



**HAL**  
open science

# Ingénierie de verres de silice : influence de pré-traitements sur la variation d'indice de réfraction de guides d'ondes photo-inscrits par laser femtoseconde

Maxime Royon

► **To cite this version:**

Maxime Royon. Ingénierie de verres de silice : influence de pré-traitements sur la variation d'indice de réfraction de guides d'ondes photo-inscrits par laser femtoseconde. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSES005 . tel-03203973

**HAL Id: tel-03203973**

**<https://theses.hal.science/tel-03203973>**

Submitted on 21 Apr 2021

**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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSES005

## **THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein du  
**Laboratoire Hubert Curien**

**Ecole Doctorale N° 488**  
**Sciences, ingénierie, santé**

**Discipline de doctorat: Optique, photoniques et  
hyperfréquences**

Soutenue publiquement le 12/04/2018, par :  
**Maxime Royon**

---

# **Ingénierie de verres de silice : influence de pré-traitements sur la variation d'indice de réfraction de guides d'ondes photo-inscrits par laser femtoseconde**

---

Devant le jury composé de :

Utéza, Olivier  
Lancry, Matthieu  
Ollier, Nadège  
Bellouard, Yves  
Girard, Sylvain

Directeur de recherche/ Université Aix-Marseille  
Maître de conférences/ Université Paris-Sud  
Ingénieure-Chercheur/ Ecole polytechnique  
Professeur associé/ EPFL  
Professeur/ Université de Lyon

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Examineur

Stoian, Razvan  
Marin, Emmanuel

Directeur de recherche/ Université de Lyon  
Professeur/ Université de Lyon

Directeur  
Co-Directeur

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>Chapitre I : Interaction laser-matière dans les diélectriques</b> .....	8
1.1 Ionisation non-linéaire .....	9
1.1.1 Mécanisme de photoionisation .....	9
1.1.2 Ionisation par avalanche électronique .....	12
1.2 Modèle de Drude et propriétés optiques.....	14
1.3 Propagation non-linéaire d'impulsions ultrabrèves.....	16
1.3.1 Effet Kerr optique.....	16
1.3.2 Défocalisation et filamentation.....	17
1.4 Processus de relaxation de l'énergie.....	17
1.5 Processus de modification locale de l'indice de réfraction .....	18
1.5.1 Formation d'excitons auto-piégés .....	19
1.5.2 Modèle de Kramers-Kronig.....	20
1.5.3 Modèle de Lorentz-Lorentz.....	21
1.5.4 Densification assistée par défauts.....	22
1.5.5 Relaxation viscoélastique et température fictive .....	23
1.6 Conclusion.....	24
<b>Chapitre II : Moyens expérimentaux</b> .....	25
2.1 Source Laser .....	25
2.1.1 L'oscillateur Vitesse.....	25
2.1.2 L'amplificateur régénératif RegA .....	26
2.2 Dispositif expérimental pour la photo-inscription.....	27
2.2.1 Généralités.....	27
2.2.2 Géométrie d'inscription dans le verre .....	28
2.3 Caractérisation ex-situ des guides d'ondes.....	30
2.3.1 Microscopie optique à contraste de phase .....	30
2.3.2 Mesure de l'indice de réfraction.....	31
2.3.3 Techniques spectroscopiques : Raman et Photoluminescence .....	33
2.4 Conclusion.....	36
<b>Chapitre III : Etude des modifications d'indice dans la silice par voie femtoseconde</b> .....	37
3.1 Généralités sur la silice.....	37
3.1.1 Structure de la silice .....	37
3.1.2 Interprétation des spectres Raman : cas de $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> .....	38

3.1.3 Défauts intrinsèques et extrinsèques .....	40
3.1.4 Présentation des échantillons utilisés .....	43
3.2 Modification de la silice par laser femtoseconde .....	46
3.2.1 Régime d'interaction Type I et Type II .....	46
3.2.2 Spectroscopie Raman des guides d'ondes .....	50
3.2.3 Etude des guides d'ondes dans différents échantillons.....	55
3.3 Conclusion.....	60
<b>Chapitre IV : Applications aux composants photoniques .....</b>	<b>62</b>
4.1 Capteur de température et déformation .....	62
4.1.1 Contexte.....	62
4.1.2 Guide d'ondes à Réseau de Bragg (GRB).....	63
4.1.3 Fabrication du capteur GRB .....	65
4.1.4 Caractérisation thermique.....	66
4.1.5 Caractérisation mécanique.....	67
4.1.6 Discrimination de la déformation et de la température .....	70
4.2 Composants photoniques 3D.....	71
4.2.1 Principe d'interférométrie stellaire et clôture de phase .....	71
4.2.2 Télescope 3D.....	73
4.2.3 Caractérisation du composant 3D3T .....	74
4.2.4 Problème liée à la photonique 3D : structure lanterne pour 4 quadrants.....	75
4.3 Conclusion.....	78
<b>Chapitre V : Optimisation de l'indice de réfraction de guides d'ondes par traitement pré-irradiation femtoseconde dans la silice.....</b>	<b>79</b>
5.1 Effet de pré-irradiations X sur la modification d'indice de guides d'ondes inscrits par laser femtoseconde.....	79
5.1.1 Corrélation entre la concentration en NBOHC et $\Delta n$ .....	81
5.1.2 Effet des rayons X dans la silice pure.....	82
5.1.3 Analyse des guides d'ondes inscrits dans les échantillons pré-traités.....	85
5.2 Impact de l'hydrogénation sur la photo-inscription de guides d'ondes dans différents verres de silice .....	94
5.2.1 Diffusion de molécules dans la silice .....	94
5.2.2 Formes de l'hydrogène dans la silice amorphe .....	95
5.2.3 Hydrogénation des échantillons : études spectroscopiques des massifs.....	96
5.2.4 Hydrogénation des échantillons avant photo-inscription : études des guides d'ondes.....	99
5.2.5 Hydrogénation de guides d'ondes post-irradiation femtoseconde.....	106
5.3 Conclusion.....	110

<b>Conclusion générale</b> .....	112
<b>Bibliographie</b> .....	115
<b>Liste des publications et conférences</b> .....	127
<b>Abstract</b> .....	128
<b>Résumé</b> .....	128

# Introduction générale

Depuis plusieurs années maintenant, les lasers ultra-brefs et en particulier femtosecondes ont montré un intérêt grandissant dans le domaine de l'interaction laser-matière notamment en termes de photo-inscription 3D. Cette capacité unique à modifier un matériau transparent dans le volume provient du caractère fortement non linéaire de l'interaction entre le laser et le matériau irradié. En effet, la focalisation d'impulsions ultra-courtes ( $\approx 100$  fs) permet d'engendrer des intensités crêtes de l'ordre de  $10 \text{ TW/cm}^2$  mais également d'atténuer les effets thermiques dans le sens où l'énergie du laser est déposée au cœur du matériau sur une échelle de temps particulièrement courte, favorisant alors le découplage temporel entre l'excitation et la relaxation du matériau. Il demeure alors possible de créer des modifications permanentes extrêmement localisées sur une échelle micrométrique voir sub-micrométrique conduisant à un changement d'indice de réfraction. En conséquence, il est possible de fabriquer des composants photoniques 3D avec une grande flexibilité. Selon les conditions d'inscription à savoir l'énergie et le nombre d'impulsion accumulée, différentes structures peuvent être créées par des modifications soit de Type I (variation positive et isotrope de l'indice de réfraction), soit de Type II (variation négative et anisotrope de l'indice de réfraction). Le premier régime d'interaction est typiquement utilisé pour des applications concernant le guidage de la lumière : structure photonique en volume. Cela ouvre ainsi la voie à une multitude de composants pour diverses applications. Parmi celles-ci, nous pouvons noter quelques réalisations marquantes dans le domaine de l'instrumentation (capteur à réseaux de Bragg), du stockage de données, de l'optofluidique et de l'astrophysique (lanterne photonique) révélant alors un certain potentiel pour l'avenir notamment lié à la miniaturisation des composants. Le design des structures plus ou moins exotiques, nécessitent ainsi un contrôle de la variation d'indice ( $\Delta n$ ) induite par laser femtoseconde dans le but d'obtenir les meilleures performances possibles.

Evidemment, l'optimisation de  $\Delta n$  passe par la compréhension des différents phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction entre le laser et la matière. Dans le cas de lasers ultra-brefs, cette interaction devient complexe et non-linéaire due aux grandes énergies mises en jeu en un laps de temps très court. Aussi, plusieurs techniques permettent de mettre en évidence les changements engendrés par l'irradiation femtoseconde. La technique basée sur la photoluminescence (PL) est largement utilisée et considérée comme un moyen efficace pour

la caractérisation des zones modifiées en termes de défauts électroniques (centres colorés). En complément, la spectroscopie Raman est également utilisée donnant alors une information sur la structure atomique. Le couplage de ces deux techniques spectroscopiques complémentaires, permettent alors de définir différents mécanismes à l'origine d'une variation d'indice localisée. Ceux-ci peuvent être d'origine non thermique d'une part, lorsque la variation d'indice est favorisée par la création de défauts électroniques mais également par une densification qui peut être assistée par ces mêmes défauts, ou bien d'origine thermique d'autre part, lorsqu'une densité plus importante est obtenue lors du refroidissement rapide du matériau.

Basé sur ces hypothèses, et notamment sur les mécanismes d'origine non thermiques, nous tentons d'optimiser la variation d'indice induite par laser femtoseconde et ainsi augmenter la photosensibilité par une sorte d'ingénierie du matériau. Pour ce faire, plusieurs pré-traitements sont réalisés sur des échantillons de silice avant la photo-inscription par voie femtoseconde. Le présent manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres répartis de la façon suivante:

- Le *chapitre I* discute de l'aspect fondamental de l'interaction entre laser ultra-bref et diélectrique, à l'instar des verres de silice. A ce titre, il donne une vue d'ensemble des différents aspects menant à une modification permanente du matériau. Nous décrivons alors les processus d'ionisation, régit par des phénomènes non-linéaires. Les mécanismes de relaxation, durant lesquels l'énergie apportée par le laser et transférée au matériau, seront également mentionnés. Plusieurs modèles engendrant une modification locale du matériau et par extension une variation d'indice sont donnés tels que ceux basés sur une approche thermiques (modèle de température fictive) et non thermique (centre colorés, densification).
- Le *chapitre II* décrit tous les moyens expérimentaux utilisés tant pour la photo-inscription de guides d'ondes (source laser utilisée), que pour leur caractérisation ultérieure. Celle-ci se fait à partir de techniques spectroscopiques (PL et Raman) dont le principe physique est détaillé, et ces guides d'ondes sont également caractérisés au moyen de l'ouverture numérique (ON) afin d'obtenir une mesure de la variation d'indice moyenne correspondante.

- Etant donné que les structures sont photo-inscrites dans la silice amorphe ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), le *chapitre III* a pour vocation de donner quelques généralités sur la silice, tant sur sa structure que sur les défauts (intrinsèques et extrinsèques). Une deuxième partie se propose d'étudier les structures engendrée par laser femtoseconde (Type I et Type II) dans la silice au travers de mesures spectroscopiques. Une étude comparative est par ailleurs menée sur des guides d'ondes inscrits dans différents échantillons : la Corning 7980, l'Hérasil et l'Infrasil 301.
- Le *chapitre IV* constitue un chapitre applicatif pour lequel sont présentées les potentialités de l'inscription par laser femtoseconde, à savoir la photo-inscription 3D. Nous donnons ainsi plusieurs structures conçues durant cette thèse (capteur de température et déformation, télescope 3D, lanterne photonique). Ce chapitre est également l'occasion de mettre en avant les problèmes et les défis liés à la photonique 3D pour laquelle le contrôle et l'optimisation de la variation d'indice est plus que primordiale.
- Au vu des problèmes liés à la photonique 3D, le *chapitre V* se propose de traiter de l'optimisation de  $\Delta n$ . A ce titre, plusieurs échantillons ont été traités soit par rayons X, soit par hydrogénation. Ces deux traitements ont été réalisés sur des échantillons distincts avant l'irradiation par laser femtoseconde et nous décrivons l'impact de tel pré-traitement sur le  $\Delta n$  induit par laser ultra-bref mais également ses conséquences sur la photo-inscription de structures photoniques 3D.

# Chapitre I : Interaction laser-matière dans les diélectriques

La focalisation d'impulsion laser femtoseconde dans un matériau diélectrique permet d'atteindre des intensités crêtes pouvant avoisiner  $10 \text{ TW/cm}^2$ . Cette condition permettant la création de processus non-linéaire, il est alors possible de déposer une grande quantité d'énergie confinée dans la zone de focalisation mais également de minimiser les effets thermiques dans la mesure où l'énergie est déposée sur une échelle de temps plus courte que celle nécessaire à la thermalisation de l'énergie découplant alors temporellement l'excitation et la relaxation. Ces deux conditions permettent d'avoir accès à une grande résolution spatiale (quelques  $\mu\text{m}$ ) et ouvrent ainsi la voie à la structuration volumique en 3D du matériau.

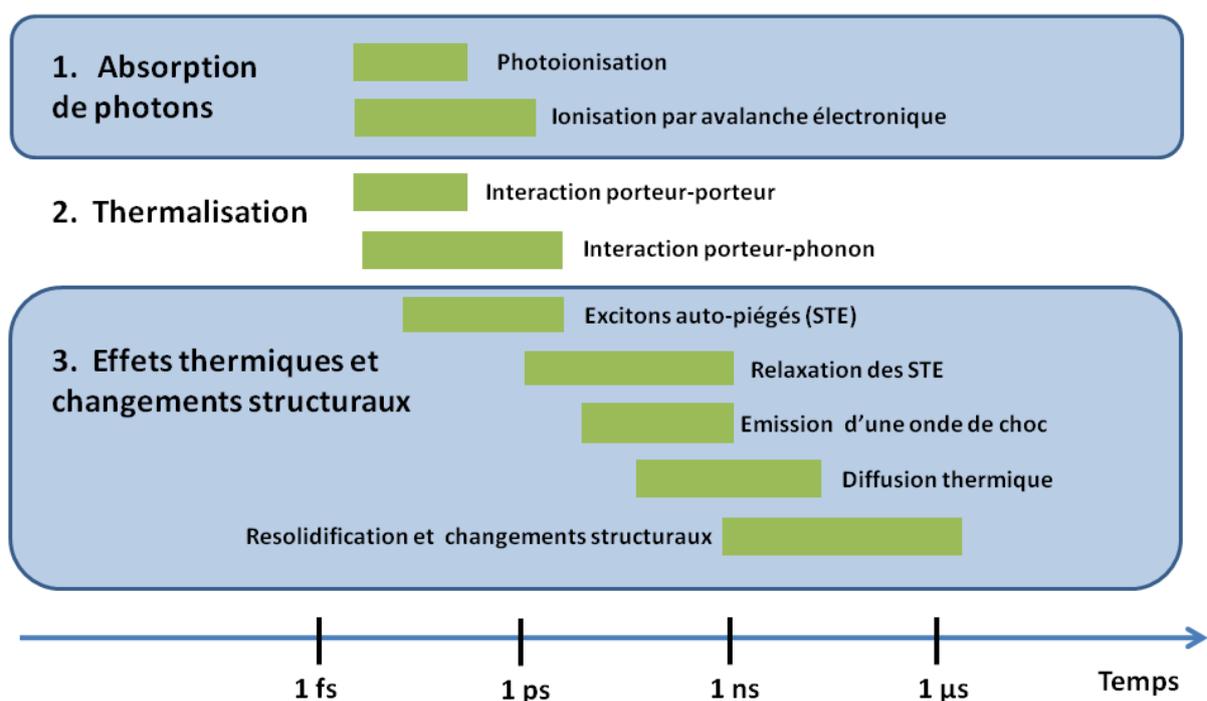


Figure 1.1 : Echelle des temps représentant les phénomènes physiques liés à l'interaction laser-matière dans les matériaux transparents.

Etant donné que ce travail traite largement de l'optimisation de l'indice de réfraction, ce chapitre présente les différents mécanismes menant à une modification permanente de l'indice de réfraction engendrée par laser femtoseconde dont les différents phénomènes physiques sont par ailleurs représentés en Fig.1.1. Tout d'abord, nous présenterons les mécanismes de photoionisation, responsable de la création d'un plasma d'électrons libres, puis nous verrons

les différents processus de relaxation contribuant à la modification locale de l'indice de réfraction.

## 1.1 Ionisation non-linéaire

A 800 nm, longueur d'onde utilisée au cours de ces travaux, la plupart des verres et en particulier la silice pure sont transparents dans la mesure où ces matériaux possèdent une bande interdite  $E_g$  (gap) élevée de l'ordre de 9 eV. Ainsi, il est impossible d'exciter un électron via une absorption linéaire, le gap  $E_g$  étant bien supérieure à l'énergie d'un photon à une telle longueur d'onde. Cependant, l'utilisation de lasers impulsionnels, et en particulier femtosecondes, permettent d'atteindre des intensités localement très élevées favorisant un processus non-linéaire conduisant à la création des premiers électrons libres dans la bande de conduction. Deux mécanismes physiques permettent la première phase d'ionisation : l'ionisation multiphotonique (MPI) et/ou l'ionisation par effet tunnel, suivie par un mécanisme d'ionisation par avalanche électronique.

### 1.1.1 Mécanisme de photoionisation

- *Ionisation multiphotonique*

Le passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) ne peut être réalisé qu'à partir de l'absorption simultanée de plusieurs photons. En effet, pour permettre la promotion d'un électron, il doit absorber suffisamment de photons afin de dépasser la bande interdite du diélectrique et devenir un électron libre dans le matériau, c'est ce qu'on appelle l'ionisation multiphotonique [NGM85] présentée en Fig.1.2(a). La probabilité d'absorption multiphotonique  $P_{MPI}$  est donnée par la relation suivante :

$$P_{MPI} = \sigma_N I^N \quad (1.1)$$

Dans laquelle  $\sigma_N$  représente la section efficace d'absorption pour un nombre entier  $N$  de photons et  $I$  l'intensité laser en  $W/cm^2$ . A titre d'exemple, en ce qui concerne un échantillon de silice pure irradiée avec un laser femtoseconde centré à 800 nm (1,55 eV), 6 photons sont nécessaires afin d'engendrer l'ionisation multiphotonique. Il est à noter que l'utilisation de tel laser permet d'atteindre de fortes intensités augmentant ainsi la probabilité d'ionisation via la dépendance en puissance  $N$ . En conséquence, la probabilité d'absorption multiphotonique  $P_{MPI}$  étant directement liée à l'intensité, ce type d'ionisation est considéré comme le

mécanisme prépondérant pour la création des premiers électrons libres dans les matériaux diélectriques [TSZE+06].

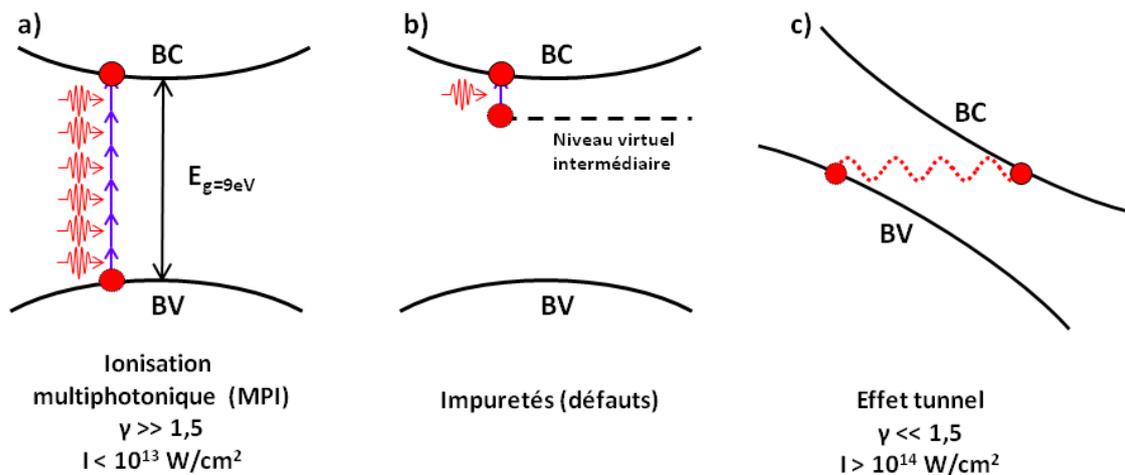


Figure 1.2 : Représentation des différents mécanismes d'ionisation. a) phénomène d'ionisation multiphotonique ( $\gamma \gg 1,5$ ) via l'absorption simultanée de 6 photons (cas de la silice pure). b) Ionisation à partir de niveaux intermédiaires via la présence de défauts. c) Ionisation par effet tunnel ( $\gamma \ll 1,5$ ).

Le processus d'ionisation peut également être effectué via l'intervention de niveaux virtuels intermédiaires dans le gap, causés par des défauts ou des impuretés présents dans la silice (Fig.1.2(b)) équivalent à une réduction effective du gap, et en conséquence, à une augmentation de la photosensibilité. Cet effet est illustré dans ce que l'on appelle l'effet d'incubation [RLSA99] et sera détaillé dans la suite de ce manuscrit.

- *Ionisation par effet tunnel*

Lorsque le champ électrique du laser a un potentiel particulièrement élevé et/ou pour de faibles fréquences, la structure de bandes du diélectrique peut se trouver modifiée. En effet, le champ électrique peut engendrer une distorsion de la structure de bande et également réduire le puits de potentiel Coulombien liant l'atome et son électron de valence. Il est alors possible, pour celui-ci, de traverser la barrière de Coulomb par ce que l'on appelle effet tunnel [Kel58] comme montré en Fig.1.2(c). Etant donné le caractère sinusoïdal du champ électrique, l'ionisation par effet tunnel est susceptible d'intervenir à chaque maximum du champ électrique. Ainsi si celui-ci possède une fréquence élevée, l'électron n'aura pas forcément le temps de traverser la barrière de potentiel. Dans le cas extrême où il est très intense, la suppression du puits de potentiel Coulombien est possible et l'ionisation se fait par ce que l'on appelle la suppression de barrière [Gib05].

- *Modèle de Keldysh*

Les deux types d'ionisation présentés ci-dessus permettent de créer les premiers électrons libres dans le matériau. La prépondérance de ces deux régimes d'ionisation peut être décrite par le paramètre de Keldysh  $\gamma$  aussi appelé paramètre adiabatique défini par [Kel65]:

$$\gamma = 2\pi \frac{\Delta t}{T/2} = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{mc n \epsilon_0 E_g}{2I}} \quad (1.2)$$

L'expression de gauche correspond au rapport du temps de parcours  $\Delta t$  de l'électron pour traverser la barrière de potentiel par effet tunnel d'une part et de la demi-période d'oscillation  $T/2$  du champ électrique induit par le laser. Une autre forme de  $\gamma$  est plus largement donnée dans la littérature et est exprimée par le terme de droite. Ce paramètre dépend à la fois du matériau (indice de réfraction  $n$ , bande interdite  $E_g$ ) mais également de la source laser utilisée (fréquence  $\omega$ , intensité  $I$ ), de la charge élémentaire  $e$ , de la vitesse de la lumière dans le vide  $c$ , de la permittivité du vide  $\epsilon_0$  et de la masse réduite  $m$  de la paire électron-trou pour laquelle  $m=0,64m_e=5,82 \cdot 10^{-31}$  kg [SCFL+02]. Selon la valeur de  $\gamma$ , il est possible de définir quel type d'ionisation est dominant dans le processus de photoionisation [SBM01]. En effet, d'après le membre de droite de l'équation (1.2), de fortes intensités ( $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) et de faibles fréquences impliquent un  $\gamma \ll 1,5$ . Sous cette condition, l'ionisation se fait préférentiellement par effet tunnel. D'autre part, lorsque les fréquences sont plus élevées et les intensités plus faibles, inférieures à  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\gamma \gg 1,5$  et cela se traduit par un régime d'ionisation multiphotonique prépondérant. Il existe cependant une zone de transition ( $\gamma \approx 1,5$ ) pour laquelle une contribution de ces deux phénomènes est possible lorsque l'intensité se situe entre  $10^{13}$ - $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. La nature de ces différents effets reste cependant la même : la différence tient dans la rapidité du processus d'ionisation comme le montre le membre de gauche de l'équation (1.2). A ce titre, l'ionisation multiphotonique peut être vue comme une sorte d'ionisation par effet tunnel retardée. En effet, dans le cas où  $\Delta t \gg T/2$ , l'électron n'a pas le temps de traverser la barrière de potentiel soit parce que le champ oscille trop vite (haute fréquence), soit parce que l'électron n'a pas une vitesse suffisamment importante (faible intensité), impliquant ainsi un processus d'ionisation multiphotonique. Dans la silice pure ( $E_g=9$  eV), une irradiation réalisée à l'aide d'un laser femtoseconde de durée d'impulsion 150 fs et de longueur d'onde centrée à 800 nm, donne un paramètre de Keldysh égal à 1,5 pour des intensités laser d'environ  $1,6 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> soit  $2,4$  J/cm<sup>2</sup> en terme de fluence correspondant à des énergies par impulsion de quelques  $\mu$ J. Cet ordre de grandeur étant celui

utilisé afin de créer les guides d'ondes, cela laisse raisonnablement penser que le processus de photoionisation ne se fait pas seulement par effet tunnel ou ionisation multiphotonique mais bien par une combinaison des deux.

### 1.1.2 Ionisation par avalanche électronique

Comme il a été vu dans la section précédente, l'ionisation multiphotonique et/ou l'ionisation par effet tunnel implique la création des premiers électrons libres dans la bande de conduction. Ils permettent d'initier le processus d'ionisation par avalanche électronique. L'électron libre peut en effet absorber linéairement de l'énergie lumineuse par Bremsstrahlung inverse, le plaçant ainsi dans des niveaux d'énergie supérieure dans la bande de conduction. Lorsque l'énergie cinétique acquise dépasse le gap d'approximativement  $1,5E_g$  afin de respecter la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement [KRVS00], l'électron peut ioniser un autre électron présent dans la bande de valence via un processus d'impact électronique. Il en résulte ainsi deux électrons d'énergie identique au minimum de la bande de conduction comme il est montré en Fig.1.3.

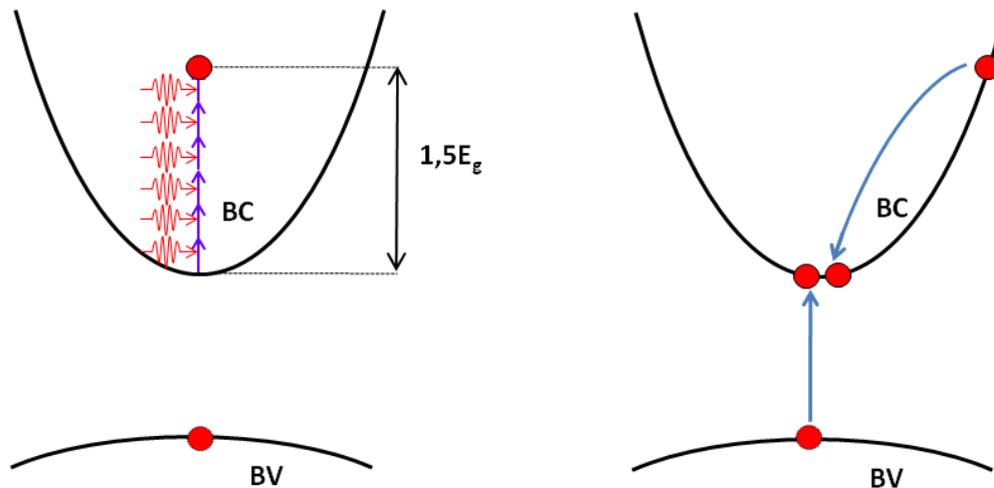


Figure 1.3 : Représentation schématique du mécanisme d'ionisation par avalanche. Un électron dans la bande de conduction absorbe plusieurs photons linéairement (à gauche) enclenchant l'ionisation par impact électronique (à droite). Ce processus se répète tant que le laser est présent.

Ce phénomène se répétant tant que le laser est présent, les électrons libres ainsi produit par impact électronique vont à leur tour absorber de l'énergie et ioniser un autre électron de la bande de valence provoquant une augmentation exponentielle de la densité d'électrons libres  $N_e$  définie par :

$$\frac{dN_e}{dt} = \beta N_e(t) \quad (1.3)$$

Où  $\beta$  représente le taux d'ionisation par avalanche. Cependant, la relation liant  $\beta$  et l'intensité du laser ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique : quand certains auteurs prédisent une dépendance en racine carrée [DLKS+94, Tho81], d'autres considèrent un modèle, largement admis, basé sur une relation linéaire du taux d'ionisation [SFHR+96]:  $\beta = \alpha I(t)$  dans laquelle  $\alpha$  et  $I(t)$  représentent respectivement le taux d'ionisation par avalanche d'après les calculs de Keldysh [Kel65] et le profil temporel de l'intensité. Dans le cas où l'effet tunnel peut être considéré négligeable ( $\gamma \gg 1,5$ ), l'évolution de la densité d'électrons libres dans un milieu diélectrique soumis à des impulsions ultracourtes [LMNG99] peut être décrite par :

$$\frac{dN_e}{dt} = \alpha I(t) N_e(t) + \sigma_N I^N + \frac{N_e}{\tau} \quad (1.4)$$

Cette expression prend en compte la multiplication du nombre de porteurs par avalanche électronique (1<sup>er</sup> terme) et l'ionisation multiphotonique (2<sup>ème</sup> terme) comme il a été dit en amont. Il intervient également un 3<sup>ème</sup> terme traduisant une diminution du nombre de porteur sur une échelle de temps d'environ 100 fs pour la silice dans lequel  $\tau$  apparaît comme étant le temps de recombinaison caractéristique des électrons. Cependant, des études expérimentales tendent à mettre en doute le rôle de l'ionisation par avalanche électronique [QGM01]. Rethfeld a développé son modèle pour décrire l'évolution de la densité des électrons libres dans la bande de conduction [Ret06] : l'équation (1.4) ne décrivant que la densité totale d'électrons libres, il propose de prendre en compte l'aspect lié à l'énergie des électrons dans la bande de conduction. En effet, l'excitation séquentielle dans la BC ainsi que la thermalisation des électrons entre eux prend du temps. Ainsi, pour de courtes durées d'impulsion ( $< 150$  fs), le processus de photoionisation est dominant pour engendrer les électrons libres tandis que pour des durées plus longues, l'ionisation par avalanche électronique est majoritaire.

## 1.2 Modèle de Drude et propriétés optiques

Les processus d'ionisation non linéaire décrit dans la partie précédente vise à créer les électrons libres qui interagiront avec le faisceau laser. L'augmentation exponentielle de cette densité provoque la création d'un gaz ionisé : le plasma, qui peut être décrit suivant les hypothèses du modèle de Drude. Ce modèle permet d'estimer la contribution de ce plasma sur la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  et par extension sur les changements de propriétés optiques du matériau soumis à un laser impulsionnel [TSZE+06, MQGM+04]. Dans un premier temps, nous décrivons le plasma d'électron libre dans l'air pour lequel l'indice vaut 1. L'équation du mouvement de l'électron libre soumis à un champ électrique  $E = E_0 e^{i\omega t}$  donne une équation différentielle du type :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = eE_0 e^{i\omega t} \quad (1.5)$$

Avec  $m$  et  $e$  représentant respectivement la masse de l'électron et sa charge. Le terme  $\gamma = 1/\tau$  correspond à la probabilité de collision entre les électrons dans lequel  $\tau$  apparait comme le temps moyen entre deux collisions. La résolution de l'équation (1.5) donne la position de l'électron libre:

$$x = -\frac{(e/m)E}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (1.6)$$

Il est également possible d'écrire  $\tilde{\epsilon}$  en fonction de la polarisation  $P = N_e ex$  dans laquelle la quantité  $ex$ , parfois notée  $\mu$ , correspond au moment dipolaire [GST03] :

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1.7)$$

Ainsi, en injectant (1.6) et  $P = N_e ex$  dans (1.7), il apparait une relation mettant en évidence la contribution de la densité d'électrons libres dans l'air ( $n=1$ ) sur la fonction diélectrique ; il vient alors :

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \left( \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m} \right) \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.8)$$

L'interaction entre le plasma et le champ laser peut alors être modélisé par une fonction diélectrique, dépendante de la fréquence laser  $\omega$ , composée d'une partie réelle (régissant la propagation du faisceau) et d'une partie imaginaire (représentant l'absorption du plasma) :

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m (\omega^2 + \gamma^2)} + i \frac{e^2 N_e \gamma}{\varepsilon_0 m \omega (\omega^2 + \gamma^2)} = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (1.9)$$

Il est à noter que les processus non-linéaires mis en jeu sont à l'origine d'une densité élevée d'électrons dans la bande de conduction oscillant à une fréquence plasma :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m}} \quad (1.10)$$

En prenant en compte ce nouveau terme, l'équation (1.9) peut ainsi se mettre sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega (\omega^2 + \gamma^2)} = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (1.11)$$

La densité en électrons libres va ainsi augmenter jusqu'à atteindre une densité critique  $N_{cr} = \frac{m \varepsilon_0 \omega^2}{e^2}$  avoisinant  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Cette densité est atteinte lorsque la fréquence du plasma  $\omega_p$  est égale à la fréquence du laser  $\omega$  ( $\omega_p = \omega$ ). En conséquence, d'après (1.11), la matière irradiée ne possède plus les propriétés d'un diélectrique : la partie réelle  $\varepsilon_1$  s'annulant, le plasma d'électrons libres absorbe fortement l'énergie de l'impulsion. Les équations (1.7) à (1.9) ont décrits le modèle de Drude pour un gaz d'électron libre dans l'air. En considérant maintenant le cas pour lequel l'impulsion est focalisée dans la silice d'indice  $n_0$ , l'équation (1.9) peut être réécrite en terme d'indice de réfraction complexe  $\tilde{n} = n + ik$  ( $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ ) en prenant en compte le temps de collision entre les électrons libres et la densité critique ( $N_{cr}$ ), il vient :

$$\tilde{n} = n_0^2 - \left( \frac{N_e}{N_{cr}} \right) \frac{1}{1 + 1/(\omega\tau)^2} + i \left( \frac{N_e}{N_{cr}} \right) \frac{1/\omega\tau}{1 + 1/(\omega\tau)^2} \quad (1.12)$$

Les différentes étapes résumées en amont permettent le transfert de l'énergie du laser au plasma. Etant donné le caractère fortement non-linéaire et l'absence d'effets thermiques, la région modifiée par laser de façon permanente se trouve alors spatialement très petite (ordre de grandeur de quelques  $\mu\text{m}$ ) et précisément délimitée comme étant la zone où les intensités sont suffisantes pour permettre au plasma d'atteindre une densité d'électrons libres critique  $N_{cr}$ .

## 1.3 Propagation non-linéaire d'impulsions ultrabrèves

### 1.3.1 Effet Kerr optique

L'interaction laser-matière étant le siège de phénomènes fortement non-linéaires, dans la mesure où les impulsions ultracourtes et en particulier femtosecondes permettent d'atteindre des intensités crêtes très élevées, il convient donc de décrire sommairement l'impulsion se propageant dans un milieu diélectrique. L'amplitude du champ laser électrique  $E$  est un paramètre important définissant les propriétés non-linéaires. Dans le cas particulier de la silice qui est un matériau centrosymétrique, le tenseur de susceptibilité d'ordre 2  $\chi^{(2)}$  est nul. Ainsi, le champ de polarisation présent dans le matériau étant dépendant du champ électrique du laser [Boy07], il est possible d'écrire:

$$P = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E|^2 \right) E \quad (1.13)$$

Où  $\chi^{(3)}$  est le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 3. Lors de la propagation d'un faisceau laser d'intensité spatiale  $I$  au sein d'un milieu non-linéaire d'ordre  $\chi^{(3)}$ , l'indice de réfraction du milieu vu par ce faisceau se trouve alors directement dépendant de son intensité spatiale, c'est ce que l'on appelle l'effet Kerr:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E|^2} = n_0 + n_2 I \quad (1.14)$$

Dans laquelle  $n_0$  vaut  $\sqrt{1 + \chi^{(1)}}$  et correspond à l'indice de réfraction linéaire du milieu considéré tandis que  $n_2$  est l'indice de réfraction non-linéaire, défini par :

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_0^2} \quad (1.15)$$

Pour la silice pure, il vaut environ  $2,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$  et est positif pour la plupart des matériaux diélectriques. La relation (1.14) demeure assez intuitive : le profil spatial de l'intensité décrivant une gaussienne, le centre du faisceau rencontre donc un indice de réfraction plus élevé que sur ses extrémités. Ce gradient d'indice ainsi créé impose alors un chemin optique plus long en son centre que sur les bords agissant de ce fait comme une lentille convergente tendant à focaliser le faisceau dans le matériau. C'est ce que l'on appelle auto-focalisation par effet Kerr dont une illustration est donnée en Fig.1.4. La conséquence directe de ce

phénomène conduit à une diminution du diamètre du faisceau augmentant ainsi son intensité crête propice au processus de photoionisation non-linéaire. Lorsque la puissance atteint une puissance critique  $P_{cr}$  [DR06], le faisceau s'effondre sur lui-même :

$$P_{cr} = \frac{3,77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (1.16)$$

Il est ainsi possible de voir apparaître un phénomène se produisant dans les matériaux transparents appelé filamentation mettant en compétition l'autofocalisation et le plasma.

### 1.3.2 Défocalisation et filamentation

Le gaz d'électron libres, généré par photoionisation, défocalise le faisceau à l'instar d'une lentille divergente. Cet effet est causé par une densité d'électrons libres plus élevée au centre du faisceau que sur les extrémités diminuant l'indice de réfraction. La distribution spatiale de l'indice étant donc plus faible au centre que sur les bords, le plasma se comporte comme une lentille divergente. L'intensité crête diminuant, la génération du plasma prend fin ce qui réenclenche le processus d'auto-focalisation : un équilibre entre le plasma et l'effet Kerr se produit conduisant à la création de filaments.



Figure 1.4 : Représentation de l'effet Kerr optique, conduisant à l'autofocalisation du faisceau dans le matériau.

## 1.4 Processus de relaxation de l'énergie

Les sections 1.1 et 1.2 ont permis de décrire le transfert de l'énergie du laser au plasma modélisée par la théorie de Drude. Les mécanismes d'ionisation sont conditionnés à la présence du champ électrique du laser et se produisent en conséquence sur une échelle de temps comparable à la durée d'impulsion. Dans la présente section, nous donnons un aperçu sur les phénomènes de relaxation durant lesquels l'énergie du plasma est transférée à la

matrice après le passage de l'impulsion jouant un rôle important pour décrire les mécanismes de modification du matériau. A noter que les différents processus mis en jeu ne se produisent pas de façon séquentielle mais se chevauchent dans le temps, comme le montre la Fig.1.1, formant ainsi une chaîne d'événements plus ou moins complexes s'étalant sur une large gamme de temps allant de la femtoseconde à la microseconde pour les diélectriques.

D'une manière générale, un solide, peut être vu comme un réseau d'ions entouré d'électrons plus ou moins liés définissant ainsi le caractère isolant ou conducteur du matériau. L'énergie absorbée par les électrons durant l'étape d'ionisation est transférée au réseau d'ions après le passage de l'impulsion. Pendant le processus de relaxation, les électrons libres composant le plasma transfèrent leur énergie aux ions de la matrice par recombinaison non-radiative (émission de phonons qui correspondent à un quantum d'énergie de vibrations). D'un point de vue plus général, le processus de relaxation peut être obtenu à partir du modèle à deux températures valable aussi bien pour les diélectriques que les métaux [KM05] décrivant l'évolution temporelle de la température du gaz électronique  $T_e$  d'une part et de la température ionique  $T_i$  d'autre part. Dans le cadre d'une interaction avec un laser femtoseconde, une phase de chauffage électronique a lieu pendant le passage de l'impulsion alors que le réseau d'ion n'est que très légèrement perturbé laissant ainsi le matériau dans une situation de très fort déséquilibre ( $T_e \gg T_i$ ). Une fois l'impulsion terminée, un processus de thermalisation entre électrons et ions se produit pour lequel  $T_i$  augmente jusqu'à atteindre l'équilibre thermique  $T_e = T_i$ . La relaxation d'énergie et le couplage électron-matrice impliquent donc des changements structuraux locaux pouvant modifier l'indice de réfraction dont nous donnons plusieurs scénarios dans la partie suivante.

## 1.5 Processus de modification locale de l'indice de réfraction

Les différents phénomènes non-linéaires présentés agissent de concert afin d'initier une modification locale de l'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) après irradiation laser femtoseconde. Cette transformation du matériau est causée par les mécanismes de relaxation durant lesquels l'énergie du plasma chaud est transférée au matériau via des collisions avec les phonons après le passage de l'impulsion ou via la polarisation de la matrice. Cela se traduit par des variations de viscosité, brisure de liaisons et déformations structurales ayant des conséquences directes sur les propriétés optiques, chimiques et mécaniques. Plus précisément, ces changements structuraux dans la silice peuvent être décrits via les changements de l'angle Si-O-Si, une modification de la taille des anneaux et par la création de défauts. Plusieurs modèles sont

donc présentés dans la littérature afin de comprendre la réorganisation structurale causée par l'irradiation : création de défauts induit par la relaxation d'excitons auto-piégés [HM98], élévation rapide de la température puis refroidissement brutal [CHRK01], expansion thermique après déposition de l'énergie dans le volume focal [STSM+11]. Nous développons ici les différents scénarios visant à comprendre comment cela provoque un changement d'indice localisé propice à la création de guides d'ondes.

### 1.5.1 Formation d'excitons auto-piégés

L'absorption multiphotonique dans les diélectriques implique la promotion d'un électron dans la bande de conduction laissant, en conséquence, un trou dans la bande de valence. Ainsi, un électron et un trou peuvent être reliés ensemble par les lois de Coulomb ; c'est ce qu'on appelle un exciton [SW96]. La génération de ces quasi-particules implique la création de niveaux additionnels dans le gap, Fig.1.5(a) montre par ailleurs une illustration de ces niveaux énergétiques induits. Dans la silice, dont la constante diélectrique est faible, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou associé est relativement forte impliquant un exciton de faible rayon appelé exciton de Frenkel, comparable à la distance entre deux atomes voisins. Dans les structures amorphes, la paire électron-trou interagit fortement avec les phonons pendant le processus de relaxation de l'énergie, supprimant ainsi tout déplacement de l'exciton dans le matériau, il se trouve piégé. Ce phénomène d'exciton auto-piégé (STE : Self Trapped Exciton) se produit environ 150 fs après la génération des porteurs [ADDG+94, Vel15] et est à l'origine d'une réorganisation structurale localisée à l'échelle atomique et par extension à une modification locale de l'indice de réfraction. Par ailleurs, des mesures transitoires ont révélé une augmentation de l'absorption à 5,2 eV (238 nm) correspondant au pic d'absorption des STE [PDGM96].

Plusieurs études tentent de donner un scénario, schématisé en Fig.1.5(b), visant à comprendre et donner un lien entre le phénomène de STE et les modifications de la silice [shl88, FHS90, SS90]. Ainsi, des modélisations ont montré que l'origine de ce phénomène réside dans le déplacement de l'atome d'oxygène, le trou étant localisé sur celui-ci tandis que l'électron se trouve principalement localisé sur un silicium voisin. Ce déplacement hors équilibre de l'ordre de 0,3 Å [Que00] induit une distorsion de la matrice synonyme d'une contrainte dans les liaisons Si-O-Si. Les déplacements consécutifs de cet atome d'oxygène résultent en la formation de défauts paramagnétiques par rupture de liaisons : centre E' et NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center). Il est à noter que les défauts ne sont ici que très brièvement

décrits et seront plus largement commentés dans le chapitre III, notamment en termes de structures, bande d'absorption et signal photoluminescent. Il est important de mentionner que la réorganisation du réseau en termes de centres colorés peut être accompagnée d'une densification du matériau.

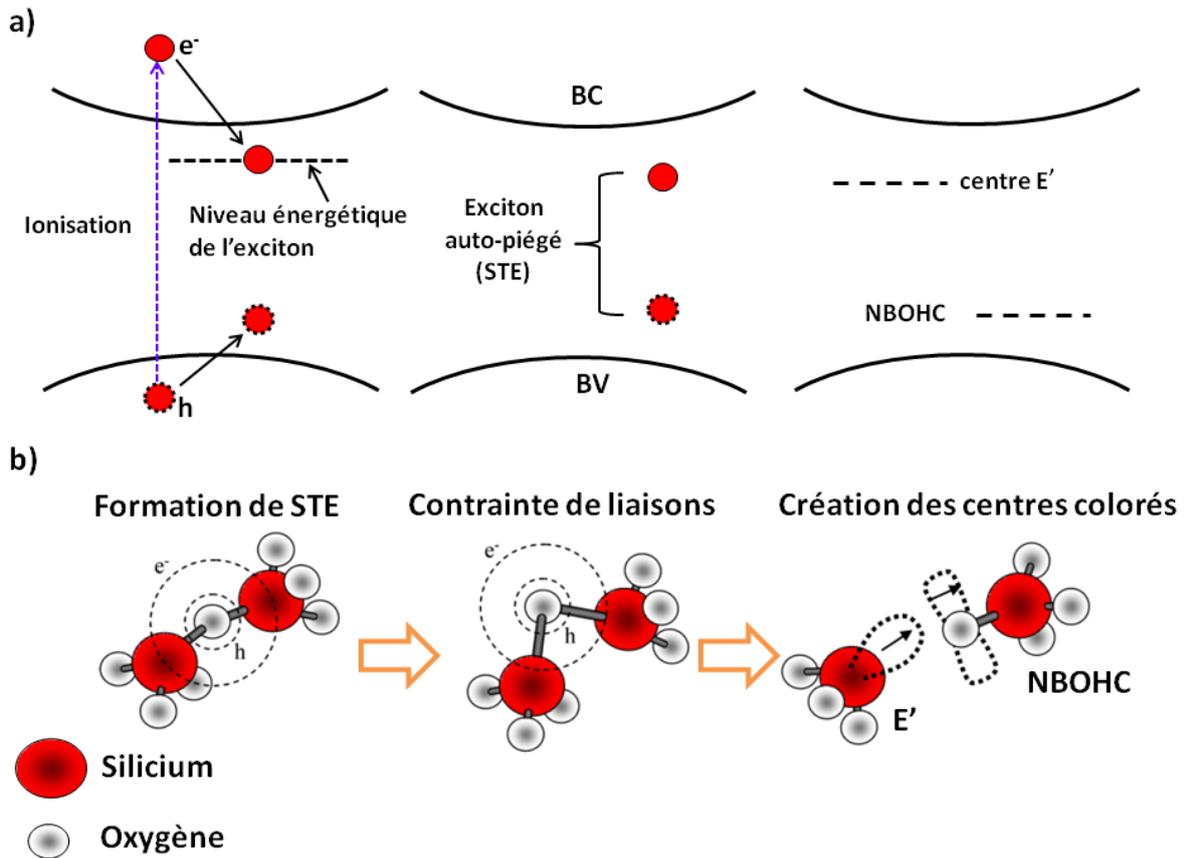


Figure 1.5 : a) Diagramme énergétique des STE et des défauts associés (centres colorés). b) Scénario de formation des STE à l'échelle atomique.  $e^-$  dénote l'électron tandis que  $h$  correspond au trou. La relaxation des STE implique la création de centres colorés  $E'$  et NBOHC.

### 1.5.2 Modèle de Kramers-Kronig

La modification locale de l'indice de réfraction peut être causée par les défauts, par une densification ou bien par une combinaison de ces deux contributions. Il est bien connu que les défauts dans la silice, qu'ils soient initialement présents dans le matériau ou bien induits par irradiation femtoseconde, absorbent la lumière à certaines longueurs d'ondes. A titre d'exemple, le défaut NBOHC absorbe la lumière à 1,9 eV mais également dans le domaine UV à 4,8 eV et 6,4 eV [CVB06, CG04]. Ainsi, en connaissant les caractéristiques des bandes d'absorptions liées aux défauts, il est possible de déterminer la variation d'indice  $\Delta n(\lambda)$  à une

longueur d'onde donnée  $\lambda$ . Cette variation d'indice est décrite par la relation de Kramers-Kronig [GDHB+07] :

$$\Delta n(\lambda) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\lambda')}{1 - \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^2} d\lambda' \quad (1.17)$$

Dans laquelle  $\Delta\alpha(\lambda')$  correspond à la variation du coefficient d'absorption.

Des études théoriques sur les modifications de l'indice de réfraction ont par ailleurs été menées montrant que l'absorption associée aux défauts augmentait l'indice de la silice par le biais de la relation de Kramers-Kronig [SD03]. Ces simulations se sont trouvées confirmées expérimentalement [SB02] dans le sens où les auteurs ont obtenu une corrélation pour laquelle une augmentation de l'indice de  $10^{-3}$  correspondrait à une concentration en défauts (NBOHC et centre E') de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, les travaux de Will et al. [WNCT02] concernant des guides d'ondes photo-inscrits dans la silice montre que  $\Delta n$  est similaire après avoir chauffé l'échantillon jusqu'à une température de  $500^\circ\text{C}$ , bien que les centres colorés ne subsistent pas au delà de  $400^\circ\text{C}$ . Ces observations contradictoires permettent donc de penser que la modification d'indice de réfraction dans la silice et les propriétés de guidage ne sont pas seulement déterminées par la génération de centres colorés et il semble ainsi nécessaire de prendre en compte l'aspect lié à la densification.

### 1.5.3 Modèle de Lorentz-Lorentz

Dans le cas des diélectriques et en particulier pour la silice amorphe, la charge moyenne et le moment dipolaire moyen sont nuls sans contribution externe : ils ne présentent alors aucune polarisation. Cependant, sous l'action d'un champ électrique  $E$ , les électrons peuvent présenter des mouvements d'amplitude comme il est expliqué en section 1.2 induisant une déformation et un déplacement du nuage électronique favorisant ainsi la création de dipôles électrostatiques. L'ensemble de ces dipôles vont à leur tour créer leur propre champ de polarisation  $P$  en interaction avec le champ électrique externe  $E$ . Ainsi, une induction électrique  $D$  est obtenue dans le massif de diélectrique:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.18)$$

Dans le cas d'un matériau homogène, linéaire et isotrope, le champ de polarisation créée est proportionnel au champ électrique  $E$  :  $P = \epsilon_0 \chi E$  dans lequel  $\chi$  est la susceptibilité du matériau considéré. Ainsi, l'expression de l'induction peut être obtenue sous la forme :

$$D = \varepsilon_0(1 + \chi)E = \varepsilon E \quad (1.19)$$

La relation (1.19) détermine la propagation de l'onde dans le milieu dans la mesure où  $\varepsilon$  (permittivité) est proportionnel à  $n^2$  selon la théorie de Maxwell, avec  $n$  correspondant à l'indice de réfraction du matériau. Au vu de cette proportionnalité, l'indice de réfraction dépend également de la susceptibilité  $\chi$  étant elle-même fonction du nombre d'oscillateurs (densité du matériau  $\rho$ ) et de la polarisabilité  $\alpha$ , grandeur permettant de caractériser la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à un champ électrique  $E$ . Dans les solides, où le champ agissant sur les dipôles est également affecté par les dipôles environnant, le champ local doit être considéré. Cela mène à l'équation de Lorentz-Lorentz, également appelée Clausius Mosotti, mettant en évidence la relation entre l'indice de réfraction  $n$  et les propriétés du matériau (masse molaire  $M$ , densité  $\rho$  et polarisabilité  $\alpha$ ) :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho}{3M} \alpha \quad (1.20)$$

La polarisabilité totale peut être divisée en trois parties : électronique (due à la déformation du nuage électronique et à son déplacement), ionique (causée par le déplacement des ions dans le matériau) et enfin dipolaire (due à la réorientation des dipôles lors de leur interaction avec le champ électrique). En faisant la différentielle des deux membres de l'équation (1.20), une relation permettant de mettre en évidence la dépendance de la variation d'indice  $\Delta n$  en fonction du taux de densification  $\Delta\rho/\rho$  et de la réfractivité molaire  $R$  (liée à la polarisabilité  $\alpha$ ) peut être obtenue. Ainsi, l'équation de Lorentz-Lorentz (1.20) peut être réécrite sous la forme **[PNDB96]** :

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (1.21)$$

Dans lequel  $\Delta R/R = \Omega \Delta\rho/\rho$  avec  $\Omega$  correspondant au rapport de la variation de polarisabilité moyenne sur le changement de densité moyen. Dans la silice fondue, ce paramètre vaut -0,19 **[Mis12]**.

### 1.5.4 Densification assistée par défauts

La relaxation des STE se trouve être à l'origine des centres colorés  $E'$  et NBOHC. La conséquence de cette rupture de la liaison Si-O est une opportunité en ce qui concerne la réorganisation structurale conduisant à de nouveaux réarrangements atomiques. En effet, la littérature a largement étudié l'effet des défauts sur la densification **[DD96, Pri72, SO97]**.

Selon Douillard et *al.* [DD96], l'accumulation de défauts au sein de la silice est un facteur largement propice à sa densification dès lors que leur concentration dépasse une valeur critique de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ces résultats se trouvent confirmés par des simulations de dynamiques moléculaires (excitation, suppression ou même déplacement d'atome) sur des échantillons de silice présentant une grande quantité de défauts obtenus après irradiation [ZAFN+06] laissant croire que les centres colorés sont bien d'une grande importance dans le processus de densification et d'augmentation locale de l'indice de réfraction. Cette voie de densification par défaut fera par ailleurs l'objet du chapitre V.

### 1.5.5 Relaxation viscoélastique et température fictive

Lors de l'irradiation femtoseconde, la température élevée du plasma provoque la fusion locale du verre suivie d'une rapide resolidification avec d'éventuels mécanismes de densification. Afin de comprendre ces phénomènes se produisant au volume focal, il convient de rappeler sommairement comment varie le volume du verre en fonction de la température. La majorité des verres silicatés suivent la courbe présentée en Fig.1.6(a) : un verre aura un arrangement plus compact de la matière après un refroidissement lent comparé à un refroidissement brutal. Cependant, dans le cas de la silice fondue (Fig.1.6(b)) ayant un comportement singulier entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , la courbe montre que la densité locale (et par conséquent l'indice de réfraction) est plus grande après un refroidissement rapide. Pour ce type d'échantillon et dans le cas d'une irradiation femtoseconde, la fusion du matériau dans le volume focal suivi de sa resolidification assimilable à une trempe locale provoque une augmentation de l'indice de réfraction comparé aux zones non irradiées. En outre, durant le processus de refroidissement rapide, la structure va se retrouver figer pour une certaine température que l'on appelle température fictive  $T_f$  [Too46]. Cette notion peut aussi se comprendre comme la température à laquelle la structure du verre se retrouve à l'équilibre. Brückner [Bru70] a par ailleurs montré qu'une température fictive élevée correspondait à un arrangement plus compact de la structure résultant en une importante variation d'indice (Fig.1.6(b)). A titre d'exemple, une température fictive de  $1550^\circ\text{C}$  implique une modification d'indice de  $5 \cdot 10^{-4}$  [Bru70].

Il a été montré qu'une pression élevée peut être générée dans le volume focal durant l'interaction laser-matière conduisant à une onde de choc [STSM+07]. Cependant, le modèle de température fictive ne prend pas en compte l'aspect contrainte mécanique laissant ainsi une zone d'ombre sur la détermination de changements d'indice dans la silice en utilisant seulement ce modèle.

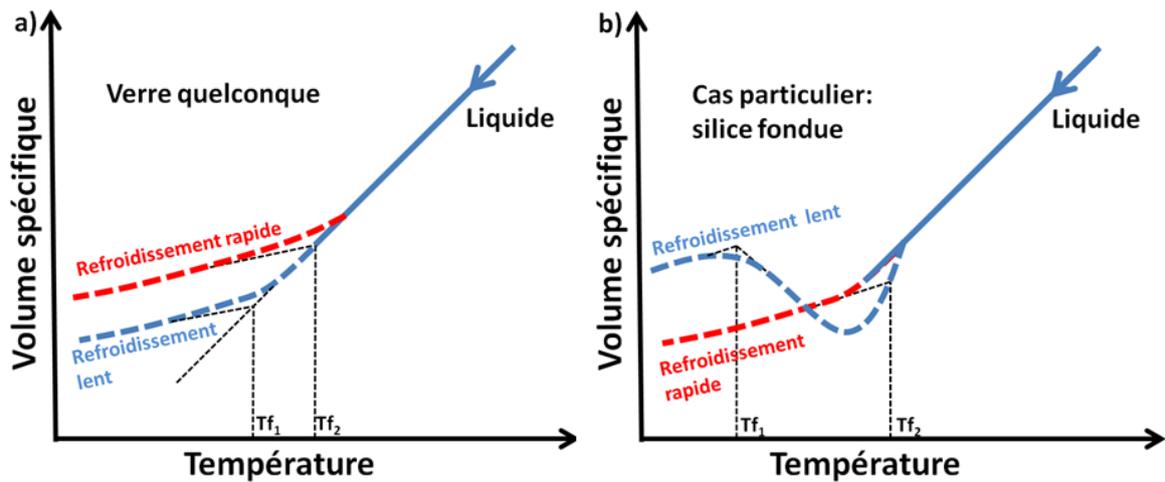


Figure 1.6 : a) Diagramme schématique volume-température pour un refroidissement rapide (courbe rouge) et un refroidissement lent (courbe bleue) dans a) la plupart des verres b) le cas de la silice fondue.  $T_{f_1}$  et  $T_{f_2}$  dénotent respectivement les températures fictives obtenues pour le refroidissement lent et le refroidissement rapide.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit d'un point de vue fondamental l'interaction laser-matière dans les diélectriques en nous focalisant sur la silice fondue. Ce phénomène, basé sur des mécanismes d'ionisation non-linéaires, entraîne la création d'un plasma d'électrons libres modifiant ainsi l'indice de réfraction local lors de sa relaxation. La quantité d'énergie étant confinée dans une zone correspondant au volume focal, nous disposons d'une grande résolution spatiale, un atout de choix, pour la photo-inscription de la structuration en 3D. Nous avons également identifié les différents modèles en ce qui concerne les changements d'indice dans la silice et il en ressort plusieurs mécanismes distincts : la modification de l'indice de réfraction peut être engendrée par voie électronique (création de défaut), par la densification de la matière, par effets thermiques ou même par la combinaison des trois. L'un des enjeux de cette thèse étant d'optimiser la modification de l'indice après l'interaction laser-matière, nous influerons ainsi sur ces différents mécanismes par des traitements de la silice pré-irradiation femtoseconde.

# Chapitre II : Moyens expérimentaux

Ce chapitre a pour vocation de donner un aperçu des moyens expérimentaux utilisés tout au long de ces travaux. Nous nous proposons, dans un premier temps, de donner un aperçu du laser permettant de générer les impulsions femtosecondes (oscillateur et amplificateur régénératif). L'ensemble de la source laser femtoseconde est par ailleurs donné en Fig.2.1. La section suivante s'intéresse plus particulièrement au dispositif mis en œuvre pour la photo-inscription de structures photoniques au sein même de matériaux diélectriques. La dernière section, quant à elle, décrit les moyens utilisés afin de caractériser les structures induites par l'irradiation femtoseconde.

## 2.1 Source Laser

La chaîne laser utilisée au cours de ces travaux, développée par Coherent, est constituée de deux éléments principaux :

- Un oscillateur Vitesse fournissant des impulsions centrée à 800 nm de 3 nJ dont la durée avoisine 100 fs (FWHM) et de cadence 78 MHz.
- Un amplificateur régénératif de type RegA délivrant des impulsions d'environ 9  $\mu$ J (à une cadence de 100 kHz), autour de 800 nm et de durée 150 fs. La cadence, ajustable, peut varier de 10 à 250 kHz.

### 2.1.1 L'oscillateur Vitesse

L'oscillateur Vitesse permet de créer et de délivrer les premières impulsions femtosecondes qui seront par la suite amplifiées via la technique d'amplification à dérive de fréquence introduite pour la première fois par Gérard Mourou en 1985 [SM85]. Dans le cas présent, le Vitesse comprend un laser de pompe Verdi (Coherent) et un oscillateur femtoseconde. Le Verdi est composé de deux diodes de puissance (808 nm) pompant un cristal de Nd:YVO<sub>4</sub>. Un doublage de fréquence est également réalisé par un cristal de Triborate de Lithium (LBO) en intra-cavité dans le but d'obtenir un faisceau continu d'environ 10 W et de longueur d'onde 532 nm, centré sur le spectre d'absorption du cristal de Ti :Sapphire (Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étant l'un des matériaux laser possédant le spectre d'émission le plus large. Une grande partie de la puissance issue du Verdi est utilisée au pompage de l'amplificateur régénératif RegA, le reste étant utilisé afin de pomper l'oscillateur et ainsi produire les premières impulsions. En outre,

le régime impulsionnel est assuré par un dispositif de blocage de mode par effet Kerr, dispositif basé sur le comportement non linéaire de l'indice de réfraction du milieu amplificateur conduisant à une autofocalisation du faisceau lors de son interaction avec le cristal. Les impulsions les plus courtes étant les plus intenses, cet effet concentre donc spatialement la partie la plus énergétique. Un diaphragme situé au sein de la cavité permet de maintenir le mode le plus intense et favorise donc le comportement impulsionnel au détriment d'un régime continu.

### **2.1.2 L'amplificateur régénératif RegA**

Les impulsions, bien que femtosecondes, délivrées par l'oscillateur précédemment décrit ne permettent pas d'avoir des énergies suffisamment importantes pour la photo-inscription. Il convient alors de les amplifier via la méthode d'amplification à dérive de fréquence [SM85]. Traditionnellement, l'impulsion provenant de l'oscillateur est étirée dans le domaine temporel via un réseau (étireur) afin de diminuer l'intensité crête, évitant ainsi tout endommagement du milieu amplificateur (Ti:Sa). La particularité du RegA est qu'il ne possède pas d'étireur. En effet, la Dispersion de Vitesse de Groupe (GVD) positive créée s'accumulant à chaque passage par les éléments optiques traversés, étire suffisamment l'impulsion (~30 ps) avant son entrée dans le cristal afin d'éviter des dommages irréversibles. Elle est alors amplifiée à chaque aller-retour dans la cavité jusqu'à son éjection possédant une énergie environ 1000 fois plus importante. L'impulsion est finalement recomprimée temporellement à sa durée initiale. Comme indiqué en Fig.2.1, le système est également équipé d'un dispositif permettant la mise en forme temporelle de l'impulsion situé entre l'oscillateur et l'amplificateur régénératif. Celui-ci permet de compenser la GVD introduite par les différents éléments présents entre la sortie de l'amplificateur et le dispositif expérimental utilisé pour la photo-inscription. En effet, la GVD introduite au cours du chemin optique augmente de façon non négligeable la durée d'impulsion, se traduisant par l'apparition d'effet thermique durant l'inscription de structures photoniques dans le verre.

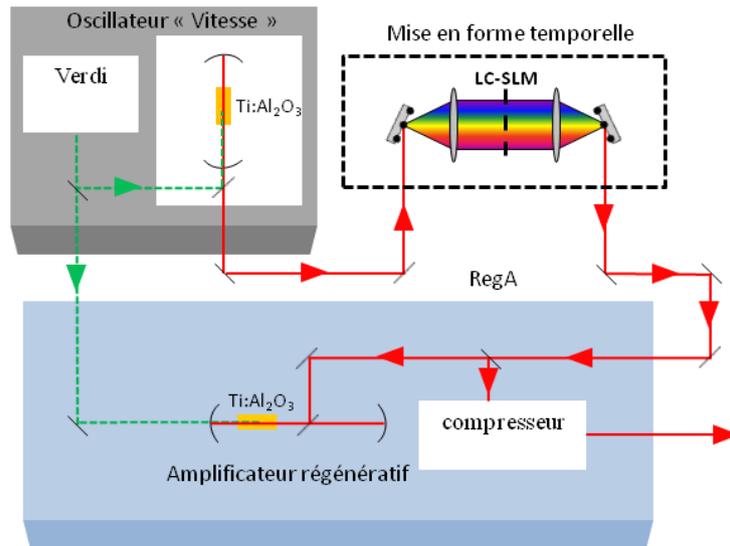


Figure 2.1 : Représentation de l’oscillateur Vitesse, de l’amplificateur régénératif RegA et de la mise en forme temporelle utilisée. Les traits verts en pointillés représentent le faisceau de pompe (continu) tandis que les traits rouges représentent les impulsions femtosecondes.

Evidemment, la manipulation des composantes fréquentielles dans le domaine temporel n’est pas possible sur une échelle de temps femtoseconde. Une méthode astucieuse permettant de contourner cette difficulté est de façonner l’impulsion dans le domaine spectral. Ainsi, le dispositif permettant la mise en forme temporelle est composé d’un modulateur spatial de lumière à cristaux liquides (LC-SLM) placé dans le plan de Fourier, pilotable via un PC. En appliquant sur le LC-SLM un masque de phase placé dans une architecture 4f, la forme temporelle de l’impulsion peut alors être refaçonée et contrôlée. Cette technique n’étant pas le sujet de ce travail, de plus amples informations concernant la mise en forme temporelle d’impulsions femtosecondes via le domaine de Fourier peuvent être trouvées ailleurs [SWBH10, Tra07, Wei00].

## 2.2 Dispositif expérimental pour la photo-inscription

### 2.2.1 Généralités

Le dispositif (simplifié) permettant la photo-inscription de guides d’ondes dans les verres est donné en Fig.2.2. Il est composé d’une lame demi-onde et d’un polariseur permettant d’ajuster l’énergie par impulsion. Les impulsions femtosecondes sont focalisées à l’intérieur de l’échantillon via un objectif de microscope 20x (Mitutoyo, distance de travail 20 mm, ouverture numérique 0,42). Il ne sert pas seulement à focaliser le faisceau laser dans la matière, mais il permet également d’imager la surface de l’échantillon (visualisation

transverse) lors des différents réglages pré-irradiation par le biais d'une caméra CMOS Thorlabs (DCC1545M, 1280 x 1024 pixels). Le mouvement des échantillons est assuré par des platines de translation motorisées Aerotech (ANT-130-5-V et ANT-130-060-XY) suivant les 3 directions de l'espace et sont également connectées via un PC à partir duquel il est possible de les programmer sous Gcode. Elles permettent d'assurer un positionnement de l'échantillon avec une précision de l'ordre de 200 nm.

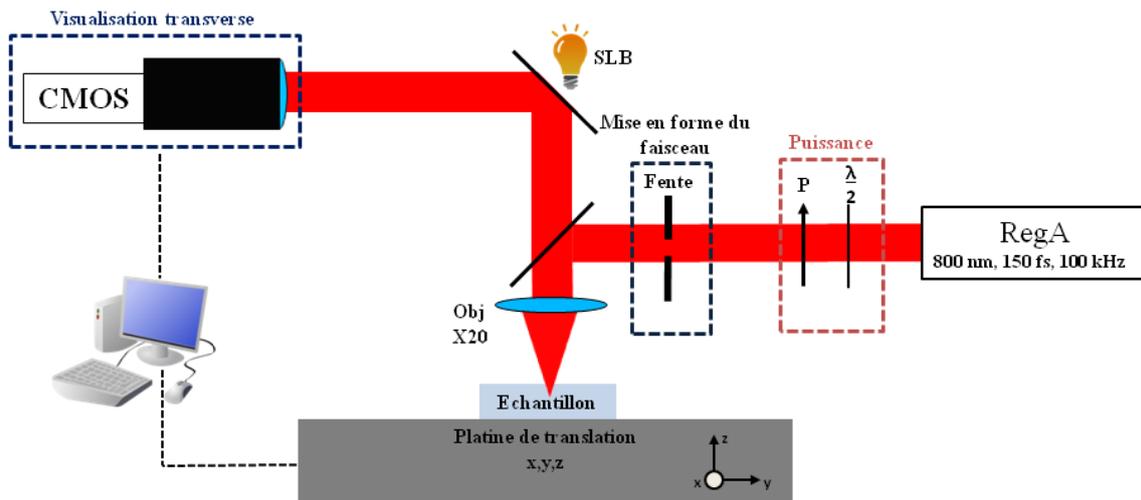


Figure 2.2 : Illustration du dispositif expérimental utilisé pour la photo-inscription de guides d'ondes dans le verre. L'énergie par impulsion est contrôlée par une lame demi-onde et un polariseur linéaire (P). Le faisceau est tronqué par une fente de largeur ajustable afin d'assurer une section circulaire des guides. La Source de Lumière Blanche (SLB) permet d'illuminer et d'imager la surface de l'échantillon sur la caméra CMOS (visualisation transverse). La photo-inscription est réalisée en configuration transversale.

Comme il est dit dans le chapitre I, la durée d'impulsion est un critère important. La caractérisation de l'impulsion en termes de durée est réalisée de façon in-situ à l'aide d'un autocorrélateur portatif PulseCheck (non montré en Fig.2.2). Celui-ci permet de mesurer la durée d'impulsion en divers points du chemin optique même après l'objectif de microscope assurant ainsi la durée d'impulsion la plus courte possible avant l'interaction avec l'échantillon.

### 2.2.2 Géométrie d'inscription dans le verre

Les platines XYZ permettant d'effectuer des translations parallèles ou perpendiculaires au faisceau laser incident, il est alors possible de photo-inscrire des guides d'ondes suivant deux configurations géométriques. Dans le cas d'une inscription longitudinale (mouvement de l'échantillon parallèle au faisceau laser), la symétrie du faisceau est conservée et des guides

d'ondes de section circulaire peuvent être inscrits. Cependant, cette technique reste limitée par la distance de travail des objectifs de microscope ou des lentilles focalisant le faisceau laser rendant la création de structures photoniques 3D peu flexible (Fig.2.3(a)).

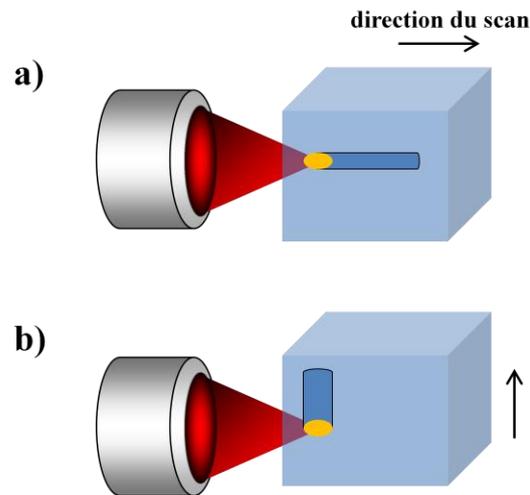


Figure 2.3 : Techniques d'inscription possibles en considérant le faisceau laser fixe, seul l'échantillon bouge par le biais des platines de translation. a) Photo-inscription en configuration longitudinale correspondant à un scan de l'échantillon parallèle au laser. b) Photo-inscription en configuration transversale (cas utilisé au cours de ces travaux) dans laquelle le mouvement de l'échantillon est perpendiculaire au faisceau laser.

L'inscription de structures en configuration transversale (mouvement de l'échantillon perpendiculaire au faisceau laser) est une technique permettant de s'affranchir du problème lié à la distance de travail et favorise donc la photo-inscription de structures de longueur arbitraire et avec un design 3D plus exotique. Cependant, le profil du guide inscrit n'est plus circulaire dans la mesure où la zone modifiée correspond au volume focal. Celui-ci étant caractérisé par la zone de Rayleigh et le diamètre du faisceau à  $1/e^2$ , cette géométrie d'inscription induit une ellipticité des guides comme il est montré en Fig.2.3(b). Plusieurs techniques permettent de contrôler la circularité du guide, notamment par l'utilisation de télescopes à lentilles cylindriques placés en amont de l'objectif [OTMR+03]. Une autre alternative plus simple et donnant les mêmes résultats que les télescopes est basée sur l'introduction d'une fente (voir Fig.2.2) placée avant l'objectif [AMSW05, CSMM+03]. La diffraction du faisceau, causée par la fente, permet de modifier la distribution d'intensité au voisinage du volume focal et par extension de contrôler la section des structures inscrites. Les guides d'ondes étant inscrits en configuration transversale durant l'ensemble de ces travaux, il s'agit de la technique utilisée pour le contrôle de la circularité des structures. A titre d'exemple,

Fig.2.4 donne une image, obtenue au microscope en contraste de phase, montrant l'influence de la fente sur la circularité des guides. Bien évidemment, la largeur de fente optimale dépend de plusieurs paramètres tels que la longueur d'onde du laser, l'énergie, le diamètre du faisceau, l'ouverture numérique de l'objectif utilisé ou la profondeur d'inscription. Dans le cas présent, l'optimisation de la section, obtenue pour une largeur de fente de 450  $\mu\text{m}$ , donne un guide circulaire d'environ 12  $\mu\text{m}$  de diamètre à énergie et vitesse d'inscription constante (1,5  $\mu\text{J}$ -300  $\mu\text{m/s}$ ).

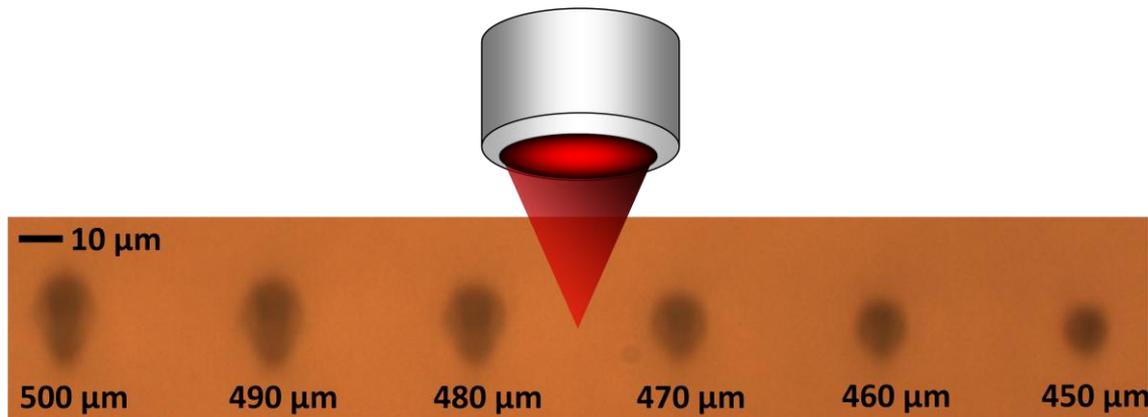


Figure 2.4 : Image obtenue au microscope à contraste de phase montrant l'influence de la largeur de la fente sur la section de guides d'ondes à une profondeur d'inscription de 150  $\mu\text{m}$ . La fente varie de 500  $\mu\text{m}$  à 450  $\mu\text{m}$  par pas de 10  $\mu\text{m}$ . L'énergie par impulsion et la vitesse d'inscription sont constantes et sont respectivement 1,5  $\mu\text{J}$  et 300  $\mu\text{m/s}$ .

## 2.3 Caractérisation ex-situ des guides d'ondes

### 2.3.1 Microscopie optique à contraste de phase

La microscopie à contraste de phase (PCM) est une technique réalisée pour la première fois par Frederik Zernike en 1934 [Zer55] permettant d'obtenir des images à fort contraste d'objet pourtant transparent, à l'instar des échantillons de silice utilisés au cours de ces travaux. Le changement de phase, entre la lumière diffusée par l'échantillon et le faisceau direct, ne peut être observé à l'œil nu étant donné que celui-ci est seulement sensible à une variation d'amplitude. Un schéma, donné en Fig.2.5, montre le principe de fonctionnement du microscope en mode PCM impliquant donc la séparation du faisceau direct et de la lumière modulée par l'échantillon afin de convertir l'information de phase en une variation d'intensité. A cet effet, la lumière directe (jaune) traversant l'anneau circulaire est focalisée sur l'échantillon via le condenseur (placé en conjugaison avec l'objectif). Cependant, l'échantillon diffuse une partie de la lumière (rose clair) qui est ensuite refocalisée vers le

détecteur. L'ajout d'un anneau de phase sur le trajet optique permet de distinguer le faisceau direct de celui diffusé. En effet, le faisceau diffusé traverse une plus grande épaisseur de l'anneau le déphasant d'une demi longueur d'onde par rapport au faisceau direct. Les deux faisceaux vont alors interférer de façon destructive créant le contraste de phase. Cette technique, convertissant les variations de phase en variation d'intensité, permet d'obtenir des cartographies en termes de changement d'indice pour lesquelles les régions sombres correspondent à une variation positive de l'indice (Type I) et les régions claires à une variation négative de l'indice (Type II) avec une résolution proche de la limite de diffraction de l'objectif considéré. Ces différents régimes d'interaction (Type I et Type II) seront détaillés dans le chapitre III.

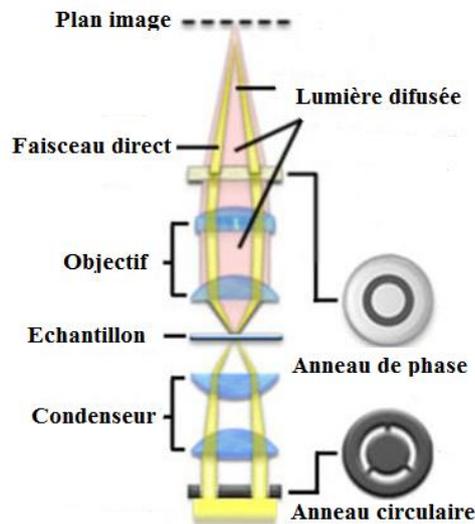


Figure 2.5 : Fonctionnement du microscope à contraste de phase. La lumière passant à travers l'anneau circulaire (jaune), focalisée dans l'échantillon transparent, et la lumière diffusée (rose clair) vont interférer de manière destructive en sortie de l'anneau de phase. Adapté de [Zei].

En pratique, une caméra CCD Axio cam MRC5 (2574x1936 pixels, de taille de pixel 4,4  $\mu\text{m}$  x 4,4  $\mu\text{m}$ ) montée sur un microscope Axio imager M1m et commercialisé par Zeiss permet d'obtenir les images PCM qui sont présentées dans ce manuscrit. Il possède également divers objectif pouvant atteindre un grandissement jusqu'à x 100.

### 2.3.2 Mesure de l'indice de réfraction

La microscopie à contraste de phase est une méthode rapide de visualisation permettant de savoir si les structures réalisées dans le massif sont de Type I ou de Type II mais elle permet également d'avoir une idée très grossière (tout au plus) de l'indice de réfraction via le

contraste des images obtenues. Cependant, cette technique ne permet pas de discriminer le massif du guide d'onde lorsque son  $\Delta n$  est inférieur à  $10^{-5}$ . Une grande partie de ces travaux concernant l'optimisation de l'indice de réfraction par différents traitements pré-irradiation, il est alors nécessaire de donner une estimation du  $\Delta n$  des différents guides d'ondes photo-inscrits dans la silice.

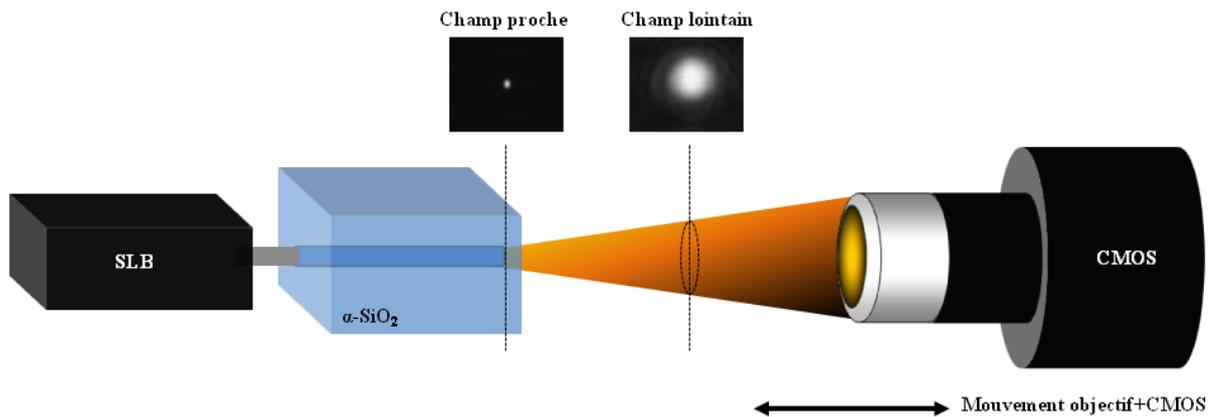


Figure 2.6 : Dispositif expérimental utilisé pour l'estimation de  $\Delta n$ . La source de lumière blanche (SLB), injectée dans le guide, via un système fibré permet d'obtenir le mode en champ proche et en champ lointain par translation de l'objectif de microscope. Il est alors possible d'avoir accès à l'ON du guide et par extension au  $\Delta n$ .

Les structures en Type I, pour lesquelles la variation d'indice est positive, permettent de guider la lumière lorsque les traces sont suffisamment longues. En injectant de la lumière et à partir de l'acquisition du mode en champ proche et en champ lointain sur une caméra, il est possible de remonter au  $\Delta n$  correspondant. A titre d'information, il existe diverses méthodes permettant de retrouver le profil de l'indice de réfraction calculé à partir de la distribution d'intensité du mode fondamental en champ proche et en résolvant l'équation de propagation inverse [MB83, MC96] ou bien au travers de l'holographie numérique [OCMY+05]. Durant ces travaux, la technique utilisée pour avoir accès à  $\Delta n$  est basée sur l'estimation de l'ouverture numérique (ON), donnée par la relation  $ON = \sqrt{2n\Delta n}$ . Cette méthode, employée pour des estimations qualitatives dans la mesure où elle ne donne pas des résultats aussi précis que ceux obtenus par résolution de l'équation de propagation inverse [MB83], reste suffisante pour cette étude. Un dispositif expérimental, spécialement dédié à la mesure de l'ON du guide et par conséquent de son  $\Delta n$ , a été mis en place (Fig.2.6). A cet effet, une source de lumière blanche (350-2000 nm), injectée par un système fibré au plus proche du guide, permet l'acquisition des modes en champ proche et lointain. Ils sont alors imagés sur une caméra CMOS Thorlabs à l'aide d'un objectif de microscope Mitutoyo 20x monté sur des platines

XYZ et placé en sortie du guide. Cette manipulation est systématiquement réalisée pour l'estimation du  $\Delta n$  des guides quel que soit l'échantillon. A noter que la valeur de  $\Delta n$  obtenue par cette méthode est une valeur moyenne sur la gamme spectrale définie par la caméra CMOS opérant dans l'intervalle 400 nm-800 nm.

### **2.3.3 Techniques spectroscopiques : Raman et Photoluminescence**

La spectroscopie Raman et l'étude en photoluminescence (PL) peuvent également être utilisées afin de caractériser les changements structuraux et/ou les défauts induits au sein même des structures créées par laser femtoseconde. Ces deux techniques, complémentaires, étant largement utilisés au cours de ces travaux, il convient de les décrire d'un point de vue à la fois théorique et pratique.

La spectroscopie Raman est une technique utilisée dans le but de sonder la structure de solide, liquide ou gaz basée sur la diffusion inélastique de la lumière à l'intérieur de matériaux [FNB03]. Lors de l'interaction entre la lumière monochromatique et le matériau sondé, une partie de l'énergie du photon est échangée de manière inélastique avec les molécules créant ainsi un décalage en fréquence entre la lumière diffusée et la lumière incidente. En conséquence, la lumière diffusée par l'échantillon est composée d'une intense composante de fréquence  $\nu_0$  identique à la radiation incidente (diffusion élastique Rayleigh) mais également d'une série de composante moins intense, décalée en fréquence  $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib}}$  (diffusion inélastique Raman). Ce décalage ne dépendant pas de la longueur d'onde du faisceau incident mais du milieu sondé, il permet de donner une information quantitative sur la nature des vibrations (élongation ou déformation) et sur la structure de l'échantillon concerné. Ceci est montré en Fig.2.7 dans lequel le principe peut être schématisé par un état initial et un état final lié par un niveau virtuel intermédiaire. Lorsque la lumière émise a une énergie plus faible (fréquence  $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ) que la lumière incidente, il s'agit de la diffusion Stokes. Dans le cas contraire, le phénomène porte le nom de diffusion anti-Stokes. La composante Stokes est toujours plus intense que la diffusion anti-Stokes et c'est la raison pour laquelle il convient, d'un point de vue expérimental, d'avoir accès à la première plutôt qu'à la deuxième. Les spectres obtenus mettent en avant le shift Raman, correspondant à la différence d'énergie entre la longueur d'onde d'excitation et la lumière Raman diffusée. Ainsi en réalisant un spectre sur les zones irradiées par laser femtoseconde et sur les zones non modifiées, il est possible d'avoir accès à de nombreuses informations notamment sur la structure, les liaisons chimiques et la densification induite par la photo-inscription. Cependant, la spectroscopie Raman ne permet

généralement pas de donner une information sur les défauts induits après irradiation femtoseconde dans les verres dans la mesure où leur concentration reste assez faible.

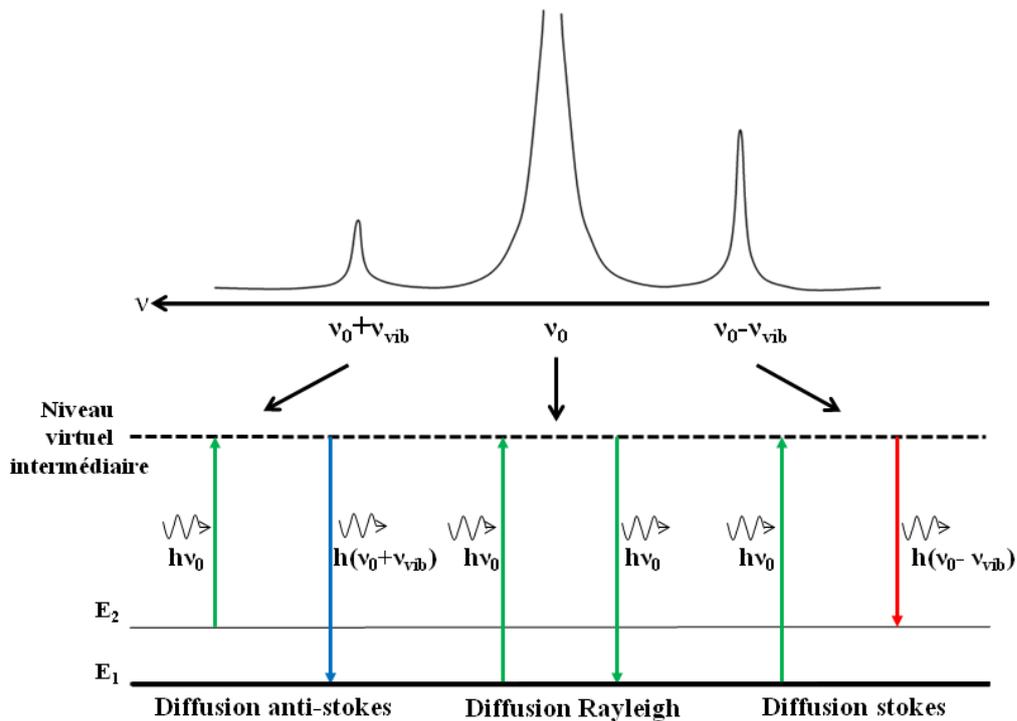


Figure 2.7: Illustration de la diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière pour un système à deux niveaux  $E_1$  et  $E_2$ . Les flèches représentent les transitions induites par absorption et l'émission de photons entre le niveau fondamental et les niveaux virtuels intermédiaires.

C'est pour cela, qu'en complément, la photoluminescence du milieu sondé a également été étudiée. Il s'agit d'un processus par lequel un défaut optique, excité par une radiation monochromatique d'énergie  $E_{\text{exc}}$ , retourne à un état inférieur de façon radiative en émettant un photon d'énergie  $E_{\text{em}}$  satisfaisant la relation  $E_{\text{exc}} > E_{\text{em}}$ .

Considérons un cas simplifié à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  de population  $N_1$  et  $N_2$  respectivement représenté par le diagramme de Jablonski montré en Fig.2.8. Lorsque le système n'est pas excité,  $N_2$  se trouve à zéro. Cependant, en l'excitant avec une énergie suffisante pour remplir la condition  $E_{\text{exc}} > E_2 - E_1$ , la population du niveau  $N_2$  va croître puis diminuer par le biais de deux processus distincts [Sku00] : l'émission spontanée d'une part, lorsque le défaut se désexcite de manière radiative avec un taux de transition  $K_R$  indépendant de la température, et la relaxation non radiative d'autre part, lorsque le défaut se désexcite en produisant des phonons suivant un taux de transition  $K_{NR}$  dépendant de la température. Ainsi la variation de population du niveau excité  $N_2$ , régie par l'absorption et les relaxations radiatives ou non, peut être décrite par l'équation:

$$\frac{dN_2}{dt} = A \cdot I_0(\lambda_{exc}) \cdot N_1(t) - [K_R + K_{NR}(T)] \cdot N_2(t) \quad (2.1)$$

dans laquelle le premier terme prend en compte l'absorption de la lumière incidente  $I_0(\lambda_{exc})$  et  $A$  est un coefficient proportionnel. Lorsque les molécules (ou les défauts) d'un échantillon sont excités par une source monochromatique, il est possible d'observer une PL caractéristique d'un défaut donnée, pour laquelle l'intensité  $I_{PL}$  de la lumière émise, dépendante du temps  $t$  et de la température  $T$ , peut être définie comme :

$$I_{PL}(E_{em}, E_{exc}, T, t) = \eta \cdot N_2(E_{exc}, T, t) \cdot f(E_{em}, T) \quad (2.2)$$

Où  $f(E_{em}, T)$  est une fonction décrivant le profil de la bande d'émission et  $\eta$ , aussi appelé rendement quantique, correspond au rapport entre les photons émis et ceux absorbés par le défaut :

$$\eta = \frac{K_R}{K_R + K_{NR}(T)} \quad (2.3)$$

Ainsi, en ayant accès à l'intensité PL en fonction de  $E_{em}$  pour une valeur fixe de  $E_{exc}$ , il est possible d'identifier précisément les défauts dans la silice et notamment ceux induits par laser femtoseconde.

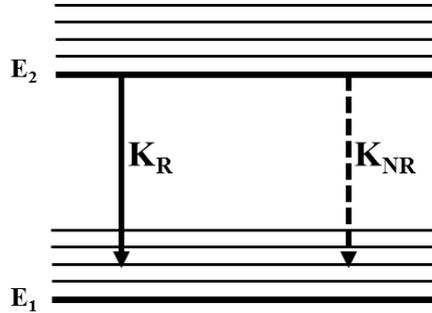


Figure 2.8: Diagramme Jablonski : cas d'un système à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ . Les transitions radiatives (trait plein) et non radiatives (pointillé) sont représentées par des flèches.

Tous les spectres Raman et PL de cette thèse ont été réalisées par le biais d'un microspectromètre LabRAM Aramis (Horiba Jobin). L'instrumentation étant équipée de trois sources laser, une interne et deux externes, elle permet de sonder le matériau suivant quatre longueurs d'onde d'excitation : un laser He-Ne émettant à 633 nm (2,0 eV), un laser  $Ar^+$  émettant à 488 nm (2,5 eV) et un laser He-Cd opérant à 325 nm (3,8 eV) ou 442 nm (2,8 eV). Le faisceau, focalisé dans l'échantillon au travers d'un des quatre objectifs de microscope disponibles (10x, UV-40x, 50x, 100x), induit la diffusion de la lumière qui est ensuite

collectée par le même objectif. Elle est finalement diffractée par l'un des quatre réseaux présents ( $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$  ou  $2400\text{ cm}^{-1}$ ) sur une caméra CCD opérant dans le domaine UV-Visible et permet de visualiser la présence de défaut émettant un signal PL sur une gamme comprise entre environ 380 nm et 770 nm. A l'aide de différentes platines de translation, il est possible de déplacer l'échantillon suivant les trois directions de l'espace avec une résolution micrométrique permettant ainsi de réaliser des cartographies 2D des défauts induits par irradiation femtoseconde. Ce dispositif, monté dans une architecture confocale, permet d'améliorer la résolution spatiale. En effet, le choix du diaphragme confocal, pour un objectif donné, est systématiquement choisit afin d'avoir un signal élevé et également l'observation des changements locaux induits par l'irradiation au laser femtoseconde sur un faible volume. Durant ces travaux, toutes les mesures impliquant la caractérisation des guides d'ondes (cartographie PL puis Raman) ont été réalisées suivant leur section avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. En utilisant l'objectif UV-40x et un diaphragme confocal de diamètre 75  $\mu\text{m}$ , la résolution spatiale est de 4,7  $\mu\text{m}$  pour toutes les mesures.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les moyens expérimentaux utilisés au cours de cette thèse, tant pour la photo-inscription de guides d'ondes que pour leur caractérisation ultérieure. A cet effet, nous avons dans un premier temps donné un aperçu de la source laser femtoseconde délivrant des impulsions dont la durée avoisine 150 fs avec des énergies de l'ordre du  $\mu\text{J}$  obtenue par un amplificateur régénératif de type RegA. En ce qui concerne l'étude comparative des guides d'ondes inscrits dans plusieurs échantillons de silice, une caractérisation ex-situ systématique est réalisée à partir de spectroscopies Raman et PL mais également par la mesure de la variation d'indice de réfraction induit par l'irradiation femtoseconde.

# Chapitre III : Etude des modifications d'indice dans la silice par voie femtoseconde

Ce chapitre est divisé en deux parties. Tout d'abord, la première partie se consacre essentiellement à donner quelques généralités sur la silice tant sur la structure que sur les défauts électroniques. Cette partie se conclue par la présentation des différents échantillons utilisés au cours de cette thèse. La partie suivante est consacrée à l'interaction laser-matière dans des échantillons de silice et décrit les différents régimes d'interaction possibles. De plus, nous étudions également les structures réalisées en termes de spectroscopies Raman et Photoluminescence (PL) dont le principe a été décrit dans le chapitre II. Nous terminons ce chapitre par une étude comparative de la variation d'indice ( $\Delta n$ ) pour la photo-inscription de structures photoniques dans différents types de silice.

## 3.1 Généralités sur la silice

### 3.1.1 Structure de la silice

Le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est un composé qui peut exister dans la nature sous forme amorphe  $\alpha\text{-SiO}_2$  (silice fondue) ou cristalline (Quartz) [PSG00]. La grande variété de silice existante implique des composés plus ou moins denses allant de  $2,20 \text{ g/cm}^3$  [Bru70] pour la silice fondue,  $2,92 \text{ g/cm}^3$  pour la Coesite [SCS62] et jusqu'à  $4,29 \text{ g/cm}^3$  pour la Stishovite [Min]. L'étude de ces formes par diffraction de rayons X a montré que l'unité structurale était un tétraèdre dans lequel un atome au centre forme quatre liaisons covalentes avec quatre atomes d'oxygène voisins comme le montre la Fig.3.1(a). Chaque tétraèdre se trouve par ailleurs relié entre eux par un atome d'oxygène. Connecté ensemble, les tétraèdres forment un réseau continu qui peut être plus ou moins désordonné définissant ainsi son caractère cristallin ou amorphe. L'énergie de la liaison Si-O (dont la distance interatomique  $d$  vaut  $1,6 \text{ \AA}$ ) étant très forte, cela permet d'obtenir une structure rigide avec un angle O-Si-O, appelé ici  $\phi$ , avoisinant  $109,5^\circ$ . La différence principale entre le cristal et la silice amorphe réside dans le fait qu'il n'y a pas ou peu d'ordre structurel pour cette dernière. En effet, l'angle  $\beta$  traduisant l'angle inter-tétraédrique entre les liaisons Si-O-Si n'est pas constant sous sa forme amorphe, la distribution angulaire de  $\beta$  (Fig.3.1(b)) montre qu'il peut varier entre  $120^\circ$  et  $180^\circ$  avec un angle moyen de  $144^\circ$  (angle correspondant à la silice sous sa forme cristalline).

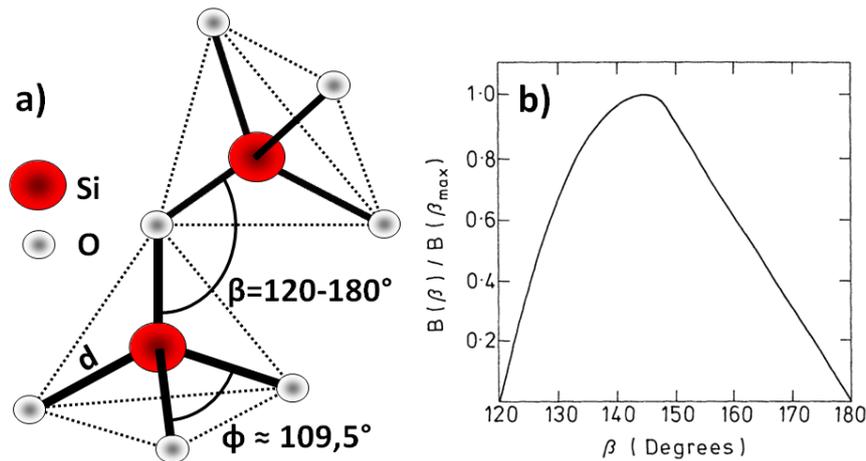


Figure 3.1 : a) Représentation de la silice sous la forme d'un tétraèdre.  $\beta$  représente l'angle entre les liaisons Si-O-Si alors que  $\phi$  représente l'angle O-Si-O. b) Distribution de l'angle Si-O-Si dans la silice amorphe obtenu à partir de la diffraction par rayons X d'après [PSG00].

Etant donné le caractère amorphe des échantillons utilisés au cours de cette thèse, il convient de caractériser la topologie de la silice fondue via la notion de cycles fermés  $(-\text{Si-O})_n$ . L'ordre  $n$  correspond au nombre de tétraèdre participant à la formation de ceux-ci et peut être également vu comme le nombre d'atome d'oxygène composant un cycle. Contrairement à sa forme cristalline, la silice fondue possède des cycles d'ordre différent : elle se compose majoritairement de cycles à 6 atomes d'oxygène [BGME93, AK03] mais présente également des cycles à 3 et 4 atomes d'oxygène dont les vibrations peuvent être observées par spectroscopie Raman [PC98, GG83a]. Ainsi, étant donné que les échantillons à base d'oxyde de silicium se présentent sous la forme d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  (même composition chimique), les propriétés physiques et optiques sont déterminées essentiellement par l'organisation (ou la réorganisation) structurale de la matrice. Mishchik a part ailleurs montré une corrélation entre les indices de réfraction et les densités pour différents types de silice [Mis12] laissant penser que la densification (liée à la taille des cycles à  $n$  atomes d'oxygène et à l'angle de liaison Si-O-Si) prend une part importante dans le processus de changement d'indice.

### 3.1.2 Interprétation des spectres Raman : cas de $\alpha\text{-SiO}_2$

Comme il a été mentionné dans le chapitre II traitant du dispositif expérimental, la spectroscopie Raman a été utilisée afin d'étudier les structures irradiées par laser femtoseconde. En effet, cette technique permet d'avoir accès à des informations sur les contributions vibrationnelles des différents groupements atomiques composant le matériau. A partir de sa réponse vibrationnelle, il est alors possible d'étudier sa structure. La Fig.3.2 montre les différents types de vibrations possibles dans la silice fondue, à savoir les vibrations

d'élongation (notées  $\nu$ ) et les vibrations de déformations ( $\delta$ ). Il est à noter que celles-ci peuvent être symétriques ou asymétriques. A titre d'exemple, un spectre Raman typique obtenu dans un échantillon massif de silice fondue (Corning 7980) est donné en Fig.3.3 et montre les six principales bandes correspondant à des vibrations soit d'élongation soit de déformation.

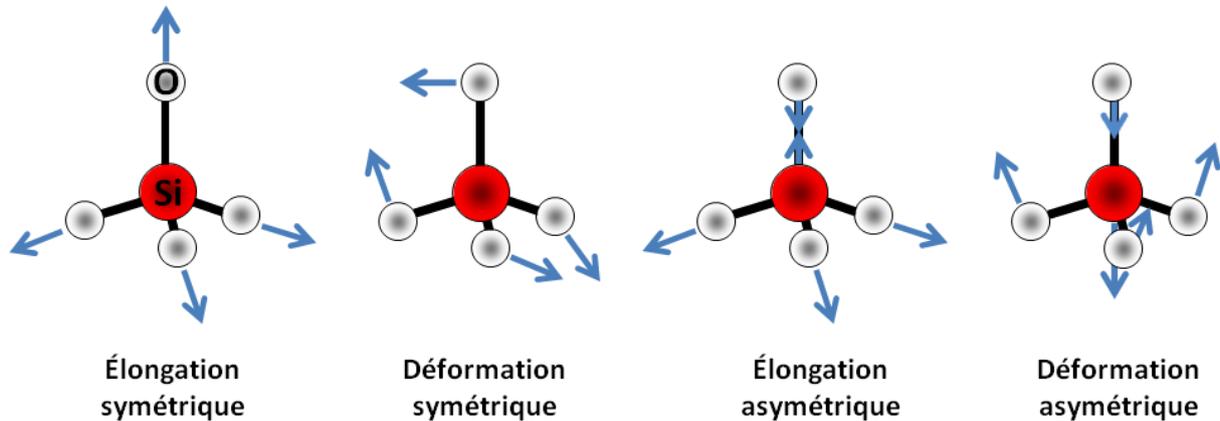


Figure 3.2 : Principaux modes de vibrations pour la silice amorphe.

Plusieurs auteurs ont largement étudié ces bandes tant du point de vue théorique [ST77] que pratique [HNCC09] mais également les méthodes de normalisation. La bande la plus intense, nommée bande principale (BP), et localisée à  $440\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation symétrique de la liaison Si-O dans les cycles à 5 atomes d'oxygène ou plus et est donc relié à l'angle inter-tétraédrique  $\beta$  [McM84]. Pour des fréquences plus élevées, deux raies plus fines apparaissent à  $495\text{ cm}^{-1}$  et  $605\text{ cm}^{-1}$  appelées bandes  $D_1$  et  $D_2$ . Elles correspondent respectivement aux modes de « respiration » des cycles à 4 et 3 atomes d'oxygène (voir Fig.3.3). La présence de ces deux bandes, longtemps assimilées à des cycles  $(-\text{Si-O})_n$ , a été confirmé théoriquement par des simulations de dynamiques moléculaires [PC98]. De plus, des spectres Raman réalisés dans des échantillons dont la structure est principalement composée de cycles à 4 atomes d'oxygène montrent la présence d'une bande proche de  $500\text{ cm}^{-1}$  [KH94]. La bande suivante à  $800\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle associée à la vibration de déformation de la liaison Si-O causée par le mouvement des atomes de silicium dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [MBCS03]. Enfin, les deux dernières bandes à  $1060\text{ cm}^{-1}$  (aussi appelée  $\omega_4$ ) et  $1200\text{ cm}^{-1}$  composant un doublet TO-LO correspondent respectivement à l'élongation asymétrique transversale optique (TO) et longitudinale optique (LO) de la liaison Si-O [GL76].

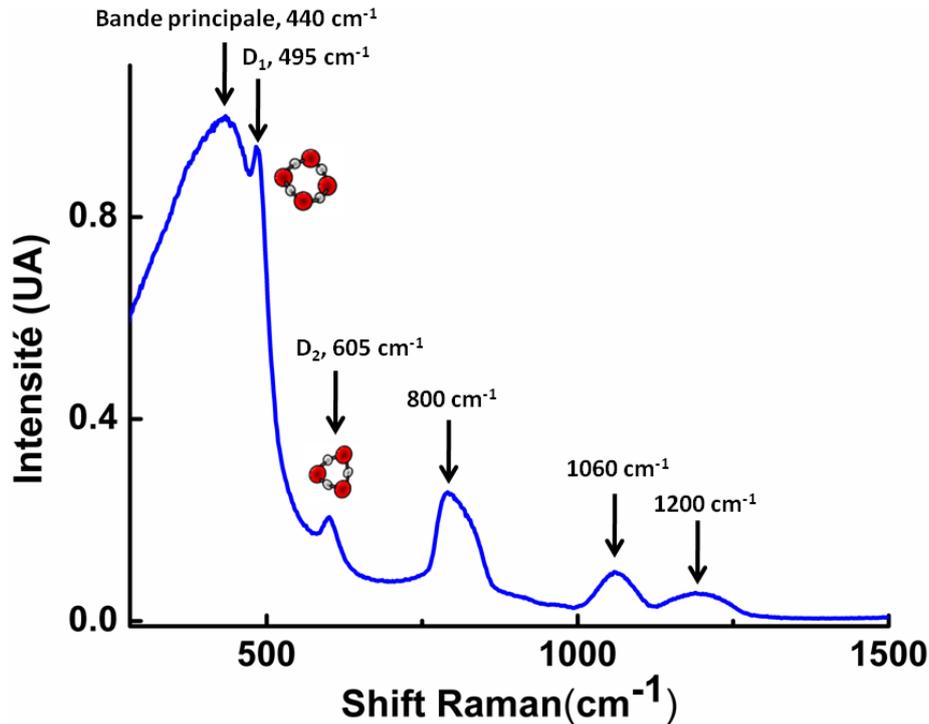


Figure 3.3 : Spectre Raman typique pour un échantillon de silice fondue (Corning 7980) montrant les différentes vibrations. Les cycles à 4 et 3 atomes d'oxygène sont également représentés pour lesquels l'atome de silicium est modélisé par une sphère rouge et l'atome d'oxygène par une sphère blanche.

### 3.1.3 Défauts intrinsèques et extrinsèques

La présence de défauts peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés optiques et structurales dans la silice. De nombreux paramètres tels que les procédés de fabrication, les contraintes mécaniques appliquées, les changements de température et l'irradiation peuvent engendrer la création de défauts et/ou leur conversion au sein de la matrice de silice. Il existe deux types de défauts : les défauts intrinsèques et extrinsèques. Les premiers correspondent aux défauts mettant en jeu les atomes du milieu considéré (ici Si et O) alors que les suivants sont liés à des atomes qui ne sont pas initialement présents dans la silice à l'instar des dopants. Ils sont, d'un point de vue énergétique, équivalents à des niveaux d'énergies intermédiaires dans le gap. La littérature a largement étudié ces défauts notamment sur leurs propriétés d'absorption et d'émission via les spectroscopies de photoluminescence (PL), d'absorption ou encore par résonance paramagnétique électronique (RPE) [PSG00]. Cependant, la nature de ces défauts, les modèles proposés et leurs propriétés sont toujours sujets à controverse et ne sont pas encore complètement compris. Nous définissons dans cette partie les principaux défauts intrinsèques observés qu'ils soient initialement présents dans la silice ou induits par l'irradiation femtoseconde et sont par ailleurs schématisés en Fig.3.4. Nous donnons un bref

aperçu sur les défauts interstitiels mais également sur le groupement OH, défaut extrinsèque, dans la mesure où sa concentration dans l'échantillon est intimement lié aux procédés de fabrication de la silice.

- Le *Centre E'* est le défaut paramagnétique le plus étudié. N'ayant pas de bande de photoluminescence [Sku98], il est détectable par RPE et est également associé à une bande d'absorption à 5,85 eV (212 nm) [Gri91]. Ce défaut est présenté comme une lacune d'oxygène donnant lieu à un électron célibataire dans l'orbitale  $sp^3$  d'un silicium [PSG00]. Il est traditionnellement schématisé sous la forme  $\equiv\text{Si}\cdot$  dans laquelle le symbole ( $\equiv$ ) représente les trois liaisons Si-O et ( $\cdot$ ) dénote l'électron célibataire. Comme il a été mentionné dans le chapitre I, les centres *E'* sont créés à partir de contrainte dans les liaisons après relaxation des STE (voir Fig.1.5). À partir de mesures RPE sur des échantillons amorphes de silice, il est admis qu'il existe plusieurs variantes de ce défauts :  $E'_\alpha$ ,  $E'_\beta$ ,  $E'_\delta$  et  $E'_\gamma$  [ABBC+02, BAG05, BAG06].

- Le *NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center- Trou piégé par un oxygène non pontant)* est également un défaut paramagnétique et est intimement lié au centre *E'* dans la mesure où il est créé après relaxation des STE. Le modèle communément admis implique un atome de silicium relié à un oxygène non pontant dont l'orbitale 2p comprend un électron célibataire ( $\equiv\text{Si-O}\cdot$ ). Il présente trois bandes d'absorption situées à 2 eV (630 nm), 4,8 eV (258 nm) et 6,4 eV (194 nm) [CVB06, CG04] ainsi qu'une PL à 1,9 eV (650 nm) [Sku94].

- Les *ODC (Oxygen Deficiency Center- Centre déficient en oxygène)* sont des défauts diamagnétiques et ne sont donc pas observables par mesure RPE. En conséquence, leur caractérisation ne peut se faire que par PL, absorption ou cathodoluminescence. La littérature donne principalement deux structures distinctes pour l'ODC : Les lacunes d'oxygène neutres ODC(I) et les atomes de silicium divalents ODC(II) :

- Les *ODC(I)*, schématisés sous la forme  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ , consistent en une liaison covalente entre deux Si. Ils sont caractérisés par une bande d'absorption centrée à 7,6 eV (163 nm) et ne présente pas de photoluminescence [sku98]. Cependant un débat existe quant à l'attribution d'une PL associée à ce type de défaut. En effet, selon certains auteurs, une PL caractéristique à 545 nm (2,27 eV) serait liée à ce défaut ressemblant à une forme de  $E'_\delta$  [NWI+96]. Cet aspect sera développé en section 3.2.1.

- Les *ODC(II)*, sont constitués d'un atome de Si relié seulement à deux atomes O et ont pour symbole  $=\text{Si}\bullet\bullet$ , dans lequel ( $\bullet\bullet$ ) correspond à un doublet non liants. Une bande d'absorption centrée à 5 eV (248 nm) est associée à ce défaut ainsi que deux bandes PL centrées à 2,7 eV (460 nm) et 4,4 eV (280 nm) [sku98]. Il est à noter que les *ODC(I)* et *ODC(II)* sont liés entre eux. Les deux signaux PL à 2,7 eV et 4,4 eV, caractéristique de l'*ODC(II)*, peuvent également être obtenus à partir d'une excitation à 7,6 eV correspondant pourtant à la bande d'absorption de l'*ODC(I)*, mettant ainsi en évidence l'interconversion entre ces deux défauts [sku98].
- Les *POL (Peroxy linkage- Liaison peroxyde)* sont également des défauts diamagnétiques. Ces liaisons correspondent à deux atomes de silicium reliés par deux atomes d'oxygène ( $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ ). Cependant, les bandes d'absorption associées à ces défauts sont toujours sujets à controverse. En effet, d'après Skuja et al. [SKKH+02], une bande d'absorption à 7,1 eV (175 nm) serait la signature de ce défaut alors que selon Kuzuu et al. [KH05], il s'agirait plutôt d'une bande centrée à 3,77 eV (329 nm).
- Les *POR (Peroxy radical- radicaux peroxydes)* sont proches des *POL* d'un point de vue structurel. Ils correspondent à une molécule d'oxygène reliée à un atome de silicium avec un électron non apparié délocalisé sur un des atomes d'oxygène ( $\equiv\text{Si-O-O}\bullet$ ) [SGFS79, FGSW79].
- Une autre catégorie de défauts est représentée comme faisant partie de ce que l'on appelle les défauts interstitiels. A ce titre, il convient de définir deux d'entre eux : la *molécule d'ozone*  $\text{O}_3$  et l'*oxygène moléculaire*  $\text{O}_2$ . Ces défauts peuvent être obtenus par irradiation de la matrice après rupture de la liaison Si-O-Si. En effet, l'oxygène étant un élément chimique très réactif, il peut migrer pour former des molécules  $\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  si deux ou trois atomes d'oxygène interstitiels réagissent ensemble. La molécule d'ozone dans le massif implique une absorption de la lumière à 4,8 eV (258 nm) [KSH14]. En revanche, l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  peut être détecté par mesure Raman via l'apparition d'une bande à  $1550\text{ cm}^{-1}$  mais également par un signal PL dans le proche Infra-Rouge (IR) à 1270 nm. Deux bandes d'absorption sont caractéristiques de ce défaut : 0,97 eV (1278 nm) et 1,6 eV (775 nm) [CDCN85].
- Le *groupement OH* est un défaut extrinsèque non lié aux dopants. Sa présence dans la silice dépend directement du processus de fabrication et il est possible de classifier différents

types de silice suivant sa concentration comme il est expliqué dans la sous-partie suivante. Des études spectroscopiques ont montré que ce défaut absorbe principalement dans le domaine IR [SW82] dont la bande d'absorption principale est centrée à 2,7  $\mu\text{m}$ . De nombreuses harmoniques d'ordre différents témoignent également de l'oscillation du groupement OH notamment par l'apparition de bandes à 2,2  $\mu\text{m}$ , 1,38  $\mu\text{m}$  et 0,95  $\mu\text{m}$ . La littérature ne semble pas montrer l'existence d'une PL liée à ce défaut mais sa signature est visible par spectroscopie Raman via une bande large et localisée dans les hautes fréquences vibrationnelles à 3680  $\text{cm}^{-1}$ [WS78] correspondant à la vibration du groupement silanol Si-OH. Le fait que cette bande soit large traduit un couplage de l'atome d'hydrogène issu de la liaison Si-OH avec son environnement.

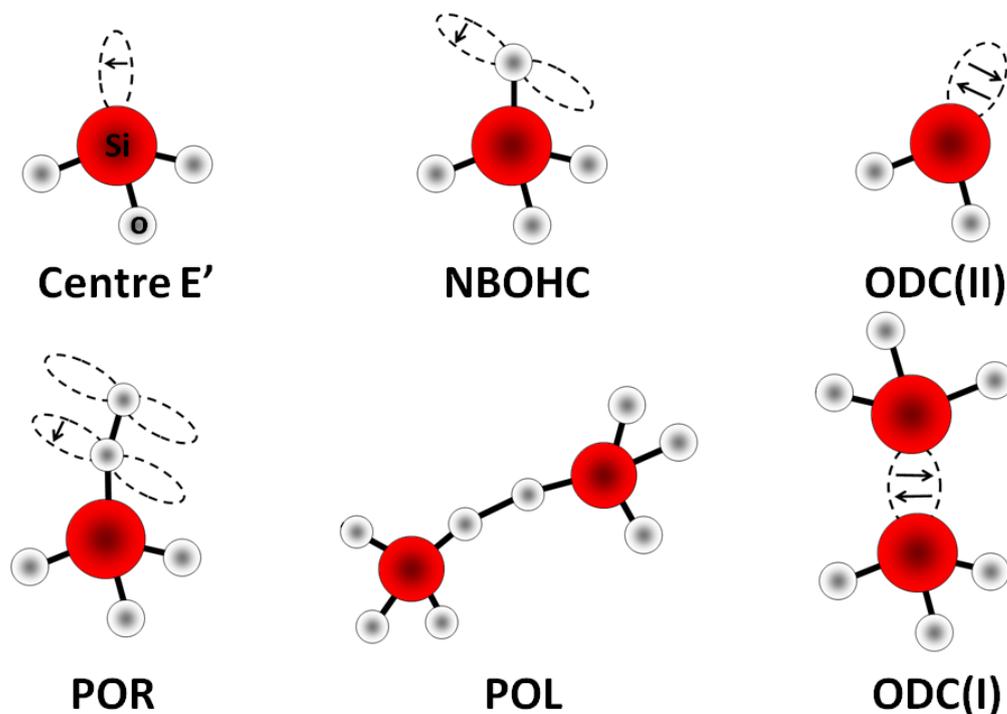


Figure 3.4 : Modèle atomique des différents défauts intrinsèques dans la silice.

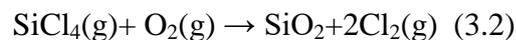
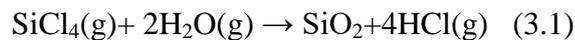
### 3.1.4 Présentation des échantillons utilisés

Au cours de ces travaux, trois échantillons de silice ont été étudiés à savoir l'Infrasil 301, l'Hérasil et la Corning 7980 appartenant chacun à des types particuliers. En effet, suivant le processus de fabrication, il est possible de distinguer trois types de silice [Bru70] :

- La silice de Type I, également appelée silice « sèche », est caractérisée par une faible concentration en groupement hydroxyle OH (inférieure à 8 ppm). Elle est obtenue par

fusion de quartz naturel dans un four sous vide ou gaz inerte. Cette silice naturelle contient néanmoins une quantité importante d'impuretés métalliques ce qui en fait la moins pure. A titre d'exemple, l'Infrasil 301 fait partie de cette catégorie et comprend notamment de l'aluminium (20 ppm), du chrome (0,1 ppm), du sodium (1 ppm)...

- La silice de Type II, dont fait partie l'Hérasil, est également un verre naturel obtenu à partir de la fusion du quartz par flamme. Ce type est caractérisé par une concentration en groupement OH entre 150 et 400 ppm avec des impuretés métalliques moins importantes que le Type I.
- La silice de Type III, représenté ici par l'échantillon Corning 7980, est une silice synthétique contrairement aux deux autres catégories précédentes et est fabriquée à partir de l'hydrolyse du Tétrachlorure de silicium sous forme gazeuse (SiCl<sub>4</sub>). En effet, cette vapeur composée de silicium est introduite dans une flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> donnant lieu aux réactions suivantes :



A partir de l'hydrolyse et de l'oxydation dont les formules sont données en (3.1) et (3.2) respectivement, des suies de silice vont donc se former et s'agglomérer en couches successives jusqu'à former un bloc de silice. Etant donné le procédé de fabrication, ce matériau est caractérisé par une grande quantité en groupements OH (de l'ordre de 1000 ppm) et ne présente pas d'impuretés métalliques ce qui en fait la silice la plus pure bien qu'elle puisse contenir des traces de Cl (100 ppm).

Ces différentes silices, qu'elles soient d'origine naturelle ou synthétique, ont donc des propriétés spécifiques intimement liés au processus de fabrication. La Fig.3.5 montre les mesures PL obtenues à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (Fig.3.5(a)), les courbes de transmission (Fig.3.5(b)) ainsi que les spectres Raman des trois échantillons utilisés (Fig.3.5(c) et (d)). L'échantillon d'Infrasil présente de nombreuses bandes PL confirmant la présence d'impuretés avec notamment une bande prédominante à 400 nm. Cette bande, caractéristique des silices naturelles, correspond à un défaut extrinsèque lié à l'atome de germanium appelé GLPC (Germanium Lone Pair Center) [AAOG11]. Schématisé par =Ge••,

il consiste en un atome de germanium relié à deux atomes d'oxygène. Il existe également d'autres bandes d'intensité plus faibles (zoom Fig.3.5(a)), localisées à 684 nm et 727 nm correspondant à d'autres impuretés métalliques à l'état de trace dont les quantités sont fournies par le fabricant [Her16]. A notre connaissance, ces bandes ne sont pas attribuées. Néanmoins, des études en photoluminescence menées sur des échantillons dopés au chrome montrent que l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  associée à la transition  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  est de l'ordre de 690 nm laissant ainsi penser que la bande présente à 684 nm dans l'Infrasil pourrait correspondre à l'impureté de chrome [HMYO+88]. La mesure PL réalisée dans l'Hérasil montre également la présence de GLPC en quantité plus faible par rapport à une silice sèche alors que celle obtenue dans l'échantillon Corning 7980 ne semble pas révéler la présence de défauts sur la gamme de longueur d'onde étudiée. Il est à noter que pour les trois échantillons présentés, le processus de fabrication n'implique pas de NBOHC, contrairement aux fibres optiques lors de leur création, via l'absence d'une bande d'émission à 650 nm caractéristique de ce défaut.

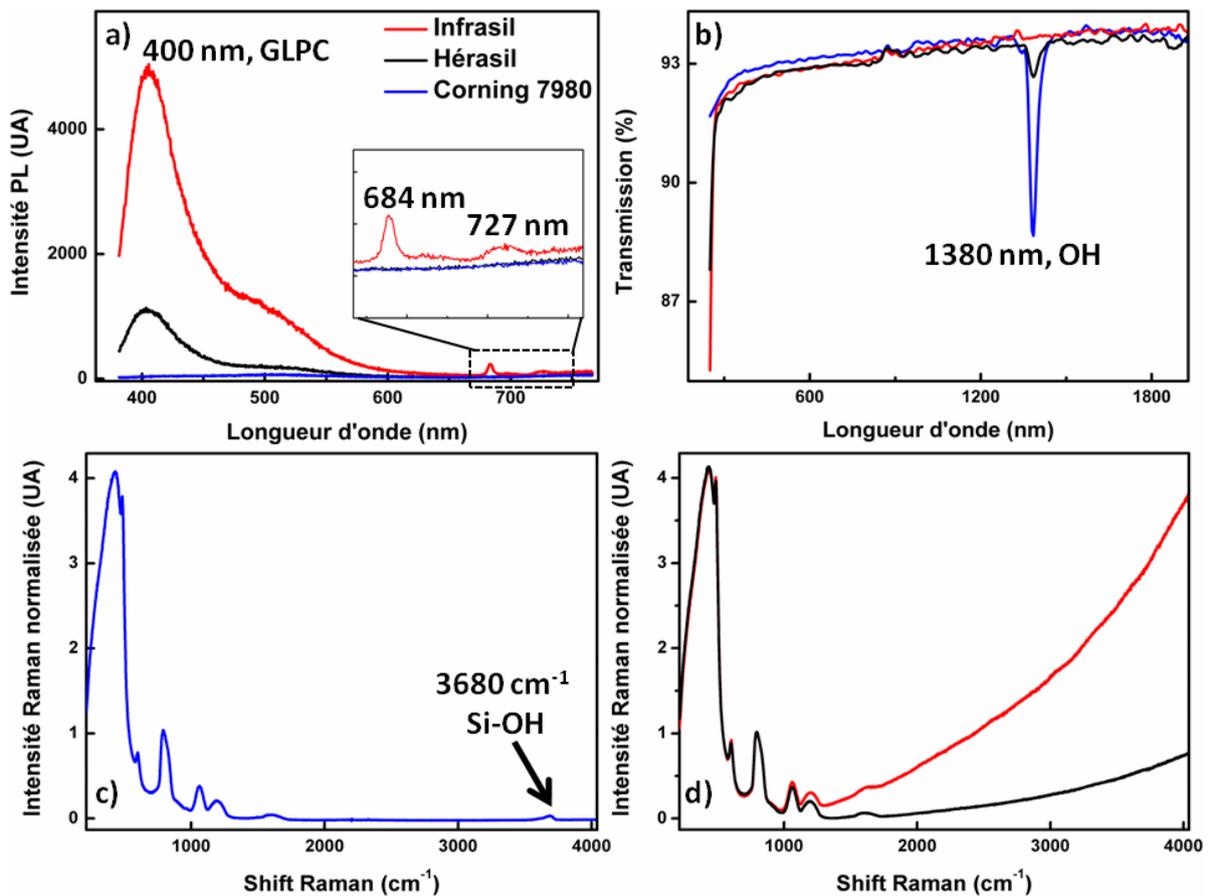


Figure 3.5 : Caractéristique des trois échantillons de silice utilisés : Infrasil 301, Hérasil et Corning 7980. a) Spectres PL obtenus pour une excitation à 325 nm. b) Spectre de transmission mettant en évidence la concentration en OH. c) Spectre Raman de Corning 7980 montrant la contribution d'OH avec l'apparition d'une bande à  $3680\text{ cm}^{-1}$ . d) Spectres Raman de l'Infrasil 301 et de l'Hérasil. Le signal Raman est affecté dans les hautes fréquences par la présence de GLPC.

Les spectres de transmission donnés en Fig.3.5(b) montrent que l'échantillon Corning 7980 possède les meilleures propriétés de transmission notamment dans le domaine UV liées à son absence d'impuretés métalliques, et montrent également un pic d'absorption important situé à 1380 nm correspondant au groupement OH. A partir de ce pic, il est possible de connaître l'atténuation et par extension la concentration en OH [MR81]. Les mesures ainsi réalisées donnent respectivement une concentration OH de 218 ppm et 1135 ppm pour les verres Hérasil et Corning 7980. La Fig.3.5(c) montre également, l'apparition d'une bande à  $3680\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon de Corning 7980, témoin de la vibration d'élongation asymétrique du groupement silanol Si-OH. Les spectres Raman de Fig.3.5(d), correspondant au massif des échantillons d'Infrasil 301 et d'Hérasil, sont affectés dans les hautes fréquences par la bande PL des centres GLPC.

## 3.2 Modification de la silice par laser femtoseconde

### 3.2.1 Régime d'interaction Type I et Type II

Comme évoqué dans le chapitre I, la focalisation d'impulsion femtoseconde dans la silice induit des intensités crêtes très élevées. Sous cette condition, l'interaction laser-matière devient fortement non linéaire résultant en des modifications permanentes du matériau. Dans la mesure où de fortes intensités crêtes sont engendrées au point focal, l'interaction non linéaire et les modifications du matériau se trouvent alors confinées dans le volume focal. A titre d'exemple, la Fig.3.6 montre des images PCM de traces statiques obtenues pour une faible énergie (Fig.3.6(a)) et pour une énergie plus élevée (Fig.3.6(c)). Suivant l'énergie des impulsions et /ou la dose accumulée, deux régimes d'interaction sont possibles. A faible énergie et pour des impulsions courtes, des modifications de Type I sont créées. Ce régime induit une modification d'indice ( $\Delta n$ ) positive et isotrope [PLPA08, SFPM99] apparaissant en noire dans les images PCM de Fig.3.6(a). Ainsi, en faisant translater l'échantillon par rapport au volume focal, il est possible de créer des guides d'ondes (Fig.3.6(b)) dont un mode guidé est montré en exemple. En revanche, pour des énergies d'impulsion plus élevées, un autre régime d'interaction se produit connu sous le nom de Type II et induit un  $\Delta n$  important à la fois anisotrope et négatif [BKK04] ne permettant pas le guidage de la lumière. Plusieurs scénarios expliquent la formation de structures en Type II. Les intensités crêtes étant vraiment importantes dans ce régime, la pression générée (TPa) au sein du volume focal dépasse le module d'Young du matériau, créant une onde de chocs après que les électrons aient transférés leur énergie aux ions engendrant la formation de trou et de craquelures

[JNTM+06]. Un deuxième scénario propose que les trous formés ne résultent pas forcément d'une raréfaction causée par de très fortes pressions, mais que ceux-ci impliquent une cavitation en phase liquide durant le refroidissement à des pressions plus faibles, en dessous du module d'Young du matériau considéré [BSMB+17].

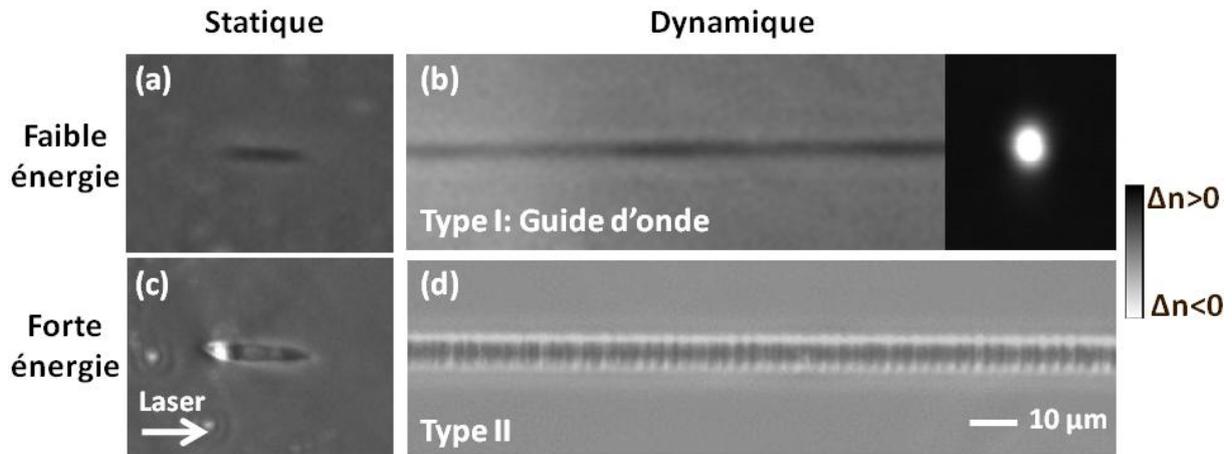


Figure 3.6 : Images obtenues au microscope à contraste de phase (PCM) de traces engendrées par laser femtoseconde centré à 800 nm illustrant les régimes Type I et Type II. a) Trace statique obtenue à faible énergie. b) trace dynamique correspondante aussi appelée guide d'ondes (Type I) montrant également la répartition lumineuse en sortie. c) Trace statique obtenue pour un régime à forte énergie. d) Trace dynamique correspondante (Type II). Ces irradiations ont été réalisées sur un échantillon de Corning 7980.

Les traces statique et dynamique obtenues respectivement en Fig.3.6(c) et Fig.3.6(d) montrent par ailleurs la présence de parties blanches correspondant à un  $\Delta n$  négatif. Ces zones en Type II sont également visibles par microscopie optique classique pour lesquelles elles apparaissent noires. Des mesures PL ont été réalisées utilisant un laser He-Cd ( $\lambda=325$  nm) dans différentes traces statiques sous différents régimes d'interaction. La Fig.3.7(a) montre les mesures PL d'une trace statique (Type I) obtenue en différents endroits (voir photo PCM à droite). Elles révèlent, dans les trois zones, la présence d'une bande centrée à 650 nm (1,9 eV) dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) vaut 0,2 eV. Cette émission, caractéristique des centres colorés NBOHC démontre que les structures en Type I, pour lesquelles  $\Delta n$  est positif, résultent en une accumulation de ce défaut après relaxation des STE. En outre, ces défauts induits par irradiation femtoseconde peuvent être un terrain favorable à la densification locale du matériau (voir 1.5).

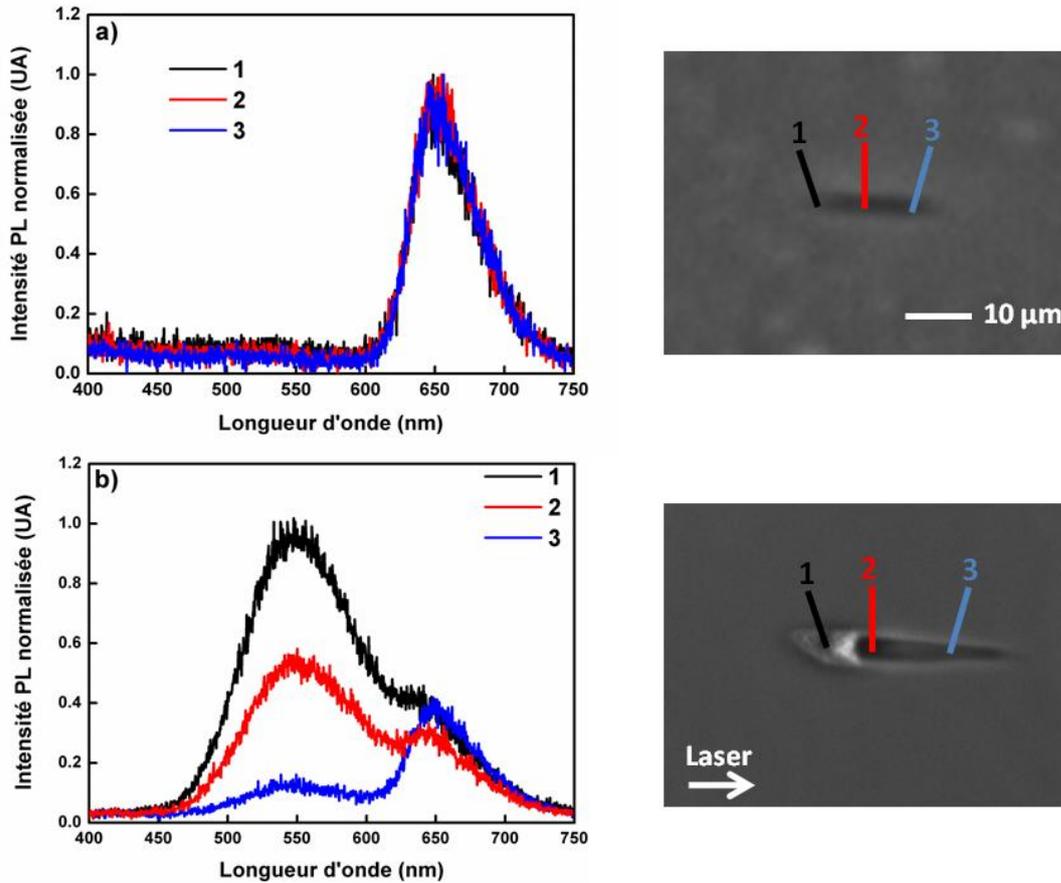


Figure 3.7 : Spectres PL obtenus à l'aide d'un laser He-Cd de longueur d'onde d'excitation 325 nm. Ces traces sont photo-inscrites dans un échantillon de Corning 7980. a) Spectres obtenus pour une trace à faible énergie (Type I) révélant la présence de NBOHC au travers de la bande d'émission à 650 nm. b) Spectres obtenus pour une trace à plus forte énergie. La mesure PL dans la zone blanche ( $\Delta n < 0$ ) montre l'émission d'une bande centrée à 545 nm.

La Fig.3.7(b) montre les mesures PL acquises dans la trace obtenue à plus forte énergie. Si les zones noires confirment encore une fois la présence de NBOHC, la mesure obtenue au sein de la zone 1 régie par le Type II ( $\Delta n < 0$ ) montre l'émission d'une bande centrée à 545 nm (2,27 eV) et de FWHM égale à 0,4 eV. Cette bande a déjà été vue à de multiples reprises sous irradiation  $\gamma$  et neutron [MGCM+15, NWI+96] mais également dans des échantillons irradiés par lasers impulsionnels [KD03, WJS+99, MDVM+13]. Son explication et l'attribution de celle-ci à un type de défaut particulier fait encore l'objet de désaccord dans la communauté scientifique et reste encore incertaine. Selon Nishikawa *et al.* [NWI+96], cette bande serait la signature du défaut  $E'_8$  comparable à un ODC(I) témoin d'une lacune en oxygène. En effet, l'auteur observe une corrélation entre le signal RPE lié au  $E'_8$  et la bande d'émission à 545 nm (FWHM de 0,44 eV) bien que ce défaut ne semble pas avoir de signature en photoluminescence d'après la littérature [Sku98]. Watanabe *et al.* [WJS+99] ont également observé une bande PL centrée à 558 nm après irradiation avec un laser femtoseconde qu'ils

associent à une paire de défaut impliquant une lacune d'oxygène ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ) de type ODC(I) d'une part et l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) d'autre part. Le scénario de formation de cette paire de défaut peut être défini par la réaction  $2(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) + h\nu \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv + (\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv + \text{O}_2)$  dans laquelle deux atome d'oxygène interstitiels issus de liaisons cassées par l'irradiation femtoseconde vont former  $\text{O}_2$  étant donné que l'oxygène est un élément chimique réactif. Les auteurs évoquent ainsi le fait que cette bande pourrait être attribuée à un centre  $E'_8$  au travers de cette paire de défaut. La Fig.3.8 montre des spectres Raman et PL, tout deux obtenus dans l'Infrasil 301 sous excitation à 325 nm pour des structures dynamiques photo-inscrites à différentes doses, à savoir 1,7  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  avec 8 passages (Type II) et 1,2  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  avec 8 passages (Type I). Les spectres PL donnés en Fig.3.8(a) confirment la présence d'une bande à 545 nm dans la structure de Type II alors qu'elle se trouve absente dans le guide d'ondes (Type I). Ces mêmes structures ont été étudiées par spectroscopie Raman (Fig.3.8(b)) et il est possible d'observer l'apparition d'une bande étroite localisée à 1550  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration d'élongation de l'oxygène interstitiel [CDCN85] comparé à l'échantillon non irradié (pristine). Si la concentration en  $\text{O}_2$  est plus importante dans le Type II, l'interaction laser-matière en produit également dans le Type I en quantité plus faible comme le montre la courbe rouge (structure en Type I) de la Fig.3.8(b). Il est à noter que la mesure PL associée au guide d'ondes (Type I) ne révèle pas la présence de la bande à 545 nm alors que l'oxygène moléculaire y est bien présent, en quantité suffisante pour être observé par spectroscopie Raman. Ainsi, l'apparition de cette bande PL demeure encore incertaine et ne semble pas forcément être liée à la paire de défaut  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  et  $\text{O}_2$  et par extension au  $E'_8$ . Des études récentes ont par ailleurs été menées sur des échantillons pré-densifiés de Suprasil puis irradiés par électrons (2,5 MeV). Les auteurs ont observé que la pré-densification par voie thermique et mécanique (état plus contraint) de la silice favorise clairement l'apparition d'une PL à 540 nm tant sur la surface que dans le massif après irradiation contrairement à un échantillon non pré-densifié [OPMB+17]. Il est à noter que cette PL est totalement absente dans les échantillons non-irradiés n'ayant subi qu'une pré-densification. Cela signifie donc que la formation du défaut associé à cette bande d'émission ne se produit seulement que dans les échantillons de silice densifiés puis irradiés. Des mesures RPE ont également été réalisées sur les échantillons présentant une PL à 540 nm et celles-ci révèlent la présence de  $E'_\gamma$  mais l'absence du défaut  $E'_8$ . Pour information, ces deux types de  $E'$  ont la même structure mais diffèrent de par leurs propriétés spectroscopiques dépendant du processus de génération mais également par le second voisin de l'atome de Si [Duc15].

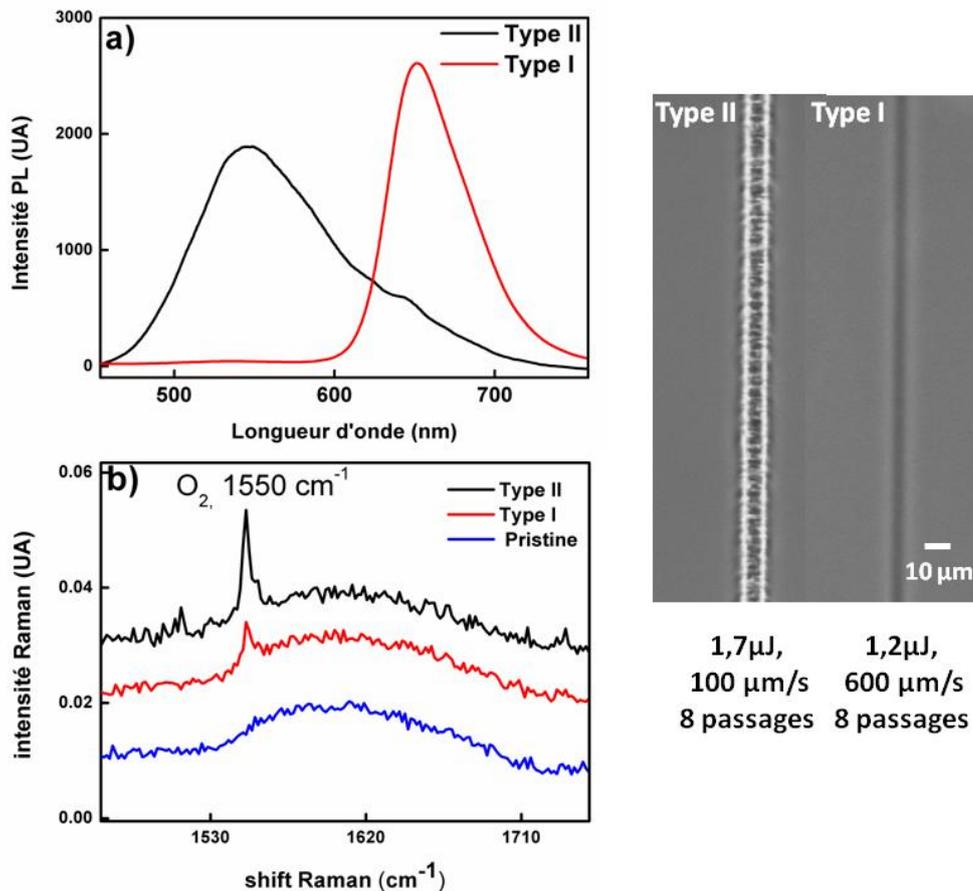


Figure 3.8 : Etude de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) dans un échantillon d'Infrasil 301 dans des structures de Type I et II (image PCM à droite). a) Spectres PL obtenus dans ces deux structures sous excitation à 325 nm. b) Spectres Raman (zoom) obtenus avec la même longueur d'onde d'excitation mettant en évidence la formation d' $O_2$  au travers de la bande à  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres Raman, obtenus en configuration longitudinale, sont traduits pour une meilleure visualisation du pic  $O_2$ .

### 3.2.2 Spectroscopie Raman des guides d'ondes

Comme il a été vu dans le chapitre I, la variation d'indice de réfraction peut être reliée à la densification du matériau. Ainsi, à partir des changements observés dans le spectre Raman de la silice densifiée, il est possible d'avoir accès aux changements structuraux et par extension d'avoir une information sur  $\Delta n$ . La densification de la silice a fait l'objet de nombreuses études à travers différents moyens tels que l'irradiation neutron [Bat74], les traitements thermiques influant la température fictive [SSI02], l'irradiation UV [Awa04] ou la compression par onde de chocs [ORSS+99] et a également été largement étudiée dans la silice irradiée par laser femtoseconde [BBS08, CHR01, Kro08, SB02]. De manière générale, la densification de la silice se reflète dans le spectre Raman par un décalage vers les hautes fréquences de la bande principale (BP) et des bandes  $D_1$  et  $D_2$  accompagné par un

décalage négatif du doublet TO-LO composé des bandes à 1060 ( $\omega_4$ ) et 1200  $\text{cm}^{-1}$  [PSS08]. Il est à noter que la bande principale se trouve plus étroite. Cependant, le changement le plus remarquable, caractéristique d'une densification accrue et d'une augmentation de l'indice de réfraction dans le cadre d'irradiation femtoseconde, est l'augmentation de l'aire des bandes  $D_1$  et  $D_2$  représentant respectivement les cycles à 4 et 3 atomes d'oxygène [Kro12]. En effet, la structure de la silice fondue étant principalement composée de cycles à 5 ou 6 atomes d'oxygène, une augmentation de l'aire sous les bandes  $D_1$  et  $D_2$  implique des cycles  $(-\text{Si-O})_n$  plus petits menant à une diminution de l'angle  $\beta$  (densification de la silice). Des études thermiques sur la silice fondue ont montré par ailleurs que des verres avec une température fictive plus élevée ont des pics  $D_1$  et  $D_2$  plus grands [Gal85]. Ces deux bandes sont également plus importantes en termes d'intensité lors de compression par onde de chocs.

Etant donné l'intérêt que nous portons à la modification positive de l'indice de réfraction, les structures sondées par spectroscopie Raman dans la suite de ce manuscrit sont toutes des structures de Type I. Afin de comparer les différents spectres en termes de changement structuraux, il convient de réaliser une procédure de normalisation en amont afin d'avoir accès à des mesures quantitatives. En effet, les changements de densité, la rugosité de surface ou même la présence d'élément diffusant vont largement influencer l'intensité des spectres Raman. Plusieurs bandes spectrales sont utilisées afin d'effectuer la normalisation notamment par le biais de celle à 440  $\text{cm}^{-1}$  (bande principale) et 800  $\text{cm}^{-1}$  (vibration  $\delta$  de la liaison Si-O-Si). La bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  est un bon candidat pour la normalisation lorsque le spectre Raman est suffisamment lisse. En effet, lorsque le rapport signal/bruit est faible, cela entraîne une erreur qui se propagera sur tout le spectre après normalisation. Dans le cas où le signal paraît bruité, la normalisation réalisée à partir de la bande à 440  $\text{cm}^{-1}$  est la plus judicieuse. Cependant, elle ne permet plus d'avoir accès à la variation d'intensité de la bande principale. Il semblerait que l'intensité de la bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  ne dépende pas de la densité du matériau [BGLV+08]. Ainsi, les spectres obtenus dans ce manuscrit étant suffisamment lisses (longue acquisition et grande accumulation), le procédé de normalisation à partir de la bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  est celle utilisée pour toute notre étude.

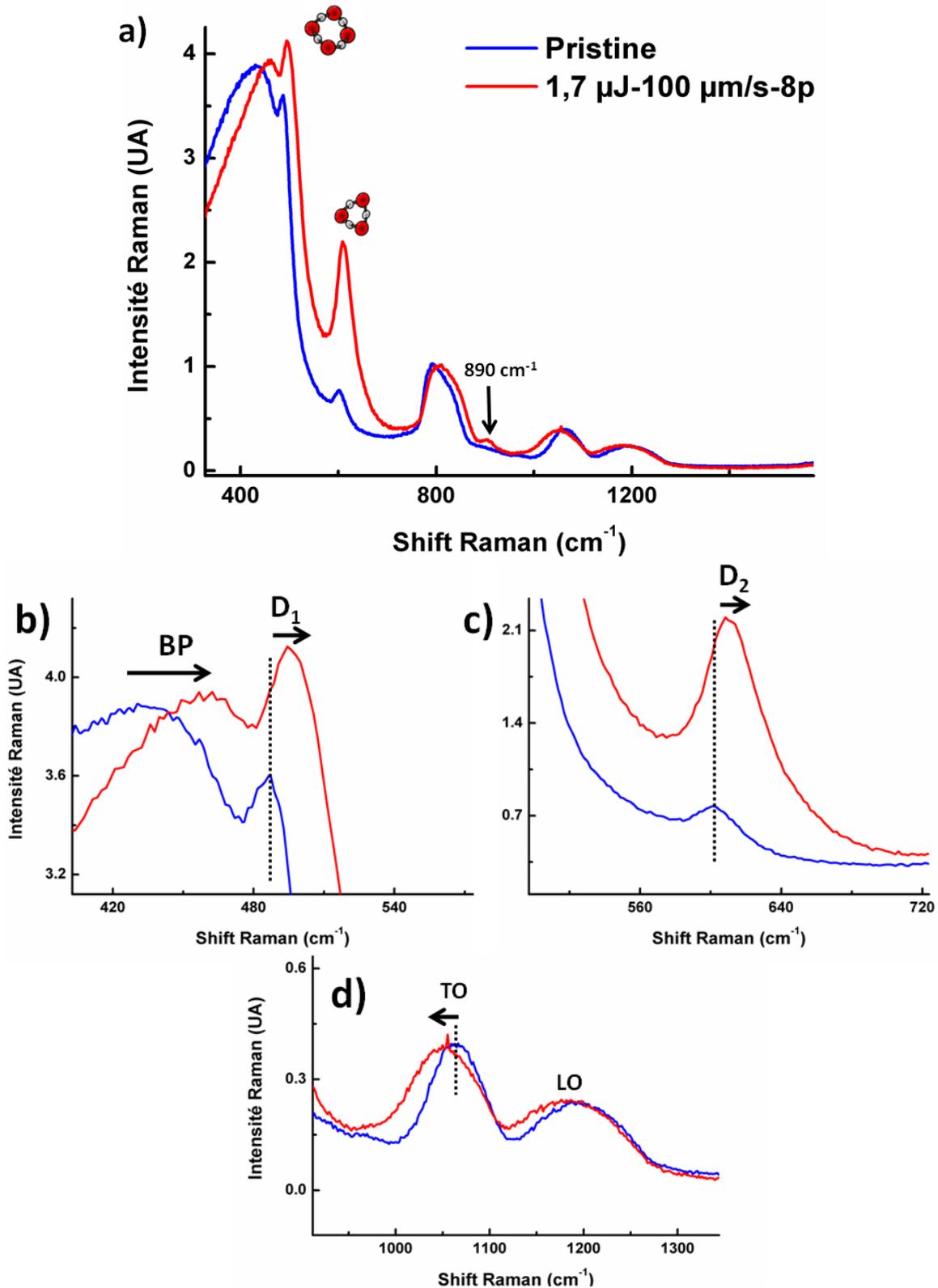


Figure 3.9 : Spectres Raman obtenus dans un échantillon de Corning 7980 sous excitation à 325 nm a) Spectres de l'échantillon pristine et d'un guide d'ondes ( $\Delta n=3.10^{-3}$ ) photo-inscrit avec les conditions suivantes : 1,7  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  avec 8 passages. b) Zoom sur les basses fréquences montrant le shift de la bande principale (BP) et de la bande D<sub>1</sub>. c) Zoom sur la bande D<sub>2</sub> montrant l'augmentation importante de D<sub>2</sub> et également son shift vers les hautes fréquences. d) Zoom du doublet TO-LO révélant le shift négatif.

Les spectres obtenus ont été réalisés en sondant le centre des différents guides d'ondes au moyen d'un laser He-Cd (325 nm), siège des changements structuraux les plus importants. A titre d'exemple, la Fig.3.9(a) montre le spectre d'un guide d'ondes photo-inscrit (1,7  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  avec 8 passages) dans un échantillon de Corning 7980. Ce guide possède le contraste d'indice le plus élevé réalisé dans cette étude et correspond à un  $\Delta n$  d'environ  $3.10^{-3}$  obtenu à partir de la mesure de l'ouverture numérique du guide (ON). A partir de ces mesures, il est possible de constater un changement des bandes qui peut être accompagné par un décalage plus ou moins important de celles-ci :

- La *bande principale* ( $440 \text{ cm}^{-1}$ ) se décale vers les hautes fréquences d'environ  $+22 \text{ cm}^{-1}$  (voir Fig.3.9(b)) alors que sa largeur diminue traduisant la réduction de l'angle Si-O-Si.
- La bande  $D_2$  a une augmentation évidente de son aire et est presque 8 fois plus importante comparé à l'échantillon non irradié ce qui semble être en accord avec de précédents résultats [PSS08]. Cette augmentation est accompagnée par un shift positif de  $+7 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande  $D_1$  (Fig.3.9(b)) et  $+10 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande  $D_2$  (Fig.3.9(c)).
- Le *doublet TO-LO* se décale vers les basses fréquences et est d'environ  $-16 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (Fig.3.9(d)).

A partir des changements observés sur les bandes en termes d'intensité et de shift Raman, il est possible d'avoir une estimation de la variation d'indice de réfraction obtenu après irradiation par laser femtoseconde. Mishchik *et al.*[MDVM+13] ont obtenu une corrélation linéaire entre  $\Delta n$  et l'augmentation relative de la bande  $D_2$  pour des guides d'ondes photo-inscrits dans la silice pure. A titre d'exemple, une augmentation de l'aire  $D_2$  d'un facteur 6 correspond à un  $\Delta n$  d'environ  $2.10^{-3}$  ce qui semble cohérent avec nos valeurs mesurées. Une autre approche a également été proposée dans la littérature basée sur le shift négatif de la bande à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  faisant partie du doublet TO-LO [PSS08]. En utilisant le rapport  $dn/d\omega_4 = -0,002 \text{ cm}^{-1}$  défini par les auteurs, nous obtenons un  $\Delta n$  de  $3,2.10^{-2}$  ce qui est un ordre de grandeur supérieur à notre valeur. Il est à noter que les auteurs concluent que cette corrélation entre  $\Delta n$  et le shift négatif de  $\omega_4$  ne dépend pas de la raison de densification excluant ainsi toute hypothèse de densification assistée par défauts ainsi que les mécanismes thermiques basés sur la température fictive.

De plus, des études thermodynamiques ont montré une densification croissante de la silice amorphe jusqu'à des températures fictives de 1550 °C pour lesquelles un taux de densification  $d\rho/\rho$  égal à 0,2% est obtenu [Bru70, She04] correspondant à un shift de  $\omega_4$  d'environ  $-11\text{ cm}^{-1}$  [GG83b]. Appliqué à notre cas, le shift de  $-16\text{ cm}^{-1}$  induit un  $d\rho/\rho$  de 0,29 %. En injectant ce résultat dans l'équation de Lorentz-Lorentz (1.21), nous obtenons un  $\Delta n$  de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  à 800 nm. Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui mesuré par la méthode de l'ON utilisée au cours de cette thèse et semble également être en accord avec la mesure de  $\Delta n$  obtenue à partir de l'aire sous la bande  $D_2$  [MDVM+13].

Le spectre Raman dans le guide d'ondes révèle également l'apparition d'une bande localisée à  $890\text{ cm}^{-1}$  (Fig.3.9(a)) et a déjà été observée dans d'autres échantillons à base de silice [LGGR+14, DBAA+16] soumis à différent type d'irradiation (Neutron et rayons X). Selon Di Francesca *et al.* [DBAA+16], cette bande est attribuée au centre coloré NBOHC dès lors que leur concentration serait de l'ordre de  $10^{18}\text{ cm}^{-3}$  et a été observée dans des échantillons oxygénés puis irradiés sous X à 10 MGy. Il est à noter que cette bande est également présente, avec une intensité extrêmement faible, dans les échantillons n'ayant pas été oxygénés mais irradiés à 10 MGy. L'étude de cette bande dans un guide d'ondes photo-inscrit dans les mêmes conditions que celui donné en Fig.3.9 montre clairement le photoblanchiment partiel de cette bande suivant la durée d'exposition au laser He-Cd (325 nm). En effet, après de multiples mesures Raman réalisées au sein du même guide résultant en une durée d'exposition d'environ 60 min (Fig.3.10(a)), le signal Raman correspondant se trouve atténué comparé à une exposition plus courte. Nous avons également réalisé deux spectres Raman du même guide sous excitation à 442 nm (2,8 eV) puis à 325 nm (3,9 eV). La longueur d'onde à 442 nm ne coïncidant avec aucune des bandes d'absorption du défaut NBOHC : 630 nm (2 eV), 258 nm (4,8 eV), et 194 nm (6,4 eV) ; il est donc impossible d'exciter ses défauts avec une telle longueur d'onde. La Fig.3.10(b) montre clairement que cette bande n'est pas visible avec une longueur d'onde d'excitation de 442 nm soutenant l'hypothèse de Di Francesca *et al.* [DBAA+16] selon laquelle cette bande serait causée par une résonance Raman des NBOHC. En outre, lorsque des mesures PL sont réalisées au sein de structures présentant un faible  $\Delta n$ , cette bande se trouve absente.

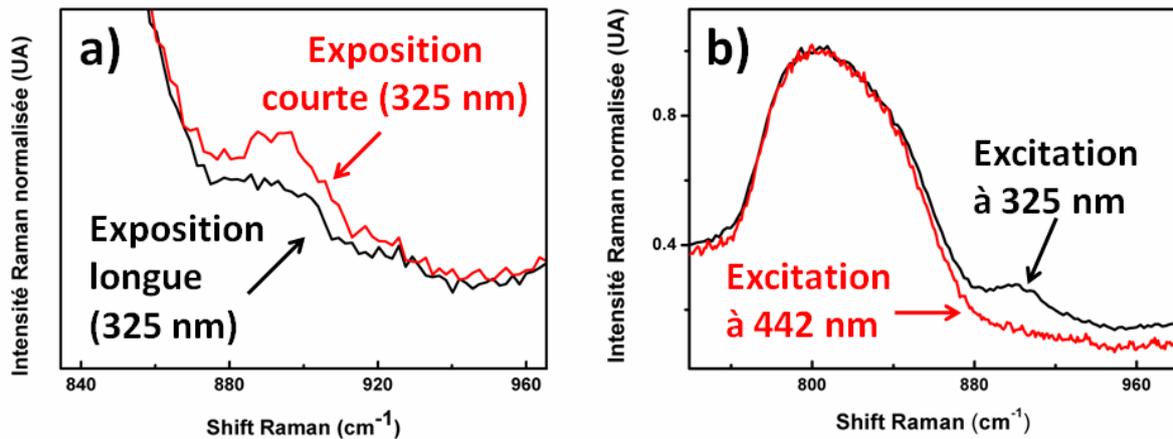


Figure 3.10 : Etude de la bande à  $890\text{ cm}^{-1}$  dans un guide d'ondes inscrit à  $1,7\text{ }\mu\text{J}$ - $100\text{ }\mu\text{m/s}$ -8 passages.  
 a) Phénomène de photoblanchiment après excitation à  $325\text{ nm}$ . b) Comparaison entre les spectres Raman du guide d'ondes sous excitation à  $325\text{ nm}$  et  $442\text{ nm}$ . L'échantillon utilisé est la Corning 7980.

### 3.2.3 Etude des guides d'ondes dans différents échantillons

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus en termes de changements d'indice pour différents guides d'ondes photo-inscrits dans plusieurs échantillons de silice à savoir la Corning 7980, l'Hérasil et l'Infrasil 301. Chacun de ses échantillons a systématiquement été irradiés dans les mêmes conditions de photo inscription, à cadence fixe ( $100\text{ kHz}$ ), pour ensuite faire l'objet d'une étude comparative. Dans un premier temps, nous nous focalisons sur les variations d'indice induites par irradiation femtoseconde dans un échantillon de Corning 7980 et plus particulièrement sur une série de guides d'ondes réalisés à partir d'une énergie d'impulsion de  $1,7\text{ }\mu\text{J}$ . A titre d'exemple, la Fig.3.11(a) illustre l'augmentation relative de l'aire de la bande  $D_2$  (carré noir) en fonction de la vitesse d'inscription. Afin d'obtenir les aires relatives des bandes  $D_2$ , la soustraction d'une ligne de base, équivalent à un polynôme d'ordre 3 au voisinage de la bande a été réalisée. L'aire  $D_2$  ainsi trouvée a été divisée par un facteur de normalisation  $D_2^0$  correspondant à l'aire  $D_2$  de l'échantillon non modifié par voie femtoseconde permettant d'observer la densification locale. Sur ce même graphe est représentée l'intensité maximale PL de la bande d'émission à  $650\text{ nm}$  correspondant aux centres colorés NBOHC (carré bleu). L'augmentation  $D_2$  est d'un facteur 8 pour la vitesse d'inscription la plus faible ( $100\text{ }\mu\text{m/s}$ ) et nous observons une rapide augmentation de l'aire relative  $D_2$  lorsque la vitesse d'inscription est inférieure à  $300\text{ }\mu\text{m/s}$ . Cela indique clairement que le processus de densification est moins effectif pour de faibles doses accumulées correspondant ici à des vitesses d'inscription comprises entre  $300$  et  $600\text{ }\mu\text{m/s}$ . De plus, la mesure de l'intensité PL obtenue au cœur des différents guides d'ondes

semble suivre la même tendance que celle observée pour la densification à savoir une quantité plus importante de défauts pour les fortes doses accumulées et qui semble stagner pour celles plus faibles. Les variations d'indice correspondant aux guides d'ondes inscrits à 1,7  $\mu\text{J}$  sont également données en Fig.3.11(b) où il est possible de voir que lorsque le guide est photo-inscrit dans les conditions optimales, la variation d'indice est de  $3.10^{-3}$ , en accord avec de précédents résultats obtenus par irradiation laser femtoseconde [HWGB+99]. A partir de la Fig.3.11, nous pouvons supposer que les NBOHC sont donc une opportunité pour la réorganisation structurale. Il est important de souligner que cette réorganisation peut induire des cycles plus petits synonymes d'une densification accrue. Ainsi, la génération de défauts et la densification sont deux aspects corrélés du phénomène d'augmentation d'indice, avec une partie se convertissant en centres colorés et une autre se reformant en des réarrangements structuraux plus compacts. L'idée de densification assistée par défauts a été décrite dans la littérature [DD96, Pri72] et des résultats concernant la dynamique moléculaire sur des échantillons de silice contenant une quantité importante de défauts ont confirmé un changement dans les cycles  $(-\text{Si}-\text{O})_n$  et une diminution de l'angle  $\beta$ , tout deux conduisant à une densification [ZLS04, ZAFN+06]. Cette densification, étant fonction de la concentration en défaut, induit un changement positif de l'indice de réfraction (Type I) propice au guidage de la lumière.

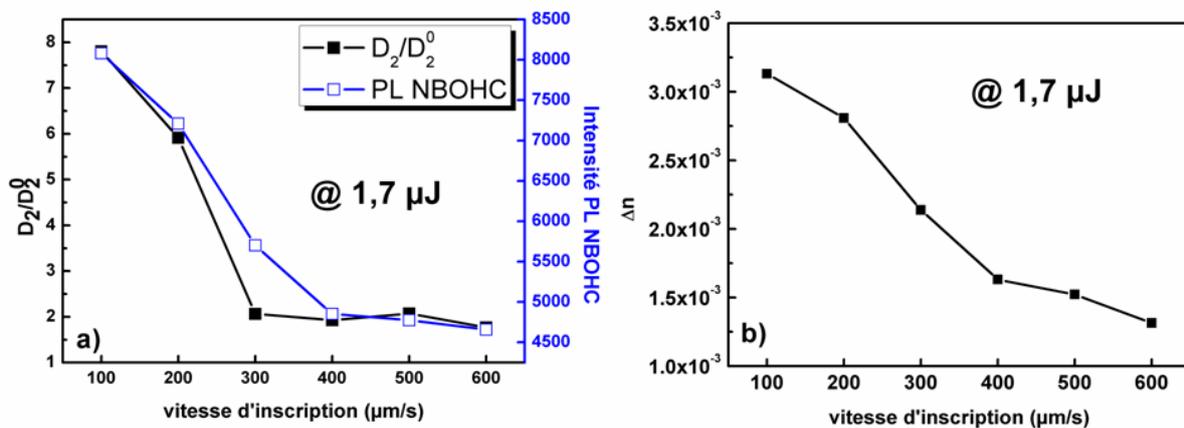


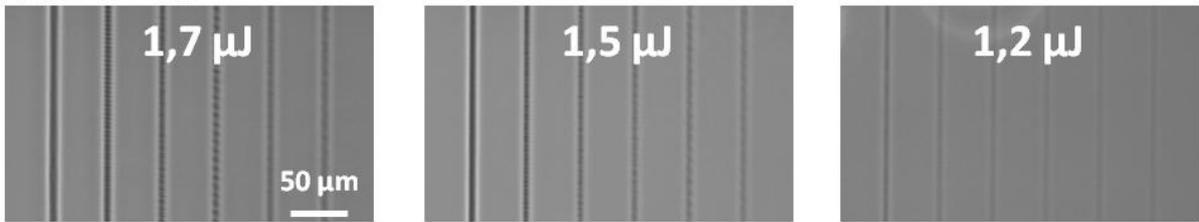
Figure 3.11 : Etude de guides d'ondes photo-inscrits à 1,7  $\mu\text{J}$  et 8 passages en fonction de la vitesse d'inscription dans un échantillon Corning 7980. a) Augmentation relative de l'aire  $D_2$  en fonction de la vitesse (carré noir plein) et intensité PL des NBOHC correspondante (carré bleu). Les spectres sont obtenus sous excitation à 325 nm. b) variation d'indice  $\Delta n$ .

L'étude sur la variation d'indice a été réalisée à travers 3 échantillons de silice possédant différentes propriétés. La Fig.3.12 montre les images PCM de structures photo-inscrites pour trois énergies différentes (1,2  $\mu\text{J}$ , 1,5  $\mu\text{J}$  et 1,7  $\mu\text{J}$ ) et plusieurs vitesses d'inscription variant de

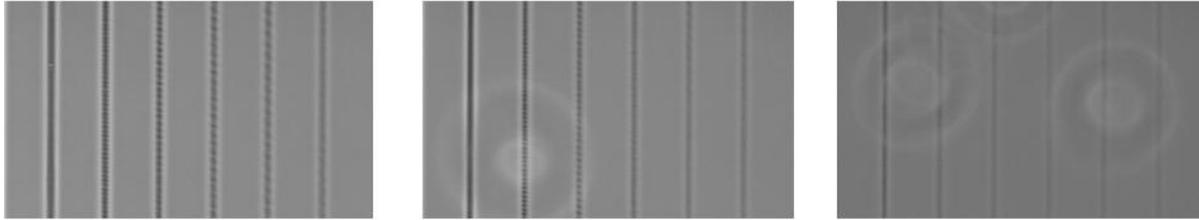
100  $\mu\text{m/s}$  à 600  $\mu\text{m/s}$  par pas de 100  $\mu\text{m/s}$  (8 passages). Si les structures inscrites dans la Corning 7980 (a) et l'Hérasil (b) sont toutes de Type I (apparaissant noires dans les images PCM) pour nos conditions d'inscription et montrent un contraste similaire, il n'en est pas de même pour l'Infrasil 301(c). En effet, pour ce type d'échantillon, le seuil Type I/Type II se trouve décalé laissant apparaître seulement des structures de Type II (zones blanches dans les images PCM) après irradiation à 1,7  $\mu\text{J}$ . Sur les 18 structures photo-inscrites, seules 3 sont de Type I (1,5  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 1,2  $\mu\text{J}$ -500 et 600  $\mu\text{m/s}$ ). Néanmoins, le contraste est meilleur comparé à l'Hérasil et à la Corning 7980 à dose équivalente de photons dans un régime d'interaction de Type I comme en témoignent les images PCM des guides inscrits à 1,5  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  dans les trois échantillons.

Le  $\Delta n$  positif et isotrope permet le guidage de la lumière. Cette propriété peut être extraite à partir des mesures des modes en champ proche ou lointain. Dans le cas présent,  $\Delta n$  est obtenu à partir de l'estimation de l'ON en sortie de guide dont le mode est projeté sur une caméra CMOS. La Fig.3.13 montre les mesures de  $\Delta n$  obtenues dans les trois échantillons pour les énergies de 1,5  $\mu\text{J}$ (a) et 1,2  $\mu\text{J}$ (b) et sont corrélées avec l'information de contraste fournie par les images PCM. Il est à noter que les variations d'indice présentées en Fig.3.13 correspondent à des mesures effectuées dans les modifications de Type I uniquement. Les guides d'ondes réalisés à 1,5  $\mu\text{J}$  dans les échantillons de Corning 7980 et d'Hérasil montrent un  $\Delta n$  moyen de  $6,3 \cdot 10^{-4}$  à 600  $\mu\text{m/s}$  alors que la mesure obtenue dans l'Infrasil révèle un  $\Delta n$  de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  à doses de photons équivalente. Une tendance similaire est observée à 1,2  $\mu\text{J}$  (Fig.3.13(b)). En effet, pour de faibles doses accumulées (600  $\mu\text{m/s}$ ), de très faibles propriétés de guidage sont engendrées avec un  $\Delta n$  avoisinant  $9 \cdot 10^{-5}$  pour la Corning 7980 et l'Hérasil alors qu'une variation d'indice de  $4 \cdot 10^{-4}$  est obtenue après irradiation femtoseconde traduisant la réduction du seuil Type I/Type II.

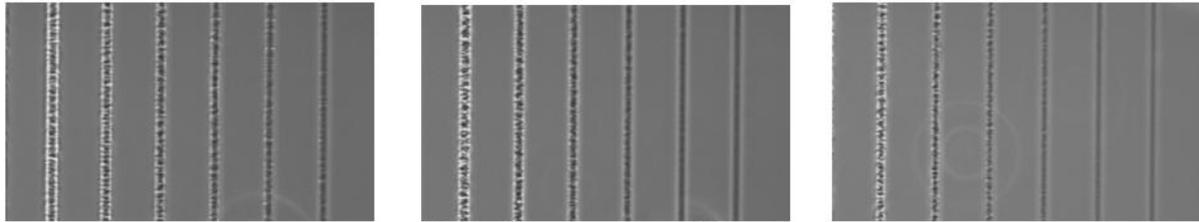
(a) Corning 7980



(b) Hérasil



(c) Infrasil 301



100  $\mu\text{m/s}$  600  $\mu\text{m/s}$



Figure 3.12 : Images PCM de guides d'ondes obtenus pour des énergies de 1,7  $\mu\text{J}$ , 1,5  $\mu\text{J}$  et 1,2  $\mu\text{J}$  à différentes vitesses d'inscription variant entre 100  $\mu\text{m/s}$  et 600  $\mu\text{m/s}$  par pas de 100  $\mu\text{m/s}$ . Le nombre de passage est de 8. Les guides sont photo-inscrits dans des échantillons de a) Corning 7980, b) Hérasil, c) Infrasil 301.

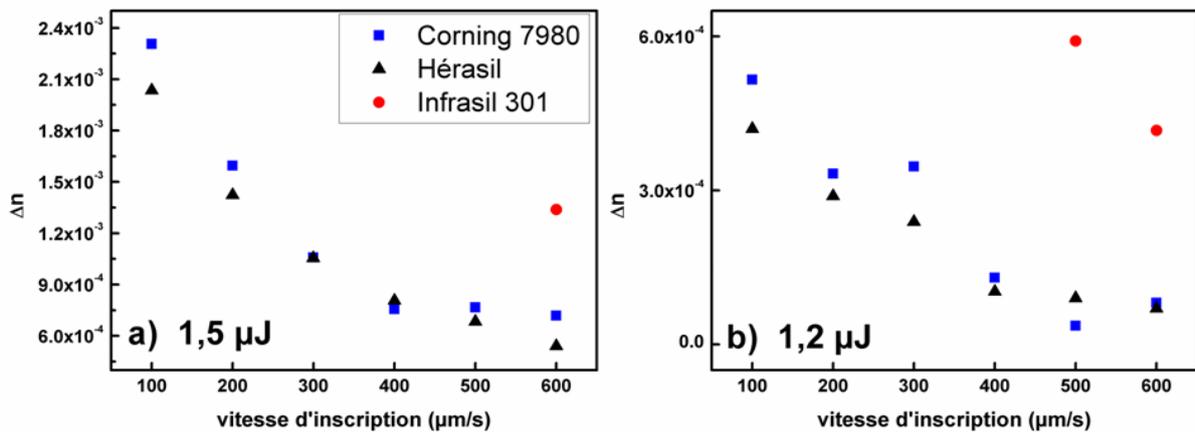


Figure 3.13 : Comparaison de  $\Delta n$  pour des guides inscrits dans 3 échantillons de silice fondue : Corning 7980, Hérasil et Infrasil 301. a) Variation d'indice à 1,5  $\mu\text{J}$ . b) Variation d'indice à 1,2  $\mu\text{J}$ .

Ce phénomène de photosensibilité accrue peut s'expliquer de plusieurs façons. Comme il a été dit en (3.1.4), l'Infrasil 301 est une silice naturelle contenant de nombreuses impuretés contrairement à l'échantillon Corning 7980 qui est une silice synthétique. La présence de celles-ci dans le massif peut créer des états intermédiaires dans la bande interdite, réduire le

seuil d'ionisation et ainsi augmenter la photosensibilité. Les mesures PL obtenues en Fig.3.5(a) révèlent la présence de GLPC confirmées par la bande d'émission à 400 nm. Les silices dopées Germanium ont fait l'objet de nombreuses études et il est connu que sa présence dans les fibres optiques augmente la photosensibilité [HJJK78]. Leur concentration a par ailleurs été estimée à environ  $0,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans l'Infrasil 301 [Na101] et Alessi *et al.* ont noté une diminution de la bande  $D_1$  à  $490 \text{ cm}^{-1}$  lorsque la concentration en Ge est plus grande que 1% massique [AAOG11]. Le spectre Raman obtenu pour l'Infrasil 301 (Fig.3.5(d)) ne montrant pas des aires  $D_1$  plus petites que les deux autres échantillons, cette quantité demeure assez faible dans l'Infrasil. Ainsi, la contribution de centres GLPC dans le processus de photosensibilité ne semble pas majoritaire.

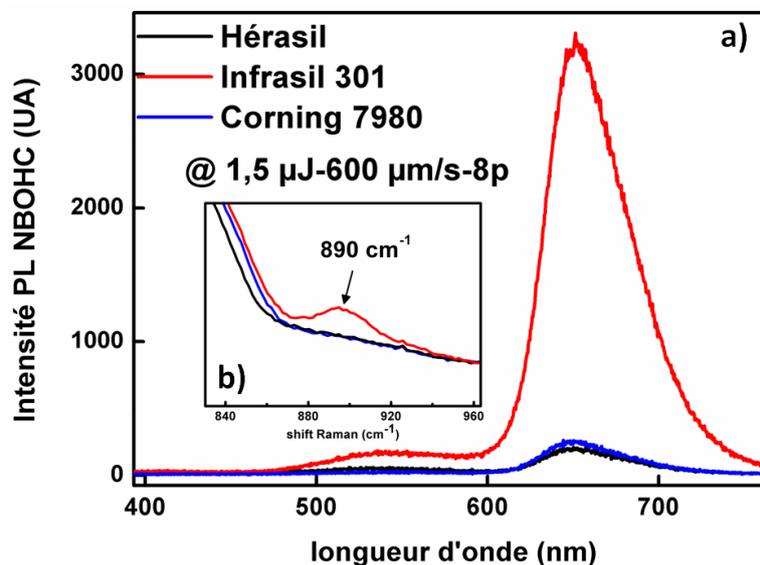


Figure 3.14 : a) Concentration de défauts NBOHC dans un guide d'ondes photo-inscrit suivant les mêmes conditions ( $1,5 \mu\text{J}-600 \mu\text{m/s}$  avec 8 passages) dans les trois échantillons. b) Zoom Raman sur la bande à  $890 \text{ cm}^{-1}$  pour les mêmes guides.

Une autre contribution pouvant expliquer ce phénomène est liée à la viscosité. L'influence du groupement OH est particulièrement liée à la viscosité du verre [Bru70], qui est considérablement plus faible par l'incorporation d'OH. L'Infrasil 301 étant une silice « sèche » (8 ppm d'OH), elle est plus visqueuse que l'échantillon de Corning 7980 (environ 1000 ppm). Il est important de souligner que le temps de relaxation d'un échantillon donné est directement proportionnel à la viscosité, modifiant en conséquence la température fictive  $T_f$  : plus la viscosité est élevée, plus  $T_f$  est importante. Ainsi, la température fictive de l'Infrasil 301 est plus importante que la Corning 7980. Dans le cas de silice « sèche », tous les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont liés ensemble ne laissant que peu de degrés de liberté et des liaisons Si-O-Si plus contraintes contrairement à la Corning 7980 qui possède une structure plus relaxée

par le biais des nombreux groupements Si-OH et donc une plus grande flexibilité. A partir de ces informations, nous pensons que l'interaction laser-matière dans l'Infrasil, dont la matrice a peu de degrés de liberté, provoque une quantité de liaisons brisées Si-O-Si plus importante causé par son état plus contraint contrairement à la Corning 7980 qui a tendance à revenir à son état initial de par sa flexibilité. Des études ont par ailleurs été menées sur des échantillons d'Infrasil 301 soumis à irradiation  $\gamma$ , pour lesquels la température fictive a été modifiée [LHOP17, HLOE+16]. Elles montrent que plus  $T_f$  est élevée, plus les liaisons Si-O-Si sont contraintes et plus la quantité de défauts NBOHC générées par l'irradiation est importante. Ces liaisons brisées sont un terrain favorisant la réorganisation structurale et par extension la densification du matériau. A titre d'exemple, la Fig.3.14(a) montre les mesures PL d'un guide d'ondes obtenu dans les trois échantillons et photo-inscrits dans les mêmes conditions à savoir 1,5  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages. Les bandes d'émission centrées à 650 nm confirment la concentration en NBOHC bien plus importante dans l'Infrasil que dans les deux autres types de silice. Il est à noter que la mesure PL obtenue dans l'Infrasil révèle également la présence d'une bande à 545 nm traduisant le fait que ce guide est réalisé dans la zone de transition Type I/Type II. Le zoom Raman de ces trois guides (Fig.3.14(b)) montre l'apparition de la bande à 890  $\text{cm}^{-1}$  seulement dans l'Infrasil et semble donc bien corrélée avec la grande concentration en NBOHC. De plus, les mesures Raman réalisées dans les guides d'ondes photo-inscrits à même dose de photons montrent une augmentation plus importante des aires  $D_2$  pour ceux inscrit dans l'Infrasil traduisant une plus grande densification (voir tableau 3.1).

Echantillon	$D_2/D_2^0$
Corning 7980	1,20
Hérasil	1,18
Infrasil 301	2,17

Tableau 3.1 : Augmentation relative de l'aire  $D_2$  dans les trois échantillons. Le guide d'ondes sondé est photo-inscrit à 1,5  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  (8 passages). Le facteur de normalisation  $D_2^0$  correspond à l'aire sous la bande  $D_2$  de l'échantillon non modifié.

### 3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts principaux décrivant la silice prenant en compte la structure de celle-ci mais également les défauts. Comme il a été vu dans cette partie, la modification de la matrice après irradiation femtoseconde affecte la structure de la silice (augmentation de cycles à 3 et 4 atomes d'oxygène), témoin d'une densification et crée

également des défauts. Par ailleurs, ces changements peuvent être respectivement mesurés par spectroscopie Raman et PL. Selon l'énergie déposée, deux types d'interaction sont possibles. A faible énergie et pour de courtes durées d'impulsion, des structures de Type I, pour lesquelles la modification d'indice est positive et isotrope, résultent d'une accumulation en NBOHC et d'une densification locale du matériau. Ce régime est principalement étudié dans la suite de ce manuscrit étant donné ces propriétés de guidage. Pour des énergies plus élevées, un régime de Type II est obtenu, correspondant à un  $\Delta n$  négatif et anisotrope ne permettant pas le guidage de la lumière. Une étude de  $\Delta n$  obtenue dans des guides d'ondes de Type I photo-inscrits dans trois échantillons de silice (Corning 7980, Hérasil et Infrasil 301) montre que la variation d'indice maximale est de  $3 \cdot 10^{-3}$  après irradiation femtoseconde. De plus, l'étude comparative entre ces trois échantillons montre que le seuil Type I/Type II est réduit dans le cas de l'Infrasil 301 résultant en un  $\Delta n$  plus important à même dose de photons.

# Chapitre IV : Applications aux composants photoniques

Nous présentons ici différents composants photoniques conçus au cours cette thèse et montrons ainsi les potentialités d'inscription par laser ultrabref. Ces composants photo-inscrits dans des échantillons de Corning 7980 (20x10x5 mm<sup>3</sup>) à l'aide de laser femtoseconde ont été réalisés selon des architectures plus ou moins complexes pour diverses applications. A ce titre, la première partie se propose de traiter d'un composant faisant office de capteur de température et de déformation au plus proche d'un contact mécanique, alliant par ailleurs les structures de Type I et Type II. La partie suivante traite de deux composants photoniques 3D (photo-inscrits selon un régime de Type I) notamment pour des applications dans le domaine de l'astrophysique. Cette deuxième partie se penche également sur les problèmes liés à la photonique 3D pour laquelle le contrôle et l'optimisation de  $\Delta n$  est primordiale.

## 4.1 Capteur de température et déformation

### 4.1.1 Contexte

La réalisation de ce capteur à été le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire Hubert Curien et le LaMCoS (Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures) dans le cadre d'un projet porté par le Labex MANUTECH-SISE. L'objectif de ce projet consiste en la fabrication d'un capteur optique permettant de caractériser simultanément, en température et en déformation, l'état d'un matériau au plus proche du contact mécanique. A notre connaissance, il n'existe pas de solution permettant de mesurer ces deux quantités au même endroit et en même temps par le biais d'un matériau massif. Dans cet objectif, nous avons fabriqué un capteur basé sur l'association d'un guide d'ondes et d'un réseau de Bragg photo-inscrits dans des échantillons de Corning 7980. Les capteurs ont été caractérisés et fabriqués avec des pas de réseaux différents. Les résultats montrent que ce capteur peut permettre à la fois des mesures de déformation et de température avec un seul réseau [RPMS17]. Ces informations, primordiales pour les tribologues, permettent donc d'avoir une meilleure connaissance des phénomènes de frottement et d'ajuster les modèles numériques d'évolution des contacts mécaniques.

### 4.1.2 Guide d'ondes à Réseau de Bragg (GRB)

Les fibres optiques à réseaux de Bragg sont largement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'astrophysique, la biologie ou la chimie en tant que capteur [CCA11]. Les réseaux de Bragg consistent en une structure périodique (voir la Fig.4.1) formée par une modulation de l'indice de réfraction ( $n_1$  et  $n_2$ ) du guide d'ondes, ici le cœur d'une fibre optique, se comportant comme un miroir pour une bande spectrale étroite et centrée autour de la longueur d'onde de Bragg:

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}} \frac{\Lambda}{m} \quad (4.1)$$

Où  $n_{\text{eff}}$  est l'indice effectif du mode fondamental,  $\Lambda$  la période du réseau et  $m$  l'ordre diffracté. Cette propriété permet d'utiliser ces réseaux en tant que filtres sélectifs ou miroirs dans les cavités laser.

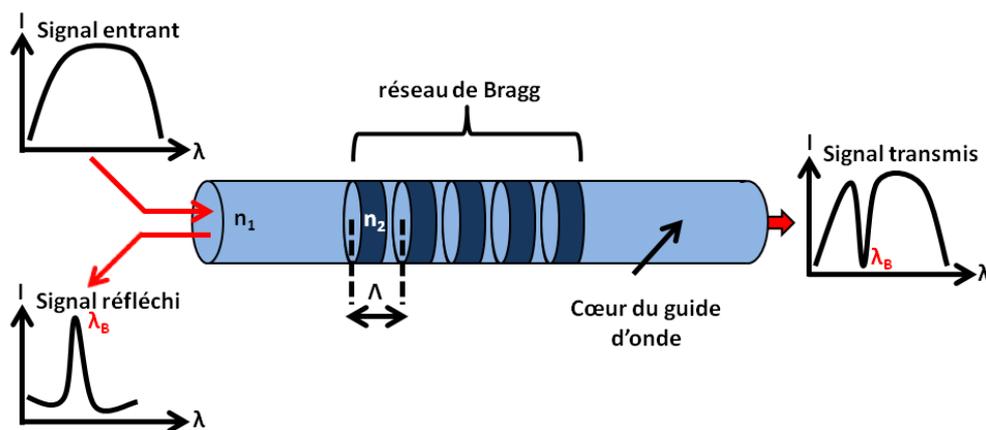


Figure 4.1 : Principe et effet des réseaux de Bragg sur le spectre d'une source lumineuse. La modulation périodique de l'indice de réfraction ( $n_1$  et  $n_2$ ) constitue un réflecteur sélectif pour une certaine longueur d'onde  $\lambda_B$ , absente du spectre de transmission.

Une autre spécificité des réseaux est la variation de la résonance en fonction de la température ou de la déformation appliquée. En effet, la variation d'un de ces paramètres va entraîner un déplacement de la résonance de Bragg. Ainsi, en quantifiant ce décalage, il est possible d'utiliser les réseaux de Bragg en tant que capteur de température et/ou de déformation. Le principal avantage de ces capteurs, basés sur une mesure de longueur d'onde, est qu'ils sont peu sensibles au changement de phase et/ou d'amplitude dans le signal mesuré le rendant ainsi approprié dans les environnements extrêmes [FBB05]. En outre, une propriété intéressante réside dans le fait que les capteurs à réseaux de Bragg peuvent être utilisés en tant que multiplexeur spectral [Fer08] lorsque plusieurs réseaux de différents pas sont inscrits au

sein de la même fibre (ou guide d'ondes). Plusieurs techniques ont été employées pour fabriquer de tels réseaux à condition que le verre soit photosensible. La première est basée sur l'utilisation d'un laser continu UV et d'un masque de phase induisant une modulation de l'indice de réfraction de l'ordre de  $10^{-4}$  [S**JAB05**]. Cependant, cette technique a montré ses limites puisque les structures s'effacent à des températures de l'ordre quelques centaines de degrés (400°C à 500°C) [S**MG05**]. L'utilisation de laser impulsionnel permet de pallier ce problème. En effet, l'interaction non linéaire induit une plus grande stabilité dans les structures photo-inscrites avec des effets thermiques moins importants permettant ainsi un meilleur contrôle de l'indice de réfraction. Même si les masques de phase peuvent être utilisés avec des lasers pulsés, d'autres techniques existent comme l'écriture point par point ou la technique de scan [B**TKP+12**]. Plus récemment encore, le concept de la photo-inscription 3D dans le volume permet la fabrication de structures plus complexes que dans les fibres notamment basée sur la photo-inscription de guides d'ondes à réseau de Bragg (GRB) [M**AW06**].

Dans le cas d'une étude en température, l'indice effectif  $n_{\text{eff}}$  du mode et le pas du réseau  $\Lambda$  se trouvent modifiés selon les équations (4.2) et (4.3):

$$n_{\text{eff}}(T) = \left(1 + \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \Delta T\right) n_0 \quad (4.2)$$

$$\Lambda(T) = \left(1 + \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \Delta T\right) \Lambda_0 \quad (4.3)$$

Dans lesquelles  $1/n \cdot dn/dT$  et  $1/l \cdot dl/dT$  définissent respectivement le coefficient thermique lié à l'indice de réfraction et le coefficient d'expansion linéaire du matériau. Ainsi, le décalage de la résonance de Bragg  $\Delta\lambda_B$  peut être obtenu en injectant (4.2) et (4.3) dans (4.1) :

$$\Delta\lambda_B = \frac{2n_0 \Lambda_0 \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}\right)}{m} \Delta T = \lambda_{B_0} \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}\right) \Delta T \quad (4.4)$$

Où  $\lambda_{B_0}$  est la résonance de Bragg à la température de référence. En plus d'être sensible à une variation de température,  $\lambda_B$  varie également en fonction de la déformation appliquée. En effet, l'application d'une force modifie le diamètre du GRB impliquant une variation de l'indice mais également une modification de sa longueur (et donc de  $\Lambda$ ) selon la loi de Hooke. Ainsi,  $n_{\text{eff}}$  et  $\Lambda$  sont tout deux dépendants de la déformation  $\varepsilon$  ( $\Delta l/l_0$ ). En considérant la température constante, il vient :

$$n_{\text{eff}}(\varepsilon) = \left(1 + \frac{1}{n} \frac{dn}{d\varepsilon} \Delta\varepsilon\right) n_0 \quad (4.5)$$

$$\Lambda(\varepsilon) = \left(1 + \frac{1}{\Lambda} \frac{d\Lambda}{d\varepsilon} \Delta\varepsilon\right) \Lambda_0 \quad (4.6)$$

En injectant (4.5) et (4.6) dans (4.1), il est possible d'obtenir une équation mettant en évidence la contribution de la variation de déformation  $\Delta\varepsilon$  sur  $\Delta\lambda_B$  :

$$\Delta\lambda_B = \lambda_{B0} \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{d\varepsilon} + \frac{1}{\Lambda} \frac{d\Lambda}{d\varepsilon}\right) \Delta\varepsilon \quad (4.7)$$

Les équations (4.4) et (4.7) décrivent respectivement la variation de la longueur d'onde de Bragg  $\lambda_B$  en fonction de la température d'une part et de la déformation appliquée d'autre part. Néanmoins, ces deux facteurs peuvent varier simultanément lors d'une mesure et il est possible de discriminer la contribution de la température et de la déformation sur  $\Delta\lambda_B$  à condition d'avoir deux résonances de Bragg possédant des sensibilités différentes. Celles-ci peuvent être obtenues soit à partir de deux réseaux de Bragg placés en série, soit à l'aide d'un seul réseau permettant d'avoir au moins deux ordres diffractés  $m$ . Cet aspect lié à la discrimination fera l'objet de la section 4.1.6.

### 4.1.3 Fabrication du capteur GRB

Afin de réaliser les capteurs, un guide d'ondes (Type I) est, dans un premier temps, photo-inscrit à 150  $\mu\text{m}$  sous la surface afin de collecter la lumière de la source au spectromètre en passant par le réseau de Bragg réduisant ainsi les pertes de propagation. Pour permettre la mesure simultanée de la déformation et de la température, il est nécessaire d'obtenir plusieurs résonances de Bragg pour un même réseau photo-inscrit. En effet, pour discriminer ces deux contributions, deux résonances sont nécessaires au minimum se situant dans des domaines spectraux différents. Trois GRB ont été fabriqués avec des périodes de 1,07  $\mu\text{m}$ , 1,6  $\mu\text{m}$  et 2,14  $\mu\text{m}$ . L'ordre diffracté  $m=2$  du réseau à 1,07  $\mu\text{m}$ , le 3<sup>ème</sup> ordre du réseau à 1,6  $\mu\text{m}$  et le 4<sup>ème</sup> ordre de celui à 2,14  $\mu\text{m}$  révèlent tous une résonance de Bragg  $\lambda_B$  proche de 1550 nm conformément à l'équation (4.1). De plus, le 5<sup>ème</sup> ordre du réseau à 2,14  $\mu\text{m}$  a également été étudié et montre également une résonance à 1240 nm. Cependant, l'efficacité de diffraction diminue rapidement avec la valeur de l'ordre diffracté conduisant inévitablement à une diminution rapide de l'atténuation de  $\lambda_B$ . Il est donc nécessaire d'accroître la variation d'indice entre le guide d'ondes et le réseau de Bragg. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur une réalisation du réseau de Bragg en modification de Type II. L'association de structures en

Type I et Type II est un bon candidat afin d'accroître l'amplitude de la résonance de Bragg. En effet, comme observé dans le chapitre III, les structures en Type I correspondent à un  $\Delta n$  positif contrairement à celles réalisées en Type II qui présentent un fort  $\Delta n$  négatif. Ainsi, l'efficacité de diffraction sera d'autant plus grande que la variation d'indice entre le guide et le réseau de Bragg sera importante. En conséquence, le guide est dans un premier temps photo-inscrit dans un régime de Type I (faible énergie) suivi par l'écriture du réseau en Type II (forte énergie) suivant une méthode de scan comme le montre Fig.4.2(a). Une image PCM est par ailleurs donnée en Fig.4.2(b). Le capteur ainsi développé est composé d'un bloc de silice fondue (Corning 7980) comprenant le guide d'ondes et le réseau de Bragg. Celui-ci est fibré sur ces deux extrémités permettant la collection de la lumière d'une part et son analyse au spectromètre d'autre part.

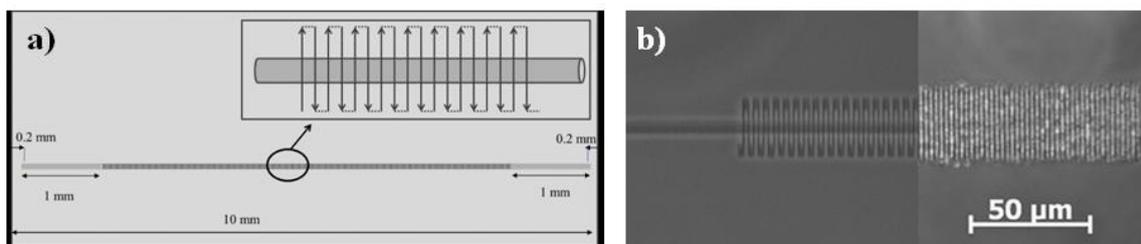


Figure 4.2 : a) Schéma de la technique de scan b) Image PCM du capteur réalisé comportant le réseau de Bragg photo-inscrit avec un pas de 2,14  $\mu\text{m}$ . A gauche : guide d'ondes (Type I), partie centrale : réseau en Type I et à droite : réseau en Type II.

#### 4.1.4 Caractérisation thermique

La caractérisation de nos capteurs est basée sur la mesure de leur sensibilité respective à la température. Celle-ci est obtenue en mesurant le décalage de la résonance de Bragg  $\Delta\lambda_B = \lambda_B - \lambda_{B_0}$  (pour laquelle  $\lambda_{B_0}$  correspond à la résonance à température ambiante) pour différentes températures variant entre 20°C et 120°C à l'aide d'une résistance chauffante.

Fig.4.3(a) montre l'évolution linéaire de la résonance de Bragg en fonction de la température appliquée à l'échantillon. Les sensibilités pour les trois résonances de Bragg centrées initialement à 1550 nm sont équivalentes et valent environ 11,9 pm/°C. Il est à noter que cette valeur est proche de celle obtenue dans la littérature pour les résonances centrées à 1550 nm dans les fibres optiques [Fer99]. Un autre point intéressant est que le 5<sup>ème</sup> ordre pour le réseau dont le pas est 2,14  $\mu\text{m}$  (1240 nm), montre une sensibilité différente d'environ 9,9 pm/°C. Ainsi, deux ordres (ici  $m=4$  et 5) d'un même réseau (2,14  $\mu\text{m}$ ) présentent des sensibilités thermiques différentes et peuvent être mis à profit pour discriminer l'effet de la température de celui de la déformation comme l'ont montré Triollet *et al.* dans les fibres optiques

[TRMO11] (voir section 4.1.6). De plus une étude sur la résistance au recuit des capteurs a été réalisée sur le réseau de période  $1,07 \mu\text{m}$ . Fig.4.3(b) montre l'atténuation du pic à  $1550 \text{ nm}$  après plusieurs recuits successifs de 30 minutes et montre que le capteur est efficace jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  bien que l'atténuation de la résonance soit faible. Des images PCM obtenues après chaque recuit montre que le guide (Type I) commence à disparaître aux alentours de  $500^\circ\text{C}$  et se trouve complètement effacé à  $700^\circ\text{C}$  alors que le réseau n'est pas affecté par les températures élevées ce qui montre l'intérêt d'un réseau en Type II. Au-delà de  $900^\circ\text{C}$ , aucune résonance n'est visible du à la transmission du capteur qui devient vraiment très faible.

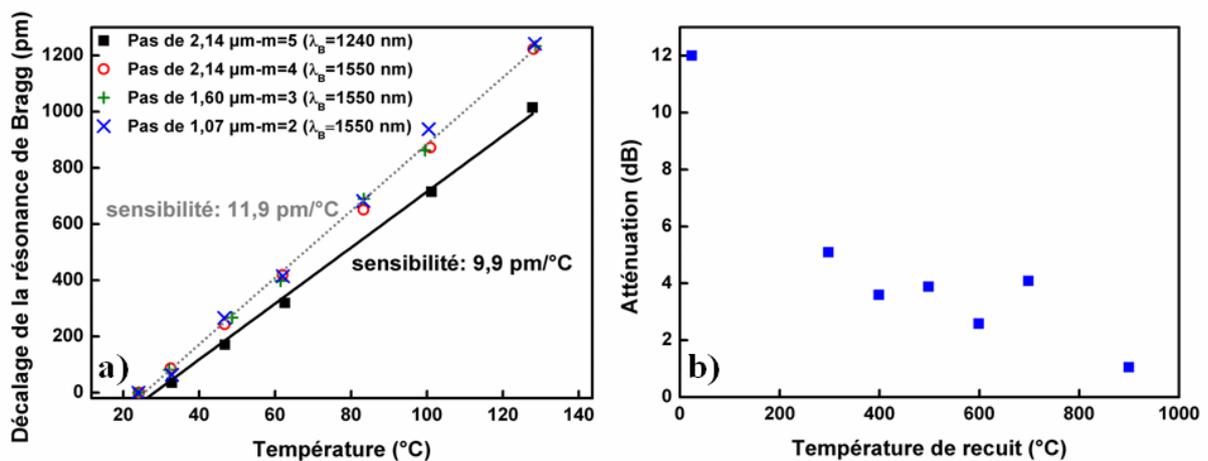


Figure 4.3 : a) Décalage de la résonance de Bragg pour trois différents pas et les ordres différents. b) Atténuation de la résonance pour le capteur de période  $1,07 \mu\text{m}$  en fonction de la température de recuit. La durée de recuit pour les différentes températures est de 30 minutes.

#### 4.1.5 Caractérisation mécanique

Dans cette sous partie, la caractérisation en déformation et la détermination de la sensibilité sont décrites pour une résonance de Bragg centrée à  $1550 \text{ nm}$ . Ces caractérisations ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'une machine de compression dont un schéma est proposé en Fig.4.4(a). L'échantillon contenant le capteur est monté sur un support fixe, le GRB se situant sur la face inférieure tandis qu'un autre échantillon est monté sur un support mobile. Il est à noter que le GRB a été photo-inscrit au milieu de l'échantillon afin d'éviter les effets de bord lors de la compression. Ce dispositif permet des mouvements contrôlés suivant l'axe Z afin de simuler une compression verticale de contrainte  $\sigma_z$  (Fig.4.4(b)).

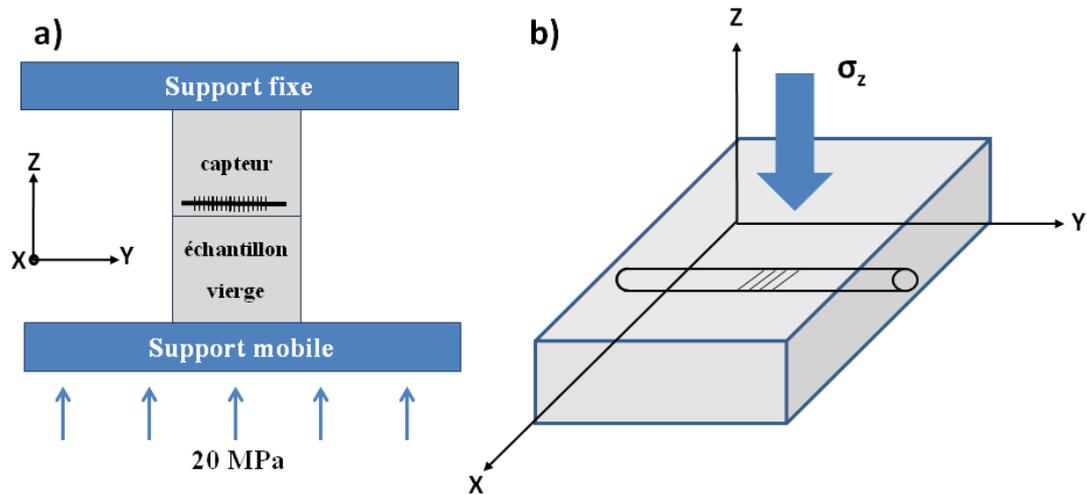


Figure 4.4 : a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation en déformation pour des pressions jusqu'à 20 MPa. L'échantillon contenant le GRB est localisé sur un support fixe tandis qu'un échantillon vierge est localisé sur un support mobile. Une compression verticale est obtenue par translation du support mobile suivant Z b) Schéma du GRB avec les axes correspondants.  $\sigma_z$  représente la contrainte transversale appliquée sur l'échantillon.

La Fig.4.5 présente le décalage de la résonance de Bragg en fonction de la pression appliquée variant de 0 à 20 MPa et il est possible de voir deux régimes distincts. Plusieurs cycles de montées et descentes en pression ont été réalisés et le même comportement est observé quelque soit l'échantillon. Le premier régime se produit pour de faibles pressions, pour lequel un décalage négatif de la résonance se produit jusqu'à 5 MPa. Nous pensons que ce comportement est lié à un effet de polarisation. L'analyse de la biréfringence induite par compression sur des fibres optiques à réseau de Bragg a déjà fait l'objet d'études expérimentales et théoriques [GE00, ZGTT02]. Due à la technique de mise en forme du faisceau par fente (voir 2.2.2), un guide d'ondes circulaire est photo-inscrit. Sans contribution externe telle que la pression, sa section reste circulaire avec une distribution symétrique de l'indice de réfraction. Cependant, en appliquant une contrainte transversale, les modifications géométriques du guide impliquent un phénomène de biréfringence correspondant à un changement d'indice suivant les axes X et Z. Dans notre cas, la pression appliquée  $\sigma_z$  (Fig.4.4(b)) au capteur induit un changement de la section du guide qui tend à devenir elliptique impliquant un effet de biréfringence. En conséquence, nous pensons qu'un effet de polarisation se produit jusqu'à 5 MPa. Pour les plus grandes pressions, le décalage de la résonance devient positif et linéairement dépendant de la contrainte appliquée comme il est montré en Fig.4.5. La sensibilité de la résonance centrée à 1550 nm se trouve être de 4,34 pm/MPa.

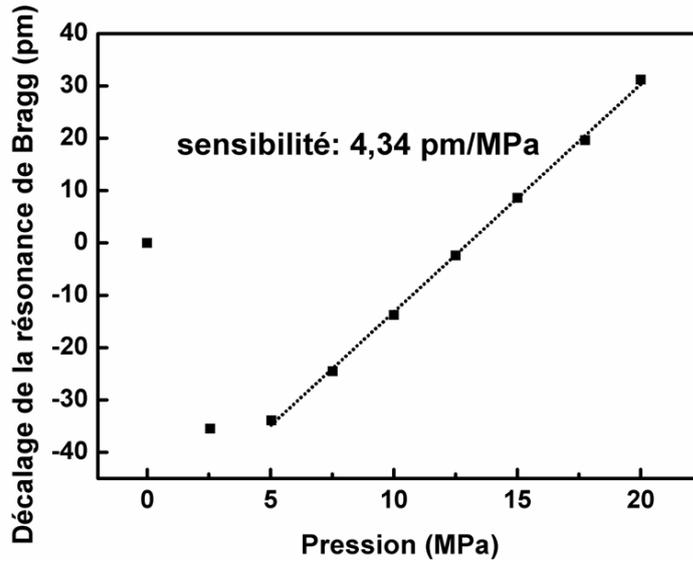


Figure 4.5 : Décalage de la résonance de Bragg en fonction de la pression

En considérant que la contrainte  $\sigma_z$  est appliquée transversalement au GRB, les mêmes déformations sont induites suivant X et Y. Ainsi, nous avons  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon$ . Dans cette configuration, un effet de biréfringence se produit :

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{x,y} = -\frac{1}{2}n^2[(p_{11} + p_{12})\varepsilon + p_{12}\varepsilon_z] \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_z = -\frac{1}{2}n^2[2p_{12}\varepsilon + p_{11}\varepsilon_z] \quad (4.9)$$

Où  $p_{11}$  ( $\simeq 0,121$ ) et  $p_{12}$  ( $\simeq 0,27$ ) représentent les coefficients opto-élastiques de la silice fondue [Hua93],  $\varepsilon$  est la déformation suivant X et Y alors que  $\varepsilon_z$  correspond à celle induite suivant Z. Le décalage de la résonance peut être obtenu pour chaque polarisation en insérant les équations (4.8) et (4.9) dans (4.7), il vient :

$$(\Delta\lambda_B)_{x,y} = \lambda_{B0} \left( \left[ \frac{n^2}{2}(p_{11} + p_{12}) - 1 \right] v - \frac{n^2}{2} p_{12} \right) \frac{\sigma_z}{E} \quad (4.10)$$

$$(\Delta\lambda_B)_z = \lambda_{B0} \left( [n^2 p_{12} - 1] v - \frac{n^2}{2} p_{11} \right) \frac{\sigma_z}{E} \quad (4.11)$$

Avec  $\nu$  étant le coefficient de Poisson (0,16) et E le module d'Young (73 GPa) de la silice. En insérant ces quantités dans les équations (4.10) et (4.11), nous obtenons des sensibilités de 8,30 pm/MPa suivant X (ou Y) et de 4,16 pm/MPa suivant Z. Il est à noter que la sensibilité obtenue expérimentalement selon Z (4,34 pm/MPa) dans le domaine des fortes pressions est

en accord avec la valeur calculée en (4.11). Concernant l'étude pour les pressions plus faibles, il demeure compliqué d'effectuer des manipulations en polarisation. En effet, les fibres optiques utilisées pour la collection et l'analyse de la lumière ne sont pas des fibres permettant le maintien de l'état de polarisation.

#### 4.1.6 Discrimination de la déformation et de la température

Dans la section 4.1.4 concernant la caractérisation thermique, nous avons montré qu'à partir d'un seul réseau, différentes sensibilités peuvent être obtenues pour deux ordres de Bragg différents. Cela rend possible l'utilisation de tel capteur pour mesurer à la fois la température et la déformation en discriminant la contribution de ces deux perturbations. Comme vu en amont, les décalages de deux résonances  $\Delta\lambda_{B1}$  and  $\Delta\lambda_{B2}$  pour deux ordres de Bragg sont linéaires. Ainsi, les équations (4.4) et (4.7) peuvent être écrites sous forme matricielle [BKWJ+97] :

$$\begin{bmatrix} \Delta\lambda_{B1} \\ \Delta\lambda_{B2} \end{bmatrix} = K \begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta \varepsilon \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Dans laquelle  $\Delta T$  est la variation de température,  $\varepsilon$  la contrainte appliquée et  $K$  une matrice d'ordre 2 représentant les sensibilités du capteur pour deux résonances de Bragg. Dans le cas du réseau de période 2,14  $\mu\text{m}$ , les sensibilités thermiques à 1550 nm ( $K_{T1}$ ) et à 1240 nm ( $K_{T2}$ ) données en Fig.4.3(a) ont été mesurées expérimentalement. La valeur de la sensibilité à la déformation pour la résonance à 1240 nm ( $K_{\varepsilon_2}$ ) peut être trouvée à partir de celle obtenue à 1550 nm ( $K_{\varepsilon_1}$ ) au moyen d'une proportionnalité entre longueurs d'onde de Bragg et sensibilités [Fer99]. Ainsi, le découplage des deux paramètres physiques peut être effectué en considérant la matrice  $K$  :

$$K = \begin{bmatrix} K_{T1} = 12 \text{ pm}/^\circ\text{C} & K_{\varepsilon_1} = 0,32 \text{ pm}/\mu\varepsilon \\ K_{T2} = 9,9 \text{ pm}/^\circ\text{C} & K_{\varepsilon_2} = 0,26 \text{ pm}/\mu\varepsilon \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Ce capteur devrait mener à des erreurs de mesures de 0,6°C et 6  $\mu\varepsilon$  selon *Triollet et al.* [TRMO11].

La photo-inscription du capteur a été effectuée à 150  $\mu\text{m}$  de la surface comprenant un guide d'ondes sous sa forme la plus simple à savoir sans courbure. Un point intéressant à développer serait la réalisation de designs plus exotiques (structures 3D) composés de plusieurs réseaux à différentes profondeurs de l'échantillon de silice. En effet, chaque réseau permettrait de sonder la variation de température et de déformation en un endroit précis de

l'échantillon et pourrait ainsi être utilisé pour mesurer l'homogénéité d'application d'une contrainte sur une surface ou bien sonder les variations de ces deux paramètres physiques à différentes profondeurs durant un contact tribologique. En conséquence, au vu des architectures 3D de guides d'ondes qui seraient inscrits à l'intérieur du massif et présentant alors des courbures prononcées, il conviendra d'optimiser l'augmentation de  $\Delta n$  des différents guides afin de limiter les pertes induites par courbures et ainsi augmenter la capacité de guidage.

## **4.2 Composants photoniques 3D**

L'absorption fortement non linéaire induite par le biais de lasers impulsions implique des régions modifiées spatialement très petites au sein du volume focal, de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ . Ainsi, par translation d'une platine suivant les trois directions de l'espace, il est possible de photo-inscrire des structures avec une flexibilité plus grande et des designs plus exotiques. L'intérêt de tels lasers réside également en la miniaturisation des composants. Cependant, cette miniaturisation, associée à une géométrie d'inscription 3D, implique des courbures prononcées résultant en des pertes conséquentes en termes de guidage de lumière. Nous présentons ici deux structures 3D conçues au cours de ces travaux, en collaboration avec l'IPAG (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble), pour des applications en astrophysique et plus particulièrement en interférométrie stellaire utilisant le principe de « clôture de phase », décrit ci-dessous, technique visant à obtenir la limite théorique de diffraction en imagerie.

### **4.2.1 Principe d'interférométrie stellaire et clôture de phase**

La majorité des interféromètres optiques dans le domaine astrophysique sont basés sur la mesure de l'amplitude et de la phase. Cependant, cette dernière est considérablement perturbée par la traversée de l'atmosphère terrestre, introduisant un déphasage aléatoire sur les franges ; l'information sur la phase, pourtant cruciale, se trouve alors perdue puisqu'il n'existe pas d'origine absolue de phase. En outre, la qualité de l'optique d'un télescope, de ses fibres et de ses défauts propres, introduit également un déphasage intrinsèque à l'instrument. En combinant un réseau de plusieurs télescopes séparés (trois ou plus), les mesures interférométriques peuvent permettre d'atteindre de meilleures résolutions comparées à un seul télescope. La technique de clôture de phase [Mon03], possible à partir de trois télescopes minimum, permet de palier les difficultés causées par l'atmosphère terrestre et fournit de

nouvelles informations sur la phase liée à l'objet. Afin de décrire ce principe, il convient de rappeler quelques notions d'interférométrie. La Fig.4.6(a) représente un interféromètre sous sa forme la plus simple, de type fentes d'Young en postulant que la lumière est monochromatique. La lumière provenant des deux fentes va produire un motif d'interférences sur un écran et la fréquence spatiale des franges d'interférences ainsi obtenues est déterminée par la distance séparant ces deux fentes. Cependant, l'existence d'une différence de marche entre les deux faisceaux lumineux issus des fentes (schématisée en Fig.4.6(a) par l'ajout d'un retard de phase  $\Delta\Phi$ ) va introduire un décalage du motif d'interférence. Si la différence de marche est égale à la moitié de la longueur d'onde de la source, le motif va se décaler d'une demi-frange soit  $\pi$  radians. Le décalage du motif de franges est totalement indépendant de la distance entre les fentes et ne dépend que de la différence de marche donc du retard de phase. Ainsi, les turbulences atmosphériques impactent directement le signal via un retard de phase parasite et impliquent de sérieuses conséquences quant à l'imagerie de systèmes complexes d'où l'intérêt de la clôture de phase.

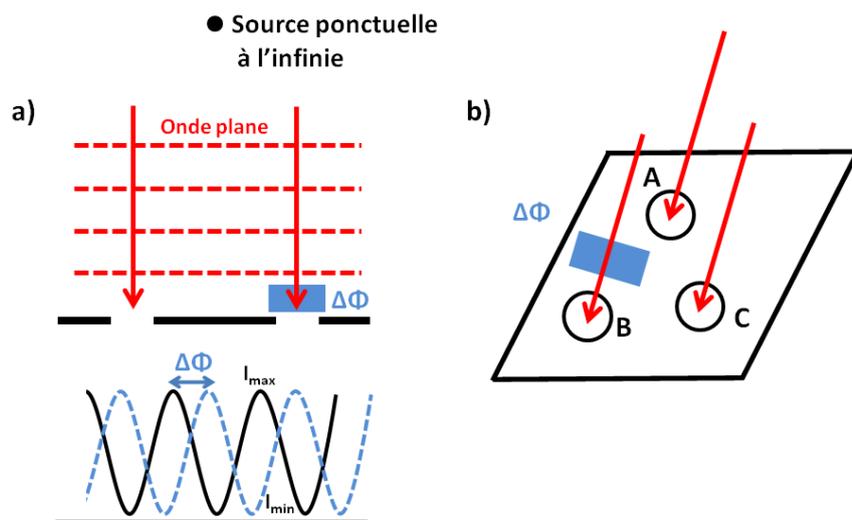


Figure 4.6 : a) Principe de l'interféromètre à fente d'Young. Un retard de phase  $\Delta\Phi$  induit un décalage des franges. b) Principe de clôture de phase à partir de 3 télescopes A, B et C.

Ce principe est décrit en Fig.4.6(b) dans laquelle trois télescopes A, B et C sont représentés. Un retard de phase  $\Delta\Phi$ , modélisant le déphasage provoqué par l'atmosphère terrestre, est introduit en amont du télescope B causant un décalage  $\Delta\Phi(A-B)$  des franges d'interférences détectées issues des télescopes A et B. A noter qu'il existe également un décalage des franges  $\Delta\Phi(B-C)$  entre B et C, égal au précédent mais de sens opposé. Le retard de phase n'étant qu'introduit avant le télescope B,  $\Delta\Phi(C-A)$  vaut 0. Ainsi, la somme de ces trois décalages entre A-B, B-C et C-A est nulle, donc insensible au retard de phase  $\Delta\Phi$  induit par

l'atmosphère, c'est ce que l'on appelle la clôture de phase. Nous décrivons ci-dessous un exemple de composant photonique combinant plusieurs télescopes photo-inscrit suivant une architecture 3D.

### 4.2.2 Télescope 3D

Il est connu que l'optique intégrée est une bonne approche afin de réduire les problèmes de stabilité, de poids et de compacité des instruments interférométriques. Avec l'avènement des lasers femtosecondes et la fabrication de guides d'ondes au sein de la silice, il est possible de créer des télescopes selon des architectures 3D plus ou moins complexes avec de faibles dimensions permettant de réaliser des mesures interférométriques. Les Fig.4.7(a) et (b) montrent un composant de 2 cm de longueur photo-inscrit par laser femtoseconde pour des études de clôture de phase. Il s'agit d'une structure combinant trois télescopes photo-inscrits suivant un design 3D (3D3T), l'idée étant d'obtenir dans un unique composant la combinaison de signaux issus des trois télescopes et d'avoir accès aux figures d'interférences. Chaque sortie, séparée de 125  $\mu\text{m}$ , est un couplage de deux entrées différentes. A titre d'exemple, Fig.4.7(c) présente une image de modes obtenues pour les sorties 12 et 23 après injection de lumière blanche dans le télescope 2.

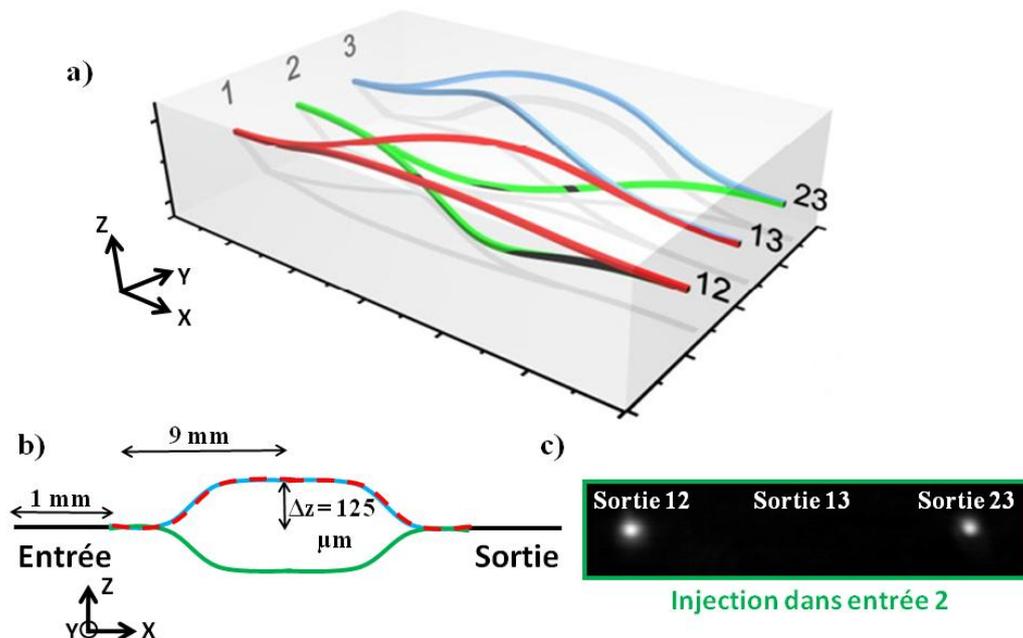


Figure 4.7 : a) Schéma global du composant 3D3T. b) Schéma suivant le plan XZ. c) Image des modes obtenus en sorties 12 et 23 après injection dans l'entrée 2.

### 4.2.3 Caractérisation du composant 3D3T

Le dispositif expérimental utilisé pour caractériser le phénomène d'interférences est présenté en Fig.4.8. Il consiste en une source fibrée émettant à  $1,65 \mu\text{m}$  filtrée par un diaphragme de  $20 \mu\text{m}$ . Le faisceau collimaté à partir de L1, est ensuite divisée en trois faisceaux indépendants de diamètre identique, par réflexions sur des miroirs segmentés pour ensuite être dirigés dans les trois entrées différentes du 3D3T. Le miroir central est fixe et définit l'axe optique alors que les deux autres miroirs mobiles sont montés sur des platines de translation et de rotation permettant ainsi de contrôler l'injection dans les différents guides. Ces deux derniers peuvent translater indépendamment l'un de l'autre afin de créer une différence de marche et donc un retard de phase entre deux bras. L'objectif de microscope collecte la lumière issue des différentes bras dont les sorties sont imagées par une caméra IR. Afin de visualiser le phénomène d'interférences, le miroir mobile 1 est placé avant le miroir fixe alors que le miroir mobile 2 est placé après celui-ci. Ces miroirs bougent dans des directions opposées à une vitesse  $v$  de telle sorte que la vitesse relative entre les deux miroirs soit  $2v$ .

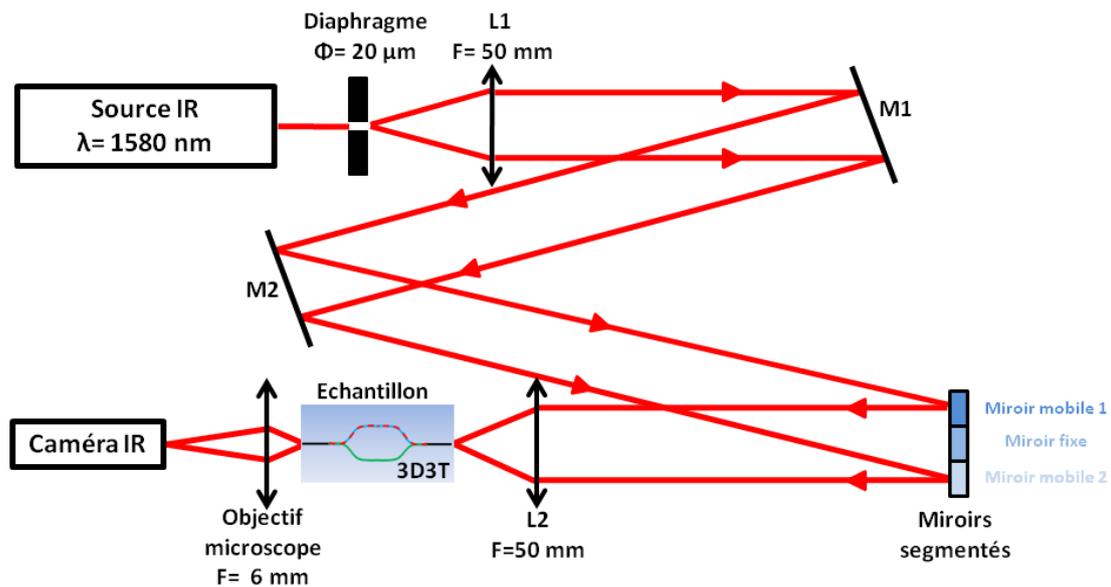


Figure 4.8 : Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation du 3D3T.

En guide d'exemple, la Fig.4.9 représente l'intensité du mode de la sortie 23 en fonction de la différence de marche induite entre les bras 2 et 3 permettant alors de visualiser le phénomène d'interférence. La caractérisation de la clôture de phase, effectuée à l'IPAG, est réalisée à partir des franges d'interférences obtenues pour les trois sorties successives. Les résultats montrent une clôture de phase de  $-0,16$ , valeur extrêmement proche de 0. Cette légère différence peut s'expliquer soit parce que les longueurs des différents bras composant le

3D3T ne sont pas strictement de la même longueur, soit parce que la variation d'indice n'est pas constante le long de la structure.

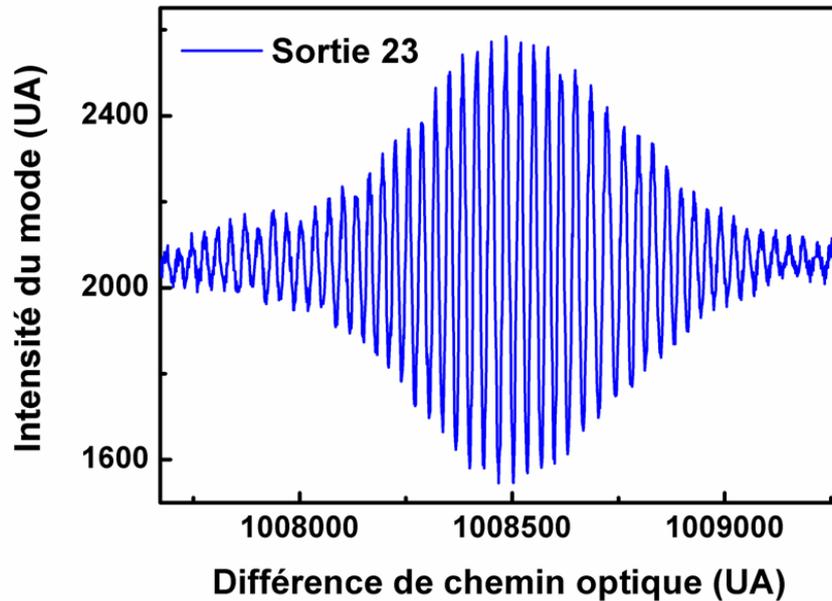


Figure 4.9 : Intensité du mode (UA) de la sortie 23 en fonction de la différence de chemin optique (UA) entre les bras 2 et 3.

#### 4.2.4 Problème liée à la photonique 3D : structure lanterne pour 4 quadrants

Un autre composant 3D de type lanterne photonique a été réalisé et met en évidence les défis à relever en termes de confinement de mode, d'indice de réfraction et de temps de fabrication. Le principe de lanterne photonique, décrit dans les fibres optiques par Leon-Saval *et al.* [LB05], permet de coupler la lumière entre une fibre multimode en plusieurs fibres tendant à supporter des modes moins nombreux, voir monomode dans l'idéal. Ce dispositif, est par ailleurs transposable dans les échantillons massifs via la photo-inscription 3D [TBLK+11]. Traditionnellement, l'entrée possède un large cœur multimode alors que l'autre extrémité est un réseau comportant plusieurs sorties à caractère monomode. Entre les deux, une zone de transition conique appelée "taper", permet aux différents réseaux de guides d'ondes de se diviser afin d'engendrer d'autres formes. La lumière injectée ne peut que suivre cette transition si le changement est graduel, c'est-à-dire s'il se fait sur une distance suffisamment longue [BGYL+15]. Cela permet d'obtenir des lanternes photoniques avec peu de pertes. Ce composant est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine astrophotonique. En effet, l'observation d'étoile nécessite la collection d'une quantité

importante de lumière via des cœurs multimodes (CM) [BRT81]. La contrepartie réside dans le fait que ces structures multimodes impliquent une dispersion du signal plus importante comparé à celles monomodes lors de sa propagation. Ceci est causé par le fait que les nombreux modes propagés par les CM ont différentes constantes de propagation, différentes distributions spatiales induisant des pertes. Si la lumière est transférée en plusieurs guides monomodes, une telle dépendance de mode est éliminée dans la mesure où la lumière se propage suivant une seule direction, réduisant alors les pertes. De plus, la présence d'OH dans l'atmosphère affecte considérablement le spectre. Les réseaux de Bragg ont démontré qu'il est possible de réfléchir le signal indésirable lié à la contribution d'OH avant analyse par le spectrographe [BEE04]. Cependant, ces réseaux sont performants dans les fibres monomodes et montrent ainsi l'intérêt des lanternes photoniques pour ce type d'application, permettant de coupler la lumière d'un cœur multimode en plusieurs cœurs monomodes.

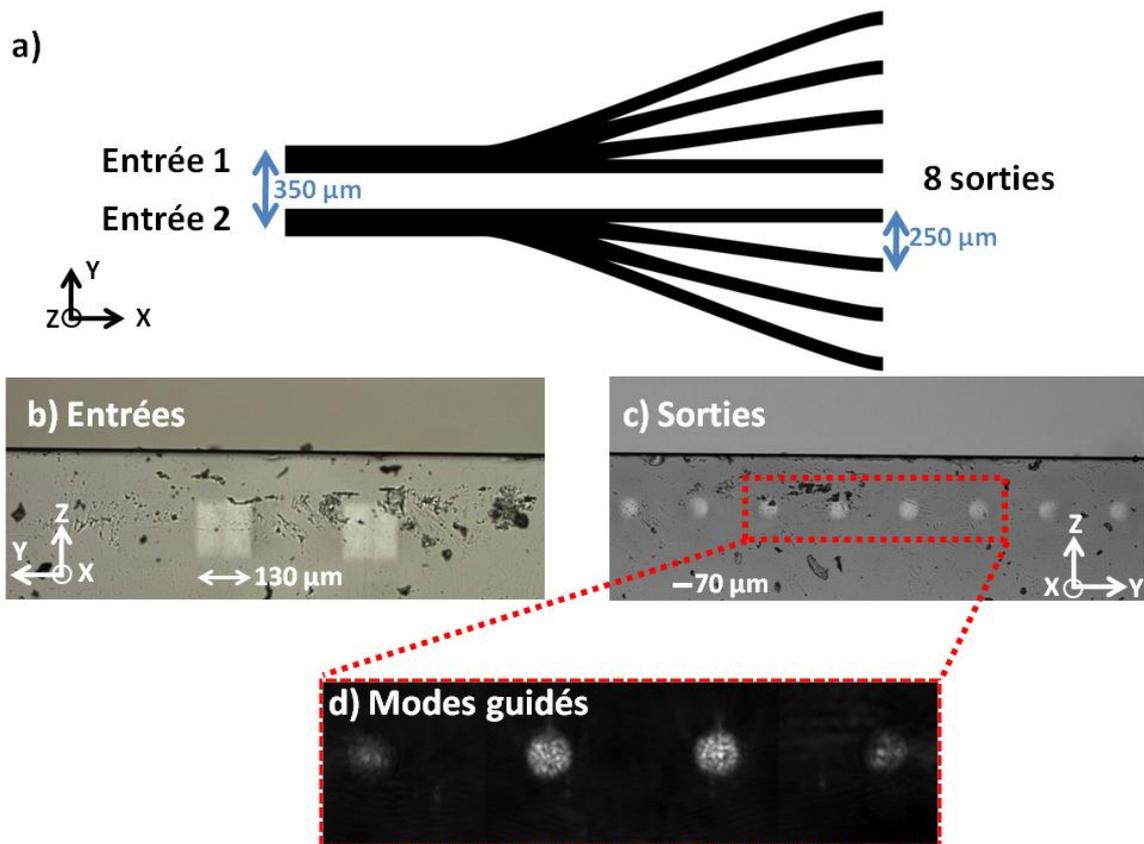


Figure 4.10 : a) Vue d'ensemble d'un exemple de lanterne photonique. b) Image obtenue en microscopie de réflexion des deux entrées carrées de  $130\ \mu\text{m}$  de côté et séparée de  $350\ \mu\text{m}$ . c) Image en réflexion des huit sorties circulaires de diamètre  $70\ \mu\text{m}$  et espacées de  $250\ \mu\text{m}$ . d) Modes guidés de quatre sorties après injection de lumière blanche.

A titre d'exemple, la Fig.4.10(a) montre une vue d'ensemble d'une lanterne photonique de longueur  $10\ \text{mm}$  réalisée par voie laser femtoseconde. Ce composant consiste en deux entrées

carrées de 130  $\mu\text{m}$  de coté et séparées de 350  $\mu\text{m}$ . Chaque entrée se divise en quatre sorties de section circulaire de diamètre 70  $\mu\text{m}$  et espacées de 250  $\mu\text{m}$ . Evidemment, au vu des dimensions des sorties constituant le composant, il ne s'agit pas d'une transition vers des cœurs purement monomodes mais plutôt en une série de cœurs tendant à supporter des modes moins nombreux. La Fig.4.10(b) et (c) montrent respectivement les deux entrées carrées et les huit sorties obtenues en microscopie de réflexion. Etant donné le diamètre des guides, de l'ordre de 11  $\mu\text{m}$ , façonné par la méthode de mise en forme par fente, chaque entrée correspond à un réseau de 144 guides formant un carré de 130  $\mu\text{m}$  de coté. Afin de ne pas affecter la propagation du faisceau laser, les guides les plus profonds dans le massif sont dans un premier temps photo-inscrits et le composant est ainsi réalisé par couches successives jusqu'à la surface. Il est évident que le processus de photo-inscription est d'autant plus long que l'architecture de la structure 3D est complexe. A titre d'exemple, la lanterne, dont les images sont montrées en Fig.4.10(b) et (c), a été réalisée à 1,7  $\mu\text{J}$  avec une vitesse de translation de 400  $\mu\text{m/s}$  et 6 passages. Sous cette condition, l'écriture de la lanterne photonique complète est d'environ 14 heures. Par ailleurs, la mesure d'indice dans un guide d'ondes droit inscrit dans ces conditions donne un  $\Delta n$  non optimisé de  $1.10^{-3}$ . En conséquence, la Fig.4.10(d) présente les modes guidés correspondant après injection de lumière blanche et il est possible de voir que seulement quatre sorties, pour lesquelles les courbures sont les moins importantes, guident la lumière. L'étude de l'indice de réfraction de guide d'ondes réalisée pour une énergie d'impulsion à 1,7  $\mu\text{J}$  dans la Corning 7980 (Fig.3.11(b)) révèle un  $\Delta n$  optimal de  $3.10^{-3}$  pour une vitesse d'inscription de 100  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages. Appliqué à la lanterne, le contraste maximal pouvant être obtenu et permettant le confinement des modes le plus important implique un temps de photo-inscription de 33 heures. Cet exemple montre donc les défis à relever en termes de photo-inscription 3D pour lesquels un compromis entre le temps de photo-inscription et l'optimisation de l'indice de réfraction doit être trouvé. En effet, le contrôle de  $\Delta n$  est un paramètre clé qu'il est nécessaire d'optimiser afin d'obtenir les meilleures propriétés de guidage et ainsi limiter les pertes de courbures engendrées par les composants 3D photo-inscrits par laser ultrabref.

### 4.3 Conclusion

Le laser ultrabref est un outil performant permettant la fabrication de composants photoniques dont les applications s'étendent sur différents domaines. Les intensités obtenues par focalisation d'impulsion au sein du volume focal et la flexibilité dans la géométrie d'inscription impliquent des modifications d'indices permanentes dans les trois directions de l'espace ouvrant ainsi la voie à la photonique 3D. Dans ce chapitre, nous avons présenté trois composants photoniques issus de différentes architectures. La première d'entre elles, basée sur une modification d'indice de Type I et Type II, est un capteur permettant la mesure simultanée de la température et de la déformation induite lors d'un contact tribologique. Si ce composant est réalisé avec un seul guide dans le même plan (sans courbures), les deux autres structures (3D3T et lanterne) dont l'application visée est l'astrophysique, ont été réalisées suivant un design 3D présentant des courbures plus ou moins prononcées. A partir de la caractérisation de la lanterne en termes de guidage, le contraste non optimisé implique des pertes de courbures importantes, se traduisant par quatre sorties ne guidant pas la lumière. De plus, au vu du nombre important de guides d'ondes nécessaire à sa réalisation, il est évident qu'associer un  $\Delta n$  optimal tout en ayant de courts temps de photo-inscription est difficile pour une telle structure. De par la miniaturisation des composants et les structures complexes pouvant être engendrées, le contrôle et l'optimisation de l'indice de réfraction induit par laser femtoseconde reste un paramètre clé dans l'inscription de composants 3D afin d'avoir peu de pertes de courbures et ainsi augmenter la capacité de guidage. Il est évident qu'augmenter le taux de répétition des impulsions femtosecondes permet d'avoir des temps de photo-inscription plus courts. Néanmoins, cette thèse se consacre essentiellement à l'aspect lié au matériau dans la mesure où plusieurs traitements sur la silice avant irradiation femtoseconde sont réalisés en vue d'augmenter la photosensibilité. Dans la suite de ce manuscrit, nous présentons divers pré-traitements réalisés sur des échantillons de silice fondue, permettant d'obtenir un  $\Delta n$  plus important à même dose de photons. Ainsi en ayant des matériaux plus photosensibles à dose équivalente et en y associant un taux de répétition des impulsions plus élevé et/ou un changement de la longueur d'onde du laser utilisé pour la photo-inscription, il est possible d'avoir des processus de photo-inscription bien plus rapide, notamment pour la réalisation de composants 3D.

# Chapitre V : Optimisation de l'indice de réfraction de guides d'ondes par traitement pré-irradiation femtoseconde dans la silice

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la translation de l'échantillon par rapport au volume focal induit des modifications d'indice localisées (Type I ou Type II selon le régime d'interaction) permettant la création de composant optiques 3D dont les architectures peuvent être plus ou moins exotiques de par la grande flexibilité de photo-inscription par laser ultra-bref. Le régime d'interaction en Type I permet la création de structures ayant des propriétés de guidage de la lumière. Pour de telles applications, la variation de l'indice de réfraction vis-à-vis des composants est un paramètre clé qu'il convient d'optimiser, synonyme de meilleures performances favorisant alors la maîtrise des dimensions modales [DCMT+14], des pertes de courbures [MRFV+03] et des couplages évanescents [SDPN+07]. Cet aspect est d'autant plus important que la photo-inscription de structures complexes possédant des courbures prononcées (exemple de la lanterne photonique présenté au chapitre IV) requière des temps importants de fabrication en vu d'atteindre les meilleures propriétés de guidage. Il demeure ainsi nécessaire d'utiliser des verres présentant une photosensibilité accrue. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à différents pré-traitements réalisés sur des échantillons de silice en vu d'augmenter la variation d'indice  $\Delta n$  de guides d'ondes lors de l'irradiation par voie femtoseconde. Le premier d'entre eux, basé sur un pré-traitement des verres par rayon X constitue la première partie du présent chapitre. La seconde partie traite quant à elle d'un pré-traitement réalisé à partir de l'hydrogénation de l'échantillon et nous montrons l'impact de ces deux pré-traitements distincts sur la variation d'indice de guides d'ondes comparé à ceux inscrits dans des échantillons non pré-traités.

## 5.1 Effet de pré-irradiations X sur la modification d'indice de guides d'ondes inscrits par laser femtoseconde

Dans cette partie, nous montrons le bénéfice d'un tel pré-conditionnement sur la variation d'indice de réfraction de guides d'ondes au moyen de mesures Raman et PL. A ce titre, plusieurs irradiations X ont été réalisées avant la photo-inscription de guides d'ondes par laser femtoseconde. Ces échantillons irradiés lors de ces tests sont tout en silice de type Corning 7980. Pour rappel, il s'agit d'une silice pure ne possédant pas d'impuretés métalliques mais

peut présenter quelques traces de Cl (moins de 1 ppm) et se trouve également caractérisée par une concentration importante d'OH de l'ordre de 1000 ppm (voir 3.1.4).

Les irradiations X ont été réalisées au Laboratoire Hubert Curien à partir de l'irradiateur MoperiX composé d'un tube dont l'anode (cible) est en tungstène. La tension utilisée entre l'anode et la cathode est de l'ordre de 100 kV résultant en la création de photon X (d'énergie moyenne de 40 keV), du au freinage des électrons par les atomes de la cible (effet Bremsstrahlung). A titre d'exemple, la Fig. 5.1 montre le spectre obtenu à partir de la source MoperiX. Il est à noter que les pics localisés à 60 keV et à 68 keV correspondent à la fluorescence X des atomes de tungstène. Les rayons X étant particulièrement ionisants du fait de leur haute énergie, ils peuvent créer des défauts lors de leur passage à travers la silice.

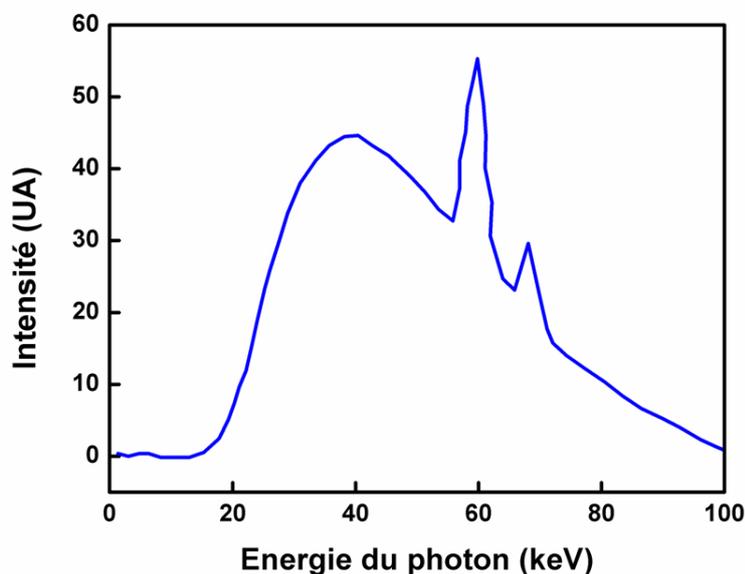


Figure 5.1 : Spectre obtenu à partir de l'installation MoperiX. Le rayonnement continu de freinage (effet Bremsstrahlung) implique un spectre large variant de 20 keV à 100 keV avec un maximum d'intensité à 40 keV. La tension électrique entre les deux électrodes est de 100 kV. Les raies à 60 keV et 68 keV sont caractéristiques de la fluorescence X des atomes de tungstène.

Comme il a été brièvement discuté en section 1.5.4, la modification d'indice en Type I (guide d'ondes) est basée sur un mécanisme de densification assistée par défauts dont plusieurs études peuvent être trouvées dans la littérature laissant penser à une corrélation entre les défauts générés induit par laser ultrabref et  $\Delta n$  [SB02, MDVM+13]. Basé sur cette hypothèse, nous effectuons ici différents pré-traitements par rayon X afin de créer une accumulation de défauts dans la silice avant l'irradiation femtoseconde. Nous montrons que ce pré-conditionnement du matériau en termes de défauts, augmente l'efficacité de photo-inscription de guides d'ondes, résultant alors en un  $\Delta n$  plus contrasté.

### 5.1.1 Corrélation entre la concentration en NBOHC et $\Delta n$

Il convient de rappeler sommairement les processus physiques (vus dans le chapitre I) induisant une modification d'indice de Type I localisée. Etant donné les intensités crêtes importantes pouvant atteindre quelques  $\text{TW}/\text{cm}^2$  par le biais de laser femtoseconde, l'ionisation multiphotonique implique la promotion d'un électron dans la bande de conduction laissant un trou dans la bande de valence. Si la densité d'électrons libres est plus faible que la densité critique  $N_{\text{cr}}$ , le processus de relaxation se fera préférentiellement par une forte interaction entre les électrons libres d'une part, et l'environnement moléculaire polarisable d'autre part. Ainsi, la relaxation des STE implique la création des défauts paramagnétiques NBOHC et  $E'$  par rupture de liaisons Si-O-Si. D'après la Fig.3.11, nous avons constaté qu'il existe une corrélation entre la densification locale du matériau et la concentration en défaut NBOHC permettant de définir un scénario selon lequel les liaisons brisées par laser femtoseconde peuvent former soit des NBOHC, soit des arrangements structuraux plus compacts par le biais de cycles fermés  $(-\text{Si-O})_n$  plus petits avec  $n=4$  ou  $3$  atomes d'oxygène. Ainsi, la concentration importante en NBOHC peut être vue comme une sorte de « marqueur », témoin du phénomène de densification. Cet aspect prend ici tout son sens dans la mesure où des études réalisées sur des échantillons de silice ont montré qu'il existait une dépendance entre la concentration de défauts présents et la densification de la silice [DD96, Pri72] menant à une augmentation de l'indice de réfraction.

La Fig.5.2(a) représente l'intensité PL mesurée dans deux différents guides d'ondes inscrits à énergie fixe ( $1,5 \mu\text{J}$ ), pour différentes vitesses d'inscription ( $100 \mu\text{m}/\text{s}$  et  $400 \mu\text{m}/\text{s}$ ) et 8 passages. Il est à noter que ces structures ont été réalisées dans un échantillon de Corning 7980 n'ayant pas subi de pré-traitement aux rayons X. Il est clairement visible que l'intensité PL centrée à  $650 \text{ nm}$  est directement dépendante de la dose de photons IR accumulées pour la génération de modifications. Concernant le guide inscrit avec la plus grande dose de photons ( $1,5 \mu\text{J}$ - $100 \mu\text{m}/\text{s}$ -8 passages), il est possible de constater que la concentration en NBOHC est relativement importante induisant des propriétés de guidage favorables en termes de confinement de mode, comme en témoigne la Fig.5.2(b). Par ailleurs, la mesure Raman correspondante obtenue au sein du même guide (non montrée), témoigne d'une augmentation d'un facteur 5 de la bande  $D_2$  et la mesure de  $\Delta n$  associée révèle une valeur de  $2,3 \cdot 10^{-3}$ . Cependant, la mesure PL réalisée dans le guide photo-inscrit avec une dose plus faible ( $1,5 \mu\text{J}$ - $400 \mu\text{m}/\text{s}$ -8 passages) montre une diminution de la concentration en NBOHC. Le spectre Raman correspondant (non montré) révèle également une augmentation d'un facteur 2 de la

bande D<sub>2</sub>. Le mode correspondant confirme un  $\Delta n$  plus faible ( $7,5 \cdot 10^{-4}$ ) comparé au précédent montrant ainsi une potentielle corrélation entre la concentration en NBOHC et  $\Delta n$ .

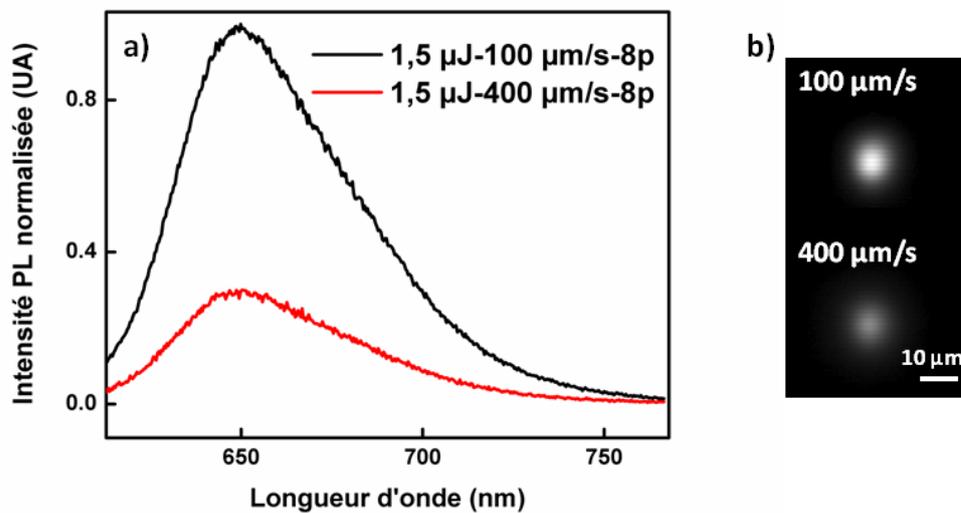
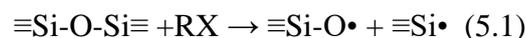


Figure 5.2 : a) Photoluminescence des défauts NBOHC excités à 325 nm obtenu à partir de deux guides photo-inscrits à 1,5  $\mu\text{J}$  pour deux vitesses d'inscriptions différentes (100  $\mu\text{m/s}$  et 400  $\mu\text{m/s}$ ) et 8 passages. b) modes guidés correspondant.

### 5.1.2 Effet des rayons X dans la silice pure

L'idée de pré-irradiation des échantillons de silice est la création potentielle de précurseurs, créant ainsi un terrain favorable pour une génération accrue de défauts par laser femtoseconde d'une part mais également une augmentation globale de la photosensibilité d'autre part comme il sera vu en section suivante. A cet effet, le rayonnement X est un candidat idéal pour générer des défauts au sein de la matrice de silice. Dans le but de valider et vérifier le bénéfice de ce pré-traitement, plusieurs échantillons ont été irradiés par rayons X, avant l'irradiation par voie femtoseconde, suivant différentes doses accumulées : 6 MGy, 1 MGy, 0,5 MGy et 0 MGy (échantillon pristine non pré-traité par rayons X) avec un débit de dose de 63 Gy/s et à température ambiante. La distance entre la source MoperiX et les différents échantillons est contrôlée de telle sorte que le faisceau X soit assez large pour sonder tout le matériau ( $20 \times 10 \times 5 \text{mm}^3$ ). Il est connu que l'irradiation X dans la silice pure implique la rupture de liaison Si-O-Si engendrant en conséquence la création de défauts selon la formule (5.1) :



Etant donné que le centre E' n'est détectable que par RPE, la caractérisation du massif des échantillons irradiés à différentes doses accumulées est réalisée à partir de la concentration en NBOHC qui peut être révélée à partir des techniques de photoluminescence.

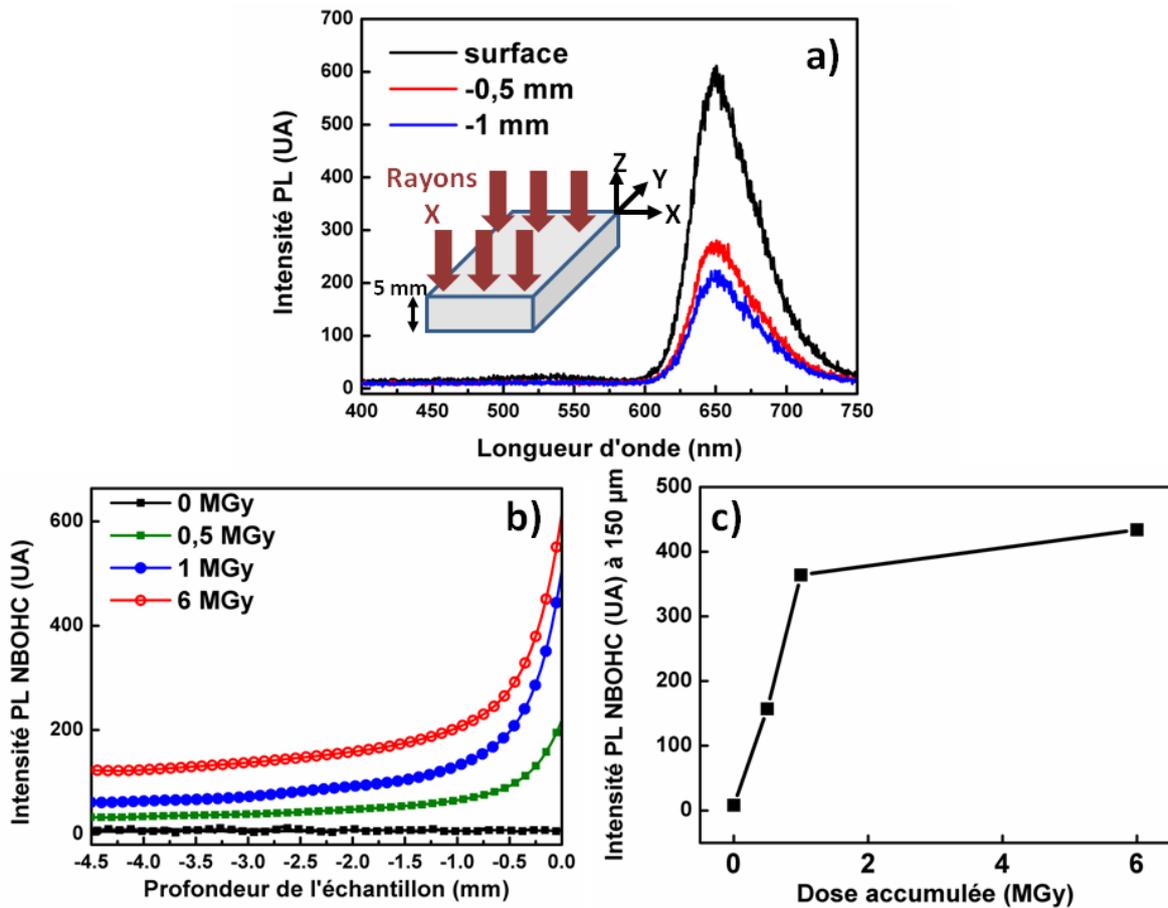


Figure 5.2 : a) PL d'un échantillon irradié à 6 MGy obtenue pour trois différentes profondeurs, révélant la présence de NBOHC. b) PL des NBOHC (650 nm) en fonction de la profondeur (5 mm) pour les différents échantillons irradiés à 6 MGy, 1 MGy, 0,5 MGy. La PL de l'échantillon pristine (0 MGy) y est également représentée. c) Intensité PL NBOHC obtenue à 150 μm de profondeur pour les différentes doses. La longueur d'onde d'excitation est de 325 nm.

Comme le montre la Fig.5.2(a), les mesures PL réalisées pour différentes profondeurs (suivant Z) dans un échantillon massif irradié à 6 MGy, ne révèlent que la présence du défaut paramagnétique NBOHC dans la gamme spectrale étudiée. Il est également notable que la PL diminue fortement durant le premier millimètre traduisant une concentration de NBOHC non homogène suivant la profondeur (en Z) de l'échantillon. De plus, la Fig.5.2(b) montre la PL induite par ces défauts en fonction de la profondeur des différents échantillons pour différentes doses accumulées : 6 MGy, 1 MGy, 0,5 MGy. L'échantillon pristine est également représenté pour lequel les mesures PL témoignent de l'absence de NBOHC. Avec une dose totale de 0,5 MGy, l'échantillon irradié ne présente qu'une faible quantité de NBOHC. Cependant, pour les doses plus élevées à savoir 1 MGy et 6 MGy, une plus grande concentration en défaut est générée. Nous pouvons également remarquer un effet de saturation en termes de défauts pour ces deux doses proche de la surface. En effet, le signal PL mesuré

dans la région spatiale où les guides d'ondes seront inscrits (150  $\mu\text{m}$ ) par laser ultra-bref montre une photoluminescence quasiment équivalente pour les deux doses de rayons X ayant pourtant un facteur 6 entre elles (voir Fig.5.2(c)). Les spectres de transmission ont également été réalisés et font l'objet de la Fig.5.3. Celle-ci présente trois spectres obtenus à partir de trois échantillons pré-irradiés selon différentes doses accumulées de rayons X (0,1 et 6 MGy). Pour l'échantillon pristine (0 MGy), il est possible de constater que celui-ci dispose d'une bonne transparence dans le domaine UV. Cependant, pour ceux pré-irradiés à 1 et 6 MGy, nous observons une absorption dans l'UV plus prononcée qui est d'autant plus importante que la dose accumulée se trouve élevée. A noter que cela résulte de la présence de défauts paramagnétiques (NBOHC) dans le matériau suite à l'irradiation X, créant alors des niveaux intermédiaires dans le gap.

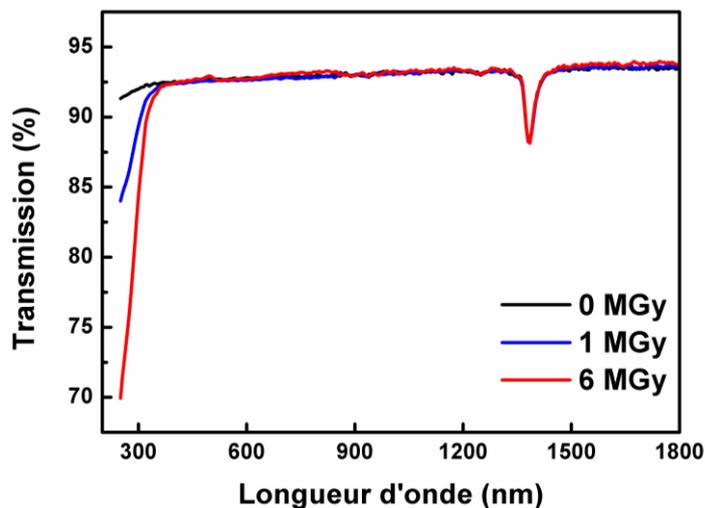


Figure 5.3 : Spectre de transmission de différents échantillons de Corning 7980 irradiés selon différentes doses accumulées (0, 1 et 6 MGy).

Plusieurs mesures PL ont été réalisées dans les échantillons pour les différentes doses accumulées dans le plan XY (défini en Fig.5.2(a)) à profondeur fixe et celles-ci montrent bien un signal PL à 650 nm constant témoignant de l'homogénéité des défauts induits par rayons X sur une tranche donnée. Cependant, le fait que la distribution en NBOHC ne soit pas homogène suivant la profondeur de l'échantillon quelque soit la dose accumulée est expliquée par l'efficacité de pénétration des rayons X, dont l'énergie est de l'ordre de 40 keV, étant principalement stoppés durant le premier millimètre. Ainsi, avec un pré-traitement par rayons  $\gamma$  d'énergie avoisinant 1 MeV, une distribution plus homogène est attendue.

A titre comparatif, des mesures Raman ont également été réalisées dans le massif de deux échantillons distincts afin de vérifier l'effet des rayons X sur la réorganisation structurale de

la silice. Fig.5.4 montre les spectres Raman de l'échantillon pristine (0 MGy) d'une part et de celui irradié avec la dose accumulée la plus importante d'autre part à savoir 6 MGy. Ceux-ci ont tout deux été obtenus proche de la surface, à une profondeur de 20  $\mu\text{m}$ , soit dans une zone régie par une quantité importante de défauts NBOHC en ce qui concerne les échantillons irradiés par rayons X. Les résultats montrent ainsi qu'il n'y a pas de changements notables, ni en termes d'intensité des bandes, ni en termes de nombres d'onde comparé à l'échantillon pristine indiquant alors que le matériau n'est pas densifié par rayons X même avec la dose accumulée la plus importante de 6 MGy. En effet, le rayonnement X étant ionisant, celui-ci ne donne pas lieu à des processus connus sous le nom de « knock-on » ne permettant pas la densification du matériau. Il convient également de noter l'absence de la bande à 890  $\text{cm}^{-1}$ , même avec la dose accumulée la plus importante, témoignant du fait que la concentration en NBOHC engendrée par rayons X est inférieure à  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

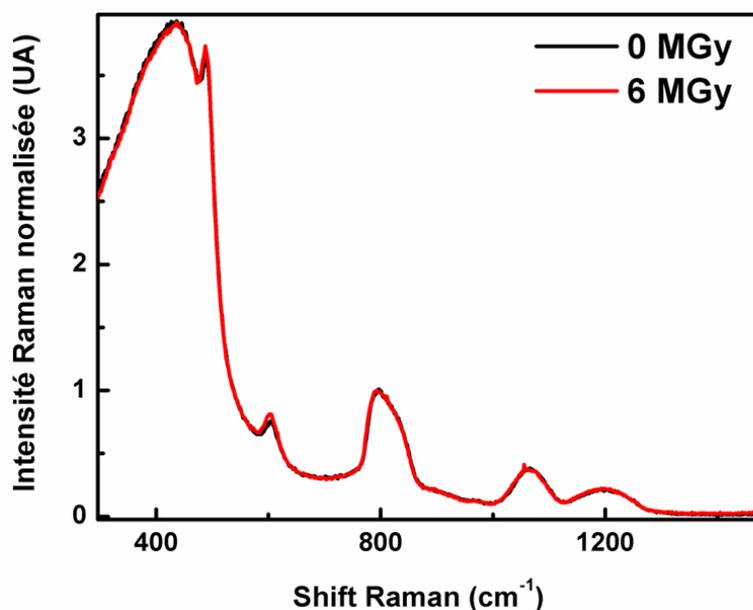


Figure 5.4 : Spectres Raman obtenus dans le massif de Corning 7980 à une profondeur de 20  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon pristine (0 MGy) et l'échantillon irradié avec la dose accumulée la plus importante à savoir 6 MGy.

### 5.1.3 Analyse des guides d'ondes inscrits dans les échantillons pré-traités

Cette partie tente de décrire le bénéfice de la pré-irradiation X dans la silice sur la variation d'indice de réfraction. Afin de vérifier l'impact d'un tel pré-traitement sur le  $\Delta n$  des guides d'ondes, plusieurs mesures ont été réalisées dans les guides d'ondes photo-inscrits au sein des différents massifs pré-traités, par le biais de techniques de photoluminescence, spectroscopie Raman, mesure du  $\Delta n$  moyen ainsi que par les images PCM.

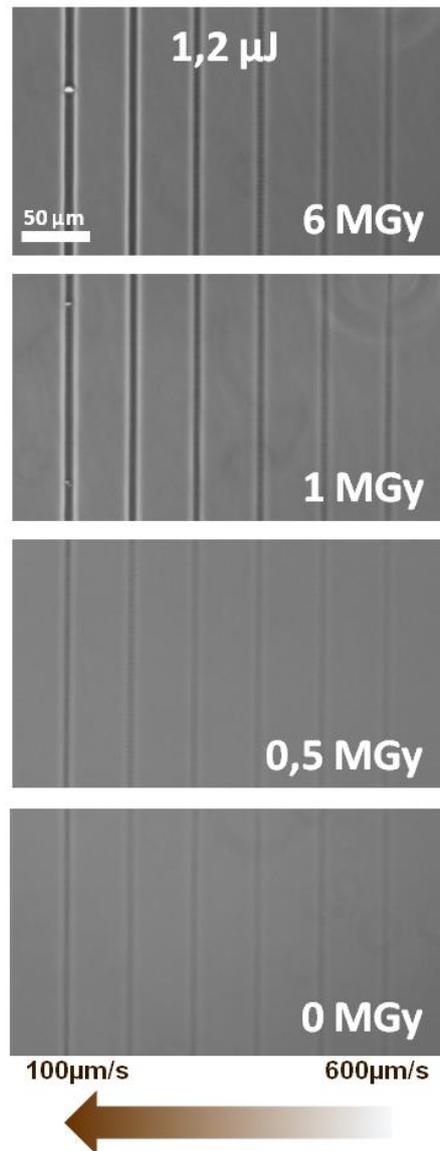


Figure 5.5 : Images PCM de guides d'ondes photo-inscrits à 150  $\mu\text{m}$  de profondeur dans différents échantillons de Corning 7980 ayant été pré-traités X avec différentes doses accumulées : 0, 0,5, 1 et 6 MGy. Les guides d'ondes sont photo-inscrits à énergie fixe (1,2  $\mu\text{J}$ ) pour différentes vitesse de translation (entre 100 et 600  $\mu\text{m/s}$ ) et 8 passages.

A ce titre, la Fig.5.5 représente les images PCM de plusieurs guides d'ondes inscrits à énergie fixe à savoir 1,2  $\mu\text{J}$  (8 passages) dans différents échantillons de Corning 7980 pré-irradiés X suivant différents doses accumulées : 6,1, 0,5 et 0 MGy correspondant à un échantillon non traité. Plusieurs vitesses d'inscription ont été utilisées comprises entre 100 et 600  $\mu\text{m/s}$  par pas de 100  $\mu\text{m/s}$ . Ces images révèlent très clairement que la variation d'indice engendrée par laser femtoseconde est bien plus importante dans les échantillons de silice pure pré-irradiés avec des doses accumulées à 1 et 6 MGy. Cependant, les images de contraste semblent montrer que la variation d'indice dans l'échantillon irradié à 0,5 MGy est similaire comparé à ceux inscrits dans l'échantillon pristine (0 MGy).

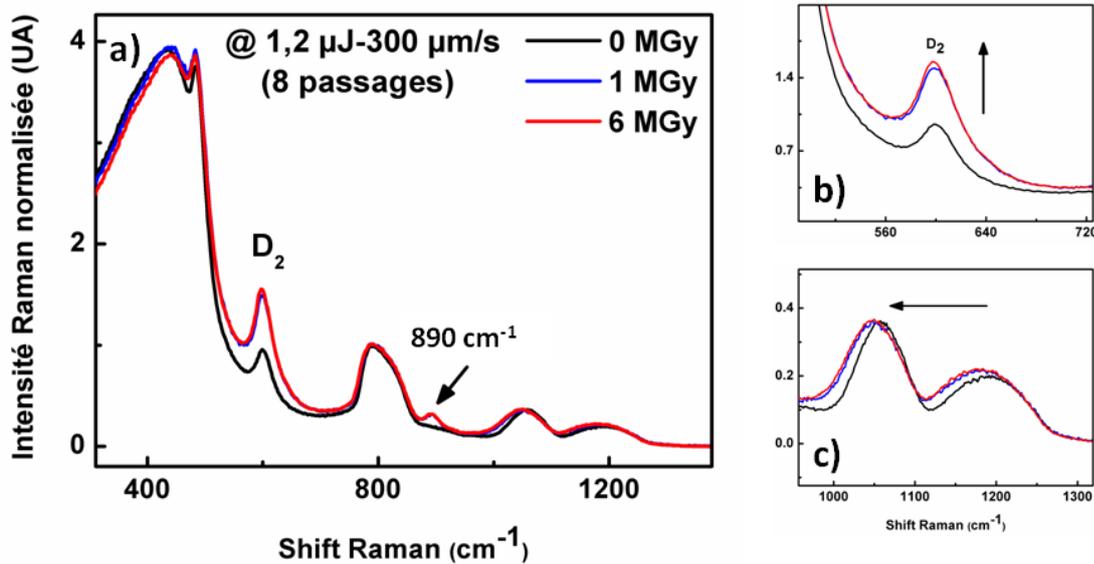


Figure 5.6 : a) Spectres Raman obtenus dans trois guides d'ondes photo-inscrits à même doses de photons IR (1,2  $\mu\text{J}$ -300  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans différents échantillons pré-irradiés X (0 MGy correspond à l'échantillon pristine). b) Zoom sur la bande  $D_2$ . c) Zoom sur le doublet TO-LO.

Les spectres Raman ont également été étudiés et corrélient avec les informations provenant des images PCM montrées en amont. Nous nous focalisons maintenant sur trois guides d'ondes obtenus à partir de la même dose de photons (1,2  $\mu\text{J}$ -300  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) et inscrits dans trois échantillons pré-conditionnés à 0,1 et 6 MGy. Les spectres donnés en Fig.5.6(a), normalisés par rapport à la bande à 800  $\text{cm}^{-1}$ , montre plusieurs aspects. La différence la plus notable concerne la bande  $D_2$  localisée à 605  $\text{cm}^{-1}$  pour laquelle une augmentation importante de cette bande témoigne d'une densification accrue causée par la génération de nombreux cycles  $(-\text{Si-O})_n$  plus compacts à 3 atomes d'oxygène comme montré dans le chapitre III. De plus, cette densification se trouve être très faible pour le guide d'ondes inscrit dans la silice pristine. Le zoom présenté en Fig.5.6(b) montre par ailleurs que la densification engendrée est similaire pour les guides d'ondes inscrits dans les échantillons pré-irradiés à 1 et 6 MGy. Il est à noter que ce changement dans les spectres est également accompagné par un shift négatif plus prononcé du doublet à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$  comme en témoigne la Fig.5.6(c) pour laquelle un zoom sur le doublet TO-LO est montré. Ces deux modifications majeures confirment une densification au sein du réseau de la silice amorphe et par conséquent une variation d'indice positive plus importante comme le montrent les images PCM en Fig.5.5 dans lesquelles les zones noires correspondent à un  $\Delta n$  positif. De plus, il est intéressant de remarquer que les mesures Raman (Fig.5.6(a)) obtenues dans les guides inscrits au sein des échantillons de silice pré-irradiés X (1 et 6 MGy) révèlent également la présence de la bande à 890  $\text{cm}^{-1}$  montrant ainsi que la concentration en NBOHC est plus importante comparé à un

guide similaire inscrit dans l'échantillon pristine. Nous pouvons clairement voir que la densification des différents guides d'ondes est bien plus importante pour les échantillons pré-irradiés à 1 et 6 MGy comparé à un échantillon non traité.

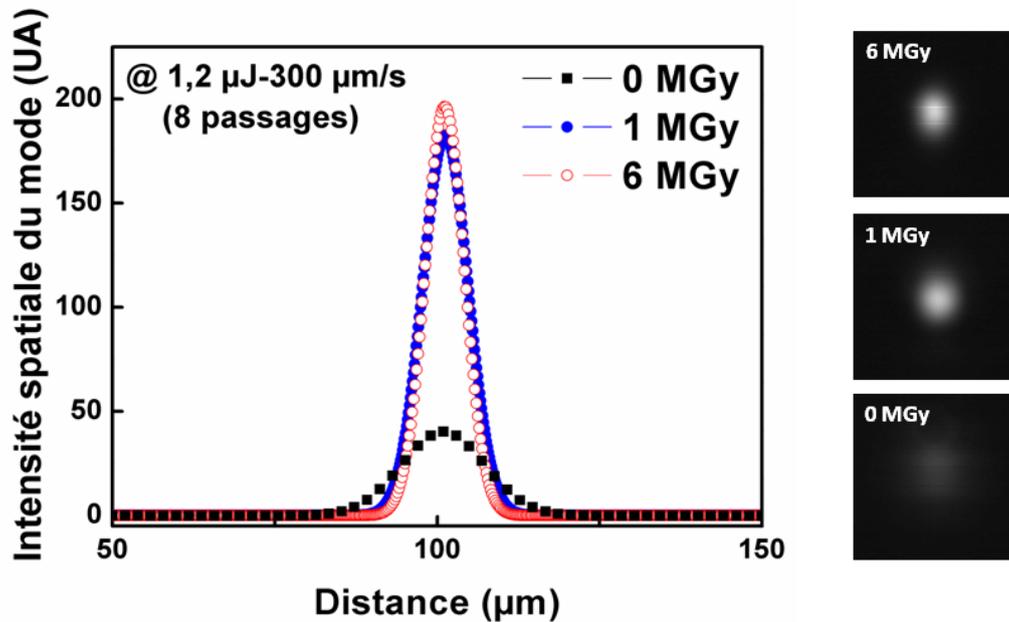


Figure 5.7 : Etude du profil des modes obtenus en sortie de trois guides inscrits à dose de photons IR fixe ( $1,2 \mu\text{J}-300 \mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans trois échantillons pré-conditionnés à 0, 1 et 6 MGy. Les images de droite montrent les modes en sortie de guides projetés sur une caméra CMOS.

Un autre point intéressant est l'étude des structures en termes de guidage. A cet effet, la Fig.5.7 montre trois modes en champ proche issus de structures photo-inscrites à même dose de photons IR ( $1,2 \mu\text{J}-300 \mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans trois échantillons pré-irradiés. Il convient également de rappeler d'une part que l'ensemble de ces structures possèdent strictement la même longueur, à savoir 10 mm quelque soit l'échantillon dans lequel les structures ont été photo-inscrites, et que l'injection de la lumière dans le guide est réalisée à partir de platines de rotation et translation d'autre part, assurant ainsi une collection similaire de lumière pour les différents guides. Il est clairement visible que les propriétés de guidage sont bien meilleures et que les pertes de propagation sont moins importantes dans les échantillons pré-conditionnés par rayons X comparé à celui non traité. De plus, les images de droite de la Fig.5.7 présentent le profil des trois différents modes confirmant par la même occasion une plus grande intensité en sortie de guide pour ceux inscrits dans les échantillons à 1 et 6 MGy mais également un confinement de mode plus important vérifié à partir de la mesure des waists respectifs :  $13 \mu\text{m}$  pour le guide d'ondes photo-inscrit dans l'échantillon pristine et environ  $7 \mu\text{m}$  pour ceux inscrits dans les massifs pré-irradiés à 1 et 6 MGy.

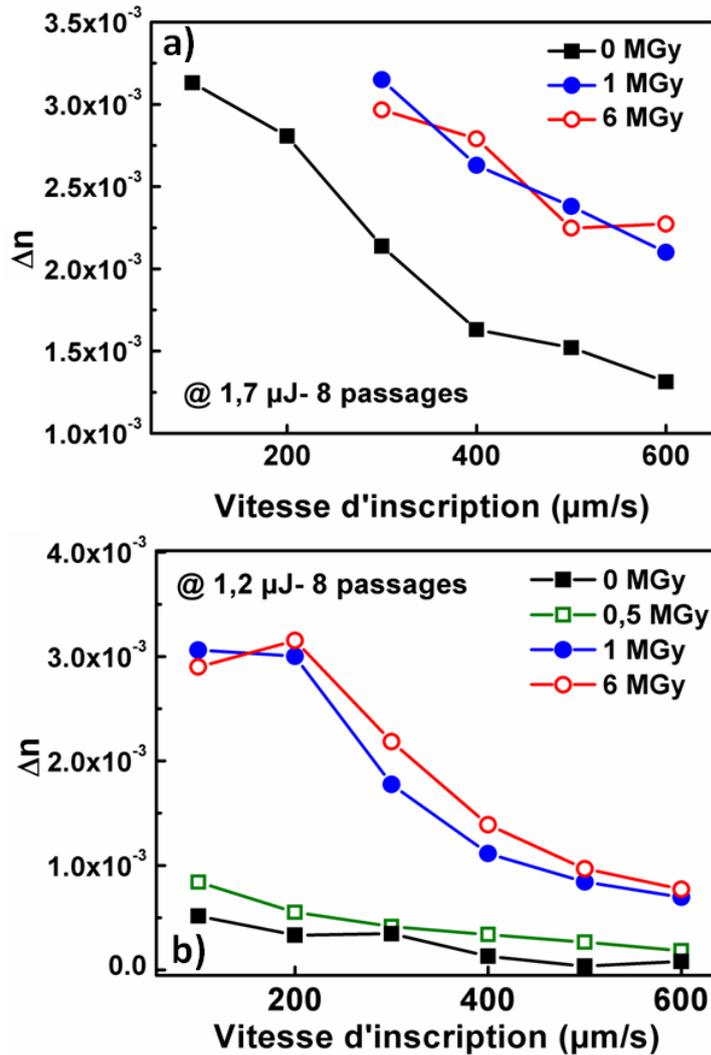


Figure 5.8 : a) Mesure de la variation d'indice de guides d'ondes inscrits à 1,7 μJ dans les échantillons pré-irradiés à 0, 1 et 6 MGy. b) Mesure du Δn de guides inscrits à 1,2 μJ pour des échantillons pré-traités X à 0, 0,5, 1 et 6 MGy. Les vitesses d'inscription varient de 100 μm/s à 600 μm/s. Le nombre de passage est de 8.

La caractérisation des différents guides d'ondes en termes de Δn positif a également été réalisée et les résultats obtenus pour deux énergies extrêmes à savoir 1,7 μJ et 1,2 μJ sont représentés respectivement en Fig.5.8(a) et Fig.5.8(b) afin de comparer l'effet des différents pré-conditionnements. A travers la Fig.5.8(a), il est notable que le Δn des structures obtenues par laser femtoseconde est plus important et quasiment similaire dans les échantillons pré-irradiés à des doses accumulées de 1 et 6 MGy. Dans le cas de la silice non traitée et pour des guides d'ondes inscrits à une énergie d'impulsion de 1,7 μJ, toutes les structures sont de Type I jusqu'à une vitesse d'inscription de 100 μm/s pour laquelle un Δn d'environ 3.10<sup>-3</sup> est obtenu. Cependant, dans le cas des guides réalisées dans les échantillons pré-traités, le seuil Type I/Type II se trouve décalé impliquant des structures de Type II pour les vitesses à 100 et

200  $\mu\text{m/s}$ . La même tendance est observée en ce qui concerne les résultats obtenus à partir d'une énergie d'impulsion à 1,2  $\mu\text{J}$  (Fig.5.8(b)). En effet, pour l'échantillon pristine, l'inscription de guide d'ondes avec une telle énergie implique des  $\Delta n$  assez faibles avec des variations comprises entre  $5.10^{-5}$  et  $5.10^{-4}$  ne laissant que peu d'intérêt en termes de guidage de la lumière. Le même comportement est obtenu dans l'échantillon pré-irradié avec une dose accumulée de 0,5 MGy. Cependant, pour les échantillons à 1 et 6 MGy,  $\Delta n$  augmente fortement à même dose de photons IR. A titre d'exemple, pour une vitesse d'inscription à 200  $\mu\text{m/s}$  (Fig.5.8(b)), le  $\Delta n$  des structures en Type I est de seulement  $5.10^{-4}$  dans l'échantillon pristine alors qu'une variation de l'ordre de  $3.10^{-3}$  est engendrée pour celles inscrites dans les échantillons à 1 et 6 MGy. La raison pour laquelle la variation d'indice semble stagner entre 100 et 200  $\mu\text{m/s}$  ( $\Delta n = 3.10^{-3}$ ) provient du fait que le seuil Type I/Type II est pratiquement atteint, comme en témoigne l'image PCM donnée en Fig.5.5, dans laquelle les guides d'ondes inscrits à 100  $\mu\text{m/s}$  (8 passages) dans les échantillons à 1 et 6 MGy montrent des craquelures blanches ponctuelles témoignant de la création d'une variation négative de l'indice de réfraction (Type II). A travers la Fig.5.8, il est évident que le traitement de la silice pré-irradiation femtoseconde permet d'obtenir un  $\Delta n$  optimisé à même dose de photons.

De plus, à une profondeur d'inscription de 150  $\mu\text{m}$ , correspondant à la région spatiale dans laquelle les guides d'ondes ont été photo-inscrits, une PL associée au NBOHC dans le massif d'environ 364 UA (Unité Arbitraire) et 434 UA est obtenue pour les échantillons irradiés avec des doses accumulées respectivement à 1 et 6 MGy (voir Fig.5.3). Nous avons également vu que les guides d'ondes photo-inscrits dans ces deux échantillons pré-conditionnés donnent un  $\Delta n$  quasiment similaire (Fig.5.8). Ainsi, en considérant qu'une intensité PL entre 364 UA et 434 UA induit un  $\Delta n$  identique après photo-inscription par laser femtoseconde, cette technique donne l'opportunité de réaliser des composants photoniques 3D dont la variation d'indice de réfraction sera similaire jusqu'à une profondeur d'au moins 290  $\mu\text{m}$  en pré-conditionnant le matériau avec un traitement à 6 MGy.

Le fait que nous obtenons un  $\Delta n$  de guides d'ondes plus contrasté après irradiation femtoseconde dans les échantillons pré-irradiés X (1 et 6 MGy) peut être compris à partir d'un modèle de photosensibilité accrue. En effet, l'ionisation multiphotonique, étant le mécanisme principal en ce qui concerne la génération des électrons libres, peut également se produire à partir de niveaux intermédiaires, équivalent à une réduction effective de la bande interdite réduisant alors le nombre K de photons nécessaires à la transition inter-bandes comme vu au

travers de la relation (1.1), c'est ce que l'on appelle l'effet d'incubation. Par ailleurs, la création de ces niveaux additionnels peut être causée par la présence de défauts et/ou des impuretés. Ce phénomène d'incubation prend tout son sens dans le cadre d'irradiations répétées par laser impulsif tant en surface que dans le massif de matériau diélectrique : une première impulsion focalisée dans (ou sur) le matériau va générer une certaine concentration de défauts, réduisant le seuil d'ionisation pour les impulsions suivantes [RLSA99]. Ainsi, par le biais d'une pré-irradiation X au sein d'échantillons de Corning 7980, des niveaux intermédiaires sont induits à partir de la génération d'excitons de Frenkel incluant la formation de défauts paramagnétiques NBOHC et E'. En conséquence, la génération de NBOHC en quantité suffisante sert de précurseurs pour une photo-inscription optimisée dans le sens où la bande interdite du diélectrique se trouve réduite. Cependant, la procédure d'inscription de guides d'ondes par laser impulsif implique déjà l'accumulation d'un certain nombre d'impulsions par  $\mu\text{m}$  même dans l'échantillon non pré-irradié par rayons X, chacune d'entre elles générant une quantité de défauts plus ou moins importante. Cela pose donc la question de savoir en quoi le pré-conditionnement par rayons X montre un effet plus important que le processus standard d'incubation et d'accumulation des défauts induits par laser femtoseconde. Il est ainsi également probable, qu'en plus de l'augmentation de photosensibilité, le préconditionnement par rayons X favorise un environnement contraint susceptible d'une réorganisation structurale et d'une densification plus prononcée lors de l'arrivée des impulsions femtosecondes.

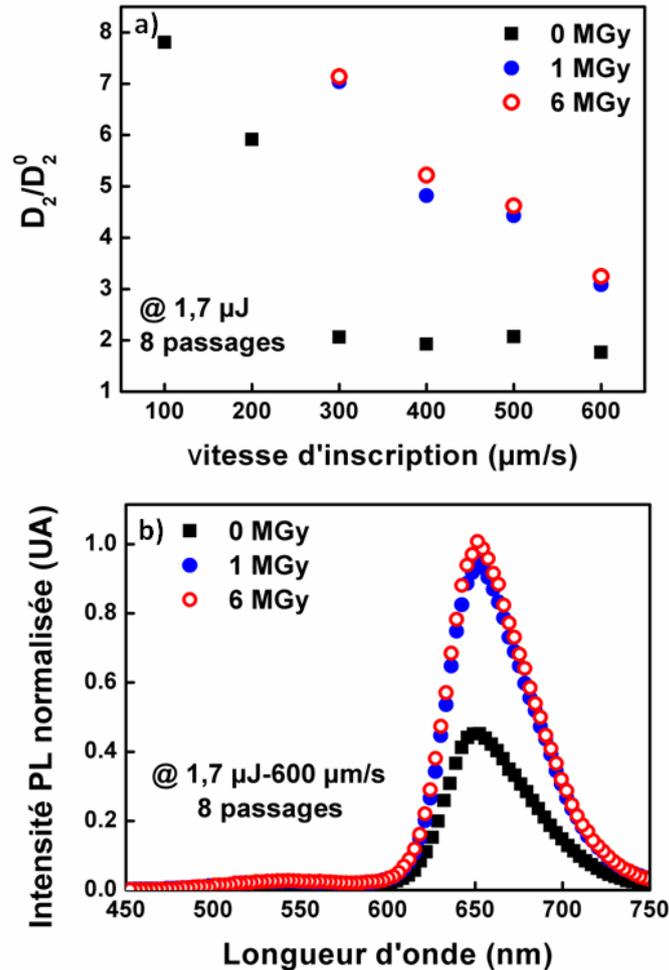


Figure 5.9 : Etude de guides d'ondes photo-inscrits à 1,7  $\mu\text{J}$  dans les trois échantillons pré-irradiés à différentes doses accumulées de photons X : 0, 1 et 6 MGy. a) Augmentation relative de l'aire  $D_2$  en fonction de la vitesse d'inscription dans les trois échantillons. b) Mesures PL obtenues dans 3 guides inscrits à même doses de photons (1,7  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) mais dans les différents échantillons.

Afin de comparer les différents guides d'ondes inscrits dans les échantillons pré-irradiés X, nous avons quantifié les changements structuraux en termes de densification en nous basant sur l'aire de la bande  $D_2$  normalisée par rapport à un facteur  $D_2^0$  correspond à l'aire de  $D_2$  obtenue dans une zone non impactée par laser femtoseconde pour chaque échantillon. Cette valeur met en évidence les changements induits par laser sur la quantité de cycles fermés à 3 atomes d'oxygène et par extension sur la densification de la silice. Cette méthode est utilisée pour évaluer l'effet de ce pré-traitement sur une série de guides inscrits dans les différents échantillons avec une énergie maximale de 1,7  $\mu\text{J}$ . A ce titre, la Fig.5.9(a) illustre l'augmentation relative de la bande  $D_2$  pour des guides d'ondes photo-inscrits selon différentes vitesses de translation (8 passages) à énergie fixe (1,7  $\mu\text{J}$ ). Il est à noter que pour les guides d'ondes inscrits dans les échantillons à 1 et 6 MGy, une réduction du seuil Type I/

Type II se produit laissant alors des structures de Type II pour les vitesses d'inscription de 100  $\mu\text{m/s}$  et 200  $\mu\text{m/s}$ . Ainsi, les points reportés dans ce graphe ne sont extraits que de guides d'ondes (Type I) pour lesquels la variation d'indice est positive. Les mesures révèlent par ailleurs que pour tous les échantillons et pour toutes les doses accumulées (0,1 et 6 MGy), l'augmentation relative de  $D_2$  dans les guides d'ondes semble augmenter jusqu'à une valeur maximale d'environ 8 fois au delà de laquelle des structures de Type II sont engendrées. A partir de l'échantillon pristine (0 MGy), nous pouvons observer une très forte augmentation de  $D_2$  pour des vitesses d'inscription inférieures à 300  $\mu\text{m/s}$ . Cela indique clairement que le processus de densification est bien moins accentué pour les faibles doses de photons IR. L'étude de ces mêmes guides inscrits dans les échantillons à 1 et 6 MGy montre clairement que la pré-irradiation X de la silice implique un processus de densification bien plus important comparé à ceux inscrit dans l'échantillon pristine. La même tendance est observée en termes de défauts. En effet, la Fig.5.9(b) présente l'intensité PL correspondant aux différents guides inscrits à même dose de photons (1,7  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans trois échantillons différents montrant l'apparition de NBOHC au travers de la bande centrée à 650 nm. L'exposition par laser femtoseconde dans les échantillons pré-conditionnés à 1 et 6 MGy génère beaucoup plus de NBOHC (facteur 2) comparé à celui non traité. Nous notons ainsi une corrélation entre l'augmentation des cycles à 3 atomes d'oxygène (densification du matériau), la concentration en NBOHC et le  $\Delta n$  induit par laser femtoseconde.

A travers un pré-conditionnement à 1 et 6 MGy, il est clair que l'efficacité de photo-inscription est bien plus importante permettant alors d'atteindre un  $\Delta n$  élevé à même dose de photons IR. Cette technique a donc tout son intérêt dans le cadre de la photo-inscription 3D pour laquelle les temps de fabrication de composants peuvent être plus rapides afin d'obtenir un  $\Delta n$  optimisé. Bien que les variations d'indice soient plus accentuées dans les échantillons pré-traités par rayons X, la variation la plus importante reste de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3}$ . Comme le montre la Fig.5.9(a), la densification maximale des guides d'ondes tend à être la même (augmentation de  $D_2$  d'un facteur 8) quelque soit l'échantillon dans lesquels ils ont été inscrits et semble par ailleurs correspondre à la transition Type I/Type II. Cela indique donc qu'une limite intrinsèque liée au matériau en termes de densification est atteinte.

## 5.2 Impact de l'hydrogénation sur la photo-inscription de guides d'ondes dans différents verres de silice

Dans la présente partie, nous décrivons l'effet d'un autre traitement basé sur l'hydrogénation du massif, réalisée avant la photo-inscription de guides d'ondes par laser femtoseconde. A titre comparatif, plusieurs échantillons ont été hydrogénés ; il s'agit de la Corning 7980, l'Hérasil et l'Infrasil 301. Les caractéristiques de ces différentes silices sont par ailleurs données dans le chapitre III et diffèrent principalement selon la concentration en OH : 8 ppm pour l'Infrasil et environ 1000 ppm pour la Corning 7980. Etant donné que ce pré-traitement est basé sur la diffusion de H<sub>2</sub> au sein de la matrice de silice, il convient, dans un premier temps, de donner un bref aperçu sur la diffusion d'espèces chimiques dans la silice.

### 5.2.1 Diffusion de molécules dans la silice

L'idée que plusieurs types de molécules comme l'oxygène ou bien l'hydrogène peuvent diffuser dans la silice amorphe et interagir avec les défauts ponctuels présents dans le verre résultant en la conversion en d'autres centres a largement été étudié dans la littérature [PSG00, Gri84]. Dans la mesure où le phénomène de diffusion est un procédé intimement lié à la température environnante, il est évident que chaque molécule est caractérisé par une température minimum qui doit être atteinte afin d'activer sa migration au sein de la matrice. Ainsi, les traitements de la silice à partir de l'hydrogène ont fait l'objet de nombreuses études du fait que cette molécule soit un élément très réactif pour lequel la diffusion peut se faire à température ambiante ou même en dessous [Gri84, KSHH02].

Le processus de diffusion est défini, en toute rigueur, comme la migration d'espèces chimiques liée aux gradients de concentration et de température. L'équation de Fick, donnée en formule (5.2), permet de relier le flux de matière  $J$  au gradient de concentration  $\rho$  selon une loi linéaire:

$$J = -D\nabla\rho \quad (5.2)$$

Pour laquelle la grandeur  $D$  correspond au coefficient de diffusion dépendant directement de la molécule considérée et du milieu dans lequel elle va migrer.

En ce qui concerne l'étude de la diffusion, la littérature donne de nombreuses études vis-à-vis de la silice dans la mesure où il s'agit du seul solide pour lequel de nombreuses expériences ont été menées tant sur les atomes que sur les molécules et ceci sur une large gamme de température [Dor02, She63]. D'un point de vue microscopique, la migration de molécules au

sein d'un milieu (ici,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) nécessite une énergie minimum devant être atteinte, d'origine thermique, que l'on appelle énergie d'activation  $E_a$ . Il est alors possible de définir une relation reliant le coefficient de diffusion  $D$ , défini précédemment, et  $E_a$  par ce que l'on appelle la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (5.3)$$

Avec  $D_0$  correspondant à un facteur pré-exponentiel et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ). A partir de l'équation donnée en (5.3), il est ainsi possible d'introduire une quantité  $L_d$ , représentant la distance moyenne parcourue par une molécule sur un temps donné  $t$  et définie comme :

$$L_d = \sqrt{6Dt} \quad (5.4)$$

A titre d'exemple, dans le cas de l'hydrogène moléculaire  $H_2$ ,  $D$  vaut  $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à température ambiante et  $E_a$  vaut 0,45 eV [Mes07].

## 5.2.2 Formes de l'hydrogène dans la silice amorphe

Le procédé d'hydrogénation dans la silice amorphe peut impliquer la création de plusieurs « formes » d'hydrogène. En effet, celle-ci peut se trouver sous forme libre de façon interstitielle ( $H_2$ ) où bien se trouver sous formes de liaisons avec les atomes environnants. Dans le deuxième cas, les liaisons formées les plus répandues se présentent sous la forme Si-OH et Si-H, témoin d'une conversion (passivation) des défauts paramagnétiques à condition qu'ils soient initialement présents dans l'échantillon avant l'hydrogénation. Nous donnons ci-dessous quelques caractéristiques liées à ces différentes formes :

- $H_2$  : correspond à l'hydrogène moléculaire. Cette molécule présente dans l'air n'absorbe pas dans le domaine IR dans la mesure où elle ne possède pas de moment dipolaire comme l'explique sa symétrie. Cependant, lorsqu'elle se trouve présente dans la silice, une légère distorsion de la molécule est engendrée causant une bande d'absorption IR aux alentours de  $4130\text{-}4140 \text{ cm}^{-1}$  associée à sa vibration d'élongation. Au moyen de la spectroscopie Raman, il est possible de détecter l'hydrogène moléculaire à condition que sa concentration soit de l'ordre de  $10^{17}\text{-}10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Mes07].
- *Si-OH* : Ce défaut, aussi appelé groupement silanol, a déjà été sommairement représenté en partie (3.1.3) et est la forme la plus connue de l'hydrogène sous forme liée. A l'instar de  $H_2$ , elle est détectable par spectroscopie Raman et IR sous réserve que sa concentration dans

l'échantillon soit de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cela se traduit par l'apparition d'une bande localisée à  $3680 \text{ cm}^{-1}$ .

- *Si-H* : Ce groupement est formé à partir de la réaction entre l'hydrogène et la matrice de silice ou bien avec les défauts de type E' ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ). Il est également détectable par spectroscopie Raman pour lequel une bande localisée à environ  $2250 \text{ cm}^{-1}$  témoigne de sa présence lorsque sa concentration minimale est de l'ordre  $10^{17}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-1}$ .

L'hydrogénation induit d'importantes conséquences sur la réponse de fibres optiques à base de silice. En effet, l'application la plus connue est l'hydrogénation de fibres dopées germanium, procédure permettant d'augmenter la conversion de défauts et ainsi augmenter la photosensibilité. *Smelser et al.* ont par ailleurs montré l'intérêt de cette technique pour de telles fibres sur la réalisation de réseaux de Bragg pour laquelle l'hydrogénation réduit le seuil d'énergie nécessaire à leur fabrication. Cependant, cet effet n'est pas observé dans le cadre de fibres optiques composées de silice pure, pour lesquelles des réseaux de Bragg ont été inscrits par laser femtoseconde [SMG04]. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée concernant l'hydrogénation d'échantillons massifs de silice. Nous transposons ainsi cette technique sur le massif de différents échantillons de silice et nous montrons que la photosensibilité est clairement augmentée dans les silices hydrogénées qu'elles soient pures ou non.

### 5.2.3 Hydrogénation des échantillons : études spectroscopiques des massifs

Cette partie décrit les effets de l'hydrogénation dans le massif des différents échantillons de silice par le biais de différentes techniques spectroscopiques à savoir la photoluminescence et l'étude Raman. A cet effet, l'hydrogénation de chaque échantillon a été réalisée pendant 6 mois, à température ambiante dans une enceinte dont la pression peut être contrôlée et avoisine 150 bars.

La Fig.5.10 présente les spectres PL obtenus dans le massif pour des échantillons hydrogénés et non hydrogénés (pristine) pour différents types de silice à savoir la Corning 7980 (Fig.5.10(a)) et l'Infrasil 301 (Fig5.10(b)). L'incorporation d'hydrogène au sein de la matrice de silice ne semble pas modifier la réponse en PL quelque soit l'échantillon signifiant ainsi qu'il n'y a pas de défauts photoluminescents dans le visible induits par le procédé d'hydrogénation. De plus, il est notable que dans le cas de silice naturelle à l'instar de l'Infrasil 301, la concentration en GLPC ( $=\text{Ge}\bullet\bullet$ ), qui est un défaut diamagnétique, n'est clairement pas modifiée traduisant le fait qu'il n'y a aucune réaction avec  $\text{H}_2$  à température

ambiante. En effet, l'hydrogène moléculaire est une molécule très stable qui ne réagit seulement avec les défauts paramagnétiques [Gri84, RBTC+95] dans la mesure où son énergie de liaison est élevée (4,5 eV). Les spectres PL correspondant à l'échantillon d'Hérasil ne sont pas montrés mais une tendance similaire à l'Infrasil 301 est observée à savoir une concentration en GLPC identique que la silice soit hydrogénée ou non.

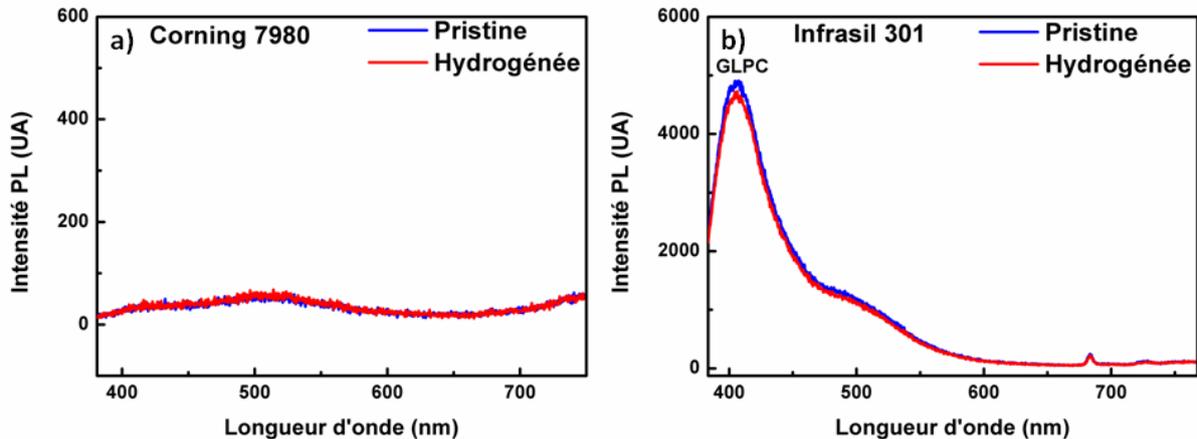


Figure 5.10 : Comparaison des massifs hydrogénés et non hydrogénés (pristine) en termes de PL pour : a) l'échantillon de Corning 7980 et b) l'Infrasil 301. A noter que les temps d'acquisition sont les mêmes pour les deux figures.

Le massif des différents échantillons hydrogénés a également été caractérisé en termes de spectroscopie Raman. La Fig.5.11 montre à ce titre une comparaison entre les spectres Raman d'échantillons (Corning 7980 et Infrasil 301) hydrogénés et non traités. En Fig.5.11(a) est présentée une vue d'ensemble des spectres de Corning 7980, normalisés par rapport à la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  et tronqués volontairement entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , où l'on peut voir que l'incorporation d'hydrogène au sein de la silice ne semble pas affecter la densification du matériau. Nous pouvons cependant noter l'apparition d'une bande localisée à  $4140\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation) signifiant la présence de l'hydrogène sous forme moléculaire dans le massif. Dans la silice de Type III (importante concentration en OH), les modes correspondant aux groupements OH impliquent une vibration d'élongation induisant une bande asymétrique localisée à  $3680\text{ cm}^{-1}$  comme observé au chapitre III et la Fig.5.11(b) montre par ailleurs un zoom des spectres Raman de la Corning 7980 dans les hautes fréquences montrant à la fois le groupement silanol (Si-OH) et  $\text{H}_2$ . Il est clairement visible qu'après l'hydrogénation, il n'y a aucun changement d'intensité de la bande Si-OH traduisant le fait que les molécules d'hydrogène sont incorporées de façon interstitielle sans interaction avec le massif. Le même phénomène est observé dans le cas de l'Infrasil 301 (Fig.5.11(c)) pour lequel l'hydrogénation du massif ne change pas la réponse Raman du matériau en termes de densification. Étant

donné que cette silice est caractérisée par sa faible quantité en OH (8 ppm), la qualifiant de silice « sèche », le spectre Raman de l'échantillon pristine ne permet pas de voir le groupement Si-OH (bande à  $3680\text{ cm}^{-1}$ ). Après hydrogénation de l'Infrasil, cette bande est également absente témoignant encore une fois que la molécule de  $\text{H}_2$  est introduite de manière interstitielle dans le massif sans interaction avec les cycles fermés  $(-\text{Si-O})_n$ . Le même phénomène est observé pour l'échantillon d'Hérasil.

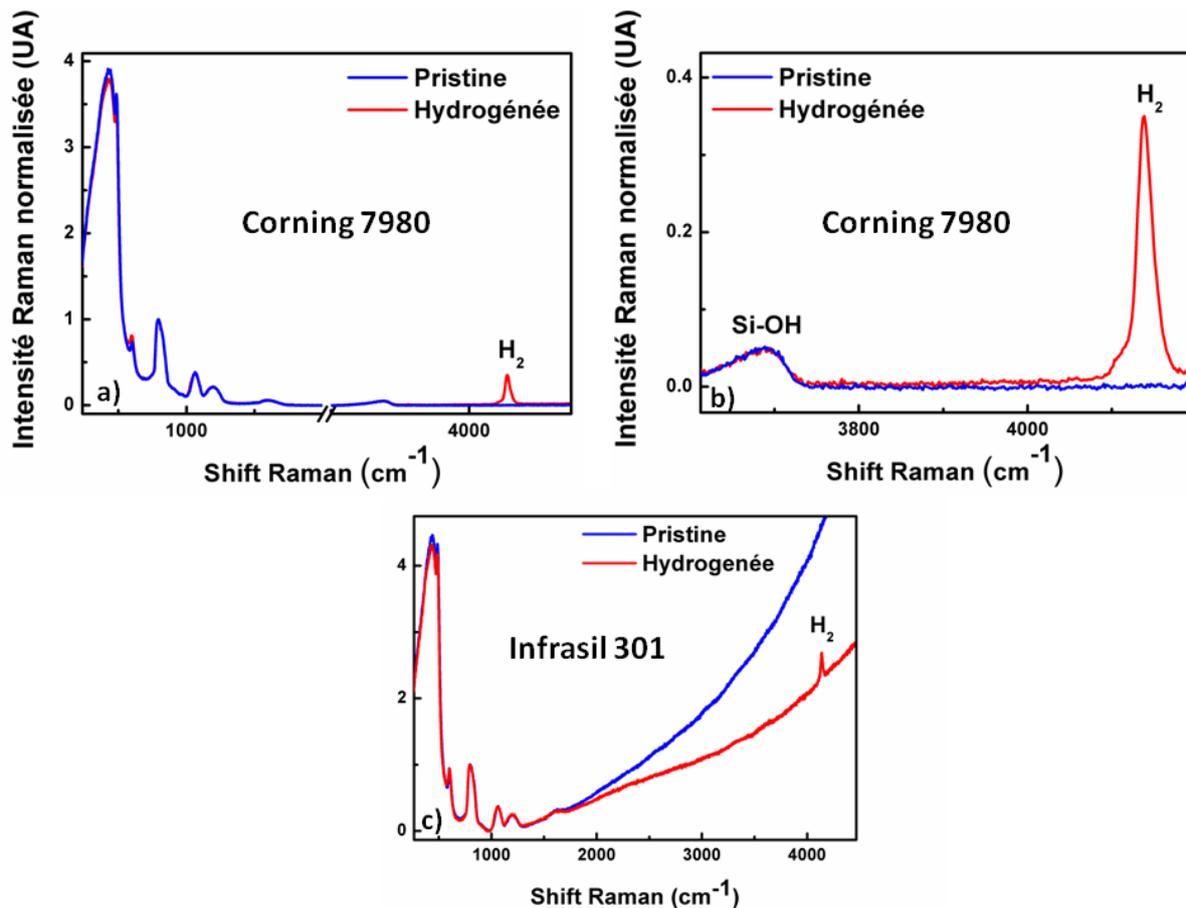


Figure 5.11 : Spectres Raman, normalisé par rapport à la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$ , obtenus pour des échantillons massifs de : a) Corning 7980 hydrogénés et non hydrogénés. b) Zoom Raman pour la Corning 7980 dans les hautes fréquences montrant la bande à  $4140\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence de  $\text{H}_2$  et c) Comparaison des massifs d'Infrasil 301 hydrogénés et non hydrogénés. L'échantillon d'Hérasil n'est pas montré mais le même comportement est observé.

Nous venons de voir que l'hydrogénation du massif des échantillons de silice se traduit par l'apparition d'une bande étroite localisée à environ  $4140\text{ cm}^{-1}$ , témoin de la vibration d'élongation de  $\text{H}_2$ . Ainsi, en sondant le matériau suivant sa profondeur, il est possible d'avoir une estimation de la concentration en hydrogène moléculaire à partir de sa signature Raman [KSNK87] par le biais de la bande liée à  $\text{H}_2$ . Plusieurs spectres Raman ont été réalisés dans les trois échantillons disponibles (Corning 7980, Hérasil et Infrasil 301) après hydrogénation

pour différentes profondeurs et la Fig.5.12 représente l'intégrale normalisée de la bande H<sub>2</sub> en fonction de la profondeur de l'échantillon afin d'avoir une idée de la cartographie en hydrogène. A partir de ce graphe, il est possible de constater que la diffusion de H<sub>2</sub> dans les trois silices suit la même évolution : les spectres Raman enregistrés au-delà de 430 μm de profondeur montrent que l'hydrogène n'y est pas présent. Par ailleurs, à partir de la formule définie en (5.4) et en prenant en compte nos conditions d'hydrogénation, la distance moyenne parcourue par H<sub>2</sub> se trouve être de l'ordre de 380 μm, ce qui semble être en accord avec les données obtenues expérimentalement. A une profondeur de 150 μm, correspondant à la région spatiale dans laquelle les guides d'ondes seront photo-inscrits, une concentration en hydrogène moléculaire d'environ 60 % est obtenue. Ainsi, toutes les structures inscrites par laser femtoseconde à une profondeur donnée le seront dans une zone pour laquelle la concentration en H<sub>2</sub> sera identique quelque soit l'échantillon de silice.

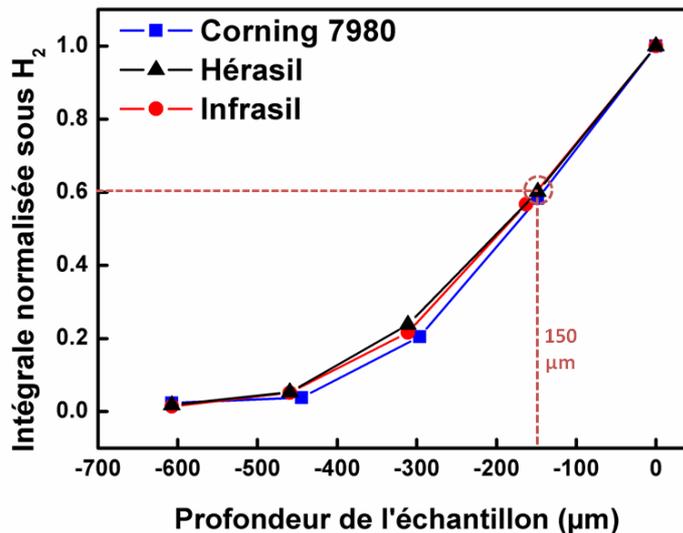


Figure 5.12 : Intégrale normalisée sous H<sub>2</sub> pour différentes profondeurs et pour les trois échantillons de silice. Une concentration d'environ 60 % est obtenue à une profondeur d'environ 150 μm, correspondant à la zone où les guides d'ondes seront inscrits.

#### 5.2.4 Hydrogénation des échantillons avant photo-inscription : études des guides d'ondes

Dans la présente sous partie, nous décrivons l'effet de la pré-hydrogénation d'échantillons de silice sur la variation d'indice  $\Delta n$  de guides d'ondes induits par laser femtoseconde. Les techniques utilisées pour quantifier les changements des structures ainsi créées sont les mêmes que celles présentées dans la section mentionnant le pré-traitement par rayons X (5.1.3) et une étude comparative est menée par rapport aux guides d'ondes obtenus dans les échantillons pristine. Les différents résultats présentés ici (images PCM, mesures de  $\Delta n$  et

mesures spectroscopiques) ont été obtenus après l'irradiation femtoseconde alors que l'hydrogène moléculaire est encore présent dans le massif.

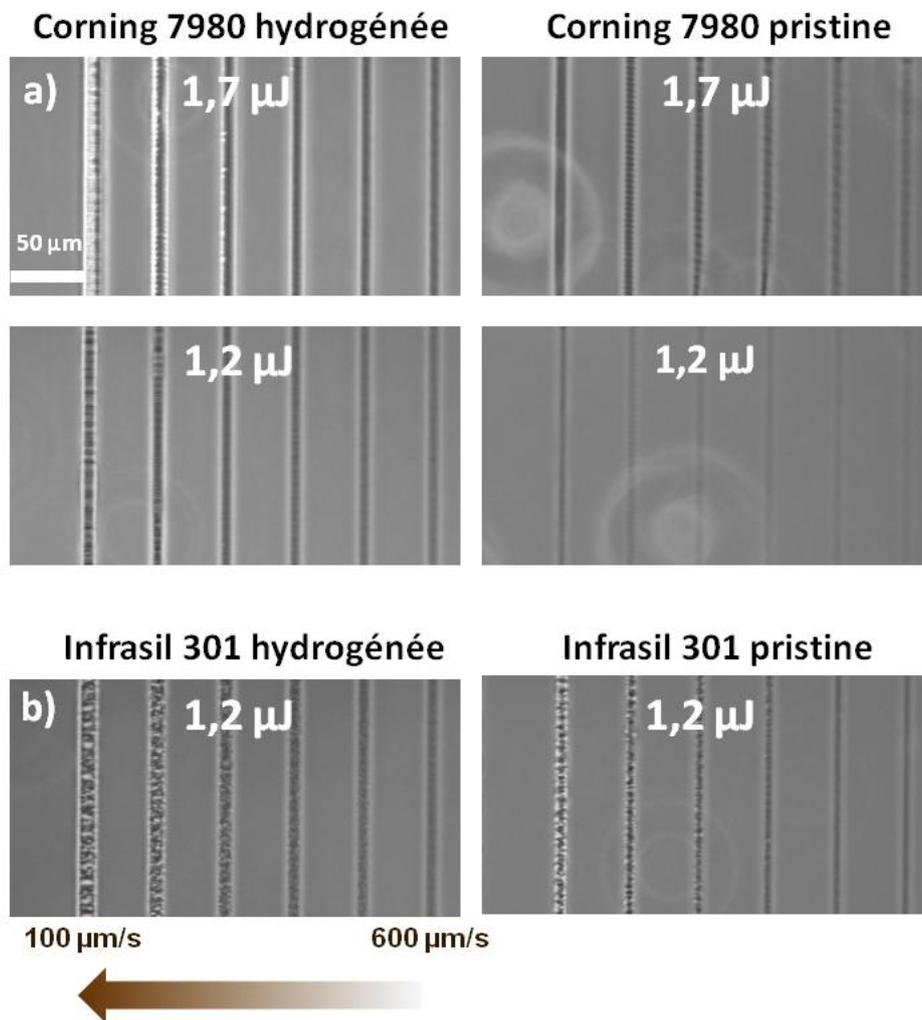


Figure 5.13 : a) Image PCM de guides d'ondes inscrits dans la Corning 7980 Hydrogénée (gauche) et non hydrogénée (droite) pour deux énergies d'impulsion et 8 passages : 1,7  $\mu$ J et 1,2  $\mu$ J. b) Images PCM de structures inscrites dans l'Infrasil 301 hydrogénée (gauche) et non hydrogénée (droite) à une énergie d'impulsion fixe de 1,2  $\mu$ J.

La Fig.5.13(a) montre des images PCM de structures inscrites pour deux énergies et 8 passages (1,7  $\mu$ J et 1,2  $\mu$ J) dans un échantillon de Corning 7980 hydrogénée d'une part et non hydrogénée d'autre part. Celles-ci révèlent le bénéfice d'un tel pré-traitement. En effet, à même doses de photons IR, le contraste est plus important dans les échantillons pré-traités. A noter que pour une énergie d'impulsion de 1,2  $\mu$ J, le contraste des guides d'ondes est clairement accentué lorsqu'ils sont inscrits dans les échantillons hydrogénés. Il est également possible de remarquer que ce pré-traitement réduit le seuil Type I/Type II, à l'instar des échantillons pré-irradiés par rayons X, laissant ainsi des modifications de Type II dont la présence est confirmée par des zones blanches sur certaines structures autant bien pour des

structures irradiées à 1,7  $\mu\text{J}$  que pour celles obtenues à partir de 1,2  $\mu\text{J}$  (voir Fig.5.13(a)). Un point intéressant à noter est que le contraste des guides d'ondes (Type I) présenté à 1,7  $\mu\text{J}$  et 1,2  $\mu\text{J}$  dans l'échantillon de Corning 7980 semble être assez similaire pour ces deux doses contrairement à ceux inscrits dans l'échantillon pristine. Nous avons vu dans le chapitre III que la Corning 7980 et l'Hérasil se comportait de manière identique en termes de variation d'indice comme pouvaient en témoigner les images PCM fournies en Fig.3.12 ainsi que les mesures de  $\Delta n$  données en Fig.3.13. Par un traitement d'hydrogénation, la variation d'indice augmente de manière similaire pour ces deux échantillons. Ainsi, nous nous focalisons ici essentiellement sur les deux échantillons ayant le plus de différence en termes de propriété chimiques : la Corning 7980 et l'Infrasil 301. A ce titre, la Fig.5.13(b) représente les images PCM de structures inscrites dans un échantillon hydrogénée (gauche) et non traité (droite) d'Infrasil 301 pour une énergie d'impulsion de 1,2  $\mu\text{J}$ . Pour rappel, quand cette silice se trouve non traitée, des variations d'indice plus importantes comparé à la Corning 7980 et l'Hérasil sont engendrées (Fig.3.13). Inscire des structures dans l'échantillon d'Infrasil hydrogéné, réduit également le seuil Type I/Type II ne laissant qu'une seule structure de Type I (1,2  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages).

Les images PCM données en Fig.5.13 montrent bien une augmentation d'indice plus importante dans les échantillons ayant fait l'objet d'une pré-hydrogénation avant l'irradiation par laser femtoseconde, et ce pour les trois échantillons présentés. Néanmoins, ces informations ne sont que « visuelles » dans le sens où il n'est pas possible de quantifier le  $\Delta n$  à partir de ces images mais seulement d'avoir accès à une tendance. Nous avons donc réalisé des spectres Raman, sous excitation à 325 nm, dans les différents échantillons afin de corréliser avec les images PCM. La Fig.5.14 montre en conséquence deux spectres Raman de guides d'ondes inscrit à même doses de photons IR (1,2  $\mu\text{J}$ -400  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans un échantillon de Corning 7980 hydrogénée et non hydrogénée. D'après la Fig.5.14(a), il est à noter plusieurs observations. La bande  $D_2$  ( $605\text{ cm}^{-1}$ ) est bien plus importante dans le guide d'ondes inscrit dans l'échantillon pré-traité par la diffusion de l'hydrogène traduisant une densification plus importante comparé à l'échantillon pristine. Cet aspect est également visible en Fig.5.14(b) pour laquelle un décalage négatif plus important des bandes composant le doublet TO-LO ( $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) est observé pour le guide inscrit dans l'échantillon hydrogéné. L'irradiation femtoseconde induit également l'apparition d'une bande à  $2260\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration du groupement Si-H mais également une augmentation de la bande à  $3680\text{ cm}^{-1}$  (groupement Si-OH) initialement présente dans la Corning 7980 de par sa

grande concentration en OH. Les mêmes effets sont observés dans les échantillons d'Hérasil et d'Infrasil 301 hydrogénés à savoir une bande D<sub>2</sub> plus importante d'une part comparé à leur échantillon pristine respectif et la création de groupements Si-H et Si-OH d'autre part.

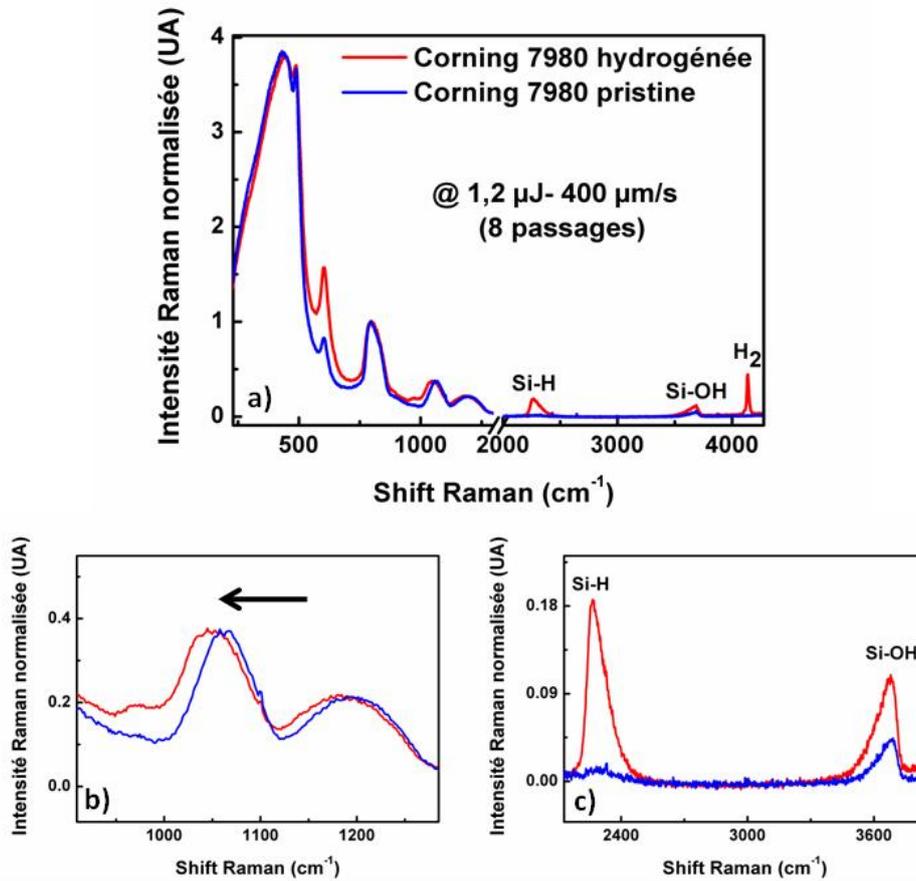
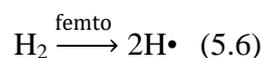
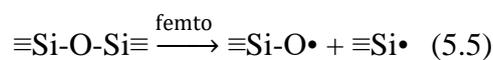
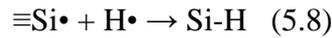


Figure 5.14 : a) Spectres Raman (excitation à 325 nm) de guides d'ondes inscrits à même dose de photons IR (1,2 μJ-400 μm/s et 8 passages) dans un échantillon de Corning 7980 hydrogénée et non hydrogénée (pristine). b) Zoom sur les bandes à 1060 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup>. c) Zoom dans les hautes fréquences avec la présence de la bande Si-H (2260 cm<sup>-1</sup>) et Si-OH (3680 cm<sup>-1</sup>).

La focalisation d'impulsion femtoseconde dans les échantillons hydrogénés implique deux mécanismes se produisant simultanément. L'irradiation par photons IR induits la création des défauts paramagnétiques NBOHC ( $\equiv\text{Si-O}\cdot$ ) et E' ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) selon l'équation définie en (5.5). Cependant, l'hydrogène moléculaire (H<sub>2</sub>) présent dans l'échantillon va également se dissocier sous l'effet des impulsions impliquant la création d'hydrogène atomique (H $\cdot$ ) comme le montre l'équation (5.6).



Etant donné que l'hydrogène sous sa forme atomique possède un électron célibataire, il possède une grande instabilité signifiant qu'il peut réagir avec de nombreux défauts. Ainsi, lorsque les défauts paramagnétiques (NBOHC et E'), également instables, sont engendrés par laser impulsif, ils sont instantanément convertis de par leur réaction avec H•, pour former les défauts Si-OH et Si-H comme montré au travers des équations (5.7) et (5.8).



Ce phénomène de passivation des défauts paramagnétiques est également accompagné par une densification bien plus importante comparé à un échantillon pristine.

La réponse PL de différents guides d'ondes inscrits dans les différents échantillons hydrogénés a été étudiée. A ce titre, la Fig.5.15(a) montre deux signaux PL issus de deux guides d'ondes inscrits à même dose de photons (1,7  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans deux échantillons de Corning 7980. Comme il était prévisible, le signal à 650 nm est absent dans le guide d'ondes photo-inscrit dans l'échantillon pré-hydrogéné montrant la passivation totale du défaut NBOHC conduisant à sa conversion en groupements Si-OH. Non détectable par les techniques de photoluminescence, il est évident que les centres E' sont également passivés pour former les groupements Si-H comme le montre les spectres Raman donnés en Fig.5.14. En plus de l'absence de NBOHC, nous notons l'apparition d'une bande à 545 nm (Fig.5.15(a)). Une PL centrée à une telle longueur d'onde a déjà été observée dans les structures de Type II obtenues dans les échantillons non traité de Corning 7980, d'Hérasil et d'Infrasil 301 (voir Fig.3.7) dont l'origine reste discutable. A titre comparatif, plusieurs mesures PL ont été réalisées dans trois différentes structures dont le signal révèle la présence d'une bande à 545 nm. Celles-ci sont regroupées en Fig.5.15(b). A cet effet, la courbe rouge correspond à la PL obtenue au sein d'une structure de Type II dans un échantillon pré-hydrogéné (centrée à 545,23 nm, FWHM=0,411 eV), la courbe noire est celle obtenue dans un guide d'ondes (Type I) inscrit dans un échantillon hydrogéné (centrée à 544,85 nm, FWHM=0,408 eV) et la courbe bleue représente la PL issue d'une structure de Type II (centrée à 545,61 nm, FWHM=0,405 eV) inscrite dans un échantillon pristine (non traité). A noter que pour cette dernière, une contribution à 650 nm témoigne de la présence de NBOHC en faible quantité. Pour les trois cas, la bande est similaire en termes de position et largeur à mi-hauteur (FWHM) laissant supposer qu'il s'agit de la même bande.

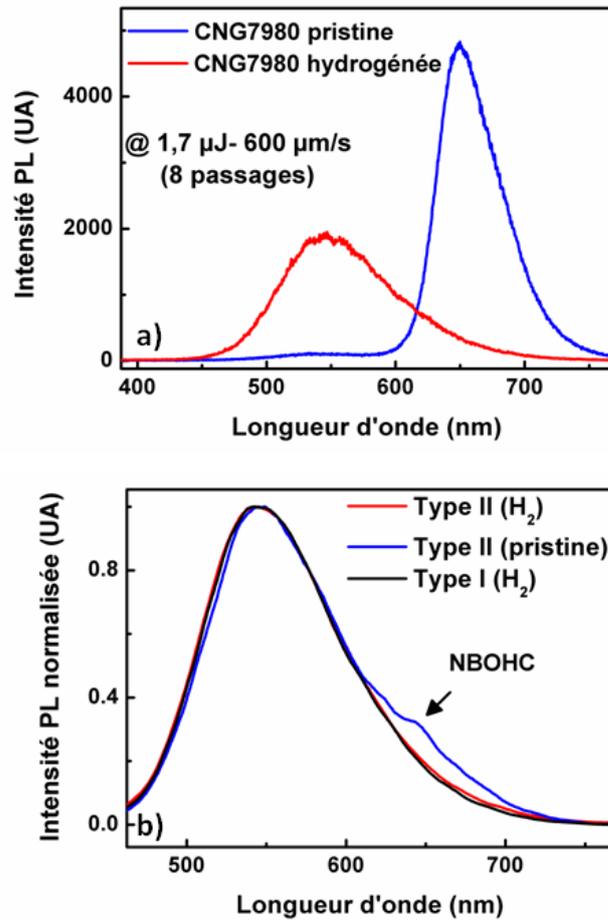


Figure 5.15 : a) Signal PL enregistré au cœur de deux guides d’ondes inscrits à même doses de photons IR (1,7  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  et 8 passages) dans un échantillon de Corning 7980 hydrogéné et non hydrogéné. Les temps d’acquisition des deux spectres sont identiques. b) comparaison de la bande à 545 nm pour trois cas différents : structure de Type II inscrites dans un échantillon pré-hydrogéné (trait rouge), structure de Type II inscrites dans un échantillon non hydrogéné (trait bleu) et structure de Type I (guide d’ondes) inscrite dans un échantillon hydrogéné (trait noir). Pour les trois cas, l’échantillon étudié est la Corning 7980.

L’attribution de cette PL a un défaut particulier fait encore aujourd’hui l’objet de désaccord dans la littérature scientifique. Nous avons mentionné dans le chapitre III, que certains auteurs attribuaient cette bande à un défaut de type  $E'_8$  comparable à un ODC(I) [NWI+96, MGCM+15]. Dans les structures en Type II inscrites dans les échantillons de silice pristine, nous notons bien la présence de l’oxygène sous forme moléculaire au travers d’une bande Raman à  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, les mesures Raman obtenus dans les structures de Type I et II photo-inscrites dans les échantillons hydrogénés ne montrent pas l’apparition d’ $\text{O}_2$  bien que la bande PL à 545 nm y soit présente laissant encore d’importantes zones d’ombre sur la nature de cette bande.

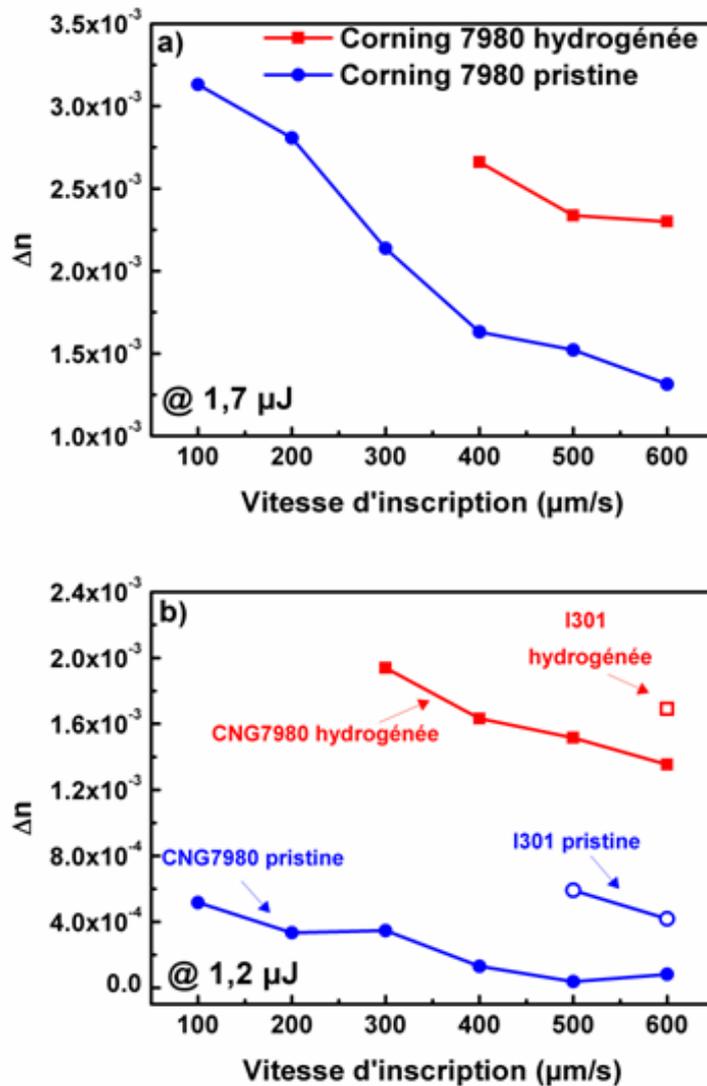


Figure 5.16 : a) Mesures de  $\Delta n$  pour des guides d'ondes inscrits à même doses de photons ( $1,7 \mu\text{J}$  et 8 passages) dans l'échantillon de Corning 7980 pristine (non hydrogéné) et hydrogéné. b) Mesures de  $\Delta n$  de structures obtenues à  $1,2 \mu\text{J}$  (8 passages) dans des échantillons hydrogénés de Corning 7980 (CNG7980) et d'Infrasil 301(I301). Les  $\Delta n$  de guides d'ondes inscrits dans les échantillons non hydrogénés à même doses de photons sont également représentés à titre comparatif.

A l'instar de la partie mentionnant le bénéfice d'un pré-traitement par rayons X, nous avons mesuré le  $\Delta n$  de structures pour lesquelles les variations d'indice sont positives afin de les comparer avec celles obtenues pour les différents échantillons pristine. Les différentes mesures de  $\Delta n$  des guides ont été réalisées alors que l'hydrogène moléculaire est encore présent dans l'échantillon. La Fig.5.16(a) montre les résultats de  $\Delta n$  pour des guides d'ondes inscrits à  $1,7\mu\text{J}$  (8 passages) dans des échantillons de Corning 7980 et il est clairement visible que la variation d'indice est plus importante lorsque l'échantillon a subi un traitement lié à l'hydrogène avant l'irradiation femtoseconde comme pouvait le laisser deviner les images PCM (Fig.5.13). Il est à noter que les points non représentés sur le présent graphe

correspondent au fait que les structures engendrées sont de Type II, témoin d'une réduction du seuil Type I/Type II. De plus, les mesures de  $\Delta n$  obtenus dans les échantillons d'Hérasil révèlent une variation d'indice similaire à la Corning 7980 et ne sont donc pas représentées. En ce qui concerne l'Infrasil 301, toutes les structures sont de Type II à une telle énergie, que l'échantillon soit hydrogéné ou non. Les variations d'indice de structures en Type I créés dans la Corning 7980 et l'Infrasil 301 à partir d'une énergie d'impulsion à 1,2  $\mu\text{J}$  ont également été mesurées et font l'objet de la Fig.5.16(b). A partir de ce graphe, il est possible de constater que  $\Delta n$  est bien plus important dans les échantillons hydrogénés (Corning 7980 et Infrasil 301). En guise d'exemple, pour une vitesse d'inscription à 600  $\mu\text{m/s}$  (8 passages), la variation d'indice atteint déjà  $1,3 \cdot 10^{-3}$  pour la Corning 7980, soit proche de la variation d'indice maximale possible ( $\Delta n = 3 \cdot 10^{-3}$ ), alors qu'à même dose de photon IR, elle est de seulement  $8 \cdot 10^{-5}$  dans l'échantillon pristine. Le même phénomène de photosensibilité accrue est obtenu pour l'Hérasil avec des valeurs similaires à la Corning 7980.

Ces pré-traitements réalisés sur la silice avant l'inscription par laser femtoseconde (rayons X ou hydrogénation) permettent tous deux d'atteindre des variations d'indice de réfraction plus prononcées. A titre comparatif, pour la Corning 7980, ces variations sont plus importantes dans le cadre du procédé lié à l'hydrogénation. En effet, en comparant les différents  $\Delta n$  pour la dose de photons IR la plus faible utilisée à savoir 1,2  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  ( 8 passages), les  $\Delta n$  se trouvent être respectivement de  $6,9 \cdot 10^{-4}$  et  $1,3 \cdot 10^{-3}$  pour les échantillons pré-traités par rayons X et hydrogénés. De plus, l'hydrogénation induit une réduction du seuil Type/Type II plus importante comparé aux guides d'ondes inscrits dans l'échantillon pré-irradiés X, laissant alors un matériau plus photosensible.

### **5.2.5 Hydrogénation de guides d'ondes post-irradiation femtoseconde**

Dans cette dernière partie, nous présentons les résultats obtenus sur des traitements d'hydrogénation (à température ambiante et 150 bars) réalisés après la photo-inscription par laser femtoseconde contrairement à la section précédente, et ont été réalisés dans un échantillon de Corning 7980. Nous nous assurons également que la concentration en  $\text{H}_2$  soit suffisante dans la zone où les guides d'ondes sont inscrits. A cet effet, plusieurs guides ont été dans un premier temps photo-inscrits à une énergie d'impulsion fixe (1,2  $\mu\text{J}$ ) selon plusieurs vitesses de translation comprises entre 100  $\mu\text{m/s}$  et 600  $\mu\text{m/s}$ . Contrairement à toutes les structures présentées dans ce manuscrit, le nombre de passages a été augmenté à 20,

permettant alors d'avoir un large panel de variation d'indice à partir d'une seule énergie d'impulsion.

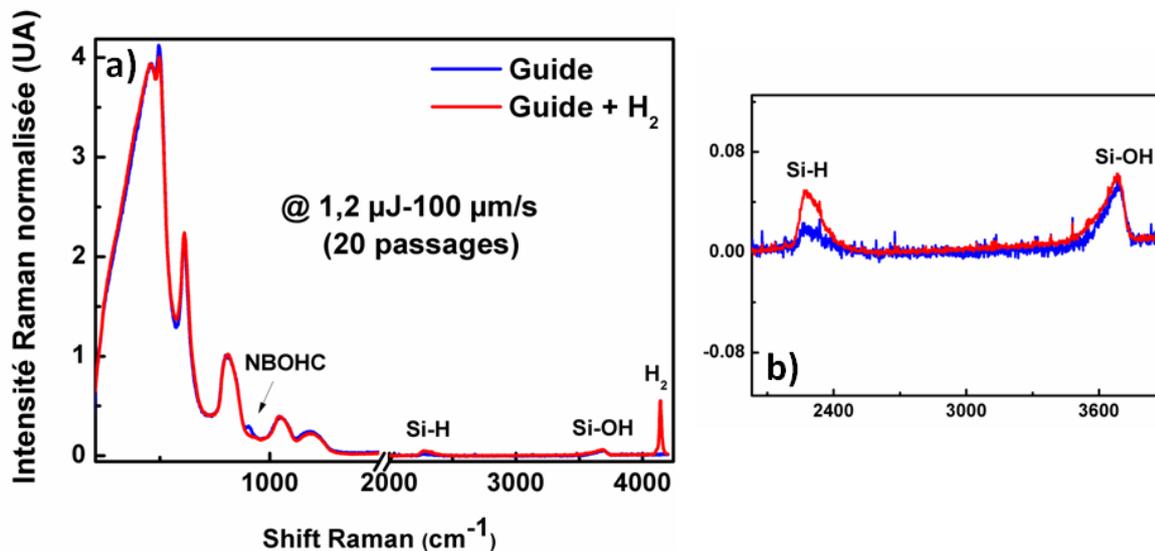


Figure 5.17 : a) Spectres Raman dans un guide d'ondes inscrit à 1,2  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  (20 passages) dans un échantillon pristine de Corning 7980 (spectre bleu) et spectre obtenu dans le même guide suite à l'hydrogénation du massif (spectre rouge). b) Zoom des spectres Raman dans les hautes fréquences montrant les groupements Si-H et Si-OH.

L'échantillon dans lequel ont été irradiées les différentes structures a par la suite été hydrogéné. A titre comparatif, la Fig. 5.17(a) montre le spectre Raman d'un guide inscrit à 1,2  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  (20 passages) après irradiation femtoseconde (spectre bleu) mais également le spectre de la même structure suite au procédé post-hydrogénation (courbe rouge) du même échantillon. Cette comparaison démontre que la densification n'est pas affectée par le processus d'hydrogénation après la photo-inscription, visible à travers la bande  $D_2$  dont l'aire semble être la même. Nous notons cependant l'augmentation de groupements SI-H après le traitement d'hydrogénation (voir Fig.5.17(b)). En effet, même à température ambiante, l'hydrogène moléculaire peut se dissocier spontanément afin de former l'hydrogène atomique pour réagir avec les défauts paramagnétiques qui ont été initialement engendrés par l'irradiation femtoseconde. Nous avons également laissé diffuser l'hydrogène hors du massif de l'échantillon à température et pression ambiante. La mesure Raman obtenue après désorption de  $\text{H}_2$  pour le même guide (non présenté) montre un spectre identique à celui obtenu précédemment en termes de bande  $D_2$  et de groupement Si-H mis à part l'absence de la bande à  $4140\text{ cm}^{-1}$  témoin de la désorption totale de l'hydrogène moléculaire.

Une caractérisation en termes de PL a également été menée et les résultats obtenus font l'objet de la Fig.5.18. La PL d'un guide d'ondes inscrit à 1,2  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  (20 passages) a été

enregistrée après l'irradiation femtoseconde (Fig.5.18(a)) et cette mesure montre clairement l'apparition d'un seul défaut dans la gamme spectrale étudiée (400 nm-800 nm) par cette technique à savoir le NBOHC (courbe bleue). Cependant, suite à l'hydrogénation du massif, la mesure PL répétée au même endroit (courbe rouge) montre la passivation totale du défaut par la post-hydrogénation et l'absence de tout défaut luminescent sur cette plage spectrale. En section (5.2.4), nous avons observé que la pré-hydrogénation impliquait la création d'une bande PL centrée à 545 nm après irradiation femtoseconde quelque soit l'échantillon dans un régime d'interaction de Type I. Absente lors d'un post-traitement par hydrogène, il est plus probable que l'interaction entre l'hydrogène, la matrice de silice et les impulsions femtosecondes favorise l'apparition d'une telle bande ainsi qu'un nouveau chemin thermodynamique. De plus, nous avons également analysé le guide d'ondes inscrit avec la dose de photons IR la plus importante (1,2  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  avec 20 passages) et sa mesure PL correspondante est par ailleurs montrée en Fig.5.18(b). Avant l'hydrogénation, le spectre PL (courbe bleue) présente bien une bande caractéristique à 650 nm synonyme d'une concentration importante en NBOHC dans le guide, mais également la présence de la bande à 545 nm témoin du fait que ce guide d'ondes soit photo-inscrit proche du seuil Type I/Type II. Comme il était prévisible, lors de la post-hydrogénation de l'échantillon, le phénomène de passivation des NBOHC se produit dans le guide d'ondes (courbe rouge). En outre, nous notons également la passivation de la bande à 545 nm. De manière similaire, aucun défaut n'est observé dans la gamme spectrale étudiée après désorption de l'hydrogène.

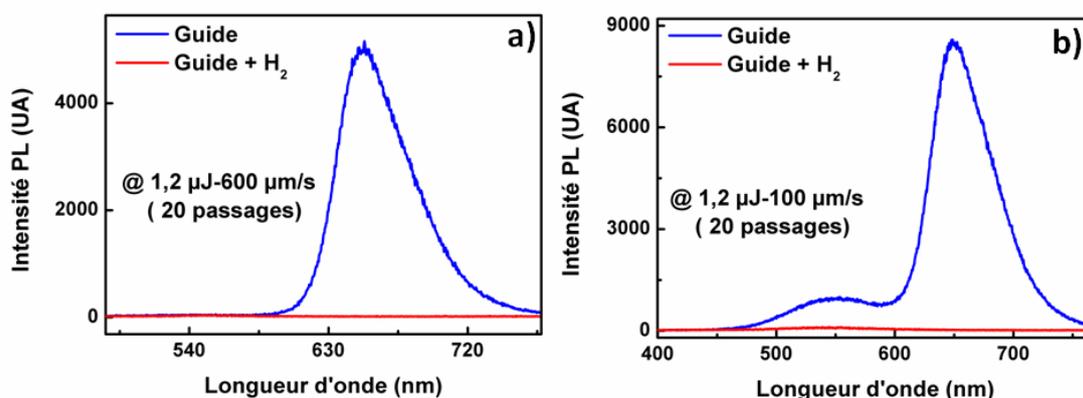


Figure 5.18 : a) Spectres PL d'un guide d'ondes photo-inscrit à 1,2  $\mu\text{J}$ -600  $\mu\text{m/s}$  (20 passages) dans un échantillon non traité (courbe bleue). Le spectre PL du même guide est montré suite à l'hydrogénation de l'échantillon (courbe rouge). b) PL d'une structure proche du seuil Type I/Type II (1,2  $\mu\text{J}$ -100  $\mu\text{m/s}$  et 20 passages) dans l'échantillon irradié par laser femtoseconde (courbe bleue) et PL correspondante après hydrogénation du massif (courbe rouge).

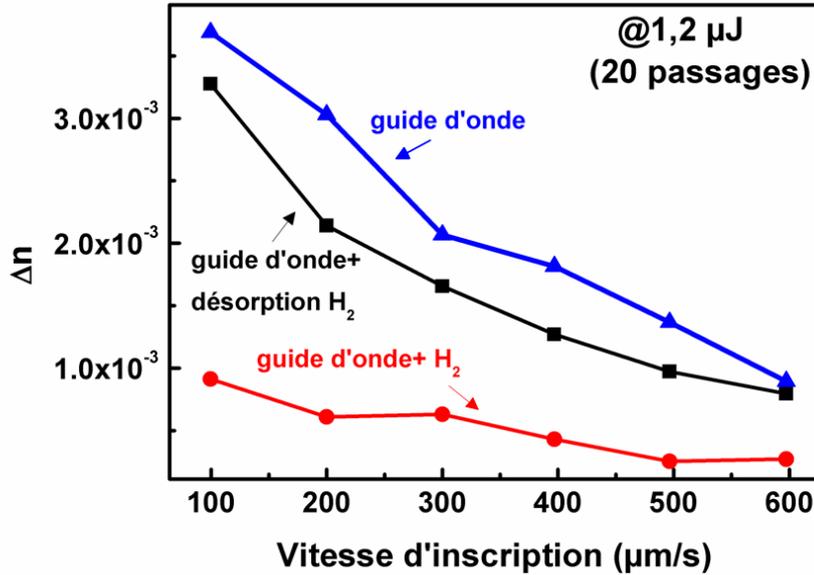


Figure 5.19 : Mesures de  $\Delta n$  de guides d'ondes dans un échantillon de Corning 7980. La courbe bleue représente la variation d'indice après irradiation femtoseconde (courbe bleue) alors que la courbe rouge représente le  $\Delta n$  après hydrogénation des guides d'ondes inscrits. La courbe noire montre la variation d'indice suite à la désorption complète de l'hydrogène moléculaire.

Enfin, les variations d'indice de différents guides inscrits à  $1,2 \mu\text{J}$  (20 passages) ont été mesurées et regroupées en Fig.5.19. La courbe bleue correspond à la mesure de  $\Delta n$  issue de guides inscrits dans l'échantillon non traité (concentration forte en NBOHC) où il est possible de voir un  $\Delta n$  variant d'environ  $3.10^{-3}$  à  $1.10^{-3}$  pour des vitesses d'inscription respectives de  $100 \mu\text{m/s}$  et  $600 \mu\text{m/s}$ . Suite à l'hydrogénation de l'échantillon, les mesures de  $\Delta n$  ont été réalisées dans les mêmes conditions et celles-ci, présentées au travers de la courbe rouge (guide d'ondes +  $\text{H}_2$ ), montrent clairement une variation d'indice moins importante comparé au guide standard où l'hydrogène y était absent. Pour rappel, dans ce cas là, les défauts NBOHC sont totalement passivés laissant place au groupement Si-H et Si-OH mais également la présence de l'hydrogène moléculaire sous forme interstitielle comme le montre le spectre Raman en Fig.5.17. Il est également à souligner que les bandes  $D_1$  et  $D_2$  ne sont pas affectés par l'incorporation de  $\text{H}_2$  suggérant ainsi que la diminution de  $\Delta n$ , suite au procédé de post-hydrogénation, soit liée à une contribution électronique induite par la relation de Kramers-Kronig. Après désorption totale de l'hydrogène à température ambiante, les intensités des bandes Si-H et Si-OH restent identiques témoignant du fait que ces défauts soient toujours présents en quantité similaire malgré la perte de l'hydrogène moléculaire. A ce titre, les points reportés en noirs montrent les variations d'indice des guides d'ondes après désorption de  $\text{H}_2$  et ceux-ci montrent clairement une augmentation de  $\Delta n$  comparé à la courbe rouge. Néanmoins, il est possible de remarquer que cette augmentation ne permet pas

d'atteindre les variations d'indice de la courbe bleue (sans traitement post-hydrogénation) probablement lié au fait que les défauts contribuant à une variation d'indice au travers de Kramers-Kronig, à l'instar des NBOHC, ne sont plus présents. A partir de ce constat, nous pouvons en conclure que lorsque l'hydrogène se trouve dans le massif (et par extension dans le guide), le  $\Delta n$  des différents guides se trouvent diminué pouvant être expliqué par le fait que l'hydrogène peut modifier la répartition des contraintes et l'absorption changeant alors l'indice de réfraction. En Fig.5.16, nous avons mesuré le  $\Delta n$  des structures suivant un traitement de pré-hydrogénation et ces résultats ont été obtenus alors que l'hydrogène moléculaire y était encore présent ; il est donc plus que probable que ces variations d'indice données soient sous-estimées.

### 5.3 Conclusion

La création de composants photoniques 3D par laser ultra-bref nécessite le contrôle de l'indice de réfraction gage de meilleures performances. A ce titre, dans le présent chapitre, nous avons décrit deux traitements distincts réalisés sur des échantillons de silice avant la photo-inscription de guides d'ondes afin d'augmenter la photosensibilité et ainsi d'optimiser la variation d'indice à même doses de photons IR.

Le premier traitement est basé sur une pré-irradiation par rayons X créant ainsi une accumulation de défauts dans la silice avant l'irradiation femtoseconde dont la concentration varie en fonction de la dose de rayons X accumulée. Pour des doses élevées (1 et 6 MGy), un phénomène de saturation en termes de concentration de défauts se produit proche de la surface. L'inscription de guides d'ondes dans de telles conditions favorise clairement de meilleures structures en termes de variation d'indice comparé à ceux inscrits au sein d'un échantillon non traité.

Le deuxième traitement correspond à une pré-hydrogénation des différents massifs. Les guides d'ondes ainsi obtenus et caractérisés par Raman, PL et par mesures de l'ON montrent une plus grande photosensibilité. Notons également que ce processus implique la passivation des défauts NBOHC et l'apparition d'une bande localisée à 545 nm même dans les structures de Type I, dont l'origine reste actuellement inconnue.

Bien que ces deux pré-traitements permettent d'augmenter les variations d'indice de façon significative, le processus de pré-hydrogénation permet d'obtenir une

photosensibilité plus accentuée comparé à un pré-traitement par rayons X comme en témoignent les mesures de  $\Delta n$ .

# Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse consiste en l'augmentation de la variation d'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) de structures photoniques, notamment guides d'ondes photo-inscrits par laser femtoseconde dans des verres de silice. En effet, de par les phénomènes non-linéaires engendrés, l'inscription par laser ultra-bref dispose d'une flexibilité sans égale permettant la création de structures photoniques 3D suivant des designs plus ou moins exotiques. Cependant, l'un des défis majeurs consiste en l'augmentation et l'optimisation de la variation d'indice, synonyme de meilleures performances notamment en termes de propriétés de guidage et de faibles pertes, ainsi qu'une diminution du temps de réalisation de ces structures photoniques complexes.

Une étude a dans un premier temps été réalisée permettant de comprendre les mécanismes menant à une variation d'indice. Ainsi, des structures de Type I (variation positive de l'indice de réfraction), ont été caractérisées par spectroscopie Raman et photoluminescence (PL). Les résultats obtenus ont montré que ces modifications d'indice, propices à la réalisation d'un guide d'ondes, résultaient d'une importante densification locale et qu'une corrélation avec la concentration en défauts était possible laissant alors penser que les défauts induits par laser femtoseconde sont une sorte de marqueur, témoin de densification. Afin d'accentuer la densification et ainsi améliorer la variation d'indice induite par laser femtoseconde, nous nous sommes basés sur une ingénierie des matériaux dans le sens où plusieurs pré-traitements distincts ont été effectués en amont de la photo-inscription.

Le premier d'entre eux consistent en une pré-irradiation X de la silice suivant différentes doses accumulées (0,5 MGy, 1 MGy et 6 MGy) créant ainsi une accumulation de défauts paramagnétiques et notamment NBOHC. Cette quantité montre un début de saturation à partir d'une dose totale d'irradiation de 1 MGy. La photo-inscription dans de tels échantillons favorise clairement une augmentation importante du contraste des guides d'ondes comparé à ceux inscrits dans un échantillon « standard » à condition que ceux-ci soient pré-irradiés à 1 et 6 MGy, réduisant alors le seuil Type I/Type II. En effet, l'inscription de structures dans l'échantillon pré-irradié à 0,5 MGy ne montre que peu d'intérêt dans le sens où des variations d'indice similaires à l'échantillon « standard » sont obtenues. La variation d'indice plus contrastée dans les échantillons pré-irradiés X peut être expliquée par un modèle de photosensibilité selon lequel les défauts générés par l'irradiation X induisent la création de

niveaux supplémentaires dans la bande interdite, diminuant ainsi le seuil d'ionisation. En outre, ce pré-conditionnement peut également induire un environnement plus contraint de la matrice propice à une réorganisation structurale plus prononcée.

Le second traitement, inspiré de la réalisation de réseau de Bragg sur fibre optique standard, consiste en l'hydrogénation de l'échantillon avant l'irradiation par voie femtoseconde. Plusieurs échantillons de silices différentes ont été testés: silice synthétique (Corning 7980), et silices naturelles (Hérasil et Infrasil 301). Leurs propriétés diffèrent notamment en termes de concentration OH. Ils montrent, néanmoins, la même tendance à savoir une variation d'indice plus élevée à même dose de photons IR. Des mesures spectroscopiques ont révélées que la densification y est plus importante et qu'il se produit un phénomène de passivation des NBOHC, causée par la dissolution chimique de l'hydrogène moléculaire lors de l'irradiation. Cependant, un autre défaut, dont l'origine reste incertaine, est engendré et est visible au travers d'une bande de photoluminescence localisée à 545 nm (FWHM de 0,4 eV). Nous avons également réalisé une hydrogénation après l'irradiation femtoseconde et les mesures de photoluminescence réalisées dans les guides d'ondes montrent la passivation totale des NBOHC et aucun autre défaut sur la gamme spectrale utilisée signifiant que la présence de la bande à 545 nm soit liée à l'interaction entre le laser, la matière et l'hydrogène.

Ces deux pré-traitements sont donc de bons candidats en vue d'optimiser la variation d'indice de structures inscrites par laser femtoseconde en réduisant le seuil Type I/Type II. Il est donc possible d'obtenir des  $\Delta n$  plus importants à même doses de photons IR dans les différents échantillons pré-traités permettant alors des processus de photo-inscription plus rapides tout en ayant une variation d'indice optimale ( $3 \cdot 10^{-3}$ ), ce qui en fait des solutions adaptées, notamment pour la photo-inscription de structures photoniques 3D. De plus, le procédé de pré-hydrogénation montre des résultats plus importants en termes de  $\Delta n$  comparé au procédé de pré-irradiation X.

A travers cette thèse, plusieurs structures ont été réalisées. Notamment un capteur de température et de déformation a été conçu, basé sur l'association d'un guide d'ondes et d'un réseau de Bragg, tout deux photo-inscrits dans un échantillon massif par voie femtoseconde. A partir d'un seul capteur, nous avons observé qu'il était possible d'avoir plusieurs résonances de Bragg selon le pas du réseau et que celles-ci possédaient des sensibilités différentes tant en température qu'en déformation. Aussi, cela rend possible l'utilisation de tel

capteur pour mesurer à la fois la température et la déformation, induites lors d'un contact mécanique, tout en discriminant la contribution de ces deux perturbations.

Enfin, d'autres voies peuvent être exploitées dans le but d'obtenir une augmentation de la variation d'indice notamment basées sur l'histoire thermique du matériau. En effet, il serait intéressant de réaliser différents traitements thermiques avant l'irradiation femtoseconde afin de modifier la température fictive du matériau et voir l'influence d'un tel traitement sur la variation d'indice de guides d'ondes. Des résultats préliminaires ont été obtenus et tendent à montrer un effet positif sur  $\Delta n$ . Du point de vue lié au laser, toutes les manipulations effectuées durant cette thèse ont été réalisées à partir d'un laser femtoseconde de longueur d'onde centrée à 800 nm engendrant une variation maximale de l'indice de réfraction de  $3 \cdot 10^{-3}$  avec un taux de répétition des impulsions de 100 kHz. Un point intéressant à développer serait la photo-inscription de ces mêmes échantillons pré-traités à une longueur d'onde plus basse, notamment UV, afin de limiter les effets thermiques. Ainsi, en plus de la photosensibilité évidente accrue par ces différents traitements pré-irradiation femtoseconde, il est possible que la variation d'indice de réfraction maximale de guides d'ondes inscrits à 400 nm soit au delà de  $3 \cdot 10^{-3}$ .

# Bibliographie

[AAOG11] A. Alessi, S. Agnello, Y. Ouerdane, and F.M. Gelardi, Dependence of the emission properties of the Germanium lone pair center on Ge doping of silica,” J. Phys: Condens.Matter, **23**(1), 1-6 (2011).

[ABBC+02] S. Agnello, R. Boscaino, G. Buscarino, M. Cannas, and F. Gelardi, “Structural relaxation of  $E'_\gamma$  centers in amorphous silica,” Phys. Rev. B, **66**(11), p. 113201-04, (2002).

[ADDG+94] P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos Santos, J. C. Gauthier, J. P.Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti. “Space-time observation of an electron gas in SiO<sub>2</sub>,” Phys. Rev. Lett., **73**(14), 1990-1993 (1994).

[AK03] K. Awazu, and H. Kawazoe. “Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO<sub>2</sub> materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses,” J. Appl. Phys., **94**(10), 6243-6262 (2003).

[AMSW05] M. Ams, G. D. Marshall, D. J. Spence, and M. J. Withford, "Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses," Opt. Express **13**(15), 5676-5681 (2005).

[Awa04] K. Awazu, “Ablation and compaction of amorphous SiO<sub>2</sub> irradiated with ArF excimer laser,” J.Non-Cryst. Solids, **337**(3), 241-253 (2004).

[BAG05] G. Buscarino, S. Agnello, and F. Gelardi, “Delocalized Nature of the  $E'_8$  Center in Amorphous Silicon Dioxide,” Phys. Rev. Lett., **94**(12), p. 125501-4 (2005).

[BAG06] G. Buscarino, S. Agnello, and F.M. Gelardi, “<sup>29</sup>Si Hyperfine Structure of the  $E'_\alpha$  Center in Amorphous Silicon Dioxide,” Phys Rev. Lett., **97**(13), 135502 (2006).

[Bat74] J. Bates, “Neutron irradiation effects and structure of non crystalline SiO<sub>2</sub>,” J. Chem. Phys., **61**(10),4163-4176 (1974).

[BBSD+08] Y. Bellouard, E. Barthel, A. A. Said, M. Dugan, and P. Bado. “Scanning thermal microscopy and Raman analysis of bulk fused silica exposed to low energy femtosecond laser pulses,” Opt. Express, **16**(24), 19520-19534, (2008).

[BEE04] J. Bland-Hawthorn, M. Englund, and G. Edvell, “New approach to atmospheric OH suppression using an aperiodic fibre Bragg grating,” Opt. Express **12**(24), 5902–5909 (2004).

- [BGLV+08]** J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallée, B. Hehlen, and M. Foret “Vibrational modes and local order in permanently densified silica glasses: Femtosecond and Raman spectroscopy study,” *Phys. Rev. B*, **78**, 184203-184209 (2008).
- [BGME93]** R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martínez, and R. J. Elliott. “Regular ring dynamics in AX<sub>2</sub> tetrahedral glasses,” *Phys. Rev. B*, **48**(21), 15672-15689 (1993).
- [BGYL+15]** T. A. Birks, I. Gris-Sánchez, S. Yerolatsitis, S. G. Leon-Saval, and R. R. Thomson, “The photonic lantern,” *Advances in Optics and Photonics*, **7**(2), 107-167 (2015).
- [BKK04]** E. Bricchi, B.G. Klappauf, and P.G. Kanzansky, “Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials,” *Opt. Lett.*, **29**(1), 119-121 (2004).
- [BKWJ+97]** G.P. Brady, K. Kalli, D.J. Webb, D.A. Jackson, L. Reekie, and J.L. Archambault, “ Simultaneous measurement of strain and temperature using the first and second order diffraction wavelengths of Bragg gratings,” *IEEE Proc Optoelectron* **144**, 156-161 (1997).
- [Boy07]** R. W. Boyd. “Nonlinear optics,” Academic Press (2007).
- [BRT81]** S. C. Barden, L. W. Ramsey, and R. J. Truax, “Evaluation of some fiber optical waveguides for astronomical instrumentation,” *Publ. Astron. Soc. Pac.* **93**, 154–162 (1981).
- [Bru70]** R. Brückner. “Properties and structure of vitreous silica. I,” *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-175 (1970).
- [BSMB+17]** M. K. Bhuyan, M. Somayaji, A. Mermillod-Blondin, F. Bourquard, J. P. Colombier, and R. Stoian, “Ultrafast laser nanostructuring in bulk silica, a “slow” microexplosion,” *Optica*, **4**(8), 951-958 (2017).
- [BTKP+12]** G. Brown, R.R. Thomson, A.K. Kar, N.D. Psaila, and H.T. Bookey, “Ultrafast laser inscription of Bragg grating waveguides using the multiscan technique,” *Opt. Lett.*, **37**(4), 491-493 (2012).
- [CCA11]** A. Cusano, A. Cutolo, J. Albert, “Fiber Bragg gratings: research advancements, industrial applications and market exploitation,” ed. Bentham Science Publishers, pp. 116-291 (2011).
- [CDCN85]** W. Carvalho, P. Dumas, J. Corset, and V. Neuman, “Raman spectra and oxygen-related absorption band in pure silica core fibres,” *J. Raman Spectrosc.*, **16**(5), 330-331 (1985).
- [CG04]** M. Cannas, and F. M. Gelardi, “Vacuum ultraviolet excitation of the 1.9 eV emission band related to nonbridging oxygen hole centers in silica,” *Phys. Rev. B*, **69**(15), 153201 (2004).

- [CHRK01]** 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**(21), 1726-1728 (2001).
- [CSMM+03]** Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa, M. Masuda, K. Toyoda, M. Kawachi, and K. Shihoyama, "Control of the cross-sectional shape of a hollow microchannel embedded in photostructurable glass by use of a femtosecond laser," *Opt. Lett.* **28**(1), 55-57 (2003).
- [CVB06]** M. Cannas, L. Vaccaro, and B. Boizot. “ Spectroscopic parameters related to non-bridging oxygen hole centers in amorphous-SiO<sub>2</sub>,” *J. Non-Cryst. Solids*, **352**(2006), 203-208 (2006).
- [DBAA+16]** D. Di Francesca, A. Boukenter, S. Agnello, A. Alessi, S. Girard, M. Cannas, and Y. Ouerdane, “Resonance Raman of oxygen dangling bonds in amorphous silicon dioxide,”*J. Raman Spectrosc.*, **48**, 230–234 (2016).
- [DCMT+14]** C. D’amico, G. Cheng, C. Maclair, J. Troles, L. Calvez, V. Nazabal, C. Caillaud, G. Martin, B. Arezki, E. LeCoarer, P. Kern, and R.Stoian, “Large-mode-area infrared guiding in ultrafast laser written waveguides in Sulfur-based chalcogenide glasses,” *Opt. Express* **22**(11), 13091-13101 (2014).
- [DD96]** L. Douillard and J. P. Duraud. “Amorphization of  $\alpha$ -quartz under irradiation,” *Journal de Physique III*, **6**(12) ,1677-1687 (1996).
- [DLKS+94]** D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. “Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs,” *Appl. Phys. Lett.*, **64**(23), 3071–3073 (1994).
- [Dor02]** R. H. Doremus, *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*, ISBN 0-471-38545-X, John Wiley & Sons, USA (2002).
- [DR06]** J. C. Diels and W. Rudolph. “Ultrashort laser pulse phenomena,” Academic Press (2006).
- [Duc15]** Jean Bernard Duchez. *Etude du noircissement dans les fibres optiques dopées Ytterbium: interaction entre photo- et radio-noircissement*. Optique [physics.optics]. Université Nice Sophia Antipolis, 2015. Français.
- [FBBD05]** A.F Fernandez, B. Brichard, F. Berghmans and M. Decréton, “Dose rate dependencies in gamma irradiated fiber bragg grating filter,” *IEEE Trans. Nuclear Sci.* **49**(6), 2874-2878 (2005).
- [Fer99]** P.Ferdinand, “ Capteurs à fibres optiques à réseaux de Bragg, ” *Techniques de l’Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle*, **R 6** 735 (1999).

[**Fer08**] P.Ferdinand, “ Réseaux de capteurs à fibres optiques-Mesures et multiplexage,” Techniques de l’Ingénieur, **R 460v2** (2008).

[**FGSW79**] E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek, and R. A. Weeks, “Fundamental defect centers in glass: The peroxy radical in irradiated, high-purity, fused silica,” Phys. Rev. Lett., **42** (20), 1346–1349 (1979).

[**FHS90**] A.J. Fisher, W. Hayes, and A.M. Stoneham. “Theory of the structure of the self-trapped exciton in quartz,” J. Phys. Condens. Matter, **2**(32), 6707 (1990).

[**FNB03**] J. R Ferraro, K. Nakamoto, and C.W Brown, “Introductory Raman spectroscopy,” Academic Press, 1-94 (2003).

[**Gal85**] F.L. Galeener, “Raman and ESR studies of the thermal history of amorphous SiO<sub>2</sub>,” J.Non-Cryst. Solids, **71**(1-3), 373-386 (1985).

[**GDHB+07**] A. Gusarov, D. Doyle, A. Hermanne, F. Berghmans, M. Fruit, G. Ulbrich, and M. Blondel. “Refractive-index changes caused by proton radiation in silicate optical glasses,” Appl. Opt., **41**(4), 678-684 (2002).

[**GE00**] R.Gafsi, and M. El-Sherif, “Analysis of Induced-Birefringence effects on Fiber Bragg Gratings,” Opt Fiber Technol **6**(3), 299-323 (2000).

[**GG83a**] F. L. Galeener, and A. E. Geissberger, “Vibrational dynamics in <sup>30</sup>Si-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>,” Phys. Rev. B, 27(10), 6199-6204, 1983.

[**GG83b**] A. E. Geissberger and F. L. Galeener. “Raman studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature,” Phys. Rev. B, **28**(6), 3266-3271 (1983).

[**Gib05**] P. Gibbon, “Short pulse laser interaction with matter,” Imperial College Press (2005).

[**GL76**] F. L. Galeener, and G. Lucovsky. “Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>,” Phys. Rev. Lett., **37**(22), 1474-1478 (1976).

[**Gri84**] D. L. Griscom. “Thermal bleaching of X-ray-induced defect centers in high purity fused silica by diffusion of radiolytic molecular hydrogen,” J. Non-Crystal. Solids, **68**, 301-325 (1984).

[**Gri91**] D. L. Griscom. “Optical properties and structure of defects in silica glass,” J. Ceram. Soc. Jpn., **99**(1154), 923-942 (1991).

[**GST03**] D. J. Griffiths, M. P. Soroka, and W. Throop. “Introduction to Electrodynamics,” Pearson Education (US) 3rd edition (2003).

[**Her16**][https://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc\\_hqs/products\\_and\\_solutions\\_8/optics/Data\\_and\\_Properties\\_Optics\\_fused\\_silica\\_EN.pdf](https://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc_hqs/products_and_solutions_8/optics/Data_and_Properties_Optics_fused_silica_EN.pdf)

**[HJJK78]** K. O. Hill, Y. Jujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki, “Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication,” *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 647–649 (1978).

**[HLOE+16]** B. Hari Babu, M. Lancry, N. Ollier, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, and B. Poumellec, “Radiation hardening of sol gel-derived silica fiber performs through fictive temperature reduction,” *Appl. Opt.*, **55**(27), 7455-7461 (2016).

**[HM98]** K. Hirao, and K. Miura. “Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser,” *J. Non-Cryst. Solids*, **239**(1-3), 91-95 (1998).

**[HMYO+88]** B. Henderson, A. Marshall, M. Yamagat, K.P. O'Donnell, and B Cockayne, “The temperature dependence of Cr<sup>3+</sup> photoluminescence in some garnet crystals,” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 6187-6198 (1988).

**[HNCC09]** G.S Henderson, D. Neuville, B. Cochain, and L. Cormier. “The structure of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and melts: A raman spectroscopy study”, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**(8), 468-474 (2009).

**[Hua93]** S. Huart, “Polarisation de la lumière,” Masson (1993).

**[HWGB+99]** D. Homoelle, S.Wielandy, Alexander L. Gaeta, N. F. Borrelli, and C. Smith, “Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses,” *Opt. Lett.*, **24**(18), 1311-1313 (1999).

**[JNTM+06]** S. Juodkazis, K. Nishimura, S. Tanaka, H. Misawa, E. G. Gamaly, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. T. Tikhonchuk, “Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures,” *Phys. Rev. Lett.*, **96**(16), 166101 (2006).

**[KD03]** S. O. Kucheyev, and S. G. Demos, “Optical defects produced in fused silica during laser-induced breakdown,” *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3230-3232 (2003).

**[Kel58]** L. V. Keldysh. “Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields,” *J. Exp. Theor. Phys., JETP*, **6**(4), 763-770 (1958).

**[Kel65]** L. V. Keldysh. “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,” *J. Exp. Theor. Phys., JETP*, **20**(5), 1307–1314 (1965).

**[KH94]** K.J. Kingma, and R. J. Hemley. “Raman spectroscopic study of microcrystalline silica,” *Am. Mineral*, **79**, 269-273 (1994).

**[KH05]** N. Kuzuu and H. Horikoshi, “X-ray induced absorption in fused silica containing various amounts of OH,” *J. Appl. Phys.*, **97**(9), 1–8 (2005).

[KM05] H. Ki, and J. Mazumder, “Numerical simulation of femtosecond laser interaction with silicon,” *J. Laser Appl.*, **17**(2), 110-117 (2005).

[Kro08] D.M. Krol, “Femtosecond laser modification of glass,” *J.Non-Cryst. Solids*, **354**, 416-424 (2008).

[Kro12] D.M. Krol, in *Femtosecond Laser Micromachining: Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials*, ed by R. Osellame, G. Cerullo, and R Ramponi. *Spectroscopic Characterization of Waveguides* (Springer-Verlag, Berlin, 2012), pp. 43–65.

[KRVS00] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, “ Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses,” *Phys. Rev. B*, **61**(17), 11437-11450 (2000).

[KSH14] K. Kajihara, L. Skuja, and H. Hosono, “Diffusion and reactions of photoinduced interstitial oxygen atoms in amorphous SiO<sub>2</sub> impregnated with <sup>18</sup>O-labeled interstitial oxygen molecules,” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4282-4286 (2014).

[KSHH02] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, “Diffusion and Reactions of Hydrogen in F2-Laser-Irradiated SiO<sub>2</sub> Glass,” *Phys. Rev. Lett.*, **89**(13), 135507 (2002).

[KSNK87] V.S Khotimchenko, G.M. Sochivkin, I.I. Novak, and K.N. Kuksenko “Determining the content of hydrogen dissolved in quartz glass using the methods of Raman scattering and mass spectroscopy,” *J. Appl. Spectr.*, **46**(6), 632-635 (1987).

[LB05] S. G Leon, and T.A. Birks, “Multimode fiber devices with single-mode performance,” *Opt. Lett.*, **30**(19), 2545-2545 (2005).

[LGGR+14] M. León, L. Giacomazzi, S. Girard, N. Richard, P. Martín, L. Martín-Samos, A. Ibarra, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, "Neutron irradiation Effects on the structural properties of KU1, KS-4V and I301 Silica Glasses," *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **61**, 1522 (2014).

[LHOP17] M. Lancry, B. Hari Babu, N. Ollier, and B. Poumellec, “Radiation hardening of silica glass through fictive temperature reduction,” *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **8**, 285-290 (2017).

[LMNG99] M. Li, S. Menon, J.P. Nibarger, and G.N. Gibson, “Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, **82**(11), 2394-1397 (1999).

[MAW06] G.D. Marshall, M. Ams, and M.J. Withford, “Direct laser written waveguide-Bragg gratings in bulk fused silica,” *Opt. Lett.*, **31**(18), 2690-2691 (2006).

[MB83] L. McCaughan and E. Bergmann, “Index distribution of optical waveguides from their mode profile,” *J. Light. Technol.* **1**(1), 241-244 (1983).

[**MBCS03**] A. Milleville, L. Bellot-Gurlet, B. Champagnon, and D. Santallier, “ La micro-spectroscopie Raman pour l’étude des obsidiennes: structure, micro-inclusions, et études de provenance ?,” *Revue d’Archéométrie*, **27**(1) ,123-130 (2003).

[**MC96**] I. Mansour and F. Caccavale, “An improved procedure to calculate the refractive index profile from the measured near-field intensity,” *J. Light. Technol.* **14**(3), 423-428 (1996).

[**McM84**] P. McMillan, “Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy,” *Am. Mineral.*, **69**, 622-644 (1984).

[**MDVM+13**] K. Mishchik, C. D’Amico, P. K. Velpula, C. Mauclair, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, “Ultrafast laser induced electronic and structural modifications in bulk fused silica,” *J. Appl. Phys.*, **114**(6), 133502 ( 2013).

[**Mes07**] Fabrizio Messina. Role of hydrogen on the generation and decay of point defects in amorphous silica exposed to UV laser radiation. *Optics / Photonic. Università degli Studi di Palermo - Palermo*, 2007. English.

[**MGCM+15**] A. Morana, S. Girard, M. Cannas, E. Marin, C. Marcandella, P. Paillet, J. Périssé, J.R. Macé, R. Boscaino, B. Nacir, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “ Influence of neutron and gamma-ray irradiations on rad-hard optical fiber,” *Opt. Mater. Express*, **5**(4), 898-910 (2015).

[**Min**] <http://webmineral.com/data/Stishovite>

[**Mis12**] Konstantin Mishchik. Ultrafast laser-induced modification of optical glasses: a spectroscopy insight into the microscopic mechanisms. *Optics / Photonic. Université Jean Monnet - Saint-Etienne*, 2012. English.

[**Mon03**] J.D. Monnier, “Optical interferometry in astronomy,” *Rep. Prog. Phys.*, **66**(5),1-86 (2003).

[**MQGM+04**] S. S. Mao, F. Qur, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin. “Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics,” *Appl. Phys. A*, **79**(7), 16951709 (2004).

[**MR81**] E. Modone, and G. Roba, “OH reduction in performs by isotope exchange,” *Electron. Lett.*, **17**(21), 815-817 (1981).

[**MRFV+03**] J. Martínez , A. Ródenas , T. Fernandez , J.R Vásquez De Aldana, R. Thomson, M. Aguiló , A.K. Kar, J. Solis,and F. Díaz , “3D laser-written silica glass step-index high-contrast waveguides for the 3.5  $\mu\text{m}$  mid-infrared range,” *Opt. Lett* **40**(24), 5818-5821 (2003).

[**Nal01**] H. S. Nalwa, “Silicon-Based Materials and Devices,” Academic Press (2001).

- [**NGM85**] V. Nathan, A. H. Guenther, and S. S. Mitra. "Review of multi-photon absorption in crystalline solids," *J. Opt. Soc. Am.*, **2**(2), 294-316 (1985).
- [**NWI+96**] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, and Y. Ohki, "Visible photoluminescence from Si clusters in  $\gamma$ -irradiated amorphous SiO<sub>2</sub>," *J. Appl. Phys.*, **80**(6),3513-3517 (1996).
- [**OCMY+05**] R.Osellame, N. Chiodo, V. Maselli, A. Yin, M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, P. Laporta, L. Aiello, S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio, and G. Pierattini, "Optical properties of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti:sapphire femtosecond oscillator," *Opt. Express* **13**(2), 612-620 (2005).
- [**OPMB+17**] N. Ollier , K. Piven , C. Martinet , T. Billotte , V. Martinez , D.R. Neuville , and M. Lancry, "Impact of glass density on the green emission and NBOHC formation in silica glass: A combined high pressure and 2.5 MeV electron irradiation," *J. Non-Crystal. Solids*, **476**, 81-86 (2017).
- [**ORSS+99**] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimida, Y. Syono, and C. Willaime, "A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica," *Physics and Chemistry of Minerals*, **26**(4), 304-311 (1999).
- [**OTMR+03**] R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, R. Ramponi, P. Laporta, D. Polli, S. D. Silvestri, and G. Cerullo, "Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams," *J. Opt. Soc. Am. B* **20**(7), 1559-1567 (2003).
- [**PC98**] A. Pasquarello, and R. Car, "Identification of Raman defect lines as signatures of rings structures in vitreous silica," *Phys. Rev. Lett.*, **80**(23), 5145-5147 (1998).
- [**PDGM96**] G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, and P. Martin, "Conduction electrons in wide-bandgap oxides: a subpicosecond time-resolved optical study," *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 107(1-4), 97-101 (1996).
- [**PLPA08**] B. Poumellec, M. Lancry, J.C Poulin, and S. Ani-Joseph, "Non reciprocal writing and chirality in femtosecond laser irradiated silica," *Opt. Express*, **16**(22), 18354-18361 (2008).
- [**PNDB96**] B. Poumellec, P. Niay, M Douay, and J.F. Bayon, "The UV-induced refractive index grating in Ge:SiO<sub>2</sub> preforms: additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**,1842–1856 (1996).
- [**Pri72**] W. Primak. "Mechanism for the radiation compaction of vitreous silica," *J. Appl. Phys.*, **43**(6), 2745-2754 (1972).

**[PSG00]** G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, “Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and technology,” Kluwer Academic (2000).

**[PSS08]** 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**(6), 063516 (2008).

**[QGM01]** F. Quere, S. Guizard, and P. Martin. “Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics,” *Europhys. Lett.*, **56**(1), 138–144 (2001).

**[Que00]** Fabien Quéré. Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense. Physique [physics]. Université Paris-Sorbonne- Paris IV, 2000. Français.

**[RBTC+95]** V. A. Radtsig, V. N. Bagratashvili, S. I. Tsypina, P. V. Chernov, and O. Rybaltovskii, “Photoinduced Reactions of Oxygen-Deficient Centers with Molecular Hydrogen in Silica Glasses,” *Journ. Phys. Chem.* **99**, 6640-6647 (1995).

**[Ret06]** B. Rethfeld. “Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics,” *Phys. Rev. B*, **73**(3), 035101-6 (2007).

**[RLSA99]** A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi. “Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation,” *Appl. Phys. A*, **69**, S373-S376 (1999).

**[RPMS17]** M. Royon, D. Piétroy, E. Marin, and A. Saulot, “A thermomechanical sensor using photo-inscribed volume Bragg gratings,” *Trib. Int.*, **115**, 417-423 (2017).

**[SB02]** A. M. Streltsov, and N. F. Borrelli. “Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**(10), 2496–2504 (2002).

**[SBM01]** 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. Sc. Tec.* **12**(11), 1784–1794 (2001).

**[SCFL+02]** L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, “Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica,” *Phys. Rev. Lett.*, **89**(18), 1-4 (2002).

**[SCS62]** C.B Sclar, L.C. Carrison, and C.M. Schwartz, “Optical crystallography of Coesite,” *Am. Mineral.*, **47**(11-12), 1292-1302 (1962).

**[SD03]** S. Sen and J. Dickinson. “Ab initio molecular dynamics simulation of femtosecond laser-induced structural modification in vitreous silica,” *Phys. Rev. B*, **68**(21), 214204 (2003).

- [**SDPN+07**] A. Szameit, F. Dreisow, T. Pertsch, S. Nolte, and A. Tünnermann, “Control of directional evanescent coupling in fs laser written waveguides,” *Opt. Express*, **15**(4), 1579-1587 (2007).
- [**SFHR+96**] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. “Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics,” *Phys. Rev. B*, **53**(4), 1749-1761 (1996).
- [**SFPM99**] 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**(4-6), 279-284 (1999).
- [**SGFS79**] M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. J. Sigel, “Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas,” *J.Non-Cryst. Solids*, **32**(1-3), 313-326 (1979).
- [**She63**] P. G. Shewmon, *Diffusion in solids*, McGraw-Hill, USA (1963).
- [**She04**] J. Shelby. “Density of vitreous silica,” *J.Non-Cryst. Solids*, **349**, 331-336 (2004).
- [**shl88**] A. L. Shluger. “The model of a triplet self-trapped exciton in crystalline SiO<sub>2</sub>,” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**(13), L431 (1988).
- [**SJAB05**] N. Singh, S.C. Jain, A;K Aggarwal, and R.P. Bajpai,“ Fibre Bragg grating using phase mask technology, ” *J Sci Ind Res*, **64**(2), 108-115 (2005).
- [**SKKH+02**] L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, and H. Hosono, “The behavior of interstitial oxygen atoms induced by F2 laser irradiation of oxygen-rich glassy SiO<sub>2</sub>” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **191**(1-4), 127-130, (2002).
- [**Sku94**] L. Skuja, “The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO<sub>2</sub>,” *J. Non-Crystal. Solids*, **179**, 51-69 (1994).
- [**Sku98**] L. Skuja. “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide,” *J. Non-Cryst. Solids* **239**(1-3), 16-48 (1998).
- [**Sku00**] L. Skuja, “Optical properties of defects in silica,” In “Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: Science and Technology” edited by G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom, Kluwer Academic Publishers, 73-116 (2000).
- [**SM85**] D. Strickland, and G. Mourou, “Compression of amplified chirped optical pulses,” *Opt. Commun.*, **56**(3), 219–221 (1985).

[SMG04] C.W. Smelser, S. J. Mihailov, and D. Grobnic, "Hydrogen loading for fiber grating writing with a femtosecond laser and phase mask," *Opt. Lett.* **29**(18), 2127-2129 (2004).

[SMG05] C.W. Smelser, S.J. Mihailov, and D. Grobnic, "Formation of Type I-IR and Type II-IR gratings with an ultrafast IR laser and a phase mask," *Opt. Lett.*, **13**(14), 5377-5386 (2005).

[SO97] R.E. Schenker and W. G. Oldham. "Ultraviolet-induced densification in fused silica," *J. Appl. Phys.*, **82**(3), 1065-1071 (1997).

[SS90] A. Shluger, and E. Stefanovich. "Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B*, **42**(15), 9664-9673 (1990).

[SSI02] N. Shimodaira, K. Saito, and J. Ikushima, "Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperature ,"Neutron irradiation effects and structure of non crystalline SiO<sub>2</sub>," *J. Appl. Phys*, **91**(6),3522-3525 (1902).

[ST77] P. N. Sen, and M. F. Thorpe. "Phonons in AX<sub>2</sub> glasses: From molecular to band-like modes," *Phys. Rev. B*, **15**(8), 4030-4039, (1977).

[STSM+07] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K .Hirao. "Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass," *Opt. Express*, **15**(9), 5674-586 (2007).

[STSM+11] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao. "Thermal and shock induced modification inside a silica glass by focused femtosecond laser pulse," *J. Appl. Phys.*, **109**(2), 023503 (2011).

[SW82] J. Stone, and G.E. Walfaren, "Overtone vibrations of OH groups in fused silica optical fibers," *J. Chem Phys.*, **76**(4), 1712-1722 (1982).

[SW96] K. S. Song, and R. T. Williams. *Self-Trapped Excitons*. Springer-Verlag Telos 2<sup>nd</sup> edition (1996).

[SWBH10] R. Stoian, M. Wollenhaupt, T. Baumert, and I. V. Hertel, "Pulse shaping in laser material processing," In "laser precision micro-fabrication" edited by K. Sugioka, M. Meunier, A. Piqué, 121-144 (2010).

[TBLK+11].R.R Thomson, T.A. Birks, S. G. Leon-Saval, A.K. Kar, and J. Bland-Hawthorn, "Ultrafast laser inscription of an integrated photonic lantern," *Opt. Express*, **19**(6), 5698-5705 (2011).

[Tho81] K. K. Thornber, "Applications of scaling to problems in high-field electronic transport," *J. Appl. Phys.* **52**(1), 279–290 (1981).

[**Too46**] A. Q. Tool. “Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range,” *J. of Am. Ceram. Soc.*, **29**(9), 240-253 (1946).

[**Tra07**] F. N. Trager, “Springer Handbook of Lasers and Optics,” Springer-Verlag New York Inc. 1<sup>st</sup> edition (2007).

[**TRMO11**] S. Triollet, L. Robert, E. Marin, Y. Ouerdane. “Discriminated measures of strain and temperature in metallic specimen with embedded superimposed long and short fibre Bragg gratings,” *Meas. Sci. Technol*; **22**(1), 0152021-8 (2011).

[**TSZE+06**] V. V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde. “Multiphoton ionization in dielectrics: Comparison of circular and linear polarization,” *Phys. Rev. Lett.*, **97**(23), 237403 (2006).

[**Vel15**] Praveen Kumar Velpula. High aspect ratio sub-micron structuring of transparent materials using non-diffractive ultrafast laser beams : dynamics and interaction regimes. Optics / Photonic. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2015. English.

[**Weii00**] M. Weiner, “Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators,” *Review of Scientific Instruments*, **71**(5), 1929–1960 (2000).

[**WJS+99**] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa, “Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica,” *Phys. Rev. B*, **60**(14), 9959-9964 (1999).

[**WNCT02**] 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**(21), 4360-4364 (2002).

[**WS78**] G.E. Walfaren, and S.R. Samanta, “Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica,” *J. Chem Phys.*, **69**(1), 493-494 (1978).

[**ZAFN+06**] L. Zheng, Q. An, R. Fu, S. Ni, and S.N. Luo. “Densification of silica glass at ambient pressure,” *J. Chem. Phys.*, **125**(15), 154511-7 (2006).

[**Zei**] <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/contrast.html>

[**Zer55**] F. Zernike, “How I discovered phase contrast,” *Science* **121**(3141), 345–349 (1955).

[**ZGTT02**] A.P. Zhang, B.O. Guan, X.M. Tao, and H.Y. Tam, “Experimental and theoretical analysis of fiber Bragg gratings,” *Opt. Commun*, **206**(1-3), 81-87 (2002).

[**ZLS04**] Z. Zheng, J.C Lambropoulos, and A. W. Schmid, “UV-laser induced densification of fused silica: a molecular dynamics study,” *J. Non-Crystal. Solids*, **347**(1-3), 144-152 (2004).

# Liste des publications et conférences

## Publications dans journaux internationaux

M. Royon, D. Piétroy, E. Marin, and A. Saulot, “A thermomechanical sensor using photo-inscribed volume Bragg gratings,” *Trib. Int.*, **115**, 417-423 (2017).

M. Royon, E. Marin, S. Girard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, “ X-rays preconditioning for enhancing refractive index contrast in femtosecond laser photo-inscription of embedded waveguides in pure silica ,” (En cours de soumission à *Optical Materials Express*).

## Proceedings

M. Royon, E. Marin, S. Girard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, “Impact of H<sub>2</sub> loading on the refractive index change in waveguides written by femtosecond laser pulses in pure silica glasses,” *OSA Proceedings, BGPP* (2016).

A. Alessi, C. D’Amico, S. Girard, M. Royon, F. Youssef, M. Raine, M. Gaillardin, N. Richard, P. Paillet, R. Stoian, A. Boukenter and, Y. Ouerdane, “Confocal-micro-luminescence characterization of femtosecond laser irradiated silica and borosilicate glasses,” *NIMB proceedings*, (Soumis).

## Participations en conférences nationales

**JNOG2015**, M. Royon, D. Piétroy, E. Marin, A. Saulot et, R. Stoian, “Capteur de température à réseaux de Bragg photo-inscrits par laser ultra-bref,” *Journées Nationales d’Optique Guidée*, Rennes (2015). Poster

## Participations en conférences internationales

**LPM2016**, M. Royon, C. D’amico, C. Caillaud, J. Troles, E. Marin, L. Calvez, V. Nazabal, J. P. Colombier, M. K. Bhuyan, P. K. Velpula, M. Somayaji, G. Cheng, and R. Stoian, “Material preconditioning for high-contrast refractive index changes in 3D ultrafast laser photo-inscription, ” *17<sup>th</sup> international symposium laser precision microfabrication*, Xi’an, Chine (2016). Présentation orale.

**SiO<sub>2</sub>2016**, M. Royon, E. Marin, S. Girard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, “X-rays preconditioning effects on the induced refractive index change in femtosecond laser fabrication of embedded waveguides in silica glasses,” *11<sup>th</sup> international symposium on SiO<sub>2</sub>, advanced dielectrics and related devices*, Nice, France (2016). Présentation orale.

**BGPP2016**, M. Royon, E. Marin, S. Girard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, “Impact of H<sub>2</sub> loading on the refractive index change in waveguides written by femtosecond laser pulses in pure silica glasses,” , *Bragg gratings, photosensitivity and poling in glass waveguides*, Sydney, Australie (2016). Présentation orale.

# Abstract

Nowadays, ultrafast lasers and particularly femtosecond laser are promising tools in photonic applications. Using a focused femtosecond laser beam in a transparent dielectric material such as fused silica, the energy is deposited and confined to a focal volume leading to a localized refractive index change ( $\Delta n$ ) through nonlinear processes. The typical intensity ranges for photo-inscription allow for tuning index changes from isotropic soft positive index changes (denoted as Type I) to strong negative and anisotropic driven index variations (denoted as Type II). The first regime is used for guiding properties. As a consequence, this regime of interaction can be used to photo-inscribe waveguides, 3D photonic devices, splitters, Bragg gratings or binary data storage with a more or less exotic structure. The main challenge is to optimize their performances by developing optical functions related to a refractive index variation. Controlling the laser induced refractive index change is thus a key parameter. In this thesis, we present several approaches to improve the contrast of the laser induced  $\Delta n$  by preconditioning the sample before the photo-inscription. In order to demonstrate the beneficial effect of those treatments, we applied photoluminescence (PL) and Raman spectroscopies, followed by the measurement of the corresponding  $\Delta n$ . The first preconditioning is based on an X-rays pre-treatment with accumulated doses up to 6 MGy. Results show that the ultrafast laser-induced  $\Delta n$  is higher in samples pre-irradiated with X-rays. The effect of such preconditioning lies in the generation of defects (NBOHC) and precursors by energetic X-ray photons, enhancing a subsequent laser-induced densification process. At the same time, the preconditioned material reaction to light allows to extract important physical information on the transformation processes, linking defect production and densification rates. The second treatment corresponds to a pre-hydrogenation of the bulk. The photo-inscription of waveguides in a pre-hydrogenated sample shows a higher  $\Delta n$  and a higher densification compared with those written in a pristine sample. As we have a higher contrast at a same dose of photons compared with the pristine sample, those different preconditioning determine faster photoinscription processes especially for 3D photonics application.

# Résumé

De nos jours, les lasers impulsions et en particulier les lasers femtosecondes sont d'un grand intérêt pour les applications photoniques. En effet, en focalisant les impulsions au sein de matériaux transparents, l'énergie se trouve déposée et confinée dans le volume focal provoquant alors une modification locale de l'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) par le biais de processus non linéaires. Selon la dose accumulée et l'énergie de l'impulsion, il est possible d'induire des variations d'indice positives et isotropes (Type I) ou de fortes variations d'indice négatives et anisotropes (Type II). Le premier régime mentionné est utilisé pour des propriétés de guidage. Aussi, cela rend possible la création de guides d'ondes, coupleurs, réseaux de Bragg et composants photoniques 3D possédant des designs plus ou moins exotiques. L'objectif principal est donc d'optimiser la performance des différents composants optiques pour lesquelles le contrôle de  $\Delta n$  est crucial. Au cours de cette thèse, nous proposons deux approches afin d'améliorer et d'optimiser la variation d'indice, basés sur le pré-conditionnement du matériau avant l'irradiation femtoseconde. Dans le but de vérifier le bénéfice de tels pré-traitements, nous avons utilisé des techniques spectroscopiques à savoir la photoluminescence (PL) associée à l'étude Raman mais également la mesure de  $\Delta n$ . Le premier pré-traitement est basé sur une pré-irradiation X avec des doses accumulées jusqu'à 6 MGy. Les résultats montrent que le  $\Delta n$  des guides d'ondes est grandement amélioré pour ces échantillons. L'effet d'un tel pré-traitement réside dans la génération de défauts (NBOHC) induit par des photons X, améliorant ainsi le processus de densification induit par laser. Le second traitement correspond à une pré-hydrogénation de différents massifs de silice. La photo-inscription de guides d'ondes dans de tels échantillons montre une densification plus importante d'une part mais également un  $\Delta n$  plus contrasté. Au travers de ces deux techniques distinctes de pré-conditionnements, nous obtenons un  $\Delta n$  plus important à même dose de photon comparé à un échantillon non traité ; il est alors possible d'obtenir des processus de photo-inscription plus rapides, notamment dans le domaine de la photonique 3D.