser [48–50]. Le temps entre deux impulsions consécutives est à comparer au temps de relaxation de la diffusion thermique, déterminé par la diffusivité thermique, qui s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

$$D_{th} = \kappa / \rho_0 C_p \quad (4)$$

où κ est la conductivité thermique, ρ_0 est la densité et C_p est la capacité thermique massique à pression constante. Pour un faisceau gaussien avec une largeur w_0 , la chaleur sera évacuée du volume focal après un temps τ_D qui vaut approximativement :

$$\tau_D \approx w_0^2 / 4D_{th} \quad (5)$$

Dans le cas particulier de la silice vitreuse pure, la diffusivité thermique vaut $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [48]. Pour un faisceau de largeur $w_0 = 2 \text{ } \mu\text{m}$, on obtient un temps caractéristique de diffusion thermique d'environ $1 \text{ } \mu\text{s}$. On aura donc un régime thermique dans la silice pour un taux de répétition du laser d'environ 1 MHz ou plus. Pour décrire

précisément l'évolution de la température au niveau du point focal, il est nécessaire de connaître ou de mesurer de nombreux paramètres comme la fraction de l'énergie absorbée par le milieu, les interactions du faisceau (linéaire et non linéaire) avec le volume en fonction de la température et l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température.

En régime thermique, la température augmente progressivement après chaque tir jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint ou jusqu'à ce que le train d'impulsions prenne fin. De cette manière, on atteint des températures élevées, pouvant largement dépasser la température de fusion du solide irradié, sans pour autant avoir besoin d'impulsions très énergétiques [51]. Le laser agit comme un point source de chaleur et la morphologie des structures produites est dominée par les effets thermiques. La zone affectée augmente avec le nombre d'impulsions ainsi qu'avec l'énergie des impulsions, pouvant dépasser de loin l'extension spatiale du plasma généré par le laser. Après le passage du faisceau, le volume fondu se solidifie de manière non uniforme, car il est soumis à des contraintes dues à l'expansion thermique. Pour un verre, il a été proposé que le volume affecté par une modification permanente est celui qui a été exposé à une température supérieure à une température caractéristique, qui dépend de la viscosité du verre [51,52], différente de la température de fusion ou de travail. Les structures obtenues dans des verres silicates ont une forme caractéristique avec un cœur elliptique proche des dimensions du plasma induit et une gaine plus circulaire autour (Figure 1.9). La structure centrale peut être très inhomogène (variation d'indice de réfraction passant rapidement de positif à négatif) à cause de l'hydrodynamique du fluide qui interagit avec le laser au point focal.

La nature de l'interaction en régime thermique a pour effet de réduire l'ellipticité de la forme globale de la structure. La diffusion de la chaleur (sans prendre en compte la convection) se produit de manière homogène dans toutes les directions, donnant une forme plus circulaire à la section du guide d'onde. Un autre avantage du régime thermique est qu'il permet de produire des guides d'onde avec pertes de propagation plus faibles qu'en régime répétitif [48], en régularisant la forme du guide.

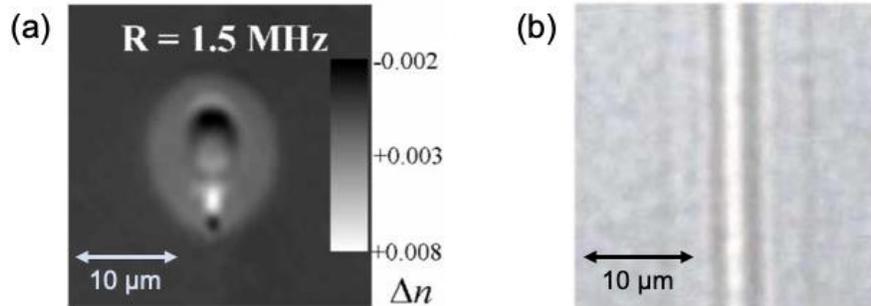


Figure 1.9 : Exemple d'inscription de guides d'onde dans un verre borosilicate en régime thermique. Sont représentés : (a) la variation d'indice de réfraction de la section transversale d'un guide d'onde et (b) une image au microscope optique en vue de dessus d'un guide d'onde. Les deux images sont extraites de [54].

Quand la température au point focal est suffisamment haute pour réduire significativement la viscosité du verre, voire jusqu'à dépasser sa température de fusion, on peut observer la migration des différentes espèces chimiques qui composent le verre [55–58]. Un changement local de composition peut être la cause de changement permanent de propriétés locales comme l'indice de réfraction.

1.3.3. Modifications induites

Les mécanismes d'absorption et de diffusion de l'énergie des impulsions sont assez bien compris. C'est en revanche moins évident en ce qui concerne les mécanismes qui produisent des changements permanents de la structure d'un diélectrique. Ces modifications dépendent des paramètres d'irradiation, mais elles dépendent aussi fortement de la composition et de la structure des matériaux irradiés [59]. En général, les modifications induites par le passage du laser sont réparties en trois types, qu'on retrouve surtout dans des verres de silice ou à base de silice. Ce sont les matériaux les plus étudiés vis-à-vis de l'écriture directe par laser femtoseconde, car ils sont très couramment utilisés en optique. Ces trois catégories de modifications sont appelées type I, II et III. Nous nous intéresserons aussi à un autre type de modification, lié à la présence d'argent dans un verre qui ne rentre pas dans ces trois catégories et que nous appellerons type A.

a. Type I :

La modification de type I est un changement de l'indice de réfraction (Δn) isotrope, positif ou négatif. Il survient pour des doses d'irradiation faibles, proches du seuil d'apparition des modifications. C'est le régime de prédilection pour la production de guides d'onde

notamment dans les verres à base de silice dans lesquels on peut obtenir un changement d'indice positif [60,61]. Avec un Δn positif, on peut produire un guide d'onde simple en un seul passage du faisceau laser. Il est aussi possible d'avoir un changement d'indice négatif dans certains verres et dans des cristaux, permettant la fabrication de guides d'onde en inscrivant une gaine d'indice plus faible en plusieurs passages du faisceau laser [62,63]. Le changement d'indice de réfraction peut aussi être utilisé pour le stockage optique d'information [64].

Plusieurs phénomènes ont été mis en évidence pour expliquer l'origine du changement d'indice de réfraction dans les verres silicates. Dans la silice dopée (au germanium par exemple) on peut avoir un Δn induit par la présence d'excitons (paire électron-trou) liés à des défauts dans la structure, créé par l'absorption de photons UV ou par absorption multiphotonique [65]. La présence d'autres défauts structuraux, les oxygènes non pontants, a aussi été mise en évidence [66,67]. Mais ces défauts disparaissent après un recuit thermique à 400 °C et ne peuvent pas être seuls à l'origine du Δn [68]. Un autre mécanisme, la densification de la silice, entraînant l'augmentation locale de l'indice de réfraction, a été proposé [65,69]. Cette proposition est appuyée par plusieurs expériences de mesure de spectres Raman montrant l'augmentation du nombre d'anneaux à 3 et 4 membres dans la structure de la silice, la rendant plus compacte [66,70]. Plus récemment, Bellouard et al. ont mesuré le stress induit autour de la structure compactée [71].

b. Type II :

La modification de type II est associée à un changement non isotrope de l'indice de réfraction, apparaissant pour des doses d'énergie déposée plus importantes que pour le type I, et qui semble nécessiter la superposition de plusieurs impulsions dans un temps court (μs) [46, 72, 73]. Dans la silice, une cause possible de cette biréfringence est la présence de stress induit par l'expansion de la structure du verre [71,74]. Une autre explication, qui peut être corrélée à la précédente, est donnée par la présence de structures périodiques nanométriques (nanoréseaux) causées par des interférences entre le champ laser et le plasma induit [75]. Ces nanoréseaux, dont l'orientation dépend de la polarisation du laser, sont aussi liés à l'augmentation de la réactivité avec l'acide fluorhydrique [76] ou avec l'hydroxyde de potassium [77], permettant de produire par exemple des canaux microfluidiques [78,79]. Les propriétés anisotropes obtenues peuvent être contrôlées pour le stockage pérenne d'information à haute densité [80].

c. Type III :

À des énergies encore supérieures, des explosions coulombiennes se produisent et des dommages plus importants apparaissent au niveau du point focal. On les appelle modifications de type III. Elles sont dues à des ondes de choc qui laissent des zones moins denses en matière (et/ou des fissures plus ou moins importantes), ce qui peut comprimer la matière autour [47,81]. On peut utiliser ces propriétés pour le stockage d'information en 3 dimensions [82,83] ou pour l'inscription de guides d'onde (Δn positif causé par des contraintes exercées autour des structures [84], ou Δn négatif induit par la baisse de densité due à la micro-explosion [85]).

d. Type A

La classification du type I au type III ne répertorie pas toutes les modifications induites qui peuvent se produire dans le volume d'un solide irradié par un laser femtoseconde et elle est principalement basée sur des observations des verres à base de silice. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aussi à un type de modification lié à la photochimie de l'argent. On peut introduire sous forme d'oxyde une quantité plus ou moins grande (en fonction de la matrice vitreuse) d'argent dans un verre d'oxyde. Dans ces verres modifiés, l'argent joue un rôle dans le processus d'absorption de l'énergie du laser ainsi que dans les processus qui en découlent, amenant de nouvelles propriétés bien différentes de celles décrites ci-dessus : fluorescence et génération de second harmonique causées par des agrégats d'atomes d'argent [86,87], mais aussi des résonances de nanoparticules d'argent [88,89].

Les mécanismes conduisant à la formation des agrégats d'argent ont été décrits dans la littérature [90,91]. Durant l'impulsion laser, les charges libres générées peuvent être captées par les ions Ag^+ , formant des Ag^{2+} ou des Ag^0 . Des réactions successives impliquant ces éléments et les électrons libres, combinés à la diffusion des Ag^0 induite par de nombreuses impulsions (taux de répétition de typiquement 10 MHz) mènent à la formation d'agrégats d'argent (Ag_m^{x+} , m étant le nombre de noyaux Ag et $x+$ la charge finale des espèces moléculaires). Les agrégats étant photodissociés par les impulsions laser, la répartition des agrégats d'argent est cylindrique dans le cas d'une irradiation par un faisceau gaussien statique. Ces agrégats fluorescents ont des bandes d'absorption (\sim UV proches) et d'émission (visible) caractéristiques de leur composition et de leur environnement. Les charges portées par ces agrégats génèrent localement un champ électrique rémanent

intense. Ce champ enterré peut être responsable de processus de génération de second harmonique (GSH). Les propriétés de fluorescence et de GSH seront discutées plus en détail dans le Chapitre 4.

Si la concentration en argent le permet, il est possible de faire croître des nanoparticules d'argent, soit par un traitement thermique après avoir généré des agrégats d'argent [88], soit directement par l'effet thermique du laser [89]. Ces nanoparticules ont d'intenses résonances dans le visible à environ 440 nm. La position exacte de la résonance dépend de la taille des nanoparticules et du milieu dans lequel elles se trouvent. Ces propriétés seront aussi discutées au Chapitre 4.

1.3.4. Paramètres d'irradiation

L'inscription directe par laser femtoseconde peut se faire de manière statique, point par point, mais pour l'inscription de guide d'onde, l'échantillon est déplacé de façon continue sur une platine de translation à 3 axes, le point focal du laser restant fixe. Beaucoup de paramètres sont à contrôler lors de l'inscription. Ils ont chacun une influence différente sur le processus d'inscription. Voyons les principaux paramètres et leurs effets :

- **L'énergie des impulsions** est un paramètre très important et un de ceux sur lesquels on peut avoir le plus de contrôle. Elle influe sur l'intensité au niveau du point focal et sur l'énergie déposée par impulsion.
- **La vitesse de translation**, autre paramètre très important sur lequel on a beaucoup de contrôle, détermine le nombre d'impulsions effectif par point (dépendant aussi de la taille du volume focal). La vitesse de translation détermine la dose d'énergie déposée et a beaucoup d'importance en régime thermique.
- **Le taux de répétition** des impulsions délivrées par la source, d'une manière analogue à la vitesse de translation, mais dans le domaine temporel, détermine le nombre d'impulsions effectif par point. C'est principalement le taux de répétition qui va déterminer si on est dans un régime thermique ou non.
- **La durée des impulsions** influe sur l'absorption de l'énergie des impulsions par le milieu. Plus une impulsion est courte, plus l'intensité sera grande. De plus, une impulsion plus courte favorise l'ionisation par absorption multiphoton ou tunnel, laissant moins de temps à l'ionisation en cascade de se construire.

- **La longueur d'onde** de la source influence le paramètre de Keldysh, donc l'importance de l'absorption multiphotonique par rapport à l'effet tunnel, ainsi que le seuil d'intensité d'ionisation (une absorption à 2 photons requière moins d'intensité qu'à 4 photons). La longueur d'onde va aussi influencer la focalisation, en particulier la taille minimale du volume focal. Elle influe donc sur l'intensité lumineuse au niveau de la zone principale de dépôt d'énergie.
- **L'ouverture numérique**, ou des **déformations du front d'onde** déterminent la taille et la forme du volume focal. On peut aussi ajouter la **profondeur du point focal**, c'est-à-dire la distance entre le point focal et la surface de l'échantillon par laquelle rentre le faisceau laser. Ils influent sur l'intensité lumineuse ainsi que sur la forme de la zone affectée.
- **La polarisation** du champ électrique du laser a un rôle plus subtil. Elle est importante pour les modifications de type II.

Tous ces paramètres, agissant de manière plus ou moins interdépendante sur l'inscription de structures dans les matériaux transparents, sont liés à la source laser utilisée et au montage. Les paramètres des matériaux placés sous le feu du laser sont aussi déterminants quant aux résultats de l'inscription.

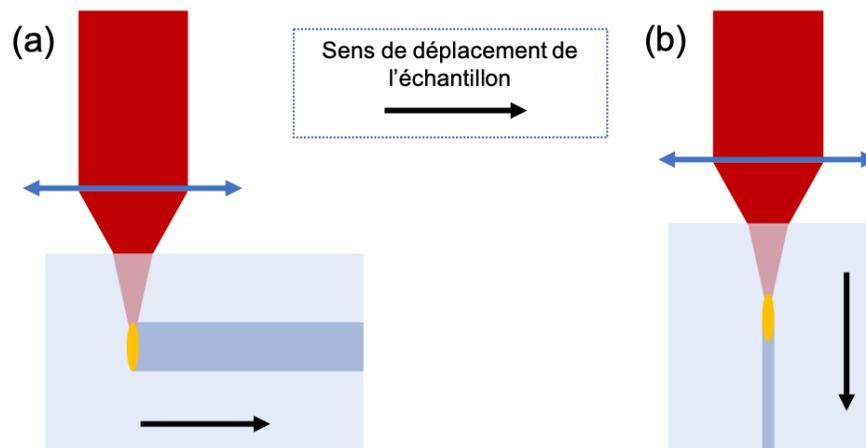


Figure 1.10 : Schéma des modes de translation (a) transverse et (b) longitudinale de l'échantillon pour l'inscription par laser.

Les configurations standards d'inscription sont décrites dans la Figure 1.10. En mode longitudinal, la direction principale de déplacement est parallèle à la direction de propagation du faisceau. En mode transversal la direction principale de déplacement est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Le volume à l'intérieur duquel la densité critique

de plasma est atteinte est appelé voxel. Avec un faisceau gaussien focalisé dans un diélectrique, le voxel a une forme elliptique, allongée dans la direction de propagation du laser. Le mode longitudinal de translation sous faisceau laser permet donc d'avoir une structure de section circulaire (avec un faisceau gaussien), mais on est limité par la distance de travail de l'objectif utilisé. De plus, des variations de profondeur entraînent des variations de la forme du voxel. Un simple modèle d'optique géométrique permet de comprendre comment l'ellipticité du voxel augmente avec la profondeur (Figure 1.11). Le mode transverse de translation des échantillons en cours d'irradiation est souvent préféré, car on est moins limité par la distance de travail de l'objectif. Nous avons travaillé en mode transverse pour les inscriptions dont il est question dans cette thèse.

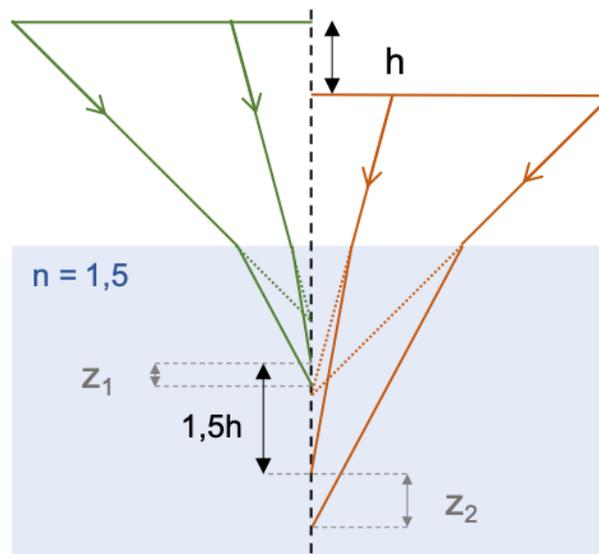


Figure 1.11 : Illustration de l'effet de la focalisation à différentes profondeurs en optique géométrique avec un faisceau focalisé proche de la surface (vert) et un autre focalisé plus profondément (orange) sous la surface d'un solide transparent d'indice de réfraction $n=1,5$. L'aberration géométrique du dioptré plan est d'autant plus forte que la distribution en angle du faisceau incident est grande, et que le faisceau est focalisé profondément dans le solide transparent.

À la Figure 1.11, on a illustré l'effet d'un dioptré plan sur la focalisation d'un faisceau laser. On remarque que, pour un faisceau qui serait normalement focalisé en un point dans l'air (dans l'approximation de l'optique géométrique), le fait de traverser un dioptré plan induit que les rayons ne se croisent plus en un point mais sur une ligne plus ou moins longue suivant la direction de propagation du laser. Plus la ligne est loin sous la surface du dioptré, plus elle est allongée. Aussi, plus l'ouverture numérique du faisceau est grande, plus la ligne est allongée. Des objectifs spécifiques de microscope sont souvent utilisés pour la

focalisation du faisceau laser, car ils permettent de corriger ces aberrations pour une profondeur donnée dans matériau donné (souvent pour une distance de 170 μm dans un milieu d'indice $\sim 1,52$, ce qui correspond à une lamelle de microscope standard). Une autre façon de s'affranchir de cette aberration est d'utiliser un objectif de microscope à immersion avec une huile du même indice que le matériau.

1.3.5. Mise en forme du faisceau

La focalisation d'un faisceau gaussien stigmaté (à symétrie de révolution par rapport à l'axe de propagation z) par un objectif donne un profil d'intensité elliptique au foyer. La Figure 1.12-a représente le profil d'intensité au foyer d'un faisceau gaussien stigmaté dans le plan (y, z) , z étant la direction de propagation du faisceau. Considérons le volume dans lequel l'intensité I est supérieure à I_{max}/e^2 (I_{max} étant l'intensité maximale, au niveau du centre du col du faisceau). Ce volume est une ellipse dont la portion longue correspond typiquement au paramètre confocal ($2\pi w_0^2/\lambda$) du faisceau et dont la portion courte correspond typiquement à la largeur du col du faisceau ($2w_0$), qui est la même selon l'axe x ou y . Lors d'un déplacement transversal du faisceau, la zone affectée, ou le voxel, aura une forme elliptique allongée dans le sens de propagation du faisceau (typiquement 1,5 μm de large et 6 μm de long pour un faisceau focalisé avec une ouverture numérique de 0,4 à $\lambda = 1 \mu\text{m}$ dans la silice amorphe). Une jonction entre un guide d'onde ainsi formé et une fibre optique classique, dont le cœur est de section circulaire, aurait des pertes substantielles par mauvaise adaptation modale entre le guide d'onde et la fibre.

On peut approcher une section circulaire en faisant plusieurs passages rapprochés du faisceau, mais c'est au prix d'un temps d'écriture plus long et le résultat est assez éloigné du cercle parfait quand le diamètre de cœur visé est proche des dimensions de l'ellipse. On peut réduire l'ellipticité du voxel en augmentant l'ouverture numérique et en utilisant un objectif à huile, mais on réduit alors significativement la taille du voxel et on réduit la profondeur maximale à laquelle on peut inscrire les structures.

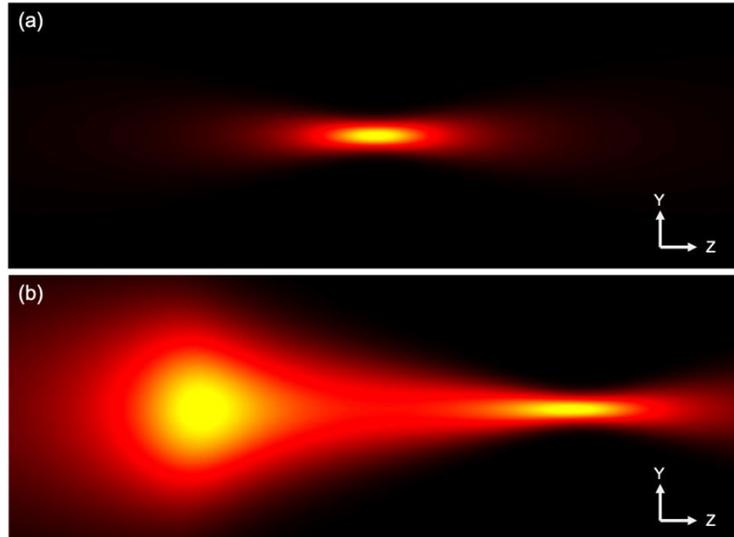


Figure 1.12 : Profils d'intensité normalisée dans le plan (Y, Z) pour (a) un faisceau gaussien stigmaté et (b) un faisceau gaussien astigmaté. Z est l'axe de propagation du faisceau. Échelle de couleur : noir = 0, jaune = 1

Il existe une méthode qui permet d'avoir une section de voxel quasi circulaire tout en ayant une taille relativement grande (typiquement $5\ \mu\text{m}$ de diamètre) permettant d'avoir des guides d'ondes adaptés pour l'infrarouge. La technique est décrite dans [92] consiste à rendre le faisceau astigmaté insérant un télescope de lentilles cylindriques avant l'objectif. Avec cet astigmatisme, le faisceau ne se focalise pas à la même position dans les plans (y, z) ou (x, z) . Comme on peut le voir sur la Figure 1.12-b, on obtient deux voxels, un large et circulaire dans le plan (y, z) et l'autre fin et allongée dans le plan (x, z) . Si on avait représenté le profil d'intensité dans le plan (x, z) , on obtiendrait la même figure, mais inversé : le premier voxel serait allongé et le deuxième serait circulaire. L'intensité maximale atteinte dans le premier voxel (par rapport à la propagation du faisceau) est légèrement plus élevée que dans le second, car son ouverture numérique est un peu plus grande.

Les voxels étant asymétriques, si on veut un guide d'onde de section circulaire, il faut que la direction principale de déplacement de l'échantillon pendant l'inscription soit suivant l'axe perpendiculaire à l'élargissement du premier point focal. L'absorption de l'énergie au premier point focal permettra alors de baisser l'intensité au second point focal et ainsi de réduire les chances d'avoir des modifications non voulues.

Chapitre 2 : Étude des modifications induites dans les verres BGG

Dans ce chapitre, nous étudions la photosensibilité (changement d'indice de réfraction induit par l'inscription laser, noté Δn) en fonction de plusieurs paramètres d'irradiation, dans plusieurs verres BGG. Les guides d'ondes produits sont ensuite testés sur un banc de mesure de leur transmission. Le but de cette étude est de montrer la pertinence des verres BGG quant à l'inscription de composants d'optique intégrée pour l'infrarouge moyen et de déterminer les paramètres les plus favorables.

2.1. Montages et protocoles expérimentaux

2.1.1. Montages pour l'inscription par laser femtoseconde

Les inscriptions dans les verres BGG ont été réalisées sur deux installations différentes. En dehors des sources laser, les deux installations sont similaires et peuvent être représentées sur le même schéma. Sur la Figure 2.1 on voit le parcours du faisceau de la source à l'échantillon. Le contrôle de la puissance se fait grâce à une lame à retard demi-onde couplée à un polariseur placé derrière. La lame demi-onde est placée sur une platine de rotation contrôlée par ordinateur. Le télescope de lentilles cylindriques ajoute de l'astigmatisme au faisceau, lui donnant une ellipticité de $1/8$ (a/b), pour donner une forme plus circulaire aux guides d'onde. Le faisceau est ensuite amené jusqu'à un objectif. Les échantillons de verres sont placés sur une platine de translation 3 axes et sont déplacés dans une direction perpendiculaire au faisceau.

Le plasma photo-induit a été observé dans un échantillon de verre borosilicate (Corning EAGLE 2000) avec un objectif 50x (Mitutoyo, $f = 4$ mm, 0.5 N.A.) monté sur un tube de lentilles et une caméra CCD. La taille du plasma photo-induit est estimée à $5,3 \times 7,4 \times 1$ μm ($2w_y \times 2Z_r \times 2w_x$). Pour des guides d'onde droits de section circulaire, les échantillons sont translétés dans la direction X, car le plasma est élargi dans la direction Y.

La première installation est composée d'un oscillateur femtoseconde Ti : Saphir (Coherent Mira) dont les impulsions, d'une longueur d'onde centrale de 795 nm, sont étirées et amplifiées dans un amplificateur régénératif (Coherent Rega). Après un passage dans un

compresseur, le système est capable de délivrer des impulsions d'une durée 85 fs (largeur totale à mi-hauteur) à un taux de répétition ajustable de 10 à 300 kHz. La totalité des inscriptions faites dans les échantillons de verre sur cette installation a été faite à un taux de répétition de 250 kHz. Les échantillons sont déplacés grâce à des platines de translation motorisée (moteur linéaire) de haute précision (Newport XML)

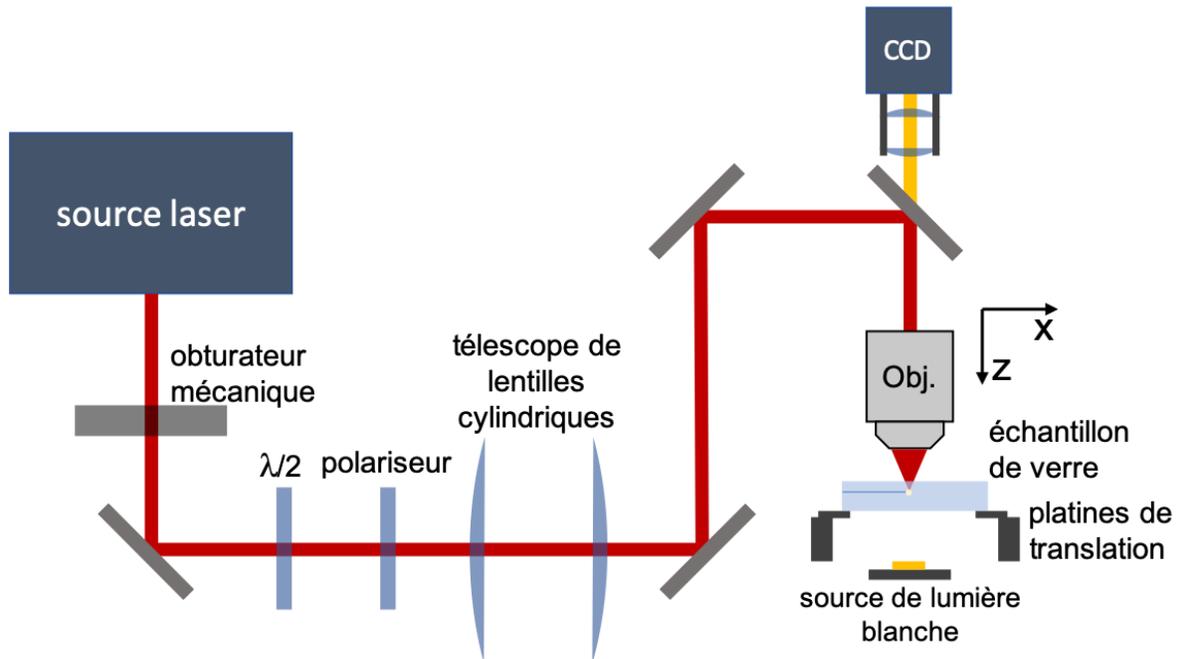


Figure 2.1 : Schéma du montage d'inscription utilisé. La source laser est soit un oscillateur Ti : Saphir amplifié (800 nm), soit un laser à fibre dopé Yb (1030 nm).

La deuxième installation est composée d'un laser à fibre dopé ytterbium (Clark Impulse) délivrant des impulsions de 380 fs (largeur totale à mi-hauteur). La longueur d'onde centrale du laser est de 1030 nm. Le taux de répétition est ajustable de 0,2 à 25 MHz. Les échantillons sont déplacés grâce à des platines de translation motorisée (moteur linéaire) de haute précision (Aérotech).

Sur les deux installations, deux platines de rotations sont placées entre le support de l'échantillon et les platines de translation. Elles permettent d'aligner précisément l'échantillon (typiquement $\pm 0,02^\circ$) de sorte à avoir les bords de l'échantillon (rectangulaire) coïncidant avec les axes de la platine de translation. On a ainsi des guides d'onde dont la profondeur est constante tout au long de l'écriture et qui sont perpendiculaires aux faces latérales.

Lors de l'inscription dans les échantillons, qui sont préalablement polis sur au moins 4 faces (faces du dessus et du dessous et faces sur les côtés perpendiculaires aux guides d'ondes), les structures ne peuvent pas être inscrites sur toute la longueur de l'échantillon à cause de la réflexion et de la réfraction du faisceau laser sur les bords. Un faisceau focalisé au niveau du bord d'un échantillon, à environ 150 μm de la surface, a une partie qui est focalisée normalement (comme dans le reste de l'échantillon) et une autre partie qui passe par l'air sur le côté de l'échantillon. Cette dernière partie est focalisée plus haut et subit une réflexion importante, abaissant l'intensité au point focal initial. Le passage du faisceau laser sur les bords peut aussi entraîner parfois des ablations sur la surface latérale. Pour toutes ces raisons, les échantillons sont polis après l'inscription jusqu'à faire apparaître les guides d'onde sur les surfaces latérales.

2.1.2. Mesure des variations d'indice de réfraction

L'observation avec un microscope en champ clair donne mesure quantitative des dimensions du guide d'onde, à condition que le contraste entre la zone modifiée par le laser et le verre vierge soit suffisant. On peut avoir la largeur du guide en l'observant en vue de dessus (axe du guide d'onde perpendiculaire à l'axe optique du microscope), ou observer la section du guide sur un bord poli de l'échantillon sur lequel affleure le guide d'onde, et avoir alors toutes les informations sur la forme et les dimensions de la section transversale. La propriété qui nous intéresse le plus pour le développement de guides d'onde est la variation d'indice de réfraction induite par le laser femtoseconde. La simple observation en champ clair avec un microscope ne permet pas d'avoir cette information, et les techniques habituelles de contraste de phase (par exemple la microscopie à contraste interférentiel différentiel) améliorent le contraste, mais ne donnent pas une mesure quantitative de la variation d'indice.

La mesure du profil d'indice de réfraction d'un guide d'onde dans une fibre ou un bloc de verre se fait généralement par réfractométrie en champ proche [93,94]. Cette méthode permet de résoudre avec une grande précision le profil d'indice d'un guide d'onde avec des changements abrupts d'indice de réfraction, et est relativement peu coûteuse. Mais elle nécessite une mise en forme particulière de l'échantillon et ne permet de mesurer le profil d'indice qu'à une extrémité du bloc de verre. De plus, l'acquisition d'un profil complet peut prendre du temps (jusqu'à quelques heures) vu qu'il faut balayer la section du guide point par point. Les techniques de mesure de phase quantitative sont en général plus rapides et

versatiles pour quantifier un changement de phase dans un milieu transparent. Si la variation d'indice reste faible, ce qui est le cas pour les guides d'onde inscrits par laser femtoseconde, le changement de phase est proportionnel à la longueur du chemin optique.

Plusieurs techniques existent pour mesurer la différence de chemin optique due à la traversée d'une structure d'indice dans un milieu transparent. On peut citer la méthode basée sur l'équation de transport de l'intensité [95] qui a l'avantage de ne nécessiter qu'un microscope en transmission classique, la microscopie à holographie digitale [96] qui nécessite un microscope spécialisé, et l'interférométrie à décalage latéral à onde multiple [97], qui peut être adaptée sur microscope classique à l'aide d'une caméra à masque Hartmann modifié. Ces trois techniques, avec d'autres ont été comparées par Bélanger et al. [98] sur une fibre optique (SMF-28) et sur des guides d'onde inscrits par laser femtoseconde dans une lame de verre Corning EAGLE 2000. Cette étude conclut que les trois méthodes fournissent des résultats similaires et fiables, en accord avec des mesures de réfractométrie en champ proche. Dans notre cas, la technique d'interférométrie à décalage latéral à onde multiple a été retenue pour caractériser les guides d'ondes.

Nous avons utilisé une solution commerciale (Pasics SID4Bio) qui inclut une caméra à masque Hartmann modifié à installer sur un microscope optique (Olympus IX71) et un logiciel qui reconstitue en temps réel la différence de chemin optique (qu'on notera OPD pour « optical path difference ») par rapport à une référence. Le réseau sépare l'onde incidente en 4 ondes identiques, dont le motif d'interférence après propagation est enregistré sur la caméra. La phase du front d'onde peut être retrouvée d'après ce motif d'interférences à l'aide d'un algorithme. Le logiciel est aussi capable de reconstituer une image qu'on obtiendrait en simple microscopie en transmission en champ clair. La reconstitution de l'image de phase ne nécessite pas une source lumineuse monochromatique. Toutes les mesures effectuées sur les guides d'onde dont il est question dans cette thèse ont été faites en lumière blanche (longueur d'onde moyenne de 550 nm).

En faisant une mesure d'OPD d'un guide d'onde en vue de dessus, on obtient une image de phase qui correspond au différentiel de chemin optique parcouru par les rayons qui ont traversé la structure. Un exemple d'image et de profil de phase est présenté à la Figure 2.2-a pour un guide d'onde de section ovale dans un verre BGG. Si on considère que le changement d'indice de réfraction est homogène, pour un guide de section circulaire ou ovale, on peut diviser la valeur de l'OPD (en nm) au centre du guide d'onde par l'épaisseur

du guide d'onde pour obtenir la valeur du changement d'indice de réfraction. Notons que ceci est valide lorsque l'imagerie de phase présente une distance effective d'accumulation de déphasage supérieure à l'épaisseur du guide étudié, ce qui sera le cas pour les guides étudiés (vues les dimensions des sections horizontale et verticale des guides inscrits par laser dans cette thèse). Par ailleurs, l'épaisseur peut être tirée directement du profil de phase pour un guide d'onde de section circulaire ou par l'observation de sa section transverse sur un bord de l'échantillon au microscope Figure 2.2-c.

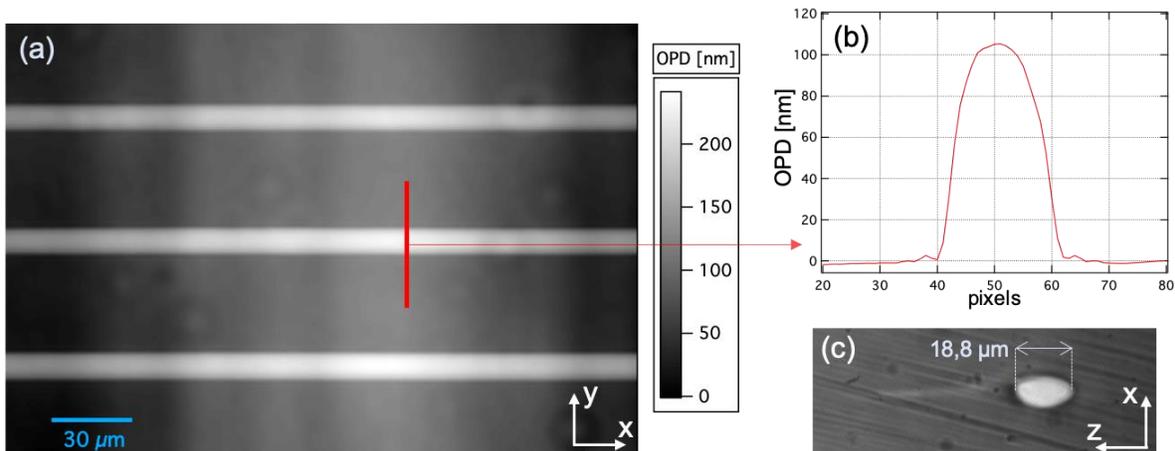


Figure 2.2 : Exemple de résultat pour la mesure de Δn photo-induits dans un échantillon de verre BGG. (a) image de phase différentielle; (b) profil de phase selon la ligne rouge; (c) image au microscope optique de la section transverse d'un guide d'onde. D'après les données recueillies ici, on calcule une variation d'indice de réfraction $\Delta n = 0,0056$.

2.1.3. Montage de caractérisation des guides d'onde

Une fois les structures inscrites et caractérisées au microscope optique pour la mesure des Δn , on peut examiner leurs propriétés vis-à-vis du guidage d'onde électromagnétique. Nous avons réalisé pour cela le montage schématisé à la Figure 2.3. Les sources de caractérisation utilisées sont deux diodes laser (fibrées) émettant à 520 et 1550 nm et un laser continu à fibre dopée erbium [99] émettant à 2,785 μm .

Une attention particulière a été donnée aux mesures de transmission dans l'infrarouge moyen. Le signal en sortie de fibre est collimaté par une lentille en sélénium de zinc (ZnSe), de distance focale $f = 12,5$ cm, et traverse une lame séparatrice (50/50) pour visualiser les variations de puissance de la source avec un détecteur à thermopile (Gentec XLP12). Le faisceau est ensuite injecté dans une fibre monomode (Le Verre Fluoré ND7, diamètre du cœur de 14,8 μm , O.N. de 0,12) avec une seconde lentille de ZnSe ($f = 25$ mm). Le signal

est injecté dans un guide d'onde du bloc de BGG en le couplant bout à bout avec la fibre d'injection à l'aide de platines de translation à 3 axes (Thorlabs MAX313D), puis il est collecté de la même manière avec une fibre multimode (Le Verre Fluoré MM110, diamètre de cœur de 110 μm , O.N. de 0,22). La puissance transmise est mesurée avec un détecteur à thermopile (Gentec XPL12). Dans le cas des diodes laser dans le visible et le proche infrarouge (Quantum Photonics QFLD-520-10S et Thorlabs SLD1550s-A1), le signal est directement injecté dans les guides d'ondes du bloc de BGG avec les fibres couplées aux sources (Thorlabs SM560 et Corning SMF-28). La collecte du signal se fait dans les deux cas avec la même fibre multimode (Thorlabs GIF-62.5) et la mesure de la puissance transmise se fait à l'aide de photo-détecteurs à semi-conducteur (Newport 818-VIS et 818 - IR). Dans chaque cas, la référence de puissance transmise est prise en couplant bout à bout les fibres d'injection et de collection. L'échantillon de BGG est ensuite placé entre les deux fibres et la position des fibres d'injection et de collection, dont les positions sont optimisées de sorte à maximiser la puissance transmise. Une autre mesure de la puissance de référence est prise à la fin de la série de mesure.

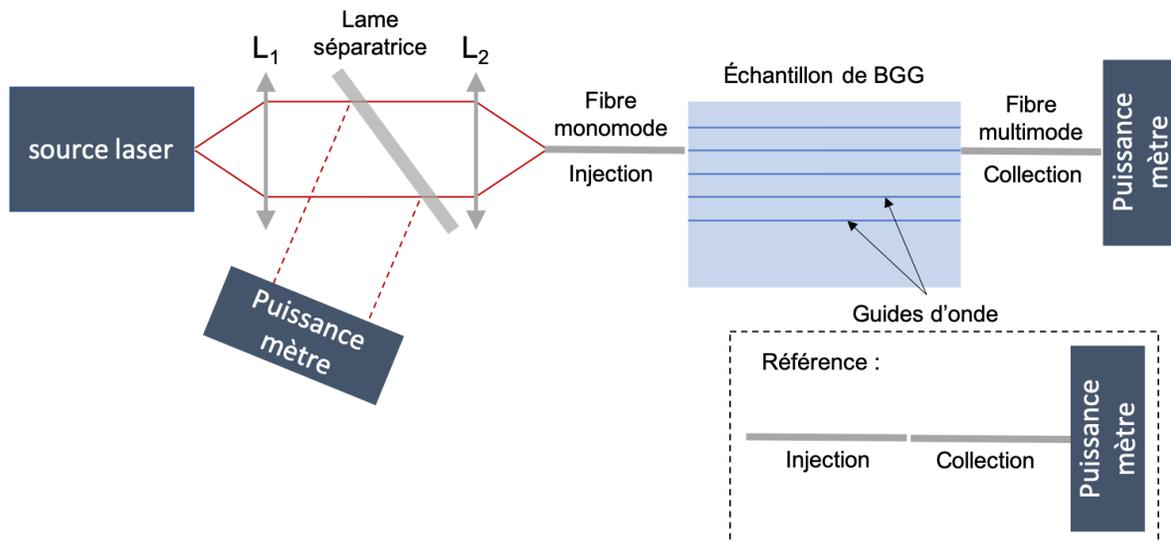


Figure 2.3 : Schéma du montage pour l'injection dans les guides d'onde photo-inscrits et la mesure des pertes de propagation.

Le montage a aussi été utilisé pour imager les modes en sortie des guides d'onde du bloc de BGG. La fibre de collection est alors retirée et remplacée par un objectif faisant l'image de la face de sortie du guide d'onde. Quand le signal est dans le visible ou le proche infrarouge, on utilise un objectif 50x (Olympus U-PLFLN, $f = 4,5 \text{ mm}$, O.N. = 0,55) faisant l'image du mode sur le capteur d'une caméra (IDS UI-3260CP2 et Point Grey Firefly MV).

Pour le signal dans l'infrarouge moyen, une lentille en verre de chalcogénure ($f = 4 \text{ mm}$) fait l'image de la face de sortie de l'échantillon de BGG sur un écran (papier) et le mode est observé avec une caméra infrarouge (Telops TS-IR MW).

2.2. Inscriptions dans les verres BGG par des impulsions sub-100 fs

Nous verrons dans cette partie les résultats d'inscriptions réalisées sur le premier montage d'inscription, avec des impulsions laser de 85 fs (largeur totale à mi-hauteur) à une longueur d'onde de 800 nm, dans différentes compositions de verres BGG non purifiés (n'ayant pas subi de traitement particulier pour éviter la présence d'OH), et dans un échantillon de verre FBGG65 (purifié en OH par ajout de fluor). Les paramètres d'inscriptions explorés sont l'énergie des impulsions, la vitesse de translation de l'échantillon et le nombre de passages du faisceau laser. Les caractéristiques étudiées sont les dimensions des structures et la variation d'indice de réfraction induite. La résistance des structures inscrites à différentes températures de recuit est aussi étudiée. La plupart des résultats de cette partie ont été publiés en 2017 [100], et sont les premières inscriptions par laser femtoseconde rapportées dans les verres BGG.

2.2.1. Inscriptions dans différentes compositions de verres BGG

Nous allons voir ici les résultats des premières inscriptions pas laser femtoseconde dans différentes compositions de verre BGG. Quatre échantillons ont été irradiés. Ils sont notés BGG60, BGG65, BGG75 et BGG85 et le détail de leur fabrication a été décrit dans la partie 1.2.2. Le nombre (de 60 à 85) dans la notation correspond à la concentration molaire en oxyde de germanium (GeO_2).

Des structures en ligne droite, espacées au minimum de $50 \mu\text{m}$, ont été inscrites en focalisant le faisceau laser à $150 \mu\text{m}$ sous la surface de l'échantillon avec un objectif de microscope d'ouverture numérique égale à 0,55 (Nikon, $f = 4 \text{ mm}$, 50x). La profondeur de $150 \mu\text{m}$ correspond à l'épaisseur d'une lame de microscope et le type d'objectif utilisé est construit de sorte à minimiser les aberrations sphériques dues à l'interface air-verre. Pour chaque ligne on a un seul passage du faisceau laser. Le taux de répétition du laser est fixé à 250 kHz. Les échantillons ont été traduits à des vitesses allant de 0,5 à 50 mm/s. L'énergie des impulsions utilisées varie de quelques dizaines de nJ à environ $2 \mu\text{J}$. Après

les inscriptions, les échantillons sont polis sur les faces latérales, observés au microscope optique en vue de dessus et de côté et les variations d'indice de réfraction sont mesurées par la méthode décrite dans la partie 2.1.2.

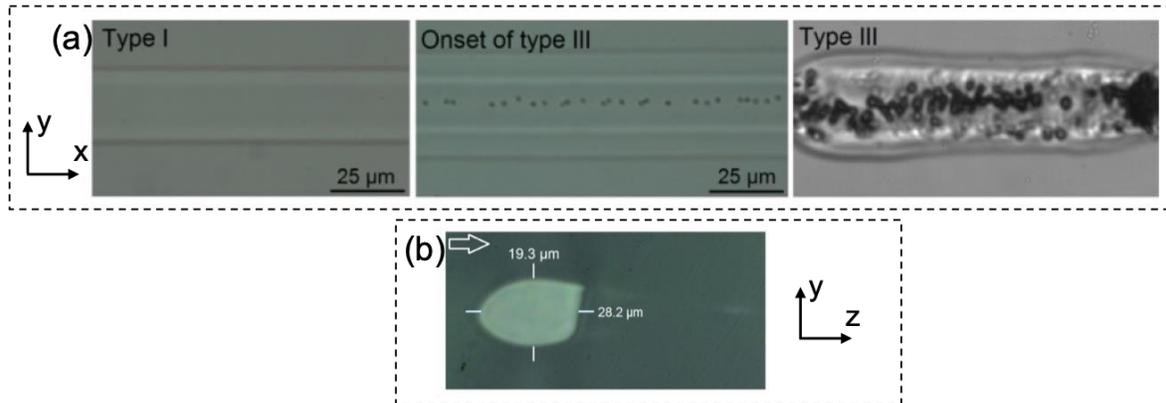


Figure 2.4 : Images de microscope optique (objectif 50x) de structures induites par laser femtoseconde (800 nm; 85 fs; 250 kHz) dans l'échantillon BGG75 (a) en vue de dessus et (b) en vue de côté d'une structure de type I (la flèche blanche représente le sens de propagation du laser).

On observe deux sortes de structures, des exemples d'observations au microscope sont présentés à la Figure 2.4. On identifie des modifications de type I et des modifications de type III avec des micro-explosions qui sont de plus en plus nombreuses à mesure que l'énergie déposée est importante (Figure 2.4-a). Des modifications de type II sont possibles dans le BGG, mais nous ne les avons pas observés dans nos expériences. Un exemple de vue de côté d'une ligne inscrite est présenté à la Figure 2.4-b. Avec cette simple observation, on peut d'ores et déjà savoir que le changement d'indice est positif : la lumière blanche du microscope étant guidée à travers le bloc de verre, le guide d'onde apparaît plus clair. La section du guide d'onde est approximativement ovale avec un rapport épaisseur sur largeur de typiquement 1,5 (ellipticité de 0,33). On voit sur l'image l'effet de l'astigmatisme du faisceau : la section du guide d'onde correspond approximativement à la forme du foyer du faisceau (des phénomènes thermiques peuvent induire un effet au-delà du foyer). Le deuxième point focal dû à l'astigmatisme semble avoir un effet négligeable.

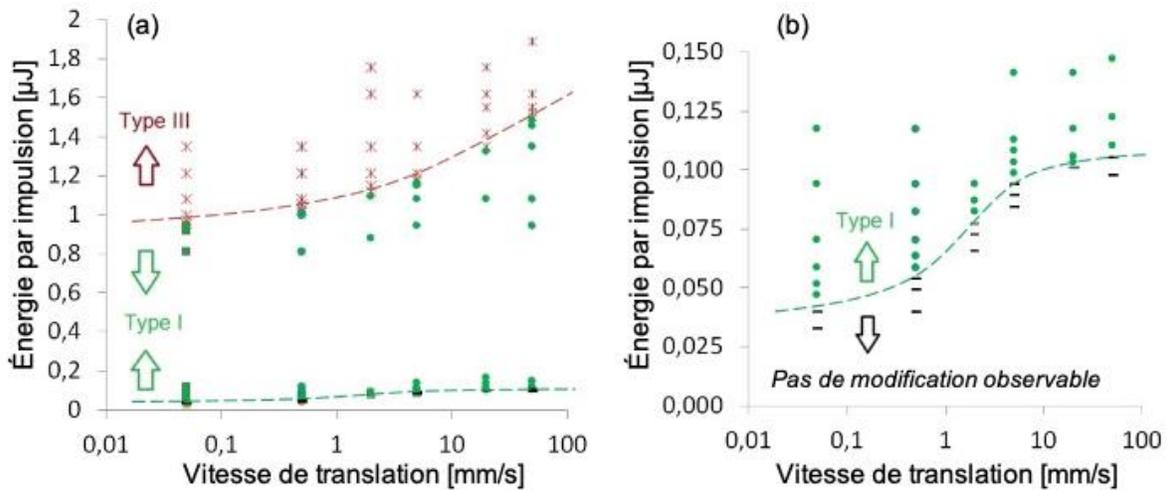


Figure 2.5 : (a) Graphique classant les types de modifications photo-induites en fonction de l'énergie par impulsion et de la vitesse de translation dans l'échantillon BGG75 et (b) zoom près du seuil d'apparition du type I. Laser : 800 nm; 85 fs; 250 kHz.

La Figure 2.5 est un graphique résumant les résultats d'inscriptions dans l'échantillon BGG75 pour tous les paramètres explorés. La fenêtre (en énergie et vitesse de translation) de formation des modifications de type I est assez large, ce qui permet l'optimisation du changement d'indice de réfraction et de la taille des guides d'onde. On compare les résultats obtenus dans les quatre échantillons de BGG pour deux vitesses d'inscription (0,5 et 5 mm/s) à la Figure 2.6. On remarque tout d'abord que tous les Δn mesurés sont positifs et peuvent atteindre jusqu'à +0,01, ce qui est relativement élevé pour des structures inscrites par laser femtoseconde. Des Δn élevés permettent de confiner la lumière plus fortement et de réduire les pertes par courbures et ainsi de réduire la taille minimale des dispositifs intégrant des guides d'onde courbés. Le changement de fraction molaire d'oxyde de germanium dans les verres n'a pas un effet significatif sur les dimensions des guides d'onde ou les Δn mesurés. On note cependant que les guides d'ondes dans les verres BGG60 et BGG 65 ont des Δn en moyenne plus grand et que le record de 0,01 est dans le BGG 65, pour une vitesse de translation de 0,5 mm/s. La largeur des guides d'onde est d'environ 5 μm (largeur du plasma) à faible énergie et augmente jusqu'à 35 μm . Ce comportement témoigne d'un régime d'accumulation de chaleur lors de l'inscription, la zone affectée dépassant de loin la taille du plasma. Sur les graphes de la Figure 2.6-b, on remarque que pour les énergies de 0,1 et 0,2 μJ la largeur des guides est presque constante et que les Δn sont faibles ($\sim 10^{-3}$). Pour des énergies supérieures, la largeur augmente significativement et on a une brusque augmentation du Δn . Ce comportement suggère que le régime thermique est lié à l'obtention de Δn élevés.

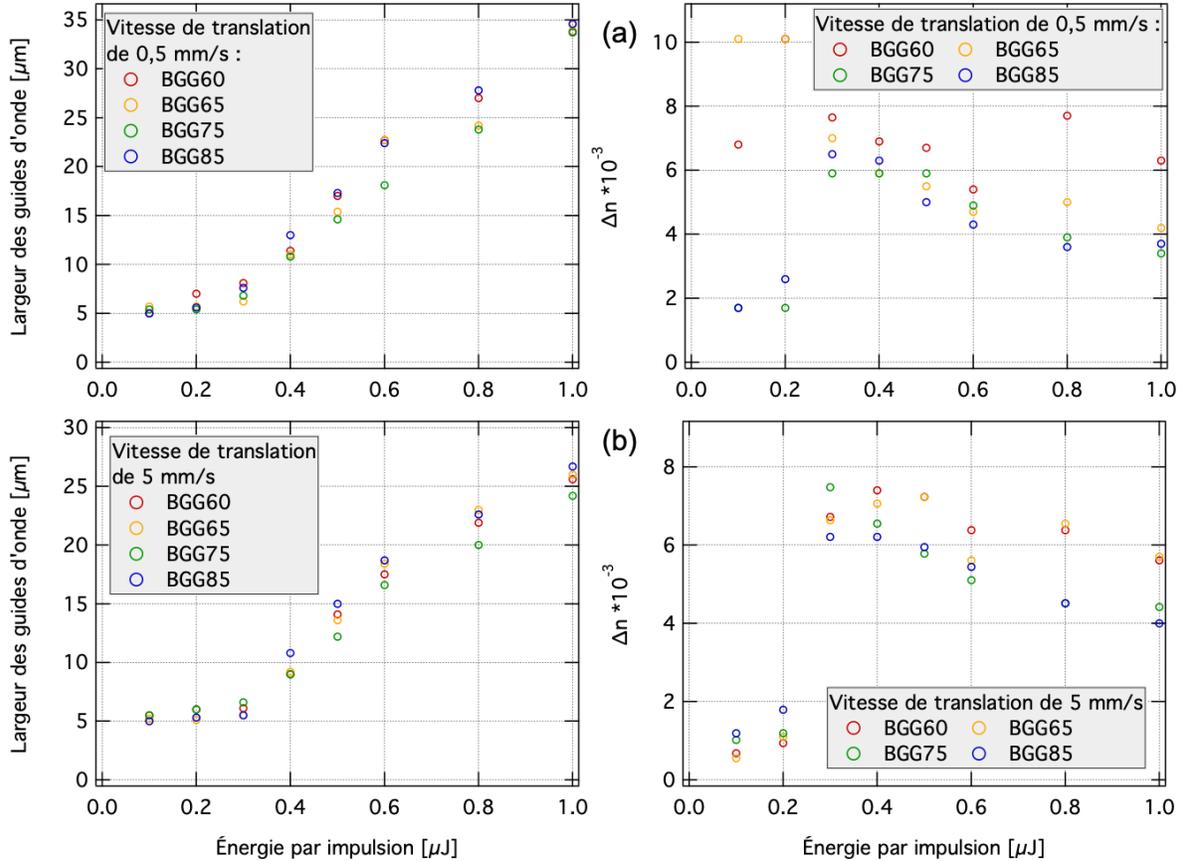


Figure 2.6 : Graphiques regroupant les résultats d'inscriptions dans quatre échantillons de verre BGG (800 nm; 85 fs; 250 kHz). On a mesuré la largeur et la variation d'indice de réfraction (Δn) en fonction de l'énergie des impulsions, pour des vitesses de translation de (a) 0,5 mm/s et de (b) 5 mm/s (un seul passage du faisceau laser par guide d'onde).

Pour une énergie par impulsion proche de 1 μJ , on constate un changement dans la forme du profil de différence de chemin optique. Pour le guide A à la Figure 2.7 le profil présente un « creux » au centre du guide. On peut voir également sur l'image en vue de côté que le centre du guide d'onde est plus sombre, indiquant que la lumière y est moins intense. Ceci indique que, pour les gros guides d'onde, le Δn au centre est plus faible, voire peut-être négatif dans certains cas. On peut supposer que le fort régime thermique à l'œuvre pour ces guides d'onde est responsable de cette topologie de Δn .

Quand le dépôt d'énergie est plus modéré, comme pour les guides d'onde B et C de la Figure 2.7, les changements d'indice sont plus homogènes et les guides d'onde sont bien réguliers. Ces qualités sont importantes pour minimiser les pertes des guides d'onde, qui peuvent être dues d'une part à l'absorption intrinsèque du verre, et d'autre part à la géométrie et aux irrégularités du guide d'onde. Une modulation du diamètre d'un guide d'onde ou des imperfections peuvent induire de la diffusion.

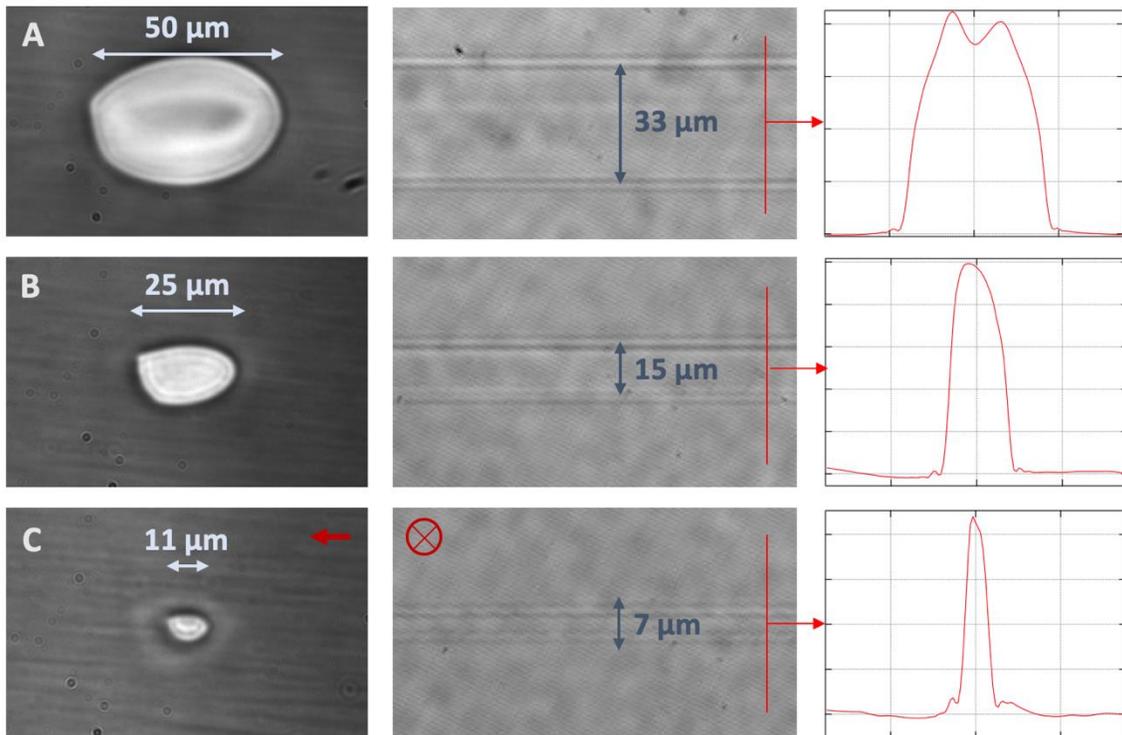


Figure 2.7 : Exemple de guides d'onde obtenus dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). Les première et deuxième colonnes sont composées d'images au microscope optique (50x) représentant les guides d'onde en vue de côté et en vue de dessus respectivement. La troisième colonne montre les profils d'OPD mesurés. Le sens de propagation du laser est représenté sur les images du guide d'onde C en rouge. Les paramètres d'inscription (énergie par impulsion et en vitesse de translation) sont : A (0,9 μ J; 1 mm/s), B (0,7 μ J; 5 mm/s), C (0,5 μ J; 5 mm/s).

En vue d'augmenter encore la variation d'indice de réfraction induite, des lignes ont été inscrites dans l'échantillon BGG65 en repassant le faisceau laser plusieurs fois sur la même ligne sans changer la position transversale. Cela permet d'augmenter le nombre d'impulsions absorbées sans baisser la vitesse de translation, limitant ainsi la température maximale atteinte lors de l'inscription en régime thermique. Le nombre de passages par ligne varie de 1 à 100. Cette expérience a été faite avec des impulsions de 0,5 et 0,7 μ J et avec des vitesses de translation de 1, 5 et 20 mm/s. Les résultats des mesures de Δn sont présentés à la Figure 2.8. On constate que, pour les paramètres explorés, la variation d'indice de réfraction ne change pas significativement avec le nombre de passages. La seule augmentation notable du Δn a lieu pour le cas où on utilise des impulsions de 0,5 μ J et une vitesse de 20 mm/s, c'est-à-dire pour le cas où l'énergie déposée par un seul passage du faisceau est la plus faible. Dans ce dernier cas, on passe de $\Delta n \sim 0,0054$ pour un

passage à $\Delta n \sim 0,0063$ pour 100 passages. Au contraire, pour des impulsions de $0,7 \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 1 mm/s , le Δn passe de $\sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ pour un seul passage à $\sim 3,6 \cdot 10^{-3}$ pour 10 passages.

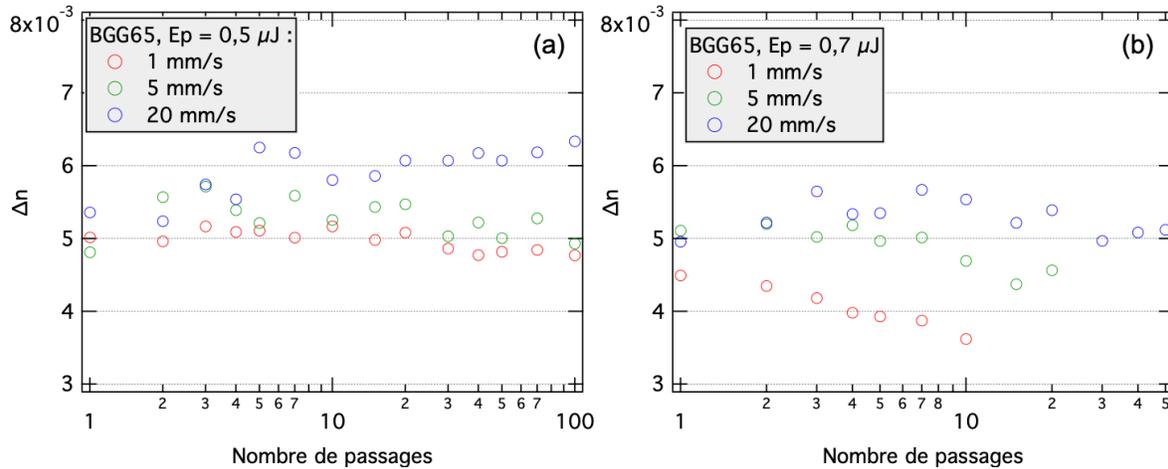


Figure 2.8 : Résultats d'inscriptions dans un échantillon de BGG65 (800 nm ; 85 fs ; 250 kHz). La variation d'indice de réfraction est représentée en fonction du nombre de passages du faisceau laser à des vitesses de translation de 1 , 5 et 20 mm/s , et pour des énergies par impulsion de (a) $0,5 \mu\text{J}$ et de (b) $0,7 \mu\text{J}$.

La baisse de Δn est probablement due au régime thermique, important pour des impulsions énergétiques et des vitesses de translation faibles. On peut voir à la Figure 2.9 les vues transverses et les profils de phase de deux guides d'onde inscrits avec des impulsions de $0,7 \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 1 mm/s , en 1 et 10 passages du faisceau. On constate que la chute de Δn au centre du guide et le « creux » dans le profil de phase s'accroissent avec le nombre de passages du faisceau laser. Sur l'image en vue de côté du guide à 10 passages, on peut identifier trois zones : au centre un Δn faible ou nul, une bande de Δn élevé autour, puis une autre de Δn modéré.

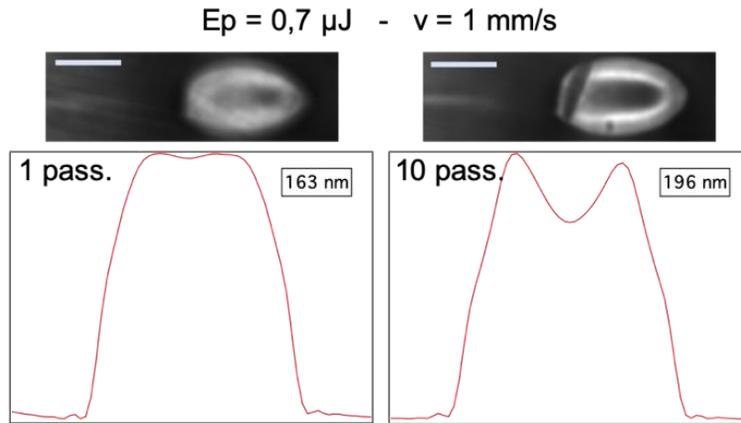


Figure 2.9 : vue transverse au microscope optique (50x) de guides d'onde inscrits dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz) et leurs profils de phase différentielle. La valeur maximale de différence de phase est écrite sur chaque profil (la base étant à 0 nm).

Enfin, la stabilité des structures vis-à-vis de la température a été étudiée. L'échantillon BGG65 a été soumis à plusieurs traitements thermiques : l'échantillon est placé dans un four dont la température monte à une vitesse de 2° par minute jusqu'à une valeur déterminée (200, 300, 400 et 500 °C). La température du four est maintenue à ce palier pendant 2 h, puis il refroidit lentement jusqu'à la température ambiante (20 °C). Une mesure de Δn est faite sur le même guide d'onde après chaque traitement. Les résultats sont exposés à la Figure 2.10. Cette expérience montre une bonne stabilité des structures responsables du changement d'indice jusqu'à au moins 300 °C. Le Δn baisse significativement à une température de 400 °C et baisse de moitié à 500 °C. La température de transition vitreuse des verres BGG est de l'ordre de 675 °C.

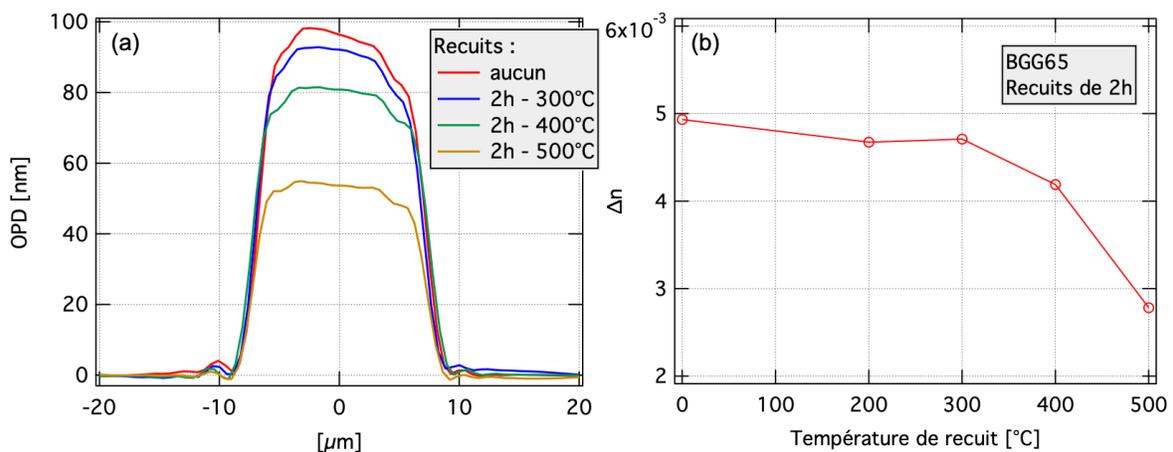


Figure 2.10 : Évolution (a) du profil d'OPD et (b) de la variation d'indice de réfraction d'un guide d'onde dans un échantillon de BGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz) après plusieurs recuits thermiques de 200 à 500 °C.

Avec ces analyses thermiques, nous pouvons faire une estimation de la durée de stabilité des structures inscrites à température ambiante, en suivant la méthode utilisée dans [80,101] pour estimer la stabilité de propriétés d'anisotropies ou non linéaires dans la silice. On se base pour cela sur la loi d'Arrhenius qui fait le lien entre le temps caractéristique d'avancement d'une réaction chimique τ et la température T :

$$\frac{1}{\tau} = k = A e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (6)$$

où k est le coefficient de vitesse de la réaction, E_a est l'énergie d'activation, k_b est la constante de Boltzmann et A est un facteur tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques. Considérons que la dégradation du Δn pendant un recuit thermique est due à une simple réaction du premier ordre impliquant la disparition d'un seul réactif. La fonction de diminution du Δn en fonction du temps à une température fixée suit une courbe de type $C * \exp(-kt)$. À la Figure 2.11-a, on a représenté la relaxation du Δn à différentes températures. Bien qu'on ait que deux points par température, nous pouvons quand même déterminer les coefficients de vitesses k pour les trois températures. Les k ainsi trouvés sont représentés à la Figure 2.11-b. D'après l'équation (6), on trouve une énergie d'activation de 0,458 eV (l'énergie thermique à température ambiante est d'environ 26 meV). En extrapolant, on trouve un τ de ~40 ans à température ambiante (20 °C).

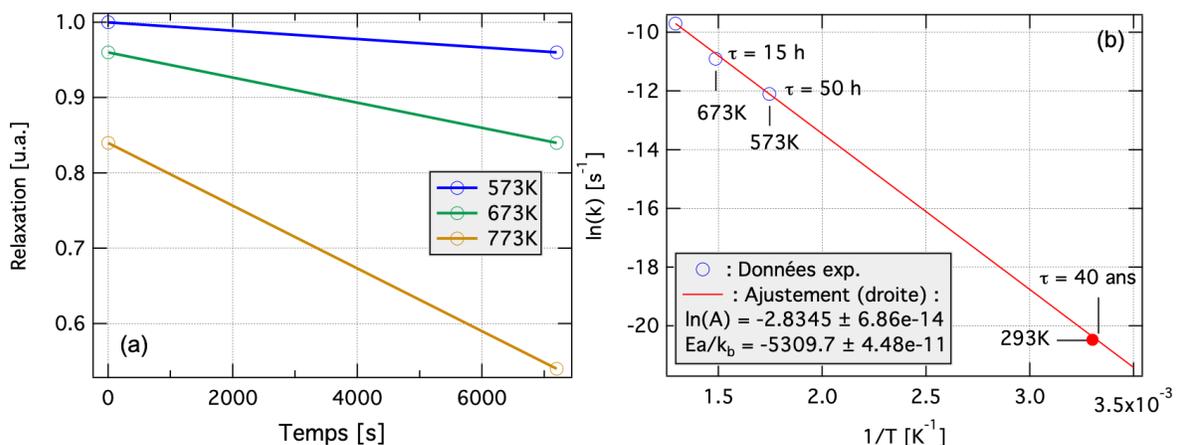


Figure 2.11 : (a) Courbes de détérioration du Δn en fonction du temps, à partir desquelles on peut calculer une constante de vitesse pour chaque température. (b) courbes des constantes de vitesses en fonction de la température et ajustement linéaire pour calculer la constante de vitesse à température ambiante (293 K).

Cette estimation de l'énergie d'activation n'est qu'une indication qui peut être éloignée de la réalité. En effet, le processus chimique responsable de la chute du Δn n'est peut-être pas

une réaction du premier ordre avec un réactif. Il peut par exemple être constitué de plusieurs réactions élémentaires, avec différents coefficients de vitesse. L'expérience a été réalisée sur un seul échantillon et un seul guide d'onde, subissant successivement plusieurs recuits. Il serait instructif de diviser l'échantillon en plusieurs pour étudier séparément l'effet de chaque température en fonction du temps.

Ces premiers tests d'écriture par laser femtoseconde de guides d'onde pour l'infrarouge moyen dans les BGG démontrent le grand potentiel de ces verres. D'après les mesures de Δn , on est capable de produire en un seul ou plusieurs passages du faisceau laser des guides d'onde à ouverture numérique relativement forte (jusqu'à 0,18 pour un Δn de 10^{-2}), avec un contrôle sur la largeur de 5 à 35 μm . Le processus de modification du changement d'indice de réfraction semble être corrélé à un régime d'inscription thermique. En effet, le Δn augmente significativement quand le régime thermique semble s'établir. Finalement, le changement d'indice de réfraction est stable même après un recuit à une température de 300 °C. Ceci indique que la formation de centres de couleurs n'est pas la cause du changement d'indice dans les verres BGG, étant donné qu'ils sont instables à des températures typiquement supérieures à 200°C. L'hypothèse d'une densification du milieu, comme dans le cas de la silice, est privilégiée.

2.2.2. Inscriptions dans le verre BGG à faible teneur en OH

Parmi les échantillons de verres BGG à notre disposition, le FBGG65 a la meilleure transmission dans l'infrarouge moyen. Néanmoins, à cause du procédé de purification utilisé pour la réduction des impuretés OH, sa composition est différente des autres BGG. Lors de la fusion, il est fort probable qu'une quantité (inconnue) de fluor ne s'est pas évaporée sous forme d'acide fluorhydrique. Cette variation de composition a-t-elle un effet sur la photosensibilité du verre? Pour répondre à cette question, des guides d'onde ont été inscrits avec des conditions d'irradiation similaires à celles des expériences sur les échantillons de BGG non fluorés (non purifiés).

Des structures en ligne droite, espacées au minimum de 50 μm , ont été inscrites en focalisant le faisceau laser à 150 μm sous la surface de l'échantillon avec un objectif de microscope d'ouverture numérique égale à 0,55 (Nikon, $f = 4 \text{ mm}$, 50x). Pour chaque ligne, on a un seul passage du faisceau laser. Le taux de répétition du laser est fixé à 250 kHz. Après les inscriptions, les échantillons sont polis sur les faces latérales, observées au

microscope optique en vue de dessus et de côté, puis les variations d'indice de réfraction sont mesurées. Les Δn et les largeurs des structures mesurées sont représentés à la Figure 2.12. La différence la plus notable par rapport aux échantillons de BGG non fluorés est la plus faible variation d'indice de réfraction induite, avec des conditions d'irradiation similaires : les valeurs de Δn sont comprises entre 0,002 et 0,003 pour la gamme de paramètres explorés (Figure 2.12-a). Les largeurs des structures évoluent de la même manière que pour les BGG non fluorés, avec des valeurs comparables (Figure 2.12-b), suggérant encore une corrélation entre le régime thermique et la variation d'indice de réfraction. On en déduit que les mécanismes d'absorption des impulsions et les propriétés thermiques du verre FBGG65 sont assez proches de celles de verres BGG non fluorés. En ce qui concerne la forme des structures, elles sont très semblables à celles décrites dans la partie précédente : on observe des structures des guides d'onde réguliers de section ovale avec un changement d'indice de réfraction positif et homogène. Comme dans les BGG non fluorés, on observe des guides d'onde avec une chute du Δn au centre pour les conditions d'irradiation les plus fortes.

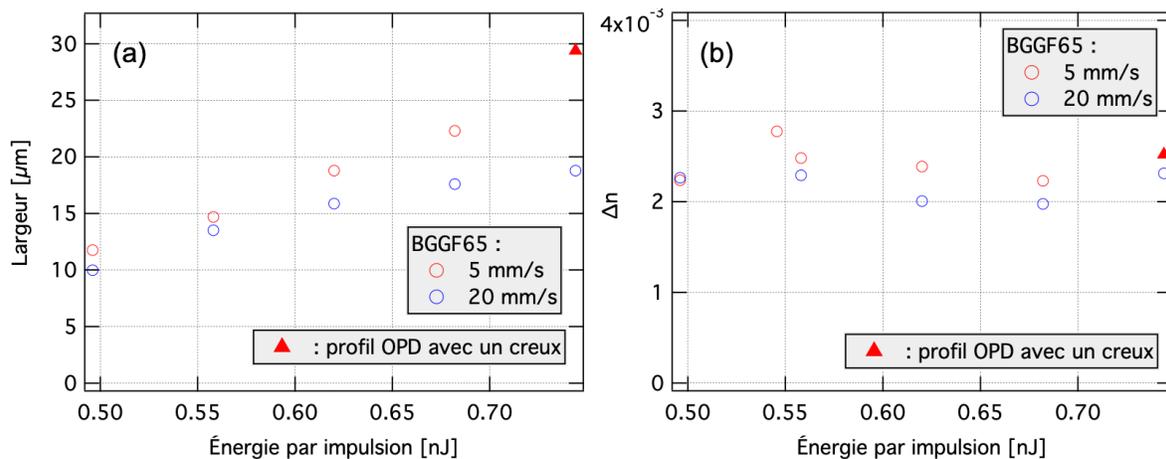


Figure 2.12 : Résultats d'inscriptions dans l'échantillon FBGG65 (800 nm; 85 fs; 250 kHz). On a mesuré (a) la largeur des structures et (b) la variation d'indice de réfraction en fonction de l'énergie des impulsions, pour des vitesses de translation de 5 et 20 mm/s (un seul passage de faisceau par guide d'onde).

Une seconde série d'inscriptions a été réalisée avec des impulsions 0,55 et 0,74 μ J. Cette fois-ci, l'effet du nombre de passages du faisceau laser par ligne sur le Δn est étudié. On n'observe pas de variation significative du Δn en variant le nombre de passages de 1 à 50 sur la gamme de paramètres balayés. On remarque par exemple à la Figure 2.13-a que le Δn reste à peu près constant pour des impulsions de 0,55 et des vitesses de 5 et 20 mm/s. En revanche, la topologie du Δn peut être modifiée avec le nombre de passages, avec une

chute du Δn au centre du guide d'onde. On observe dans le cas d'impulsions de $0,74 \mu\text{J}$, une vitesse de 5 mm/s et 50 passages du faisceau laser (Figure 2.13-b) une structure complexe qu'on peut diviser en 3 zones : au centre un Δn faible (voir négatif), entouré d'un anneau de Δn élevé, et d'un 2^{ème} anneau de Δn intermédiaire.

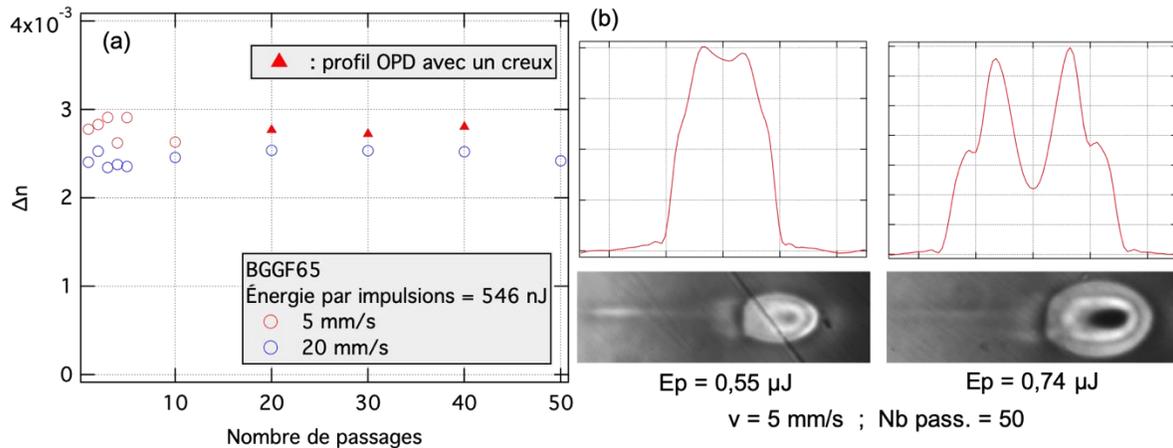


Figure 2.13 : Résultats d'inscriptions en plusieurs passages du faisceau laser dans l'échantillon FBGG65 (800 nm ; 85 fs ; 250 kHz). (a) graphe de l'évolution du Δn en fonction du nombre de passages pour deux vitesses de translation différentes. (b) Profils d'OPD et vues transverses au microscope optique ($50\times$) de guides d'onde.

Ces résultats indiquent que le processus de purification en OH par le remplacement de la poudre d'oxyde de baryum par le fluorure de baryum affecte significativement la photosensibilité dans cet échantillon. Le gain de transmission dans l'infrarouge moyen se fait au détriment du contraste d'indice de réfraction. Les structures photo-induites permettent néanmoins de produire des guides d'onde dont les modes se couplent relativement efficacement avec les modes usuels de fibre pour l'infrarouge usuels.

2.3. Inscriptions dans les verres BGG par des impulsions de 380 fs

Nous venons de voir les résultats d'inscriptions dans les verres BGG avec des impulsions de 85 fs à une longueur d'onde de 800 nm . Nous allons exposer dans cette partie les résultats d'inscriptions avec le deuxième montage d'inscription, avec des impulsions de 380 fs à longueur d'onde de 1030 nm . Les paramètres explorés sont l'énergie des impulsions et le nombre de passages du faisceau laser. Le taux de répétition du laser est quasiment identique par rapport au montage d'inscription précédent (249 kHz), mais d'autres essais d'inscriptions ont aussi été réalisés à 500 kHz et 1 MHz . Les caractéristiques

étudiées sont la variation d'indice de réfraction ainsi que la taille des structures. Deux échantillons ont été testés : le BGG65 et l'échantillon purifié FBGG65.

2.3.1. Inscriptions dans l'échantillon BGG65

Des structures en lignes droites, espacées au minimum de 50 μm , ont été inscrites en focalisant le faisceau laser à 150 μm sous la surface de l'échantillon avec un objectif de microscope (Mitutoyo, 50x, O.N. = 0,45). Après les inscriptions, l'échantillon est poli sur ses faces latérales pour préparer l'observation au microscope optique et aux mesures de Δn . On étudie dans un premier temps l'effet d'un seul passage du faisceau laser par ligne photo-inscrite. Les Δn et largeurs des structures sont représentées à la Figure 2.14 pour une vitesse de translation de 1 mm/s et un taux de répétition des impulsions de 249 kHz. Les Δn maximaux atteints de cette manière ($\sim 0,006$) sont comparables à ceux obtenus avec des impulsions plus courtes et un objectif avec une ouverture numérique légèrement plus grande (0,55). Les tailles des structures produites sont aussi sensiblement les mêmes pour une énergie donnée.

En revanche, la fenêtre d'inscription n'est pas aussi étendue. En effet, au-delà de 0,6 μJ , on obtient des micro-explosions qu'on peut observer dans le cas du guide d'onde inscrit avec plusieurs passages à la Figure 2.16. Avec la première installation d'inscription [85 fs; 800 nm] le seuil d'apparition des micro-explosions est de $\sim 1 \mu\text{J}$ pour une vitesse de translation de 1 mm/s. Le paramètre variant le plus entre les deux configurations d'irradiation est la durée d'impulsion, qui est multipliée par $\sim 4,5$. La longueur d'onde est aussi différente, passant de 800 nm à 1030 nm, ce qui affecte la focalisation (diffraction) ainsi que l'absorption multiphotonique, dont la section efficace diminue quand la longueur d'onde augmente. Également, les contributions relatives des différents ordres de non linéarité ne sont pas nécessairement les mêmes pour des irradiances de longueurs d'onde 800 nm ou 1030 nm. Ceci peut ainsi conduire à des absorptions multiphotoniques dominantes impliquant un nombre différent de photons pour les longueurs d'onde 800 nm ou 1030 nm.

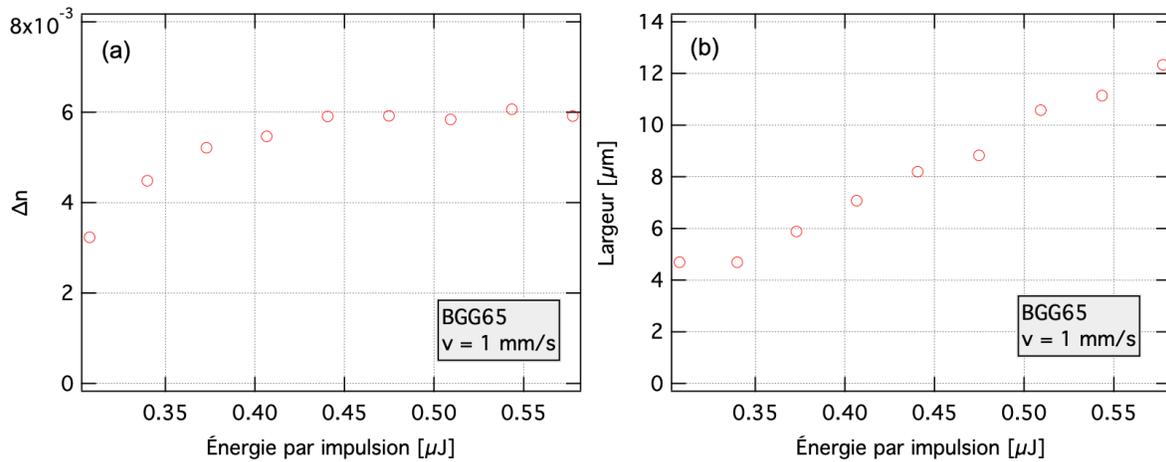


Figure 2.14 : (a) Variation d'indice de réfraction et (b) largeur des structures en fonction de l'énergie des impulsions de lignes photo-inscrites dans l'échantillon BGG65 (1030 nm; 380 fs; 249 kHz). La fréquence de répétition est de 249 kHz et la vitesse de translation est de 1 mm/s.

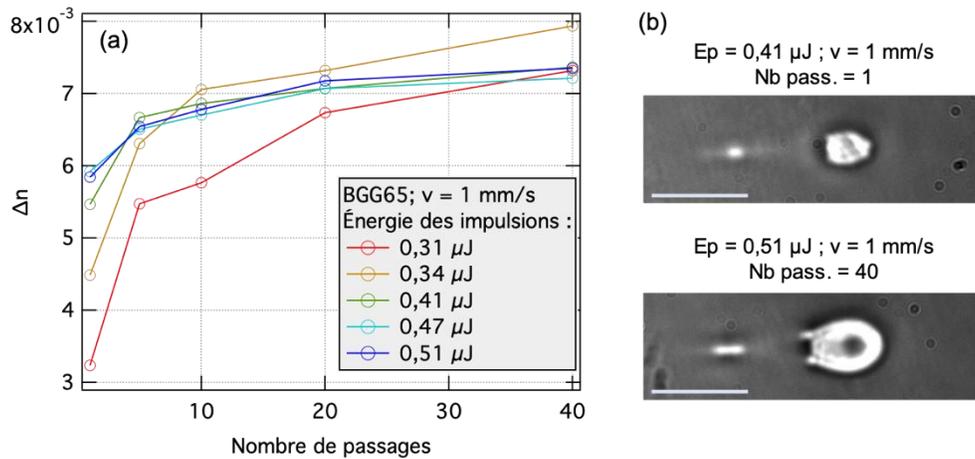


Figure 2.15 : (a) Variation d'indice de réfraction en fonction du nombre de passages du faisceau laser par ligne photo-inscrite dans l'échantillon BGG65 et (b) images des sections transverses de deux guides d'onde observés au microscope optique (objectif 50x). La ligne blanche représente 20 μm . Laser : 1030 nm; 380 fs; 249 kHz

On a également étudié l'effet du nombre de passages du faisceau par ligne inscrite. À la Figure 2.15-a on a représenté la variation d'indice de réfraction en fonction du nombre de passages à une vitesse de translation de 1 mm/s, pour différentes énergies d'impulsion. La fréquence de répétition des impulsions est toujours de 249 kHz. Contrairement au cas précédent (section 2.2), on arrive cette fois-ci à augmenter significativement l'indice de réfraction, en particulier pour les plus faibles énergies : pour une énergie par impulsion de 0,34 μJ , on peut passer d'un Δn de $\sim 0,0045$ pour 1 passage à un Δn de $\sim 0,008$ pour 40 passages. Néanmoins, par rapport aux expériences similaires réalisées dans le BGG65

avec le montage d'inscription à impulsions sub-100 fs, les énergies par impulsions utilisées ici sont faibles. Il serait utile de refaire cette expérience avec des énergies par impulsion plus faibles et vérifier si on observe une augmentation du Δn avec le nombre de passages du faisceau laser.

En ce qui concerne la forme des structures, elles sont similaires à celles obtenues avec des impulsions plus courtes, comme on peut le voir à la Figure 2.15-b. On note toutefois que le deuxième point de focalisation dû à l'astigmatisme semble causer un changement d'indice plus important : on voit nettement que le guide d'onde « secondaire » guide la lumière blanche du microscope. On observe toujours la chute de Δn au centre du guide d'onde pour les énergies et les nombres de passages grands.

La Figure 2.16 montre des images de phase de trois lignes inscrites avec les mêmes paramètres lasers, mais des nombres de passages du faisceau laser différent, de 1 à 40. La ligne à 1 passage est un guide d'onde « normal », mais les lignes à 5 et 40 passages contiennent beaucoup de micro-explosions qui diffusent fortement la lumière. L'irradiation par les impulsions femtoseconde a donc un effet d'incubation, ou de mémoire [102], qui abaisse le seuil de dommage du verre. On observe dans le cas des lignes avec des micro-explosions que la variation d'indice de réfraction mesurée est très nettement supérieure que pour les guides d'onde sans micro-explosions. On mesure des Δn pouvant dépasser 0,02, mais a priori, la forte diffusion empêche le guidage de la lumière.

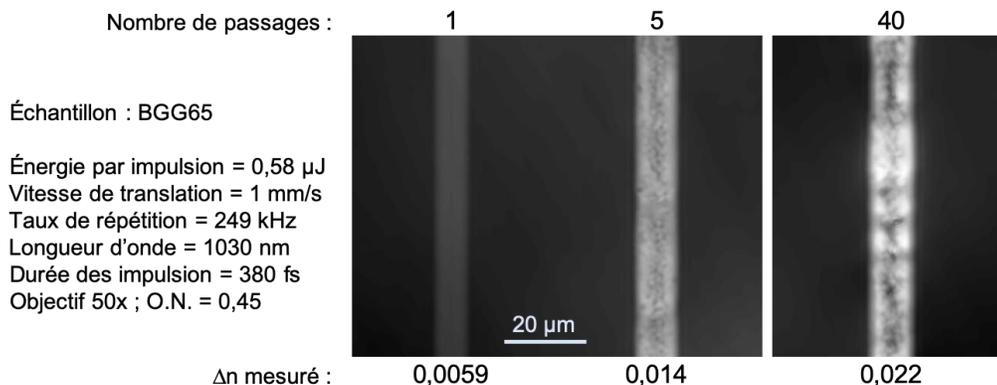


Figure 2.16 : Images de différence de chemin optique en vue de dessus de trois guides d'onde inscrits dans l'échantillon BGG65 et mesures de variation d'indice de réfraction associé.

Des tests d'inscriptions ont été effectués avec un taux de répétition de 0,5 et 1 MHz. Des lignes ont été inscrites (un passage de faisceau par ligne) avec des vitesses de translation

de 1 et 10 mm/s et des impulsions de 0,17 à 0,31 μJ . Dans ces conditions d'inscription, les structures obtenues sont similaires à celles obtenues à un taux de répétition de 249 kHz, mais l'augmentation du taux de répétition a pour effet de réduire la fenêtre d'énergie pour laquelle on obtient des Δn supérieurs à 0,003. L'augmentation du taux de répétition a aussi pour effet d'abaisser le seuil d'apparition des micro-explosions. Avec un taux de répétition du laser de 0,5 MHz et une vitesse de 1 mm/s, on a un Δn supérieur à 0,003 pour des énergies par impulsions comprises entre 0,25 et 0,29 μJ (contre 0,34 et 0,56 pour un taux de répétition de 249 kHz). Au-delà, des micro-explosions apparaissent. Avec un taux de répétition de 1 MHz, la fenêtre est encore réduite, voire inexistante, car on observe seulement des Δn inférieures à 0,001 ou des micro-explosions.

2.3.2. Inscriptions dans l'échantillon FBGG65

Nous avons reproduit le même type de test d'inscription pour l'échantillon de verre BGG purifié. Seul un taux de répétition de 249 kHz a été utilisé. Les Δn et largeurs des structures inscrites avec un seul passage du faisceau sont représentées à la Figure 2.17 pour une vitesse de translation de 1 mm/s. Comme dans le cas impulsions de 85 fs à 800 nm, les Δn obtenus avec des impulsions de 380 fs à 1030 nm sont plus faibles, avec un maximum de $\sim 0,003$. La fenêtre d'obtention de ces modifications est sensiblement la même que pour l'échantillon BGG65. Les largeurs des structures sont légèrement inférieures que pour l'échantillon de BGG65 pour des conditions d'irradiation égales.

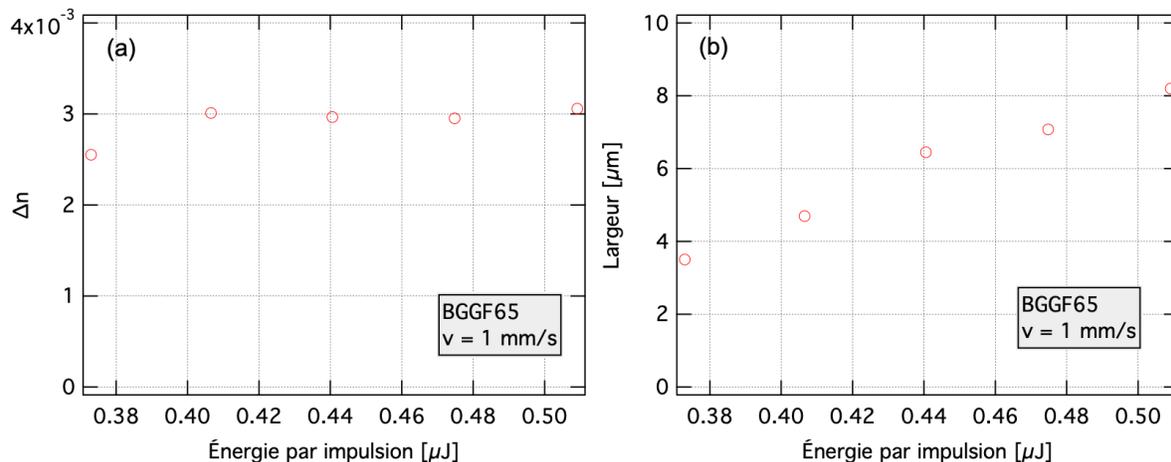


Figure 2.17 : (a) Variation d'indice de réfraction et (b) largeur des structures en fonction de l'énergie des impulsions de lignes photo-inscrites dans l'échantillon FBGG65. La fréquence de répétition est de 249 kHz et la vitesse de translation est de 1 mm/s.

L'évolution du Δn en fonction du nombre de passages du faisceau à une vitesse de 1 mm/s dans l'échantillon FBGG65 est présentée à la Figure 2.18-a. On constate une nette augmentation du Δn , notamment pour les plus faibles énergies. Pour des impulsions de 0,37 μJ on passe d'un Δn de 0,0025 à 0,0045 après 40 passages du laser. On a donc une modification de l'indice de réfraction plus importante que pour les expériences avec des impulsions de 85 fs à 800 nm.

En ce qui concerne la forme des structures, elles sont similaires à celles obtenues avec des impulsions plus courtes, comme on peut le voir à la Figure 2.18-b. On observe toujours la chute de Δn au centre du guide d'onde pour les énergies et les nombres de passages grands, avec une répartition transversale non homogène du Δn .

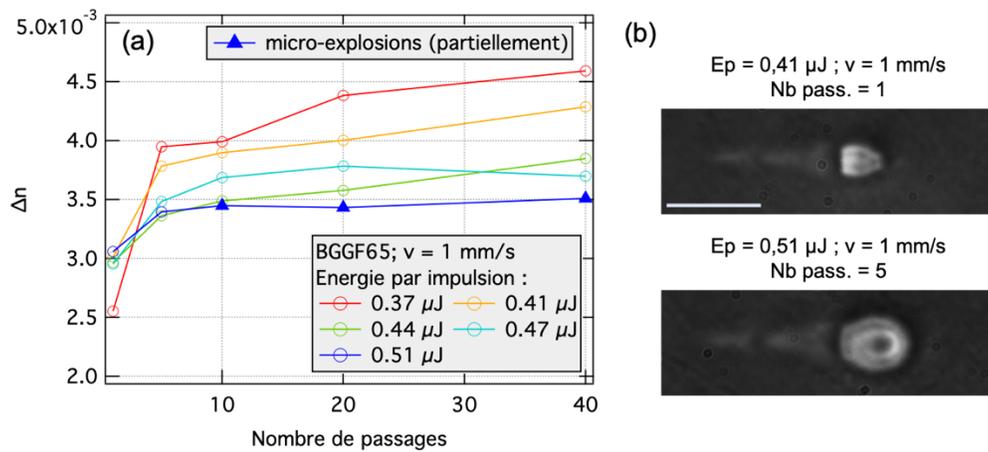


Figure 2.18 : (a) Variation d'indice de réfraction en fonction du nombre de passages du faisceau laser par ligne photo-inscrite dans l'échantillon FBGG65 et (b) images des sections transverses de deux guides d'ondes observés au microscope optique (objectif 50x). La ligne blanche représente 20 μm

2.4. Guide d'onde à faibles pertes dans un verre BGG

Nous avons vu que l'inscription par laser femtoseconde dans les verres BGG permet la fabrication de guides d'onde stables avec une nette augmentation de l'indice de réfraction. Des guides d'onde de section faiblement elliptique (ellipticité $< 0,4$), avec un Δn régulier et homogène, sont réalisables avec un seul passage du faisceau laser. Nous allons voir dans cette partie que les guides d'onde guident efficacement la lumière grâce aux expériences réalisées avec le montage décrit dans la partie 2.1.3.

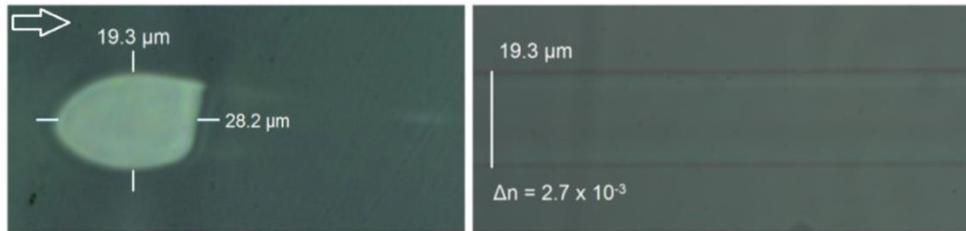


Figure 2.19 : Images au microscope optique (50x) de la section transverse (à gauche) et longitudinale (à droite) d'un guide d'onde inscrit dans l'échantillon FBGG65 ($E_p = 0,65 \mu\text{J}$, $v = 5 \text{ mm/s}$) avec le système laser à impulsions sub-100 fs.

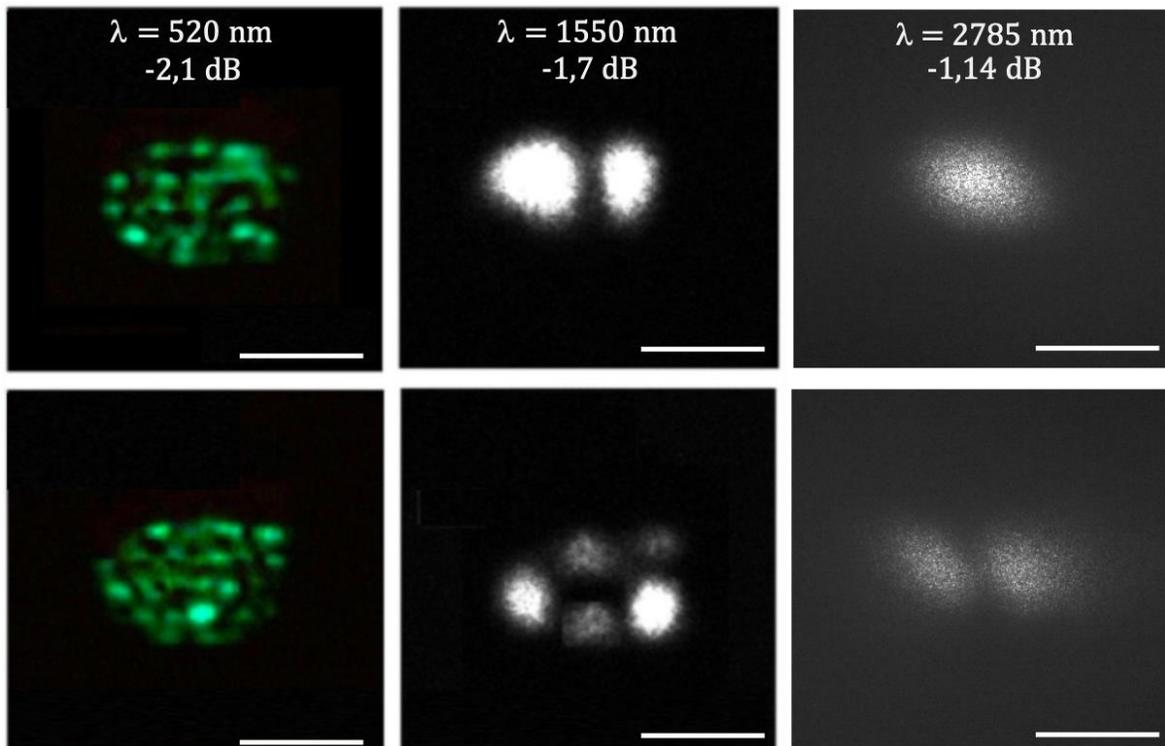


Figure 2.20 : Profils d'intensité des modes guidés dans un guide d'onde de l'échantillon FBGG65 à plusieurs longueurs d'onde. Les pertes mesurées sont écrites pour chaque longueur d'onde. La ligne blanche représente $20 \mu\text{m}$ sur chaque image. Pour les longueurs d'onde 1550 et 2785 nm, l'image du haut correspond à l'alignement de la fibre d'injection donnant le maximum de puissance transmise.

L'échantillon testé est le FBGG65, car c'est celui dont la transmission dans l'infrarouge moyen est la meilleure. La source utilisée pour l'inscription des guides d'onde testés ici est celle délivrant des impulsions de 85 fs, à un taux de répétition de 250 kHz et une longueur d'onde de 800 nm et avec un objectif de microscope d'ouverture numérique de 0.55 pour focaliser le faisceau laser. Les paramètres d'irradiation ont été ajustés pour produire plusieurs guides d'onde monomodes à la longueur d'onde de la source de caractérisation à 2,785 μm . Les guides, inscrits à 150 μm sous la surface, ont une longueur de 16 mm,

longueur totale de l'échantillon de FBGG65 après inscription et polissage. Une image de la section transverse et longitudinale d'un guide d'onde est visible à la Figure 2.19. Les résultats dont nous parlons dans cette partie sont basés sur ce guide d'onde en particulier. D'après les mesures de Δn , l'ouverture numérique du guide est de 0,096. Pour évaluer ses performances, différentes longueurs d'onde (515, 1550 et 2785 nm) ont été injectées dans ce guide d'onde. Les images des modes guidés à ces longueurs d'onde et les pertes en transmission mesurées sont représentées à la Figure 2.20.

Le guide d'onde supporte deux modes à 2785 nm : un mode fondamental, semblable au mode LP01 [103,104] (mais avec une ellipticité de 0,17), et un mode d'ordre supérieur semblable au mode LP11 [103,104]. Ce dernier est observé quand la fibre d'injection est désalignée dans le sens du grand axe du guide d'onde, il porte peu de puissance. On peut retrouver ces modes en utilisant un logiciel qui résout les modes propres de structures modélisées (Lumerical, MODE). Le guide est modélisé par un cœur d'indice $n_c = 1,7027$ de section ovale, dans un milieu d'indice $n_g = 1,7000$ (la mesure de Δn a été faite pour une longueur d'onde visible d'environ 550 nm, mais pour ces calculs nous considérons que le Δn à 2,8 μm est le même qu'à 555 nm). Les profils d'intensité des modes stables trouvés par le solveur sont présentés à la Figure 2.21. Chaque profil peut représenter deux modes de polarisations perpendiculaires. On a donc quatre modes stables pour ce guide d'onde. L'ellipticité du mode fondamental simulé est de 0,17, comme mesuré expérimentalement. À partir de cette simulation, on a pu calculer numériquement l'efficacité de couplage du guide d'onde photo-inscrit avec le guide d'onde de la fibre optique d'injection (diamètre de cœur = 14,8 μm et O.N. = 0.12). On trouve une transmission de 91 %.

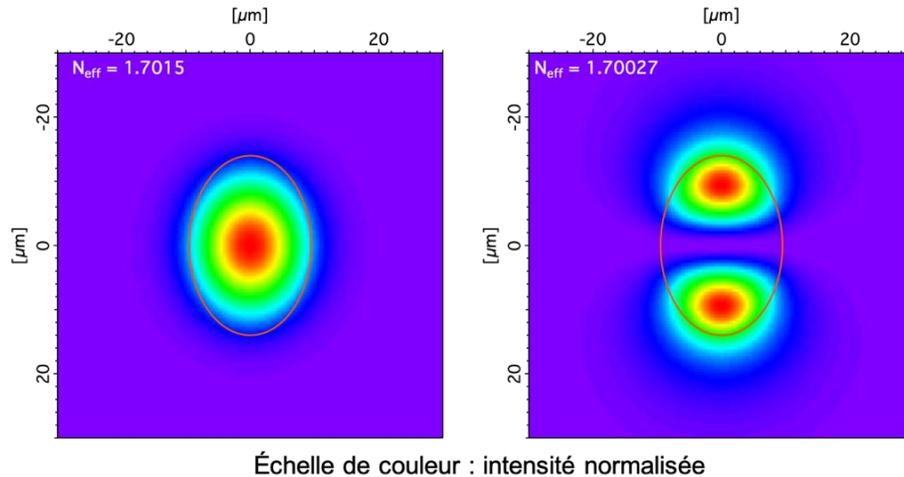


Figure 2.21 : Profils d'intensité des modes portés par le guide d'onde (à $2785 \mu\text{m}$) modélisé dans le logiciel Lumerical. Le guide d'onde modélisé a une section ovale (28 par $19 \mu\text{m}$) et a un indice de réfraction supérieure de $0,0027$ par rapport au milieu environnant ($n = 1,7000$). Les bords du guide d'onde sont marqués en rouge.

Les pertes totales dues à la traversée du guide d'onde s'élèvent à $-1,14$ dB. Ces pertes viennent d'une part de la propagation dans le guide d'onde (diffusion et absorption) et des pertes aux interfaces (réflexions de Fresnel et désaccord modal). Les pertes de couplage à l'insertion ont été estimées à $-0,41$ dB à l'aide du solveur de modes (dans une configuration idéale avec alignement optimal et pour des guides d'onde à saut d'indice de section circulaire ou elliptique). Les pertes de couplage à la collection du signal sont considérées comme nulles, car tout le signal en sortie du guide d'onde BGG entre dans le cône d'acceptance de la fibre multimode. En ce qui concerne les réflexions, nous avons remarqué qu'un ajustement approprié de la distance fibre-bloc permettait de maximiser la transmission par un effet de cavité Fabry-Perot (c.f. Annexe : Cavité Fabry-Perot entre deux guides d'ondes): les calculs d'interférences dues aux réflexions aux interfaces prévoient un maximum de transmission de $0,994$ et un minimum de $0,831$ avec une période spatiale de $1,425 \mu\text{m}$. La somme des pertes causées par les réflexions de Fresnel à l'insertion et à la collection est évaluée à $-0,05$ dB. Il s'agit d'une borne supérieure atteinte seulement si le positionnement des fibres par rapport au bloc est précis et stable à $0,1 \mu\text{m}$ près, ce qui est très difficilement atteignable.

Si nous retirons l'estimation des pertes à l'entrée et à la sortie du guide d'onde (borne supérieure), on obtient au plus $-0,68$ dB pour les pertes de propagation le long du guide d'onde. L'échantillon faisant $1,6$ cm de long, cela donne une atténuation de $\sim 0,43$ dB/cm. Cette valeur est très certainement surestimée compte tenu du fait qu'on a supposé une

efficacité de couplage idéale. Une petite fraction de la lumière non guidée peut être collectée par la fibre multimode, d'un diamètre de cœur de 110 μm . Un simple calcul de propagation de faisceau permet d'estimer la contribution du faisceau non guidée dans la puissance transmise mesurée. Une borne supérieure de $-0,5 \pm 0,1$ dB/cm a été déterminée avec cette méthode. D'après des mesures de spectre en transmission sur un échantillon de 4 mm d'épaisseur, on a une atténuation de $\sim 0,40$ dB/cm à 2785 nm.

Pour les longueurs d'onde de 520 et 1550 nm, les pertes totales en transmission s'élèvent à 2,1 et 1,7 dB respectivement. Ces pertes, plus élevées malgré l'absorption plus faible du matériau, sont dues au caractère multimodal du guide d'onde, les modes d'ordre élevés subissant plus de pertes de guidage qu'un mode fondamental.

2.5. Spectroscopie Raman des structures photo-inscrites

Des mesures diffusion Raman ont été réalisées avec un micro-spectrophotomètre (Labram HR800 Horiba) en rétrodiffusion. Les structures étudiées ont été inscrites dans l'échantillon BGG65 avec la source délivrant des impulsions de 85 fs à 800 nm et à un taux de répétition de 250 kHz. La source d'excitation de l'appareil de mesure est à une longueur d'onde de 532 nm et est focalisé avec un objectif utilisé 100x avec une ouverture numérique de 0,9. Le signal rétrodiffusé (non polarisé) est capté par le même objectif. Un trou confocal, réglé à un diamètre de 500 μm permet de filtrer spatialement le signal provenant du volume confocal. On utilise un réseau de 1200 tt/mm et un filtre coupant la longueur d'onde de la source pour observer le déplacement Stokes.

Les spectres Raman sont pris sur les structures en configuration « vue de côté » (section transversale du guide d'onde), c'est-à-dire que l'axe optique de l'objectif est parallèle au guide d'onde mesuré. Le faisceau de la source est focalisé à environ 20 μm sous la surface de l'échantillon, dans un guide d'onde ou dans le verre non modifié. Les spectres Raman bruts, pris au centre de deux guides d'onde dans l'échantillon BGG65 (lignes en rouge), sont montrés à la Figure 2.22 et sont comparés aux spectres Raman du verre non modifié (lignes en bleu).

Tous les spectres présentent des motifs similaires, qui peuvent être divisés en trois parties. La zone basse fréquence (200-400 cm^{-1}), intermédiaire (400-650 cm^{-1}) et haute fréquence (650-1000 cm^{-1}). À basse fréquence, on peut remarquer une enveloppe centrée à environ

300 cm^{-1} , attribuée au mouvement de cations dans des structures de grandes taille [105] ou bien à des modes de vibration d'atomes d'oxygènes hors du plan des unités T-O-T [106] (ou T = Ge ou Ga en site tétraédrique). La grande enveloppe de 400 à 650 cm^{-1} est attribuée aux modes de flexions des unités T-O-T [105] (variation des angles avec un mouvement de l'oxygène dans le plan de la liaison). La réponse à haute fréquence est attribuée à des modes d'étirement des unités tétraédriques de Ge et de Ga [29,106] ainsi qu'à la présence d'oxygènes non-pontants [105].

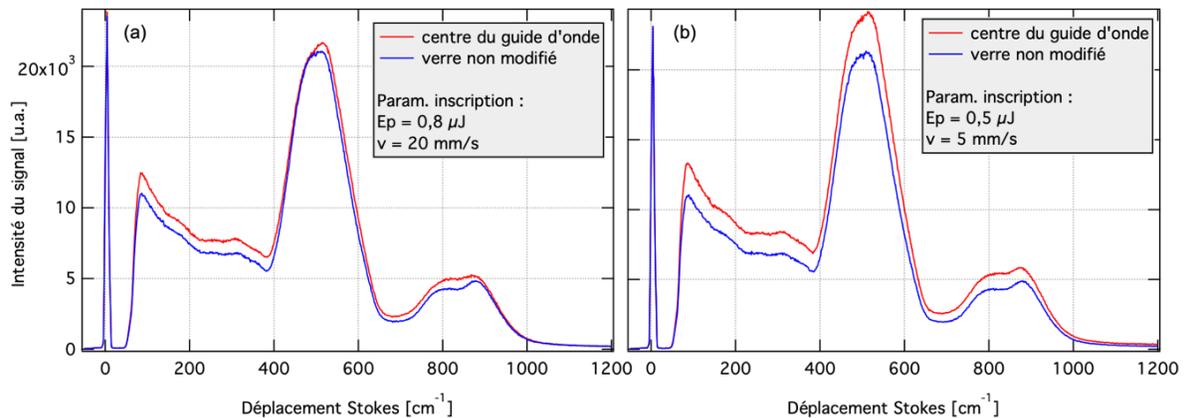


Figure 2.22 : Spectres Raman bruts dans des guides d'onde et du verre non modifié dans l'échantillon BGG65. (a) Guide d'onde inscrit en un seul passage avec des impulsions de 0,8 μJ et à une vitesse de 20 mm/s. (b) Guide d'onde inscrit en un seul passage avec des impulsions de 0,5 μJ et à une vitesse de 5 mm/s.

Pour comparer les spectres des guides d'ondes et du verre, on normalise les spectres par le maximum de la bande située à environ 515 cm^{-1} , au centre de la bande de la réponse des modes de vibration des unités T-O-T. Les spectres normalisés sont présentés à la Figure 2.23-a-b. Pour mieux visualiser les changements entre les réponses Raman, on a également tracé, pour chaque guide d'onde, la différence entre le spectre du guide et le spectre dans le verre par rapport au spectre dans le verre (Figure 2.23-c-d). On remarque que dans les guides d'onde, on a une baisse significative du signal Raman à environ 490 cm^{-1} , suivit d'une augmentation jusqu'à environ 700 cm^{-1} . Ce qui signifie qu'on a un léger décalage de cette bande vers les hautes fréquences dans les guides d'onde. On remarque aussi pour les deux guides d'onde une augmentation à environ 820 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants, c'est-à-dire de Ge en site Q^3 (Ge lié à trois oxygènes pontants et un oxygène non pontant). Dans la zone à basse fréquence, on ne note pas de changement remarquable, à part une augmentation

relativement homogène qui peut être liée à un problème de normalisation ou de ligne de base.

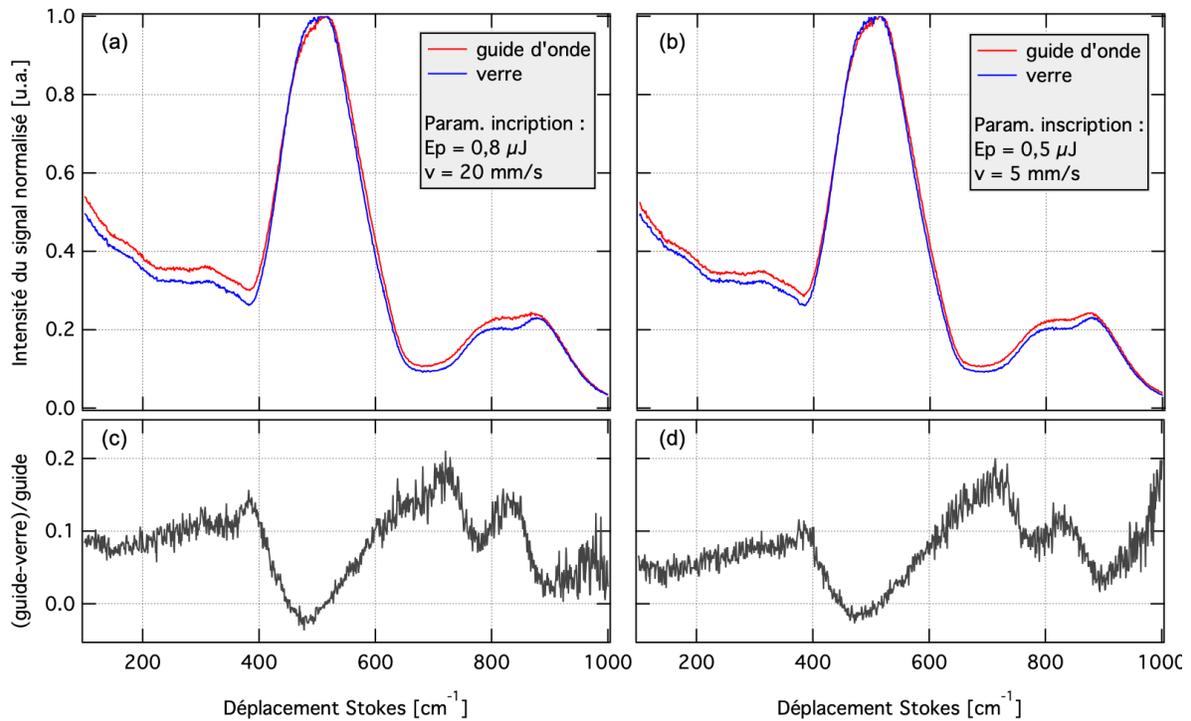


Figure 2.23 : (a) (b) Spectres Raman normalisés (à environ 515 cm^{-1}) dans des guides d'onde et du verre non modifié dans l'échantillon BGG65. (c) (d) Différence entre le spectre du guide d'onde et le spectre du verre par rapport au spectre du verre.

Une interprétation possible de ces résultats est que l'on a un changement local de la structure du verre causé par le passage du faisceau laser : il y a une diminution du nombre d'unité T-O-T faisant partie de grands cycles et, à l'inverse, une augmentation pour les petits cycles, ce qui est cohérent avec l'augmentation des sites Q^3 . Ce type d'interprétation a déjà été donné dans le cas de spectres Raman de structures photo-inscrites dans la silice [69], et permet de supposer qu'on a une densification locale de la structure.

2.6. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'inscription par laser femtoseconde dans différents échantillons de verres BGG. La variation d'indice de réfraction a été mesurée en fonction de plusieurs paramètres d'irradiation : énergies des impulsions, vitesse de translation de l'échantillon et nombre de passages du faisceau laser sur une même ligne. D'autres

paramètres, liés à la source laser utilisée, ont aussi pu être explorés : la durée des impulsions, la longueur d'onde et le taux de répétition.

Dans l'ensemble, on peut retenir qu'on obtient des variations positives de l'indice de réfraction, avec des valeurs relativement élevées ($0,005 < \Delta n < 0,01$) pour les verres BGG non purifiés et plus faibles ($0,002 < \Delta n < 0,0045$) pour l'échantillon FBGG65, purifié en OH. Cette différence de photosensibilité peut s'expliquer par une composition différente du verre, dont la structure est probablement modifiée par la présence de fluor. Il est aussi possible que cette différence de photosensibilité soit due à la teneur en impuretés OH dans le verre. La taille des structures varie en fonction de l'énergie des impulsions et de la vitesse de translation, entre $\sim 5 \mu\text{m}$ et $\sim 35 \mu\text{m}$. Cette variation de taille des structures suggère un régime d'inscription thermique, corrélé avec la variation d'indice de réfraction. La stabilité thermique des structures photo-inscrites est démontrée jusqu'à une température d'au moins $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les deux sources utilisées permettent d'obtenir des structures aux caractéristiques proches. On note toutefois quelques différences importantes :

- Les inscriptions en régime [85 fs; 800 nm; 250 kHz] montrent une large fenêtre de paramètres (en énergie et vitesse) pour l'inscription de modifications de type I ($\sim 0,3$ à $1 \mu\text{J}$ par impulsions pour une vitesse de 1 mm/s par exemple). Au-delà, on observe la formation de micro-explosions. L'augmentation du nombre de passages du faisceau sur un même guide d'onde n'entraîne qu'une faible augmentation du Δn ($\sim 15 \%$), et seulement pour les conditions d'irradiation les moins intenses testées ($0,5 \mu\text{J}$; 20 mm/s).
- Les inscriptions en régime [380 fs; 1030 nm; 249 kHz] montrent une plus faible fenêtre de paramètres pour l'inscription de modifications de type I ($\sim 0,3$ à $0,55 \mu\text{J}$ par impulsions pour une vitesse de 1 mm/s). En revanche, l'augmentation du nombre de passages du faisceau entraîne une augmentation plus importante du Δn ($>100 \%$), en particulier pour les impulsions de faible énergie ($<0,4 \mu\text{J}$). On arrive ainsi à atteindre un Δn de $4,5 \cdot 10^{-3}$ dans l'échantillon FBGG65.

Il faut bien prendre en compte le fait que les expériences faisant varier le nombre de passages du faisceau laser n'ont été réalisées qu'avec des impulsions d'énergie supérieure ou égale à $0,5 \mu\text{J}$ dans le cas du premier montage d'inscription. Des expériences avec des

énergies plus basses montreraient peut-être une augmentation du Δn comparable à celles des expériences avec le deuxième montage d'inscription.

La différence de seuil d'apparition des micro-explosions est peut-être due à la durée des impulsions utilisées. Des modèles d'évolution de la densité de porteurs de charge pendant l'irradiation laser montre que dans le cas de diélectriques à faible bande interdite comme le BGG, l'ionisation est dominée par l'absorption multiphotonique pour les courtes durées d'impulsion, et par l'ionisation avalanche pour les longues durées d'impulsion (à fluence égale) [45,107,108]. La résolution de l'équation d'évolution de la densité électronique montre qu'on peut avoir une baisse de seuil de dommage en augmentant la durée d'impulsion [109]. De plus, la différence de longueur d'onde peut modifier la section efficace d'absorption multiphotonique, en particulier si le nombre de photons requis augmente. En passant de 800 à 1030 nm, on passe peut-être d'une absorption à 3 photons à une absorption à 4 photons (dans les verres BGG, on a une forte absorption dans l'UV en dessous de ~ 350 nm).

Les tests d'inscription à plus haut taux de répétition (0,5 et 1 MHz) avec des impulsions de 380 fs à 1030 nm ont montré un abaissement supplémentaire du seuil d'apparition des micro-explosions, réduisant encore la fenêtre d'obtention de modification de type I.

Des mesures de transmission des guides d'onde inscrits dans l'échantillon purifié FBGG65 avec des impulsions de 85 fs à 800 nm ont montré que les guides d'onde produits ont de très bonnes qualités de guidage dans l'infrarouge moyen (2785 nm). L'astigmatisme du faisceau utilisé pour l'inscription permet d'obtenir des guides d'onde dont les modes propres ont un bon coefficient de couplage avec les modes des fibres optiques de section circulaire pour l'infrarouge moyen. Les pertes mesurées sont principalement dues à l'absorption intrinsèque du verre, qui peut être améliorée.

Les mesures de microspectroscopie Raman ont permis de donner une hypothèse de l'origine du changement d'indice de réfraction : on aurait compaction de la structure du verre et l'apparition d'oxygènes non pontants.

En conclusion, cette première étude de l'inscription par impulsions ultra-courtes dans les verres BGG a démontré le grand potentiel des verres BGG vis-à-vis du développement de composants photoniques pour l'infrarouge moyen. Les verres BGG sont non seulement des matériaux robustes mécaniquement, thermiquement et chimiquement, mais ils sont aussi un très bon support l'inscription de guides d'onde pour l'infrarouge moyen.

Chapitre 3 : Coupleurs pour l'infrarouge moyen dans un verre BGG et dans la silice

Grâce aux études sur l'inscription de guides d'onde dans les verres BGG décrites dans le chapitre précédent, nous avons été en mesure de créer un premier dispositif à base de guides d'onde : un coupleur directionnel. Ce type de coupleur dispose de quatre ports, deux d'entrées et deux de sorties (coupleur 2 x 2). Il permet, par un couplage par onde évanescente, de transférer une partie d'un signal d'une branche à l'autre du coupleur. Les coupleurs peuvent avoir une fonction d'interrupteur optique, activé par un signal électrique [110], ou par non-linéarité optique pour le blocage de mode dans une cavité laser fibré [111]. Le fait qu'il y ait deux sorties (ou plus éventuellement) dont on peut comparer les intensités permet d'avoir un bon rapport signal à bruit et donc de réaliser des capteurs, pour la biologie notamment [112,113]. L'interférométrie stellaire est autre domaine d'application des coupleurs, en particulier pour l'infrarouge moyen [114].

L'inscription par laser femtoseconde est un moyen efficace et rapide de produire des coupleurs directionnels. Les verres à bases de silice ont été les premiers matériaux dans lesquels fut mentionnée l'inscription de coupleurs directionnels par laser [115,116]. Plus récemment, des coupleurs ont été développés dans des verres pour l'infrarouge moyen : dans un verre de gallium lanthane soufre [117], dans le ZBLAN [118] et dans un verre de germanium arsenic sélénium [119].

Dans ce chapitre, nous commencerons par voir brièvement la théorie expliquant le fonctionnement d'un coupleur. Nous aborderons ensuite le développement de coupleurs directionnels dans un verre BGG purifié (FBGG65) ainsi que dans un verre de silice purifié en OH pour l'infrarouge (F300). Ces coupleurs ont été caractérisés avec une source monochromatique à $\lambda = 2850$ nm et avec une source étendue de $2100 < \lambda < 4200$ nm. Nous discuterons les résultats expérimentaux et les comparerons avec un modèle analytique et un modèle numérique.

3.1. Théorie et conception des coupleurs directionnels

3.1.1. Théorie des modes couplés

Un coupleur directionnel simple, composé de deux guides d'onde, permet de transférer une partie ou l'entièreté d'un signal injecté dans le premier guide d'onde vers le deuxième guide d'onde. L'échange de puissance se fait grâce au rapprochement des guides afin qu'il y ait un couplage par onde évanescente : la partie évanescente d'un mode propre se propageant dans un guide d'onde (partie en dehors du cœur) va exciter un mode propre de l'autre guide d'onde (Figure 3.1-a).

Pour un guide d'onde circulaire simple, on peut trouver une solution analytique qui décrit bien tous les modes propres de propagation supportés par ce dernier. Dans le cas de deux guides d'onde parallèles proches, il est bien plus difficile de trouver une expression analytique des modes propres du système. Pour trouver une solution approchée du problème, on peut utiliser la théorie des modes couplés [120], qui consiste à considérer que les modes d'un système de deux guides d'ondes proches sont des combinaisons linéaires des modes propres des guides d'onde indépendants. Nous avons choisi cette méthode pour modéliser le comportement de nos coupleurs, car elle est simple dans le cas de guides d'onde de section circulaire et qu'elle a été bien éprouvée. Nous nous basons notamment sur le calcul mené dans l'article de Digonnet et Shaw [121] pour modéliser un coupleur directionnel composé de deux fibres optiques dont les cœurs sont rapprochés par polissage des fibres.

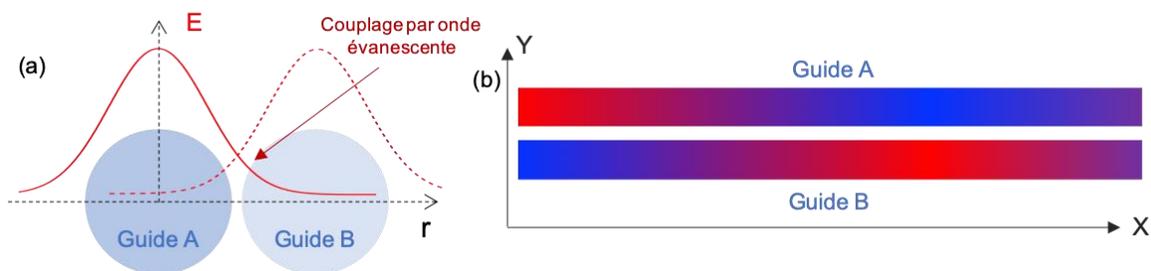


Figure 3.1 : schémas de principe du coupleur directionnel. (a) Couplage par onde évanescente entre 2 guides d'onde proches (vue transversale). (b) Échange d'énergie par couplage évanescent entre deux guides d'onde au cours de la propagation (vue longitudinale). Échelle de couleur : rouge = énergie max, bleue = 0.

Pour nos calculs, nous nous restreignons au cas simple de guides d'onde monomodes identiques, de section circulaire et d'indice de réfraction homogène, pour lequel on sait

calculer les caractéristiques du mode fondamental. Le mode du coupleur est donc une combinaison linéaire des modes E_1 et E_2 des guides d'ondes indépendants. L'évolution de ces coefficients est connue depuis longtemps [122,123] et représente le transfert d'énergie d'un guide d'onde à l'autre. Dans l'approximation d'un faible couplage, la distribution de puissance après une longueur d'interaction x dans deux guides d'onde identiques, monomodes, parallèles et sans pertes est donnée par :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 \cos^2(C \cdot x) \\ P_2 &= P_0 \sin^2(C \cdot x) \end{aligned} \quad (7)$$

où P_0 est la puissance dans le guide d'onde 1 à $x = 0$ et C est le coefficient de couplage entre les deux modes E_1 et E_2 . L'énergie est donc périodiquement échangée entre les deux modes avec une période spatiale $L_e = \pi/(2C)$ (Figure 3.1-b). Le coefficient de couplage est donné par l'intégrale de recouvrement d'un mode par rapport à l'autre :

$$C_{21} = C_{12} = C = -\frac{\omega \epsilon_0}{4P_0} \iint_{-\infty}^{+\infty} [n_i(x, y)^2 - n_m^2] \cdot \hat{E}_1^* \cdot \hat{E}_2 \, dx \, dy \quad (8)$$

où $n_i(x, y)$ est le profil d'indice du guide d'onde i (A ou B), n_m est l'indice du matériau environnant, ω est la fréquence angulaire du signal, et \hat{E}_1 et \hat{E}_2 sont les champs électriques des modes des guides d'onde. On a $C_{21} = C_{12} = C$ car on considère que les guides d'onde sont identiques. Le coefficient de couplage augmente quand la distance entre les modes diminue et quand la taille des modes augmente. L'intégrale (8) n'a besoin d'être calculée que dans les cœurs des guides d'onde, car $n(x, y)^2 - n_m^2 = 0$ partout ailleurs. En utilisant les expressions pour des modes hybrides pour les champs \hat{E}_1 et \hat{E}_2 et en se limitant à des guides d'ondes à faible ouverture numérique ($\Delta n/n_m \ll 1$), l'intégrale (8) se simplifie en :

$$C = \frac{\lambda}{2\pi n_c} \frac{u^2}{a^2 V^2} \frac{K_0[w \frac{d}{a}]}{K_1^2(v)} \quad (9)$$

où λ est la longueur d'onde du signal, n_c est l'indice du cœur, a le rayon du cœur, d est la distance séparant les centres des deux guides d'onde, K_i est la fonction de Bessel modifiée de second type et d'ordre i , u et v sont les paramètres normalisés des modes transverses satisfaisant l'équation $u^2 + w^2 = V^2$ où V est la fréquence normalisée :

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_m^2} \quad (10)$$

Le calcul théorique de la répartition de puissance entre les deux sorties du coupleur doit aussi prendre en compte les parties courbées des guides d'onde, où la distance entre les guides d'onde varie (donc le coefficient de couplage varie). On calcule pour cela l'intégrale :

$$C_0 L_{eff} = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x) dx \quad (11)$$

$C_0 L_{eff}$ représente la longueur effective et le coefficient de couplage effectif moyenné sur toute la zone d'interaction. L'équation (7) devient :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 \cos^2(C_0 L_{eff}) \\ P_2 &= P_0 \sin^2(C_0 L_{eff}) \end{aligned} \quad (12)$$

Dans les limites imposées par les approximations faites, ces équations permettent de prédire efficacement le transfert d'énergie d'un guide à l'autre dans un coupleur. Il existe d'autres approches, non perturbatives, pour décrire le comportement d'un coupleur. Notamment celle qui consiste à analyser directement les modes de la structure globale au lieu de prendre les modes de chaque guide d'onde séparément [119,120], elle est particulièrement utile dans le cas d'un couplage fort entre les guides d'onde. En réalité, la présence d'un guide A à proximité d'un guide B modifie les modes propres des deux guides indépendants. Quand le couplage est faible (le recouvrement entre les modes est faible), la modification des modes propres des guides A et B peut être traitée comme une faible perturbation et la théorie des modes couplés donne des résultats fiables. Dans le cas d'un fort couplage, l'hypothèse de l'indépendance des modes propres est discutable.

Nous nous sommes limités au modèle décrit dans [121], étant donné que les paramètres mesurés qu'on utilise pour prédire le comportement de nos coupleurs ne sont de toute façon pas connus assez précisément pour pouvoir calculer des résultats pertinents (répartition spatiale exacte de l'indice de réfraction et de son évolution en fonction de la longueur d'onde).

3.1.2. Conception des coupleurs

Les coupleurs inscrits dans les échantillons de verres BGG et de silice sont basés sur le schéma présenté à la Figure 3.2. Ils sont composés de guides d'onde qui sont couplés en leur centre. Il y a donc deux entrées et deux sorties (interchangeables), espacées d'une distance L de 175 μm dans le cas du BGG et de 170 μm dans le cas de la silice. En pratique,

l'écartement devra être suffisamment grand pour permettre d'accoler deux fibres optiques côte à côte. Mais pour des raisons de place insuffisante dans l'échantillon, nous nous sommes contentés d'un écartement de 170 ou 175 μm , ce qui est suffisant pour réaliser les mesures.

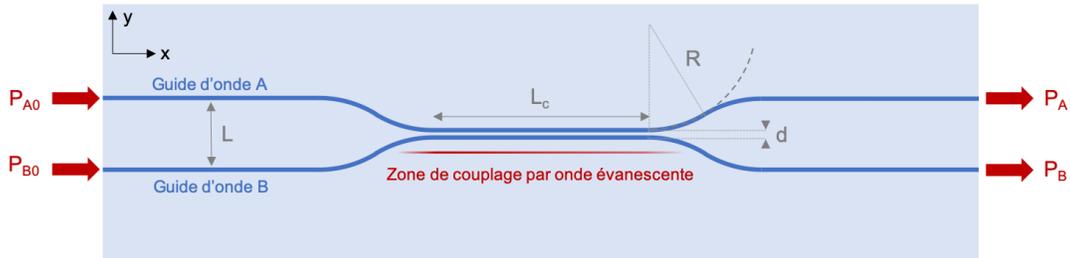


Figure 3.2 : Schéma d'un coupleur directionnel à deux entrées et deux sorties. Les portions courbées sont des arcs de cercle de rayon R . Dans la zone de couplage, d'une longueur L_c , les deux guides d'ondes sont séparés par une distance d (centre à centre).

Quatre portions d'arc de cercle par guide d'onde permettent « d'approcher » et « d'éloigner » les deux guides d'onde jusqu'à une petite distance d (centre à centre). Le rayon de courbure des portions circulaires des guides d'onde doit être suffisamment grand pour minimiser les pertes de courbure. Un fort Δn permet d'utiliser un plus petit rayon de courbure et donc de réaliser des dispositifs très compacts. Dans notre cas, nous avons utilisé des rayons de courbure de 75 mm, ce qui est suffisamment grand pour éviter des pertes supplémentaires par rapport à un guide d'onde droit, comme nous le verrons dans la section suivante. Un autre problème est à considérer vis-à-vis du rayon de courbure utilisé lors de l'inscription : à cause du télescope de lentilles cylindriques, le plasma est allongé dans une direction (Y). L'installation courante est optimisée pour des guides d'ondes selon X . Utiliser des rayons de courbure plus petits augmenterait l'angle que fait le guide d'onde avec l'axe X , et donc réduirait la largeur du guide produit par le passage du faisceau. Avec la configuration choisie (Rayon de courbure de 75 mm et décalage du guide de 75 μm) les guides d'onde font un angle maximal de $1,81^\circ$ avec l'axe X .

3.2. Coupleurs directionnels dans un verre BGG

Dans cette partie, nous abordons l'inscription de coupleurs directionnels dans l'échantillon de verre FBGG65. Les guides d'ondes inscrits sont observés au microscope optique et les variations d'indice de réfraction induites sont mesurées. Les guides d'onde et coupleurs inscrits sont caractérisés avec une source laser à fibre dopée à l'erbium émettant à une

longueur d'onde de 2850 nm. On s'intéresse en particulier au fonctionnement des coupleurs et on compare les résultats expérimentaux au modèle théorique développé à la partie 3.1.1.

Les fibres d'injection et de collection du signal sont identiques : des fibres en verre fluorozirconate monomodes à 2850 nm (Le Verre Fluoré ND7), diamètre du cœur de 14,8 μm , O.N. de 0,12).

3.2.1. Inscription des guides d'onde

Les guides d'ondes ont été inscrits dans l'échantillon FBGG65 en utilisant l'installation délivrant des impulsions de 380 fs, à une longueur d'onde de 1030 nm et à un taux de répétition de 249 kHz. Le front d'onde est rendu astigmatique par un télescope de lentilles cylindriques et le faisceau laser est focalisé par un objectif de microscope (Mitutoyo, 50x, O.N. = 0,45) à environ 150 μm sous la surface de l'échantillon. La longueur de l'échantillon de verre, qui est égale à la longueur des guides d'onde et des coupleurs inscrits, est de 14,91 mm.

Tous les guides d'onde ont été inscrits avec les mêmes paramètres : impulsions de 0,5 μJ , vitesse de translation de l'échantillon de 1 mm/s et 20 passages du faisceau laser par guide d'onde, répartis suivant un ensemble de points (Figure 3.3-a) tel que les structures produites ont une section approximativement circulaire. Cette répartition de points est la projection des lignes, inscrites suivant l'axe X, dans le plan YZ. Lors du déplacement des platines, il faut bien prendre en compte le fait que la profondeur réelle du point focal est la profondeur « mécanique » multipliée par l'indice de réfraction du verre ($\sim 1,7$ le BGG).

Les dimensions de la structure générée par un passage du laser sont de ~ 9 μm suivant Y et 12 μm suivant Z. Le recouvrement latéral entre deux passages consécutifs est estimé à 77 % et le recouvrement vertical est estimé à 64 %. Les guides d'onde obtenus, approximativement circulaires, ont un diamètre de 21,2 μm . Un exemple de section transversale observée au microscope optique est représenté à la Figure 3.3-b.

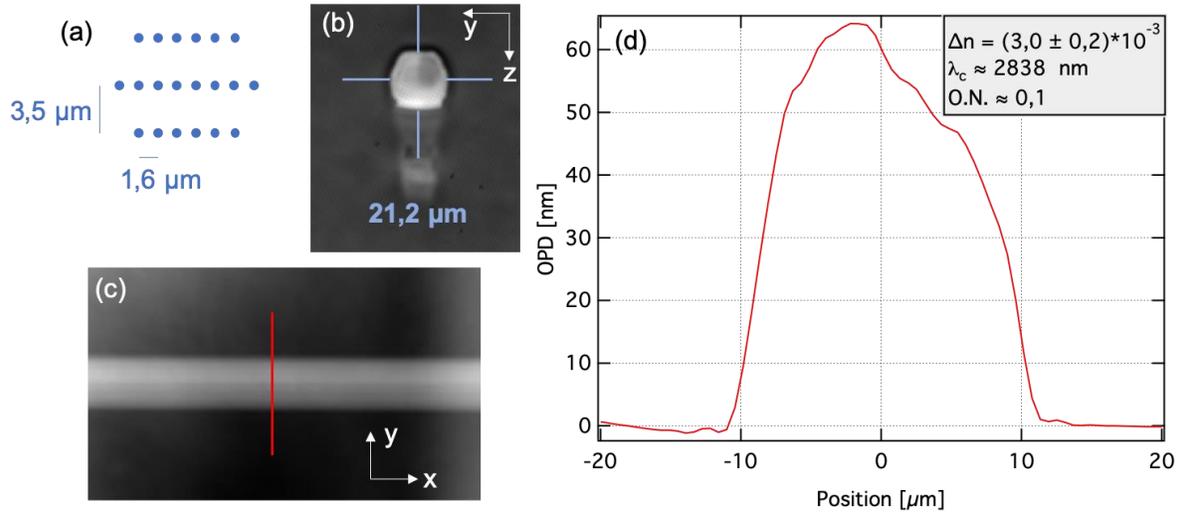


Figure 3.3 : (a) ensemble de points (20) de passage du faisceau laser pour l'inscription d'un guide d'onde dans FBGG65 avec des impulsions de $0,5 \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 1 mm/s . (b) Image au microscope d'un guide d'onde en vue de côté, (c) image de phase du guide d'onde en vue de dessus et (d) profil de phase selon la ligne rouge. La longueur d'onde de coupure λ_c et l'ouverture numérique sont calculées pour un guide idéal de section circulaire et d'indice homogène.

Les mesures de phase sur plusieurs guides d'onde inscrits donnent une variation moyenne de l'indice de réfraction de $\Delta n = 3,0 \cdot 10^{-3}$. Pour un guide d'onde de section circulaire de diamètre $21,2 \mu\text{m}$, d'indice de cœur homogène de $1,703$ dans un milieu d'indice $1,7$, la longueur d'onde de coupure est de $\lambda_c \sim 2838 \text{ nm}$ et l'ouverture numérique est de $\sim 0,1$. Des exemples d'image de phase et de profil de phase d'un guide d'onde sont visibles à la Figure 3.3. Nous utiliserons les données des mesures des dimensions et de l'indice de réfraction des guides d'onde pour comparer les résultats expérimentaux de la caractérisation des coupleurs aux modèles théoriques présentés à la partie précédente. On suppose que les guides d'onde sont de section circulaire et à saut d'indice.

3.2.2. Guides courbés et coupleurs, caractérisation à 2850 nm

Le schéma du montage de caractérisation des guides d'onde et des coupleurs à une longueur d'onde de 2850 nm est montré à la Figure 3.4. La source est un laser continu à fibre dopée erbium émettant à 2850 nm [99]. Les fibres d'injection et de collection du signal sont identiques : des fibres en verre fluorozirconate monomodes à 2850 nm (Le Verre Fluoré ND7), de diamètre du cœur de $14,8 \mu\text{m}$ et d'ouverture numérique de $0,12$. La puissance transmise est mesurée avec un détecteur à thermopile (Gentec XLP12).

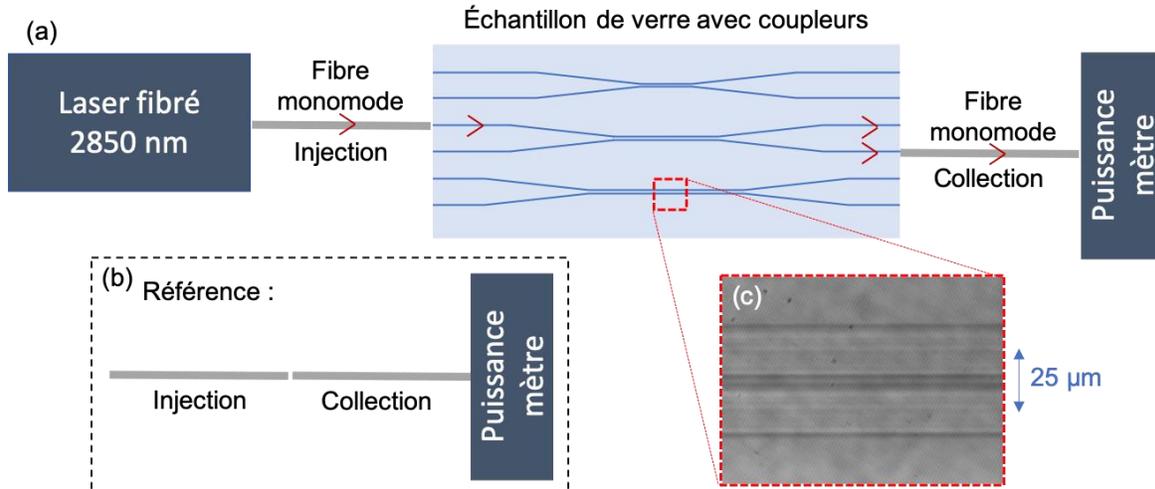


Figure 3.4 : (a) Schéma du montage pour la caractérisation des guides d'onde et des coupleurs à une longueur d'onde de 2850 nm. (b) La transmission d'un guide d'onde est déterminée par rapport à la puissance de référence P_{ref} . (c) Image de la zone de couplage en vue de dessus dans l'échantillon FBGG65, prise au microscope optique en lumière blanche.

Pour évaluer les pertes causées par les courbures, 10 guides d'onde courbés ont été inscrits, comprenant des portions courbées avec des rayons de courbure allant de 30 à 75 mm. Ces guides courbés sont des « demi-coupleurs », c'est-à-dire une branche de coupleur comme ceux montré à la Figure 3.5, mais non couplée avec une deuxième branche. Le décalage latéral des guides (H) est toujours de 75 μm , mais la longueur des portions courbées baisse avec le rayon de courbure (de 4,7 à 3 mm pour des rayons de courbure de 75 à 30 mm).

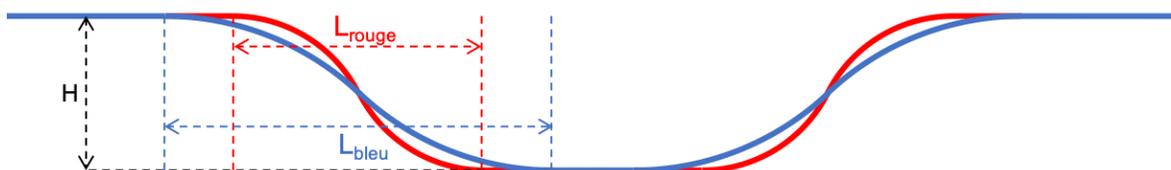


Figure 3.5 : Schéma représentant deux branches de coupleur (ou « demi-coupleurs ») superposées, construites avec des rayons de courbure différents : le guide rouge a un rayon de courbure plus petit que le guide bleu. Le décalage H reste constant mais les longueurs des portions courbées (L_{rouge} et L_{bleu}) changent.

Les mesures de transmission des guides en fonction du rayon de courbure sont présentées à la Figure 3.6-a. On remarque que les pertes dues à la courbure deviennent négligeables à partir d'environ 60 mm, la transmission totale d'un guide droit étant en moyenne de 49 %.

Le rayon de courbure de 75 mm choisi pour les coupleurs est donc suffisant pour éviter les pertes par courbure.

La meilleure transmission mesurée à 2850 nm pour un guide d'onde non couplé est de 53,8 %. L'accord modal entre la fibre de collection ou d'injection a été calculé numériquement à 95 % dans le cas d'un alignement optimal et pour des guides d'onde idéaux à saut d'indice. Pour chaque mesure, les distances entre le bloc et les fibres d'injection de collection sont ajustées pour maximiser la transmission. On suppose que la transmission des cavités Fabry-Perot à l'entrée (ou à la sortie) du guide d'onde est de 99,6 %. La transmission due à la propagation dans le guide d'onde est donc estimée à 60 %. Le guide d'onde étant long de 1,49 cm, on estime les pertes de propagation dans le guide à 1,49 dB/cm. D'après des mesures de spectre en transmission sur un échantillon de 4 mm d'épaisseur, on a une atténuation de 1,34 dB/cm à 2850 nm.

11 coupleurs ont été inscrits, avec une longueur de couplage variant de 0 à 5 mm. L'écart entre les guides d'onde dans la zone de couplage est de 25 μm centre à centre, ou $\sim 3,8$ μm bord à bord. Pour chaque coupleur testé, on a quatre mesures de puissance transmise : deux mesures (P_A et P_B) avec la fibre d'injection couplée avec l'entrée du guide A et deux autres mesures avec la fibre d'injection couplée avec le guide B. On définit la transmission relative T_r d'un coupleur comme étant le rapport P_X/P_{AB} , P_X étant la puissance mesurée à la sortie du guide non couplé avec la fibre d'injection et P_{AB} étant la somme des deux puissances de sortie. On a représenté à la Figure 3.6-b la transmission relative T_r des coupleurs ainsi que la transmission totale T_{tot} du coupleur (P_{AB}/P_{ref}) en fonction de la longueur de la zone de couplage L_c . On remarque que la transmission totale des coupleurs est à peu près constante et équivalente à celle des guides d'onde droits.

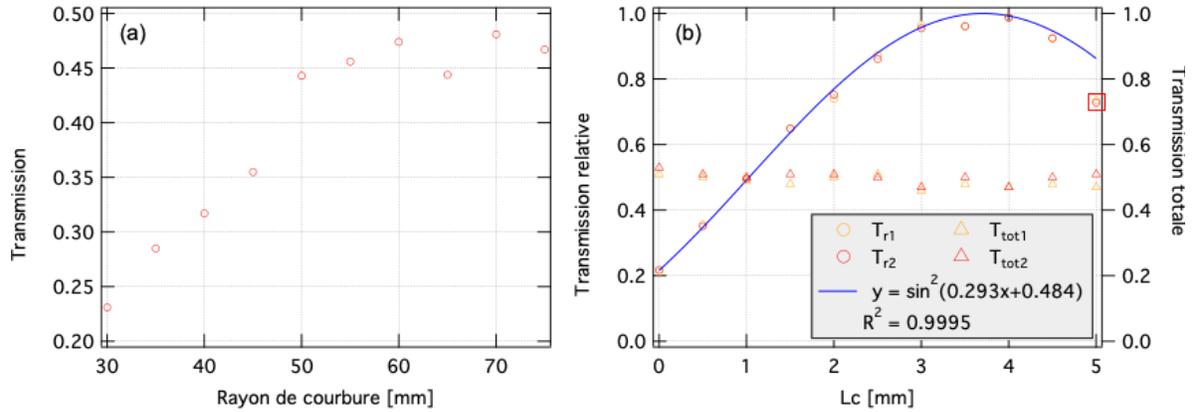


Figure 3.6 : Résultats de mesures de transmission à 2850 nm dans l'échantillon FBGG65 de (a) guides d'ondes courbés en fonction du rayon de courbure et (b) de coupleurs en fonction de la longueur de couplage L_c . Pour les coupleurs on a représenté la transmission totale (triangles, axe de droite) et la transmission relative entre les deux sorties (cercles, axe gauche). Les deux derniers points encadrés en rouge n'ont pas été pris en compte pour l'ajustement de la courbe bleu.

La transmission relative des coupleurs (qui ne prend pas en compte les pertes des guides d'ondes) évolue de ~22 % à ~99 %. La courbe ne commence pas à 0 % car même avec $L_c = 0$ mm, les portions courbées contribuent au couplage. D'après (11) et (12), la courbe obtenue peut être modélisée par une équation de la forme $y = \sin^2(C \cdot x + K)$ ou C est le coefficient de couplage au centre du coupleur et K représente la contribution des portions courbées du coupleur. K est une constante qui ne dépend pas de L_c car les portions courbées sont les mêmes pour chaque coupleur. On a construit une courbe en ajustant les paramètres C et K pour correspondre au mieux aux valeurs expérimentales (minimisation du χ^2). On a choisi de retirer le dernier point (coupleur #11 pour lequel $L_c = 5$ mm) pour l'ajustement des paramètres, car ce dernier semble « défectueux » par rapport aux autres. On trouve un coefficient de couplage $C = 0,293 \text{ mm}^{-1}$ et $K = 0,484$, avec un coefficient de détermination $R = 0,0563$ (courbe en bleu à la Figure 3.6-b). D'après l'équation (9), le coefficient de couplage théorique pour deux guides d'onde de section circulaire de rayon $a = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$, séparés de $25 \text{ }\mu\text{m}$ (centre à centre), d'indice $n_c = 1,703$, dans un milieu d'indice $n_m = 1,7$, le coefficient de couplage à $\lambda = 2850 \text{ nm}$ est $C_t = 0,287 \text{ mm}^{-1}$, soit ~98 % de la valeur extraite des données expérimentales. Nous avons précédemment supposé que les mesures de Δn étaient valables dans l'infrarouge moyen, et ce calcul ne met pas en défaut cette hypothèse, du moins à une longueur d'onde de 2850 nm. Ceci pourrait être compatible avec l'hypothèse d'une très faible dispersion spectrale des indices de réfraction pour ces verres, en particulier vers l'infrarouge.

Pour résumer, nous avons une série de coupleurs opérationnels dans l'infrarouge moyen dans un échantillon de verre BGG. À une longueur d'onde de 2850 nm, les mesures montrent qu'on arrive à un ratio de transfert de 98,9 % dans le guide d'onde couplé. Les pertes totales des coupleurs sont équivalentes à celles d'un guide d'onde droit. Les mesures des caractéristiques des guides d'onde (variation d'indice de réfraction) sont validées par le calcul théorique du coefficient de couplage qui correspond à la valeur déterminée expérimentalement. Dans la partie suivante, nous essayons de faire le même type de coupleurs dans un verre de silice.

3.3. Coupleurs directionnels dans un verre de silice

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'inscription de guides d'onde et de coupleurs pour l'infrarouge moyen dans la silice amorphe. Les échantillons commerciaux utilisés sont spécialement purifiés pour avoir une excellente transmission dans l'infrarouge jusqu'à environ 3,5 μm . À notre connaissance, aucun guide d'onde inscrit par laser opérant à plus de 2,5 μm dans la silice n'a été rapporté. Nous développons donc ici les premiers guides d'onde et coupleurs directionnels pour l'infrarouge moyen dans la silice amorphe. Nous aborderons dans un premier temps la fabrication des guides d'onde et problèmes rencontrés pour les guides de grand diamètre (apparition de fissures), puis nous passerons à la caractérisation de coupleurs directionnels à une longueur d'onde de 2850 nm.

3.3.1. Inscription de guides d'onde pour l'infrarouge moyen

L'inscription de guides d'onde par laser femtoseconde dans la silice pure est étudiée depuis longtemps et on trouve beaucoup d'exemples dans la littérature. Mais leur domaine d'application s'est jusqu'à présent limité au spectre visible et à l'infrarouge proche. Les diamètres des guides d'ondes monomodes sont généralement inférieurs à 10 μm dans ces régions de longueur d'onde. Pour des longueurs d'onde entre 2,5 et 3,5 μm , les guides d'onde (fibres par exemple) ont typiquement un diamètre de cœur de 15 μm (pour un Δn de 0,005, on a une longueur d'onde de coupure de $\sim 2,5 \mu\text{m}$). Nous cherchons ici à produire des guides d'onde de section circulaire de taille comparable dans un échantillon de silice amorphe.

Des guides d'ondes ont été inscrits dans un échantillon de silice F300 d'une longueur de 23 mm en utilisant l'installation délivrant des impulsions de 85 fs, à une longueur d'onde de 800 nm et à un taux de répétition de 250 kHz. Le front d'onde est rendu astigmatique par un télescope de lentilles cylindriques et faisceau laser est focalisé par un objectif de microscope (Mitutoyo, 50x, O.N. = 0,45) à environ 150 μm sous la surface de l'échantillon. Des tests d'inscription préliminaires ont montré qu'avec ces paramètres on peut atteindre des variations d'indice de réfraction jusqu'à $\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$ en utilisant des impulsions d'environ 1 μJ et en faisant une centaine de passages du laser à une vitesse de translation de 5 mm/s (sur la même ligne, sans décalage entre chaque passage). Le nombre de passages du faisceau est un paramètre très important : on passe d'un Δn de $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ pour 1 passage à $\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$ pour 100 passages. En utilisant des impulsions plus énergétiques, le Δn sature plus vite avec le nombre d'impulsions : on atteint au maximum $2 \cdot 10^{-3}$ avec des impulsions de 1,5 μJ .

Pour produire des guides d'ondes de section circulaire, on choisit donc la même méthode que pour les guides d'ondes et coupleurs dans le verre BGG, c'est-à-dire en plusieurs passages du faisceau laser suivant un ensemble de points formant un cercle, mais avec plus de points, pour augmenter le recouvrement entre les passages successifs et donc augmenter le Δn . Le motif de points dans le plan YZ (lignes d'inscription suivant l'axe X) est représenté à la Figure 3.7-a. Plusieurs guides d'onde ont été inscrits avec différents diamètres de la répartition de points, en utilisant des impulsions d'énergie de l'ordre de 1 μJ et une vitesse de translation de 5 mm/s.

Avec ces paramètres, on rencontre alors un phénomène délétère pour la qualité des guides d'onde : la formation de fissures le long des guides d'onde. Ces fissures apparaissent peu de temps après l'inscription et presque systématiquement après une opération de découpe ou de polissage des bords de l'échantillon (afin d'avoir des guides d'onde affleurant les surfaces latérales). Des exemples d'images prises au microscope optique de sections transversales et longitudinales de guides d'onde fissurés sont montrés à la Figure 3.7. Sur les images de sections transversales (a-c), les fissures sont en noir. Les fissures traversent souvent l'échantillon de part en part. On a même pu observer en direct au microscope la propagation d'une fissure le long d'un guide d'onde (Figure 3.7-d). Sur ces deux images, on observe la même portion d'un guide d'onde à quelques secondes d'intervalle et le trait foncé qui progresse dans le guide d'onde est une fissure qui avance par à-coup, à une vitesse moyenne de quelques dizaines de μm par seconde.

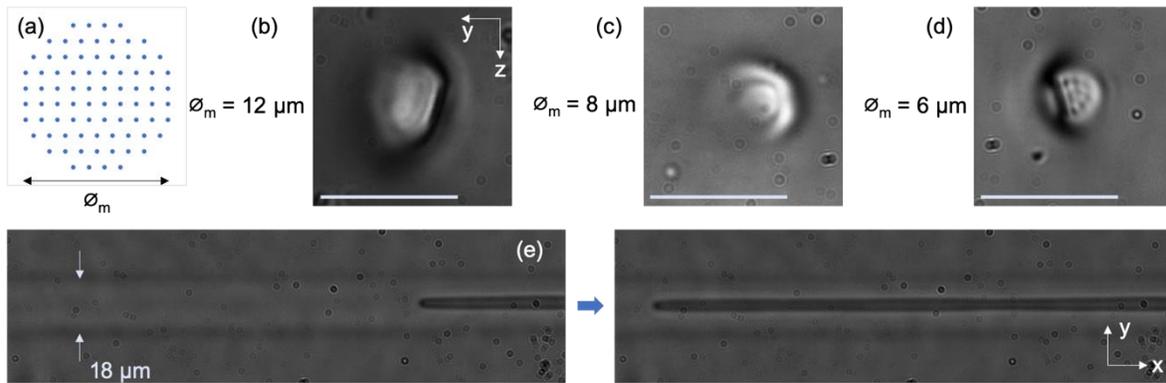


Figure 3.7 : (a) Distribution de points de passage du faisceau pour l'inscription de guides d'ondes inscrits dans la silice (impulsions de $0,84 \mu\text{J}$, vitesse de 5 mm/s). \varnothing_m est le diamètre du cercle formé par l'ensemble de points (80). Images au microscope optique de sections (b-d) transversales et (e) longitudinales de guides d'ondes inscrits dans la silice ayant été détériorés par des fissures. Le trait blanc représente une longueur de $25 \mu\text{m}$. Les deux images en vue de dessus (e) sont prises au même endroit, mais à quelques secondes d'intervalle. La fissure s'est propagée de quelques μm dans cet intervalle de temps.

Se pose alors la question de savoir pourquoi les guides d'onde larges sont si sensibles aux fissures par rapport aux guides d'onde de dimensions plus modérée. Une explication possible réside dans le fait que la variation d'indice de réfraction induite par irradiation laser est corrélée avec une densification locale de la structure de la silice [66,71]. Cette densification génère des contraintes sur la structure, et plus la structure est large, plus les contraintes sont importantes, amenant éventuellement à la rupture du matériau. Le polissage ou la coupe du matériau facilite la rupture en initiant des fissures. Une fois qu'une fissure commence à se former en surface elle se propage dans le volume du verre le long de la structure.

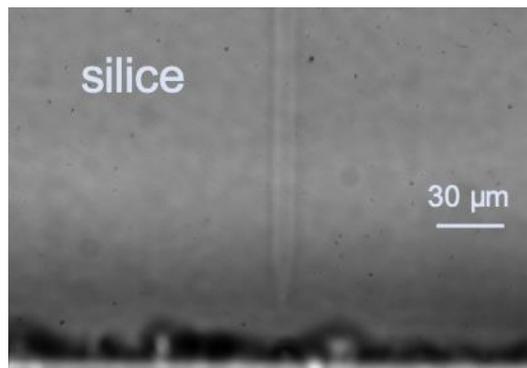


Figure 3.8 : Image au microscope optique de l'extrémité d'un guide d'onde inscrit dans la silice. Le bord de l'échantillon (en bas sur l'image) n'atteint pas le guide d'onde pour éviter la formation de fissures. À cause de l'effet du bord de l'échantillon sur le faisceau lors de l'inscription, l'extrémité du guide est déformée.

Pour pallier la formation de fissures, on limite la taille et l'augmentation de l'indice de réfraction. De plus, on ne polit pas les bords de l'échantillon jusqu'à atteindre les guides d'onde, mais on se limite à une distance d'une trentaine de μm entre les extrémités des guides et les faces latérales de l'échantillon. L'inconvénient, en plus d'avoir un changement d'indice faible, un guide de diamètre limité et non affleurant, les extrémités du guide sont déformées. En effet, à cause des réflexions et réfractions dues aux bords de l'échantillon, l'extrémité d'un guide d'onde n'est pas identique au reste du guide, ce qui peut ajouter des pertes (Figure 3.8).

Finalement, les paramètres d'inscription retenus pour les coupleurs directionnels dans la silice sont : des impulsions de $0,9 \mu\text{J}$, une vitesse de translation de 5 mm/s et 80 points de passages du faisceau. Le diamètre de la répartition de points est de $6 \mu\text{m}$ (Figure 3.9-a). Les dimensions de la structure générée par un passage du laser est de $\sim 6 \mu\text{m}$ suivant les axes Y et Z, elle est de section approximativement circulaire. Le recouvrement latéral et vertical entre deux passages consécutifs est estimé à 87 %. Les guides d'onde obtenus ont une largeur (selon l'axe Y) de $14,5 \mu\text{m}$ et une hauteur (selon l'axe Z) de $13,5 \mu\text{m}$. Un exemple de section transversale observée au microscope optique est représenté à la Figure 3.9-b.

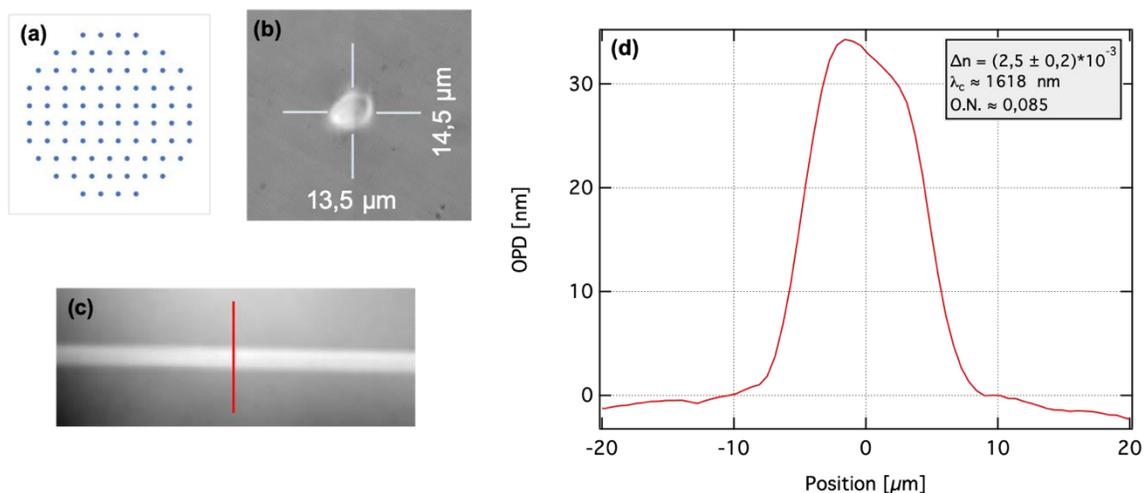


Figure 3.9 : Exemple d'inscription d'un guide d'onde dans la silice F300 avec des impulsions de $0,9 \mu\text{J}$ et une vitesse de translation de 5 mm/s . (a) ensemble de points (80) de passage du faisceau laser, avec un espacement de $0,6 \mu\text{m}$ entre chaque point. (b) Image au microscope d'un guide d'onde en vue de côté (c) image de phase du guide d'onde en vue de dessus et (d) profil de phase selon la ligne rouge.

Les mesures de phase sur plusieurs guides d'onde inscrits donnent une variation moyenne de l'indice de réfraction de $\Delta n = 2,5 \cdot 10^{-3}$. La variation d'indice de réfraction est légèrement

plus faible que pour les guides du verre BGG et leur diamètre est plus petit. Les guides d'onde dans la silice sont donc plus « faibles », au sens que le confinement de la lumière est moindre que pour les guides BGG. Pour un guide d'onde de section circulaire de diamètre $14,5 \mu\text{m}$, d'indice de cœur homogène $n_c = 1,4525$ dans un milieu d'indice $n_g = 1,45$, la longueur d'onde de coupure est de $\lambda_c \sim 1618 \text{ nm}$ et l'ouverture numérique est de $\sim 0,085$. Un exemple d'image de phase et de profil de phase d'un guide d'onde est visible à la Figure 3.9. La longueur d'onde de coupure des guides dans la silice est bien plus basse que celle des guides dans le verre FBGG65 de la partie précédente (2838 nm), ce qui signifie que le confinement du signal à 2850 nm est plus faible.

3.3.2. Coupleur directionnel, caractérisation à 2850 nm

11 coupleurs directionnels ont été inscrits dans l'échantillon de silice F300. Les trajectoires utilisées sont les mêmes que pour les coupleurs inscrits dans le verre FBGG65 (rayon de courbure de 75 mm). La distance entre les guides d'onde dans la zone de couplage est de $20 \mu\text{m}$ centre à centre, ou $5,5 \mu\text{m}$ bord à bord. La plus petite taille des guides permet de les rapprocher et donc d'avoir des coefficients de couplage plus grands. Les longueurs des zones de couplage varient entre 0 et 5 mm. La longueur de l'échantillon est de 23 mm.

On mesure la transmission des guides d'onde et des coupleurs avec le montage de la Figure 3.4. La transmission relative et la transmission totale des coupleurs en fonction de la longueur de la zone de couplage L_c sont montrées à la Figure 3.10.

Les transmissions totales des guides d'ondes droits et des coupleurs sont équivalentes. On mesure des valeurs entre 52 % et 63 %, suivant les guides d'onde. On n'a donc a priori pas de pertes causées par les portions courbées.

La meilleure transmission mesurée à 2850 nm pour un guide d'onde non couplé est de 63 %. L'accord modal entre la fibre de collection ou d'injection a été calculé numériquement à 88 % dans le cas d'un alignement optimal et pour des guides d'onde idéaux à saut d'indice. Pour chaque mesure, les distances entre le bloc et les fibres d'injection de collection sont ajustées pour maximiser la transmission. On suppose que la transmission des cavités Fabry-Perot à l'entrée (ou à la sortie) du guide d'onde est très proche de 100 %. La transmission due à la propagation dans le guide d'onde est donc estimée à 81 %. Le guide d'onde étant long de 2,3 cm, on estime les pertes de propagation dans le guide à 0,40 dB/cm. D'après des mesures de spectre en transmission sur un échantillon de 2 mm

d'épaisseur, on a une atténuation de 0,25 dB/cm à 2850 nm. L'écart est significatif entre ces deux valeurs. Les pertes plus importantes mesurées pour les guides d'onde peuvent provenir du fait que le guidage est faible à 2850 nm ($V \sim 1,4$).

La valeur maximale de transmission relative des coupleurs est de 91 %. Contrairement au cas du verre BGG, nous n'atteignons pas un transfert efficace ($\sim 99\%$) dans le guide d'onde non injecté. De plus, la dispersion (écart type par rapport à la courbe d'ajustement) des points est plus importante que dans le cas des guides d'onde dans le verre BGG.

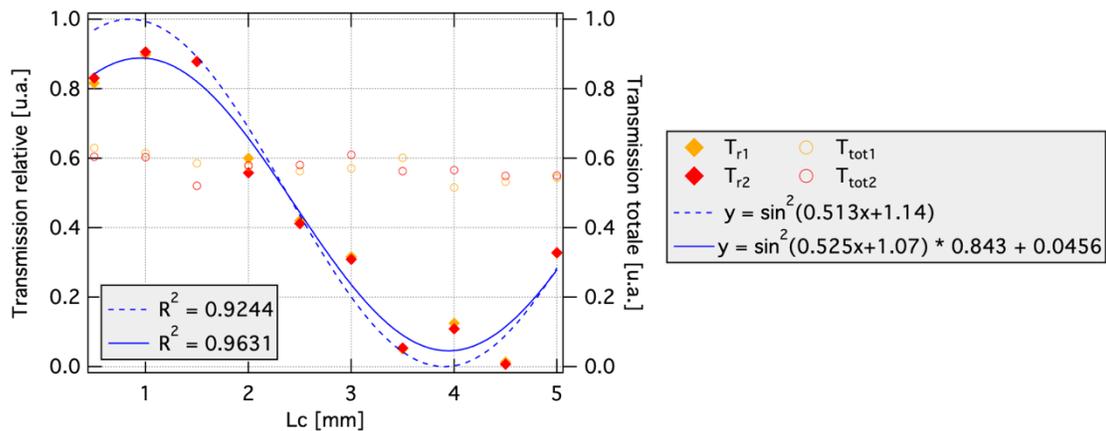


Figure 3.10 : Résultats de mesures de transmission à 2850 nm de coupleurs directionnels inscrits dans l'échantillon de silice F300. On a représenté sur le graphique la transmission totale (cercles, axe de droite) et la transmission relative des entre les deux sorties (losanges, axe gauche).

Pour déterminer le coefficient de couplage expérimental des coupleurs, on construit dans un premier temps une courbe de la forme $y = \sin^2(Cx + K)$ ou C est le coefficient de couplage au centre du coupleur et K représente la contribution des portions courbées du coupleur. Les paramètres C et K sont ajustés au mieux pour minimiser l'écart aux valeurs expérimentales et on obtient $C = 0,513 \text{ mm}^{-1}$ et $K = 1,14$, avec un coefficient de détermination $R = 0,9244$ (courbe bleue en trait discontinu à la Figure 3.10). Le facteur de fiabilité est moins bon que dans le cas des coupleurs dans le BGG, à cause d'une dispersion des points expérimentaux plus importante.

On a construit une seconde courbe avec des paramètres supplémentaires pour ajuster l'amplitude et le décalage vertical : $y = \sin^2(Cx + K) * A + B$. C'est une manière simple de décrire l'évolution du transfert de puissance d'un guide à l'autre dans le cas où un transfert total n'est pas atteint. On trouve cette fois-ci un coefficient de couplage $C = 0,525$, $K = 1,07$,

une amplitude $A = 0,843$ et un décalage $B = 0,0456$. Le coefficient de détermination est légèrement meilleur qu'avec la courbe précédente, avec $R = 0,9631$.

Les deux courbes d'ajustement donnent des coefficients de couplage relativement proches. Le coefficient de couplage calculé d'après l'équation (9), pour deux guides d'onde de section circulaire, de rayon $a = 7,25 \mu\text{m}$, séparés de $20 \mu\text{m}$ (centre à centre), d'indice $n_c = 1,4525$, dans un milieu d'indice $n_g = 1,45$, le coefficient de couplage à $\lambda = 2850 \text{ nm}$ est $C_t = 0,488 \text{ mm}^{-1}$, soit 95 % de la valeur déterminée avec la première courbe d'ajustement et 93 % de la valeur déterminée avec la seconde courbe d'ajustement. L'accord avec la théorie n'est pas aussi bon que pour le cas des coupleurs BGG, mais les valeurs de coefficient de couplage trouvées expérimentalement sont tout de même vraisemblables par rapport aux mesures des caractéristiques des guides d'onde.

Le fait qu'on n'ait une faible efficacité de transfert (91 %) est peut-être dû à la qualité des guides d'onde (plus de défauts dans la silice que dans le BGG). Les variations de conditions d'exposition peuvent faire varier sensiblement les caractéristiques d'un guide d'onde. Aussi, la qualité de surface de l'échantillon (salle, rayée) durant l'inscription des guides peut engendrer des défauts, visibles au microscope en lumière blanche et sur les images de phase (points du guide où la variation d'indice de réfraction n'est pas régulière). Pour un transfert complet de puissance, les constantes de propagation des modes doivent être identiques [121,124]. Si les guides d'onde ont des défauts, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas identiques, le transfert total de puissance dans un guide et dans l'autre ne sera pas possible. Un couplage trop fort, avec des guides d'onde trop proches, peut aussi conduire à un transfert de puissance incomplet entre les deux branches [124,126]. Dans ce dernier cas, l'existence de deux modes couplés est discutable et il est préférable de considérer les « super-modes » des deux guides d'onde, vus comme une seule structure.

3.4. Caractérisation des coupleurs avec un continuum

Nous venons de caractériser les guides d'ondes et coupleurs inscrits dans les verres BGG et silice avec une source monochromatique à 2850 nm. Nous allons maintenant observer le comportement des coupleurs directionnels en fonction de la longueur d'onde, à l'aide d'une source laser supercontinuum émettant dans l'infrarouge moyen entre 2,1 et 4,2 μm . Pour un même guide d'onde, plus la longueur d'onde d'un mode augmente, plus la partie

évanescence s'étend loin du cœur. On s'attend donc à avoir un couplage plus fort pour des grandes longueurs d'onde.

3.4.1. Montage et protocole expérimental

Pour étudier la réponse en longueur d'onde des coupleurs dans nos échantillons, nous disposons d'une source laser fibrée supercontinuum (Le Verre Fluoré Targazh) et d'un analyseur de spectre optique sensible de 1,9 à 5,5 μm (Yokogawa AQ6376), qui permet de détecter de faibles signaux et d'avoir une bonne sensibilité en longueur d'onde. Le schéma du montage est visible à la Figure 3.11, la source ne pouvant pas directement être injectée dans les coupleurs des blocs de verre, on utilise deux lentilles de ZnSe pour collimater et focaliser le faisceau dans une fibre de verre fluorozirconate (Le Verre Fluoré ND7, diamètre du cœur de 14,8 μm , O.N. de 0,12) qui a une longueur d'onde de coupure d'environ 2350 nm. La source ayant un spectre large, la dispersion chromatique des lentilles rend l'injection complète du signal impossible. L'injection dans la première fibre est faite de sorte à maximiser la puissance moyenne sur un détecteur à thermopile (Gentec XLP12) à la sortie de la fibre, fixée sur des platines de translation à 3 axes (Thorlabs MAX313D). Il est important de maintenir cette injection constante tout au long de l'expérience pour ne pas modifier le spectre du signal pendant les mesures.

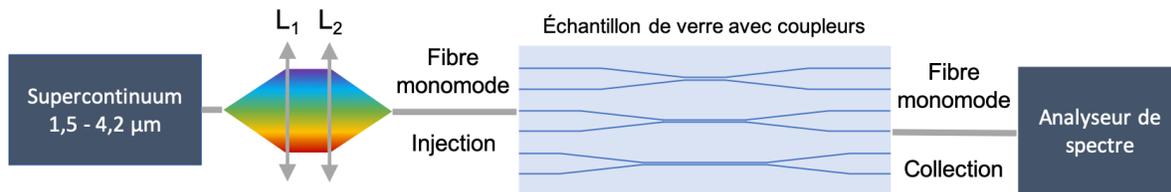


Figure 3.11 : Schéma du montage pour la caractérisation des coupleurs dans les verres BGG et silice avec un spectre large dans l'infrarouge moyen (1,5 à 4,2 μm) et un analyseur de spectre optique.

Le signal est ensuite injecté dans un guide d'onde du bloc de verre (silice ou BGG) et le signal est collecté par une fibre identique à la fibre d'injection. La fibre de collection est connectée à l'analyseur de spectre qui enregistre un spectre en dBm ($P[\text{dBm}] = -10\log(P[\text{mW}])$) en fonction de la longueur d'onde avec une résolution de 2 nm.

3.4.2. Coupleurs dans le verre BGG

On a représenté les spectres collectés à la sortie d'un guide d'onde isolé et aux sorties des guides A et B d'un coupleur (injection du signal dans le guide A) à la Figure 3.12-a. On remarque entre 2,5 et 2,8 μm des raies d'absorption qui correspondent à l'humidité présente dans l'appareil de mesure. Ces raies sont identiques sur chaque spectre et on peut donc s'en affranchir en faisant le ratio d'un spectre avec l'autre.

On remarque sur chaque spectre différentes modulations, qui correspondent aux transmissions des cavités formées entre la fibre d'injection et la face d'entrée du bloc de verre (notée F.P. 1) et entre la face de sortie du bloc et la fibre de collection (notée F.P. 2). Pendant les mesures, la fibre d'injection était placée à environ 20 μm du bloc tandis que la fibre de collection était placée à environ 200 μm , ce qui explique que les modulations liées à la deuxième cavité soient plus rapides et de plus faible amplitude (cf. Annexe : Cavité Fabry-Perot entre deux guides d'ondes). On voit qu'à cause des interférences produites par les cavités en entrée et en sortie de l'échantillon, la courbe est fortement modulée. Il est difficile de conclure sur la différence de transmission intrinsèque entre un coupleur et un guide d'onde seul.

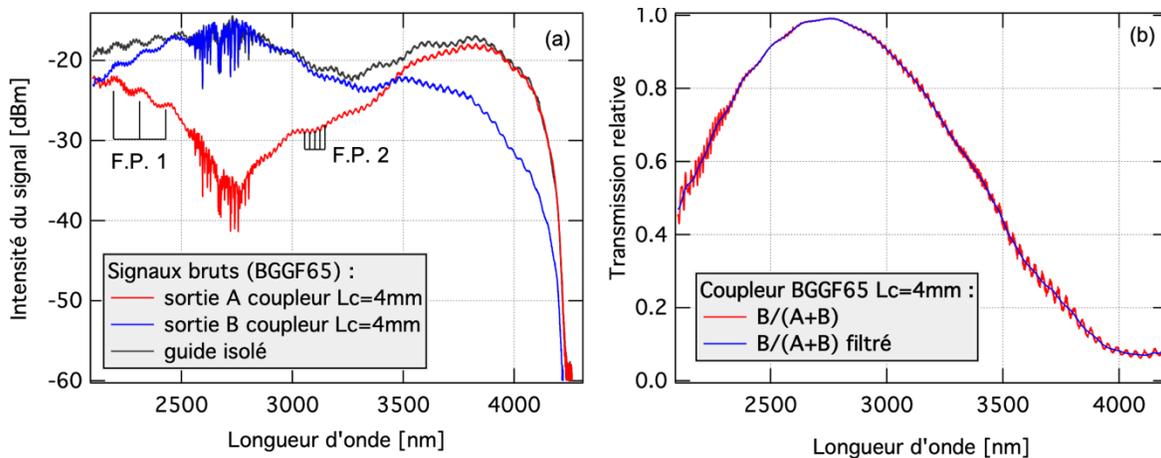


Figure 3.12 : (a) Spectres bruts en transmission des sorties des guides A et B d'un coupleur directionnel et d'un guide d'onde isolé dans l'échantillon FBGG65. (b) Spectre de transmission relative de la branche B du coupleur avec application d'un filtre coupant les hautes fréquences.

Pour connaître le rapport de puissance transférée dans la branche B du coupleur, on fait le rapport des puissances (en mW) des guides A et B par rapport à la somme des puissances en sortie du coupleur, en fonction de la longueur d'onde. Cette opération permet d'éliminer la contribution des raies de l'eau et des modulations dues à la cavité F.P. 1, parce que la

fibre d'injection n'est pas déplacée entre les mesures des spectres des sorties A et B. Si on fait le rapport des sorties A et B par rapport à la puissance de sortie d'un guide d'onde isolé, on obtient un spectre similaire, mais avec les modulations (du type de celles de la courbe grise à la Figure 3.12-a) parce que la position de la fibre par rapport au bloc n'est pas la même et il y a très peu de chance pour que les interférences produites soient les mêmes.

La courbe de transmission relative de la sortie de la branche A du coupleur est représentée à la Figure 3.12-b en rouge. On peut voir que les modulations dues à la cavité F.P. 1 sont bien réduites et on observe toujours les petites modulations dues à la cavité F.P. 2. Le fait que ces petites modulations aient une petite période (en $1/\lambda$) par rapport à l'évolution globale de la courbe permet de les distinguer aisément avec une analyse de Fourier. Pour faciliter la visualisation et l'exploitation des résultats, on a donc appliqué un filtre numérique coupant les hautes fréquences pour éliminer les modulations rapides (courbe bleue sur la Figure 3.12-b). Toutes les courbes de transmission relative qu'on présentera dans la suite de cette partie auront subi ce traitement numérique pour éliminer les hautes fréquences.

Dans l'échantillon FBGG65, deux coupleurs directionnels ont été testés. Pour chacun des coupleurs, la fibre d'injection était couplée avec l'entrée de la branche A du coupleur. Les transmissions relatives des branches A et B des coupleurs pour lesquels la longueur de couplage (L_c) est de 4 et 5 mm en fonction de la longueur d'onde sont montrées à la Figure 3.13.

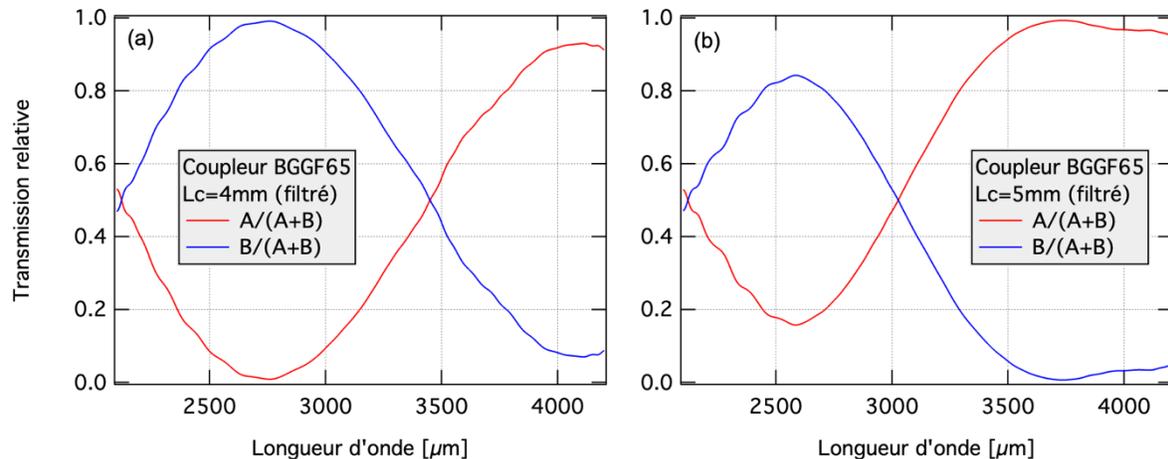


Figure 3.13 : Courbes de transmission relative (filtrées) en fonction de la longueur d'onde des branches A et B de deux coupleurs dans l'échantillon FBGG65 : coupleur avec une longueur de couplage de (a) 4 mm et (b) 5 mm. Injection systématique dans la branche A.

Pour le 1^{er} coupleur ($L_c = 4$ mm), le ratio de puissance transférée atteint un maximum de ~ 99 % pour une longueur d'onde de 2753 nm, puis diminue pour atteindre un minimum de ~ 7 % à 4095 nm. Le fait qu'on ne retombe pas à 1 % (ou moins) peut être expliqué par le fait que le transfert de puissance totale est impossible à cause du recouvrement trop important entre les modes [124,126]. Pour le 2^{ème} coupleur ($L_c = 5$ mm), le ratio de puissance transférée atteint un maximum de ~ 84 % à 2584 nm, puis diminue jusqu'à atteindre ~ 1 %. On aurait pu s'attendre à un transfert plus important que 84 % pour le 2^{ème} coupleur, mais il semble, comme on l'avait remarqué avec les mesures à 2850 nm, que ce coupleur soit défectueux. Un défaut dans le guide B de ce coupleur pourrait expliquer que l'amplitude de l'échange de puissance soit réduite pour $\lambda \sim 2580$ nm et qu'il ait des pertes importantes à plus grande longueur d'onde.

Globalement, l'évolution de la répartition de la puissance entre les branches des coupleurs en fonction de la longueur d'onde indique bien que le coefficient de couplage augmente avec la longueur d'onde. Pour les plus grandes longueurs d'onde, le comportement est différent pour les deux coupleurs. Il y a peut-être des variations de puissance plus importantes pour ces longueurs d'onde qui sont à la limite du spectre de la source.

3.4.3. Coupleurs dans le verre de silice

Dans l'échantillon de silice F300, deux coupleurs directionnels ont été testés. Pour chacun des coupleurs, la fibre d'injection était couplée avec l'entrée de la branche A du coupleur. Les transmissions relatives des branches A et B des coupleurs pour lesquels la longueur de couplage (L_c) est de 1 et 5 mm en fonction de la longueur d'onde sont montrées à la Figure 3.14.

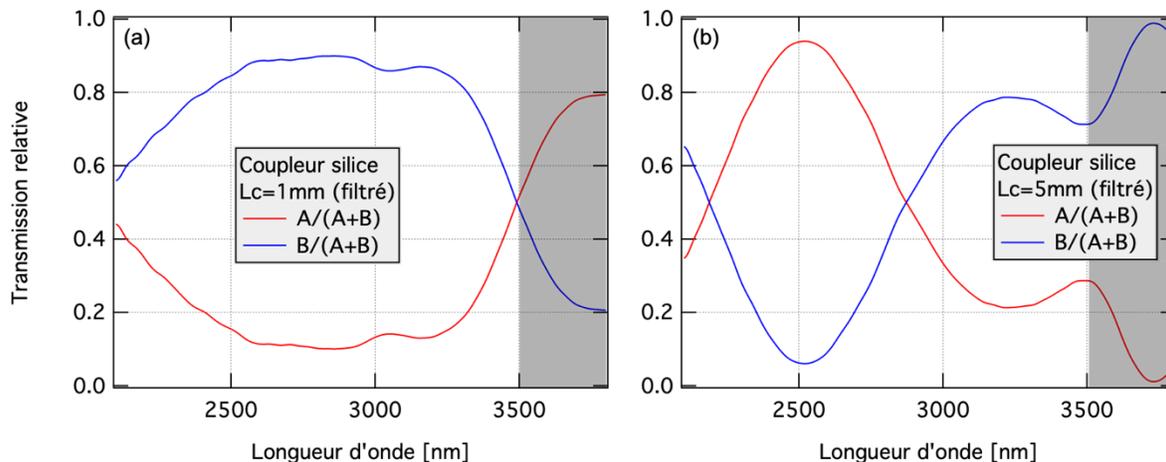


Figure 3.14 : Courbes de transmission relative (filtrés) en fonction de la longueur d'onde des branches A et B de deux coupleurs dans l'échantillon de silice F300 : coupleur avec une longueur de couplage de (a) 1 mm et de (b) 5 mm. Les parties grisées sont après la coupure multiphonon de la silice, où l'absorption est forte, ce qui doit affecter au final le comportement et efficacité de transfert énergétique entre les branches du coupleur.

Pour le premier coupleur ($L_c = 1$ mm), le ratio atteint un maximum d'environ 90 % vers 2850 nm. L'évolution du ratio n'est pas aussi régulière que sur les coupleurs BGG, probablement à cause de défauts. Pour le 2^{ème} coupleur ($L_c = 5$ mm), le ratio atteint un minimum de 6 % (94 % pour le guide A) à 2520 nm et remonte à 79 % à 3220 nm. Dans les deux cas, le comportement semble changer au-delà de 3,5 μ m, qui est la limite de transparence de la silice. Sur les spectres bruts, la puissance totale en sortie des coupleurs est inférieure à -30 dBm au-delà de 3,5 μ m.

De 2100 à 3500 nm, les courbes de transmission relative semblent témoigner d'une évolution croissante du coefficient de couplage avec la longueur d'onde. On remarque aussi que la distribution de puissance entre les deux modes évolue plus rapidement avec la longueur d'onde pour le 2^{ème} coupleur, parce qu'il a une plus grande longueur d'interaction. Plus la longueur d'interaction est grande, plus la sensibilité en longueur d'onde du coupleur est importante.

Comme pour les expériences à 2850 nm, les résultats avec la source large et les coupleurs dans la silice montrent une efficacité de couplage plus faible que pour les coupleurs dans le verre BGG, ce qui, comme on l'a déjà supposé, est peut-être dû aux défauts des guides d'ondes et au coefficient de couplage trop important des coupleurs dans la silice.

3.4.4. Modèle analytique des coupleurs

En nous basant sur la théorie des modes couplés qu'on a décrite à la partie 3.1.1, nous avons voulu vérifier si on pouvait reproduire les résultats expérimentaux du comportement des coupleurs en fonction de la longueur d'onde. On utilise pour cela les données des mesures de variation d'indice de réfraction et on suppose encore une fois que les guides d'onde sont de section circulaire et d'indice de réfraction homogène et invariant avec la longueur d'onde.

On commence par calculer les coefficients de couplage en fonction de la longueur d'onde et de la distance séparant les guides d'onde couplés dans les verres de BGG et de silice

avec l'équation (9). On a besoin de la dépendance en distance pour prendre en compte la contribution des parties courbées des coupleurs. Le coefficient de couplage en fonction de la longueur d'onde à une distance fixée est représenté en vert à la Figure 3.15 pour chaque matériau. Pour le cas du BGG (a), la distance est fixée à 25 μm , et pour le cas de la silice (b), la distance est fixée à 20 μm . Les transmissions relatives des branches non injectées des coupleurs sont calculées d'après l'équation (12). Les courbes obtenues sont représentées en bleu à la Figure 3.15.

Dans les deux cas, la courbe théorique ne correspond pas aux données expérimentales. Néanmoins, l'écart pour les petites longueurs d'onde est relativement faible et la courbe théorique suit l'évolution de la courbe expérimentale. Pour les plus grandes longueurs d'onde, l'écart est de plus en plus grand. Dans le cas du BGG, le coefficient de couplage est croissant sur toute la gamme de longueurs d'onde explorées, mais son taux de croissance diminue visiblement après 3 μm . Si on continue le calcul au-delà de 4,2 μm , on constate qu'il atteint un maximum d'environ 0,47 mm^{-1} à 4,5 μm puis qu'il diminue après. Dans le cas de la silice, le coefficient de couplage est croissant jusqu'à atteindre un maximum de $\sim 0,49 \text{ mm}^{-1}$ à 2,83 μm , puis diminue après.

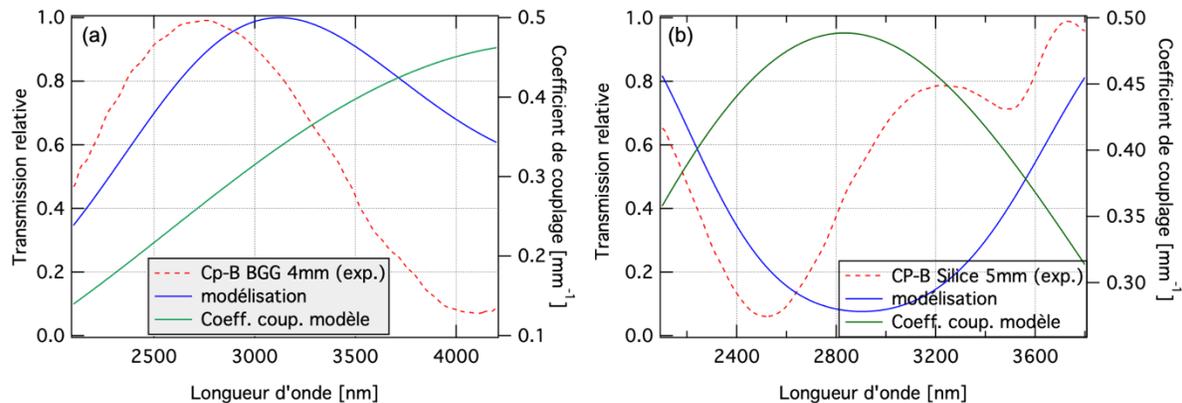


Figure 3.15 : Modélisation du ratio de transfert (axe de gauche) et du coefficient de couplage (axe de droite) pour (a) un coupleur directionnel dans le verre de BGG ($L_c = 4 \text{ mm}$) et (b) un coupleur directionnel dans le verre de silice ($L_c = 5 \text{ mm}$). Sur chaque graphe les données expérimentales sont représentées en rouge.

Le passage par maximum puis la diminution du coefficient de couplage calculé d'après l'équation (9) montre les limitations du modèle. On s'attend au contraire que le recouvrement entre les modes des guides d'onde soit plus grand à mesure que la longueur d'onde augmente, puisque l'extension des modes dans la gaine augmente avec la longueur d'onde.

D'autre part, à fort couplage, l'hypothèse de l'indépendance des modes couplés n'est plus valide et la notion de coefficient de couplage est discutable.

Une autre source d'écart entre notre modèle et l'expérience est le fait qu'on ne connaît pas précisément les caractéristiques des guides d'onde. La distribution réelle d'indice de réfraction n'est pas connue précisément et l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde n'a pas été mesuré non plus.

3.5. Modèle numérique des coupleurs

Dans cette partie, nous faisons une analyse des coupleurs directionnels avec un outil numérique qui permet de simuler la propagation de la lumière dans une structure définie en résolvant les équations de Maxwell. Les calculs sont faits grâce au logiciel LUMERICAL. Le but est de comparer les résultats de ces simulations avec les résultats expérimentaux et le modèle analytique développé précédemment sur les coupleurs directionnels inscrits par laser femtoseconde. Les calculs demandent de bonnes capacités de calcul, et comme nous étions assez limités de ce côté, les simulations prennent beaucoup de temps. Nous nous sommes donc limités au cas des coupleurs dans le verre BGG.

3.5.1. Présentation de la méthode

On utilise le produit MODE de LUMERICAL, qui permet notamment de faire des calculs de propagation d'onde électromagnétique dans des structures planaires d'optique intégrée. La résolution des équations de Maxwell est faite par une méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Le programme réduit une structure en 3 dimensions définie par l'utilisateur en une structure en 2 dimensions, définissant un indice effectif en chaque point du plan. L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite beaucoup moins de ressources de calcul qu'une résolution en 3D. Ce qui nous permet d'étudier le comportement d'une structure en faisant varier différents paramètres.

En contrepartie, les résultats donnés par ce solveur ne sont pertinents que si la structure définie par l'utilisateur est à géométrie plane, c'est-à-dire, par exemple, pour des guides

d'onde de section rectangulaire contenus dans un plan. Ce n'est pas le cas pour nos coupleurs dont les guides d'onde sont de section circulaire.

On choisit donc d'approximer les guides d'onde inscrits par laser femtoseconde par des guides d'onde de section carrée et d'indice de réfraction homogène. Les résultats ne seront donc pas quantitatifs mais des comportements globaux pourront être extraits. On fixe l'indice de réfraction en se basant sur les mesures de Δn . La longueur du côté du carré est choisie de sorte que l'indice effectif du guide d'onde carré soit le même que celui d'un guide d'onde de section circulaire, de diamètre de $21,2 \mu\text{m}$ et Δn de $3 \cdot 10^{-3}$ pour les guides d'onde dans le verre de BGG. On a donc des guides d'onde de section carrées de $18 \mu\text{m}$ de côté, d'indice $n_c = 1,703$, dans un milieu d'indice $n_m = 1,7$.

On a abordé le problème de deux façons. On a commencé par fixer les paramètres géométriques pour varier la longueur d'onde, ce qui permet de déterminer un coefficient de couplage en fonction de la longueur d'onde. On a ensuite fait varier la longueur de couplage dans un cas de faible couplage (petite longueur d'onde) d'une part et dans un cas de fort couplage (grande longueur d'onde) d'autre part, pour étudier l'efficacité de l'échange de puissance entre les deux guides d'onde dans chacun des cas.

3.5.2. Variation de la longueur d'onde

On commence par concevoir le coupleur : on place deux guides d'onde de section carrée dans un milieu d'indice $n_m = 1,7$ (BGG) tel que montré à la Figure 3.16. L'espacement entre les centres des deux guides d'onde est de $25 \mu\text{m}$. On place la source (continue, polarisée selon Y) sur l'entrée du guide d'onde A. Le guide A est plus long que le B de $0,5 \text{ mm}$ pour ne pas gêner l'injection. La source est définie automatiquement par le programme comme le mode fondamental du guide d'onde sur lequel elle est placée. Deux exemples de profils de champ électrique des modes sont montrés à la Figure 3.17 pour $2,8$ et $4,2 \mu\text{m}$.

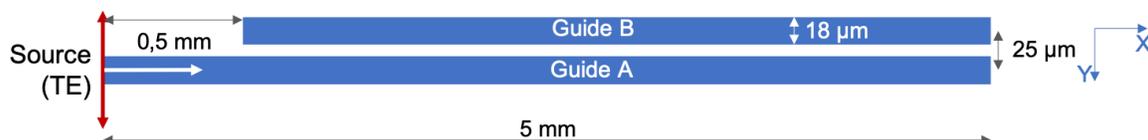


Figure 3.16 : Schéma de la construction du coupleur dans le logiciel de calcul numérique. La conception se fait dans un environnement 3D. Les guides d'onde sont constitués d'un cœur rectangulaire d'indice $n_c = 1,703$ et le milieu autour est un diélectrique d'indice $n = 1,7$.

Pour observer l'évolution de la puissance portée par chacun des guides d'onde en fonction de la distance parcourue dans le coupleur, on enregistre les caractéristiques du champ électrique sur l'ensemble du coupleur à la fin de la simulation. Huit simulations ont été réalisées avec cette géométrie, en faisant varier la longueur d'onde de la source de 2,8 à 4,2 μm par pas de 0,2 μm .

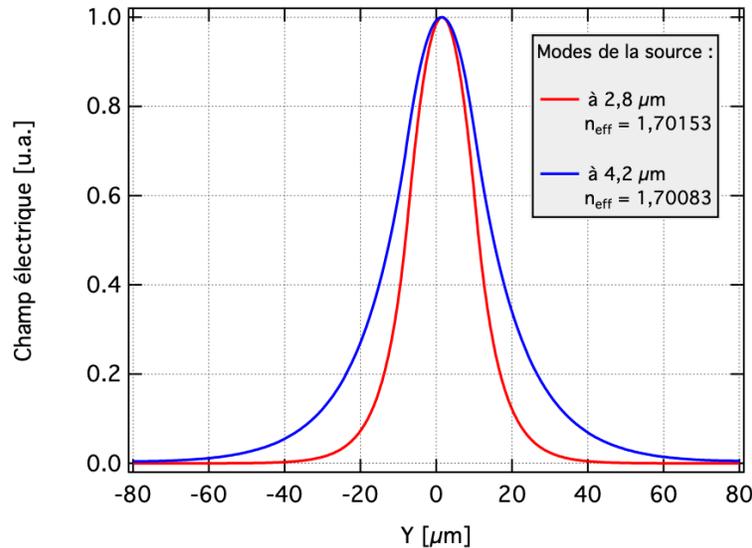


Figure 3.17 : Profils des champs électriques (normalisés) des modes de la source selon l'axe Y pour deux longueurs d'onde : 2,8 et 4,2 μm . Dans le premier cas, on est proche de la coupure ($V \sim 2,4$) et dans le deuxième cas on a un confinement moins fort ($V \sim 1,6$).

On analyse les résultats en calculant la norme du vecteur de Poynting en chaque point des simulations. Deux exemples d'images obtenues sont montrés à la Figure 3.18, pour les longueurs d'onde 2,8 et 4,2 μm . En observant simplement ces images, on constate que la période spatiale d'échange de puissance entre les deux branches du coupleur est plus courte pour la deuxième image, car le recouvrement des modes est plus important.

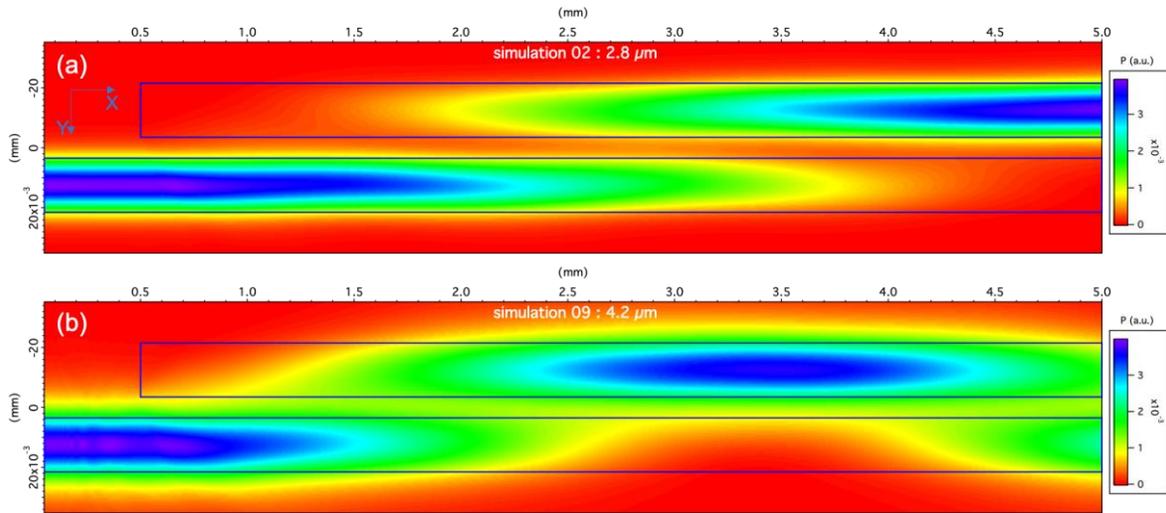


Figure 3.18 : Exemples d'images d'intensité du vecteur de Poynting le long du coupleur directionnel pour (a) une source à $2,8 \mu\text{m}$ et (b) une source à $4,2 \mu\text{m}$. Les rectangles bleus représentent les guides d'onde.

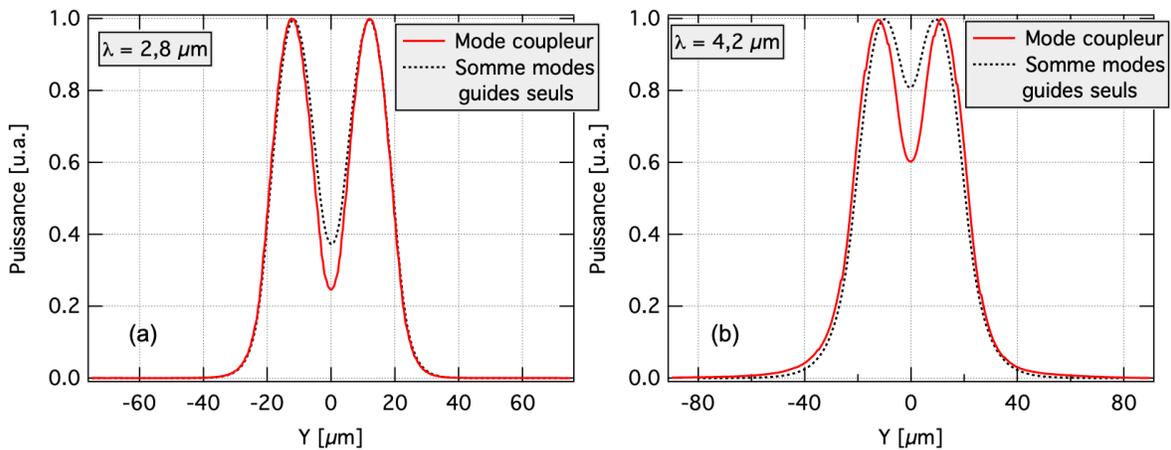


Figure 3.19 : Profils de puissance (normalisés) du coupleur quand la puissance est équirépartie entre les deux branches (ligne continue rouge) et des modes guides d'onde indépendants (ligne pointillée noire) pour les longueurs d'onde de (a) $2,8 \mu\text{m}$ et (b) $4,2 \mu\text{m}$.

On peut extraire des données les profils des modes du coupleur en fonction de la longueur d'onde et les comparer aux modes des guides d'onde isolés. On peut ainsi vérifier la validité de l'hypothèse de l'indépendance des modes dans la théorie des modes couplés utilisée dans les parties précédentes. Les profils en puissance (normalisés) des modes du coupleur et des modes des guides d'onde indépendants sont montrés à la Figure 3.19 pour $2,8$ et $4,2 \mu\text{m}$. À $2,8 \mu\text{m}$ la différence entre les deux profils est faible (écart de puissance au centre de $0,1$ u.a.), tandis qu'à $4,2 \mu\text{m}$ la différence est plus significative (écart de puissance au

centre de 0,2 et différence de largeur perceptible). On en conclut que dans le second cas notre modèle de modes couplés ne peut pas donner de résultat précis.

Pour déterminer le ratio de puissance dans le mode du guide d'onde B en fonction de la distance, on calcule pour chaque incrément (en X selon la direction de propagation) le rapport $P_B/(P_A+P_B)$, P_i étant la puissance dans le guide $i = A$ ou B . On obtient une courbe (Figure 3.20) qui nous permet de déterminer un coefficient de couplage en ajustant une courbe en $\sin^2(C * x + K) * a + b$, où C est le coefficient de couplage et a l'amplitude du ratio d'échange.

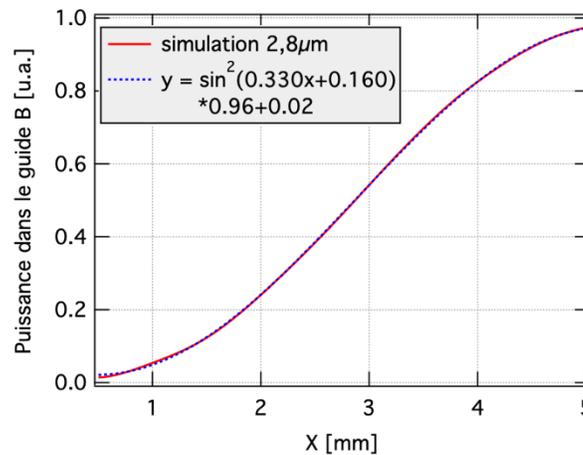


Figure 3.20 : Détermination de la répartition de puissance entre les branches du coupleur en fonction de la distance x . Les points de la courbe rouge sont calculés grâce aux profils de puissance de la simulation. La courbe en pointillés bleus est une fonction en \sin^2 , représentant l'échange de puissance entre les deux guides, permettant de déterminer un coefficient de couplage (ici $0,33 \text{ mm}^{-1}$).

On détermine la courbe de transmission relative et le coefficient de couplage pour chaque longueur d'onde testée et on obtient la courbe (cercles rouges) de la Figure 3.21-a. On obtient une courbe similaire à celle calculée pour le même intervalle de longueur d'onde avec le modèle de la partie 3.4.4, mais avec des valeurs supérieures : dans le cas de la simulation numérique on trouve les coefficients de couplage $C_{\text{num.}}(2,8 \mu\text{m}) \sim 0,33 \text{ mm}^{-1}$ et $C_{\text{num.}}(4,2 \mu\text{m}) \sim 0,54 \text{ mm}^{-1}$ tandis que le modèle analytique donne $C_{\text{analytique}}(2,8 \mu\text{m}) \sim 0,28 \text{ mm}^{-1}$ et $C_{\text{analytique}}(4,2 \mu\text{m}) \sim 0,46 \text{ mm}^{-1}$.

On peut approximer les coefficients de couplage en fonction de la longueur d'onde (données issues des simulations) par un polynôme de degré 2 (courbe bleue), et on utilise cette courbe pour construire une courbe de transmission relative d'un coupleur d'une longueur donnée. On a construit cette courbe pour un coupleur avec une longueur de couplage de

4 mm (courbe noire en pointillée à la Figure 3.21-b) et on la compare avec la courbe expérimentale (ligne bleue) du coupleur ($L_c = 4$ mm) dans le verre BGG. Pour construire cette courbe, on n'a pas pris en compte les parties courbées du coupleur puisqu'on ne connaît pas la dépendance du coefficient de couplage avec la distance. Pour compenser, on peut remplacer la longueur L_c par une longueur effective de couplage. On a construit la courbe en rouge avec $L_{\text{eff}} = 4,95$ mm, de sorte qu'elle coïncide avec la courbe expérimentale entre 2,7 et 3,2 μm . Une longueur effective de 4,95 mm pour un tel coupleur n'est pas aberrante, car d'après les résultats des mesures avec la source à 2850 nm (partie 3.2.2), on peut déterminer une longueur effective de 5,65 mm (pour $L_c = 4$ mm).

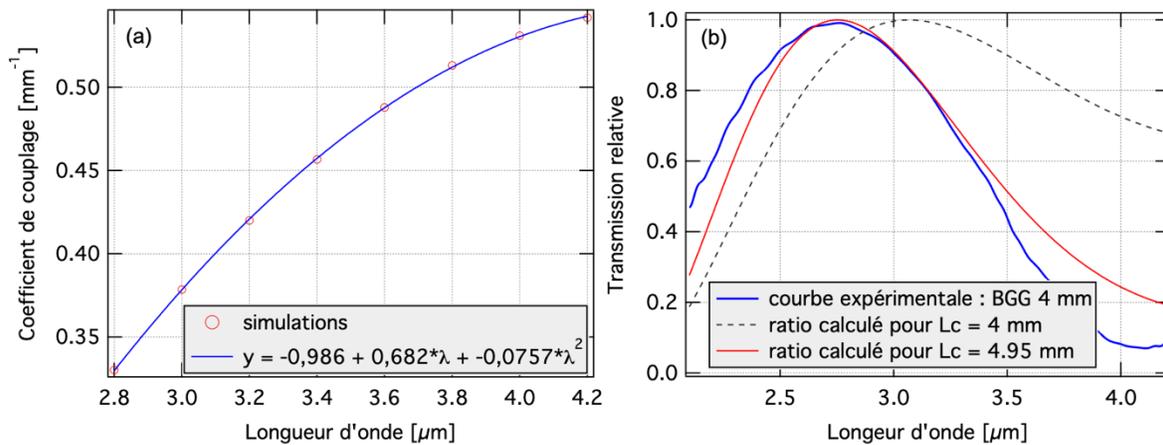


Figure 3.21 : (a) Coefficients de couplage déterminés par les simulations numériques et courbe d'ajustement par un polynôme de degré 2. (b) Calcul de la transmission relative d'un coupleur en fonction de la longueur d'onde et comparaison avec des données expérimentales dans le verre BGG pour une longueur de couplage de 4 mm.

3.5.3. Comparaison entre un couplage faible et un couplage fort

Dans cette partie, on cherche à montrer que l'amplitude d'échange d'énergie baisse quand le couplage entre les guides d'onde est fort. On va en particulier utiliser le cas d'un coupleur équivalent à ceux inscrits dans le verre BGG et on va comparer le cas d'une utilisation à 2,8 μm , avec un mode relativement bien confiné, au cas d'une utilisation à 4,2 μm , avec une partie évanescente du mode qui s'étend plus en dehors des limites du cœur.

On construit dans le logiciel un coupleur du même type qu'à la partie précédente, mais en ajoutant en plus des portions courbées d'un rayon de courbure de 75 mm, utiles pour séparer spatialement et donc mieux distinguer les modes des deux guides d'onde. Ainsi, à la position maximale de propagation le long de simulation, les modes de chacun des deux

bras présentent un recouvrement spatial complètement négligeable. Le schéma de la géométrie du coupleur est présenté à la Figure 3.22. Comme dans les simulations précédentes, on enregistre les caractéristiques du champ électromagnétique en chaque point de la simulation.

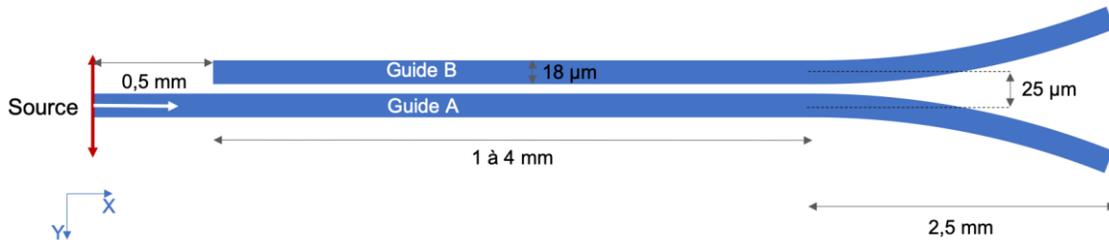


Figure 3.22 : Schéma de la construction du coupleur dans le logiciel de calcul numérique. On utilise maintenant des portions courbées ($R = 75 \text{ mm}$).

Pour les deux longueurs d'onde, on fait varier la longueur de couplage pour trouver la distance L_c à laquelle on a le maximum de transmission dans le guide B (à partir de l'entrée du guide A dans lequel l'énergie est initialement injectée). Les deux configurations sont montrées à la Figure 3.23.

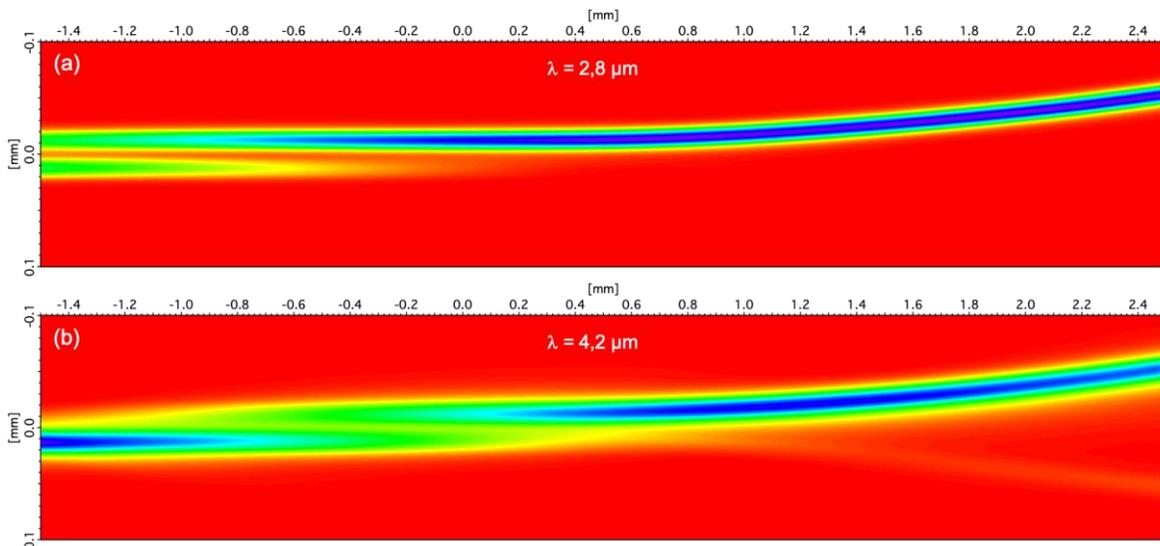


Figure 3.23 : Exemples d'images d'intensité du vecteur de Poynting le long du coupleur directionnel pour (a) une source à $2,8 \mu\text{m}$ et (b) une source à $4,2 \mu\text{m}$. Les parties courbées des guides d'onde (portions d'arc de cercle) sont comprises entre $X = 0$ et $X = 2,5 \text{ mm}$.

Pour calculer le ratio de puissance dans le guide B, on s'intéresse au profil de puissance à la fin du coupleur (à $X = 2,5 \text{ mm}$). À ce niveau du coupleur, la distance entre les guides d'onde est d'environ $100 \mu\text{m}$, ce qui est suffisant pour distinguer les deux modes. Des

exemples de profils de puissance sont montrés à la Figure 3.24-a ($\lambda = 2,8 \mu\text{m}$) et à la Figure 3.25-a ($\lambda = 4,2 \mu\text{m}$).

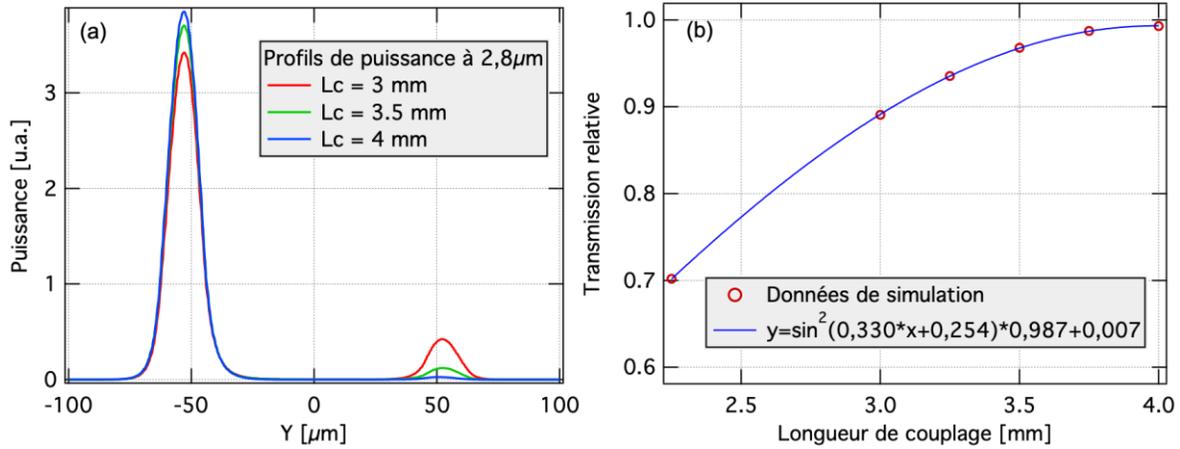


Figure 3.24 : (a) Profils de puissance (selon Y) en sortie de coupleur pour différentes longueurs de couplage, en utilisant une source à $2,8 \mu\text{m}$, initialement injectée dans le guide A situé du côté des Y positifs. (b) Ratio de puissance $P_B/(P_A+P_B)$ (cercles rouges) en fonction de la longueur de couplage et ajustement par une courbe en \sin^2 (ligne bleue).

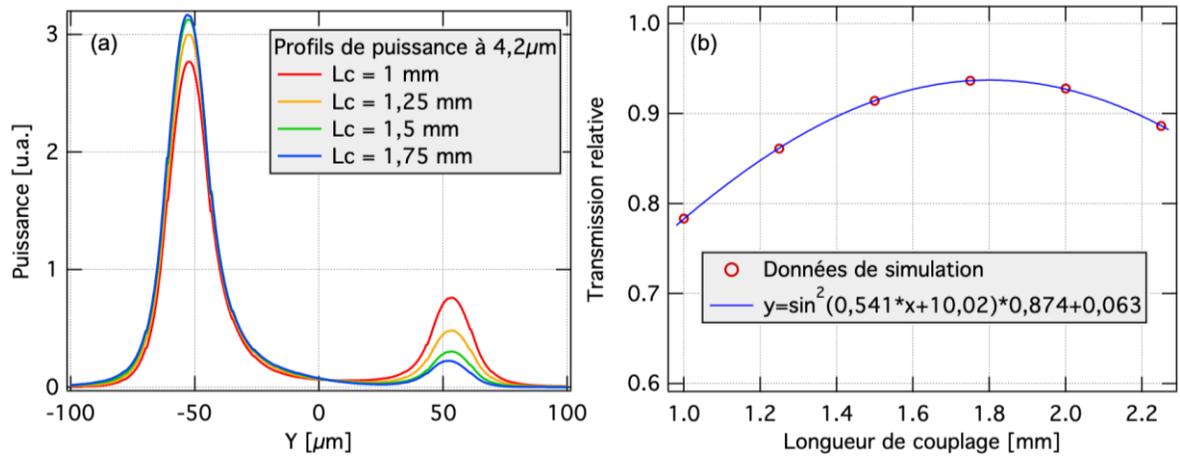


Figure 3.25 : (a) Profils de puissance (selon Y) en sortie de coupleur pour différentes longueurs de couplage, en utilisant une source à $4,2 \mu\text{m}$, initialement injectée dans le guide A situé du côté des Y positifs. (b) Ratio de puissance $P_B/(P_A+P_B)$ (cercles rouges) en fonction de la longueur de couplage et ajustement par une courbe en \sin^2 (ligne bleue).

Grâce à ces profils, on peut déterminer le rapport $P_B/(P_A+P_B)$ en fonction de la longueur de couplage. Les résultats sont montrés sur les graphiques à la Figure 3.24-b ($\lambda = 2,8 \mu\text{m}$) et à la Figure 3.25-b ($\lambda = 4,2 \mu\text{m}$). On ajuste les paramètres d'une courbe de la forme $\sin^2(C \cdot x + K) \cdot a + b$ pour passer au mieux par tous les points (ligne bleue). On remarque que dans le premier cas, avec un coefficient de couplage de $0,33 \text{ mm}^{-1}$, on atteint une transmission relative supérieure à 99 % alors que dans le deuxième cas, avec un

coefficient de couplage de $0,54 \text{ mm}^{-1}$, on atteint au maximum $\sim 94 \%$. Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales dans le verre BGG : maximum de transfert de $\sim 99 \%$ à 2750 nm et maximum de 93% à 4120 nm (cf. Figure 3.13).

On peut vérifier la conservation de l'énergie le long des guides d'onde (sur une portion droite) dans la simulation numérique. À une longueur d'onde de $2,8 \mu\text{m}$, on trouve une bonne conservation de l'énergie, avec une atténuation très faible de $-3,7 \cdot 10^{-3} \text{ dB/km}$. À $4,2 \mu\text{m}$, les pertes sont significatives, on mesure une atténuation de $0,56 \text{ dB/cm}$, qui peut être dues au fait que le guidage est faible à cette longueur d'onde.

3.6. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté l'inscription par laser femtoseconde de guides d'onde de section circulaire et de coupleurs directionnels pour l'infrarouge moyen dans un échantillon de verre BGG ainsi que dans un échantillon de silice. Les dispositifs ont été testés avec une source monochromatique à une longueur d'onde de 2850 nm ainsi qu'avec une source à spectre large émettant entre $2,1$ et $4,2 \mu\text{m}$.

Dans l'échantillon verre BGG purifié en OH, on a pu produire des guides d'onde avec un Δn d'environ $3 \cdot 10^{-3}$ et d'un diamètre de $21,2 \mu\text{m}$. Les mesures de transmission sur des guides constitués de portions d'arcs de cercle ont montré que les pertes dues à la courbure étaient négligeables pour des rayons supérieurs à 60 mm pour une longueur d'onde de 2850 nm . Les pertes de propagation dans les guides d'onde à 2850 nm ont été estimées à $1,54 \text{ dB/cm}$. Ces pertes proviennent principalement de l'absorption du verre ($1,34 \text{ dB/cm}$), causées par les impuretés OH.

Les guides d'onde inscrits dans la silice ont un Δn de $2,5 \cdot 10^{-3}$ et un diamètre de $14,5 \mu\text{m}$ la taille des guides d'onde et le Δn des guides dans la silice ont été restreints pour éviter la formation de fissures le long des structures. Nous pensons que ces fissures sont dues à la densification de la silice induite par l'irradiation par laser femtoseconde. Il a en effet été démontré que les modifications de type I dans la silice sont corrélées avec la densification locale de la structure [69,71]. Les pertes de propagation dans les guides d'onde à 2850 nm ont été estimées à $0,25 \text{ dB/cm}$, ce qui est bien moins que dans le cas du BGG, car la purification en OH de la silice est meilleure.

Plusieurs coupleurs directionnels, constitués de deux guides courbés chacun, ont été inscrits dans les échantillons de BGG et de silice. À 2850 nm, le comportement des coupleurs est en bon accord avec les prédictions théoriques dans le cas du BGG, avec, pour un des coupleurs, un transfert de ~99 % de l'énergie dans le guide d'onde non injecté. Dans le cas de la silice, les données expérimentales sont plus dispersées par rapport aux prédictions et le transfert d'énergie dans le guide d'onde non injecté atteint au maximum 91 %. Ces écarts à la théorie peuvent s'expliquer par la présence de défauts d'inscription plus nombreux et un recouvrement plus important des modes, empêchant le transfert total de l'énergie entre les modes.

Les tests menés avec la source étendue ont montré le fonctionnement de 2,1 à 4,2 μm pour les coupleurs dans le BGG et de 2,1 à 3,5 μm pour les coupleurs dans la silice. On a observé dans le cas d'un coupleur dans le BGG une amplitude réduite de l'échange d'énergie entre les modes pour les plus grandes longueurs d'onde (~4 μm), à cause du recouvrement important entre les modes. Cette explication est supportée par des simulations numériques. Dans le cas de la silice, l'amplitude de l'échange est moins importante que dans le verre BGG, à la fois à cause du fort couplage entre les guides d'onde et défauts survenus lors de l'inscription.

En résumé, nous rapportons ici la fabrication de premiers dispositifs pour l'infrarouge moyen, inscrits par laser femtoseconde dans des verres BGG et un verre de silice. Les coupleurs ont été testés sur une large gamme de longueurs d'onde, de 2,1 à 4,2 μm pour le BGG et de 2,1 à 3,5 μm . Les guides d'ondes dans le verre BGG ont des pertes plus importantes que dans la silice à cause de la purification qu'il reste à améliorer. Pour des longueurs d'onde inférieures à 3,5 μm , des dispositifs sont envisageables dans le BGG et la silice, mais la densification de la silice entraîne des contraintes qui fragilisent les structures. Au-delà de 3,5 μm , l'absorption de la silice est trop importante et le verre BGG devient particulièrement intéressant.

Chapitre 4 : Inscription dans les verres GGBK-Ag

L'idée de l'utilisation de l'argent pour sa sensibilité à la lumière ne date pas d'hier. La photographie, depuis ses débuts au XIX^e siècle, utilise des cristaux d'halogénures d'argent qui forment des atomes ou des agrégats d'argent après l'absorption de photons. Dans les verres, l'ajout d'argent en petite quantité, notamment sous forme d'oxyde d'argent dans les verres d'oxydes, apporte des propriétés spécifiques à l'argent via, entre autre, la structuration par laser femtoseconde. Le faisceau laser intense permet la formation et la diffusion d'ions, d'atomes et d'agrégats d'argent qui peuvent persister après l'irradiation. Ces différentes espèces d'argent ont de remarquables propriétés de fluorescence et peuvent engendrer de la génération de second harmonique. On peut aussi observer, à partir des agrégats d'argent, la formation de nanoparticules métalliques d'argent qui amènent d'intenses résonances de plasmons de surface. Ces propriétés induites par inscription par impulsions ultra courtes, spécifiques à l'argent, ont été rapportées dans plusieurs verres d'oxydes tels que : différents types de verres de phosphates [86,127–130], des verres de silicates [131] et des verres d'oxydes de métaux lourds [89].

Nous nous demandons donc si on peut obtenir les mêmes propriétés dans des verres à base d'oxydes de baryum, de gallium, de germanium et de potassium dopés à l'argent (GGBK-Ag). Dans ce chapitre, nous montrons qu'avec des paramètres particuliers d'inscription avec des impulsions d'un laser femtoseconde, on peut induire dans ces verres de la fluorescence, de la génération de second harmonique et des résonances de plasmons de surface, en plus d'un changement d'indice de réfraction positif.

4.1. Présentation du verre GGBK-Ag

4.1.1. Composition étudiée

Le verre étudié dans cette partie, qu'on note GGBK-Ag, est un dérivé des verres BGG, notamment étudié vis-à-vis du fibrage [29,30]. La fabrication des échantillons est décrite à la section 1.2.2. et leur composition est indiquée ci-dessous :

GGBK-Ag : 99 [28 Ga₂O₃ + 37 GeO₂ + 23 BaO + 12 K₂O] + 1 Ag₂O

En plus des oxydes de baryum, germanium et gallium, un des constituants principaux de ce verre est l'oxyde de potassium, présent à hauteur de 12 % molaire. L'ajout de potassium a pour effet de baisser la température de transition vitreuse du verre (d'environ 30 °C) et de baisser sa viscosité au point de ramollissement, ce qui permet d'abaisser la température de fibrage et donc de se placer à une température plus éloignée de la température de cristallisation [40]. Malgré des problèmes de cristallisation de surface lors d'essais de fibrage conventionnels, un verre de composition proche de celle étudiée dans ce chapitre a été fibré avec succès grâce à une méthode spéciale de fibrage [29].

Le verre étudié dans ce chapitre contient aussi 1 % molaire d'oxyde d'argent, Ag_2O , ce qui apporte de nouvelles propriétés de luminescence et modifie les processus d'interaction laser-matière et la réponse du matériau à l'irradiation par laser femtoseconde. En plus des types I, II et III, on peut obtenir de nouvelles propriétés par structuration laser, notamment dans des verres de phosphates : fluorescence, variation d'indice de réfraction spécifique, génération de second harmonique et dans certain cas résonances de plasmons de surface associées à des nanoparticules d'argent [86–88,132]. Dans ce chapitre, nous cherchons à savoir si on peut avoir une photosensibilité similaire dans le verre GGBK-Ag.

4.1.2. Spectroscopie de l'argent

L'insertion d'ions argent dans une matrice de verre d'oxydes apporte de remarquables propriétés d'absorption et de luminescence. L'état dans lequel se trouve l'argent et son environnement a une importance déterminante sur ces propriétés. Des analyses de spectres d'absorption et d'émission, et l'assignement des bandes aux différentes espèces d'argent dans des matrices de verres phosphates peuvent être trouvées dans les références [88,133].

L'argent peut se trouver à l'état d'ion Ag^+ isolé, dissous dans le verre, et/ou à l'état de paires Ag^+-Ag^+ . Les énergies des transitions optiques varient avec l'environnement de l'ion et donc avec la composition du verre. La concentration en argent joue également dans le poids relatif d'éléments argent isolés (Ag^+) ou sous forme de paires (Ag^+-Ag^+). Ainsi, la concentration en argent influence la spectroscopie associée du verre vierge (non irradié par laser), puisque les ions isolés et les paires n'ont pas les mêmes niveaux d'énergie. Ainsi, dans des verres de phosphate, on a observé de larges bandes d'excitation de l'argent typiquement centrées à 230 nm (ion Ag^+ isolé) et de 270 nm (paire Ag^+-Ag^+), avec de larges

bandes d'émission associées centrées à 290 nm et 370 nm, respectivement pour les ions isolés et les paires. Lorsque la concentration en argent augmente suffisamment, et dans des pourcentages dépendants de la matrice vitreuse phosphate choisie, les ions isolés semblent disparaître et laisser place à une spectroscopie majoritairement dominée par celles des ions sous forme de paires. Toutefois, dans certaines matrices vitreuses autres que les phosphates, la dissolution des éléments argent peut être moins favorable, avec des limites de solubilités plus basses, ce qui peut conduire aussi à la présence d'agrégats d'argent (avec leurs propres propriétés spectroscopiques) dans le verre synthétisé.

Sous l'influence d'une irradiation intense et répétitive, on peut induire la formation d'autres espèces, en commençant par la réduction d'un Ag^+ pour donner un Ag^0 ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$) et la photo-ionisation d'un Ag^+ donnant un Ag^{2+} ($\text{Ag}^+ \rightarrow e^- + \text{Ag}^{2+}$). Toujours sous l'action du laser, mais à des températures modérées, les ions et atomes peuvent diffuser dans la matrice vitreuse rigide et s'agréger, formant différentes espèces qu'on note Ag_α^{m+} , où α est le nombre de noyaux d'argent et m le nombre de charges. Ces agrégats d'argent, composés de quelques atomes, sont stables et peuvent donc persister après l'irradiation laser. Chaque espèce Ag_α^{m+} a ses propres bandes d'absorption et d'émission de radiation mais il peut être difficile de discriminer les espèces car ces bandes se recouvrent dans l'ultraviolet entre environ 280 et 400 nm. Dans les verres de phosphate [88], on en a identifié quelques-unes : Ag^0 (absorbant à $\lambda = 387$ nm), Ag_2^+ (absorbant à $\lambda = 302$ nm), Ag_4^{2+} ou Ag_8^{2+} (absorbant à $\lambda = 287$ nm et $\lambda = 340$ nm). Les radiations sont réémises sur un spectre très large, s'étendant sur une grande partie du spectre visible, avec un maximum autour de 500-550 nm.

Dans certaines conditions, la génération d'agrégats d'argent stables peut conduire à la croissance de nanoparticules métalliques, par un traitement thermique post-irradiation [88,128] ou directement lors de l'irradiation [89,131]. Ces nanoparticules produisent une absorption très intense autour de 440 nm, qui est due à une résonance de plasmons de surface (mouvement cohérent d'électrons de conduction à la surface d'un métal). Quand on a une croissance de nanoparticules, on observe une forte baisse de la luminescence des agrégats d'argent. Cette baisse est attribuée d'une part à la diminution du nombre d'émetteurs (agrégats convertis en nanoparticules) et d'autre part à une inhibition de la fluorescence des agrégats restants à cause d'un transfert d'énergie par résonance de type Förster [88].

4.1.3. Spectroscopie du verre GGBK-Ag

On a représenté les spectres en transmission de 200 nm à 7 μm d'un échantillon de verre GGBK-Ag d'une épaisseur de 3,6 mm à la Figure 4.1. La transmission s'étend d'environ 350 nm à 5,5 μm , avec une forte bande d'absorption à 3 μm et deux plus petites à 4,3 μm et 4,8 μm . Le spectre est similaire à ce qu'on observe dans les verres BGG à l'exception de la bande à 4,8 μm (qui pourrait correspondre à des résonances de groupes OH avec une forte liaison hydrogène [11]) et de l'absorption vers 400 nm plus importante dans le GGBK-Ag. Cette absorption UV relativement forte peut être due à la présence d'argent (ions ou agrégats) et on n'arrive pas à discriminer des bandes avec ces mesures : d'une part, il y a un certain recouvrement entre les bandes d'absorption des espèces à l'argent, et d'autre cela aurait peut-être nécessiter d'amincir l'échantillon à des épaisseurs très faibles (bien inférieures à 100 microns).

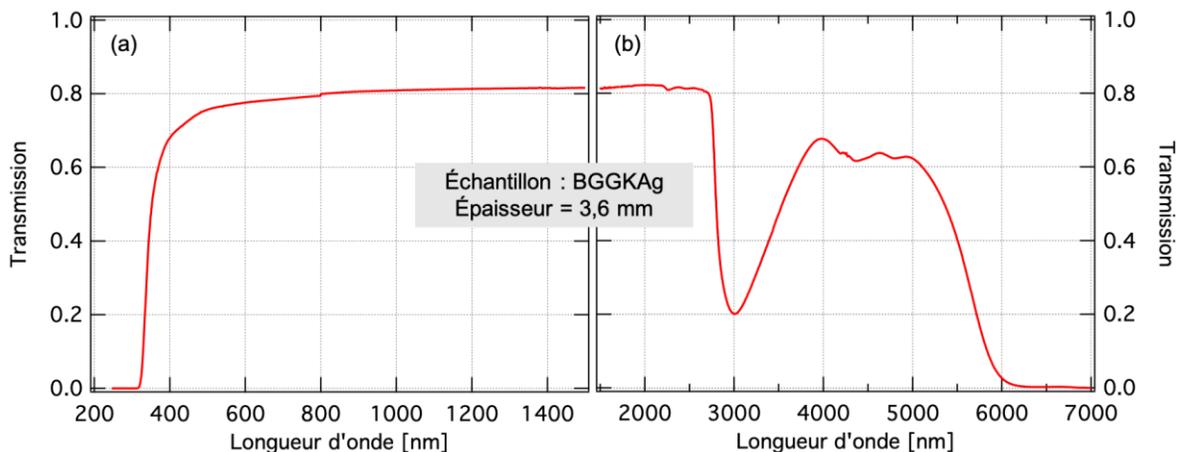


Figure 4.1 : Spectres en transmission (a) de 200 à 1500 nm et (b) de 1500 à 7000 nm d'un échantillon de verre GGBK-Ag de 3,6 mm d'épaisseur.

Des spectres d'émission, avec des longueurs d'onde d'excitation de 295 nm et de 320 nm, sont présentés à la Figure 4.2. On a ajusté les paramètres de deux fonctions gaussiennes aux points expérimentaux des deux graphiques. On trouve des longueurs d'onde centrales d'émission de 441 nm (pour une excitation à 295 nm) et de 471 nm (pour une excitation à 320 nm).

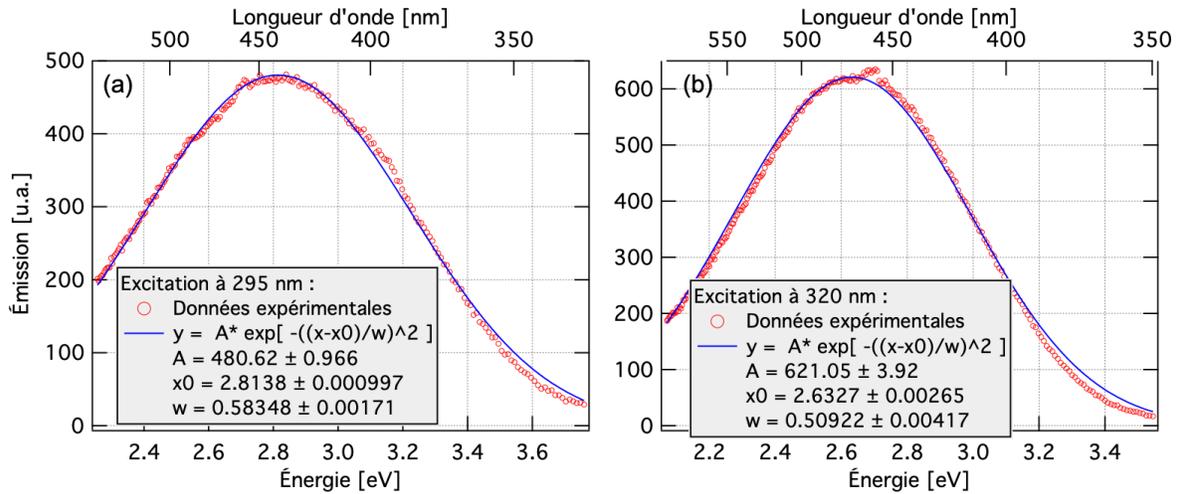


Figure 4.2 : Spectres d'émission du verre GGBK-Ag aux longueurs d'onde d'excitation (a) de 295 nm et (b) de 320 nm.

La Figure 4.3 montre les spectres d'excitation de l'émission à 410 nm et à 450 nm du verre GGBK-Ag. Pour chaque graphique, on a ajusté aux données deux bandes gaussiennes d'excitation. Pour l'émission à 410 nm, on a une gaussienne centrée à 298 nm et l'autre centrée à 262 nm. Pour l'émission à 450 nm, on a une gaussienne centrée à 308 nm et l'autre centrée à 271 nm. La gaussienne la plus intense, avec une émission forte autour de 300 nm, est attribuée à la luminescence d'agrégats d'argent (de type non déterminé et pas nécessairement unique, noté Ag_α) présents dans le verre non-modifié. La gaussienne plus faible, centrée autour de 265 nm, est attribuée aux ions Ag^+ (isolés ou sous forme de paires).

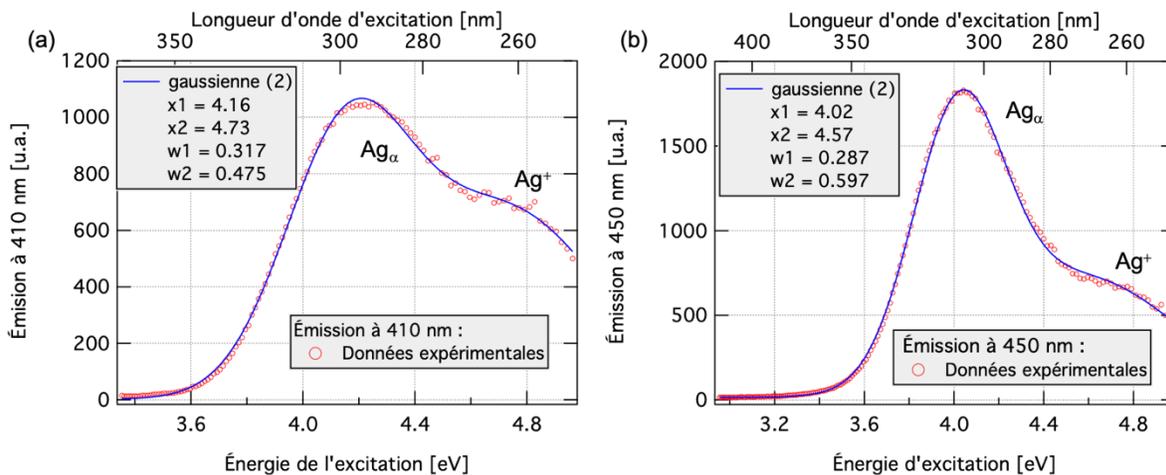


Figure 4.3 : Spectres d'excitation du verre GGBK-Ag. On a tracé l'intensité de l'émission à (a) 410 nm et à (b) 450 nm en fonction de l'énergie des photons d'excitation. Les courbes en bleu sont les sommes de deux gaussiennes ajustées aux données expérimentales.

La luminescence du verre GGBK-Ag est similaire à la luminescence des verres de phosphate dopés en ions argent irradiés à faible dose par laser femtoseconde, contenant à la fois des ions Ag^+ (isolés ou sous forme de paires) ainsi que quelques agrégats fluorescents. Ces résultats indiquent que l'argent présent à hauteur de 1% (molaire de Ag_2O) dans le verre GGBK-Ag n'est pas parfaitement dissous dans la matrice vitreuse et que agrégats d'argent sont présents dans le verre avant l'irradiation par laser femtoseconde. Cette matrice vitreuse accepte moins d'ions argent que les matrices à base de phosphate, qui peuvent accepter plusieurs pourcents molaires de Ag_2O sans former d'agrégats.

4.2. Variation d'indice et fluorescence photo-induites

Dans cette partie, nous exposons les résultats d'inscription dans un échantillon de verre GGBK-Ag avec deux différents montages d'inscription. Le premier utilise une source avec un taux de répétition de 250 kHz et produit des guides d'onde similaires à ceux rapportés au chapitre Chapitre 2 :. Le deuxième montage utilise une source avec un taux de répétition de 9,8 MHz et permet de produire des structures avec une variation positive d'indice de réfraction et de la fluorescence induite par des agrégats d'argent. L'utilisation d'un laser à taux de répétition élevé est plus favorable au régime de formation des agrégats d'argent. Les ions et charges ont besoin d'une multitude d'impulsions rapprochées pour les faire diffuser dans la structure vitreuse rigide jusqu'à former des agrégats stables. Le processus de diffusion s'apparente à des sauts successifs entre des pièges peu profonds. Pour optimiser la formation des agrégats stables, la durée entre deux impulsions consécutives doit être plus courte que la durée de vie du piège.

4.2.1. Inscriptions de guides d'onde à 250 kHz

Des structures en lignes droites, espacées au minimum de 50 μm , ont été inscrites en focalisant le faisceau laser à 150 μm sous la surface de l'échantillon avec un objectif de microscope d'ouverture numérique égale à 0,55 (Nikon, $f = 4 \text{ mm}$, 50x). Un télescope de lentilles cylindriques est placé dans le chemin du faisceau laser pour introduire de l'astigmatisme et réduire l'ellipticité des structures. Pour chaque ligne on a un seul passage du faisceau laser. La source délivre des impulsions de 85 fs à un taux de répétition de 250 kHz et à une longueur d'onde de 800 nm. Les échantillons ont été translatsés à des vitesses allant de 1 à 10 mm/s. L'énergie des impulsions utilisées varie de 0,5 à 0,8 μJ .

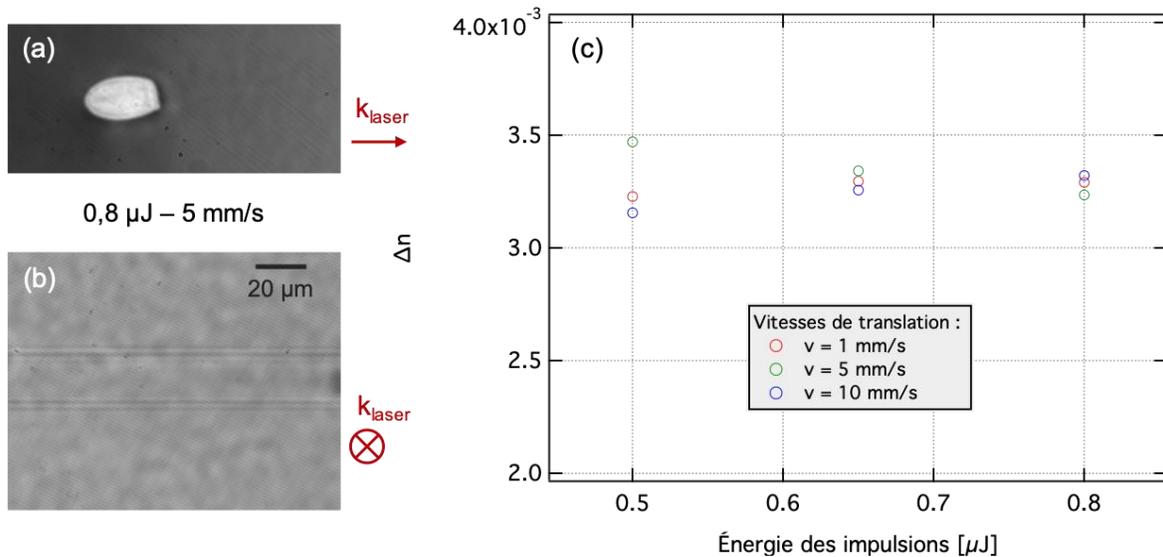


Figure 4.4 : Résultats d'inscriptions dans l'échantillon GGBK-Ag avec des impulsions de 85 fs, à une longueur d'onde de 800 nm et un taux de répétition de 250 kHz. Images au microscope optique en lumière blanche d'un guide d'onde (a) en vue de côté et (b) en vue de dessus. (c) Variations d'indice de réfraction en fonction de l'énergie des impulsions et de la vitesse de translation.

Des observations au microscope optique en lumière blanche d'un guide d'onde et les résultats de mesures de variations d'indice de réfraction sont présentés à la Figure 4.4. Les images montrent que les guides d'onde sont très semblables à ceux qu'on peut obtenir dans les verres BGG avec les mêmes conditions d'irradiation. Les dimensions et les formes des structures sont sensiblement les mêmes. On mesure des variations d'indice de réfraction entre $3,2 \cdot 10^{-3}$ et $3,5 \cdot 10^{-3}$. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées dans les verres BGG non purifiés ($5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$), mais plus élevées que dans l'échantillon FBGG65 ($\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ pour un seul passage du faisceau laser).

Aucune fluorescence photo-induite n'a été observée avec ce régime d'exposition. La même expérience a été menée sur un échantillon de verre GGBK, de même composition que le verre GGBK-Ag mais sans oxyde d'argent ($28 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 37 \text{ GeO}_2 + 23 \text{ BaO} + 12 \text{ K}_2\text{O}$). Les résultats avec cet échantillon sont identiques. Dans ce régime d'écriture, cela s'apparente à une inscription de variation d'indice de type I, et la photochimie de l'argent n'est pas activée : elle ne contribue donc pas à la modification d'indice produite. Ceci est analogue à ce qui a récemment été publié par Abou Khalil et al. [134] au sein d'un verre phosphate à l'argent.

4.2.2. Inscriptions de structures fluorescentes à 9,8 MHz

Pour générer des structures fluorescentes, on a utilisé un montage d'inscription utilisant un oscillateur femtoseconde (Amplitude Systèmes Tpulse 200) délivrant des impulsions d'une durée de 390 fs à un taux de répétition de 9,8 MHz et à une longueur d'onde de 1030 nm. Le faisceau laser (sans astigmatisme) est focalisé à environ 150 μm sous la surface de l'échantillon avec un objectif d'ouverture numérique 0,75 (Carl Zeiss, 20x). Les structures inscrites sont observées au microscope optique en lumière blanche, au microscope optique en illumination en champ large à 375 nm (rayonnement de la source coupé par un filtre pour n'observer que la fluorescence) et en microscopie de phase quantitative (technique décrite à la partie 2.1.2).

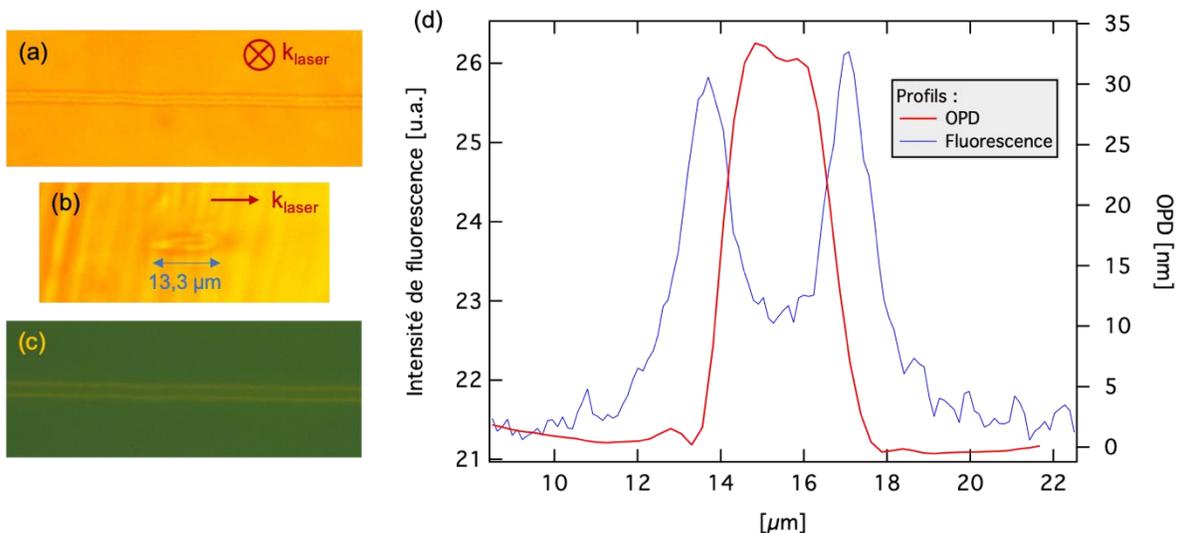


Figure 4.5 : Images au microscope optique en lumière blanche d'une structure inscrite (a) en vue de dessus et (b) en vue de côté. (c) Image au microscope en optique avec une illumination à 375 nm d'une structure inscrite. L'échelle est la même sur les trois images. (d) Comparaison des profils de phase et de fluorescence d'une structure inscrite.

On présente à la Figure 4.5 un exemple d'une ligne inscrite avec des impulsions de 30 nJ et à une vitesse de translation de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$. D'après les observations au microscope optique en lumière blanche en vue de dessus et en vue de côté, la largeur de la ligne est d'environ 3,5 μm et son épaisseur est de 13,3 μm . Ces dimensions sont supérieures aux dimensions du voxel d'interaction, calculées d'après les paramètres de l'objectif et du milieu (diamètre de 0,8 μm et longueur de 7 μm). Les profils combinés de phase différentielle (OPD) et de fluorescence (image captée par une caméra CCD) de la ligne photo-inscrite en vue de dessus sont présentés à la Figure 4.5-d. Chaque ligne inscrite est composée d'une ligne centrale où l'indice de réfraction est augmenté, large d'environ 3,5 μm , et de deux lignes de

fluorescence espacées d'environ $3,5 \mu\text{m}$. La fluorescence ne retombe pas à zéro loin de la ligne car le verre non modifié est lui aussi fluorescent (les structures apparaissent sur l'image avec un contraste d'environ 0,1).

Pour faciliter les mesures d'absorption (section 4.4.1), on a inscrit des structures denses (lignes proches) et suffisamment larges. Les motifs inscrits sont des carrés (Figure 4.6-b) constitués de lignes droites et de demi-cercles pour faire des demi-tours. L'espacement entre les lignes est de $5 \mu\text{m}$ et les carrés font $100 \mu\text{m}$ de côté. Les carrés sont inscrits avec de faibles vitesses de translation, de 20 à $230 \mu\text{m/s}$. Les résultats des inscriptions sont présentés à la Figure 4.6, à côté des images de deux carrés au microscope optique en lumière blanche et en excitation à une longueur d'onde de 375 nm (longueur d'onde absorbée par les agrégats d'argent qui réémettent dans le visible). On obtient, pour une gamme d'énergie relativement restreinte, des structures fluorescentes. Au-dessus de 31 nJ par impulsion, on remarque l'apparition d'explosions réparties de façon apparemment aléatoire le long de la ligne (Figure 4.6-c). Le seuil d'apparition des structures semble être situé à une énergie par impulsion entre $27,8$ et $29,3 \text{ nJ}$. Les incréments en énergie étant très faibles, de petites variations locales de composition du verre, de puissance de la source ou de vibrations dans le montage peuvent causer ce « hasard » dans la formation des structures. Le processus de formation des structures fluorescentes n'est pas progressif, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de montée progressive de l'intensité du phénomène proche du seuil.

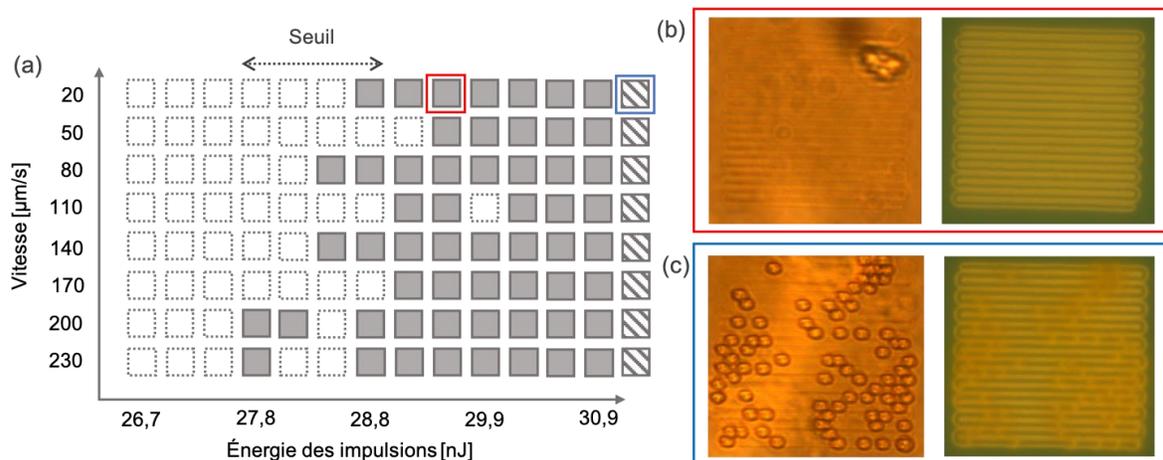


Figure 4.6 : (a) Résultats d'inscriptions dans l'échantillon GGBK-Ag avec des impulsions de 390 fs , à une longueur d'onde de 1030 nm et un taux de répétition de $9,8 \text{ MHz}$. Les carrés vides représentent les zones où aucune modification n'a été détectée, les carrés pleins représentent les zones où on observe la formation de structures fluorescentes et les carrés hachurés représentent les zones pour lesquelles on observe des structures fluorescentes

contenant des microexplosions. Des exemples de carrés fluorescents (c) avec et (b) sans microexplosions sont dans les encadrés : on a à gauche une image au microscope optique en lumière blanche et à droite une image au microscope optique en illumination à 375 nm.

Les profils combinés de phase différentielle (OPD) et de fluorescence (image captée par une caméra CCD) de quelques lignes d'un carré sont présentés à la Figure 4.7. Les courbes sont ajustées tel que la phase et l'intensité de fluorescence du fond (verre non modifié) soient nulles. Chaque ligne inscrite est composée d'une ligne centrale où l'indice de réfraction est augmenté, large d'environ $3,5 \mu\text{m}$, et de deux lignes de fluorescence espacées d'environ $3,5 \mu\text{m}$. On n'observe pas de Δn quand il n'y a pas de fluorescence photo-induite. Les résultats des mesures de Δn et d'intensité de fluorescence des carrés sont présentés à la Figure 4.8 pour 3 vitesses de translation de 50 à $230 \mu\text{m/s}$. On constate qu'il y a une majorité de Δn entre $3,5 \cdot 10^{-3}$ et $4,5 \cdot 10^{-3}$, sans tendance claire, mais on remarque en moyenne des variations d'indice plus importantes pour la vitesse de $50 \mu\text{m/s}$. En ce qui concerne l'intensité de fluorescence on voit qu'on a plus d'intensité (sur toute la plage de détection de la caméra) pour les vitesses les plus faibles. Pour la vitesse de $230 \mu\text{m/s}$ on a une baisse de l'intensité de fluorescence avec l'augmentation de l'énergie des impulsions. D'autres inscriptions ont montré que l'on ne parvient plus à former ces structures pour des vitesses de translation de plus de $500 \mu\text{m/s}$.

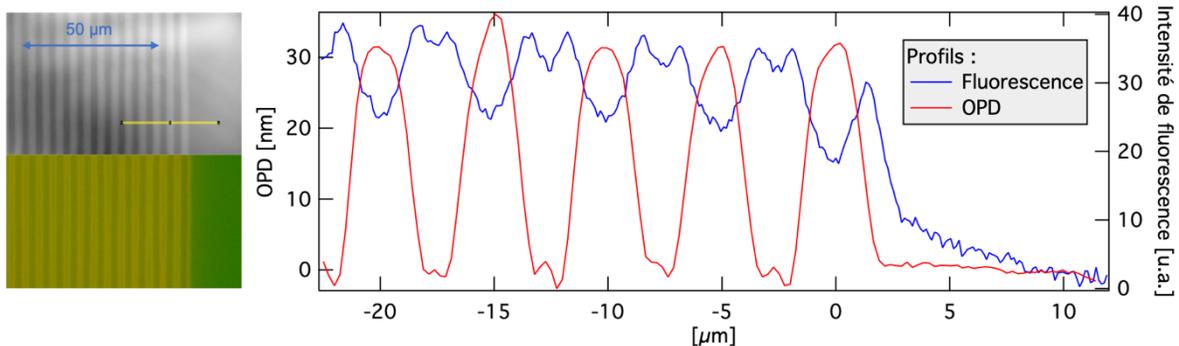


Figure 4.7 : Comparaison des profils de phase (OPD) et de fluorescence d'un « carré » ($29,5 \text{ nJ} - 230 \mu\text{m/s}$). Sur l'image de gauche, on a une vue du carré en phase (haut) et une vue en fluorescence (excitation à 375 nm). La ligne jaune représente la ligne sur laquelle on a représenté les profils de phase et de fluorescence.

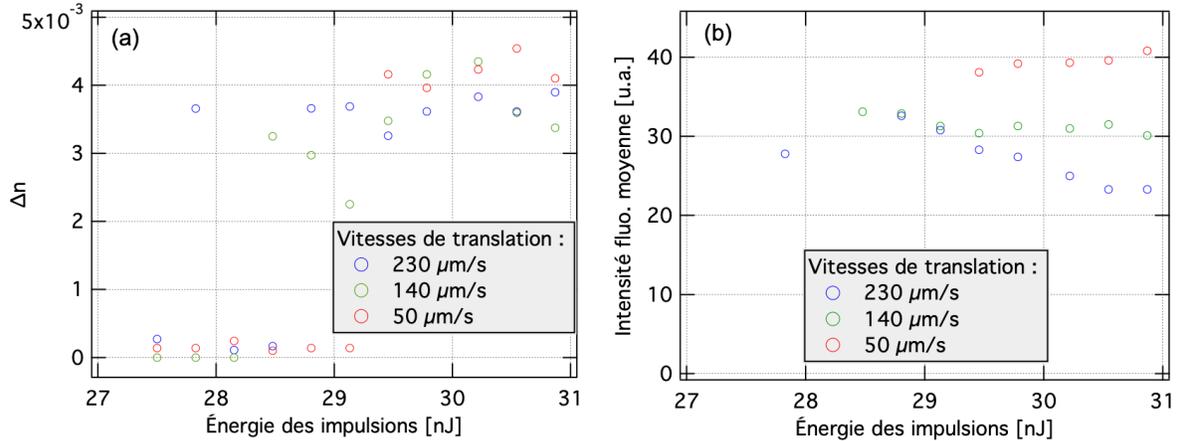


Figure 4.8 : Résultats des mesures (a) de variation d'indice de réfraction et (b) d'intensité de fluorescence. L'intensité moyenne de fluorescence est calculée grâce aux images obtenues au microscope optique avec une illumination à 375 nm : on a calculé la moyenne de l'intensité de chaque pixel à l'intérieur de chaque carré photo-inscrit.

Le type de structures photo-induites qu'on a obtenu dans le verre GGBK-Ag est différent de ce qu'on a pu observer dans d'autres verres dopé à l'argent. On a ici une augmentation de l'indice de réfraction en une ligne centrale et une double ligne de fluorescence. Dans des verres de phosphate de zinc [132] ou encore dans des verres de fluorophosphates [135], on peut aussi avoir une double ligne de fluorescence, mais la variation d'indice de réfraction est aussi est une double ligne et elle est corrélée à la fluorescence des agrégats d'argent. Dans les phosphates cette variation d'indice est attribuée à la variation de concentration des ions argent, diffusée vers l'extérieur du voxel. Dans le cas du verre GGBK-Ag, la fluorescence et la variation d'indice ont le même seuil d'apparition mais elles ne sont pas corrélées spatialement et leur évolution en fonction de l'énergie des impulsions est différente. La zone centrale d'augmentation de l'indice de réfraction est peut-être de même nature que les modifications de type I observé au chapitre Chapitre 2 : dans les BGG, mais apparaissant pour des seuils plus bas d'irradiance, de fluence ou de dose laser par impulsion (Figure 4.9). Cette différence de seuil est probablement due à la présence de l'argent, modifiant les mécanismes d'absorption, et au haut taux de répétition du laser. Ainsi, malgré l'apparition de traces de fluorescence démontrant la production d'agrégats d'argent, la modification d'indice semble majoritairement dominée par des processus indépendants de la présence d'éléments argent et de l'activation de leur photochimie par laser. Dans ce régime d'irradiation (haut taux de répétition de 9.8 Mhz, durée longue d'impulsions de 390 fs), nous n'observons pas de façon dominante l'inscription dans un régime de type A, bien

qu'il puisse y avoir une contribution mineure à l'inscription observée principalement de type I [134].

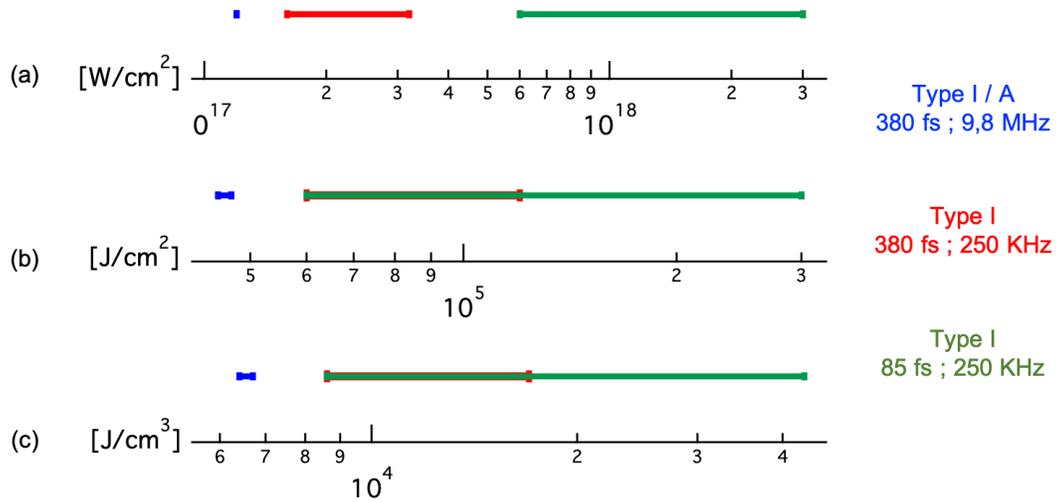


Figure 4.9 : Schéma récapitulatif des modifications (type I et/ou type A) obtenues dans les verres de type BGG, en fonction (a) de l'irradiance $[W/cm^2]$, (b) de la fluence $[J/cm^2]$ ou (c) de la dose laser $[J/cm^3]$. Ce schéma se base sur les données expérimentales des sections 2.2, 2.3 et 4.2.2.

4.2.3. Test de transmission d'un guide d'onde

Quelques guides d'onde ont été produits dans un échantillon de 7,1 mm de longueur. La transmission de ces guides d'onde a été testée avec une source fibrée émettant à une longueur d'onde de 633 nm (Quantum Photonics QFLD-520-10S). La fibre de la source est couplée bout à bout aux guides d'onde sur le côté de l'échantillon. Le signal transmis est collecté par un objectif et filtré par un diaphragme pour ne laisser passer que la lumière provenant du guide. L'objectif fait l'image de la sortie du guide d'onde sur une caméra ou sur un détecteur à semi-conducteur (Newport 818-VIS). Le guide pour lequel on a mesuré la transmission la plus grande a été inscrit avec des impulsions de 30 nJ, avec une vitesse de translation de 50 $\mu m/s$. Les images des différents modes observés et la transmission totale mesurée sont montrées à la Figure 4.10. Les images de différents modes montrent que le guide d'onde est multimode à 633 nm. On mesure une faible transmission globale de 8 %, en partie à cause du faible couplage entre le guide et la fibre d'injection (45 %, calculé numériquement pour un guide d'onde elliptique à saut d'indice positionné au mieux), mais aussi à cause de la diffusion tout le long du guide, visible à l'œil nu.

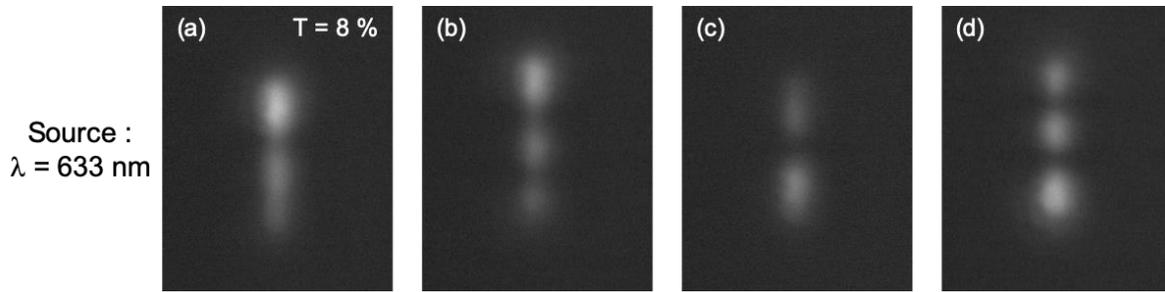


Figure 4.10 : Image de plusieurs modes à la sortie d'un guide d'onde inscrit dans un échantillon de verre GGBK-Ag. La source est une diode laser émettant à 633 nm. La meilleure transmission enregistrée est de 8% pour le mode (a).

Des tests avec une source à 2850 nm ont été effectués sur les mêmes guides d'onde, mais aucun signal transmis n'a été détecté. Comme on l'a vu à la Figure 4.1-b, l'absorption à 2850 nm est importante (on peut estimer la transmission à environ 16% pour une épaisseur de 7,1 mm) et la transmission calculée numériquement entre les modes du guide d'onde et de la fibre est estimé à environ 43 %. Les pertes peuvent aussi provenir du faible guidage, le guide d'onde étant relativement étroit ($\sim 3,5 \mu\text{m}$). Tous ces facteurs peuvent expliquer l'absence de signal mesuré sur le détecteur pour une longueur d'onde de 2850 nm.

4.3. Mesures de micro-fluorescence

Dans cette partie, nous exposons les résultats d'analyses spectroscopique de la fluorescence réalisées sur les structures (carrés) inscrites par laser femtoseconde à haut taux de répétition (9,8 MHz, 380 fs, 1030 nm) de la section 4.2.2., dans un échantillon de verre GGBK-Ag. Ces mesures sont utiles pour l'identification des éléments à l'origine de la fluorescence.

On a utilisé un micro-spectrophotomètre en rétrodiffusion (Horiba Labram HR800). La source d'excitation est une diode laser émettant à une longueur d'onde de 405 nm. Le faisceau de la source est focalisé dans l'échantillon (10x, O.N. = 0,2) et le signal rétrodiffusé est collecté par le même objectif. Un trou confocal de $100 \mu\text{m}$ de diamètre permet de filtrer spatialement la lumière provenant du volume confocal et la longueur d'onde de la source est réfléchié par un filtre. On utilise un réseau de 150 tt/mm dispersant la lumière pour observer le spectre de fluorescence sur un détecteur.

Dans un premier temps, on réalise les mesures de spectres de fluorescence sur différents carrés et dans le verre non modifié (à la même profondeur que les structures, environ

150 μm). Chaque spectre enregistré est la moyenne de dix spectres, mesurés avec un temps d'acquisition de trois secondes chacun. Les spectres sont corrigés de 450 à 750 nm à l'aide d'un spectre de fluorescence de référence. Les spectres du verre non modifié et de trois structures différentes, inscrites avec des vitesses de translation de 50, 140 et 230 $\mu\text{m/s}$, sont présentés à la Figure 4.11-a. Pour les trois carrés, on constate une large bande, avec un maximum d'émission à environ 540 nm. Cette fluorescence est caractéristique des agrégats d'argent Ag_m^{x} . Comme pour les observations au microscope optique avec une excitation à 375 nm, l'intensité de l'émission augmente quand la vitesse de translation de l'échantillon diminue. La bande d'émission au-delà de 700 nm, présente dans le verre non modifié et dans les carrés fluorescents, dont l'origine est probablement à chercher dans la méthode de synthèse de ce verre puisqu'il a été observé que cette émission au-delà de 700 nm est également présente dans ce verre sans argent. On a tracé la différence entre les spectres des différents carrés et le spectre du verre non modifié à la Figure 4.11-b. On remarque que la bande au-delà de 700 nm ne semble pas être affectée par l'inscription par laser femtoseconde. D'autre part, l'émission de fluorescence excitée à 405 nm conserve un profil spectral similaire pour les différentes conditions d'irradiation, avec une amplitude qui augmente avec la dose déposée (ici avec le nombre d'impulsions cumulées en chaque position irradiée).

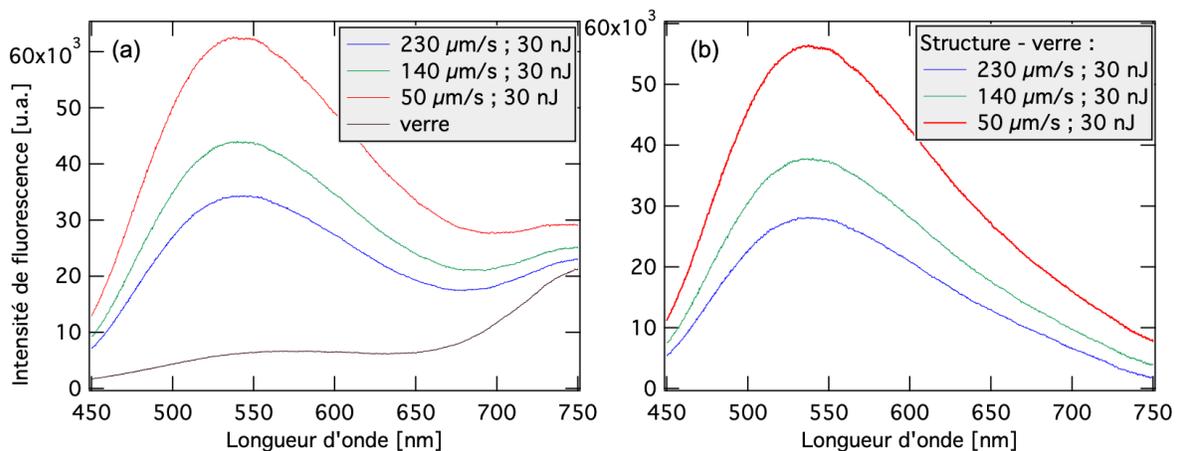


Figure 4.11 : Spectres de fluorescence entre 450 et 750 nm avec une excitation à 405 nm de carrés inscrits dans un verre de GGBK-Ag (9,8 MHz, 380 fs, 1030 nm). (a) Spectres (corrigés) de trois carrés inscrits à des vitesses différentes et du verre vierge. (b) Spectres des trois carrés retranchés du spectre du verre non modifié.

On fait ensuite une série de spectres espacés dans le temps sur une même structure pour tester la stabilité d'émission sous excitation laser. Ceci a conduit à observer une dérive de l'amplitude d'émission de fluorescence, présentant ainsi un déclin temporelle de la

fluorescence. Pour cela, on allume la source (405 nm) irradiant la structure à un temps $t = 6$ s et on effectue un spectre toutes les 3 secondes de 0 à 300 s. L'intensité de l'émission à 540 nm (correspondant à la longueur d'onde d'émission maximale de la Figure 4.11-b) en fonction du temps est tracée à la Figure 4.12-a pour le verre non modifié et à la Figure 4.12-b pour un carré inscrit avec des impulsions de 29,4 nJ et une vitesse de 230 $\mu\text{m/s}$. Afin d'estimer les temps caractéristiques présents, on a aussi ajusté des modèles de cinétique d'ordre 1 indépendantes (exponentielles décroissantes) pour passer au mieux parmi les points expérimentaux. Cette modélisation très simple n'explique toutefois pas les mécanismes en jeu à l'origine du déclin de fluorescence sous irradiation laser. Il est intéressant de noter qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de blanchissement irréversible. En effet, le niveau de l'émission revient à sa valeur d'origine si on coupe la source d'excitation suffisamment longtemps (de l'ordre de quelques dizaines de minutes). Il faut donc certainement voir ici d'un changement d'état réversible des agrégats d'argent, dont le mécanisme photo-induit conduit à un nouvel état non fluorescent. Un tel état « noir » relaxe alors vers l'état initial des agrégats d'argent (avec un autre temps caractéristique de relaxation) lorsque l'excitation laser est arrêtée.

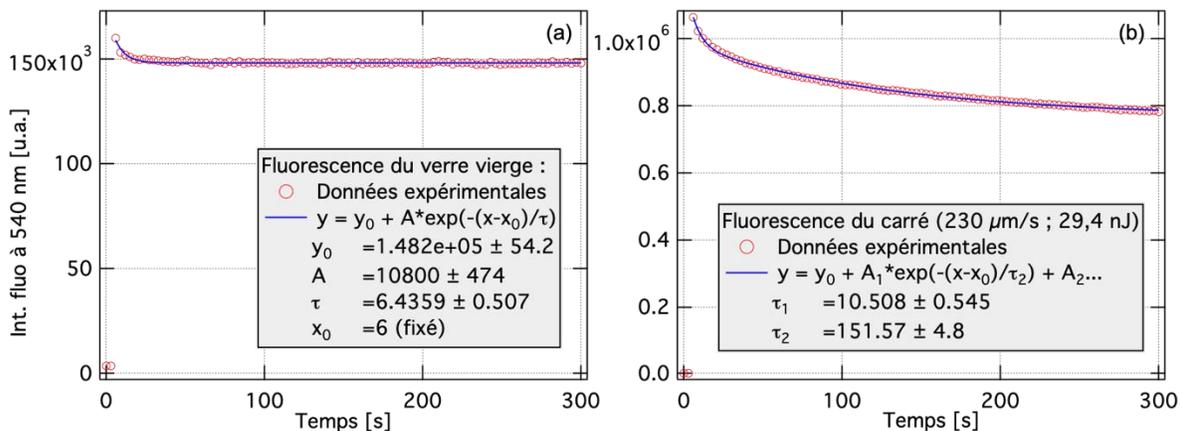


Figure 4.12 : Intensité de fluorescence émise à 540 nm (excitation continue à $t = 6$ s à 405 nm) en fonction du temps pour (a) le verre vierge et (b) un carré fluorescent inscrit par laser. Pour le verre, on a ajusté les paramètres d'une courbe de décroissance exponentielle pour en déduire un taux : $\tau_{\text{verre}} \sim 6,4$ s. Pour le carré inscrit, on a utilisé deux exponentielles et on en déduit donc deux taux : $\tau_1 \sim 10,5$ s et $\tau_2 \sim 152$ s

La décroissance de l'intensité de l'émission à 540 nm indique la présence de processus de désexcitation vers des états à longue durée de vie (comparé aux durées de vie des agrégats d'argent ns ou sub-ns). Au bout d'un certain temps de pompage, ces états « noirs » (c'est à dire non émetteurs de fluorescence) sont saturés et l'intensité de fluorescence se stabilise.

Dans le cas du verre non modifié, on a tracé une courbe ajustée avec une seule exponentielle de faible amplitude par rapport à la totalité du signal et avec un temps caractéristique τ_{verre} de environ 6,4 s. Pour les structures fluorescentes induites par laser femtoseconde, on a un bon ajustement aux données expérimentales avec deux exponentielles : une première avec un temps caractéristique court τ_1 de 10,5 s et de faible amplitude, puis une deuxième avec un temps caractéristique plus long τ_2 de 152 s et une amplitude plus grande. Le temps τ_1 est relativement proche du temps τ_{verre} présent dans le verre non irradié. Ces temps ne correspondent pas à des temps de vie de niveaux électroniques mais sont fonction de la probabilité de transition vers un état noir, du nombre d'états permis et de l'intensité lumineuse d'excitation.

On peut conclure de ces mesures que l'irradiation par laser femtoseconde engendre la formation de nouveaux éléments fluorescents qu'on a identifiés comme étant des agrégats d'argent. Certains de ces agrégats d'argent sont présents dans le verre avant inscription en petite quantité. On a aussi remarqué qu'il n'y a pas de photoblanchiment permanent des éléments fluorescents, ce qui est en accord avec la luminescence des agrégats d'argent observée par ailleurs [136]

4.4. Mesures de micro-absorption

Une nanoparticule d'argent a une forte absorption causée par la résonance de plasmons de surface. Cette absorption dépend du milieu diélectrique environnant, et elle est typiquement centrée vers 440 nm dans les verres oxydes. Les caractéristiques de cette absorption (longueur d'onde, largeur, intensité) dépendent des propriétés intrinsèques de la nanoparticule ainsi que de son environnement. En nous basant sur des mesures d'absorption résolues en longueur d'onde des structures, on peut estimer la taille et la densité des nanoparticules générées lors de l'inscription. Dans cette section, nous démontrons la présence de nanoparticules métalliques d'argent, formées directement pendant l'irradiation par laser femtoseconde (1030 nm, 390 fs, 9,8 MHz), dans un échantillon de verre GGBK-Ag. Les structures investiguées sont les carrés dont l'inscription est décrite à la section 4.2.2.

4.4.1. Spectres de micro-absorption

On a mesuré l'absorption dans le verre non modifié et dans différents carrés avec un microspectrophotomètre en transmission (CRAIC 20/30 PV). On a donc accès à la transmission différentielle locale induite par l'irradiation laser. La surface sondée lors de la mesure de transmission sous objectif est un carré de 75 μm de côté. Ainsi, la valeur mesurée de micro-transmission différentielle est une valeur moyennée spatialement sur la surface sondée lors de la mesure. Une telle valeur est donc dépendante du taux de remplissage de la zone sondée au sein des carrés inscrits : elle ne traduit donc pas directement la micro-transmission uniquement localisée au niveau des lignes induites d'agrégats d'argent. Les micro-transmissions différentielles de cinq carrés photo-inscrits sont présentées à la Figure 4.13. On remarque une forte absorption à environ 440 nm, correspondant à la résonance de plasmons de surface des nanoparticules d'argent. Dans le cas où aucune modification n'est visible en microscopie optique ou de phase (carré [50 $\mu\text{m/s}$; 28,2 nJ] à la Figure 4.13-b), on n'observe pas cette résonance. En dessous de 350 nm le signal est très bruité à cause de l'absorption intrinsèque du verre et donc du faible nombre de photons captés par le détecteur. Cela nous empêche de détecter et d'identifier d'éventuels agrégats d'argent, dont les pics d'absorption sont classiquement situés entre 250 et 400 nm [88].

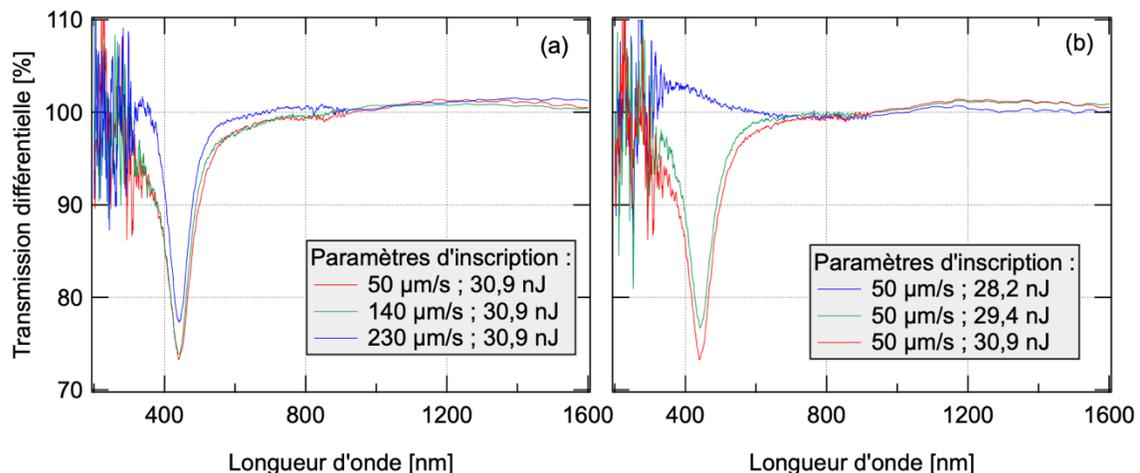


Figure 4.13 : Micro-transmissions différentielles entre 200 nm et 1600 nm de différents carrés photo-inscrits dans un échantillon de verre GGBK-Ag. (a) Variation de la vitesse de translation. (b) Variation de l'énergie des impulsions.

4.4.2. Théorie et interprétation des résultats

La résonance de plasmons de surface provient de l'oscillation de la densité de charge à l'interface entre deux matériaux de constantes diélectriques de signes opposés, comme

dans le cas d'une particule métallique plongée dans un diélectrique. Lorsque la taille de la particule est inférieure ou est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons libres (environ 50 nm), il y a confinement des électrons. Quand la longueur d'onde de l'onde incidente est bien plus grande que la taille de la nanoparticule, les électrons de la bande de conduction peuvent osciller de manière cohérente à l'échelle de la nanoparticule et résonner avec l'onde électromagnétique.

Pour estimer la taille et la densité des nanoparticules présentes dans les structures sondées par micro-spectrophotométrie, on a utilisé le modèle décrit dans [137]. Ce modèle permet de calculer le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans un milieu effectif (théorie de Maxwell-Garnett) composé de nanoparticules sphériques mono-disperses diluées dans un diélectrique. En utilisant des mesures d'indice de réfraction et de densité du verre GGBK-Ag, nous avons pu ajuster les paramètres du modèle que sont le diamètre des nanoparticules d'argent ϕ , et le facteur de remplissage f (fraction volumétrique des nanoparticules), pour correspondre au mieux aux données expérimentales. Les coefficients d'extinction expérimentaux sont calculés en supposant que les nanoparticules sont réparties de façon homogène sur une épaisseur de 13,5 μm (qui correspond à l'épaisseur des structures photo-inscrites).

Les courbes expérimentales et les courbes calculées d'après le modèle sont présentées à la Figure 4.14. On trouve pour chacun des quatre carrés des diamètres de nanoparticules de 1,73 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce qu'on peut trouver dans un verre PZn dopé à l'argent dans lequel on a développé des nanoparticules d'argent après une irradiation laser puis un recuit thermique (~5 nm) [88] ou encore dans un verre LBG dopé à l'argent dans lequel les nanoparticules sont développées directement par l'irradiation laser (~1 nm) [89]. Les diamètres des particules sont ajustés dans le modèle pour correspondre aux maxima d'extinction des données expérimentales. Les bandes d'absorption expérimentales sont plus larges que les courbes théorique, on peut donc supposer qu'il y a une dispersion de la taille des nanoparticules autour d'une valeur moyenne d'environ 1,73 nm.

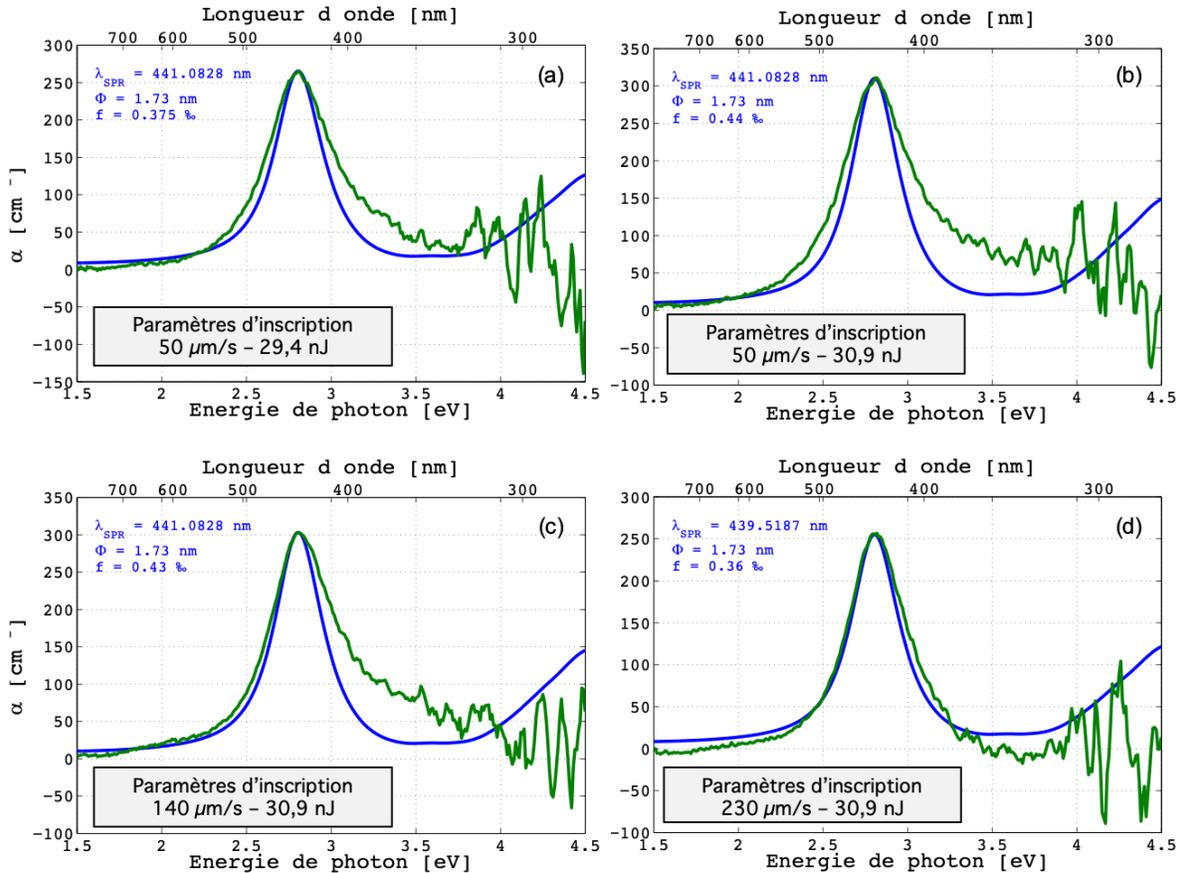


Figure 4.14 : Ajustement de courbes théoriques aux données expérimentales, construites avec le modèle calculant le coefficient d'extinction d'un milieu effectif constitué de nanoparticules mono-dispersées d'argent de diamètre ϕ dispersées dans un diélectrique (GGBK-Ag).

Les facteurs de remplissage, de 0,36 à 0,43 ‰, correspondent à une répartition homogène des nanoparticules sur une couche de 13,5 μm d'épaisseur. La répartition des nanoparticules n'est pas connue mais il n'est pas vraisemblable qu'elle soit homogène (comme dans le cas du modèle utilisé). Les éléments précurseurs de la formation des nanoparticules sont les agrégats d'argent, qui, d'après les observations de fluorescence au microscope optique en champ large, sont répartis suivant une double ligne le long du passage du faisceau laser. Sur les carrés photo-inscrits sondés, on estime que les agrégats sont répartis sur 3/5 de la surface des carrés, ce qui augmente les facteurs de remplissage : $0,6 \text{ ‰} < f < 0,72 \text{ ‰}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que dans le cas du verre LBG, dans lequel des nanoparticules d'argent peuvent être développées directement par irradiation laser [89]. Pour connaître plus précisément la répartition des nanoparticules, on pourrait envisager de faire des observations au microscope électronique à balayage sur des structures révélées en surface par une attaque chimique (acide fluorhydrique par exemple).

De telles mesures peuvent être délicates à mener car il faut trouver un régime d'étude dans lequel le flux d'électrons du microscope électronique à balayage ne va pas agir sur le matériau, induire des processus de réduction et une croissance des nanoparticules à l'étude.

4.5. Génération de second harmonique

4.5.1. Origine du phénomène : EFISHG

La génération de second harmonique (GSH) est un phénomène non linéaire de degré 2 qui consiste à convertir une partie d'une onde électromagnétique en une autre onde électromagnétique de fréquence doublée. Elle peut survenir dans un matériau, dont la susceptibilité non linéaire ($\chi^{(2)}$) est non nulle, traversé par une onde électromagnétique de forte intensité. Le $\chi^{(2)}$ est nul dans les matériaux possédant une symétrie d'inversion (matériaux centrosymétriques) comme les gaz, les liquides, et les solides amorphes. On ne peut donc pas a priori avoir de génération de seconde harmonique dans un verre. En revanche, le $\chi^{(3)}$, lié aux non-linéarités d'ordre 3, est non nul dans tous les matériaux, qu'ils soient centrosymétriques ou non. Grâce à ce $\chi^{(3)}$, et par l'application dans le matériau d'un champ électrique statique intense, on peut obtenir un $\chi^{(2)}$ effectif non nul, correspondant à un effet électro-optique, permettant la GSH même dans un matériau centrosymétrique comme un verre.

Ce phénomène, l'effet EFISHG (pour « electric field induced second harmonic generation »), fût découvert en 1962 [138]. Il s'agit d'un mélange à 4 ondes, dont l'une d'elle est de fréquence nulle : le champ électrique statique dans le matériau. Dans un matériau centrosymétrique de susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$, dans lequel on a un champ statique \vec{E}_{DC} et un champ électromagnétique « sonde » de fréquence ω \vec{E}_S , on introduit la composante de polarisation non linéaire d'ordre 3 dans le cadre d'un mélange $2\omega = \omega + \omega + 0$:

$$P^{(3)}(2\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0)E_S(\omega)E_S(\omega)E_{DC}(0) \quad (13)$$

On a donc, par effet EFISHG, une émission de seconde harmonique sans $\chi^{(2)}$ intrinsèque au matériau mais avec une susceptibilité d'ordre 2 effective :

$$\chi_{eff}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0) \times E_{DC} \quad (14)$$

Le $\chi^{(3)}$ est un tenseur de degré 4, et dans un espace à 3 dimensions il contient 81 éléments notés $\chi_{ijkl}^{(3)}$ où les indices i, j, k et l représentent chacun une des trois directions de l'espace x, y ou z. Dans un matériau isotrope, seuls 21 des éléments sont non nuls : 3 éléments en $\chi_{iiii}^{(3)}$, 6 éléments en $\chi_{iijj}^{(3)}$, 6 éléments en $\chi_{ijij}^{(3)}$ et 6 éléments en $\chi_{ijji}^{(3)}$, avec les éléments des 3 derniers ensembles égaux entre eux dans le cas de milieux transparents et faiblement dispersifs. On peut aussi écrire, d'après la symétrie de Kleinman, que $\chi_{ijij}^{(3)} = \chi_{iijj}^{(3)} = \chi_{ijji}^{(3)} = \frac{1}{3}\chi_{iiii}^{(3)}$.

L'effet EFISHG a auparavant été démontré dans des verres dopés à l'argent ayant été structurés par laser femtoseconde [87,129]. Cet effet est produit dans ces verres par un déplacement de charges induit par l'irradiation laser femtoseconde, générant un champ électrique permanent enterré. Lors de l'inscription, les électrons chauds générés par le laser diffusent vers l'extérieur du volume focal et sont piégés par des Ag^+ , formant des Ag^0 . On a finalement un déficit de charges négatives au centre de la ligne, le long du passage du faisceau, et un excédent de charges négatives de chaque côté de cette ligne. Ces zones d'accumulation de charges négatives correspondent aux zones de formation des agrégats d'argents fluorescents. Cette description permet de se représenter les mécanismes à l'origine de cette charge d'espace, sans toutefois rentrer la complexité de possibles réarrangements de la matrice vitreuse permettant d'assurer une certaine compensation de charge et donc la stabilité du matériau (afin d'éviter toute explosion Coulombienne par accumulation excessive de charges que le matériau ne peut pas maintenir). La Figure 4.15 représente schématiquement la répartition de charges électriques et le sens des champs électriques induits. Sur ce schéma, les deux lignes de fluorescence sont au niveau des charges négatives.

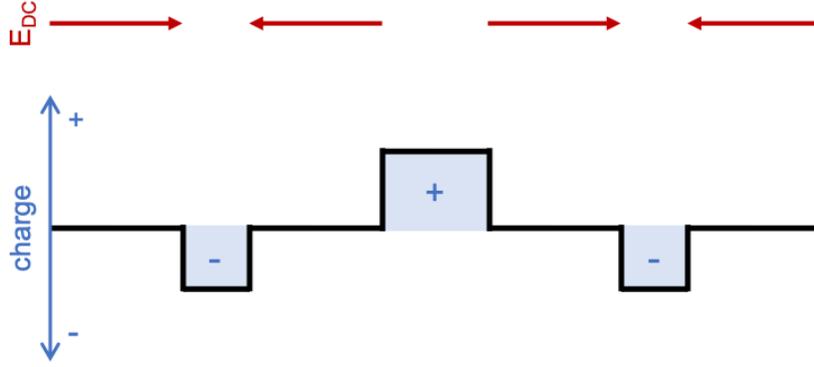


Figure 4.15 : Schéma de la répartition des charges déplacées et champs enterrés induits lors de la formation d'agrégats d'argent par irradiation laser femtoseconde dans un verre dopé argent.

Dans notre expérience, le champ électromagnétique sonde (\vec{E}_S) est toujours polarisé linéairement, selon un axe que l'on choisit (axe x), faisant un angle θ avec la direction du champ électrique statique E_{DC} (repère tournant selon la polarisation). La polarisation non linéaire d'ordre 3 induite est donc simplifiée :

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) = \epsilon_0 3\chi_{xxxx}^{(3)} E_S^2 E_{DC} \cos(\theta) \vec{x} + \epsilon_0 \chi_{yxyy}^{(3)} E_S^2 E_{DC} \sin(\theta) \vec{y} \quad (15)$$

Le terme $\chi_{yxyy}^{(3)}$ étant égal à 1/3 du terme $\chi_{xxxx}^{(3)}$ dans un matériaux isotrope, l'intensité du signal de seconde harmonique va donc s'exprimer en fonction de l'angle de la polarisation incidente θ et de l'intensité du signal sonde I_S , à un facteur d'amplitude près :

$$I(2\omega) \propto (9|\cos(\theta)|^2 + |\sin(\theta)|^2) \cdot I_S^2(\omega) \quad (16)$$

Cette dépendance angulaire de la génération de seconde harmonique a été observée pour des structures inscrites par laser femtoseconde dans des verres de phosphates [139] et nous cherchons à savoir ici si ce phénomène existe aussi pour les structures photo-inscrites dans le verre GGBK-Ag, un tel verre ayant déjà montré un comportement différent des phosphates, comme décrit en section 4.2 à propos de la distribution d'indice.

4.5.2. Montage expérimental

Pour sonder et caractériser la génération de seconde harmonique dans un échantillon de verre, on utilise le montage décrit à la Figure 4.16. Ce banc d'imagerie a pour but de d'observer, ensemble ou séparément, la distribution de la fluorescence et la génération de

seconde harmonique. On dispose pour cela d'un oscillateur femtoseconde délivrant des impulsions d'environ 200 fs à une longueur d'onde de 1030 nm et d'une source continue (diode laser) émettant à 405 nm. La source à impulsions courtes est nécessaire pour atteindre les intensités élevées requises pour la génération de seconde harmonique. Les faisceaux à 405 nm et à 1030 nm sont focalisés dans l'échantillon à caractériser avec un objectif 10x (O.N. = 0,25), fixé sur platine de translation 3 axes contrôlée par ordinateur. Les faisceaux résultants de l'interaction avec l'échantillon (405 nm, 1030 nm, fluorescence et seconde harmonique à 515 nm) sont collectés par un objectif 100x (O.N. = 0,5) qui est fixé sur une platine de translation mécanique 3 axes. Les faisceaux à 405 nm et 1030 nm sont réfléchis par différents filtres pour n'observer que la fluorescence ou la génération de seconde harmonique sur une caméra refroidie par effet Pelletier (Hamamatsu C4742-95).

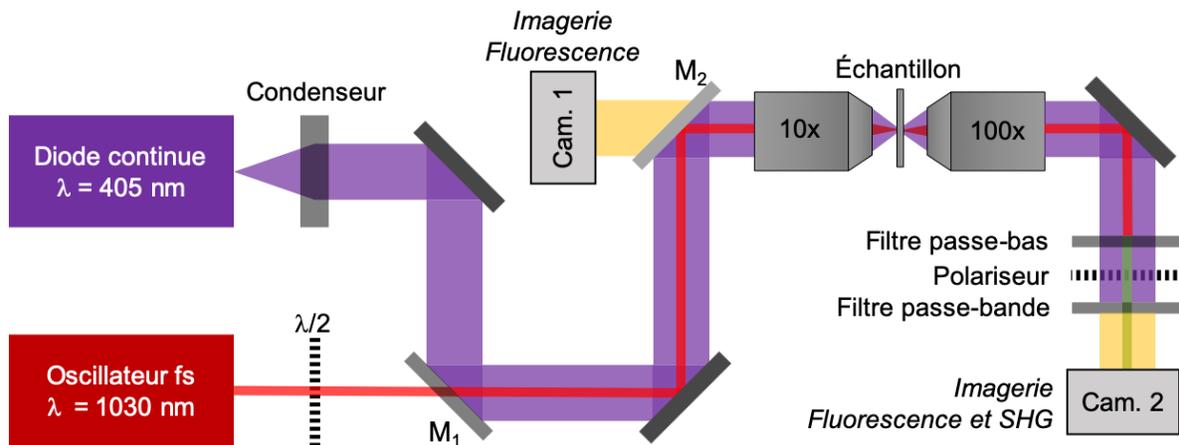


Figure 4.16 : Schéma du montage expérimental de mesure de signal de GSH à 515 nm (en vert), à partir du faisceau sonde à 1030 nm (en rouge). La caméra 1 permet de visualiser les structures fluorescentes en champ large, grâce à une illumination avec un faisceau à 405 nm. La caméra 2 permet de visualiser et de mesurer le signal de génération de seconde harmonique ou de fluorescence sur un champ de vision plus réduit.

4.5.3. Mesure de génération de seconde harmonique

Un exemple d'image de GSH en transmission est présenté à la Figure 4.17-a et l'image du même signal de GSH avec en plus la fluorescence transmise est montrée à la Figure 4.17-b. Ces images ont été prises dans un verre de phosphate [139] car celles de l'expérience sur les GGBK-Ag ont été perdues, mais elles sont équivalentes. Sur ces images, la structure sondée est une double ligne fluorescente inscrite par laser femtoseconde (1030 nm, 9,8 MHz, 380 fs). Les zones de GSH sont situées au même endroits que ceux décrits à la Figure 4.15, avec deux maxima de part et d'autre de chacune des deux lignes fluorescentes, là où le champ électrique enterré est le plus fort.

On étudie ensuite l'effet de la polarisation incidente du champ électrique sonde sur la GSH. L'objectif est positionné par rapport à l'échantillon de sorte que le signal de GSH soit le plus intense. La polarisation du faisceau incident à 1030 nm est tournée grâce à une lame demi-onde et on enregistre le signal transmis non polarisé (polariseur avant la caméra 2 retiré). L'intensité maximale de GSH, normalisée par la valeur la plus faible obtenue, est mesurée en fonction de l'angle entre la polarisation du champ électrique incident et la direction du champ électrique enterré (perpendiculaire aux lignes de fluorescence), tel que cela est représenté à la Figure 4.17-c.

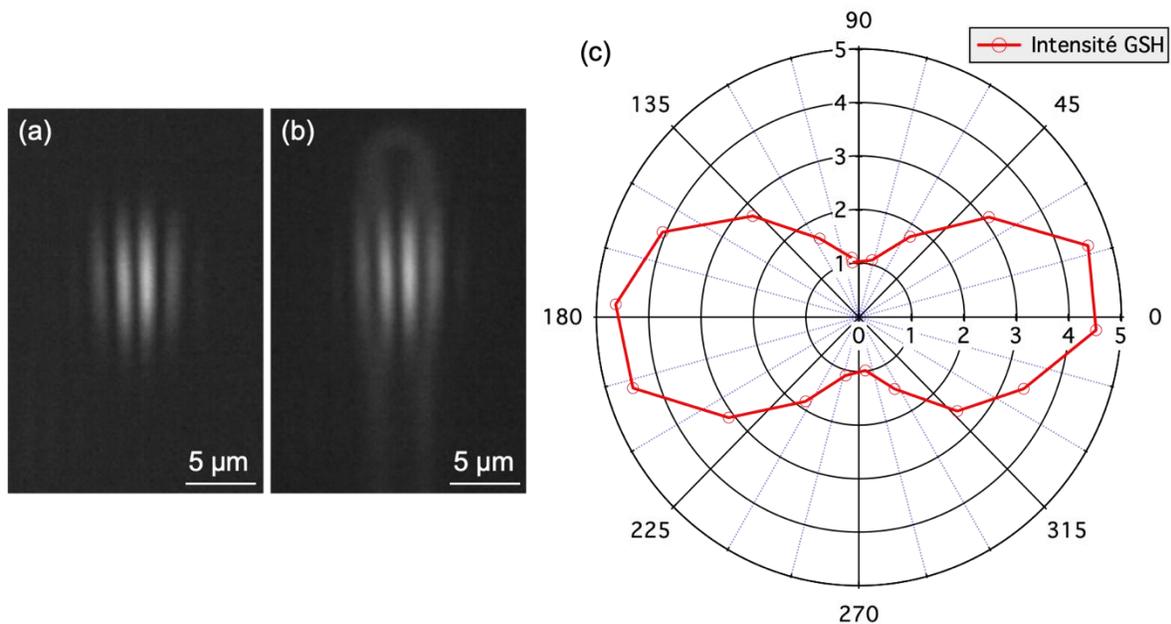


Figure 4.17 : (a) Image du signal de génération de GSH (tiré de [139]) et (b) image des signaux de GSH et de fluorescence combinés. (c) Intensité de la GSH en fonction de la polarisation du champ sonde incident par rapport au champ électrique statique enterré.

Contrairement à ce qui a été mesuré dans d'autres verres dopés en ions argent (phosphates), le rapport entre la valeur d'intensité la plus faible, pour une polarisation perpendiculaire au champ statique, et la valeur la plus élevée, pour une polarisation parallèle, est seulement de 1 pour ~4,5 (au lieu de 1 pour 9). L'origine de cette différence est inconnue, mais la complexité de la structure (variation d'indice de type I au centre et présence de nanoparticules métalliques d'argent) peut modifier deux aspects : d'une part l'hypothèse de milieu transparent n'est peut-être plus valide avec la présence de distributions de nanoparticules à résonance plasmonique, ce qui tend à réduire l'approximation de Kleinmann; d'autre part, la nature isotrope du milieu milieu n'est plus nécessairement maintenue. De façon globale, les hypothèses permettant d'avoir un rapport

1 pour 9 ne sont plus nécessairement vérifiées. La structure globale induite par laser peut ainsi être soumise à des contraintes modifiant localement les propriétés non linéaires du milieu.

4.6. Discussion et conclusion

Nous venons d'exposer les résultats d'inscriptions par laser femtoseconde dans le verre GGBK-Ag. Les structures obtenues avec un haut taux de répétition ont été caractérisées grâce à des analyses de micro-fluorescence, de micro-absorption et génération de seconde harmonique.

Des structures ont été inscrites par translation de l'échantillon perpendiculairement au sens de propagation du laser, avec un taux de répétition élevé (9,8 MHz, 1030 nm, 380 fs). Les observations au microscope optique en champ large de la fluorescence et les mesures de phase quantitative ont révélé des structures composées d'une élévation centrale de l'indice de réfraction d'environ $4 \cdot 10^{-3}$, dépassant les limites calculées du plasma généré par le laser, et de la fluorescence induite par la présence d'agrégats d'argent autour, formant une double ligne de fluorescence. Le Δn et la fluorescence apparaissent pour le même seuil d'intensité mais leur évolution avec les paramètres d'inscription est différente. Le Δn pourrait être une par oscillateur femtoseconde à haut taux de répétition par rapport à l'intensité du faisceau incident : l'apparition de nanoparticules peut conduire à une exaltation de l'absorption du laser de structuration, et donc une forte élévation de température compatible avec la création d'explosions dans le verre. L'analyse des données a permis de déterminer un diamètre moyen des nanoparticules de 1,73 nm. Ces nanoparticules sont générées directement par interaction avec l'oscillateur femtoseconde à haut taux de répétition et confirme la présence d'agrégats d'argent, qui sont les précurseurs de ces nanoparticules. Le faible contraste de fluorescence entre le verre vierge et les structures provient probablement du fait que les nanoparticules désactivent une partie de fluorescence par transfert d'énergie.

Une dernière étape de caractérisation, l'analyse microscopique de la génération de seconde harmonique, a révélé la capacité des structures inscrites à doubler la fréquence d'une onde électromagnétique à une longueur d'onde de 1030 nm. Ce phénomène est dû à la présence d'un champ électrique statique enfoui, généré par les charges électriques déplacées lors de

l'inscription et induisant un $\chi^{(2)}$ effectif (EFISHG). La répartition spatiale de ce $\chi^{(2)}$ effectif dans les verres GGBK-Ag est typique des structures inscrites dans les verres de phosphate, avec une double ligne d'agrégats d'argent. L'évolution de l'efficacité de conversion avec la polarisation incidente est toutefois différente des prédictions. Cette différence est attribuée au caractère anisotrope du milieu au niveau des structures, qui serait causé par des contraintes générés par la variation d'indice au centre et la présence des nanoparticules d'argent.

Ces nouvelles propriétés apportées par l'argent dans le verre GGBK-Ag augmentent les possibilités de fonctionnalisation des verres de type BGG et permet d'envisager un couplage modification de type I, dont le seuil d'apparition est abaissé grâce à l'argent, déclenchant aussi la formation d'agrégats d'argent fluorescents.

Ce type de modification est différent de ce qui a été souvent observé dans des verres de phosphates dopé en ions argent, notamment pour ce qui est de la corrélation spatiale entre la fluorescence et la variation d'indice de réfraction. De plus, par rapport aux verres phosphates en question, le verre GGBK-Ag étudié tolère peu d'ions argent dans sa matrice ($[\text{Ag}_2\text{O}] < 1\%$). En effet, si on se fie aux mesures de luminescence, le verre non modifié contient dès le départ une petite quantité d'agrégats d'argent. Cependant, la présence localisée d'agrégats d'argent, induits par l'inscription à haut taux de répétition, est confirmée par les analyses spectrales de la luminescence des structures fluorescentes effectuées avec un micro-spectrophotomètre.

Les mesures d'absorption différentielles sur les structures indiquent également la présence de nanoparticules métalliques d'argent qui provoquent une absorption très intense à environ 440 nm. Une telle absorption peut contribuer à expliquer la très faible fenêtre d'inscription

des fonctions de guidage de la lumière avec la fluorescence, la génération de seconde harmonique, et les résonances de plasmons de surface.

Conclusion générale

Le projet de recherche faisant l'objet de ce doctorat visait à étudier l'inscription par impulsions ultra-courtes dans les verres BGG (fabriqués au COPL et à l'ICMCB), pour l'élaboration de dispositifs photoniques pour l'IR moyen. Ces verres ont été choisis pour leurs robustesses mécanique et chimique et bien sûr pour leur transmission s'étendant de l'UV proche au moyen IR à environ 5 μm . Nous avons commencé par étudier en détail la photosensibilité de différents types de verres BGG en explorant les modifications induites par différents régimes d'irradiation laser. Cette étude a montré le bon potentiel des verres BGG vis-à-vis de l'élaboration de guides d'onde pour l'IR moyen. Nous avons ensuite pu fabriquer les premiers dispositifs pour l'infrarouge moyen dans un verre BGG, des coupleurs directionnels, que nous avons testé sur une large gamme de longueur d'onde jusqu'à 4,2 μm . Des coupleurs directionnels ont également été inscrits dans un verre de silice, transmettant jusqu'à environ 3,5 μm . Parallèlement, l'inscription de propriétés associées à l'argent a été étudiée dans le verre GGBK-Ag, dopé en ions argent. Dans ce verre nous avons démontré la possibilité d'induire localement, par exposition à des impulsions à un haut taux de répétition, des propriétés de fluorescence, de génération de second harmonique et de résonance de plasmons de surface.

Nous avons montré qu'on pouvait induire une augmentation permanente et stable de l'indice de réfraction dans tous les verres étudiés (BGG, BGG purifié en OH, GGBK-Ag). Avec deux différentes sources délivrant des impulsions de 85 fs à 800 nm ou de 380 fs à 1030 nm, à un taux de répétition de 250 kHz, et grâce notamment à un système de manipulation de l'astigmatisme du faisceau avec des lentilles cylindriques, on est capable de produire de larges guides d'onde avec de remarquables propriétés de guidage. Des modifications de type I sont obtenues sur une large gamme de paramètres, en particulier pour les impulsions les plus courtes, qui permettent de repousser le seuil (en énergie par impulsion, en fluence et en irradiance) d'apparitions des micro-explosions. Les variations d'indice produites sont homogènes et régulières, probablement grâce au caractère thermique de l'interaction laser-matière, minimisant les pertes des guides d'onde. Des mesures de transmission des guides d'ondes monomodes aux longueurs d'onde de 2785 nm et 2850 nm montrent des pertes relativement faibles pour des guides d'onde photo-inscrits et dont la majorité des pertes sont causées par les impuretés OH. Les Δn maximaux obtenus dans les BGG non purifiés en

OH sont relativement élevés (entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2}$), tandis que les Δn maximaux obtenus dans le verre purifié, FBGG65, sont plus faibles (entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-3}$), probablement à cause du fluor utilisé pour éliminer les OH, encore présent dans le verre. Des analyses des structures photo-inscrites par spectroscopie Raman ont permis d'émettre l'hypothèse que l'origine de la variation d'indice dans les verres BGG est la densification de la structure.

La suite de cette étude a été l'élaboration et la conception de coupleurs directionnels pour l'infrarouge moyen dans un verre BGG ainsi que dans un échantillon de silice amorphe. Dans le verre BGG, une dizaine de coupleurs ont été inscrits. D'après les mesures de phase quantitative, les guides d'onde ont une longueur d'onde de coupure proche de $2,8 \mu\text{m}$ et des sections transversales quasiment circulaires, permettant d'avoir un bon accord modal avec des fibres commerciales pour le moyen infrarouge. Le comportement des coupleurs a été étudié à une longueur d'onde de $2850 \mu\text{m}$, montrant un bon accord avec les prédictions théoriques du comportement des coupleurs et une bonne efficacité de couplage (transmission jusqu'à $\sim 99\%$ dans la branche non-injectée) grâce à la qualité et à la régularité des guides d'onde. Certains de ces coupleurs ont été testés avec une source cohérente émettant sur un large spectre entre $2,1$ et $4,2 \mu\text{m}$. Dans ce cas, nous avons constaté des écarts plus importants aux prédictions théoriques, qui peuvent être attribués au manque de connaissance précise sur l'indice de verre BGG et des guides d'onde en fonction de la longueur d'onde, et des approximations faites dans le modèle théorique (guides d'onde à saut d'indice, couplage faible entre les guides d'onde).

Des guides d'onde et des coupleurs ont également été inscrits dans la silice amorphe, avec des impulsions de 85 fs à une longueur d'onde de 800 nm et un taux de répétition de 250 kHz . Les guides d'onde produits sont de section transversale approximativement circulaire, avec une longueur d'onde de coupure d'environ $1,6 \mu\text{m}$. Le diamètre des guides d'onde et les variations d'indice de réfraction induites sont plus faibles que dans le cas du BGG car nous étions limités par l'apparition de fissures dues selon nous à la densification de la silice induite par le laser d'inscription. Les coupleurs ont été testés avec les mêmes sources que celles utilisées pour les coupleurs dans le BGG. Avec la source à 2850 nm , les résultats sont relativement proches des prédictions de notre modèle théorique, mais avec une dispersion des données expérimentales importantes et une efficacité de couplage faible (transmission jusqu'à $\sim 90\%$ dans la branche non-injectée), attribuées aux variations de puissance du faisceau lors de l'inscription et à la longueur d'onde de coupure basse (guidage faible).

Dans les verres GGBK-Ag, dopés en ions argent, des structures spécifiques à l'argent ont été photo-inscrites avec un oscillateur femtoseconde délivrant des impulsions de 380 fs à un taux de répétition élevé de 9,8 MHz à une longueur d'onde de 1030 nm. Des analyses de luminescence, d'absorption, de microscopie de phase quantitative et de génération de second harmonique ont été conduites sur les structures inscrites. Comme dans d'autres verres dopés en ions argent, notamment les phosphates, on a observé dans les GGBK-Ag des structures fluorescentes causées par la formation d'agrégats d'argent à la périphérie du faisceau laser. Au centre du faisceau laser, on a une augmentation de l'indice de réfraction d'environ $4 \cdot 10^{-3}$. Cette variation d'indice apparaît pour le même seuil (plus bas que pour les BGG ne contenant pas d'argent) que la fluorescence des agrégats et pour une gamme d'énergie très réduite. Nous rapportons également la présence de nanoparticules d'argent détectées et identifiées grâce à leur résonance de plasmons de surface à environ 440 nm. Ces nanoparticules sont formées directement lors de l'inscription des structures, à partir des agrégats d'argent. De part et d'autre des agrégats d'argent est associée de la GSH, permise grâce au champ électrique statique enfoui produit par les charges électriques piégées par les diverses espèces d'argent. La dépendance de l'intensité du signal de GSH en fonction de la polarisation incidente est cependant différente de celle observée dans les verres de phosphates, ce qui pourrait être causé par l'anisotropie causé par la variation d'indice et les nanoparticules d'argent.

Pour conclure, nous avons montré que l'on pouvait réaliser des dispositifs pour l'IR moyen dans les verres BGG. Leurs propriétés optique, mécanique et chimique en font les matériaux idéaux. Pour envisager la fabrication de dispositifs photoniques pour l'IR moyen fonctionnels dans les verres BGG, en particulier pour le développement de sources puissantes dans l'IR moyen, il faudrait améliorer la qualité des échantillons, en particulier en ce qui concerne l'élimination des OH. Au niveau de la technique d'inscription des guides d'onde, l'exploration des paramètres d'irradiation est à poursuivre et la mise en forme du faisceau laser pour le contrôle de la forme des guides d'onde pourrait être optimisée, grâce, par exemple, à l'utilisation d'un SLM.

L'étude des verres GGBK-Ag a montré de nouvelles possibilités de fonctionnalisation de ces verres et permet d'envisager un couplage entre les guides d'ondes de type I et les propriétés de fluorescence, de GSH ou de résonance de plasmons de surface. L'élaboration de nouveaux verres de ce type, améliorant la dissolution de l'argent dans la matrice, et l'exploration de nouveaux paramètres d'irradiation, permettrait d'affiner la compréhension

et la maîtrise du processus d'interaction laser-matière menant à la génération d'agrégats ou de nanoparticules d'argent. Les ions argent présents dans la matrice vitreuse modifient le processus d'interaction laser-matière, notamment en abaissant le seuil de modification permanente. Cet aspect pourrait être exploité, par exemple, avec la génération de guides d'onde rasants (en surface) pour l'élaboration de capteurs.

Bibliographie

1. J. Etchepare, M. Merian, and L. Smetankine, "Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz," *J. Chem. Phys.* **60**, 1873–1876 (1974).
2. J. G. Bayly, V. B. Kartha, and W. H. Stevens, "The absorption spectra of liquid phase H₂O, HDO and D₂O from 0.7 μ m to 10 μ m," *Infrared Phys.* **3**, 211–222 (1963).
3. C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley New York, 1996), Vol. 8.
4. S. N. Taraskin and S. R. Elliott, "Phonons in vitreous silica: Dispersion and localization," *EPL Europhys. Lett.* **39**, 37 (1997).
5. R. B. Laughlin and J. D. Joannopoulos, "Phonons in amorphous silica," *Phys. Rev. B* **16**, 2942–2952 (1977).
6. L. L. Boyer, J. A. Harrington, M. Hass, and H. B. Rosenstock, "Multiphonon absorption in ionic crystals," *Phys. Rev. B* **11**, 1665–1680 (1975).
7. S. S. Bayya, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Optical transmission of BGG glass material," US Patent patent 7,285,509 (October 23, 2007).
8. D. Tran, G. Sigel, and B. Bendow, "Heavy metal fluoride glasses and fibers: A review," *J. Light. Technol.* **2**, 566–586 (1984).
9. X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, and J. Lucas, "Glasses for Seeing Beyond Visible," *Chem. – Eur. J.* **14**, 432–442 (2008).
10. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology* (Royal Society of Chemistry, 2005).
11. H. Scholze, "Glass-water interactions," *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 1–10 (1988).
12. O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica," *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 19–26 (1996).
13. P. A. Young, "Optical properties of vitreous arsenic trisulphide," *J. Phys. C Solid State Phys.*

4, 93–106 (1971).

14. K. Richardson, D. Krol, and K. Hirao, "Glasses for Photonic Applications," *Int. J. Appl. Glass Sci.* **1**, 74–86 (2010).

15. C. M. Baldwin, R. M. Almeida, and J. D. Mackenzie, "Halide glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **43**, 309–344 (1981).

16. L. Wetenkamp, G. F. West, and H. Többen, "Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **140**, 35–40 (1992).

17. C. Xia, M. Kumar, O. P. Kulkarni, M. N. Islam, J. Fred L. Terry, M. J. Freeman, M. Poulain, and G. Mazé, "Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 μm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping," *Opt. Lett.* **31**, 2553–2555 (2006).

18. F. Gan, "Optical properties of fluoride glasses: a review," *J. Non-Cryst. Solids* **184**, 9–20 (1995).

19. S. F. Carter, M. W. Moore, D. Szebista, J. R. Williams, D. Ranson, and P. W. France, "Low loss fluoride fibre by reduced pressure casting," *Electron. Lett.* **26**, 2115–2117 (1990).

20. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, "Heavy-Metal Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2315–2326 (1992).

21. P. L. Higby and I. D. Aggarwal, "Properties of barium gallium germanate glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **163**, 303–308 (1993).

22. D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, and J. Zavadil, "Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties," *J. Non-Cryst. Solids* **284**, 288–295 (2001).

23. S. Tsuchihashi and Y. Kawamoto, "Properties and structure of glasses in the system As_xS_y ," *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 286–305 (1971).

24. H. Li and R. C. Bradt, "The indentation load/size effect and the measurement of the hardness of vitreous silica," *J. Non-Cryst. Solids* **146**, 197–212 (1992).

25. S. S. Bayya, B. B. Harbison, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses with enhanced properties," *J. Non-Cryst. Solids* **212**, 198–207 (1997).

26. P. L. Higby, C. I. Merzbacher, I. D. Aggarwal, and E. J. Friebele, "Gallogermanate Glasses As Near IR Optical Waveguides," *MRS Proc.* **244**, 115 (1991).
27. S. S. Bayya, G. D. Chin, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Germanate glass as a window for high energy laser systems," *Opt. Express* **14**, 11687–11693 (2006).
28. J. M. Jewell and I. D. Aggarwal, "Structural influences on the hydroxyl spectra of barium gallogermanate glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **181**, 189–199 (1995).
29. T. Guérineau, C. Strutynski, T. Skopak, S. Morency, A. Hanafi, F. Calzavara, Y. Ledemi, S. Danto, T. Cardinal, Y. Messaddeq, and E. Fargin, "Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers," *Opt. Mater. Express* **9**, 2437–2445 (2019).
30. T. Skopak, "Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge," thèse de doctorat, Université Laval et Université de Bordeaux (2017).
31. B. Li, T. Wei, Y. Tian, X. Jing, F. Chen, F. Wang, J. Zhang, M. Cai, and S. Xu, "Tunable mid-infrared luminescence from Er³⁺-doped germanate glass," *Luminescence* **30**, 707–713 (2015).
32. H. Cheng, W. Lin, Z. Luo, and Z. Yang, "Passively Mode-Locked Tm³⁺-Doped Fiber Laser With Gigahertz Fundamental Repetition Rate," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **24**, 1–6 (2018).
33. X. Wen, G. Tang, Q. Yang, X. Chen, Q. Qian, Q. Zhang, and Z. Yang, "Highly Tm³⁺ doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser," *Sci. Rep.* **6**, 20344 (2016).
34. X. Wen, G. Tang, J. Wang, X. Chen, Q. Qian, and Z. Yang, "Tm³⁺ doped barium gallo-germanate glass single-mode fibers for 2.0 μm laser," *Opt. Express* **23**, 7722–7731 (2015).
35. J. Pisarska, M. Kuwik, A. Górný, M. Kochanowicz, J. Zmojda, J. Dorosz, D. Dorosz, M. Sitarz, and W. A. Pisarski, "Holmium doped barium gallo-germanate glasses for near-infrared luminescence at 2000 nm," *J. Lumin.* **215**, 116625 (2019).
36. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge Solid State Science Series (Cambridge University Press, 1991).
37. W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841–3851 (1932).

38. C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. D. Bolt, and J. Tucker, "Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate," *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 12–16 (1976).
39. P. Badrinarayanan, W. Zheng, Q. Li, and S. L. Simon, "The glass transition temperature versus the fictive temperature," *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2603–2612 (2007).
40. T. Skopak, F. Calzavara, Y. Ledemi, F. Célarié, M. Allix, E. Véron, M. Dussauze, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq, "Properties, structure and crystallization study of germano-gallate glasses in the Ga₂O₃-GeO₂-BaO-K₂O system," *J. Non-Cryst. Solids* **514**, 98–107 (2019).
41. B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, and J. C. Kieffer, "Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime," *Phys. Rev. B* **84**, 094104 (2011).
42. M. Ams, G. D. Marshall, P. Dekker, M. Dubov, V. K. Mezentsev, I. Bennion, and M. J. Withford, "Investigation of Ultrafast Laser–Photonic Material Interactions: Challenges for Directly Written Glass Photonics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **14**, 1370–1381 (2008).
43. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307–1314 (1965).
44. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs," *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3071–3073 (1994).
45. M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076–4079 (1998).
46. R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nat. Photonics* **2**, 219–225 (2008).
47. E. N. Glezer and E. Mazur, "Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials," *Appl. Phys. Lett.* **71**, 882–884 (1997).
48. S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, and A. Y. Arai, "Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate," *Opt. Express* **13**, 4708–4716 (2005).
49. R. R. Gattass, L. R. Cerami, and E. Mazur, "Micromachining of bulk glass with bursts of

femtosecond laser pulses at variable repetition rates," *Opt. Express* **14**, 5279–5284 (2006).

50. C. B. Schaffer, J. F. García, and E. Mazur, "Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser," *Appl. Phys. A* **76**, 351–354 (2003).

51. C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses," *Meas. Sci. Technol.* **12**, 1784 (2001).

52. M. Sakakura, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250kHz irradiation of femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 231112 (2008).

53. M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, and K. Hirao, "Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses," *J. Appl. Phys.* **108**, 073533 (2010).

54. S. M. Eaton, H. Zhang, M. L. Ng, J. Li, W.-J. Chen, S. Ho, and P. R. Herman, "Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides," *Opt. Express* **16**, 9443–9458 (2008).

55. S. Kanehira, K. Miura, and K. Hirao, "Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 023112 (2008).

56. Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation," *Opt. Lett.* **34**, 136–138 (2009).

57. T. T. Fernandez, J. Siegel, J. Hoyo, B. Sotillo, P. Fernandez, and J. Solis, "Controlling plasma distributions as driving forces for ion migration during fs laser writing," *J. Phys. Appl. Phys.* **48**, 155101 (2015).

58. T. T. Fernandez, M. Sakakura, S. M. Eaton, B. Sotillo, J. Siegel, J. Solis, Y. Shimotsuma, and K. Miura, "Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses," *Prog. Mater. Sci.* **94**, 68–113 (2018).

59. D. Ehrt, T. Kittel, M. Will, S. Nolte, and A. Tünnermann, "Femtosecond-laser-writing in various glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **345–346**, 332–337 (2004).

60. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, "Writing waveguides in glass with a femtosecond laser," *Opt. Lett.* **21**, 1729–1731 (1996).
61. K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, and K. Hirao, "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser," *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3329–3331 (1997).
62. S. Gross, N. Jovanovic, A. Sharp, M. Ireland, J. Lawrence, and M. J. Withford, "Low loss mid-infrared ZBLAN waveguides for future astronomical applications," *Opt. Express* **23**, 7946–7956 (2015).
63. J.-P. Bérubé, J. Lapointe, A. Dupont, M. Bernier, and R. Vallée, "Femtosecond laser inscription of depressed cladding single-mode mid-infrared waveguides in sapphire," *Opt. Lett.* **44**, 37–40 (2019).
64. J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao, "Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon Absorption Process," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2263 (1998).
65. M. Douay, W. X. Xie, T. Taunay, P. Bernage, P. Niay, P. Cordier, B. Poumellec, L. Dong, J. F. Bayon, H. Poignant, and E. Delevaque, "Densification involved in the UV-based photosensitivity of silica glasses and optical fibers," *J. Light. Technol.* **15**, 1329–1342 (1997).
66. J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, and D. M. Krol, "Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. A* **76**, 367–372 (2003).
67. W. J. Reichman, J. W. Chan, C. W. Smelser, S. J. Mihailov, and D. M. Krol, "Spectroscopic characterization of different femtosecond laser modification regimes in fused silica," *JOSA B* **24**, 1627–1632 (2007).
68. M. Will, S. Nolte, B. N. Chichkov, and A. Tünnermann, "Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses," *Appl. Opt.* **41**, 4360–4364 (2002).
69. J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, and D. M. Krol, "Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.* **26**, 1726–1728 (2001).
70. C. W. Ponader, J. F. Schroeder, and A. M. Streltsov, "Origin of the refractive-index increase in laser-written waveguides in glasses," *J. Appl. Phys.* **103**, 063516 (2008).

71. Y. Bellouard, A. Champion, B. McMillen, S. Mukherjee, R. R. Thomson, C. Pépin, P. Gillet, and Y. Cheng, "Stress-state manipulation in fused silica via femtosecond laser irradiation," *Optica* **3**, 1285–1293 (2016).
72. L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses," *Opt. Commun.* **171**, 279–284 (1999).
73. M. Vangheluwe, F. Liang, Y. Petit, P. Hée, Y. Ledemi, S. Thomas, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée, "Enhancement of nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass," *Opt. Lett.* **39**, 5491–5494 (2014).
74. V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, D. M. Rayner, C. Hnatovsky, E. Simova, and R. S. Taylor, "Stress in femtosecond-laser-written waveguides in fused silica," *Opt. Lett.* **29**, 1312–1314 (2004).
75. Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, "Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247405 (2003).
76. A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii, "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica," *Opt. Lett.* **26**, 277–279 (2001).
77. N. Varkentina, T. Cardinal, F. Moroté, P. Mounaix, P. André, Y. Deshayes, and L. Canioni, "Examination of femtosecond laser matter interaction in multipulse regime for surface nanopatterning of vitreous substrates," *Opt. Express* **21**, 29090–29100 (2013).
78. Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado, "Fabrication of high-aspect ratio, microfluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching," *Opt. Express* **12**, 2120 (2004).
79. M. Haque, K. K. C. Lee, S. Ho, L. A. Fernandes, and P. R. Herman, "Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers," *Lab Chip* **14**, 3817–3829 (2014).
80. J. Zhang, M. Gecevičius, M. Beresna, and P. G. Kazansky, "Seemingly Unlimited Lifetime Data Storage in Nanostructured Glass," *Phys. Rev. Lett.* **112**, 033901 (2014).
81. N. Varkentina, M. Dussauze, A. Royon, M. Ramme, Y. Petit, and L. Canioni, "High repetition rate femtosecond laser irradiation of fused silica studied by Raman spectroscopy," *Opt. Mater. Express* **6**, 79 (2016).

82. E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, "Three-dimensional optical storage inside transparent materials," *Opt. Lett.* **21**, 2023–2025 (1996).
83. M. Watanabe, H. Sun, S. Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii, and H. Misawa, "Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1527 (1998).
84. J. Burghoff, S. Nolte, and A. Tünnermann, "Origins of waveguiding in femtosecond laser-structured LiNbO₃," *Appl. Phys. A* **89**, 127–132 (2007).
85. A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov, I. Khrushchev, and J. Mitchell, "Depressed cladding, buried waveguide laser formed in a YAG:Nd³⁺ crystal by femtosecond laser writing," *Opt. Lett.* **30**, 2248–2250 (2005).
86. K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, J. Choi, A. Fargues, M. Treguer, J.-J. Videau, D. Talaga, M. Richardson, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass," *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2658–2665 (2010).
87. G. Papon, N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass," *J. Appl. Phys.* **115**, 113103 (2014).
88. N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni, "Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography," *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5824–5832 (2014).
89. M. Vangheluwe, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Corcoran, E. Fargin, R. Vallée, T. Cardinal, and L. Canioni, "Nanoparticle generation inside Ag-doped LBG glass by femtosecond laser irradiation," *Opt. Mater. Express* **6**, 743 (2016).
90. Y. Petit, S. Danto, T. Guérineau, A. Abou Khalil, A. Le Camus, E. Fargin, G. Duchateau, J.-P. Bérubé, R. Vallée, Y. Messaddeq, T. Cardinal, and L. Canioni, "On the femtosecond laser-induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related optical and physico-chemical properties, and technological applications," *Adv. Opt. Technol.* **7**, 291–309 (2018).
91. A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. Richardson, and L. Canioni, "Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]," *Opt. Mater. Express* **1**, 866

(2011).

92. R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, R. Ramponi, P. Laporta, D. Polli, S. De Silvestri, and G. Cerullo, "Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams," *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 1559 (2003).
93. V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. B. Corkum, D. M. Rayner, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, B. Schreder, M. Kluge, and J. Zimmer, "Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses," *J. Appl. Phys.* **97**, 083102 (2005).
94. M. Young, "Optical fiber index profiles by the refracted-ray method (refracted near-field scanning)," *Appl. Opt.* **20**, 3415–3422 (1981).
95. A. Barty, K. A. Nugent, D. Paganin, and A. Roberts, "Quantitative optical phase microscopy," *Opt. Lett.* **23**, 817–819 (1998).
96. P. Marquet, B. Rappaz, P. J. Magistretti, E. Cuhe, Y. Emery, T. Colomb, and C. Depeursinge, "Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy," *Opt. Lett.* **30**, 468–470 (2005).
97. J.-C. Chanteloup, "Multiple-wave lateral shearing interferometry for wave-front sensing," *Appl. Opt.* **44**, 1559–1571 (2005).
98. E. Bélanger, J.-P. Bérubé, B. de Dorlodot, P. Marquet, and R. Vallée, "Comparative study of quantitative phase imaging techniques for refractometry of optical waveguides," *Opt. Express* **26**, 17498–17510 (2018).
99. D. Faucher, M. Bernier, G. Androz, N. Caron, and R. Vallée, "20 W passively cooled single-mode all-fiber laser at 28 μm ," *Opt. Lett.* **36**, 1104 (2011).
100. J.-P. Bérubé, A. Le Camus, S. H. Messaddeq, Y. Petit, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée, "Femtosecond laser direct inscription of mid-IR transmitting waveguides in BGG glasses," *Opt. Mater. Express* **7**, 3124 (2017).
101. O. Deparis, C. Corbari, P. G. Kazansky, and K. Sakaguchi, "Enhanced stability of the second-order optical nonlinearity in poled glasses," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4857–4859 (2004).

102. P. P. Rajeev, M. Gertsvolf, E. Simova, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Memory in Nonlinear Ionization of Transparent Solids," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 253001 (2006).
103. D. Gloge, "Weakly Guiding Fibers," *Appl. Opt.* **10**, 2252–2258 (1971).
104. A. W. Snyder and W. R. Young, "Modes of optical waveguides," *JOSA* **68**, 297–309 (1978).
105. D. M. McKeown and C. I. Merzbacher, "Raman spectroscopic studies of BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **183**, 61–72 (1995).
106. T. Skopak, S. Kroeker, K. Levin, M. Dussauze, R. Méreau, Y. Ledemi, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq, "Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses," *J. Phys. Chem. C* **123**, 1370–1378 (2019).
107. K. K. Thornber, "Applications of scaling to problems in high-field electronic transport," *J. Appl. Phys.* **52**, 279–290 (1981).
108. B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses," *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2248–2251 (1995).
109. A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, "Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3883–3886 (1999).
110. H. Kogelnik and R. Schmidt, "Switched directional couplers with alternating ΔB ," *IEEE J. Quantum Electron.* **12**, 396–401 (1976).
111. H. G. Winful and D. T. Walton, "Passive mode locking through nonlinear coupling in a dual-core fiber laser," *Opt. Lett.* **17**, 1688 (1992).
112. B. J. Luff, R. Wilson, D. J. Schiffrin, R. D. Harris, and J. S. Wilkinson, "Integrated-optical directional coupler biosensor," *Opt. Lett.* **21**, 618 (1996).
113. H. Tazawa, T. Kanie, and M. Katayama, "Fiber-optic coupler based refractive index sensor and its application to biosensing," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113901 (2007).
114. H. Hsiao, K. A. Winick, J. D. Monnier, and J.-P. Berger, "An infrared integrated optic astronomical beam combiner for stellar interferometry at 3–4 μm ," *Opt. Express* **17**, 18489 (2009).

115. A. M. Streltsov and N. F. Borrelli, "Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.* **26**, 42 (2001).
116. K. Minoshima, A. M. Kowalevich, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, "Fabrication of coupled mode photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materials processing," *Opt. Express* **10**, 645–652 (2002).
117. A. Arriola, S. Mukherjee, D. Choudhury, L. Labadie, and R. R. Thomson, "Ultrafast laser inscription of mid-IR directional couplers for stellar interferometry," *Opt. Lett.* **39**, 4820 (2014).
118. J. Tepper, L. Labadie, S. Gross, A. Arriola, S. Minardi, R. Diener, and M. J. Withford, "Ultrafast laser inscription in ZBLAN integrated optics chips for mid-IR beam combination in astronomical interferometry," *Opt. Express* **25**, 20642 (2017).
119. H. L. Butcher, D. G. MacLachlan, D. Lee, R. R. Thomson, and D. Weidmann, "Ultrafast laser-inscribed mid-infrared evanescent field directional couplers in GeAsSe chalcogenide glass," *OSA Contin.* **1**, 221 (2018).
120. A. Yariv, "Coupled-mode theory for guided-wave optics," *IEEE J. Quantum Electron.* **9**, 919–933 (1973).
121. M. J. F. Digonnet and H. J. Shaw, "Analysis of a Tunable Single Mode Optical Fiber Coupler," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **30**, 592–600 (1982).
122. A. W. Snyder, "Coupled-Mode Theory for Optical Fibers," *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 1267 (1972).
123. D. Marcuse, "The Coupling of Degenerate Modes in Two Parallel Dielectric Waveguides," *Bell Syst. Tech. J.* **50**, 1791–1816 (1971).
124. E. Marom, O. Ramer, and S. Ruschin, "Relation between normal-mode and coupled-mode analyses of parallel waveguides," *IEEE J. Quantum Electron.* **20**, 1311–1319 (1984).
125. S. Lacroix, F. Gonthier, and J. Bures, "Modeling of symmetric 2×2 fused-fiber couplers," *Appl. Opt.* **33**, 8361–8369 (1994).
126. Y. Suematsu and K. Kishino, "Coupling coefficient in strongly coupled dielectric waveguides," *Radio Sci.* **12**, 587–592 (1977).
127. Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio, and T. Tsuchiya, "Photosensitivity in

phosphate glass doped with Ag⁺ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2125–2127 (2001).

128. Q.-Z. Zhao, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, C.-J. Zhao, and C.-S. Zhu, "Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass," *Opt. Express* **12**, 4035 (2004).

129. J. Choi, M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, G. Papon, T. Cardinal, L. Canioni, and M. Richardson, "Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass," *Opt. Lett.* **37**, 1029 (2012).

130. W. Zheng and T. Kurobori, "Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses," *J. Lumin.* **131**, 36–40 (2011).

131. N. H. Ma, H. L. Ma, M. J. Zhong, J. Y. Yang, Y. Dai, G. Ye, Z. Y. Yue, G. H. Ma, and J. R. Qiu, "Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser," *Mater. Lett.* **63**, 151–153 (2009).

132. A. Abou Khalil, J.-P. Bérubé, S. Danto, J.-C. Desmoulin, T. Cardinal, Y. Petit, R. Vallée, and L. Canioni, "Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses," *Sci. Rep.* **7**, 11124 (2017).

133. W. Zheng, T. Kurobori, Y. Miyamoto, H. Nanto, and T. Yamamoto, "Formation and assignment of silver defect centres in phosphate glass induced by femtosecond laser pulses," *Radiat. Meas.* **46**, 1402–1405 (2011).

134. A. Abou Khalil, J.-P. Bérubé, S. Danto, T. Cardinal, Y. Petit, L. Canioni, and R. Vallée, "Comparative study between the standard type I and the type A femtosecond laser induced refractive index change in silver containing glasses," *Opt. Mater. Express* **9**, 2640 (2019).

135. T. de Castro, H. Fares, A. A. Khalil, R. Laberdesque, Y. Petit, C. Strutinski, S. Danto, V. Jubera, S. J. L. Ribeiro, M. Nalin, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond laser micro-patterning of optical properties and functionalities in novel photosensitive silver-containing fluorophosphate glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **517**, 51–56 (2019).

136. A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L.

Canioni, "Silver Clusters Embedded in Glass as a Perennial High Capacity Optical Recording Medium," *Adv. Mater.* **22**, 5282–5286 (2010).

137. A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, and H. Graener, "Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles," *Appl. Phys. A* **80**, 1647–1652 (2005).

138. R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, "Optical Harmonic Generation in Calcite," *Phys. Rev. Lett.* **8**, 404–406 (1962).

139. G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass," *Opt. Mater. Express* **3**, 1855 (2013).

Annexe : Cavité Fabry-Perot entre deux guides d'ondes

À la jonction entre deux guides d'onde séparés par une fine couche d'air de l'ordre de quelques μm d'épaisseur, les réflexions aux interfaces donne lieu à des interférence à n ondes pouvant modifier la transmission à travers la jonction. Celle-ci peut être vue comme une cavité Fabry-Perot constituée, dans le cas d'une fibre optique couplée à un guide d'onde dans un bloc de verre, de la face de sortie de la fibre, de la face du bloc de verre et de la couche d'air comprise entre les deux faces. Un ajustement précis de la distance bloc-fibre permet de maximiser ou de minimiser la transmission à une longueur d'onde.

Étudions un cas simplifié du système pour comprendre comment évolue la transmission en fonction de l'indice des matériaux et de la distance entre la fibre et le bloc. Considérons une onde plane à une longueur d'onde l , qui se propage dans un matériau d'indice n_1 (matériau de la fibre), puis traverse une épaisseur e d'indice $n = 1$ (air), avant de continuer dans un matériau d'indice n_2 (bloc de verre). On suppose que les deux faces sont parfaitement planes et parallèles et que l'onde plane arrive à incidence normale sur les surfaces. À chaque interface, l'onde plane va subir une réflexion. Les coefficients de réflexion en amplitude aux interfaces fibre-air et air-bloc sont :

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{R_1} = \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \\ r_2 &= \sqrt{R_2} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

R_1 et R_2 sont les coefficients de réflexion en intensité. L'onde après la deuxième interface est la somme d'une infinité d'ondes : la première onde a subi 2 réflexions et a traversé une épaisseur d'air e , la seconde onde a subi 4 réflexions et a traversé une épaisseur d'air $3e$, et ainsi de suite. Le déphasage entre deux ondes successives est donc $\varphi = 2ke$, avec $k = 2\pi/\lambda$. L'amplitude complexe de la $(m+1)^{\text{ème}}$ onde sortant de la cavité est :

$$s_m = s_i \sqrt{(1 - R_1)(1 - R_2)} (R_1 R_2)^{\frac{m}{2}} e^{jm\varphi} = s_0 (R_1 R_2)^{\frac{m}{2}} e^{jm\varphi} \quad (\text{A.2})$$

s_i est l'amplitude de l'onde incidente n'ayant pas encore subi de réflexion et s_0 est l'amplitude de la première onde sortant de la cavité. L'amplitude complexe totale est donc :

$$s_{tot} = s_0 \sum_0^{\infty} (\sqrt{R_1 R_2} e^{j\varphi})^m = \frac{s_0}{1 - \sqrt{R_1 R_2} e^{j\varphi}} \quad (A.3)$$

Et l'intensité totale est :

$$I_{tot} = \frac{I_i(1 - R_1)(1 - R_2)}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\varphi)} \quad (A.4)$$

I_i est l'intensité de l'onde incidente, n'ayant pas encore subi de réflexion. La transmission évolue donc périodiquement en fonction de la distance e et de du nombre d'onde k . En prenant un indice de 1,5 pour la fibre (ZBLAN) et un indice de 1,7 pour le bloc (BGG), on trouve un maximum de transmission de 0,996 et un minimum de 0,809.

On peut observer expérimentalement ce résultat en mesurant la puissance ($\lambda = 2850 \mu\text{m}$) transmise à travers un guide d'onde inscrit dans un bloc de verre en fonction du déplacement de la fibre d'injection, (figure ci-dessous).

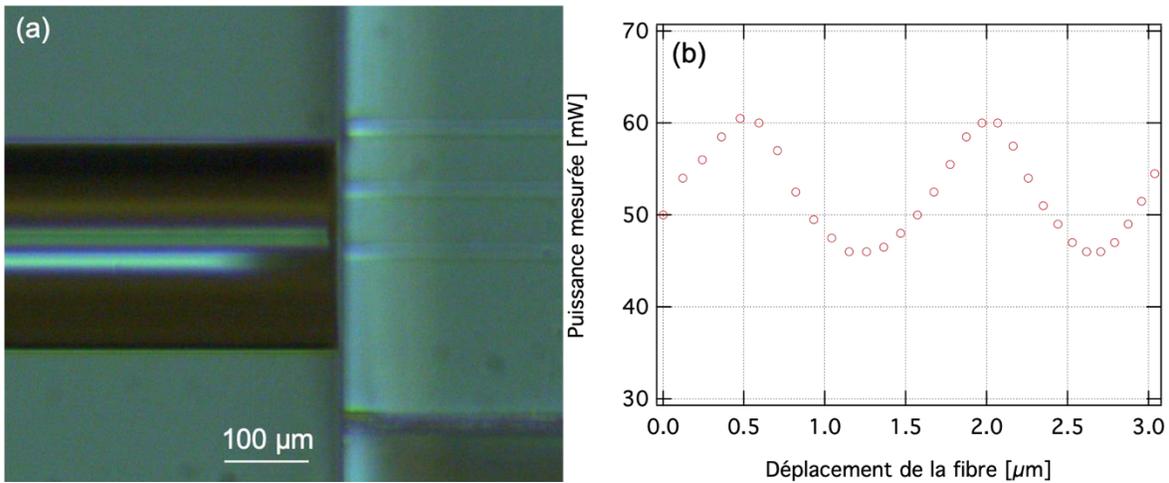


Figure A.1 : (a) Image de la fibre d'injection (gauche) couplée à un guide d'onde (droite). Sur cette image, on peut voir 3 guides d'onde différents. (b) Puissance transmise mesurée sur un détecteur à thermopile en fonction du déplacement de la fibre d'injection.