



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de verres pour l'impression 3D par laser : verres phosphates et d'oxydes lourds à l'argent

Théo Guérineau

► **To cite this version:**

Théo Guérineau. Synthèse et caractérisation de verres pour l'impression 3D par laser : verres phosphates et d'oxydes lourds à l'argent. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0071 . tel-03311678

HAL Id: tel-03311678

<https://theses.hal.science/tel-03311678>

Submitted on 2 Aug 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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Théo GUERINEAU

**Synthèse et caractérisation de verres pour l'impression 3D
par laser : verres phosphates et d'oxydes lourds à l'argent**

Sous la direction de : Thierry CARDINAL

Soutenue le 08 juillet 2020

Membres du jury :

Mme. ROUGIER, Aline	Directeur de recherche	ICMCB	Président
M. STOIAN, Razvan	Directeur de recherche	Laboratoire H. Curien	Rapporteur
M. TROLES, Johann	Professeur	ISCR	Rapporteur
Mme. JURDYC, Anne-Marie	Directeur de recherche	ILM	Examineur
M. PETIT, Yannick	Maître de conférences	CELIA	Examineur
M. CANIONI, Lionel	Professeur	CELIA	Invité

Titre : Synthèse et caractérisation de verres pour l'impression 3D par laser : verres phosphates et d'oxydes lourds à l'argent

Résumé : La recherche de nouvelles technologies de rupture pour le développement de systèmes photoniques performants, compacts et à moindre consommation énergétique représente un défi majeur dans le domaine des matériaux. A cette problématique, l'inscription laser directe dans les matériaux vitreux transparents est une approche à fort potentiel. En effet, par modification multi-échelle (du nanoscopique au macroscopique) en trois dimensions, une multitude de fonctionnalités peut être incrémentée par cette technique tout-optique. Une approche novatrice repose sur l'irradiation laser femtoseconde de verres non conventionnels, dont la photosensibilité a été améliorée en amont, dès la conception du verre. Ainsi, dans un verre comportant des ions argent, l'inscription laser directe permet le déploiement de nombreuses fonctionnalités reposant sur la photochimie induite de l'argent, sans pour autant affecter la qualité optique de la matrice vitreuse. Une telle photostructuration permet notamment dans les verres phosphates de générer de nouvelles espèces moléculaires correspondant à des agrégats d'argent. Sur des échelles sub-microniques et en trois dimensions, la formation contrôlée de ces espèces permet la création maîtrisée de plusieurs propriétés optiques à très fort contraste optique : fluorescence, variation d'indice de réfraction, génération de seconde et troisième harmonique, voire développement de nanoparticules métalliques plasmoniques.

Les travaux exposés dans cette thèse traitent d'aspects théoriques et technologiques en science des verres, s'articulant autour de la photochimie de l'argent. Premièrement, dans un système vitreux phosphate $P_2O_5 - Ga_2O_3 - Na_2O$ dopé à l'argent (GPN:Ag), une étude détaillée portant sur les relations structure-propriété a été réalisée. Grâce à cette étude, une corrélation entre la structure vitreuse, l'environnement de l'argent et la photosensibilité des verres a pu être mise en évidence. Deuxièmement, deux compositions du système vitreux GPN:Ag, respectivement de faible et forte photosensibilité, ont été soumises à l'implémentation de deux fonctionnalités : l'inscription laser de structures résilientes aux rayons X et le fibrage de ces verres. L'apport de ces fonctionnalités atteste des fortes potentialités et valeurs ajoutées de cette famille de verre GPN:Ag pour l'élaboration de capteurs intégrés et/ou fibrés de rayons X. Parallèlement, l'étude réalisée entre deux verres phosphates à l'argent avec ou sans ions co-mobiles (sodium, fluor) a permis de mieux appréhender la propriété de réinscription laser, corrélée à la gestion du réservoir d'ions argent. Par approche tout-optique, des périodicités spatiales de 200 à 300 nm ont ainsi pu être obtenues dans une composition GPN:Ag spécialement élaborée. La maîtrise conjointe de la synthèse de verres spéciaux et de la structuration laser, a conduit à la première démonstration de réseaux de Bragg intégrés à des guides d'onde, uniquement sous-tendus par la photochimie de l'argent sous irradiation laser. Troisièmement, un nouveau système vitreux d'oxydes lourds $Ga_2O_3 - Ge_2O - K_2O$ (GGK), compatible avec la photochimie de l'argent, a été considéré. Ce système vitreux est très intéressant car il possède une fenêtre de transmission étendue jusque dans l'infrarouge moyen. Par frittage flash de poudre de verre GGK, des pastilles transparentes amorphes et vitrocéramisées de phase non-centrosymétrique $KGaGeO_4$ ont pu être obtenues. Conjointement, l'introduction d'argent dans le verre GGK étant délicate, une étude substituant des ions potassium par du baryum a mis en évidence la stabilisation de l'argent dans la matrice vitreuse. En perfectionnant les rapports cationiques de ces verres GGK avec du baryum, un verre accueillant la photochimie de l'argent a pu être élaboré et photostructuré par laser. Ce nouveau verre ouvre alors le large potentiel de structuration laser à l'argent pour la gamme de longueur d'onde d'intérêt entre 3 et 5 μm .

Mots clés : Verres, Fibres, Luminescence, Thermique, Optique

Title: Synthesis and characterization of glass for laser 3D printing: silver-containing phosphate or heavy metal oxide

Abstract: The research of new breakthrough technologies in integrated optics presents many challenges to reach high-performance, compact and energy- and cost-efficient photonic systems. To this issue, direct laser writing in transparent amorphous materials is a high-potential approach. Indeed, by multi-scale modifications (from nanoscopic to macroscopic) in three dimensions, a large panel of functionalities can be incremented by this all-optical technique. An innovative approach is based on femtosecond laser irradiation of specialty glasses, whose photosensitivity has been improved upstream, at the design stage. In this way, direct laser writing in silver photosensitized glasses allows for the deployment of various functionalities supported by the laser-induced silver photochemistry, without affecting the glass matrix. In particular for phosphate glasses, such a photostructuring offers the ability to generate new molecular species, corresponding to the silver clusters. Indeed, the controlled formation of these aggregated species at the (sub-)micronic scale and in three dimensions, provides the controlled creation of several optic properties with a very high optical contrast: fluorescence, refractive index variation, second and third harmonic generation, and development of plasmonic metal nanoparticles.

The work presented in this thesis deals with theoretical and technological aspects in glass science, focusing on the photochemistry of silver. First, in a phosphate glass system $P_2O_5 - Ga_2O_3 - Na_2O$ doped with silver (GPN:Ag), a detailed study of the structure-property relationship has been carried out. Thanks to this study, a correlation between the glass structure, the silver environment and the glass photosensitivity has been clearly evidenced. Second, two compositions from the GPN:Ag glass system, respectively of low and high photosensitivity, have been subjected to the implementation of two functionalities with glass fiber drawing and laser inscription of X-ray resilient structures. The contribution of these two functionalities highlights the strong potential and added value of this GPN:Ag glass family for the elaboration of integrated and/or fiber X-ray sensors. In the meantime, a study has been conducted on two phosphate glasses with or without co-mobile ions, such as sodium or fluorine, allowing for a better understanding of the laser rewriting property, in correlation with the management of the silver ion reservoir. By all-optical approach, sub-diffraction spatial periodicities from 200 to 300 nm have been obtained in an optimized GPN:Ag composition. The tailoring of both the special glass synthesis and laser structuring has led to the first demonstration of Bragg gratings integrated into waveguides. Third, a new heavy oxide glass system $Ga_2O_3 - Ge_2O - K_2O$ (GGK), compatible with the silver photochemistry, has been considered. This glass system is highly interesting since it has an extended transmission window up to the mid-infrared. Thanks to spark plasma sintering of GGK glass powder, transparent amorphous and $KGaGeO_4$ non-centrosymmetric glass-ceramic pellets have been synthesized. By improving the cationic ratios of these GGK glasses with barium, a glass hosting the silver photochemistry has been elaborated and laser photostructured. This new glass opens up the wide potential of laser-induced silver photochemistry for photonic applications in the wavelength range of interest between 3 μm and 5 μm .

Keywords: Glass, Fibers, Luminescence, Thermal, Optical

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

[ICMCB - CNRS UPR9048, 87 Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC]

« Assurons-nous bien du fait avant que de nous inquiéter de la cause. »

Bernard Le Bovier de Fontenelle,
Histoire des oracles, 1686, Première dissertation, IV

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dans le cadre d'une collaboration avec le Centre Lasers Intenses et Application. Ainsi, je souhaiterais remercier Mario Maglione et Aline Rougier, respectivement Directeur et Directrice-Adjointe de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. De plus, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Aline Rougier qui a accepté de présider ce jury de thèse.

J'aimerais remercier le Professeur Johann Troles, de l'Université de Rennes 1, et le Directeur de recherche Razvan Stoian, de l'Université de Saint-Etienne, d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude aux autres membres de ce jury de thèse, à savoir la Directrice de recherche Anne-Marie Jurdyc, de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et le Professeur Lionel Canioni, de l'Université de Bordeaux, qui ont participé à ce jury de thèse.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit n'auraient pu voir le jour sans la présence de mes deux directeurs de thèse, Thierry Cardinal et Yannick Petit. J'ai à cœur de penser qu'une thèse ne porte pas uniquement sur les résultats obtenus, mais bien plus sur l'apprentissage de l'étudiant doctorant. Durant ces trois années, vous avez su chacun à votre tour et à votre manière me délivrer les clefs scientifiques et humaines, nécessaires à mon apprentissage de futur chercheur. Je me considère chanceux d'avoir pu compter sur votre aide, tout en connaissant votre emploi du temps (bien souvent) surchargé. Votre façon d'aborder la Science reste pour moi un fabuleux modèle, que j'espère être capable de répliquer dans le futur. Je pense sincèrement que l'on s'instruit constamment à chacune des discussions que l'on peut entretenir avec vous. Je tenais à vous remercier de la confiance que vous avez su me donner et pour les nombreuses heures (quelques fois soutirées) que vous avez prises pour apporter des réponses à mes très nombreux questionnements. Cette thèse n'aurait pu, j'en suis convaincu, être ce qu'elle fût sans le climat propice et agréable que vous avez su instaurer entre les deux groupes de recherche. Je vous suis redevable de tout ce que j'ai pu apprendre grâce à vous. Merci à vous !

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues, et pour certains amis, du groupe 3, qui ont su au travers d'une discussion, d'une manip, d'une pause-café (gâteaux) rendre cette expérience de vie bien plus agréable : Inès Andron, Tiphaine Bazin, Marie Bourdin, Florian Calzavara, Alexis Courbefin, Julia Courtois, Sylvain Danto, Alain Demourgues, Etienne Durand, Georges El Dib, Alain Garcia, Evelyne Fargin, Alexandre Fargues, Manuel Gaudon, Benoit Glorieux, Simon Guene-Girard, Véronique Jubera, Simon Kaser, Rémy Pointecouteau, Sandrine Quillateau, François Rouzé l'Alzit, Téo Skopak, Clément Strutynsky, Rayan Zaitier & Reda Zaki. Mais aussi aux collègues brésiliens que j'ai eu la chance de rencontrer pendant une courte période de cette thèse : Fabia Cassanjes, Hssen Fares, Gustavo Galeani, Marcelo Nalin & Gael Poirier. Enfin, je tiens à remercier les stagiaires qui ont su contribuer de près ou de loin à cette thèse : Luzangel Reyes, Moni Kumari, Ulkha Langouba, Zakaria Boumandil et Mickael Pernot.

Je tiens à remercier les personnes suivantes pour leur contribution remarquable dans l'obtention de nombreux résultats de cette thèse : Nithavong Cam (EPMA), U-Chan Chung (SPS), Rodolphe Decourt (Conductivité électrique) Mathieu Duttine (RPE), Lilian Eloy (ICP), Etienne Gontier (MEB & MET), Christine Labrugere (XPS), Sabrina Lacomme (MET), Michel Lahaye (EPMA), Eric Lebraud (DRX), Lionel Teule-Gay (Profilomètre optique), Philippe Legros (Microscopie de fluorescence), Michel Martineau (EPMA), Jean-Michel Rampnoux (Mesure d'indice), Stéphane Relexans (Conductivité électrique) & Isabelle Svahn (MEB).

J'aimerais remercier aussi mes collègues, pour certains devenus amis, du CELIA pour leur aide précieuse dans les tâches d'irradiation laser : Alain Abou Khalil, Lionel Canioni, Joelle Harb, Romain Laberdesque, Arthur Le Camus & Laura Loi.

Un grand merci aussi aux collègues, et pour certains amis, de l'ISM pour leur contribution indispensable : Frédéric Adamietz, Marc Dussauze, Lara Karam & Vincent Rodriguez.

Durant cette thèse, j'ai eu la chance de réaliser des collaborations internationales et plus particulièrement avec l'Université de Milan-Bicocca. Ainsi, je tiens à remercier la Professeure Anna Vedda et son ancienne étudiante Francesca Cova pour leur aide dans l'obtention des résultats portant sur les irradiations sous rayons X.

Un grand merci à mes donateurs privés d'Argolight : Kévin Bourhis, Gautier Papon et Arnaud Royon. Cela aura été un réel plaisir de travailler avec vous !

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes qui gravitent autour de nos travaux de recherche, à savoir aux services administratifs, gestions et entretiens, et plus particulièrement à Camille Jeand'heur, Jean-Yves Juanico, Carole Malburet & Matthieu Renaudin.

De façon plus personnelle, je tiens à remercier bien évidemment mes amis et ma famille pour leur soutien éternel, et plus particulièrement mes parents et ma sœur sans qui je ne serai plus dans la voie des sciences aujourd'hui. J'ai une pensée très émue pour les membres aujourd'hui disparus de ma famille qui ont su m'initier dès tout petit aux sciences, à l'amour de la nature et à ses découvertes... Enfin, à toi Lisa, la femme qui partage ma vie.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Positionnement, généralités et objectifs de thèse	5
I. Introduction.....	5
II. Positionnement du sujet de thèse	5
III. Généralités.....	7
1. La science des matériaux : vers l'âge du verre	7
2. Le verre.....	10
3. Interaction rayonnement-matière	23
IV. Contexte et objectifs de thèse	48
Chapitre II - Propriétés & photosensibilité du système vitreux $P_2O_5 - Ga_2O_3 - Na_2O$ dopé argent	52
I. Introduction.....	52
II. Structures des verres phosphates et gallophosphates de sodium.....	53
1. Verre phosphate.....	53
2. Verre gallophosphate de sodium.....	55
III. Etude de la photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde infrarouge	56
1. Evolution du taux de gallium.....	57
2. Evolution du taux de sodium	69
3. Discussion et bilan de l'irradiation laser femtoseconde infrarouge	81
IV. Etude de la photosensibilité sous irradiation laser nanoseconde ultraviolet	85
1. Travail préliminaire.....	85
2. Choix et propriétés physico-chimiques des compositions étudiées	91
3. Spectroscopie de luminescence et mesure de temps de vie <i>post</i> -irradiation	93
4. Bilan de l'irradiation laser nanoseconde ultraviolet.....	95
V. Etude de la photosensibilité sous irradiation de rayonnement X.....	96

1. Radioluminescence	96
2. Etude post-irradiation	99
3. Bilan de l'irradiation sous rayonnement X	108
VI. Discussion globale sur les trois types d'irradiations réalisées.....	109
VII. Conclusion.....	112
VIII. Complément de résultats.....	115
Chapitre III - Fonctionnalisation de compositions vitreuses phosphates oxyde et sodo-oxyfluorée dopées à l'argent	119
I. Introduction.....	119
II. Fonctionnalisation de verres GPN dopés à l'argent	120
1. Fibrage.....	120
2. Survie de structures photo-induites par laser femtoseconde infrarouge soumises à un rayonnement X	125
III. Comportement de réécriture sous de multiples passages laser dans des verres phosphates oxyde et sodo-oxyfluoré	133
1. Résultats préexistants dans les verres phosphates.....	133
2. Etude comparative entre verres phosphates oxyde et sodo-oxyfluoré	134
IV. Démonstration de réseaux de Bragg à l'argent dans un verre GPN	151
1. Contexte et définition.....	151
2. Choix de la composition vitreuse.....	152
3. Fabrication des réseaux de Bragg.....	153
4. Démonstration des résultats et discussion.....	158
5. Bilan de la démonstration de WBG supporté par la photochimie à l'argent dans un verre GPN	164
V. Conclusion.....	165
Chapitre IV - Synthèse, caractérisation, mise en forme et fonctionnalisation de verres à base d'oxydes lourds pour l'optique infrarouge.....	168
I. Introduction.....	168

II. Vers la formation de vitrocéramique transparente pour l'optique non-linéaire et infrarouge à partir de poudre de verre oxyde GGK.....	169
1. Préparation et résultats préliminaires	169
2. Frittage par Spark Plasma Sintering	172
3. Bilan de l'étude de frittage <i>SPS</i> du verre GGK.....	188
III. Impact de la substitution en potassium par du baryum dans le verre stœchiométrique GGK dopé à l'argent	189
1. Modifications structurales	190
2. Luminescence des verres GGBK	194
3. Stabilisation de l'argent dans la matrice vitreuse.....	198
4. Effet sur la cristallisation de surface.....	205
5. Inscription laser directe.....	213
6. Bilan de l'impact de la substitution en ion baryum sur les propriétés natives et post-irradiations laser femtoseconde infrarouge du verre GGK.....	220
IV. Transposition de la photochimie de l'argent sous irradiation laser femtoseconde infrarouge pour l'optique infrarouge	222
1. Propriétés physico-chimiques du verre BGGK vierge dopé argent	222
2. Inscription laser femtoseconde infrarouge	227
3. Bilan des propriétés physico-chimiques et de l'inscription laser dans le verre BGGK	236
V. Conclusion.....	237
Conclusion générale.....	241
Bibliographie.....	247

Table des illustrations

Figure I-1 Découverte du verre par des marchands phéniciens sur les berges du Belus.	9
Figure I-2 Thermogramme schématisé de la capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre.	11
Figure I-3 Vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la température dans deux cas considérés.	12
Figure I-4 Diagramme TTT d'un liquide surfondu.....	13
Figure I-5 Représentation structurale en 2D de l'arrangement atomique de la silice a) cristallisée et b) vitreuse.	14
Figure I-6 Images ADF-STEM de silice 2D a) cristallisée et b) amorphe déposée sur du graphène.....	15
Figure I-7 Fonctions de corrélation de paires schématiques d'un solide cristallin, gaz, liquide et solide amorphe.	15
Figure I-8 Diffractogramme d'un verre germano-gallate de potassium (courbe noire) et du composé cristallisé correspondant (courbe rouge).	16
Figure I-9 Fenêtre de transmission exprimée en coefficient d'absorption pour un verre d'oxyde germano-gallate de potassium. Les bandes à 3 μm et 4,4 μm sont attribuées respectivement aux groupements hydroxyles (OH) et au dioxyde de carbone (CO_2), résiduelles à la synthèse du verre.....	19
Figure I-10 Evolution de la partie réelle (n) et imaginaire (K) de l'indice de réfraction complexe n^* avec la fréquence.	21
Figure I-11 Schéma récapitulatif de l'évolution des potentiels énergétiques de stabilisation des différentes espèces générées par irradiation en fonction de la teneur en argent. En rouge : pièges à trou ; en bleu : pièges à électron.	26
Figure I-12 Résultats des simulations dans lesquels sont inclus les centres POHC, Ag^{2+} , Ag^0 , Ag_2^+ . (a) Pendant l'irradiation, (b) après l'irradiation (build-up), (c) durant l'exposition UV et (d) après l'exposition UV.	30
Figure I-13 Schéma de principe d'un laser.	32
Figure I-14 Profil temporel de la puissance d'un laser continu (courbe rouge) et impulsionnel (courbe bleue).	33

Figure I-15 Représentation schématique des processus non-linéaires impliqués lors d'une irradiation laser femtoseconde : ionisation a) multiphoton, b) par effet tunnel et c) par avalanche.....	34
Figure I-16 Echelle temporelle des phénomènes physiques impliqués lors de l'interaction laser-matière.	35
Figure I-17 Evolution schématique de la température au cours du temps dans un matériau irradié sous laser femtoseconde. a) Régime athermal induit par un taux de répétition faible de l'ordre du kHz et b) régime thermal induit par un taux de répétition supérieur au GHz.	36
Figure I-18 Représentation du voxel d'interaction dans le cas d'un faisceau laser de profil transverse Gaussien. L'axe Z représente la direction de propagation du faisceau laser incident	37
Figure I-19 Ion migrants observés perpendiculairement a) et parallèlement b) au faisceau incident suite à une irradiation laser femtoseconde à des taux de répétition élevés (> 200 kHz). Sur la figure b), la zone grise correspond à la zone extérieure, non fondue. Figure modifiée de [Fernandez et al. (2018)].	39
Figure I-20 a) Image MEB et b) Image FEG-SEM en mode électrons rétrodiffusés d'une structure autoorganisée créée suite à une irradiation femtoseconde monofaisceau dans un verre de silice.	40
Figure I-21 Résultats d'analyses obtenues par étude MEB en électrons rétrodiffusés sur un verre LaBGeO ₅ localement cristallisé. a) et b) Couleurs correspondant aux orientations des ou du cristal obtenues sous irradiation pour d) et e), respectivement. c) Système de coordonnées de référence au regard de la ligne cristallisée. Cartographies EBSD représentées en figure de pôles permettant de révéler les orientations spatiales pour une ligne d) polycristalline et e) monocristalline.....	41
Figure I-22 a) Image MEB après cristallisation induite par laser femtoseconde dans un verre silicate niobium lithium. Zones en pointillé blanc et rouge correspondant respectivement à la limite de la zone cristallisée et de la zone nanostructurée. b) Image MEB zoomée d'une nanostructure dont le carré vert correspond à la zone d'analyse chimique en c) niobium et silicium.....	42
Figure I-23 Processus physiques impliqués dans la formation de clusters d'argent et de nanostructures associées sous irradiation laser femtoseconde statique pluri-impulsions [Petit et al. (2018)].	44

Figure I-24 a) Reconstruction 3D d'images de microscopie confocale de fluorescence d'une structure obtenue sous irradiation immobile [Bellec et al. (2009)] ; b) Description schématique [Desmoulin et al. (2015)] et c) image de microscopie confocale de fluorescence sous excitation à 405 nm en vue du dessus de la superposition cumulative du voxel d'interaction tir-à-tir pendant une irradiation sous un déplacement de translation linéaire.	45
Figure I-25 a) Image de fluorescence d'une photographie encodée sur 16 niveaux de gris [Petit et al. (2018)] ; b) Image EFISHG cohérente pour une double ligne de fluorescence [Papon et al. (2014)] ; c) Image en contraste de phase sous lumière blanche d'une double ligne de fluorescence [Abou Khalil et al. (2017)] ; d) Lecture THG de trois plans contenant les lettres et chiffre U, B et 1 [Canioni et al. (2008)] ; e) Image de microscopie en champ clair de deux inscriptions carrées obtenue à deux fluences distinctes [Vangheluwe (2015)]......	48
Figure II-1 Représentation schématique de l'entité PO_4 sous ses formes Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0	54
Figure II-2 Représentation de l'arrangement d'entités Q^n dans les verres ultra-, poly-, pyro- et orthophosphate.	55
Figure II-3 Schéma de principe de l'insertion du gallium [6] et [4] dans le réseaux vitreux $NaPO_3$. Le terme « x fois » a été employé autour d'entité Q^1 pour mettre en évidence une répétition de cette entité correspondant à une chaîne phosphate.	56
Figure II-4 Propriétés physico-chimiques de la série GPN_x : Ag en fonction du taux cationique molaire en $GaO_{3/2}$: a) masse volumique ; b) Spectres Raman normalisés ; c) Indices de réfraction mesurés à 480, 589, 644 et 656 nm ; d) Spectres du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV/visible. Les lignes en pointillés sont des guides lors de la lecture pour a) et c).....	59
Figure II-5 a) Spectres d'excitation et d'émission normalisés du verre GPN10 ; b) Spectres d'émission des ions Ag^+ isolés et Ag^+-Ag^+ pour une excitation à 220 nm ; (c) Spectres normalisés d'excitation pour une émission à 380 nm des verres $GPN_x:Ag$	63
Figure II-6 Représentation schématique et chronologique de la construction du motif en double ligne fluorescente à différentes étapes de l'irradiation.....	64
Figure II-7 Images de fluorescence champ large du verre GPN20 sous une excitation à 365 nm ; a) Structures carrées $100 \times 100 \mu m^2$ pour plusieurs vitesses et irradiances d'irradiation correspondant à la matrice d'irradiation entière imagées grâce à un objectif	

de microscopie 10× - NA 0,25 ; b) Structure carrée obtenue avec un objectif 50× - NA 0,75 après irradiation laser 16,3 TW.cm ⁻² et une vitesse de 25 μm.s ⁻¹	65
Figure II-8 Spectres normalisés de fluorescence des structures carrées photo-induites par laser femtoseconde sous excitation UV à 405 nm pour la série GPNx :Ag obtenue par mesure de microluminescence. Des paramètres d'irradiation de (a) 25 μm.s ⁻¹ et 6,7 TW.cm ⁻² , (b) 25 μm.s ⁻¹ et 16,3 TW.cm ⁻² , (c) 500 μm.s ⁻¹ et 6,7 TW.cm ⁻² et (d) 500 μm.s ⁻¹ et 16,3 TW.cm ⁻²	67
Figure II-9 Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence obtenue par imagerie champ large de fluorescence en fonction de l'irradiance laser pour les quatre vitesses extrêmes d'inscription : a) 25 μm.s ⁻¹ , b) 50 μm.s ⁻¹ , c) 250 μm.s ⁻¹ et d) 500 μm.s ⁻¹	68
Figure II-10 Spectres d'émission et d'excitation normalisés des verres de la série GPyN:Ag. a) Compositions GP15N, GP26N et GP52N contenant 2 mol% d'argent et b) compositions homologues possédant une quantité d'ions argent fixée à 6.10 ²⁰ cm ⁻³ . A noter que x1.4 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multiplié par 1,4 afin d'obtenir la même amplitude normalisée que le spectre x1.....	71
Figure II-11 Propriétés des verres de la série GPyN:Ag en fonction du taux de NaO _{1/2} : a) masse volumique, b) spectres Raman normalisés, c) indices de réfraction mesurés à 480, 589, 644 et 656 nm et d) évolution du coefficient d'absorption linéaire dans les régions UV-Visible. Les lignes sont des guides pour l'œil pour c) et d).	72
Figure II-12 a) Evolution de la conductivité électrique mesurée pour les verres GPyN:Ag en fonction de la température ; b) Evolution de l'énergie d'activation (gauche – courbe noire) et de la conductivité électrique à 25 °C en fonction du taux de sodium.	75
Figure II-13 (a) Images de fluorescence champ large du verre GP26N sous une excitation à 365 nm de structures carrées 100x100 μm ² pour plusieurs vitesses de déplacement d'échantillon et irradiances correspondant à la matrice d'irradiation entière imagées grâce à un objectif de microscopie N PLAN EPI 10× - NA 0,25 (b) Structure carrée imagée sous microscopie confocale de fluorescence avec une excitation à 405 nm pour des paramètres d'irradiation laser 6,7 TW.cm ⁻² et 500 μm.s ⁻¹ avec un micro-objectif 63× – NA 1,4. L'image en vue de côté a été obtenue par une reconstruction d'empilement en z d'images en x et y.....	77
Figure II-14 Spectres normalisés de fluorescence des structures carrées photo-induites par laser femtoseconde à une vitesse de déplacement des échantillons de 25 μm.s ⁻¹ sous excitation UV à 405 nm obtenus par mesure de micro-luminescence des verres a) GP15N, b) GP26N et c) GP52N ; d) Superposition des spectres des verres GP15N,	

GP26N et GP52N pour une irradiation de $9,5 \text{ TW.cm}^{-2}$ et à $25 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. A noter que x22 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multipliée par 22 afin d'obtenir la même amplitude normalisée que le spectre x1.	79
Figure II-15 Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence obtenue par imagerie de fluorescence en champ large pour toutes les structures photo-induites en fonction de la vitesse d'inscription et de l'irradiance pour un verre a) polyphosphate (GP15N), b) pyrophosphate (GP26N) et c) orthophosphate (GP52N).	81
Figure II-16 a) Diagramme ternaire de la matrice vitreuse GPN contenant les séries GPNx:Ag et GPyN:Ag. b) Agrandissement du diagramme ternaire contenant les deux séries GPN étudiées avec en gradient de couleur l'évolution de la photosensibilité.	82
Figure II-17 Microfluorescence des structures photo-induites sous une excitation à 405 nm et leur intensité spectralement intégrée puis normalisée pour le verre GP15N, GP26N et GP52N pour une vitesse d'inscription laser fixée à $25 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ et plusieurs irradiances.	83
Figure II-18 Matrice d'irradiation du verre GPN15 après irradiation laser nanoseconde ultraviolet excitée sous diode UV à 365 nm. Le diamètre d'une structure est d'environ 2-3 mm.....	87
Figure II-19 Spectres normalisés de microluminescence sous excitation à 405 nm d'une structure luminescente obtenue dans un verre GPN15 par irradiation laser (courbe noire) femtoseconde infrarouge ($14,2 \text{ TW.cm}^{-2} - 25 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$) et (courbe rouge) nanoseconde ultraviolet ($172 \text{ MW.cm}^{-2} - 1.10^5$ impulsions).	88
Figure II-20 Evolutions de l'intensité intégrée de fluorescence des structures luminescentes obtenues après irradiation nanoseconde ultraviolette sous excitation UV à 365 nm du verre GPN15 pour plusieurs irradiances et pour un nombre d'impulsions laser de 1.10^5 , 1.10^3 et 1.10^2 . Intensités a-c) relatives et d-f) normalisées à $20 \text{ }^\circ\text{C}$	89
Figure II-21 Spectres bruts normalisés pour les verres GPN _P et GPN _O	92
Figure II-22 Spectres d'émission obtenus sous excitation à 355 nm après une irradiation laser ns UV de 5000 impulsions à 130 MW.cm^{-2} dans les verres GPN _P (courbe bleue) et GPN _O (courbe rouge).....	94
Figure II-23 Spectre de luminescence typique obtenu au début d'une expérience de spectroscopie résolue temporellement pour (a) GPN _P et (b) GPN _O sous une excitation à 355 nm après irradiation laser nanoseconde ultraviolet de 5000 impulsions à 130 MW.cm^{-2} . Les conditions expérimentales sont sélectives temporellement afin d'acquérir les	

signaux de luminescence. Déclin temporel extrait de la spectroscopie résolue temporellement (a, b), respectivement pour(c) GPN _P et (d) GPN _O	95
Figure II-24 Spectres de radioluminescence en fonction de la dose X pour les verres (a) GPN _P et (b) GPN _O	97
Figure II-25 Evolution de l'intensité intégrée normalisée au maximum de radioluminescence en fonction de la dose X cumulée au cours du temps (à débit de dose constant de 0,36 Gy/s), pour les verres GPN _P et GPN _O	99
Figure II-26 Spectres d'absorption après irradiation X pour les verres a) GPN _P et b) GPN _O , après plusieurs doses irradiations X de 0 Gy à 3 kGy. Spectres différences en terme de coefficient d'absorption entre les doses 5 mGy vs. 0 mGy, 50 Gy vs. 5 Gy et 500 Gy vs. 50 Gy dans les deux compositions vitreuses, respectivement c) et d).....	100
Figure II-27 Luminescence des verres GPN _P et GPN _O après une dose d'irradiation X de 500 Gy. Spectres d'excitation pour des émissions à 500 et 650 nm pour a) GPN _P et b) GPN _O . c) Spectres d'émission pour les deux compositions sous une excitation UV à 320 nm.....	102
Figure II-28 Spectre de luminescence typique obtenu au début d'une expérience de spectroscopie résolue temporellement pour a) GPN _P et b) GPN _O pour une excitation à 355 nm après irradiation X à une dose de 500 Gy. Les conditions expérimentales sont sélectives temporellement afin d'acquérir préférentiellement les signaux de luminescence spécifique aux ions Ag ²⁺ ou agrégats Ag _m ^{x+} . Déclin temporel extrait de la spectroscopie résolue temporellement (a, b) pour respectivement c) GPN _P et d) GPN _O	103
Figure II-29 Spectres RPE après irradiation X à une dose de 500 Gy pour les deux compositions vitreuses GPN _P et GPN _O . A noter que x7 signifie que l'intensité globale du spectre du verre GPN _P a été multiplié par 7 par rapport au verre GPN _O (x1).	104
Figure II-30 Evolution de l'intensité intégrée des spectres obtenus par microluminescence réalisée sur la tranche optiquement polie en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X du verre (a) GPN _P et (b) GPN _O	105
Figure II-31 Evolution de la distribution spectrale en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X à dose fixe de 500 Gy (a,b) ou de la dose X à profondeur fixe de 50 µm (c,d) pour le verre (a,c) GPN _P et (b,d) GPN _O	106
Figure III-1 Courbe d'analyse calorimétrique des verres GPN _P et GPN _O	121
Figure III-2 Préforme cylindrique du verre GPN _P sous a) lumière blanche ou b) excitation UV.....	122

Figure III-3 Image de microscopie optique en transmission sous lumière blanche de la tranche d'une fibre optique du verre GPN _P	123
Figure III-4 Evolution des pertes mesurées par méthode de cutback en fonction de la longueur de fibre.	124
Figure III-5 Photographie des deux extrémités d'une même préforme rectangulaire de verre GPN _O après test de fibrage. L'extrémité en partie gauche étant la partie restée fixe et la partie droite étant la goutte obtenue par tirage.....	125
Figure III-6 Spectres d'émission de microluminescence réalisés sous une excitation à 405 nm dans le verre GPN _P pour des paramètres d'inscription laser de 13,4 TW.cm ⁻² – 100 μm.s ⁻¹ (courbe noire) et 10 TW.cm ⁻² – 250 μm.s ⁻¹ (courbe rouge), respectivement....	126
Figure III-7 Spectres de radio-photo-luminescence de structures inscrites à a) forte et b) faible dose DLW dans le verre GPN _P	127
Figure III-8 a) Photographie de la tranche de l'échantillon de forte dose DLW sous excitation UV à 365 nm après expérience de RPL. b) Zoom numérique de la section de la structure DLW.	129
Figure III-9 Cartographie linéaire de microluminescence sous une excitation à 405 nm du verre GPN _P pour la forte dose DLW .a) Evolution du profil d'intensité de la distribution spectrale intégrée en fonction de la profondeur sondée. b) Distributions spectrales avant et après expérience de RPL, respectivement appelées DLW et DLW then XR. La courbe appelée XR correspond à la luminescence enregistrée en dehors de la structure DLW après expérience de RPL.....	130
Figure III-10 Coefficient d'absorption effectif du verre GPN _P vierge, après inscription laser forte dose DLW et suivi de l'expérience de RPL. En encart sont montrés les spectres différences pour la structure DLW vs. verre vierge et structure DLW localisée dans la zone d'irradiation X vs. structure DLW.....	131
Figure III-11 Images de microscopie optique champ large de la tranche optiquement polie du verre GPN _P après une irradiation à forte dose DLW et de l'expérience de radio-photo-luminescence, suivies d'une attaque acide d'une minute dans un bain d'acide chlorhydrique (concentration) sous exposition d'une lumière blanche a) en champ clair en réflexion b) champ sombre en réflexion et c) en champ clair en transmission combinée à une excitation UV à 365 nm.	132
Figure III-12 Spectres d'émission et d'excitation des verres a) PO et b) POF ; c) Spectres d'excitation normalisés au maximum d'intensité des deux verres pour une émission à 400	

nm et d) spectres d'émission des deux verres normalisés à 375 nm pour une excitation à 220 nm.....	135
Figure III-13 Images de microscopie champ large de fluorescence pour une excitation à 365 nm des matrices d'irradiation « irradiance – nombre de passages laser par micron » pour les verres PO et POF (micro-objectif N PLAN EPI 10× – NA 0,25). A leur droite sont présentées les structures inscrites à 14,0 TW.cm ⁻² pour des N _{µm} de 5, 1 et 0,2 µm ⁻¹ obtenues par zoom numérique des images précédentes.	137
Figure III-14 Evolution de l'intensité de fluorescence intégrée obtenue par imagerie de fluorescence champ large de chacune des structures carrées des matrices d'irradiation en fonction de nombre de passages laser par micromètre pour toutes les irradiances dans le verre a) PO et b) POF.	138
Figure III-15 Evolution de la chute d'intensité intégrée entre 1 et 2 µm ⁻¹ en fonction de l'irradiance pour le verre PO (courbe bleue) et POF (courbe rouge).....	139
Figure III-16 Image de microscopie confocale de fluorescence pour les verres PO et POF d'une structure photo-induite à 14 TW.cm ⁻² – 0,5 µm ⁻¹ ; Profil d'intensité de fluorescence extraite pour la première et deuxième de fluorescence pour le verre b) PO et c) POF.	140
Figure III-17 Taux de remplissage de zone inscrite fluorescente par nombre de passages laser par micromètre.....	141
Figure III-18 Représentation schématique en vue du dessus du rapprochement de deux passages laser possédant chacun un double plan fluorescent.	142
Figure III-19 Distributions spectrales des verres a) PO et b) POF sous une excitation à 405 nm lors d'une expérience de microluminescence sur des structures inscrites à 14 TW.cm ⁻² pour tous les N _{µm} ; c) évolution de l'amplitude de fluorescence intégrée sur l'entièreté des spectres des verres PO et POF associés à a) et b) en fonction de nombre de passages laser par micromètre ; d) évolution de l'intensité de fluorescence intégrée extraite de la Figure III-14 pour les verres PO et POF.	143
Figure III-20 Spectre de microabsorption différentielle des structures carrées photo-induites par DLW femtoseconde infrarouge pour le verre a) PO et b) POF à une irradiance laser de 14,0 TW.cm ⁻² . Evolution de l'amplitude spectrale intégrée sur l'entièreté des spectres associés de microabsorption en fonction du nombre de passages laser par micromètre pour le verre c) PO et d) POF à 14,0 – 13,0 – 9,7 TW.cm ⁻²	146
Figure III-21 Distributions spectrales d'absorption différentielle normalisées au maximum, pour le verre PO aux irradiances de a) 14 TW.cm ⁻² , b) 13 TW.cm ⁻² et c) 9,7 TW.cm ⁻² ; et	

pour le verre POF aux irradiances de d) 14 TW.cm ⁻² , e) 13 TW.cm ⁻² et f) 9,7 TW.cm ⁻²	147
Figure III-22 Différence de chemin optique (OPD) et variation de l'indice de réfraction (Δn) d'une simple ligne d'inscription laser femtoseconde infrarouge obtenues à plusieurs irradiances et à vitesse d'inscription laser constante de 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le verre POF du Chapitre III – III.2. Résultats obtenus en collaboration avec Alain Abou Khalil, chercheur postdoctoral au CELIA.....	153
Figure III-23 a) Image haute résolution de fluorescence des agrégats d'argent appartenant à une structure périodique obtenue par la capacité de réinscription par passages laser successifs (condition d'inscription : objectif 20 \times – NA 0,4 ; diamètre du faisceau $\sim 2,2 \mu\text{m}$; période $\Lambda = 1,1 \mu\text{m}$) ; b) Représentation schématique de la procédure d'écriture en deux étapes du réseau de Bragg.	154
Figure III-24 a) Image de fluorescence haute résolution de structures périodiques sub- diffractions ($\Lambda = 750, 625, 500, 375$ and 250 nm) ; b) Image de contraste de phase quantitative correspondante obtenue avec une caméra Phasics SID4Bio ; c) Profil de la modification d'indice de réfraction (MIR) le long de la ligne en tiret extrait de b), avec la valeur locale moyenne (point rouge) et corrigé par la période (croix noir) pour chaque structure ; d) Profil MIR le long des lignes en pointillé extrait de b).	155
Figure III-25 Modulations de fluorescence extraites des images de microscopie confocale de fluorescence présentée en Figure III-24a pour les quatre plus petites périodicités ($\Lambda =$ $625, 500, 375$ and 250 nm).	156
Figure III-26 a) Transmission des WBGs au premier ordre dans le domaine du visible rouge et proche infrarouge pour les trois périodicités spatiales ; b) Constantes de couplage associées et largeur spectrale exprimée largeur à mi-hauteur ; c) Image de fluorescence haute résolution du WBG de 250 nm de période dans la zone contenant le guide d'onde le traversant ; d) Point lumineux de sortie après collection au travers du WBG par un objectif Mitutoyo 100 \times – NA 0,75.	159
Figure III-27 a) Evolution du coefficient de couplage en fonction de la longueur L du réseau de Bragg, pour une période typique de 250 nm ; b) En insert de a), distribution spectrale de la transmission relative à ces réseaux ; c) Spectre de transmission.....	163
Figure III-28 Représentation schématique de la structure hélicoïdale, en gris, traversée du guide d'onde, en bleu.	164

Figure IV-1	Diffractogramme X d'un échantillon massif poli de verre GGK après un traitement thermique de 125 h à 750 °C (i.e. plus de 100 °C sous la Tx), obtenu en surface (courbe bleue) et après broyage (courbe rouge). Le diffractogramme théorique de la phase cristallisée KGaGeO ₄ (JCPDS : 52-1595) apparaît en courbe noire.	170
Figure IV-2	Evolution de la distribution spectrale Raman d'un échantillon massif poli GGK après un traitement thermique de 125 h à 750 °C en fonction de la profondeur sondée. Usage d'un micro-objectif 50 × - NA 0,75. Encart : spectres Raman de la poudre de verre GGK avant (courbe rouge) et après (courbe noire) un traitement thermique à 900 °C menant à la cristallisation de la phase KGaGeO ₄ [Skopak (2017)]. Lignes verticales en pointillés et en tirets placées à 450 et 510 cm ⁻¹	172
Figure IV-3	Photographie d'un jeu de deux pastilles de poudre de verre GGK obtenues par frittage SPS pour trois températures avec un palier d'une minute : 675, 700 et 725 °C.....	173
Figure IV-4	Courbes granulométriques exprimées en pourcentage volumique pour un broyage rapide (10 min, courbe noire) et long (30 min, courbe rouge) de la poudre de verre GGK.	174
Figure IV-5	Evolution du coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde d'un massif de verre GGK optiquement poli obtenu par trempe (courbe noire en tirets), frittage SPS à 725 °C d'une minute (courbe rouge) et de 10 minutes (courbe orange). Les photographies respectives des échantillons par frittage SPS à 725 °C sont présentées.	175
Figure IV-6	Superposition des 121 spectres Raman provenant de la cartographie (x, y) de la tranche optiquement polie de l'échantillon vitrifié fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute. En léger décalage, le spectre référence du verre obtenu par trempe. Objectif : 10 × - NA 0,25.....	176
Figure IV-7	Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron secondaire de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 725 °C pendant 10 minutes avec un grossissement de a) 39 × et b) 30 000 ×.	177
Figure IV-8	Diffractogrammes des rayons X normalisés des deux faces d'un massif de poudre de verre GGK fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute. En insert : photographie d'une partie du massif après frittage.	178
Figure IV-9	Superposition des 121 spectres Raman provenant de la cartographie (x, y) de la tranche optiquement polie de l'échantillon cristallisé fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute. En léger décalage, le spectre référence	

du cristal KGaGeO ₄ obtenu par traitement thermique à 900 °C. Objectif : 10 × - NA 0,25.	179
Figure IV-10 Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron secondaire de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute avec un grossissement a) 37× et b) 9 000×.	180
Figure IV-11 Evolution du coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde d'un massif de verre GGK optiquement poli obtenu par frittage SPS ponctuel à 750, 770, 780 et 790 °C. Les courbes de référence du verre GGK obtenu par trempe et frittage SPS de 10 minutes à 725 °C sont affichées. Les photographies respectives des échantillons par frittage SPS à 750, 770, 780 et 790 °C sont présentées.	181
Figure IV-12 Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron rétrodiffusé de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 790 °C avec un grandissement de a) 171 × et b) 1 500 ×.	183
Figure IV-13 Diffractogrammes X d'une des deux surfaces du massif obtenu par frittage SPS à 790 °C.	184
Figure IV-14 a) Image en lumière blanche en transmission du cœur du massif GGK obtenu par frittage SPS à 790 °C ; b) Spectre Raman des zones marquées d'un halo noir et rouge de l'image a). Image et spectres obtenus via un micro-objectif 100× – NA 0,9.	185
Figure IV-15 a) Représentation en nuances de noir et rouge d'une cartographie Raman (x,y) permettant de mettre en évidence des variations du rapport R _v du massif fritté à 790 °C par SPS ; Image en lumière blanche en transmission de b) la zone cartographiée obtenue par zoom numérique et c) de l'image globale dézoomée.	186
Figure IV-16 a) Image en lumière blanche en transmission du cœur du massif GGK obtenu par frittage SPS à 780 °C ; b) Spectre Raman des zones marquées d'un halo noir et rouge de l'image a) ; c) Spectre différence effectué entre le spectre du halo rouge et du halo noir. Image et spectres obtenus via un micro-objectif 100× – NA 0,9.	187
Figure IV-17 a) Représentation en nuances de noir et rouge d'une cartographie Raman (x,y) permettant de mettre en évidence des variations du rapport R _v du massif fritté à 780 °C par SPS ; Image en lumière blanche en transmission de b) la zone cartographiée obtenue par zoom numérique et c) de l'image globale dézoomée.	188
Figure IV-18 Propriétés de la série GGBK en fonction du taux de BaO : a) masse volumique ; b) indice de réfraction à 480, 589, 644 et 656 nm ; c) spectre du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV-Visible-IR moyen et d) spectre Raman normalisé	

à la bande principale à 510 cm^{-1} (en encart : spectre Raman différence avec le verre GGK sans baryum).....	191
Figure IV-19 a) Luminescence du verre GGK sans argent ; b) Temps de vie extrait de l'intégration globale spectrale après une expérience de spectroscopie résolue temporelle sous une excitation à 355 nm.	195
Figure IV-20 a) Spectres d'émissions et d'excitations ; b) Temps de vie en échelle microseconde et nanoseconde (encart) pour une longueur d'onde d'excitation de 300 nm et d'émission de 475 nm du verre GGK dopé à l'argent.	196
Figure IV-21 Superposition des spectres de luminescences des verres GGK, GGB5K, GGB10K et GGB15K pour une émission à a) 350 nm et c) 450 nm, une excitation à b) 270 et d) 320 nm.....	197
Figure IV-22 a) Coefficient d'absorption linéaire du verre GGK juste après polissage optique (GGK_{poli}), un an après polissage optique ($\text{GGK}_{1\text{an}}$) et ayant subi un polissage optique puis traitement thermique à $T_g+20\text{ °C}$ pendant 30 min sous air ($\text{GGK}_{\text{poli+TT}}$). Encart : Spectres différences entre le verre $\text{GGK}_{1\text{an}}$ et le verre GGK_{poli} (courbe rouge en tirets) et entre le verre $\text{GGK}_{\text{poli+TT}}$ et le verre GGK_{poli} (courbe bleu en tirets), puis normalisés à 420 nm. (Photographie du verre GGK_{poli} et $\text{GGK}_{1\text{an}}$).	199
Figure IV-24 Coefficient d'absorption linéaire des verres GGB5K, GGB10K et GGB15K (courbe en trait plein) et de leur homologue traité thermique à $T_g+20\text{ °C}$ pendant 30 min (courbe en tirets). Encart : Spectres différences entre les verres GGBK traités thermiquement et non traités.	200
Figure IV-23 Diffractogramme X d'un échantillon poli de verre GGK après un traitement thermique à $T_g+20\text{ °C}$ pendant 5 minutes sous flux d'argon.	200
Figure IV-25 Micrographes de microscopie électronique à balayage en mode électron rétrodiffusé du verre GGB5K après un traitement thermique de 30 minutes à $T_g+20\text{ °C}$ sous un grossissement de a) $234\times$ et b) $1600\times$; c) Cartographie d'analyse dispersive en énergie correspondant à l'image b).	202
Figure IV-26 a) Evolution de la conductivité électrique mesurée pour les verres GGBK en fonction de la température ; b) Evolution de l'énergie d'activation (gauche – courbe noire) et de la conductivité électrique à 25 °C (droite – courbe rouge) en fonction du taux de baryum.....	205
Figure IV-27 a) Thermogramme DSC dans la région du pic de cristallisation après soustraction de la ligne de base ; b) Enthalpie de transition normalisée déduite de l'aire	

intégrée du pic de cristallisation (courbe noire) et pente du pic de cristallisation extraite entre la T _c et T _p (courbe rouge) en fonction du taux de baryum.	206
Figure IV-28 Diffractogrammes des poudres de verre GGBK après traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h sur massif puis broyage manuel. * phase KGaGeO ₄ (JCPDS 52-1595), ° phase BaGa ₂ Ge ₂ O ₈ (JCPDS 26-0146), + phase Ba ₃ Ga ₂ Ge ₄ O ₁₄ (JCPDS 41-0348) et l'aluminium (JCPDS 04-0787).....	207
Figure IV-29 Images de microscopie optique champ large en réflexion entre polariseur et analyseur croisé à 90° de la tranche optiquement polie après traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h des verres a) GGB5K et b) GGB10K. Micro-objectif : 10 × - NA 0,25	208
Figure IV-30 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGK après un traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h sous un grossissement de 50×.	208
Figure IV-31 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB5K après un traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h sous un grossissement de a) 150×, b) 350× et c) 1140× ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).	209
Figure IV-32 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB10K après un traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h sous un grossissement de a) 100×, b) 350× et c) 2000× ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).	211
Figure IV-33 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB15K après un traitement thermique à T _c -60°C pendant 5h sous un grossissement de a) 220×, b) 1100× et c) 5000× ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).	212
Figure IV-34 Images en microscopie confocale de fluorescence de la matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » sous une excitation à 405 nm et un micro-objectif 10 × - 0,3 NA pour le verre a) GGK et b) GGB15K.....	214
Figure IV-35 Images haute résolution de microscopie confocale de fluorescence et de contraste de phase pour la structure inscrite à (a, c) 11,7 TW.cm ⁻² et 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGK et (b, d) 7,8 TW.cm ⁻² et 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGB15K ; Superposition des profils d'intensité de fluorescence et de variation d'indice de réfraction dans la direction des lignes grises en tirets pour le verre e) GGK et f) GGB15K extraites des images en microscopie confocale de fluorescence et en contraste de phase.....	215

Figure IV-36 a) Spectres de microabsorption normalisés pour la structure inscrite à 11,7 TW.cm ⁻² - 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGK et 7,8 TW.cm ⁻² - 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGB15K ; b) Spectres normalisés de fluorescence sous excitation à 405 nm pour la structure inscrite à 11,7 TW.cm ⁻² - 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGK et 7,8 TW.cm ⁻² - 50 μm.s ⁻¹ pour le verre GGB15K.....	218
Figure IV-37 Spectres Raman normalisés au maximum d'intensité des verres BGGK et GGB15K obtenus à 532 nm.....	224
Figure IV-38 Evolution du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV-Visible-IR moyen en fonction de la longueur d'onde pour les verres BGGK et GGB15K. Encart : Grandissement dans la gamme UV-bleue.....	225
Figure IV-39 Spectres d'excitation et d'émission des verres a) GGB15K et b) BGGK.	226
Figure IV-40 Mesure de spectroscopie résolue temporellement pour le verre BGGK sous une impulsion laser à 355 nm ; a) Spectres extraits des temps de vie courts (courbe noire) et longs (courbe rouge) et b) Déclins temporels extraits de l'intégration globale spectrale associés aux temps de vie courts (encart) et longs.....	227
Figure IV-41 Images de microscopie confocale de fluorescence du verre BGGK sous une excitation à 405 nm; a) Matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » acquise avec un micro-objectif 10 × - 0,3 NA ; Agrandissement numérique du carré inscrit à b) 8,4 TW.cm ⁻² – 50 μm.s ⁻¹ et c) 7,3 TW.cm ⁻² – 350 μm.s ⁻¹ avec l'emploi d'un micro-objectif à huile 63× - 1,4 NA.....	228
Figure IV-42 a) Image de microscopie en champ large de fluorescence de la matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » du verre BGGK sous une excitation à 365 nm et un micro-objectif 10 × - 0,25 NA ; b) Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence extraite de l'image a).....	229
Figure IV-43 Spectres a) de microabsorption et b) microfluorescence des structures photo-produites dans le verre BGGK à une vitesse d'inscription de 100 μm.s ⁻¹ et aux irradiances de 6,8, 7,3, 7,9 et 8,4 TW.cm ⁻² . A noter que x66 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multiplié par x66 afin d'obtenir la même amplitude normalisée à 405 nm (microabsorption) et maximale (microfluorescence) que le spectre x1.....	230
Figure IV-44 Images haute résolution de microscopie confocale de fluorescence et de contraste de phase pour les structures inscrites à (a, c) 8,4 TW.cm ⁻² – 50 μm.s ⁻¹ et (b, d) 7,3 TW.cm ⁻² – 350 μm.s ⁻¹ pour le verre BGGK ; e,f) Superposition des profils d'intensité	

de fluorescence et de variation d'indice de réfraction dans la direction des lignes grises en tirets pour les deux structures.	231
Figure IV-45 Images a,c,e) de microscopie confocale de fluorescence sous excitation 405 nm et b,d,f) en contraste de phase des structures photo-induites par laser avec une densité de passage laser par micromètre de respectivement 1, 2 et 5 μm^{-1}	233
Figure IV-46 Profil de variation d'indice de réfraction extrait de l'image en contraste de phase en Figure IV-45b correspondant à la zone centrale de la structure inscrite avec une densité de passage laser de 1 μm^{-1}	234
Figure IV-47 a) Profil d'intensité de fluorescence extrait de l'image obtenue par microscopie confocale de fluorescence en Figure IV-45e correspondant à la zone centrale de la structure inscrite avec une densité de passage laser de 5 μm^{-1} ; b) Agrandissement de la gamme entre 17 et 19,5 μm en a).	235
Figure IV-48 Image de microscopie confocale en fluorescence d'une structure carrée avec une densité de ligne par micromètre de 0,5 μm^{-1} photo-induite le même jour que les structures de la Figure IV-45 dans le verre BGGK, présentée avec le contraste a) originel d'acquisition et b) fortement réduit.	236

Table des tableaux

Tableau II-1 Verres investigués de la srie GPNx:Ag : label, pourcentage cationique throrique, quantit throrique d'ions argent par centimètre cube, rapport oxygène sur phosphore throrique et rapport phosphore sur sodium ou phosphore sur gallium throrique et expérimental. Les verres en surbrillance bleu ciel et bleu foncé sont considérés comme étant des pyrophosphates et orthophosphates, respectivement. ..	58
Tableau II-2 Assignements des bandes Raman dans les verres gallophosphates de sodium dopés à l'argent.....	60
Tableau II-3 Verres de la srie GPyN:Ag : label, pourcentage cationique throrique, quantit throrique d'ion argent par centimètre cube, rapport oxygène sur phosphore throrique et rapport phosphore sur sodium ou phosphore sur gallium throrique et expérimental. Les verres en surbrillance rouge, rouge clair et rouge très clair sont considérés respectivement comme étant des polyphosphates, pyrophosphates et orthophosphates.	70
Tableau II-4 Compositions vitreuses et propriétés des verres considérées GPN _P et GPN _O	91
Tableau III-1 Températures caractéristiques des verres GPN _P et GPN _O	121
Tableau III-2 Tableau des compositions nominales et des valeurs de certaines propriétés physico-chimiques tels que la température de transition vitreuse, la masse volumique, l'indice de réfraction à 589 nm et le nombre d'ions argent Ag ⁺ par centimètre cube. .	134
Tableau III-3 Coordonnées throriques des points caractéristiques F _{join} , F _{overlap} et F _{max} lorsque FWHM > D _{C-L}	142
Tableau III-4 Période, largeur, longueur, longueur d'onde de Bragg au premier ordre estimée et mesurée, coefficient de couplage, modulation d'indice de réfraction et recouvrement spatial modal pour chaque WBG de la Figure III-26.	162
Tableau IV-1 Compositions élémentaires expérimentales et nominales avec la température de transition vitreuse et la quantité d'ions argent Ag ⁺ par centimètre-cube dans les verres GGBK.	190

Tableau IV-2 Compositions élémentaires expérimentales et nominales avec la température de transition vitreuse et la quantité d'ions argent Ag ⁺ par centimètre-cube dans le verre GGB15K et BGGK.	223
---	-----

Introduction générale

Le 16 juillet 1969 décollait la fusée Saturn V avec pour objectif de poser un équipage sain et sauf sur la Lune. Cet objectif fût atteint quelques jours plus tard, le 21 juillet 1969 à 2h 56 UTC. Le succès de cette mission spatiale américaine n'aurait pu voir le jour sans la confection d'un ordinateur de bord de dimensions acceptables. Pesant 32 kg, cet ordinateur possédait pourtant une puissance de calcul environ 70 000 fois moindre qu'un smartphone moderne.

Au fil des années, la miniaturisation des systèmes informatiques a permis l'essor de technologies incroyables impactant tous les secteurs d'activité (médical, agroalimentaire, transport, commercial, ...). Cette miniaturisation s'appuie principalement sur la réduction en taille des éléments constitutifs des composants informatiques présents dans un ordinateur. Outre la réduction en taille et en poids, la miniaturisation des technologies est concomitante à une réduction de la consommation d'énergie et de matière, nécessaire au développement pérenne de notre civilisation moderne actuelle.

Aujourd'hui, la fabrication des composants informatiques doit être réalisée dans des salles blanches où un contrôle strict de l'atmosphère est effectué. En effet, sans l'élimination de poussières ou tout autre élément nocif de petite taille, il serait impossible de confectionner ces composants.

Dans le cadre des technologies photoniques, les techniques de miniaturisation constituent également un point central de leur développement. Avec un coût initial et d'entretien des salles blanches avoisinant le double de celui de bâtiments traditionnels, de nouvelles méthodes de miniaturisation alternatives sans salle blanche sont explorées. L'une de ces méthodes est l'inscription laser au sein d'un matériau transparent.

La technique d'inscription laser au sein d'un matériau transparent est nourri d'un engouement scientifique vieux de plus de deux décennies. Initialement réalisée dans des matériaux vitreux silicatés, l'inscription laser exploitant l'optique non linéaire permet une modification localisée dans les trois dimensions de l'espace pouvant atteindre des échelles submicrométriques. En élaborant des matériaux amorphes constitués d'ions photosensibles tels que l'argent, il est possible de générer localement des propriétés optiques sans endommager la matrice environnante de l'ion.

Les travaux de recherche, composant ce manuscrit de thèse, s'inscrivent dans la continuité d'une expertise scientifique et technologique bordelaise acquise depuis plus de 10 ans autour de l'inscription laser femtoseconde infrarouge dans des verres phosphates contenant de l'argent. A l'interface matériau-laser, cette expertise reconnue internationalement est le fruit de la collaboration du groupe « Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures » de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS) allié à celui du groupe « *Shortpulses Laser: Applications & Materials* » au Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA).

Le manuscrit suivant se compose de quatre chapitres :

- Le Chapitre I étale la motivation et le positionnement du sujet de thèse de manière générale. Par la suite, des notions fondamentales traitant de la science des matériaux, du verre (structure et propriétés optiques) et de l'interaction rayonnement-matière sont abordées. Enfin, le contexte et les objectifs de thèse sont exposés.
- Le Chapitre II initie la présentation des travaux expérimentaux de cette thèse, en traitant du système vitreux $P_2O_5-Ga_2O_3-Na_2O$ contenant de l'argent. Plus spécifiquement, ce système vitreux est exploré en faisant varier soit la quantité de gallium à rapport sodium sur phosphore fixe, soit la quantité de sodium à rapport gallium sur phosphore fixe. Photo-modifiées par laser femtoseconde infrarouge, certaines compositions se présentent comme plus photosensibles que d'autres. Il s'ensuit deux études portant sur deux compositions faiblement et fortement photosensibles exposées à des irradiations laser nanoseconde ultraviolet ou de rayons X. Confrontées à la littérature actuelle, les origines structurales de la photosensibilité des verres à l'argent sont discutées.
- Le Chapitre III, axé majoritairement autour des aspects technologiques, explore la potentialité de développer des capteurs intégrés et/ou fibrés pour la détection de rayons X dans des verres du système $P_2O_5-Ga_2O_3-Na_2O$ contenant de l'argent. Par la suite, l'impact d'ions co-mobiles à l'argent sur la propriété de réécriture est évalué entre deux compositions vitreuses phosphates de zinc. Cette propriété de réécriture, permettant d'abaisser significativement l'une des dimensions spatiales des objets photo-inscrits par laser femtoseconde infrarouge, est appliquée dans un verre du système $P_2O_5-Ga_2O_3-Na_2O$ dopé à l'argent. Il en résulte la première

démonstration d'un réseau de Bragg en volume soutenu par la photochimie de l'argent.

- Le Chapitre IV s'ouvre à un nouveau système vitreux $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ge}_2\text{O-K}_2\text{O}$ compatible avec des applications pour l'infrarouge jusqu'à $5,5 \mu\text{m}$ et avec la photochimie de l'argent. Après un traitement thermique de cristallisation, le verre d'oxyde stœchiométrique en ion gallium, germanium et potassium (GGK) présente une phase cristallisée orientée non-centrosymétrique KGaGeO_4 . Par frittage flash de *Spark Plasma Sintering*, la mise en forme de pastilles transparentes amorphes ou vitrocéramisées de phase KGaGeO_4 est rapportée. Conjointement, l'introduction d'argent dans le verre GGK étant délicate, une étude substituant des ions potassium par du baryum permet de proposer une matrice pour l'inscription par laser femtoseconde. Enfin, le perfectionnement des rapports cationiques entre baryum, germanium, gallium et potassium mène à l'élaboration d'un verre capable d'accueillir la photochimie de l'argent sous irradiation laser femtoseconde infrarouge.

Chapitre I - Positionnement, généralités et objectifs de thèse

I. Introduction

Ce premier chapitre se propose de poser quelques principes fondamentaux permettant d'appréhender l'étude scientifique développée au cours du travail de thèse, et qui sera détaillée dans les quatre chapitres suivants. Il s'agit ainsi de contextualiser et de positionner les travaux de thèse à différentes échelles.

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. La première partie justifiera l'emploi et l'intérêt de la photo-structuration dans les verres contenant de l'argent et positionnera le sujet d'étude de manière globale. Il s'en suivra un court état de l'art sur le verre, ainsi qu'un autre plus approfondi sur l'interaction rayonnement-matière. Pour finir, le contexte à l'échelle du groupe de recherche, dans lequel s'est déroulée cette thèse, travaillant sur la thématique des verres à l'argent, sera présenté et permettra de soulever les questions auxquelles ce manuscrit se propose d'apporter des éléments de réponses.

II. Positionnement du sujet de thèse

De nos jours, les matériaux photoniques sont absolument partout. Qu'ils soient artificiels ou naturels, on les retrouve sur nos routes avec les peintures de signalisation réfléchissante, dans nos systèmes de communication avec les fibres optiques et lasers, dans nos écrans avec les *LEDs* (*light-emitting diode*) et jusque dans les ailes des papillons avec leur structure singulière architecturée [*He et al. (2018)*; *Siddique et al. (2017)*]. Cependant rares sont les matériaux artificiels possédant une architecturation complexe, dite multi-structurée, permettant le déploiement de plusieurs fonctionnalités. Communément, un matériau possède diverses propriétés, chacune pouvant potentiellement être associée individuellement à une fonctionnalité donnée, tel que l'absorption pour le filtrage spectral, le contraste d'indice de réfraction pour le guidage optique ou la gestion de la focalisation d'un faisceau.

Jusqu'alors, plusieurs méthodes permettent la fabrication de matériaux multi-structurés par structuration de surface tel que la structuration couche par couche complexe [*Amemiya et al. (2017)*; *Lin et al. (1998)*], l'assemblage colloïdal [*Mesequer (2005)*] ou encore différentes techniques de lithographie employant des lasers [*Gräfe et al. (2018)*] ou des faisceaux électroniques [*Yang et al. (2019)*; *Yoon et al. (2017)*]. Cependant toutes

ces techniques requièrent d'être réalisées dans des salles blanches, sont relativement chronophages et coûteuses, et celles utilisant des composés polymériques peuvent être confrontés à des problèmes de vieillissement et d'impact écologique. Pour tenter d'outrepasser ces restrictions, une approche de multi-structuration en volume d'un matériau, compatible avec un transfert industriel, commence à voir le jour depuis maintenant plus d'une vingtaine d'années par inscription laser directe (*DLW* pour *direct laser writing*) dans des matériaux pérennes et transparent tels que les cristaux ou les verres.

En effet, dans un contexte où la miniaturisation et le développement de la technologie ne pourront certainement bientôt plus être régis par la loi de Moore [*Theis (2017)*; *Toumey (2016)*; *Waldrop (2016)*], un des réels challenges actuels est d'accéder à des systèmes photoniques compacts en optique intégrée, permettant d'agir comme des leviers puissants vers des technologies plus performantes, plus fiables, plus petites, plus légères et moins consommatrices en énergie. A cette problématique, l'inscription laser directe se trouve être un candidat de choix car permettant une multi-structuration dès des échelles relativement petites de l'ordre du micron.

Déployé dans les verres, le *DLW* est utilisé comme moyen de générer localement des modifications microniques voire sub-microniques de la structure vitreuse. C'est ce que l'on appelle communément la photo-structuration *intrinsèque*. Par ce biais, plusieurs groupes de recherches tentent de développer de nouvelles technologies comme la miniaturisation de laboratoires dans/sur une fibre optique [*Haque et al. (2014)*; *Vaiano et al. (2016)*] ou encore le stockage optique pérenne de données numériques [*Kazansky et al. (2016)*]. Toutefois, une voie distincte peut être employée. Avec l'introduction d'un dopant photo-sensibilisant tel de l'argent lors de la synthèse du verre ou par échange ionique *post-synthèse* [*Royon et al. (2010)*; *Smetanina et al. (2016)*], il est possible d'arriver à changer l'arrangement local de ce dopant dans la matrice durant une expérience de photo-structuration par laser ultrabref, sans toutefois affecter significativement la matrice vitreuse environnante. L'intérêt de cette technique dite de photostructuration *extrinsèque*, repose sur deux points : tout d'abord, elle nécessite un laser moins puissant en terme d'énergie donc plus sûr quant au maintien de la qualité optique initiale du verre (nanojoule pour la photostructuration *extrinsèque* contre microjoule pour la photostructuration *intrinsèque*) et dernièrement, elle permet de déployer une large palette de propriétés optiques impliquant la photochimie de l'argent et

plus particulièrement la génération d'espèces clustérisées à base d'éléments argent. La génération localisée de luminescence, qui fait partie de ces propriétés photo-induites, a d'ailleurs permis la création en 2012 de la société Argolight (Cité de la Photonique, Pessac – Nouvelle Aquitaine) dont le secteur économique englobe le développement de solutions industrielles en terme de production d'étalons optiques fluorescents pour la qualification complète et la calibration de divers systèmes pour la microscopie confocale de fluorescence, la microscopie en champ large ou encore la microscopie de super-résolution.

III. Généralités

1. La science des matériaux : vers l'âge du verre

A. Le développement des matériaux avec nos civilisations matérielles

L'innovation en science des matériaux avancés n'est née que très récemment à l'échelle de l'humanité, résultant du mélange de la mécanique, de la physique et de la chimie, sans pouvoir en être réductible à l'une d'entre elles. La science des matériaux est concomitante à l'innovation technologique par une évolution historique des matériaux : des matériaux de rencontre jusqu'aux matériaux sur mesure [*Bréchet (2013)*].

Sans rentrer dans les détails de chacun des âges matériels auxquels l'espèce humaine a été confrontée avec de fortes disparités géographiques, il est important de rappeler que l'évolution même de nos différentes civilisations est étroitement liée à l'utilisation et au développement de nouveaux matériaux mais aussi de ressources énergétiques : on parle ainsi de civilisations matérielles [*Bréchet (2013)*].

Pour différencier les âges par lesquels les historiens ont à cœur de décrire les évolutions importantes de nos civilisations, on associe des périodes, des âges aux classes de matériaux ayant été majoritairement utilisés par cette même civilisation. Nous pouvons donc remonter au tout premier, l'âge de pierre [*Harmand et al. (2015)*] à l'époque de Lucy, il y a déjà 3,3 millions d'années. Cet âge voit l'emploi de la pierre mais aussi du bois et des os afin de confectionner des armes et outils. Aux alentours de 40 000 avant notre ère, les techniques de taille se perfectionnent et donnent lieu à la fabrication d'objets de plus petites tailles, tels que les couteaux ou pointes de flèches. Puis vers la fin de l'âge de pierre il y a 10 000 ans, l'Homme se sédentarise grâce à la construction de maisons avec l'utilisation de matières premières trouvées dans son environnement. Avec l'âge des

métaux (cuivre, bronze et fer) quelques milliers d'années avant J.-C. [*Pautreau (1998)*], l'Homme continue d'améliorer ses connaissances dans l'utilisation des ressources naturelles menant à l'apparition pour la première fois de notion de richesse et de pauvreté [*Mittnik et al. (2019)*]. Par mise en forme du cuivre, différents objets sont confectionnés principalement à des fins décoratives ou d'ornementation. Mélangé à l'étain, le bronze fait sa première apparition 2000 ans avant notre ère donnant lieu à un alliage plus résistant permettant la confection d'armes plus efficaces à l'origine même des premières grandes conquêtes [*Lehoërff (2018)*]. Puis en Europe vers 800 av J.-C vient l'utilisation et le façonnage d'un métal plus dur encore: le fer, ce qui fût à l'origine de bouleversements sociétaux durables et profonds [*Pleiner (1982)*] par le développement d'armements plus percutants et une amélioration des rendements agricoles par fabrication d'instruments aratoires. Puis se succédèrent l'Antiquité et le Moyen-Age où le monde des matériaux fut au ralenti avec cependant une connaissance en génie civil remarquable comme le montre la construction d'édifices religieux. Il aura fallu attendre le XIXe siècle pour que naisse une nouvelle ère matérielle avec l'âge de l'acier, concomitant à la révolution industrielle et à la fabrication des machines à vapeur, navires, trains et voitures. Durant ce siècle, nombre d'objets métalliques font leur apparition grâce aux avancées et progrès réalisés tels que l'utilisation du coke, de la technique du puddlage ou encore du laminage. A l'aube de la seconde révolution industrielle et jusqu'alors considéré comme un métal semi-précieux, l'acier voit son coût drastiquement chuter grâce au développement du procédé Hall-Héroult et permet son utilisation courante dans les armes ou les charpentes. Vient ensuite l'âge du plastique par l'utilisation croissante en matière polymérisée d'origine pétrolière et son omniprésence quotidienne dans les foyers (maisons, voitures, vêtements...) jusque dans les années 70 et le premier choc pétrolier. Depuis les années 80, l'essor de nos technologies modernes telles que les ordinateurs ou les smartphones, est rendu possible par le développement de l'informatique et plus particulièrement des puces électroniques qui sont constituées de silicium aux propriétés semi-conductrices recherchées.

B. Le verre : un peu d'histoire

Le verre tire son histoire de temps relativement anciens car il était déjà produit il y a 5 000 ans dans une région du Proche-Orient aux frontières du Liban, de la Syrie et de l'Egypte. Pline l'Ancien conte dans son 36^{ème} volume d'*Historia Naturalis*, que le verre fût découvert par des marchands phéniciens transportant du salpêtre par bateau sur la rivière Belus (Figure I-1 [*Bitard (1890)*]). Alors amarrés sur une berge afin de préparer à manger et ne

trouvant pas de pierre pour poser leurs chaudrons, ils utilisèrent un peu de leur marchandise comme support à leurs contenants. Par réaction pendant la nuit avec le sable de la plage, ils observèrent une coulée transparente jusqu'alors inconnue. C'est, dit-on, l'origine du verre. Cependant l'usage même du verre est encore plus ancien que cela avec la découverte d'artéfact d'obsidienne (roche volcanique vitreuse) employé il y a plusieurs dizaines de milliers d'années avant notre ère ou durant le Néolithique (7000 – 6 500 av. J.-C) respectivement en Ethiopie [*Negash et al. (2006)*] et en Europe [*Costa (2007)*].



Figure I-1 Découverte du verre par des marchands phéniciens sur les berges du Belus.

Principalement utilisé comme élément de décoration afin de répliquer des pierres semi-précieuses de différentes couleurs, de glacer la surface de poteries ou encore de fabriquer de petits contenants pour des produits cosmétiques, le verre est produit initialement dans des ateliers de l'ancien Liban (la Phénicie) puis exporté un peu partout dans le bassin méditerranéen afin d'être retravaillé dans un second temps sur place [*Cubells (2005)*; *Jézégou and Bernard (2005)*]. Cette méthode de production fût prospère jusqu'au développement de techniques de soufflage du verre le rendant fin et transparent, permettant donc de nouveaux domaines d'utilisation, attisant fortement la convoitise de l'Empire Romain alors maître incontesté de la Méditerranée. Important les souffleurs de verre jusque dans la péninsule italienne, l'empereur Tibère permet alors à

l'Empire Romain de développer une véritable industrie du verre à l'origine notamment des premiers verres plats utilisés comme fenêtre [Vipard (2005)] et obtenus dans la première moitié du I^{er} siècle en coulant le verre fondu sur une dalle de pierre puis en l'étalant le plus possible.

Lors du Moyen-Age, une nouvelle jeunesse est insufflée à l'art verrier par le développement de vitraux, retrouvés dans bon nombre d'églises et de cathédrales partout en Europe. La fabrication de vitre et leur distribution restent cependant réservées aux classes fortunées et à l'Eglise. Il faudra attendre la fin du XIX^{ème} pour que tous les foyers soient équipés de fenêtres en verre, grâce à une diminution forte des prix résultant d'importants progrès dans la fabrication du verre et à sa mécanisation. Après la fin de la première Guerre mondiale, la demande en verre explose, sollicitée notamment pour la construction de bâtiments et la fabrication d'automobiles. De nombreux procédés de fabrication sont par la suite développés donnant lieu aux verres flottés communément appelé *float*, aux fibres de verre, aux verres sécuritaires ou encore aux verres isolants (phonique et thermique).

Pour l'acteur industriel Corning, l'une des plus importantes entreprises développant et fabricant du verre, nous serions même dans l'âge du Verre. De nos jours, l'emploi du verre s'est énormément diversifié et tient une place prépondérante dans notre civilisation moderne. Il est le support physique de nos communications mondiales ayant permis l'essor mondial d'internet. On le retrouve comme matériau clef dans le développement de l'énergie solaire, dans l'agroalimentaire comme contenant, dans le confinement de matières radioactives, comme support de certains DVDs, dans nos écrans tactiles de smartphone, etc. Le verre est omniprésent et devenu irremplaçable dans notre vie quotidienne.

2. Le verre

A. Définitions et températures caractéristiques

Beaucoup de définitions furent employées et améliorées au fil des années afin de définir au mieux ce qu'est un verre. On parlait originellement de matériaux à l'état vitreux correspondant à un solide non cristallisé [Tammann (1933)]. A la suite des travaux de Zachariasen [Zachariasen (1932)] et Greaves [Greaves (1985)], il fût ajouté qu'« à l'échelle atomique, les verres sont caractérisés par une absence de symétrie de translation ». Mais en réalité, la définition se rapprochant au mieux du verre est beaucoup

plus concise : « les verres sont des liquides surfondus solidifiés » [*Haase (1963); Scholze (1991); Simon (1930)*]. Autrement dit, pour obtenir un verre, il suffit de refroidir un liquide suffisamment rapidement ou que sa viscosité soit trop importante afin que ce dernier ne cristallise pas à la température de fusion et que l'état liquide subsiste. Une discontinuité du volume spécifique et de l'enthalpie est alors observée à une nouvelle température caractéristique appelée température de transition vitreuse T_g . Pour les novices, la T_g correspond au domaine de température à laquelle un matériau amorphe passe de mou à dur et réciproquement. La définition qui est aujourd'hui adoptée par la communauté scientifique fût énoncée par Zarzycki : « le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [*Zarzycki (1982)*].

Par analyse thermique réalisée expérimentalement par ATD (analyse thermodifférentielle) ou *DSC (Differential scanning calorimetry* en anglais), il est possible d'obtenir cette température caractéristique qu'est la transition vitreuse. Sur la Figure I-2 est représenté le thermogramme schématisé de capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre où l'on observe la T_g (phénomène endothermique) mais aussi d'autres températures caractéristiques telles que la température de début de cristallisation T_x (phénomène exothermique), la température du maximum de cristallisation T_p (phénomène exothermique) et enfin la température de fusion T_f (phénomène endothermique).

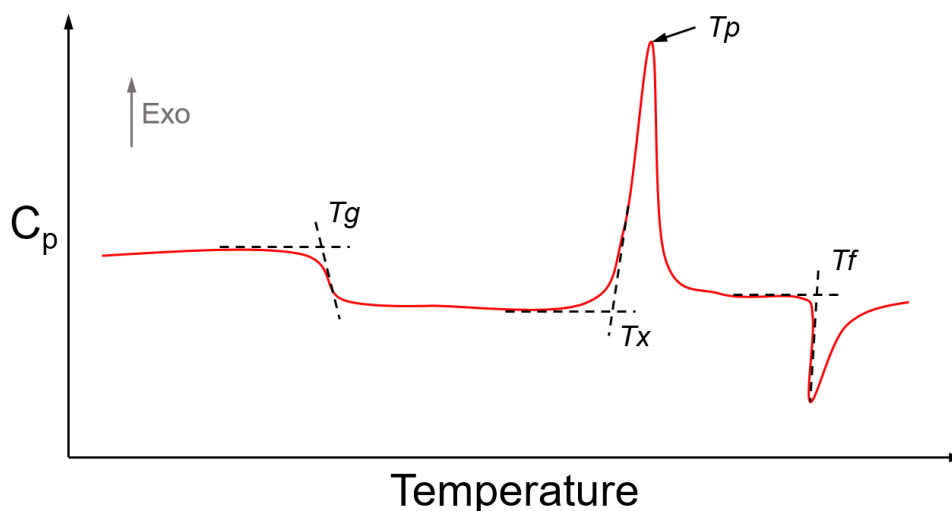


Figure I-2 Thermogramme schématisé de la capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre.

B. Formation et composition

Trois grandes familles de verre peuvent être considérées : les verres métalliques, les verres organiques et les verres inorganiques. La famille des verres inorganiques est elle-même subdivisée en sous-catégories en fonction de l'anion constitutif du verre : les

oxydes (à base d'oxygène), les halogénures (à base de fluor ou chlore) ou encore les chalcogénures (à base de soufre, sélénium ou tellure) [Phalippou (2001)].

Pour les verres d'oxydes, deux approches permettent d'expliquer pourquoi un composé chimique peut donner naissance à la formation d'un verre. La première est l'approche cinétique, considérant la vitesse de refroidissement du liquide ou les vitesses de germination-croissance. La seconde est l'approche structurale où il est considéré la nature (pourcentage d'ionicté ou de convalence) ou la force des liaisons chimiques [Sun (1947)] et la charge des cations.

a. Approche cinétique

Par approche cinétique, un verre est obtenu si aucun cristal n'est apparu durant le refroidissement de son liquide. Deux sous-approches y sont rattachées, l'une en considérant des vitesses de germination et de croissance, l'autre en fixant un taux minimal de cristaux en dessous duquel un verre est formé.

Dans l'approche par germination-croissance [Schmelzer *et al.* (2015)], si les courbes d'évolution en température des vitesses de germination et de croissance sont suffisamment superposées, alors la formation de germe est concomitante à leur croissance : le verre cristallise (Figure I-3a). *A contrario*, ces courbes peuvent aussi être suffisamment espacées. Dans ce cas, à haute température, le liquide surfondu ($T < T_f$) est enclin à faire croître des germes qui sont cependant inexistantes puisque de tels germes n'ont pas eu les conditions thermodynamiques et cinétiques pour germer et donc apparaître. A plus basse température, les germes apparaissent mais ne donnent pas lieu au phénomène de croissance (Figure I-3b).

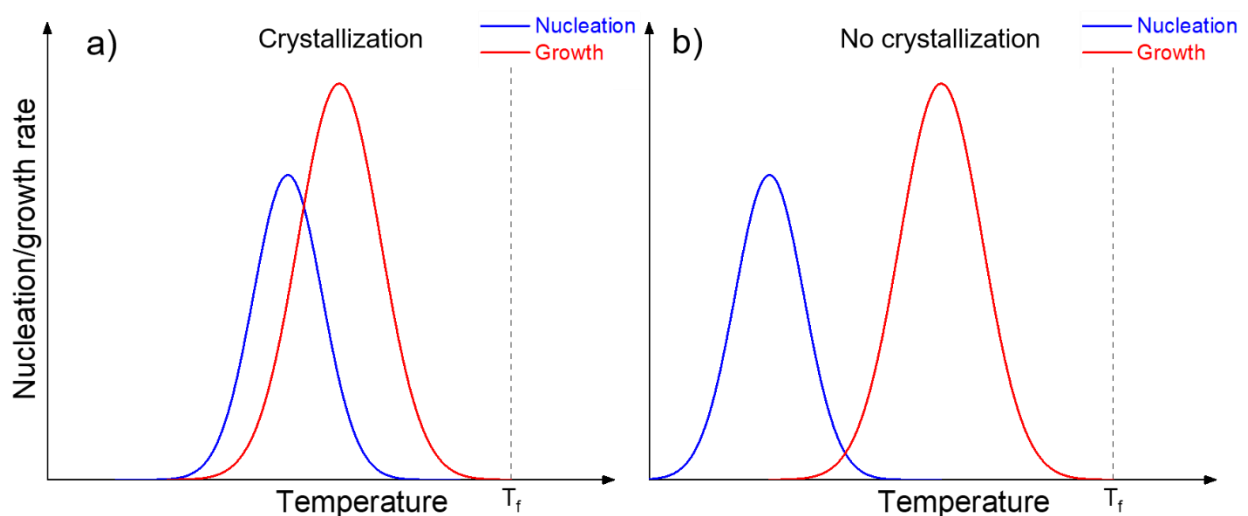


Figure I-3 Vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la température dans deux cas considérés.

Bien qu'intéressante qualitativement, l'approche germination-croissance ne permet pas de rendre compte des vitesses de refroidissement à l'instar des diagrammes TTT (température-temps-transformation).

Cette approche température-temps-transformation est basée sur l'existence d'un matériau à l'état cristallisé, vitrocéramisé, vitreux ou liquide en fonction du temps et de la température de refroidissement (Figure I-4) [Thornburg (1974)]. La frontière entre le liquide surfondu et l'apparition des premiers cristaux est nommée $\epsilon\%$ et correspond à un taux de transformation relativement bas ($\approx 10^{-2} \%$) où la diffraction des rayons X permettrait de détecter les premières cristallites. Cette valeur est donc arbitraire, puisqu'elle dépend de la sensibilité instrumentale en diffraction des rayons X, et dépend bien évidemment de la composition vitreuse. Plus on se déplace vers la courbe des 99% de transformation, plus le matériau est cristallisé jusqu'à une cristallisation totale au-delà. Ainsi, passé une certaine pente dT/dt , la vitesse de refroidissement sera suffisamment rapide pour éviter la courbe $\epsilon\%$ et le matériau vitrifiera totalement. Par conséquent, n'importe quel liquide peut vitrifier *a priori*, à condition qu'il puisse être refroidi suffisamment rapidement.

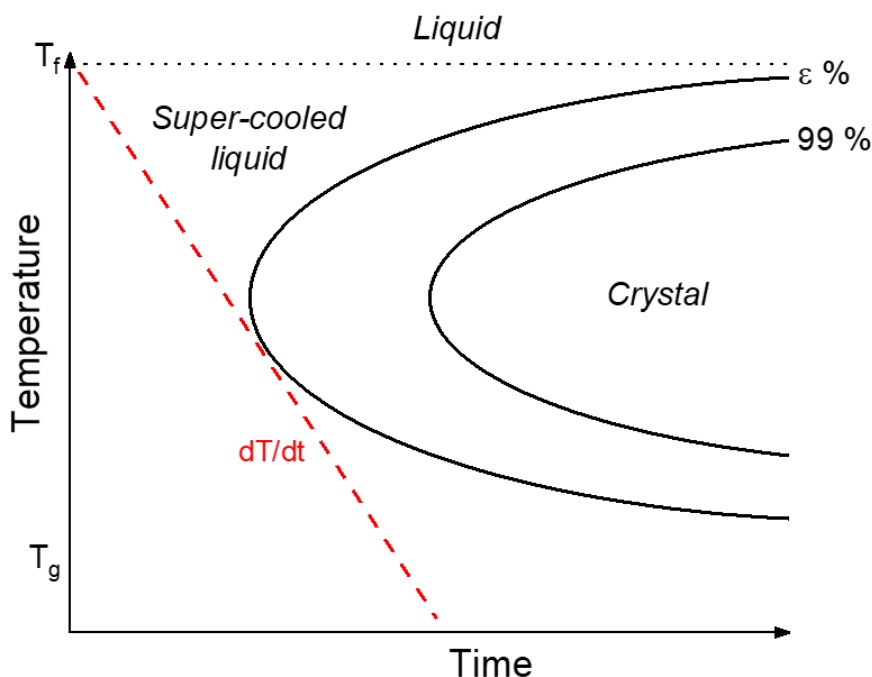


Figure I-4 Diagramme TTT d'un liquide surfondu.

b. Approche structurale

Développée par Zachariasen afin d'expliquer la vitrification de composés oxydes simples de type L_xO_y , l'hypothèse de formation d'un réseau vitreux est régie par quatre conditions [Zachariasen (1932)] :

- L'atome d'oxygène se lie, au maximum, avec deux atomes L.
- Un polyèdre de l'atome L doit être formé par un faible nombre d'anions (3 ou 4).
- Les polyèdres doivent être reliés les uns avec les autres par les sommets.
- Pour former un réseau réticulé, au moins trois sommets du polyèdre doivent être reliés à des polyèdres voisins.

A ces conditions s'ajoute une classification des oxydes utilisés en fonction de leur capacité à former seul ou non un verre. On retrouve donc les oxydes formateurs qui, comme leur nom l'indique, sont capables de former seuls un verre (ex : P_2O_5 , GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , ...). Le degré d'oxydation du cation est au minimum III+. Les composés chimiques ne respectant pas une ou plusieurs conditions de Zachariasen, sont appelés oxydes modificateurs car ils modifient alors le réseau tridimensionnel en tendant à le dévitrifier (ex : Na_2O , K_2O , BaO , Li_2O , CaO , ...). Ce sont bien souvent des ions alcalins et alcalino-terreux, et plus rarement des éléments de transition ou terres-rares. Pour finir, certains oxydes étant formateurs ou modificateurs en fonction de la composition vitreuse, ils sont nommés oxydes intermédiaires (ex : Ga_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , ...).

C. Structure

Comme énoncé précédemment par Zachariasen, l'arrangement atomique d'un verre de silice peut être représenté en 2D. Proches de la représentation de la silice cristallisée (Figure I-5a), les arrangements des atomes d'une silice vitreuse se font selon des cycles. Toutefois, dans la structure amorphe, ces cycles sont désordonnés et ne comptent pas forcément le même nombre d'atomes (Figure I-5b).

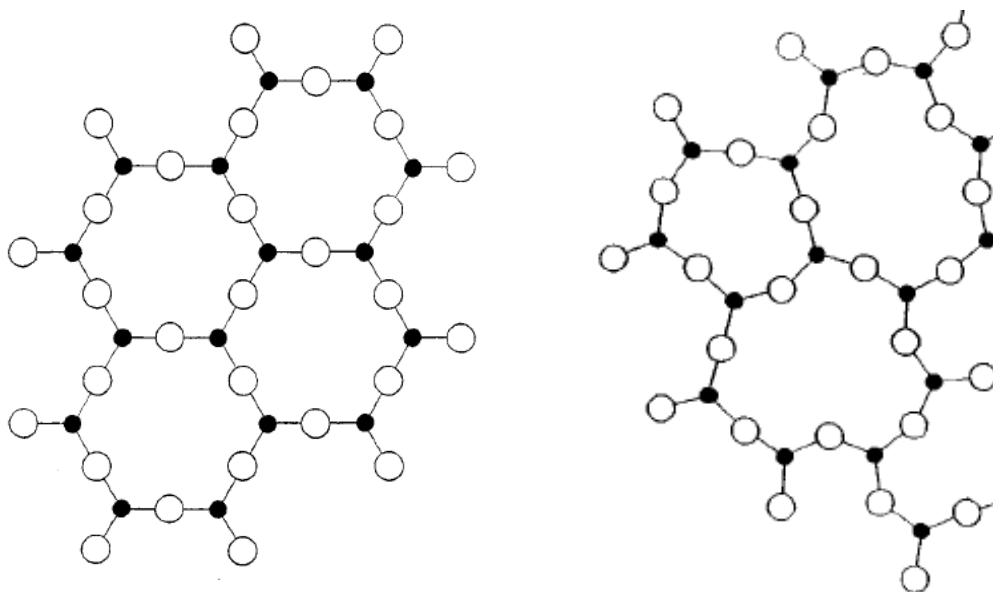


Figure I-5 Représentation structurale en 2D de l'arrangement atomique de la silice a) cristallisée et b) vitreuse.

Ce n'est que très récemment qu'une équipe internationale [*Huang et al. (2012)*] a observé par microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre (*ADF-STEM* pour *annular dark-field scanning transmission electron beam*) de la silice 2D amorphe (Figure I-6b) et cristallisée (Figure I-6a) confirmant ainsi le modèle structural de Zachariasen dans les verres silicates.

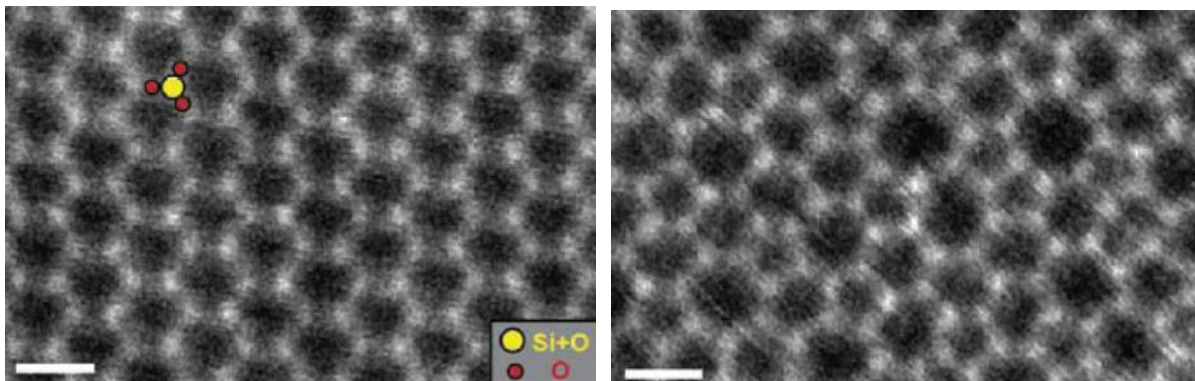


Figure I-6 Images ADF-STEM de silice 2D a) cristallisée et b) amorphe déposée sur du graphène.

De ce modèle, vérifié expérimentalement, découle les notions même de périodicité qui sont à la base de la différence entre les matériaux cristallisés et amorphes. Un verre peut être vu comme un réseau tridimensionnel présentant à courte distance des similitudes avec un cristal, mais dans lequel, l'ordre à moyenne et longue distance n'est pas conservé. En mécanique statistique, cet ordre est assimilé aux fonctions de corrélation de paires (ou fonctions de distribution radiale) nommées $g(R)$ décrivant la probabilité de présence de trouver un atome A à une distance R d'un atome B (Figure I-7) :

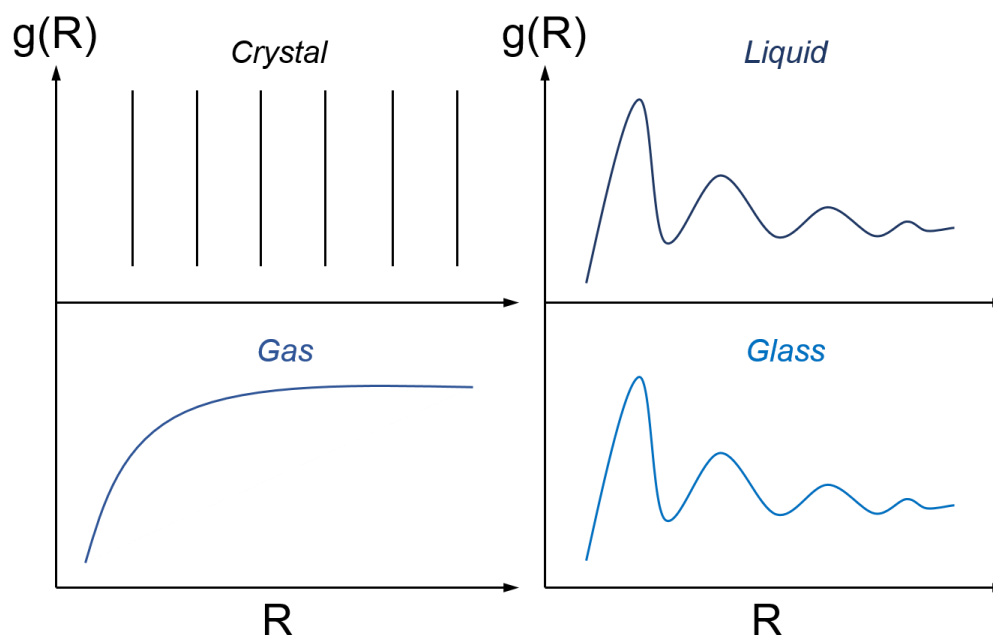


Figure I-7 Fonctions de corrélation de paires schématiques d'un solide cristallin, gaz, liquide et solide amorphe.

Dans un solide cristallin, la fonction de corrélation de paires est constituée de pics discrets de par la périodicité rigoureuse des atomes à des emplacements précis [Donev *et al.* (2005); Yurchenko (2014)]. Dans un gaz, $g(R)$ tend vers une constante traduisant un agencement parfaitement aléatoire des atomes [Overhauser (1995); Ueda (1961)]. Alors que pour un liquide [Stillinger and Weber (1984)] et un verre [Lačević *et al.* (2002)], deux voire trois massifs sont observés provenant respectivement des première, deuxième voire troisième sphère de coordination observées dans les matériaux cristallisés.

Ce désordre des atomes à longue distance dans les matériaux vitreux se caractérise par diffraction des rayons X (DRX). Un halo de diffraction est observé là où un massif cristallisé donne des raies fines. La Figure I-8 permet de rendre compte de cette différence dans le cas d'un composé germano-gallate de potassium de structure cristallisée ou non. Le matériau polycristallin obtenu correspond à la phase KGaGeO_4 (JCPDS : 52-1595).

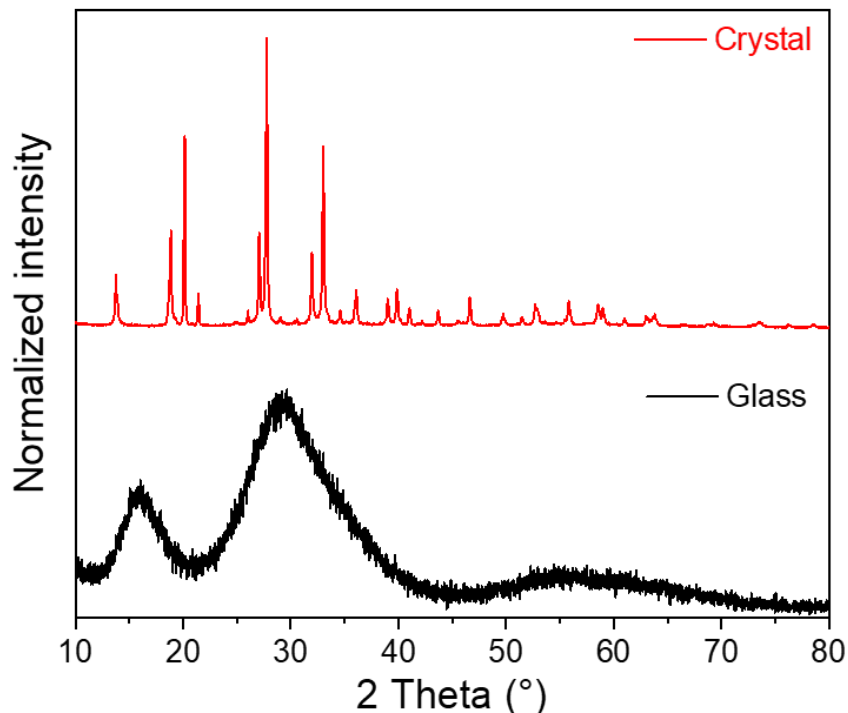


Figure I-8 Diffractogramme d'un verre germano-gallate de potassium (courbe noire) et du composé cristallisé correspondant (courbe rouge).

D. Propriétés optiques

a. Fenêtre de transmission

La fenêtre de transmission optique d'un matériau transparent correspond au domaine spectral pour lequel aucune absorption n'est observée significativement et où seules les propriétés de réfraction interviennent et influencent la propagation d'une onde électromagnétique.

Comme tout solide, les verres d'oxydes ainsi que les verres chalcogénures et halogénures possèdent une fenêtre de transmission optique bornée par deux grands phénomènes d'absorption : l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'onde et l'absorption liée aux transitions électroniques aux courtes longueurs d'onde [Musgraves *et al.* (2019)].

Un phonon est un mode de vibration d'une structure. Il s'agit donc d'une réponse collective à une excitation au sein d'un arrangement d'une matière condensée présentant un ordre local plus ou moins maintenu à grande distance. Cette réponse collective correspond à un mouvement cohérent associé à une déformation élastique de la distribution d'atomes par rapport à leurs positions respectives d'équilibre lorsque le milieu est au repos.

Pour qu'un rayonnement électromagnétique parvienne à mettre en vibration cohérente les distributions d'atomes, il faut que ce rayonnement se couple avec un mode de vibration associé à la mise en oscillation d'un dipôle électrique dans le matériau. On appelle alors cette mise en oscillation cohérente un phonon optique. Son efficacité dépend ainsi notamment de la fonction de corrélation liée au degré de périodicité des distributions spatiales des atomes dans le milieu considéré. Les bandes d'absorption optique par un photon optique sont généralement localisées dans l'infrarouge. Ainsi décrite, cette absorption est la résultante d'une résonance entre un oscillateur harmonique (liaison cation-anion) et d'une onde électromagnétique à la fréquence ν , d'après la relation suivante [Gan (1995)] :

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad \text{I.1}$$

Où μ est la masse réduite de l'anion et du cation considérés et κ la constante de rappel entre ces deux ions. Il est alors possible de distinguer indépendamment l'influence des cations d'une part et des anions d'autre part :

- A cations équivalents, un verre chalcogénures ou halogénures présente des anions de numéros atomiques plus élevés que l'oxygène pour les oxydes. La masse réduite est alors plus grande dans les chalcogénures ou les halogénures que celle dans les oxydes. La fréquence caractéristique de vibration du phonon optique est donc plus basse, et la longueur d'onde correspondante se trouve décalée dans l'infrarouge, vers les plus grandes longueurs d'onde.

- A anions équivalents, il est également directement possible de voir que la coupure infrarouge phononique sera également décalée vers les plus basses fréquences et donc les plus grandes longueurs d'onde en considérant des cations de plus en plus lourds.

Par ailleurs, l'absorption de photons infrarouges peut également induire la mise en oscillation simultanée de deux ou plusieurs phonons associés à l'apparition d'un dipôle électrique. Dans ce cas, on parle alors d'absorption multi-phonon. L'absorption multi-phonon a lieu à la fréquence optique $\nu_m = m \cdot \nu$ où m est le nombre de phonons simultanément impliqués dans l'interaction, et ν est la fréquence fondamentale décrite dans l'équation I.1. L'absorption multi-phonon a donc lieu à une plage de longueurs plus courtes dans l'infrarouge que celles associées à l'absorption d'un phonon unique. Dans le cas de très fortes absorptions multi-phonons, celles-ci peuvent alors constituer le front de coupure infrarouge du matériau.

Portons maintenant notre attention sur le front de coupure d'un matériau du côté des basses longueurs d'onde, par opposition à la coupure aux hautes longueurs d'onde imposée par les absorptions (multi-)phonons. Ceci repose dans ce cas sur le comportement des distributions électroniques, et non plus des positions mécaniques des atomes. Ainsi, d'après la théorie des bandes, tout matériau est caractérisé par des valeurs d'énergie que peuvent prendre ou non les électrons constitutifs de ce même matériau. Ces intervalles d'énergie que les électrons sont autorisés ou non à remplir sont appelés bandes d'énergie permises ou interdites. Ceci requiert *a minima* la présence de quelques dizaines d'atomes. Dans ces matériaux, la bande la plus énergétique remplie d'électrons est appelée la bande de valence alors que la bande la moins énergétique vide ou partiellement remplie d'électrons est appelée la bande de conduction. La différence d'énergie E entre ces deux bandes appelée *band gap* permet de décrire très simplement les trois grands comportements électriques que les matériaux peuvent adopter : isolants (E vaut plusieurs eV), semi-conducteurs (E vaut au maximum quelques eV) et conducteurs ($E = 0$). Lorsqu'un photon, ayant au moins l'énergie du *band gap*, interagit avec un matériau, il permet de promouvoir un électron de la bande de valence dans la bande de conduction par absorption de ce dernier. On parle alors d'absorption liée aux transitions électroniques.

Dans les verres d'oxydes, l'absorption due aux transitions électroniques se situe dans la région UV/visible du spectre électromagnétique, comme le montre la Figure I-9. L'évolution de la transparence d'un verre, ayant deux surfaces planes parallèles et suffisamment polies, exprimée en coefficient d'absorption α , est déterminée à partir d'une mesure expérimentale de la transmission T . Celle-ci permet de rendre compte de la transmission intrinsèque du verre en s'affranchissant de l'épaisseur de l'échantillon l (I.2).

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln (T) \quad \text{I.2}$$

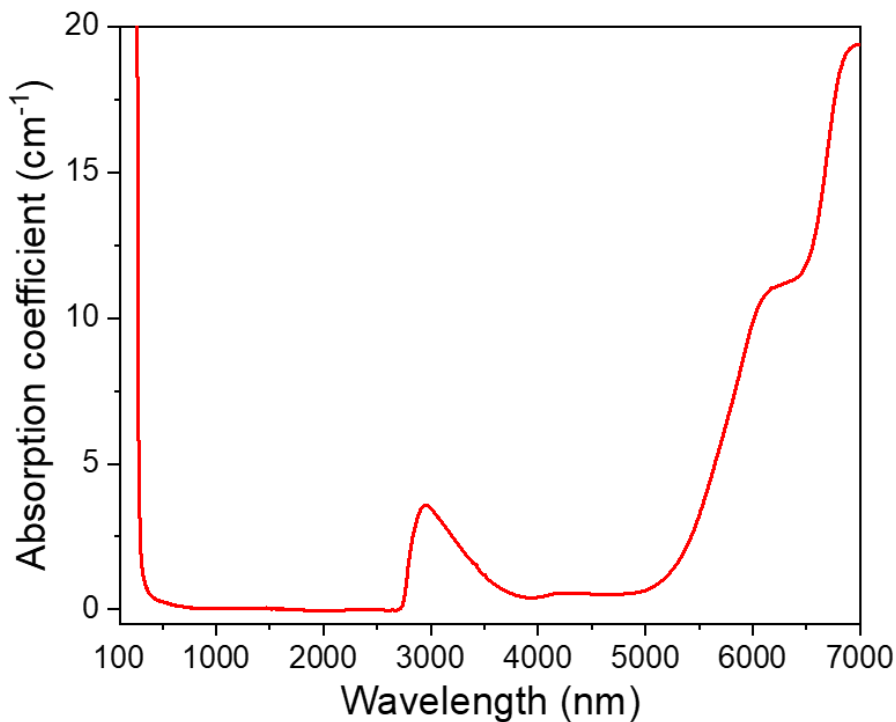


Figure I-9 Fenêtre de transmission exprimée en coefficient d'absorption pour un verre d'oxyde germano-gallate de potassium. Les bandes à 3 μm et 4,26 μm sont attribuées respectivement aux groupements hydroxyles (OH) et au dioxyde de carbone (CO_2), résiduelles à la synthèse du verre.

Afin de prendre en compte les pertes liées aux réflexions de Fresnel au niveau des dioptrés d'entrée et de sortie du matériau, un facteur correctif est appliqué à la transmission. Il s'agit alors de corriger les mesures expérimentales par les pertes par réflexion de Fresnel, donnant ainsi lieu à l'équation suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T}{T_f^2} \right) \quad \text{I.3}$$

$$T_f = 1 - \left(\frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right)^2 \quad \text{I.4}$$

avec n_0 l'indice de réfraction linéaire du verre à une longueur d'onde donnée, dans le cas où la mesure est réalisée dans l'air.

b. Indice de réfraction linéaire

L'indice de réfraction est le résultat de phénomènes complexes d'interaction entre les champs et les atomes de la matière, pouvant être décrits par une multitude d'expressions. Dans les verres, l'indice de réfraction est à rapprocher de la polarisabilité électronique des atomes qui les constituent. Plus un verre possèdera d'éléments polarisables, plus il aura un indice de réfraction élevé. C'est pour cela que les anions gouvernent majoritairement l'indice. L'emploi de cations ayant beaucoup d'électrons permet aussi de faire varier dans une moindre mesure l'indice de réfraction.

De manière générale, l'indice de réfraction peut être considéré comme un nombre complexe n^* composé d'une partie réelle n et d'une partie imaginaire K [*Boulard and Adam (2018)*]:

$$n^* = n - iK \quad \text{I.5}$$

Où K dépend lui-même du coefficient d'absorption α et de la longueur d'onde λ par la relation suivante :

$$\alpha = 4\pi K / \lambda \quad \text{I.6}$$

Tel qu'exprimé dans les expressions I.5 et I.6, le domaine de transparence d'un verre oxyde, se situe à K négligeable où les phénomènes d'absorption sont nuls ou faibles. L'indice de réfraction est alors très majoritairement réel. Cette région correspond à la plage spectrale bornée par les absorptions UV d'une part et infrarouge d'autre part (Figure I-10) [*Musgraves et al. (2019)*].

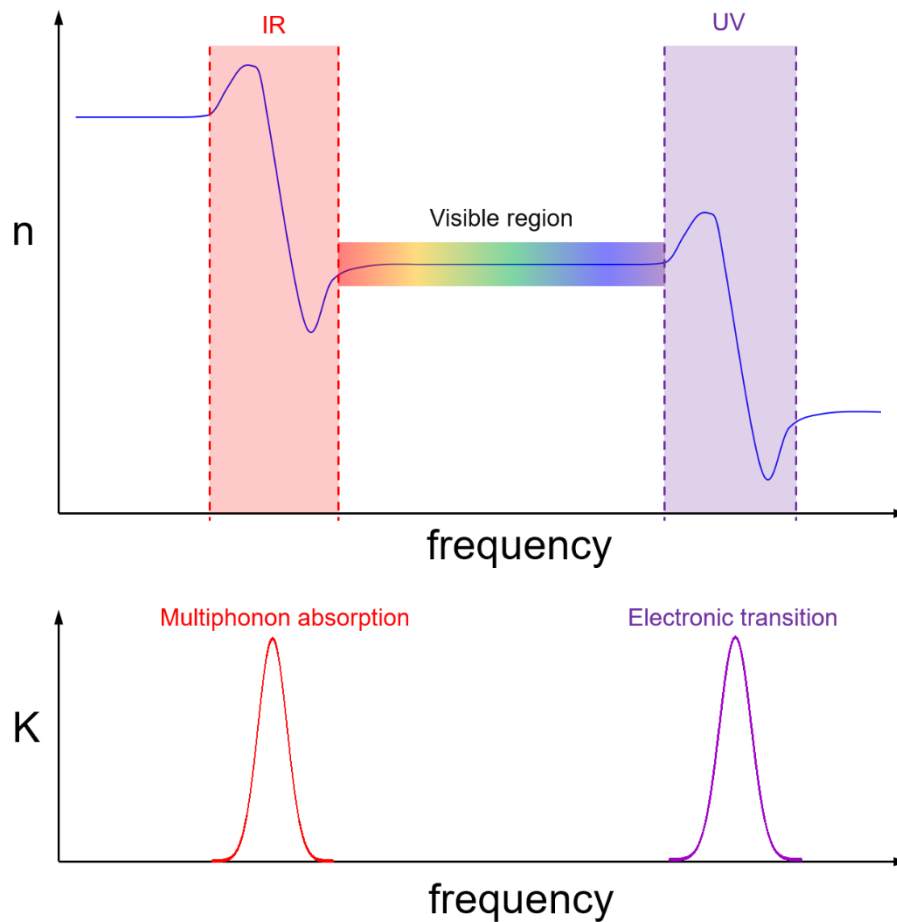


Figure I-10 Evolution de la partie réelle (n) et imaginaire (K) de l'indice de réfraction complexe n^* avec la fréquence.

c. Optique non-linéaire

La polarisation \vec{P} d'un milieu diélectrique de susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ soumis à une onde électromagnétique de champ électrique \vec{E} peut s'écrire :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad 1.7$$

Où $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité électrique (tenseur polaire de rang deux), directement à l'origine de l'indice de réfraction du matériau sondé. Il est alors possible de mesurer l'indice de réfraction dit linéaire à faible intensité lumineuse. Dans le cas d'un milieu amorphe comme un verre, il s'agit d'un milieu isotrope et $\chi^{(1)}$ peut alors s'apparenter à une simple grandeur scalaire. Les effets optiques linéaires découlant alors de cette relation sont :

- La réfraction : relation entre l'angle d'incidence d'une onde lumineuse à un dioptre et des indices de réfraction linéaires des matériaux définissant ce dioptre.

- La biréfringence : l'indice de réfraction linéaire dépend de la polarisation de l'onde lumineuse dans le milieu où il se propage, dans le cas de milieux anisotropes ce qui n'est pas le cas des verres homogènes.

Lorsque l'intensité lumineuse se propageant au sein d'un milieu devient suffisamment importante (typiquement avec un champ électrique optique qui commence à devenir de l'ordre du champ de cohésion des électrons dans le milieu), le champ électrique optique commence à forcer l'oscillation des nuages électroniques avec des amplitudes plus grandes, conduisant à sonder l'anharmonicité du puits de potentiel électrique dans lequel ils se trouvent. L'oscillation forcée des nuages électroniques n'est alors plus uniquement linéairement sous application du champ électrique \vec{E} . La polarisation du matériau \vec{P} induite par le champ électrique de l'onde électromagnétique \vec{E} peut alors être décrite par un développement de Taylor en série de puissance du champ électrique optique. Ceci inclut d'une part la réponse linéaire donnée à l'équation 1.7 mais également des termes supplémentaires qui traduisent les contributions non linéaires de la réponse électronique, comme décrit dans l'équation 1.8 [Neuville et al. (2013); Verbiest et al. (2009)]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\cdot\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\cdot\vec{E}\cdot\vec{E} + \dots) \quad 1.8$$

De l'optique découle plusieurs effets non-linéaires tels que la diffusion inélastique Raman Stock et anti-Stock [Râman (1928)], l'absorption à plusieurs photons ou l'auto-focalisation d'un faisceau sous sa propre intensité associée à l'effet Kerr optique [Mayer and Gires (1964)].

Le verre étant par nature un matériau isotrope et centrosymétrique, les termes pairs de la relation 1.8 sont nuls. Cependant, par génération d'une séparation de charge électrique localement dans un verre, telle que réalisée par polarisation thermique (*poling* thermique) [Myers et al. (1991)] ou irradiation laser (*poling* optique) [Österberg and Margulis (1986)], un champ électrique interne $\overrightarrow{E_{int}}$ peut être enterré dans ou en surface du matériau. Ce champ électrique statique peut se coupler avec la susceptibilité diélectrique non linéaire cubique $\chi^{(3)}$ du verre (non linéarité d'ordre 3 décrit par un tenseur polaire de rang quatre), ce qui peut alors engendrer par effet électro-optique un terme équivalent à une non-linéarité quadratique $\chi^{(2)}$ (tenseur effectif de rang trois) (1.9). C'est l'effet *EFISHG* (*Electric-field-induced second harmonic generation*).

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} \overrightarrow{E_{int}} \quad 1.9$$

Ces différentes techniques sont très intéressantes car elles permettent d'introduire des propriétés conventionnellement interdites par les verres, notamment pour des raisons de centrosymétrie. Il devient alors possible de générer un doublage de fréquence par quasi-accord de phase par *poling optique* dans une fibre germano-silicate [Margulis et al. (1995)] et des micro-optiques par gradient d'indice (GRIN) en surface d'un verre par *poling* thermique sélectif [Lepicard (2017); Lepicard et al. (2018)].

Un autre moyen de générer ce terme de susceptibilité diélectrique d'ordre 2 dans les verres est de briser la centrosymétrie locale du verre en surface ou en volume par développement de cristaux non-centrosymétrique par recuit thermique [Kao et al. (1994); Komatsu et al. (1991)], *Spark Plasma Sintering (SPS)* [Bertrand et al. (2014)] mais aussi irradiation laser [Veenhuizen et al. (2017)].

3. Interaction rayonnement-matière

Lors d'une interaction rayonnement-matière, une paire excitonique « électron-trou » est formée. Afin de mieux appréhender les effets d'une telle paire dans un verre, et plus particulièrement ceux contenant de l'argent, les interactions d'un électron projeté dans un verre seront décrites, suivi des interactions d'un rayonnement photonique X ou gamma.

A. Irradiation sous rayonnement ionisant

a. Rayonnement électronique

L'interaction d'un matériau avec une particule physique (photon, électron, neutron, ...) est un domaine de la science que beaucoup de scientifiques ont à cœur d'explorer depuis plusieurs dizaines de décennies. Nous pouvons pour cela remonter au XIX^{ème} siècle avec les travaux de Marie Curie, Pierre Curie [Curie et al. (1898)] et Henri Becquerel [Becquerel (1896)] sur la radioactivité naturelle donnant naissance à la physique nucléaire. De nos jours, l'industrie nucléaire possède une place prédominante dans notre vie quotidienne, et plus particulièrement en France, avec le développement des centrales nucléaires produisant une partie de notre électricité. Cette industrie concerne aussi la production d'armes atomiques, mais il convient de spécifier que l'utilisation de matières radioactives touche aussi bien le domaine médical avec la médecine nucléaire, l'industrie des navires et sous-marins à propulsion nucléaire que l'industrie d'extraction des terres-rares. La génération de déchets radioactifs HAVL (haute activité et longue vie), et plus particulièrement leur scellement dans les verres, est fortement étudié de par la capacité

qu'ont certaines compositions vitreuses à n'être que très faiblement impactées par des effets de radiations extrêmement énergétiques de particules α (émission d'un atome d'hélium : 2 protons et 2 neutrons), β (émission d'électron et/ou de positron) ou γ (rayonnement électromagnétique de haute énergie dans le domaine de longueur d'onde picomètre, typiquement) [Boizot *et al.* (2005); Sun *et al.* (2005); Weber *et al.* (1997)]. Dans les années 70, le CEA mettait en service le procédé industriel de vitrification de déchets nucléaires HAVL. Dès lors, ce ne sont pas moins de 120 m³ de produits vitrifiés issus de déchets HAVL (verre + déchet) qui sont annuellement générés en France.

Les déchets HAVL, dispersés dans la matrice vitreuse de scellage, sont une source continue de radiations pour le verre [Weber *et al.* (1997)]. Plusieurs radiations sont émises mais ce sont les particules β , telles que les électrons, qui sont majoritairement générées pendant un demi millénaire.

Lorsque des électrons fortement énergétiques interagissent avec de la matière, seule une toute petite fraction de l'énergie absorbée provient de l'interaction entre les électrons et les atomes de la matière irradiée. La quasi-totalité de l'énergie absorbée est perdue majoritairement sous forme d'interactions coulombiennes. Le reste de l'énergie mène à des effets d'ionisation et d'excitations électroniques qui produisent une quantité importante de chaleur. Ces effets d'ionisation et d'excitation électronique produisent un grand nombre de paires excitoniques (électron-trou) et peuvent entraîner la rupture de liaisons ioniques et covalentes, la génération de défauts chargés, de la diffusion exaltée et des excitations électroniques localisées. A cause de la rupture de liaisons et d'excitations électroniques, il est possible d'observer la formation de défauts d'oxygènes non-pontants, des décompositions locales (formation de dioxygène par exemple) et/ou le déplacement permanent d'atomes (radiolyse).

Au début des années 2000, en vue d'essayer de prédire les effets d'électrons hautement énergétiques (plusieurs MeV) sur la structure des verres, un groupe international de recherche s'est intéressé à l'impact d'un rayonnement électronique sur les verres aluminoborosilicates utilisés comme composition vitreuse de référence pour la vitrification des déchets HAVL. Ils rapportèrent qu'il était possible de réduire la migration d'espèces ioniques tels que les ions alcalins, afin de limiter la modification du réseau vitreux irradié,

en jouant sur l'effet d'ions alcalins mixtes (IAM¹) ou en ajoutant un dopant tel que l'oxyde de fer afin de stabiliser les défauts de type trou sur le dopant [Boizot *et al.* (2005); Ollier *et al.* (2004a), (2004b)].

L'interaction d'électrons relativement énergétiques avec une matrice vitreuse est aussi très étudiée dans un contexte de compréhension des observations faites lors de caractérisations utilisant des électrons tels que la spectrométrie de photoélectron X [Zemek *et al.* (2005)], la microsonde de Castaing (EPMA pour *electron probe microanalyzer*) [Varshneya *et al.* (1966)], la spectroscopie d'électrons Auger [Usher (1981)] et les diverses techniques d'imageries électroniques (microscopie électronique à balayage et à transmission) [Möbus *et al.* (2010)]. Dans ces études, il est très souvent fait mention d'une modification structurale du verre corrélée à une diffusion d'élément alcalins de la surface vers le cœur du matériau [Gedeon *et al.* (2000); Zemek *et al.* (2005)] pouvant aller jusqu'à l'apparition d'une séparation de phases [Sun *et al.* (2004)].

Certains chercheurs se sont servis de ces modifications structurales afin de générer de manière contrôlée de nouvelles propriétés-fonctionnalités. Courant des années 1990, Kazansky *et al.* ont démontré qu'il était possible de générer de la non-linéarité d'ordre 2 [Kazansky *et al.* (1993)] dans des verres silicates par implantation de forts champs électrostatiques. Différents groupes de recherche rapportent la capacité de générer des particules voire des nanoparticules métalliques d'argent en surface [Jacobs and Ferreira (2015)] et dans le cœur de matrices vitreuses [Hofmeister *et al.* (1997)], permettant d'aller jusqu'à la formation de microlentilles par une méthode lithographique [Yu and Yuan (2003)].

Plus récemment en 2017, lors de la thèse de Jean-Charles Desmoulin à l'ICMCB, un effet de dopage, similaire à celui mis en évidence par Boizot *et al.*, a été observé par augmentation de la concentration en oxyde d'argent dans des verres phosphates de zinc et gallium [Desmoulin (2017)]. Lors d'irradiation électronique et gamma dans cette matrice vitreuse phosphate de zinc et de gallium contenant de l'argent, plusieurs défauts ont pu être détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE) :

- Des défauts de type *Phosphorus Oxygen Hole Center (POHC)* qui sont des centres à trou localisés sur des oxygènes non-pontants [Petit (2019)]

¹ L'IAM correspond à une perte de la réponse linéaire de certaines propriétés physico-chimiques d'un matériau, comme le verre, lorsqu'un ion alcalin A est progressivement substitué par un autre B [Isard (1969); Swenson and Adams (2003)]

- Des défauts de réseau de type P_4 (PO_2)²⁻ qui peuvent être des pièges à trou et à électron [*Griscom et al. (1983); Petit (2019)*]
- Des centres à trou localisés sur l'ion Ag^+ : Ag^{2+} [*Bourhis et al. (2013); Michalik et al. (1998); Yokota and Imagawa (1966)*]
- Des centres à électron localisés sur l'ion Ag^+ : Ag^0 [*Bourhis et al. (2013); Michalik et al. (1998); Yokota and Imagawa (1966)*]
- Possiblement des entités clustérisées à base d'argent : Ag_m^{x+} (où $m > x$) [*Bourhis et al. (2013); Michalik et al. (1998); Syutkin et al. (1992a); Yokota and Imagawa (1966)*]

En augmentant la concentration en ion argent jusqu'à 5%, Jean-Charles Desmoulin observe que le nombre de défauts portés par le réseau vitreux phosphate diminue jusqu'à quasiment disparaître. En lieu et place des *POHC* et P_4 , les défauts électroniques et de type trou sont alors portés par l'argent avec la génération respectivement, des espèces Ag^0 ou cluster d'argent et Ag^{2+} . Ces mesures RPE sont corrélées aux mesures optiques en transmission, de luminescence et de temps de vie. La présence de ces espèces ainsi que des clusters d'argent a été confirmé par des signatures spectrales et de déclin temporels caractéristiques. Il proposa alors le modèle de potentiels énergétiques suivant (Figure I-11), permettant d'appréhender l'argent comme un « fusible » qui annihile les charges créées sur la matrice vitreuse :

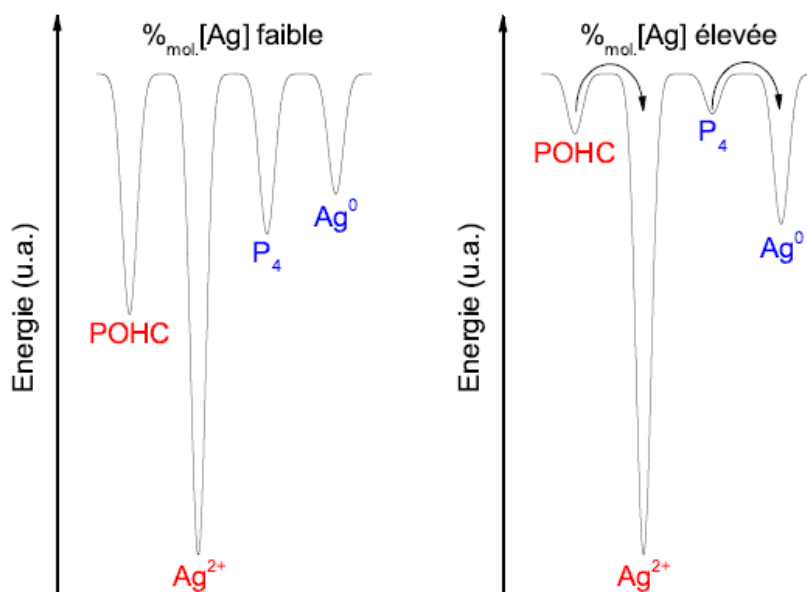


Figure I-11 Schéma récapitulatif de l'évolution des potentiels énergétiques de stabilisation des différentes espèces générées par irradiation en fonction de la teneur en argent. En rouge : pièges à trou ; en bleu : pièges à électron.

b. Rayonnement électromagnétique (Gamma et rayons X)

Dans un matériau, l'absorption d'énergie provenant d'ondes électromagnétiques peut être dissipée par production de chaleur, réémission par luminescence ou mener à des modifications photochimiques telles que la production de défauts. C'est dans les années 1920 que le Professeur Przibram et ses étudiants travaillèrent sur la génération de ces défauts suite à l'altération de la luminescence de matériaux inorganiques irradiés par des rayonnements cathodiques et gammas. A la suite de ces travaux, un groupe de recherche américain de la *Naval Research and Radiological Defense Laboratories* dans les années 50 travailla sur le développement de matériaux capables d'être utilisés comme dosimètre passif pour les personnes soumises à des irradiations gamma et X [*Schulman et al. (1953), (1951)*].

Comparée aux effets de radiophotostimulation² (définie au sens donné par Schulman [*Schulman et al. (1951)*]), de radiothermoluminescence³ ou de diminution de luminescence par « *killing* » effect⁴, la radiophotoluminescence⁵ (RPL) s'est avérée être l'effet le plus intéressant pour une application en dosimétrie. Il est bien plus sensible que le « *killing* » effect, permet une sollicitation quasi-infinie des défauts générés dans le matériau et est beaucoup moins contraignant sur les conditions d'entreposage (température et lumière) du matériau irradié. Initialement étudiés dans les cristaux tel que NaCl, il apparaît que les défauts sont peu stables ou non-luminescents. L'ajout d'impureté, tel de l'argent, dans les cristaux permet d'apporter de nouveaux centres de défauts ayant les propriétés de luminescence et de stabilité recherchées.

Le besoin de produire en grande quantité ces matériaux radiophotoluminescents avec des dimensions et formes variables limite l'emploi de monocristaux. Après une étude préliminaire réalisée par certains membres de l'équipe précédemment citée et du *Department of Mineral Technology* [*Weyl et al. (1949)*], les verres de type phosphate contenant de l'argent ont été sélectionnés pour les dosimètres passifs grâce à leur capacité à accueillir en grande quantité des ions argent sous sa forme ionique Ag⁺ sans précipitation de particules métalliques d'une part, et d'autre part à des mécanismes

² Restitution irréversible, par excitation électromagnétique, d'énergie lumineuse provenant de défauts luminescents générés par irradiation X ou gamma. La luminescence amène une destruction des défauts.

³ Restitution irréversible, par chauffe du matériau, d'énergie lumineuse provenant de défauts générés par irradiation X ou gamma. La luminescence provient d'un phénomène de consommations des défauts.

⁴ Etude du déclin d'intensité de luminescence d'une espèce luminescente.

⁵ Restitution, par excitation électromagnétique, d'énergie lumineuse provenant de défauts luminescents générés par irradiation X ou gamma. La luminescence provient d'une simple sollicitation des transitions électroniques des défauts sondés.

supposés déjà connus de formation de défauts sous irradiation, car similaires à ce qui se produit dans les cristaux de NaCl:Ag.

De nos jours, la technique de dosimétrie de radiation basée sur la radiophotoluminescence de verres phosphates dopés argent est bien connue et fiable [Piesch and Burgkhardt (1994)]. Récemment, elle a été couplée à un système fibré afin d'obtenir une technologie de dosimétrie en temps-réel [Kurobori (2018)]. Bien que la RPL soit utilisée comme méthode de dosimétrie depuis presque 70 ans, les mécanismes complexes pour la création de centres radiophotoluminescents et leurs propriétés associées sont toujours le sujet de recherches et débats. Après une irradiation ionisante, la concentration en espèces générant un signal RPL continue d'évoluer, c'est le mécanisme de *build-up*. Afin de rendre viable la détection de ces espèces RPL pour des applications dosimétriques, un traitement thermique est appliqué aux échantillons irradiés permettant d'accélérer le processus de *build-up* et de stabiliser la luminescence des espèces RPL une fois le matériau irradié revenu et conservé à température ambiante [Becker (1967)]. Après leur stabilisation, les centres RPL peuvent être analysés afin de détecter des doses allant du microgray (μGy) à plusieurs dizaines de grays⁶ (Gy).

Lors d'une irradiation X ou γ , la génération d'électrons et de trous s'accompagne d'un changement de degré d'oxydation de l'ion argent Ag^+ , le convertissant en Ag^{2+} et en Ag^0 en captant respectivement un trou et un électron [Bourhis et al. (2013); Fan et al. (2011); Hsu et al. (2010); Kurobori et al. (2010); Maurel et al. (2009); McKeever et al. (2019); Miyamoto et al. (2011); Syutkin et al. (1992b)]. Par la suite, la migration de ces espèces conduit à la formation de clusters d'argent de type Ag_m^{x+} [Dmitryuk et al. (1996); Syutkin et al. (1992b); Yokota and Imagawa (1966)]. Cependant, l'identification précise des centres émetteurs et des caractéristiques optiques des différentes espèces photo-produites à base d'argent est délicate. Plusieurs espèces telles qu' Ag^{2+} , Ag^0 , Ag_2^+ et Ag_3^{2+} sont reportées comme les principaux centres luminescents après une excitation dans l'UV [Dmitryuk et al. (1996); Maurel et al. (2009); Miyamoto et al. (2014); Yokota and Imagawa (1966); Zheng and Kurobori (2011)]. La luminescence de l'espèce Ag^0 reste néanmoins grandement discutable et n'est pas admise par toute la communauté. Jiménez et al. ont par exemple travaillé sur la réduction chimique de l'argent par ajout d'étain Sn^{2+} dans des verres phosphates et ont attribué les émissions observées aux espèces Ag^+ , Ag_2^{2+} et Ag_2^+

⁶ Le gray (Gy) est une unité dérivée du Système International représentant l'énergie d'un rayonnement ionisant apportant l'équivalent d'un joule à un milieu homogène d'une masse d'un kilogramme.

[Jiménez *et al.* (2011), (2009)]. Présentés dans la thèse d'Ilias Belharouak [Belharouak (1999)], fondée sur les modèles de Kafalas et Goodenough [Hong *et al.* (1974)], l'environnement et la coordinence de l'ion Ag^+ influencent considérablement les distances entre l'argent et son anion, induisant une modification de l'hybridation des orbitales $4d$ et $5s$, ce qui impacte alors la différence d'énergie entre les niveaux électroniques associés et en conséquence les propriétés de luminescence.

Conduit dans des matériaux zéolithiques et donc d'environnement connu [Brühwiler *et al.* (2002); Leiggener *et al.* (2003)], la détermination de la nucléarité et de la charge d'espèces soufrées d'argent ont pu être réalisées par couplage avec des calculs théoriques. Il pourrait être envisagé d'effectuer de telles études afin d'essayer de solutionner les problématiques actuelles entourant la détermination des espèces agrégées d'argent.

Pour la suite de ce manuscrit, les mécanismes de formation des entités générées lors d'irradiations conduites à température ambiante, proposés par la communauté, sont rappelés ci-dessous pour les verres phosphates contenant des ions argent.

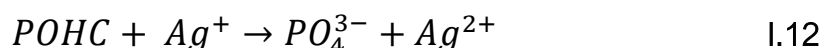
La production d'une paire excitonique mène à la réduction d'un ion Ag^+ par capture d'un électron (I.10).



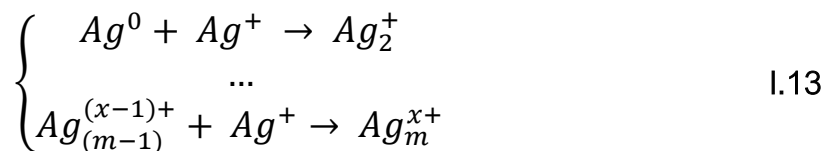
Dans les mêmes instants que la relation I.10, le centre PO_4^{3-} du réseau vitreux est réduit par capture du trou h^+ (I.11).



Ce même défaut peut être amené à revenir à son état originel en relâchant un trou par relaxation thermique qui sera alors capté à son tour par un ion Ag^+ (I.12) [Dmitryuk *et al.* (1996); Syutkin *et al.* (1991)].



Par diffusion d'un ion Ag^+ et non pas par mûrissement d'Ostwald [Simo *et al.* (2012)], la formation d'entités clustérisées de formule chimique Ag_m^{x+} (I.13) puis possiblement d'espèces plus grosses comme des nanoparticules chimiquement neutres peuvent être formées.



Très récemment, McKeever *et al.* ont réalisé des simulations numériques (Figure I-12) appuyées par des mesures expérimentales pour décrire la génération et la disparition des espèces supposées être impliquées lors d'irradiations électromagnétiques dans des verres phosphates à l'argent [McKeever *et al.* (2019)]. Pour des doses relativement élevées, nécessaires à la détection des espèces photo-induites par technique RPE, le phénomène de *build-up* est généralement terminé. Cependant, il peut être inversé sous exposition UV post-irradiation, permettant alors de suivre les cinétiques de déclin ou de croissance des populations d'espèces mises en jeu pendant et après l'exposition UV. Par conséquent, les cinétiques des différentes espèces potentiellement générées et/ou consommées peuvent être réparties selon les quatre étapes suivantes : irradiation, *build-up*, exposition UV et post-exposition UV.

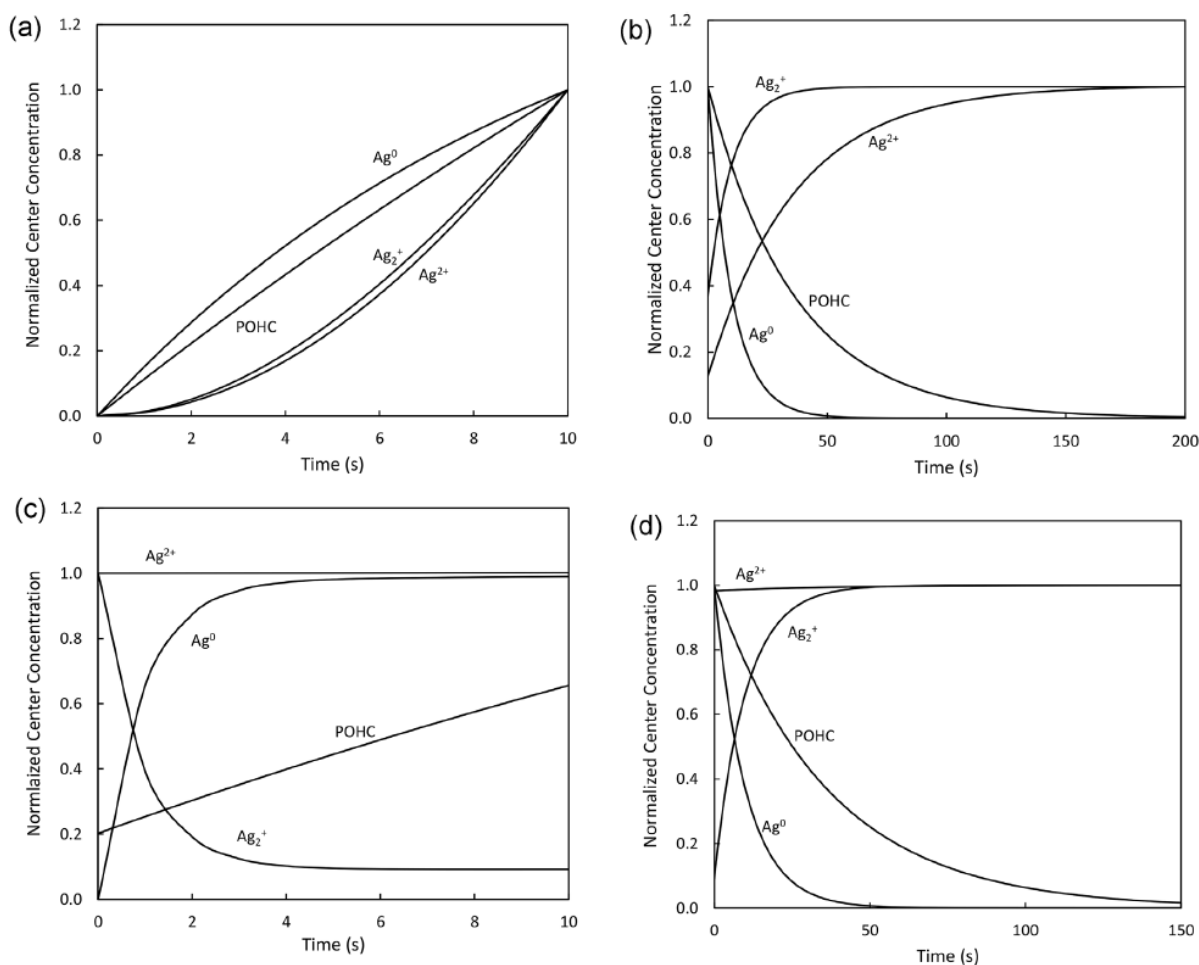


Figure I-12 Résultats des simulations dans lesquels sont inclus les centres POHC, Ag^{2+} , Ag^0 , Ag_2^+ . (a) Pendant l'irradiation, (b) après l'irradiation (*build-up*), (c) durant l'exposition UV et (d) après l'exposition UV.

Lors de leurs études, McKeever *et al.* émettent l'hypothèse que seuls les centres *POHC*, Ag^{2+} , Ag^0 , et Ag_2^+ sont les espèces principales à la constitution des signaux expérimentaux observés. Toutefois, bien que les défauts tels que les centres *POHC*, Ag^{2+} et Ag^0 soient admis par la communauté, l'espèce Ag_2^+ ne l'est pas. Or, l'espèce Ag_2^+ est la seule espèce clustérisée dont il est fait mention dans l'étude de McKeever *et al.*. Pour aller plus loin, les auteurs lui attribuent une bande de luminescence dans la gamme de longueurs d'onde du orange en indiquant que l'espèce Ag^{2+} émet dans le bleu [McKeever *et al.* (2020), (2019); Sholom and McKeever (2020)], ce qui est en parfaite contradiction avec la littérature actuellement admise [Bourhis *et al.* (2013); Kurobori *et al.* (2015)]. Seule une étude, réalisée par Dmitryuk *et al.* en 1996, émet l'hypothèse que la luminescence rouge puisse être attribuée à une espèce clustérisée, afin de tenter d'expliquer les évolutions constatées [Dmitryuk *et al.* (1996)]. Ainsi, jusqu'à McKeever *et al.*, la luminescence rouge/orange a été attribuée à l'espèce Ag^{2+} dont le long temps de vie de l'ordre des microsecondes est cohérent avec des transitions électroniques $d - d$, tandis que la luminescence dans le bleu possédait un temps de vie de l'ordre des nanosecondes consistant en l'apparition d'espèces moléculaires clustérisées [Bourhis *et al.* (2013); Kurobori *et al.* (2015)]. Par conséquent, nonobstant le fait que la modélisation numérique de McKeever *et al.* datant de 2019 soit principalement basée sur des résultats de RPE d'espèces essentiellement admises et en accord avec les observations expérimentales, il est de mise de rester prudent sur la charge et la nucléarité de l'espèce clustérisée considérée.

B. Irradiation sous faisceau laser

a. Qu'est-ce qu'un laser ?

En quelques années, l'utilisation des lasers (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) s'est énormément démocratisée. Du laboratoire pour physicien aux systèmes industriels très répandus, le laser est maintenant partout (ou presque). Le laser est, avant toute chose, un dispositif photonique permettant de produire ou amplifier un rayonnement électromagnétique cohérent temporellement et spatialement de longueur d'onde allant de l'UV aux micro-ondes en passant par le visible et l'infrarouge.

Comme présenté sur la Figure I-13, un laser est constitué d'une cavité (ou résonateur optique) où les conditions d'une oscillation laser résonante sont vérifiées, d'un système de pompage (optique, électrique ou chimique) induisant l'inversion de population nécessaire à l'amplification du rayonnement électromagnétique, d'un milieu amplificateur

(solide, liquide ou gazeux) permettant la génération et l'amplification du signal lumineux, ainsi que d'une sortie étant généralement un miroir semi-réfléchissant ou une lame séparatrice [Hitz et al. (2012)].

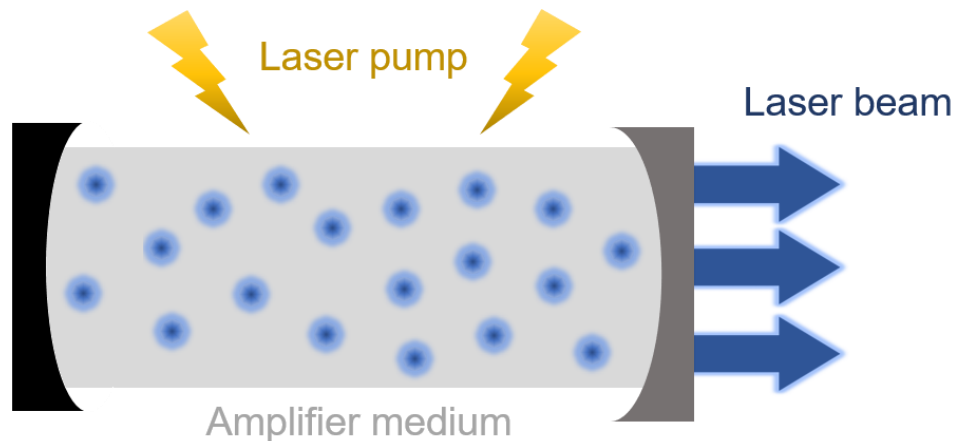


Figure I-13 Schéma de principe d'un laser.

Grâce à la maîtrise des phénomènes d'émission stimulée et d'inversion de population, le signal émis par une cavité laser peut être intense, directionnel et posséder une largeur spectrale étroite (monochromatique). Il existe deux modes de fonctionnement temporel :

- En pompant le milieu amplificateur de façon continue, l'énergie de sortie est délivrée *a priori* de manière continue : c'est le fonctionnement des lasers dits continus.
- En contrôlant le pompage (oscillation de relaxation) ou en ajoutant des dispositifs supplémentaires (commutation-Q et blocages de mode), le signal peut être libéré de façon impulsionnelle : ce sont les lasers impulsionnels.

Dans un laser continu, le signal lumineux de sortie est de puissance constante P_m dans le temps. Tandis que dans les lasers impulsionnels, la puissance d'une impulsion est répartie temporellement avec une puissance maximale appelée « puissance crête » P_c (Figure I-14) qui est supérieure à P_m . La période T entre deux impulsions de durée τ est directement inversement proportionnelle au taux de répétition du laser.

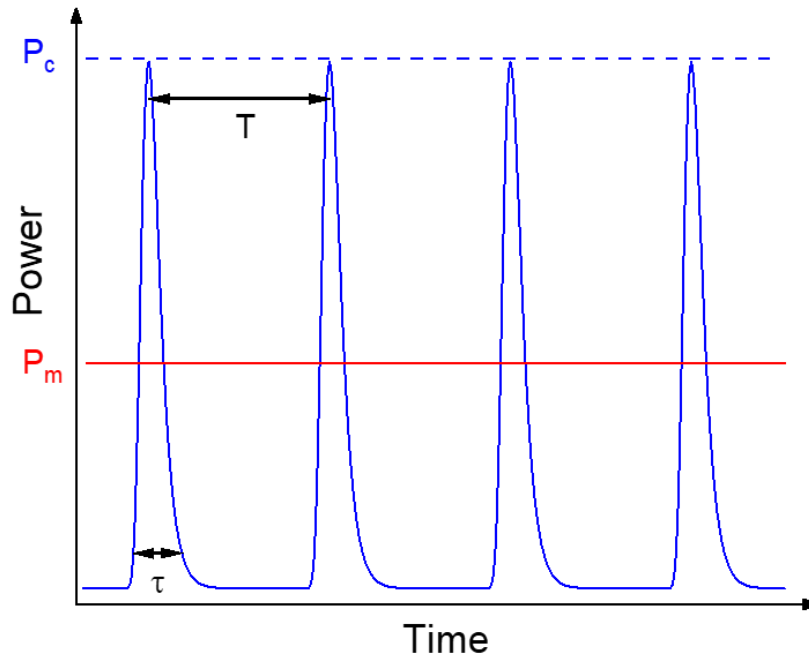


Figure I-14 Profil temporel de la puissance d'un laser continu (courbe rouge) et impulsionnel (courbe bleue).

b. Interaction impulsion laser ultrabrève-matériau

Lors d'une interaction entre un matériau et une impulsion laser ultrabrève (hors absorption linéaire résonante) telle qu'une impulsion femtoseconde, trois grands processus élémentaires peuvent être à l'origine de la production d'électrons : l'ionisation multiphoton, l'ionisation par effet tunnel et l'ionisation par avalanche (Figure I-15). Comme défini par Keldysh lors d'impulsions à relativement faible irradiance⁷ pour lesquelles le paramètre de Keldysh vérifie $\gamma > 1$ [Keldysh (1965)], l'ionisation multiphoton est prédominante et induit une absorption conjointe de plusieurs photons afin de promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour que l'ionisation multiphoton ait lieu, il faut bien évidemment que l'énergie cumulée des photons liés à la multi-absorption excède l'énergie correspondant à une transition électronique du matériau considéré (ex. *band gap*). Ceci fixe alors l'ordre minimal de non-linéarité optique sollicitée. Pour $\gamma < 1$, correspondant à de plus fortes irradiances, l'ionisation par effet tunnel prévaut et se manifeste par une distorsion temporaire de la barrière de potentiel permettant de faire passer un électron directement dans la bande de conduction. Pour des durées d'impulsions excédant 50 fs, l'ionisation par avalanche a lieu générant une accélération des électrons libres dans la bande conduction qui peuvent ponctuellement rentrer en collision avec un autre atome et ainsi ioniser un de ses électrons. Enfin, pour

⁷ Densité surfacique de puissance déposée sur un matériau exposé à un rayonnement électromagnétique

de plus courtes impulsions et un $\gamma \geq 1$, la génération de trou h^+ a lieu, due à un processus similaire à l'ionisation par avalanche [Gaier et al. (2005)].

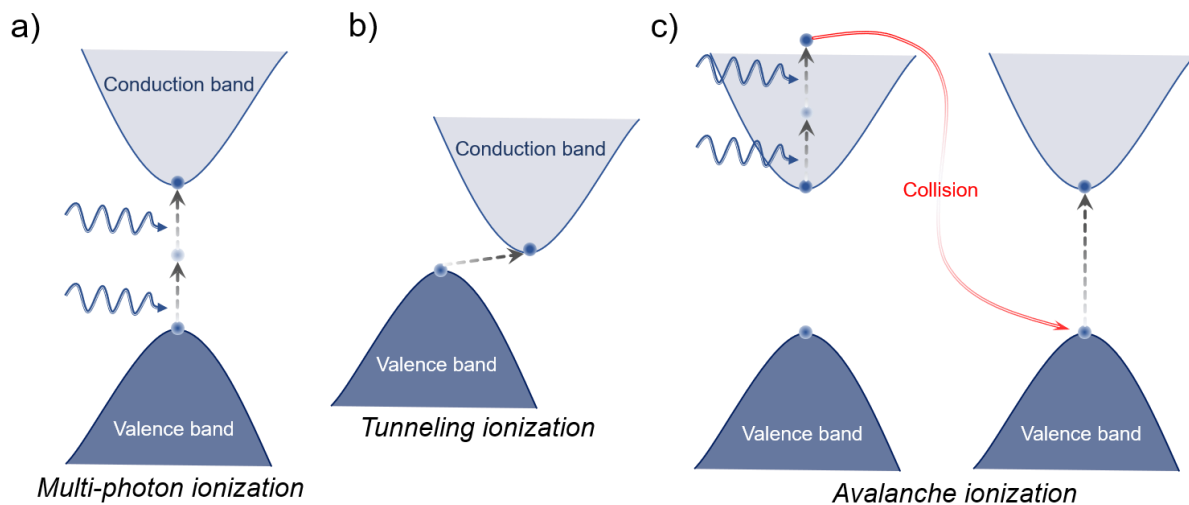


Figure I-15 Représentation schématique des processus non-linéaires impliqués lors d'une irradiation laser femtoseconde : ionisation a) multiphoton, b) par effet tunnel et c) par avalanche.

Une fois les électrons (ou trous) considérés comme libres après la phase d'ionisation ($1 < t < 100$ fs), ils se thermalisent ($t > 100$ fs) puis se refroidissent en transférant leur énergie cinétique au réseau vitreux ($t > 1$ ps). A son tour, le matériau va éliminer cette énergie par diffusion de chaleur afin d'homogénéiser la distribution de température. Si le matériau n'est pas capable d'évacuer suffisamment cette énergie thermique par diffusion, i.e. par couplage phonon-phonon, il peut fondre et se resolidifier, voire exploser par explosion coulombienne ($t < 1$ ns) lorsque les densités de charges libres excèdent ce que le matériau peut contenir. Au-delà d'une nanoseconde, des processus photochimiques tels que l'oxydo-réduction et la nucléation peuvent avoir lieu par activation thermique. Réparties en trois grandes catégories (dépôt d'énergie, thermalisation et transfert d'énergie puis relaxation et modification du matériau), les temps caractéristiques de tous ces phénomènes sont répertoriés sur la Figure I-16 [Petit et al. (2018)].

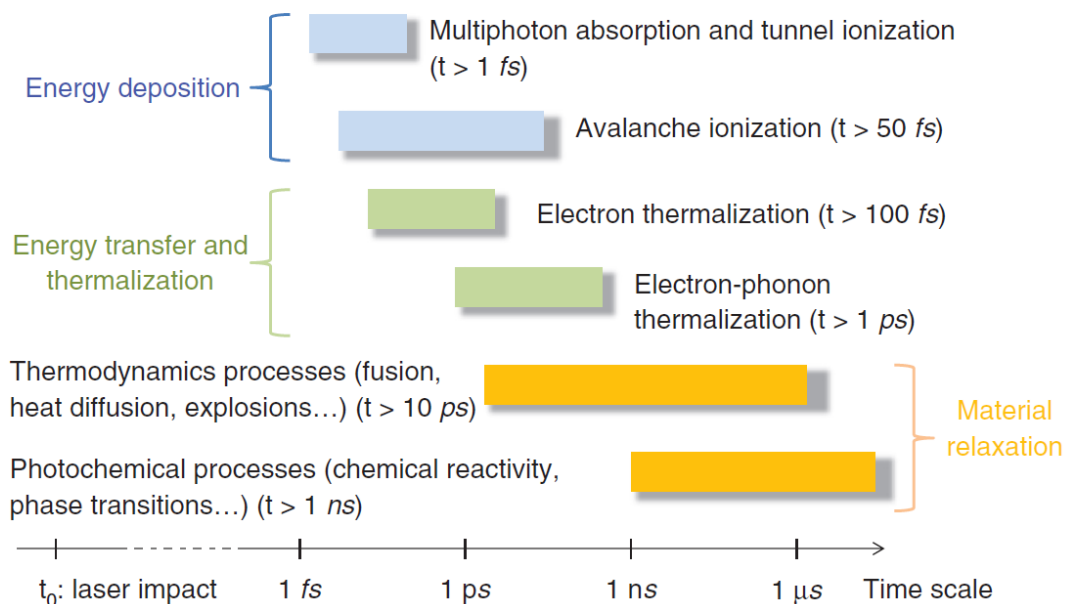


Figure I-16 Echelle temporelle des phénomènes physiques impliqués lors de l'interaction laser-matière.

Un moyen de contrôler la thermalisation globale d'un matériau est d'augmenter le taux de répétition du laser, notamment afin d'activer des processus photochimiques. En effet, plus le taux de répétition du laser sera grand, plus le temps entre deux impulsions sera court et moins le matériau aura le temps de relaxer thermiquement. Lorsque le taux de répétition est suffisamment élevé, la température du matériau ne parvient plus à revenir à sa valeur d'origine par diffusion entre deux impulsions et l'accumulation de chaleur s'initie : le matériau passe d'un régime athermique à un régime thermique (Figure I-17) [Gross *et al.* (2012)]. Les élévations en température lors d'une irradiation par un train d'impulsions sont à pondérer par l'énergie déposée par impulsion, sachant qu'un tel processus est hautement non linéaire lors des absorptions multi-photons à partir de faisceaux proche IR. Ainsi, un régime thermique peut être observé pour un taux de répétition à 250 kHz pour des énergies d'impulsion laser de l'ordre du microjoule, tandis que le régime reste quasiment athermique et non cumulatif pour des impulsions de quelques dizaines de nanojoules malgré une irradiation à 10 MHz [Abou Khalil (2018)]. De façon générale, plus le taux de répétition est élevé, plus la température dans et autour de la zone soumise aux impulsions laser est élevée. [Zhang *et al.* (2007)].

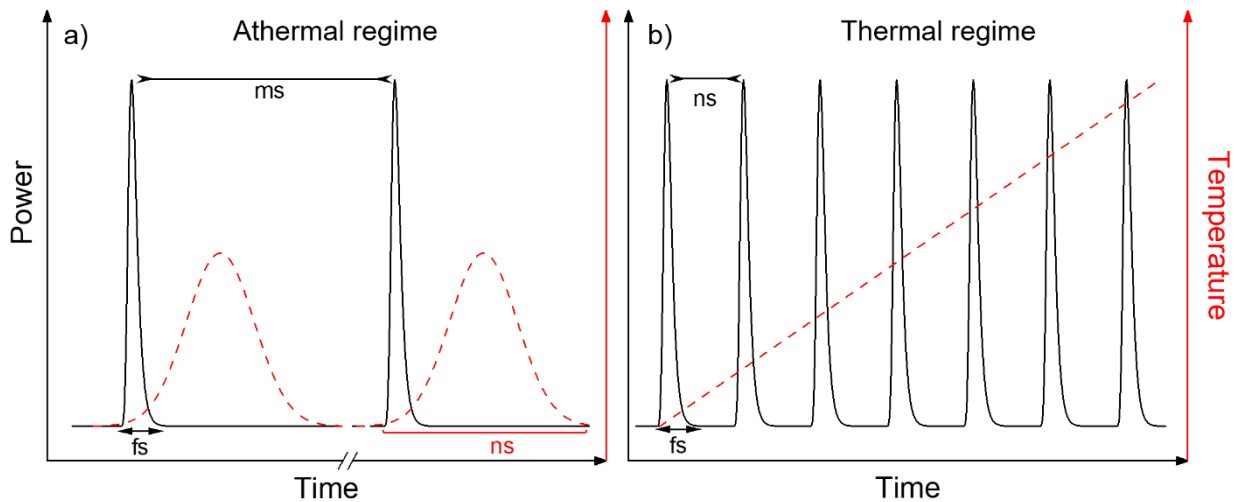


Figure I-17 Evolution schématique de la température au cours du temps dans un matériau irradié sous laser femtoseconde. a) Régime athermal induit par un taux de répétition faible de l'ordre du kHz et b) régime thermal induit par un taux de répétition supérieur au GHz.

c. Inscription laser dans les verres : modifications générées et applications

Le développement de lasers femtosecondes depuis les années 80 [*Fork et al. (1981)*] a permis l'essor ces vingt dernières années de nombreuses études consacrées à l'interaction entre laser femtoseconde et matériaux. Grâce à leurs caractéristiques intrinsèques, et plus particulièrement aux processus non-linéaires mis en jeu, l'énergie déposée par une impulsion femtoseconde est confinée dans le volume focal du matériau irradié, appelé voxel d'interaction (Figure I-18). Les dimensions de ce voxel sont principalement fonction de l'ouverture numérique de l'objectif (NA pour *numerical aperture*), ainsi que de la longueur d'onde incidente λ , reliées par les expressions I.15 et I.16.

$$\omega_0 = 0,518 \times \frac{\lambda}{NA} \quad \text{I.15}$$

$$Z_r = \pi \times \frac{\omega_0^2}{\lambda} \quad \text{I.16}$$

avec Z_r la longueur de Rayleigh et ω_0 le rayon transverse au col du faisceau.

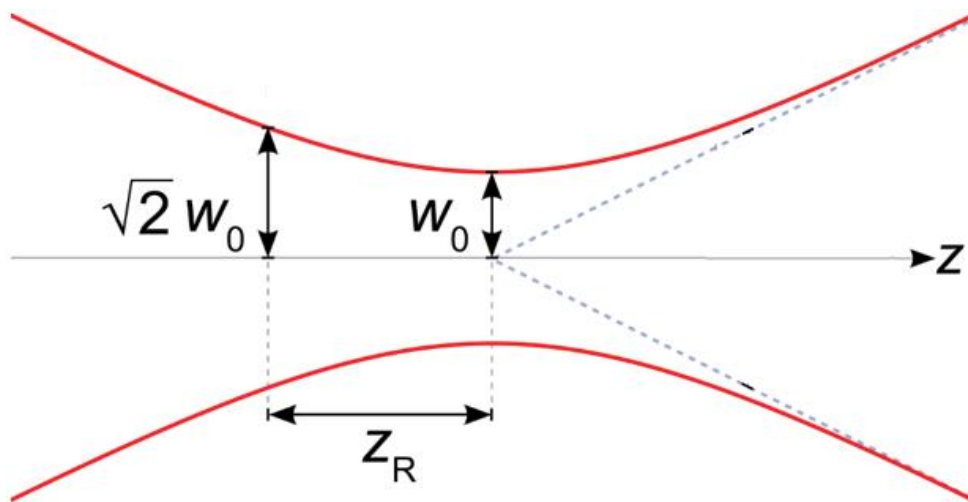


Figure I-18 Représentation du voxel d'interaction dans le cas d'un faisceau laser de profil transverse Gaussien. L'axe Z représente la direction de propagation du faisceau laser incident

L'utilisation d'un laser femtoseconde permet alors de générer très localement au sein d'un matériau une modification localisée par absorption sélective en volume. Un grand nombre d'études font référence, par exemple, à la polymérisation de monomères par absorption multiphoton, ce qui permet alors le design d'objets complexes à des échelles relativement faibles comme des cristaux photoniques à une dimension [Li et al. (2018b)], des revêtements anti-réflexion [Li et al. (2018a)], ou encore des microlentilles multi-composants [Gissibl et al. (2016); Schmid et al. (2018)]. Bien entendu cette modification très localisée peut tout aussi bien être réalisée dans des matériaux solides cristallisés comme des cristaux laser, telle que pour la génération de nanoréseaux ou de guides d'onde optiques [Ródenas et al. (2019)], mais aussi dans des solides amorphes pour le développement en trois dimensions de nanoparticules par démixtion [Huang et al. (2019); Vetchinnikov et al. (2019), (2018)].

Lors de l'irradiation laser femtoseconde dans un verre, les modifications sont généralement catégorisées en trois grandes familles associées à trois régimes d'inscription, respectivement appelés Type I, Type II et Type III. Ces régimes d'inscription vont de la modification du réseau vitreux (densification [Schaffer et al. (2003)], génération de centres colorés [Chan et al. (2003)] et diffusion ionique [Kanehira et al. (2008)]) conduisant à une variation d'indice isotrope et continue (Type I) à la création de trous par explosion coulombienne (Type III) en passant par la génération de structures anisotropes autoorganisés de silice poreuse à l'origine d'une biréfringence de forme (Type II) [Petit et al. (2018); Poumellec et al. (2011)]. Le contrôle de ces différents régimes est

principalement gouverné par l'énergie de l'impulsion et le taux de répétition du laser, mais aussi par la nature du matériau à l'étude.

(i) Migration ionique

D'un point de vue structural et chimique, plusieurs groupes de recherches se sont intéressés à comprendre l'impact d'une irradiation femtoseconde dans un verre. Depuis les années 1996, de nombreuses études sont apparues concernant les effets de l'accumulation de chaleur induisant des migrations d'ions dans diverses compositions vitreuses et paramètres d'irradiation laser. Utilisant des lasers microjoules cadencés à au moins 200 kHz, l'accumulation de chaleur peut atteindre des températures de plusieurs milliers de degrés au cœur de la zone irradiée et rapidement décroître en s'en éloignant à quelques micromètres [*Hashimoto (2015)*]. La distribution de température, résultant de la génération d'un plasma dans la zone irradiée, induit alors une migration sélective en éléments chimiques qui diffère selon si l'on regarde parallèlement [*Fernandez et al. (2015)*; *Toney Fernandez et al. (2013)*] ou perpendiculairement [*Kanehira et al. (2008)*; *Yonesaki et al. (2005)*] par rapport à l'axe de propagation du faisceau.

Lorsqu'on observe l'évolution des concentrations perpendiculairement à la propagation du faisceau (Figure I-19a), les ions formateurs s'agrègent dans l'épicentre de la zone irradiée alors que les ions intermédiaires et modificateurs migrent autour de ce même épicentre. A ce jour, il n'existe pas de théorie complète permettant d'expliquer ce phénomène de migration. Il est cependant pressenti que des effets de distribution transitoire de température et de thermophorèse en seraient la cause [*Fernandez et al. (2018)*].

Lorsqu'on considère l'évolution des concentrations parallèlement à la propagation du faisceau (Figure I-19b), seule la valence de l'ion semble être pertinente. La zone densifiée par l'irradiation laser, i.e. correspondant au volume focal irradié, est concentrée en ion plurivalent alors que la zone moins dense, i.e. correspondant au filament du plasma généré, est concentrée en ion monovalent [*Fernandez et al. (2018)*].

Ces mécanismes de migration d'ions sont relativement intéressants car ils peuvent générer localement des séparations de phases sélectives [*Wheaton and Clare (2007)*] pour la fabrication de microstructures qui permettraient d'être utilisées comme filtre de sélection à particules [*Fernandez et al. (2018)*; *Hnatovsky et al. (2006)*]. Mais ils

pourraient tout aussi bien être adaptés pour développer des micropipettes optiques [Fernandez *et al.* (2018)] ou des systèmes d'optofluidiques [Crespi *et al.* (2019)].

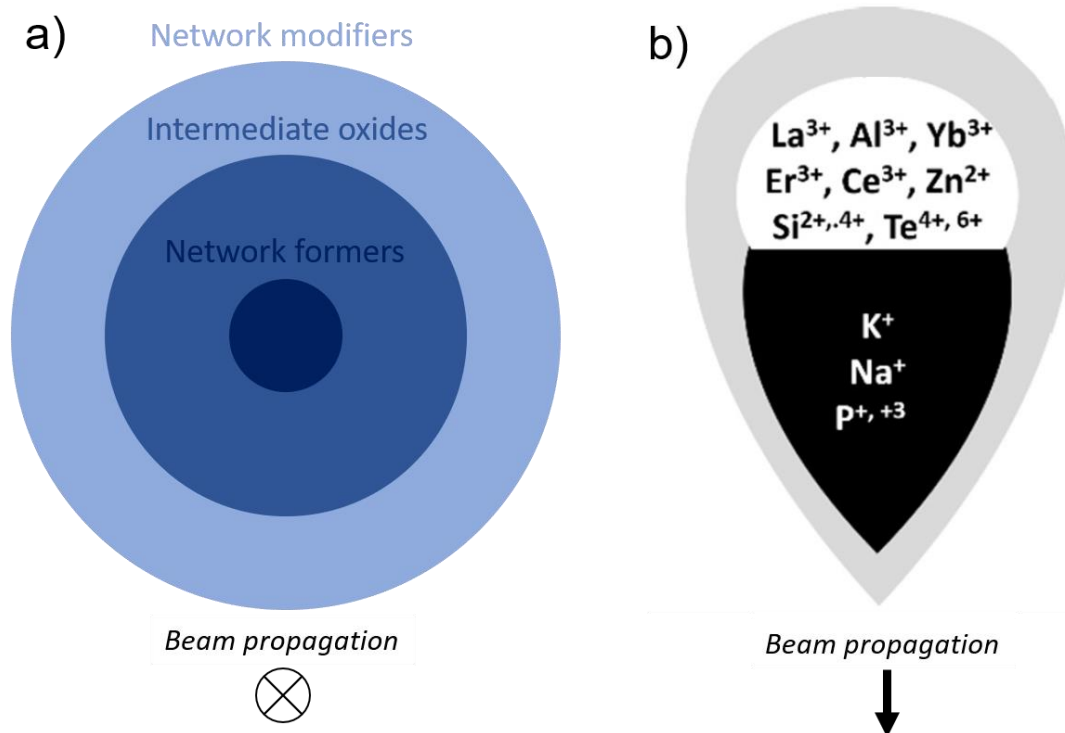


Figure I-19 Ion migrants observés perpendiculairement a) et parallèlement b) au faisceau incident suite à une irradiation laser femtoseconde à des taux de répétition élevés (> 200 kHz). Sur la figure b), la zone grise correspond à la zone extérieure, non fondue. Figure modifiée de [Fernandez *et al.* (2018)].

(ii) Nanopores

Dans le cas de la silice pure, le verre n'étant formé que d'un unique cation, il n'y a pas de migration d'ions mobiles. Rapportés par Shimotsuma *et al.* [Shimotsuma *et al.* (2003)] puis expliqués par Lancry *et al.* [Lancry *et al.* (2013)], une biréfringence autoorganisée est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) lors d'irradiations effectuées dans un verre de silice pure (Figure I-20a [Shimotsuma *et al.* (2003)]) donnant lieu à un nanoréseau. La présence de nanopores a été révélée par microscopie électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG-SEM pour *field-emission gun scanning electron microscope*) dans certaines zones du volume irradié (Figure I-20b [Lancry *et al.* (2013)]). Ces derniers seraient formés de silice poreuse contenant des molécules de dioxygène générées par l'arrachage d'oxygènes O^+ aux composés SiO_2 , notés $SiO_{2(1-x)}$, se recombinant entre eux pour donner x molécules de dioxygènes O_2 par captation d'un électron.

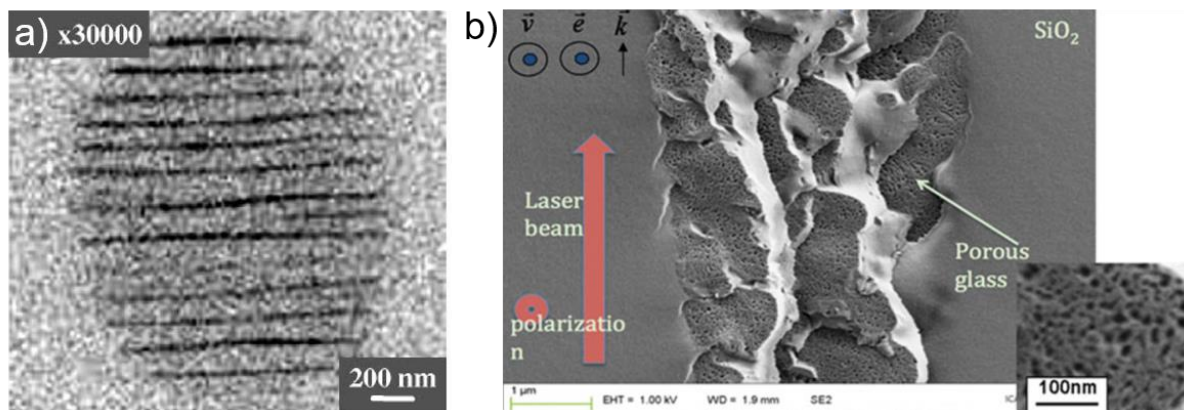


Figure I-20 a) Image MEB et b) Image FEG-SEM en mode électrons rétrodiffusés d'une structure autoorganisée créée suite à une irradiation femtoseconde monofaisceau dans un verre de silice.

La génération de tels nanoréseaux est proposée pour le stockage optique de données sur de très longues durées en 5D (trois dimensions spatiales, une dimension de polarisation et une dimension de *retardance*) [Kazansky *et al.* (2016)].

(iii) Cristallisation

Comme mentionné précédemment, l'irradiation laser femtoseconde dans un verre peut entraîner la génération de chaleur dépassant sa température de fusion. Plusieurs auteurs rapportent la capacité de générer localement de la cristallisation congruente [Stone *et al.* (2018)] ou non [Cao *et al.* (2017a); Miura *et al.* (2000)] à la matrice vitreuse irradiée en fonction de la stabilité thermodynamique des produits post-irradiation. La production de ces cristaux permet, par exemple, la génération de seconde harmonique [Lipatiev *et al.* (2017); Miura *et al.* (2000)] ou de biréfringence [Cao *et al.* (2016); Stone *et al.* (2015)] localisée.

Dans le cas d'une cristallisation congruente permise thermodynamiquement, le matériau subit localement une étape de fusion-trempe contrôlée permettant d'obtenir un objet polycristallisé (Figure I-21d). En contrôlant les paramètres de chauffe et en ayant préalablement généré un germe monocristallin par une première irradiation, il est alors possible d'étendre dimensionnellement ce germe sous faisceau laser à un plus grand volume (Figure I-21e). Cette technique reste, cependant, relativement complexe mais permettrait de produire des cristaux parfaitement monocristallins uniformes [Stone *et al.* (2018)].

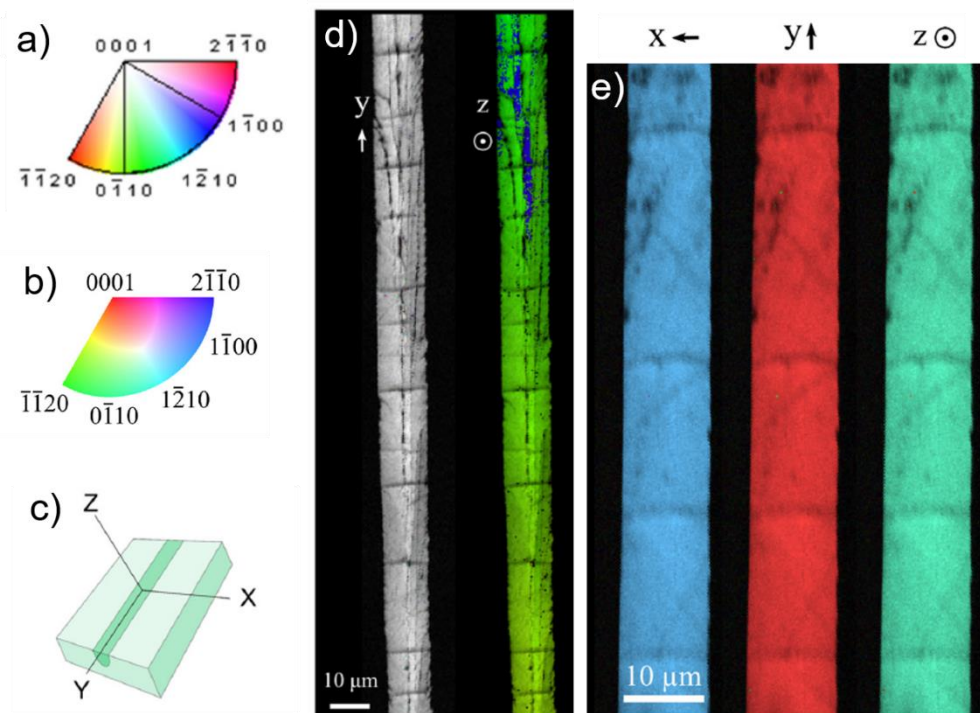


Figure I-21 Résultats d'analyses obtenues par étude MEB en électrons rétrodiffusés sur un verre LaBGeO_5 localement cristallisé. a) et b) Couleurs correspondant aux orientations des ou du cristal obtenues sous irradiation pour d) et e), respectivement. c) Système de coordonnées de référence au regard de la ligne cristallisée. Cartographies EBSD représentées en figure de pôles permettant de révéler les orientations spatiales pour une ligne d) polycristalline et e) monocristalline.

Quand la composition de la phase vitreuse est proche d'un composé thermodynamiquement stable d'une autre stœchiométrie, une séparation de phase peut avoir lieu [Cao *et al.* (2017b)]. Dans le cas de Cao *et al.*, la composition de leur verre LNS (silicate de lithium et de niobium) est proche de la composition de la phase cristallisée LiNbO_3 , ce qui a permis d'observer une séparation de phase donnant lieu à la cristallisation de LiNbO_3 . La nanostructure de l'objet produit est un auto-arrangement de lamelles vitreuses de SiO_2 contenant des plaques cristallines de LiNbO_3 (Figure I-22). L'orientation de la nanostructure peut ainsi être partiellement contrôlée avec la polarisation du faisceau incident [Cao *et al.* (2017a)].

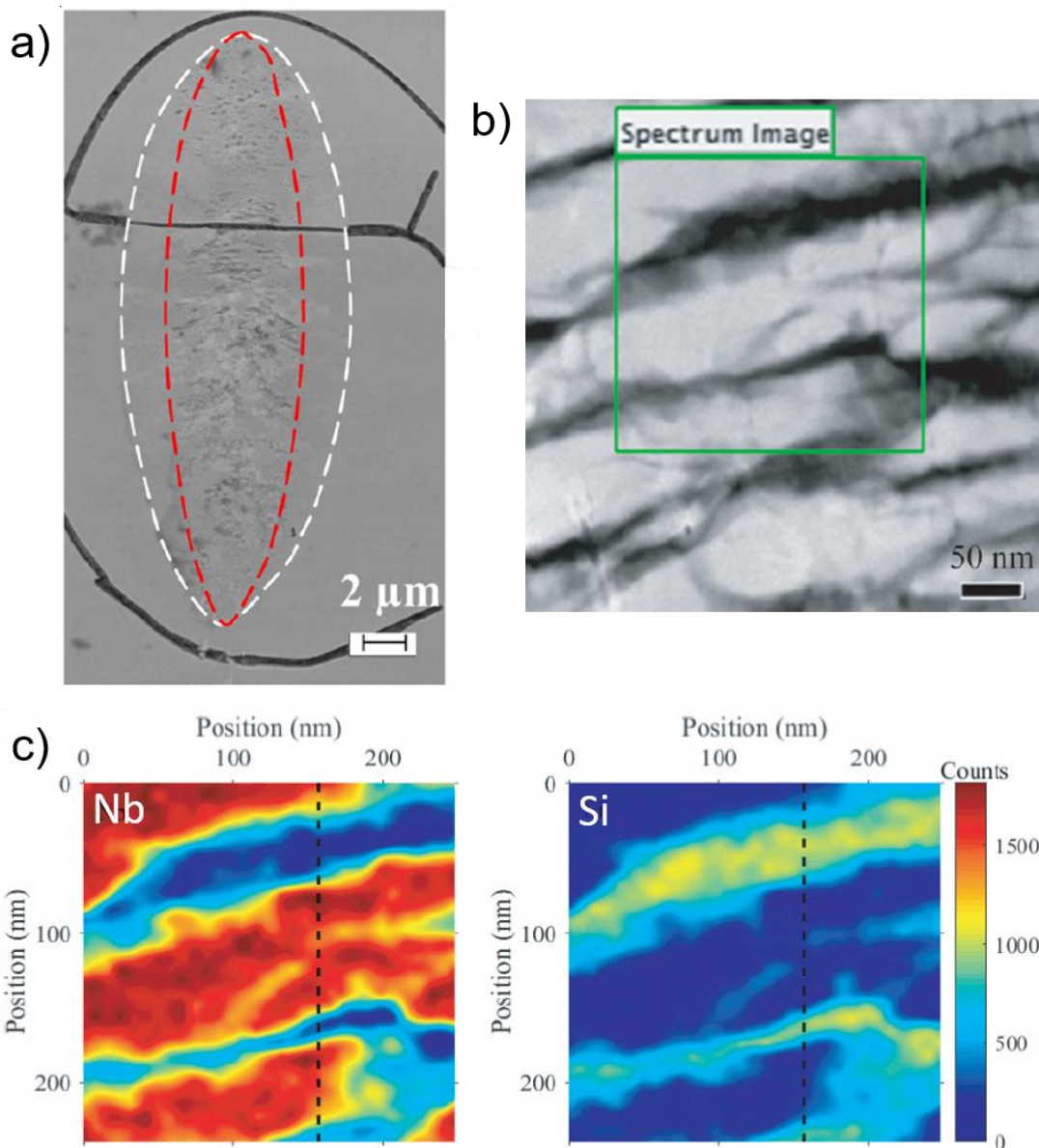


Figure I-22 a) Image MEB après cristallisation induite par laser femtoseconde dans un verre silicate niobium lithium. Zones en pointillé blanc et rouge correspondant respectivement à la limite de la zone cristallisée et de la zone nanostructurée. b) Image MEB zoomée d'une nanostructure dont le carré vert correspond à la zone d'analyse chimique en c) niobium et silicium.

d. Inscription laser dans les verres phosphates à l'argent

En utilisant des lasers femtosecondes délivrant des impulsions de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de nanojoules à une cadence d'une dizaine de mégahertz [Abou Khalil *et al.* (2019)], il est possible d'arriver à générer des modifications locales dans un verre comportant un élément photosensible tel que l'argent. Lors de telles irradiations, les phénomènes et mécanismes physico-chimiques, ayant lieu à des températures en dessous de la température caractéristique de transition vitreuse [Petit *et al.* (2018); Smetanina *et al.* (2016)], mènent à des propriétés locales originales et variées, essentiellement portées par l'élément argent et la photochimie induite: fluorescence

[*Bellec et al. (2009)*], variation d'indice de réfraction [*Abou Khalil et al. (2017)*], génération d'optique non-linéaire (second [*Papon et al. (2013)*] et troisième ordre [*Canioni et al. (2008)*]) et formation de nanoparticules [*Marquestaut et al. (2014)*].

(i) Mécanismes de formation des entités clustérisées d'argent

Lors d'une unique impulsion, l'absorption multiphoton mène à la génération de paires excitoniques (électron/trou) qui se stabilisent sur les ions argent présents dans la matrice vitreuse. Cette stabilisation donne naissance au couple de défauts atome Ag^0 (I.10) – ion Ag^{2+} (I.12) [*Desmoulin (2017)*]. Comme aucun phénomène de mobilité n'intervient à ce stade, leur distribution spatiale est considérée identique à celle des excitons. De plus, parmi ces deux entités Ag^{2+} et Ag^0 , seule l'espèce Ag^0 est considérée comme possédant une mobilité pour la suite des mécanismes.

L'énergie déposée au moment de l'impulsion génère un gradient de température (n'excédant pas la T_g du verre [*Smetanina et al. (2016)*]) permettant d'activer thermiquement la mobilité de l'espèce Ag^0 qui, par interaction avec l'ion natif du verre Ag^+ , mène à la formation du tout premier cluster Ag_2^+ (I.13). La distribution spatiale de ce cluster est, par conséquent, quasiment similaire à celle des électrons libres et de son piège (Ag^0). La mobilité de l'ion Ag^+ est aussi activée qui, par la relation I.13, mène à la production de clusters potentiellement plus gros de formule Ag_m^{x+} . Bien entendu, la réactivité chimique et les potentiels rédox régissant les réactions chimiques à l'origine de la formation des agrégats d'argent Ag_m^{x+} peuvent également être partiellement et localement activés. Cela est rendu possible par effet de variation thermique locale même si celle-ci reste très modérée et bien en deçà de la température de transition vitreuse des verres phosphates à l'argent [*Smetanina et al. (2016)*].

Un autre phénomène lié à l'énergie déposée d'une impulsion, et donc dépendant de l'irradiance, est la photodissociation qui a pour effet de dissocier des espèces ou agrégats ayant potentiellement pu se former lors des impulsions précédentes [*Bellec et al. (2009)*]. Le bilan final résulte alors d'un étroit équilibre entre les phénomènes de photodissociation, de diffusion d'espèces et de réactions chimiques dépendant de l'accumulation d'impulsions laser (Figure I-23). A l'intérieur de la zone irradiée, la concentration en argent, assimilable à un réservoir d'ions argent mobilisable lors de l'irradiation laser, mesurée par *EPMA*, diminue d'environ 10% au maximum [*Desmoulin et al. (2015)*].

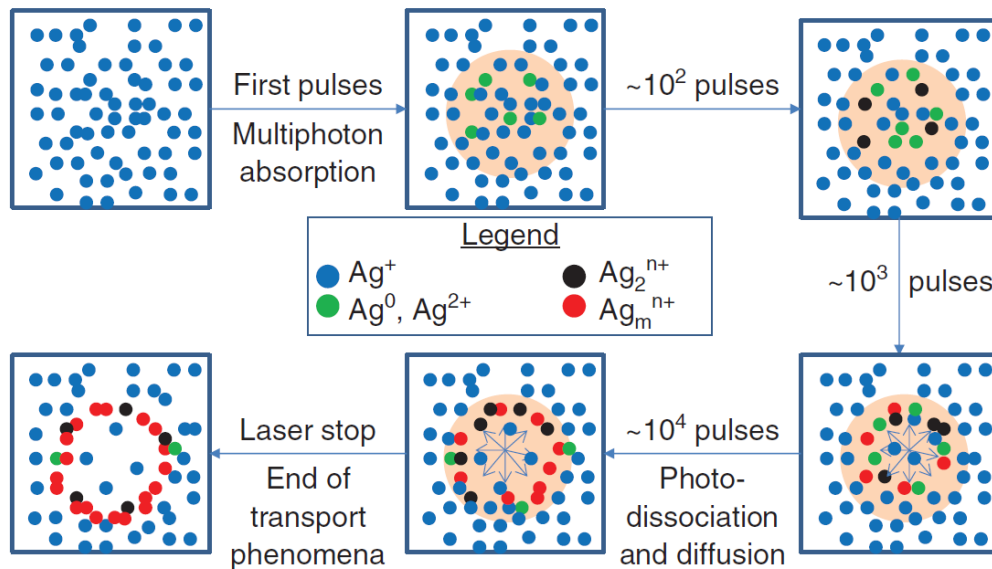


Figure I-23 Processus physiques impliqués dans la formation de clusters d'argent et de nanostructures associées sous irradiation laser femtoseconde statique pluri-impulsions [Petit et al. (2018)].

(ii) Arrangement spatial des clusters

Comme présenté précédemment, l'interaction laser-verre dans le voxel d'interaction conduit à la formation d'une structure tubulaire luminescente dont le diamètre et la hauteur (Figure I-24a) correspondent respectivement au diamètre du faisceau et au paramètre confocal. La dimension latérale de la paroi de ce tube a pu être obtenue par microscopie électronique à balayage de haute résolution et est d'environ 80 nm [Bellec et al. (2009)].

Lorsque le faisceau laser est en mouvement de translation linéaire perpendiculairement à l'axe de propagation, la géométrie de la structure produite correspond à un double plan. Vue du dessus, elle prend la forme d'une double ligne [Desmoulin et al. (2015)]. Le phénomène de photodissociation mène dans ce cas à une destruction des espèces photo-induites présentes dans la partie centrale du cylindre exposée au faisceau en mouvement. Le réservoir d'argent, ayant été déplété par le front avant du faisceau, ne semble plus être remobilisable par le front arrière. Seuls les fronts latéraux présentent une persistance des espèces clustérisées et luminescentes (Figure I-24b et c).

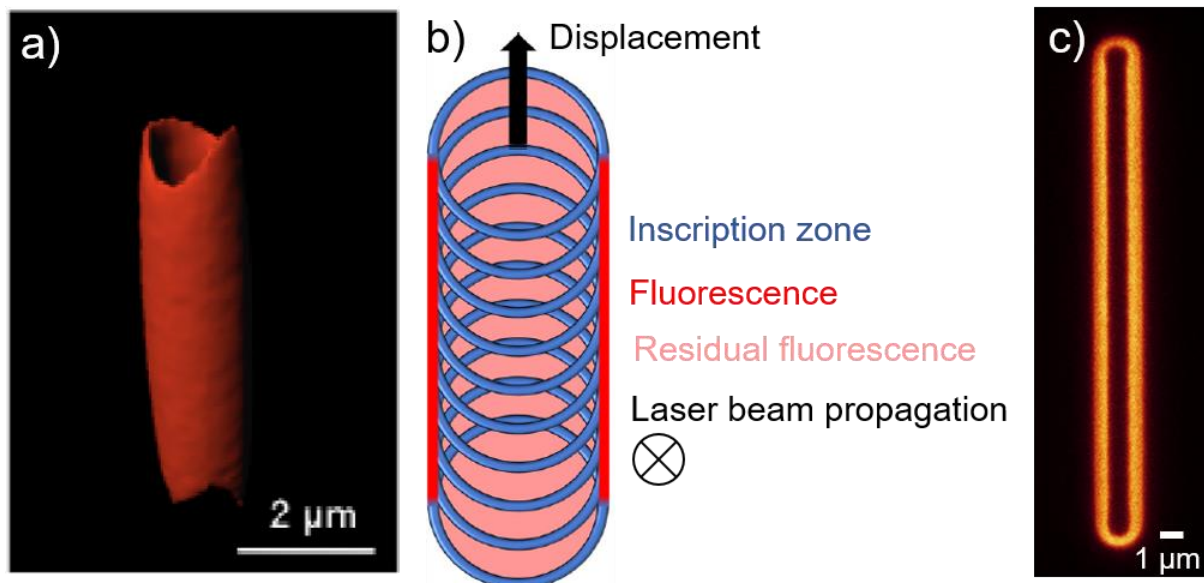


Figure I-24 a) Reconstruction 3D d'images de microscopie confocale de fluorescence d'une structure obtenue sous irradiation immobile [Bellec et al. (2009)] ; b) Description schématique [Desmoulin et al. (2015)] et c) image de microscopie confocale de fluorescence sous excitation à 405 nm en vue du dessus de la superposition cumulative du voxel d'interaction tir-à-tir pendant une irradiation sous un déplacement de translation linéaire.

(iii) Propriétés générées

- *Fluorescence*

Avant irradiation, les matériaux vitreux phosphates à l'argent présentent une luminescence native, sous une excitation lumineuse dans les ultraviolets, caractéristique de l'ion Ag^+ . Cette émission est due à la transition dipolaire électrique $5s^1 4d^9 \rightarrow 5s^0 4d^{10}$, partiellement autorisée dans les verres par couplage avec les vibrations du réseau [Belharouak et al. (1999b)]. Après irradiation (Figure I-25a – [Petit et al. (2018)]), certains clusters d'argent présentent une luminescence, dépendant de nombreux paramètres [Ershov et al. (1995)] (nucléarité, charge, géométrie et environnement), liés à des transitions qui peuvent être autorisées par symétrie entre orbitales atomiques s et p ($s - s$, $s - p$, $s - p^*$, ...). En fonction des conditions d'irradiation (irradiance, nombre d'impulsions), il est alors possible d'observer des variations de distributions spectrales de la fluorescence provenant de diverses espèces clustérisées d'argent tel que proposé par Bellec durant sa thèse [Bellec (2009)].

- *Modulation d'indice de réfraction*

Jusqu'à récemment, l'indice de réfraction d'un verre transparent pouvait être contrôlé localement sous irradiation laser femtoseconde en sollicitant la structure même du matériau. En induisant localement des clusters d'argent dans les verres phosphates, de nouvelles liaisons chimiques sont créées possédant une polarisabilité électronique

différente de celle du matériau non-irradié induisant une variation de l'indice de réfraction par les relations I.5 et I.6 (Figure I-25c). Cette variation d'indice de réfraction Δn positive, de l'ordre de 10^{-3} , croît avec le nombre d'impulsions et l'irradiance [Abou Khalil et al. (2017)]. Ce nouveau type de variation d'indice, basé sur la photochimie de l'argent dans un nouveau régime d'irradiation, est appelé Type *Argentum* (Type A).

- *Génération de seconde harmonique*

Après irradiation laser à des irradiances inférieures au seuil de formation des clusters d'argent, une séparation de charges d'espace a pu être détectée par signal SHG [Papon et al. (2013)]. Cette séparation de charge d'espace et la variation associée du potentiel électrique sont corrélées à la localisation où les clusters photo-induits luminescents sont observés, donnant naissance à un champ électrique extrêmement localisé. Plus précisément, la distribution de champ électrique implique quatre lignes principales de champs, entourant deux à deux les deux lignes de fluorescence. La redistribution de potentiel électrique permet alors d'identifier que les agrégats d'argent sont stabilisés là où le potentiel rédox modifié présente localement un minimum local induit, symétriquement de part et d'autre du centre du faisceau [Papon et al. (2013)]. En outre, ce champ enterré et la modification associée de potentiel électrique sont parfaitement pérennes et stables pour des températures en dessous de la température de transition vitreuse du verre [Papon et al. (2014)]. Comme pour l'expérience de *poling thermique* [Dussauze et al. (2005)], l'interaction de ce champ électrique avec la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois du matériau conduit par effet électro-optique de type Kerr à une non-linéarité effective d'ordre deux ($\chi^{(2)}$ effectif), permettant le doublage de fréquence de l'onde électromagnétique incidente par effet *EFISHG*. L'intensité absolue de ce signal *EFISHG* varie assez peu en fonction de l'irradiance et de la vitesse d'inscription (i.e. nombre d'impulsions laser) (Figure I-25b), démontrant que la séparation de charge arrive très tôt lors de l'irradiation (dès une centaine d'impulsions) et se stabilise à une valeur d'équilibre correspondant typiquement au champ électrique maximal que le matériau peut encaisser et stabiliser [Papon et al. (2013); Smetanina et al. (2017)].

- *Génération de troisième harmonique*

La génération des clusters d'argent après irradiation femtoseconde mène à l'apparition de nouvelles contributions d'absorption dans le domaine UV – bleu [Marquestaut et al. (2014)]. En utilisant une source laser adéquate, typiquement dans le proche IR, un fort contraste du signal de génération de troisième harmonique (THG) est constaté entre le

verre vierge et la zone contenant les agrégats d'argent photo-induits. Ce fort contraste est induit par une absorption à trois photons résonante avec les nouvelles contributions d'absorption des entités d'argent agrégées [Canioni *et al.* (2008)]. Une partie de ce contraste résulte aussi, dans une moindre mesure, de l'interface générée par la variation d'indice localisée [Barille *et al.* (2002)]. Cet important contraste d'intensité de réponse THG entre la zone irradiée et vierge peut alors être quantifié (Figure I-25d).

- *Précipitation de nanoparticules*

Que ce soit avec [Desmoulin (2017); Marquestaut *et al.* (2014)] ou sans [Shakhgildyan *et al.* (2018); Vangheluwe (2015)] le support d'un traitement thermique post-irradiation femtoseconde, la précipitation de nanoparticules d'argent a pu être mise en évidence par microscopie électronique à transmission ou par modélisation de la bande de résonance plasmonique de surface observée expérimentalement sur les spectres d'absorption. Dans le cas d'une image latente inscrite par laser qui est ensuite développée par traitement thermique de façon analogue aux procédés de photographie argentique, il a été démontré que seuls certains clusters, suffisamment gros, sont aptes à engendrer le développement de nanoparticules d'argent. En effet, certains clusters, appelées Ag_α , ne sont pas propices à une croissance conduisant à la précipitation de nanoparticules métalliques, *a contrario* d'autres clusters, pas identifiés précisément, nommés Ag_β . La différence fondamentale entre ces deux espèces semblerait être la quantité d'atomes d'argent N constitutifs de l'agrégat (où $N_{Ag_\beta} > N_{Ag_\alpha}$). Dans l'autre cas où une irradiation laser seule permet la génération de nanoparticules, le potentiel redox de la matrice vitreuse semble être extrêmement favorable à leur développement comme pour les verres germano-gallate de sodium (Figure I-25e) [Vangheluwe (2015)]. Alors que pour Shakhgildyan *et al.*, de par une composition vitreuse phosphate théorique similaire aux verres de Desmoulin et Marquestaut, des conditions d'irradiation laser différentes, telle que la cadence d'irradiation laser ou l'apport d'élément chimique non désiré par contamination du creuset pourraient en être à l'origine. La seconde hypothèse semble toutefois plus probable, car avec l'emploi d'un creuset, en corindon pour Shakhgildyan *et al.*, i.e. alumine contenant des traces possibles de titane, fer, chrome, etc., il est fortement pressenti une photochimie sous irradiation laser relativement non comparable avec une synthèse en creuset platine.

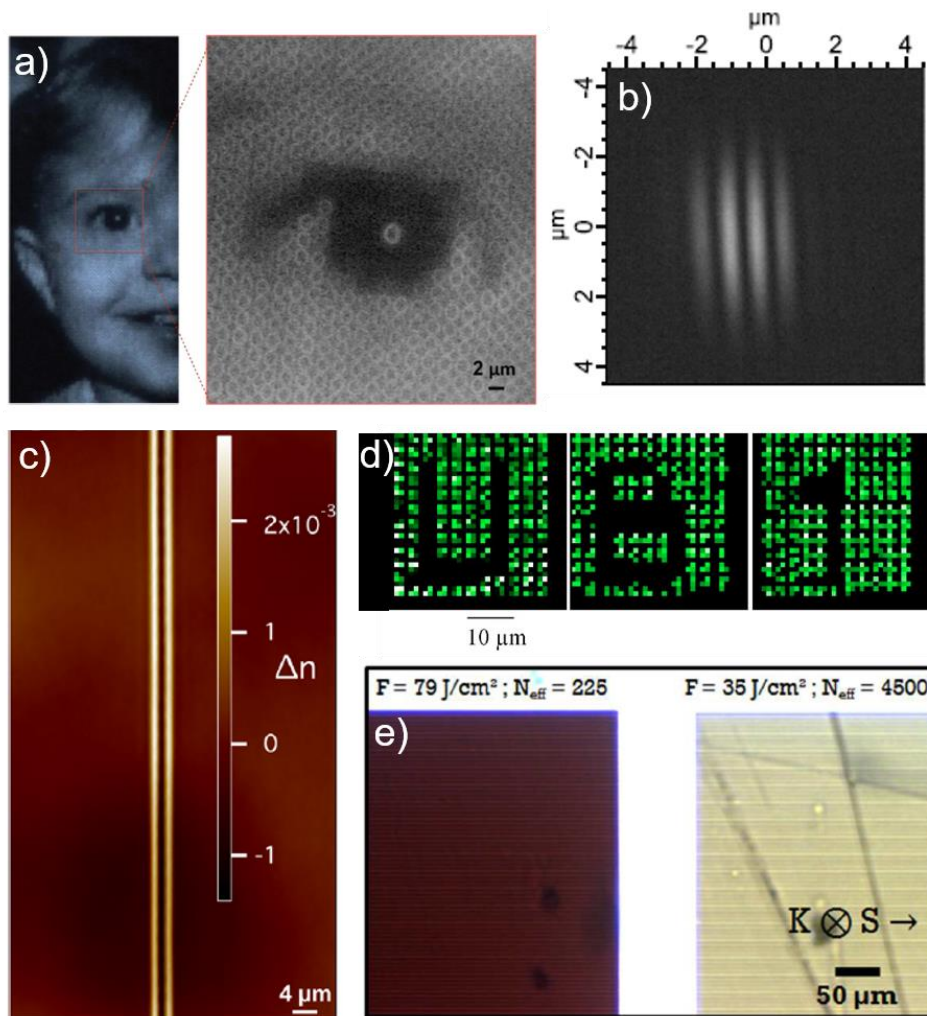


Figure I-25 a) Image de fluorescence d'une photographie encodée sur 16 niveaux de gris [Petit et al. (2018)] ; b) Image EFISHG cohérente pour une double ligne de fluorescence [Papon et al. (2014)] ; c) Image en contraste de phase sous lumière blanche d'une double ligne de fluorescence [Abou Khalil et al. (2017)] ; d) Lecture THG de trois plans contenant les lettres et chiffre U, B et 1 [Canioni et al. (2008)] ; e) Image de microscopie en champ clair de deux inscriptions carrées obtenue à deux fluences distinctes [Vangheluwe (2015)].

IV. Contexte et objectifs de thèse

Découlant de plusieurs années de recherches réalisées principalement entre l'ICMCB et le CELIA, puis plus récemment en collaboration avec le Centre d'optique, photonique et laser (COPL) à l'Université Laval, la photostructuration par laser femtoseconde dans des verres contenant de l'argent s'est avérée être une méthode puissante afin de développer localement en 3D des propriétés originales compatibles avec diverses applications [Petit et al. (2018)].

Durant la thèse de Jean-Charles Desmoulin [Desmoulin (2017)], un premier travail de relation structure-propriété avait été réalisé dans un verre phosphate de zinc et de gallium. Une partie importante de cette étude était focalisée sur l'influence de la

concentration en ions argent, du taux de gallium et de la substitution de l'ion argent par l'ion sodium.

Au cours de la thèse de Marie Vangheluwe [*Vangheluwe (2015)*], de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxydes lourds tels que les boro-germanates de lanthane ou les germano-gallates de sodium ont été étudiées. L'étude de l'irradiation laser femtoseconde dans ces matrices a permis de rapporter une formation directe de nanoparticules métalliques d'argent au sein du verre irradié. Afin de stopper la croissance instantanée de ces nanoparticules, Arthur Le Camus durant sa thèse a notamment travaillé sur une matrice vitreuse relativement similaire aux germano-gallates de sodium qu'est la famille des germano-gallates de baryum et potassium [*Le Camus (2020)*]. L'objectif était d'utiliser un ion alcalin plus gros, moins mobile que le sodium (i.e. le potassium) et un ion alcalino-terreux permettant une dépolymérisation du réseau germano-gallate (i.e. le baryum) afin de pouvoir contrôler plus finement la photochimie de l'argent sous laser femtoseconde infrarouge. Bien que la présence de clusters d'argent ait été révélée, la transposition de la large palette recherchée des propriétés optiques photo-induites issues de la photochimie de l'argent, telle que présente dans les verres phosphates de zinc, n'a pu être rapportée.

Plusieurs questions sous-jacentes à ces nombreuses études restaient donc inexplorées ou non-résolues :

- Quel est l'impact de la matrice vitreuse phosphate sur les propriétés de photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde et ionisante ?
- Pour de potentielles applications en dosimétrie, est-ce que les structures à base d'argent générées par laser femtoseconde sont résistantes aux irradiations ionisantes ?
- Peu réalisable dans les phosphates de zinc étudiés jusqu'à présent [*Bellec et al. (2009)*], peut-on remobiliser le réservoir d'argent après une écriture laser ? Si oui, quelles conditions pourraient favoriser un tel comportement, et quelles potentielles fonctionnalités pourraient en découler ?
- Est-il possible de transposer la photochimie de l'argent des verres phosphates, riches de leurs propriétés optiques photo-induites, vers des compositions vitreuses possédant une transparence étendue dans l'infrarouge ?

Ces diverses questions ont été le fil conducteur des travaux réalisés ces trois dernières années, et ce manuscrit de thèse se propose d'y apporter des éléments de réponse.

Sans rentrer dans les détails, qui feront bien évidemment partie intégrante des chapitres suivants de thèse, plusieurs pistes de recherche ont été investiguées afin de trouver réponse à ces questions :

- Un système vitreux simple gallophosphate de sodium, dont une étude antérieure a permis d'en investiguer les différentes structures [Hee *et al.* (2014)], a servi de système ternaire modèle en le dopant avec de l'argent afin d'en étudier les propriétés de photosensibilité sous diverses sortes d'irradiation électromagnétique.
- En collaboration avec un groupe italien de recherche de l'université de Milano-Bicocca (Prof. Anna Vedda et Dr. Francesca Cova), des structures obtenues par inscription laser femtoseconde infrarouge ont été soumises à des irradiations de rayons X. L'étude a porté sur des suivis *in situ* au cours du temps d'irradiation mais aussi des caractérisations spectroscopiques *post*-irradiation à l'ICMCB.
- En collaboration avec un groupe brésilien de recherche de l'université de l'état de São Paulo (Prof. Marcelo Nalin et Dr. Hssen Fares), deux systèmes vitreux phosphates (oxyde et sodo-oxyfluoré) ont été explorés afin d'étudier et de comprendre les mécanismes sous-jacents à la capacité de réinscription lors de multiples passages laser présentant un plus ou moins fort recouvrement.
- A partir de compositions vitreuses d'oxydes lourds dopées à l'argent, possédant des énergies de phonon plus faibles et, par conséquent, une transparence plus étendue dans l'infrarouge que des verres phosphates, une étude détaillée a été réalisée sur l'impact du taux d'ions alcalino-terreux, tel que le baryum, sur les propriétés natives des verres et sur la capacité d'inscription laser femtoseconde.

Chapitre II - Propriétés & photosensibilité du système vitreux

$P_2O_5 - Ga_2O_3 - Na_2O$ dopé argent

I. Introduction

Les matériaux photosensibles vitreux contenant de l'argent sont employés depuis des décennies pour le développement de diverses applications exotiques : réseau diffractif [*Cheng et al. (2003)*] et de Bragg [*Efimov et al. (1999)*], photographie [*Stokey (1949)*], suivi individuel à l'exposition de rayonnements ionisants [*Becker (1967)*; *Weyl et al. (1949)*], développement de système analytique micronique [*Masuda et al. (2003)*], etc. Lorsque le matériau photosensible à l'argent ne contient pas d'ions sensibilisants, tels que le cérium (sensibilisant optique) ou l'étain (agent thermo-réducteur), et qu'il est soumis à un rayonnement actinique⁸ générant des paires électron-trou, des modifications chimiques photo-induites ont lieu. Ces modifications, mettant en jeu des mécanismes d'oxydo-réduction des ions argent Ag^+ , impliquent directement la formation de défauts électroniques ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$) et de type trou ($Ag^+ + h^+ \rightarrow Ag^{2+}$). Par des processus de migrations des espèces Ag^+ et Ag^0 , la formation d'espèces à nucléarité et charge plus élevées intervient, permettant l'apparition de clusters d'argent Ag_m^{x+} . La capacité d'un matériau contenant de l'argent à produire et stabiliser, sous rayonnement électromagnétique, les défauts Ag^0 et Ag^{2+} , ainsi que les espèces agrégées Ag_m^{x+} , peut être définie sous le terme de photosensibilité.

A ce jour, rares sont les travaux portant sur l'impact de la composition sur les espèces photo-induites luminescentes générées lors d'une irradiation ionisante [*Dmitryuk et al. (1996)*; *Fan et al. (2011)*]. Dans le cas de *Dmitryuk et al.*, une étude a été réalisée dans le système $xNaPO_3 - (1-x)Ca(PO_3)_2$ avec x variant de 0 à 100, contenant 0,1 % massique d' Ag_2O . Après soumission à une irradiation gamma de 1000 Gy, les verres possédant la plus forte concentration en ions Na^+ , sont aussi les verres produisant la plus intense radiophotoluminescence vers 630 nm. Dans l'étude réalisée par *Fan et al.*, trois verres aluminophosphate de lithium contenant 2 mol% d' $AgNO_3$ de structures vitreuses plus ou moins dépolymérisées ont été soumis à des irradiations gamma. Par analyse de la transmission optique et RPE, *Fan et al.* ont mis en évidence qu'un réseau phosphate plus

⁸ Radiation capable d'exercer une action chimique sur certaines substances.

dépolymérisé était plus propice à former et stabiliser des centres radiophotoluminescents vers 630 nm.

Afin de tenter d'apporter des éléments de réponse supplémentaires sur l'impact de la composition sur les propriétés de photosensibilité, une étude détaillée a été réalisée sur une famille de verre phosphate simple (i.e. contenant peu d'éléments chimiques distincts) de structure connue que sont les gallophosphate de sodium, couramment appelée GPN. Cette étude comporte trois grands volets dépendant du type d'irradiation étudiée : laser femtoseconde infrarouge, laser nanoseconde ultraviolet et rayonnement X.

II. Structures des verres phosphates et gallophosphates de sodium

1. Verre phosphate

Les verres phosphates sont généralement classés en fonction de la longueur des chaînes phosphates, majoritairement constitutives de leur réseau vitreux, et de leur arrangement [Brow (2000)]. La structure vitreuse qui en résulte, influence directement le rapport entre la quantité d'oxygène et de phosphore $\frac{[O]}{[P]}$ qui peut être utilisé pour classer les différents types de réseaux phosphates. Ainsi, les différentes familles de verres phosphates peuvent être répertoriées en fonction du rapport $\frac{[O]}{[P]}$:

- Ultraphosphate : longues chaînes possédant des interconnexions donnant lieu à un réseau réticulé (réseau en trois dimensions) ($\frac{[O]}{[P]} < 3$).
- Polyphosphate : longues chaînes sans interconnexions ($\frac{[O]}{[P]} > 3$).
- Métaphosphate : classe particulière de polyphosphate dont la longueur théorique des chaînes est infinie ($\frac{[O]}{[P]} = 3$).
- Pyrophosphate : ces verres sont majoritairement constitués d'entités phosphates dimériques ($3,25 < \frac{[O]}{[P]} < 3,75$).
- Orthophosphate : majorité d'entités phosphates monomériques interagissant entre elles par l'intermédiaire d'une autre entité formatrice du réseau [Brow *et al.* (1993)] ($\frac{[O]}{[P]} > 3,75$).

Afin de constituer ces différentes familles de verre, l'entité formatrice du réseau, qui est un tétraèdre de phosphate PO_4 , s'adapte en formant plus ou moins de liaisons avec un autre tétraèdre de phosphate. Emprunté aux verres silicates et à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), le tétraèdre de phosphate est représenté par le terme Q^n où n symbolise le nombre de liaisons phosphore-oxygène-phosphore $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ de ce même tétraèdre. Comme pour l'atome d'azote et par hybridation des orbitales de valence $3s$ et $3p$, le phosphore est trivalent et possède un doublet électronique non liant. Ainsi, seuls trois des quatre sommets du tétraèdre de phosphate permettent de former des liaisons (covalentes ou ioniques) *a contrario* du tétraèdre de silicate. Ce formalisme conduit en conséquence à quatre types de tétraèdres (Figure II-1) :

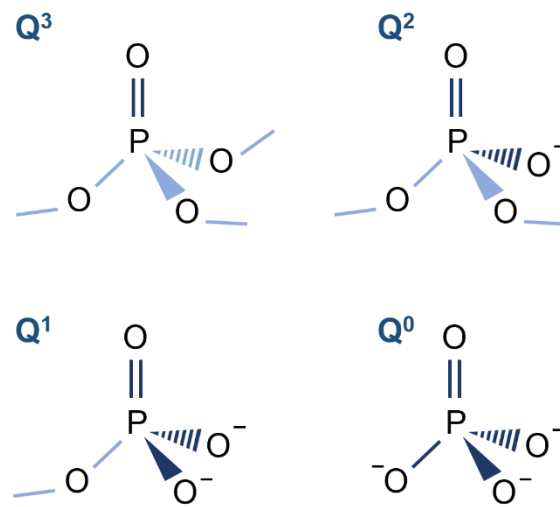


Figure II-1 Représentation schématique de l'entité PO_4 sous ses formes Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 .

Ainsi définie, l'entité Q^3 est le tétraèdre permettant la réticulation dans les ultraphosphates et le tétraèdre Q^2 est l'entité constitutive des chaînes phosphates. Le tétraèdre Q^1 se retrouve dans les pyrophosphates comme seul élément phosphate du réseau, il correspond également à l'entité formant l'extrémité de chaînes phosphate dans le cas des métaphosphates ou des polyphosphates, par exemple. L'entité Q^0 dans les orthophosphates ne forment aucune liaison avec un autre groupement phosphate. Sur la Figure II-2 est représentée l'organisation de ces différents tétraèdres donnant naissance aux quatre grandes familles de verre à base de phosphore.

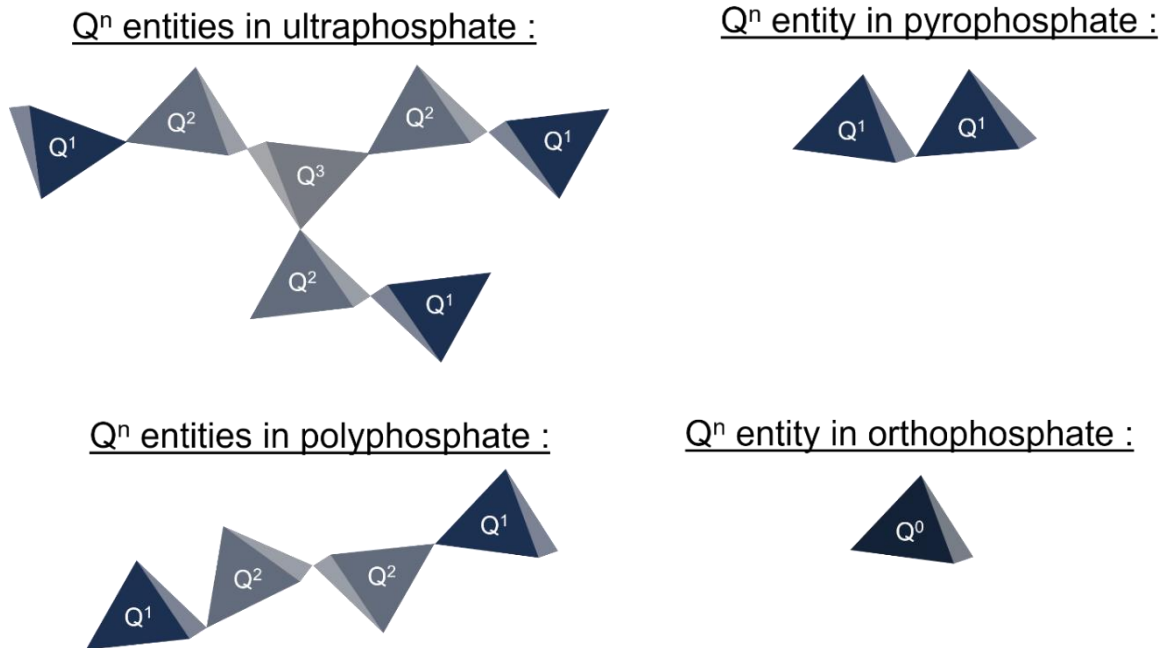


Figure II-2 Représentation de l'arrangement d'entités Qⁿ dans les verres ultra-, poly-, pyro- et orthophosphate.

2. Verre gallophosphate de sodium

Durant la thèse de Patricia Hee [Hee (2014)], une étude structurale complète de l'impact de l'addition d'oxyde de gallium sur la structure du verre NaPO₃ a été réalisée par analyses Raman, Infrarouge et RMN-MAS (MAS pour *magic angle spinning*) du gallium et du phosphore couplée à l'observation de l'évolution de certaines propriétés physico-chimiques telles que la masse volumique, la transmission optique, l'indice de réfraction ou diverses températures caractéristiques [Hee et al. (2014)]. Les résultats ont d'ailleurs été confirmés la même année par une étude structurale complémentaire par RMN-MAS utilisant les techniques RMN de REDOR (*rotational echo double resonance*) et REAPDOR (*rotational echo adiabatic passage double resonance*) réalisée par Ren et Eckert [Ren and Eckert (2014)] permettant de révéler la connectivité entre le phosphore et le gallium.

Ces études ont permis de démontrer que l'ajout de gallium dans un verre métaphosphate de sodium NaPO₃, s'accompagnait d'une évolution structurale importante telle que précédemment étudiée par Brow et al. avec l'ajout d'oxyde d'aluminium [Brow (1993); Brow et al. (1993), (1990)]. L'oxyde de gallium étant un oxyde intermédiaire, il a la capacité d'adapter sa coordinence en fonction de son environnement. Ainsi, à faible taux de gallium dans le verre NaPO₃ (de 0 à 15 mol% de Ga₂O₃), le gallium adopte une coordinence [6] lui permettant de s'insérer entre les chaînes phosphates en se liant de manière covalente (Ga – O – P) et par interaction électrostatique (Ga ⋯ O = P) aux

tétraèdres de phosphate. Lorsque le taux de gallium augmente et dépasse 15 mol%, la quantité de gallium de coordinence [6] chute au profit d'un gallium d'une nouvelle coordinence de valeur quatre. En coordinence [4], le gallium devient une entité chargée négativement $[\text{GaO}_4]^-$ et intègre le réseau vitreux. Le réseau vitreux phosphate se retrouve alors dépolymérisé par rupture de liaison $P - O - P$ et création de groupements gallophosphates. La Figure II-3 rend compte de l'arrangement structural lorsque le gallium occupe un site octaédrique ou tétraédrique dans un réseau vitreux du type NaPO_3 .

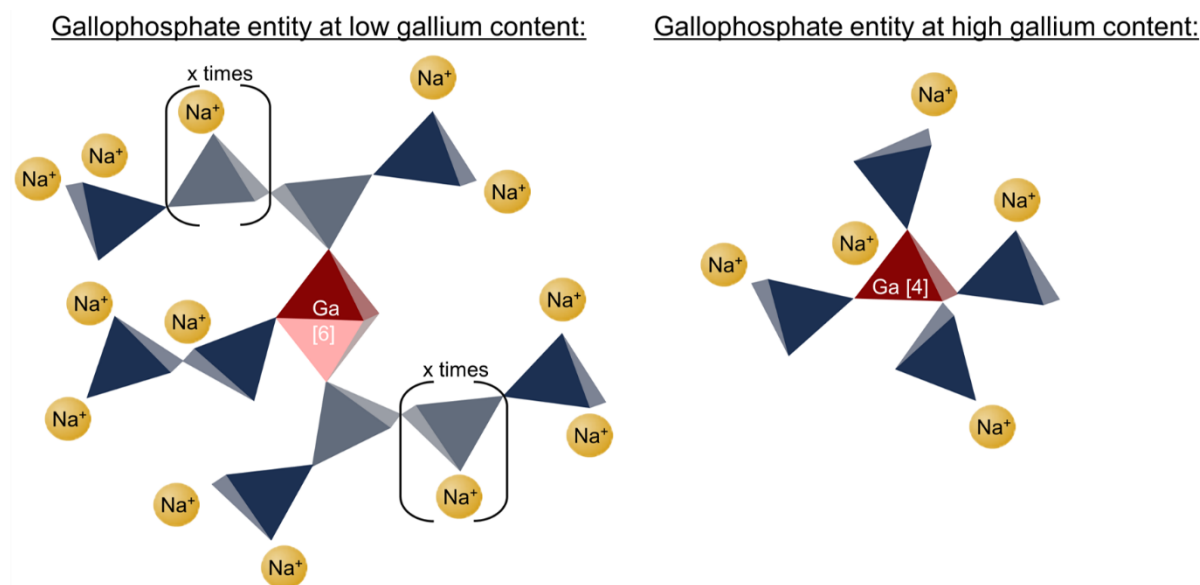


Figure II-3 Schéma de principe de l'insertion du gallium [6] et [4] dans les réseaux vitreux NaPO_3 . Le terme « x fois » a été employé autour d'entité Q^1 pour mettre en évidence une répétition de cette entité correspondant à une chaîne phosphate.

Ainsi, en augmentant progressivement la quantité de gallium dans un verre métaphosphate NaPO_3 , le verre passe graduellement d'un réseau métaphosphate, à un polyphosphate puis pyrophosphate pour finir en un orthophosphate. Parallèlement, ceci s'accompagne d'un changement progressif de la coordinence du gallium en site [6] au site [4], avec une évolution du rôle des éléments gallium qui passent de modificateurs à formateurs du réseau vitreux. La compensation de charge du tétraèdre $[\text{GaO}_4]^-$ est assurée par la présence des ions sodium.

III. Etude de la photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde infrarouge

Les verres étudiés dans ce chapitre ont été réalisés à partir d'oxyde de gallium (Strem Chemicals – 99,998%), de carbonate de sodium (Alfa Aesar – 99,95%), d'acide phosphorique (Roth – 85%) et de nitrate d'argent (Alfa Aesar – 99,995%). Une fois les

précurseurs pesés, ils sont placés dans un bécher en téflon en milieu aqueux, mélangés puis doucement séchés sur un bain de sable et ce pendant une nuit. Quand le mélange est devenu totalement solide, il est broyé puis introduit dans un creuset en platine pour être porté à fusion entre 1050 °C et 1200 °C, selon la composition du verre, durant une quinzaine d'heures. Ce temps de fusion relativement important est nécessaire à la stabilisation et à la dispersion homogène à l'échelle atomique de l'argent monovalent afin d'obtenir des verres optiquement capables d'accueillir une irradiation laser femtoseconde reproductible. Une trempe à l'eau est réalisée afin de figer le mélange sans en bouleverser l'homogénéité. Après un recuit thermique, 30 °C en-dessous de la T_g pendant 4 heures, le verre est coupé à deux épaisseurs (150 μm et 1 mm) puis optiquement poli sur deux faces parallèles.

1. Evolution du taux de gallium

A. Propriétés des verres natifs

Comme précisé précédemment, deux études complètes ont permis de déterminer l'évolution de la structure du verre métaphosphate de sodium NaPO_3 lors de l'ajout d'oxyde de gallium Ga_2O_3 de 0 à 32 mol%. L'ajout d'un taux fixe d'argent dans six de ces compositions a été étudié et est maintenant présenté sous la composition nominale suivante : $98[x(\text{Ga}_2\text{O}_3) + 100-x(50\text{P}_2\text{O}_5 + 50\text{Na}_2\text{O})] + 2\text{Ag}_2\text{O}$ en mol% avec $x = 10 / 12,5 / 15 / 20 / 22,5 / 25$. Cette série de verres sera dénommée GPNx:Ag.

De ces six compositions, trois sont considérées comme étant des pyrophosphates et les trois autres comme des orthophosphates, d'après leur rapport $\frac{[O]}{[P]}$ et leur structure précédemment étudiée per Hee *et al.* [Hee *et al.* (2014)]. Les compositions nominales cationiques sont affichées dans le Tableau II-1 ci-dessous, avec leur label, leur rapport $\frac{[O]}{[P]}$ et leur nombre d'ions argent par centimètre cube. Dans ce même tableau apparaissent les rapports du pourcentage cationique mesurés expérimentalement par microsonde de Castaing (*EPMA* pour *electron probe microanalyser*) entre le phosphore et le gallium $\frac{[P]}{[Ga]}$ d'une part, et entre le phosphore et le sodium $\frac{[P]}{[Na]}$ d'autre part, ceci dans les deux compositions extrêmes et une intermédiaire (i.e. GPN10, GPN15 et GPN25) de la série GPNx:Ag.

Tableau II-1 Verres investigués de la série GPNx:Ag : label, pourcentage cationique théorique, quantité théorique d'ions argent par centimètre cube, rapport oxygène sur phosphore théorique et rapport phosphore sur sodium ou phosphore sur gallium théorique et expérimental. Les verres en surbrillance bleu ciel et bleu foncé sont considérés comme étant des pyrophosphates et orthophosphates, respectivement.

LABEL	THEORIQUE						THEORIQUE & EXPERIMENTAL			
	PO _{5/2}	GaO _{3/2}	NaO _{1/2}	AgO _{1/2}	N(Ag ⁺)	[O] [P]	$\frac{[P]}{[Na]}$		$\frac{[P]}{[Ga]}$	
	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(x10 ²⁰ cm ⁻³)		Exp.	Th.	Exp.	Th.
GPN10	44,1	9,8	44,1	2,0	6,2	3,4	1	1	4,3	4,5
GPN12	42,9	12,2	42,9	2,0	6,3	3,5	X	X	X	X
GPN15	41,7	14,6	41,7	2,0	6,2	3,6	0,9	1	2,7	2,8
GPN20	39,2	19,6	39,2	2,0	6,2	3,8	X	X	X	X
GPN22	38,0	22,0	38,0	2,0	6,2	3,9	X	X	X	X
GPN25	36,7	24,6	36,7	2,0	6,2	4,0	1	1	1,5	1,5

Comme précisé dans le tableau ci-dessus, les rapports cationiques expérimentaux $\frac{[P]}{[Na]}$ et $\frac{[P]}{[Ga]}$ sont affichés et ne démontrent pas d'écart substantiel avec la théorie. Le pourcentage cationique expérimental d'argent dans ces verres a lui aussi été mesuré par *EPMA* et celui-ci fluctue pour tendre en moyenne vers une valeur de 10 % inférieure à la valeur attendue. Cette même fluctuation a également été détectée par une seconde technique de mesure élémentaire *ICP-OES* (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*). La mesure de la quantité d'ion argent reste cependant très délicate dans les deux techniques qui trouvent bien souvent leurs limites. En effet, la technique *EPMA*, basée sur une irradiation par faisceau d'électrons, induit une mobilité des éléments les plus petits et faiblement chargés dans les zones d'analyse, tel que l'argent ou le sodium. Dans le cas de la technique *ICP-OES*, la limitation se situe dans la capacité à solubiliser totalement les éléments constitutifs du verre. Or l'argent peut réagir avec les acides chlorhydrique et nitrique pour former les composés solides AgCl ou AgNO₃. Dans la suite du chapitre et par ces différentes considérations, la quantité d'ions argent introduite dans les différentes compositions est considérée identique à la théorie. Cela se traduit par une concentration volumique d'ions argent stable à environ 6,2.10²⁰ Ag⁺.cm⁻³.

Sur la Figure II-4 est présentée l'évolution avec le taux de gallium des diverses propriétés physico-chimiques telles que la masse volumique, l'indice de réfraction ainsi que les spectres Raman et d'absorption linéaire corrigés par la réflexion de Fresnel et l'épaisseur de l'échantillon. D'un point de vue expérimental, la masse volumique a été obtenue par la méthode d'Archimède en utilisant comme liquide d'immersion le phtalate de diéthyle, la mesure d'indice de réfraction sur un réfractomètre d'Abbe. Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectrophotomètre LABRAM 800-HR avec une source laser monomode à 532 nm équipé d'une caméra *CCD* (*Charge-Coupled Device*) refroidie par effet Peltier et d'un micro-objectif 50× – 0,75 *NA*. Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectromètre Cary 5000 (Varian).

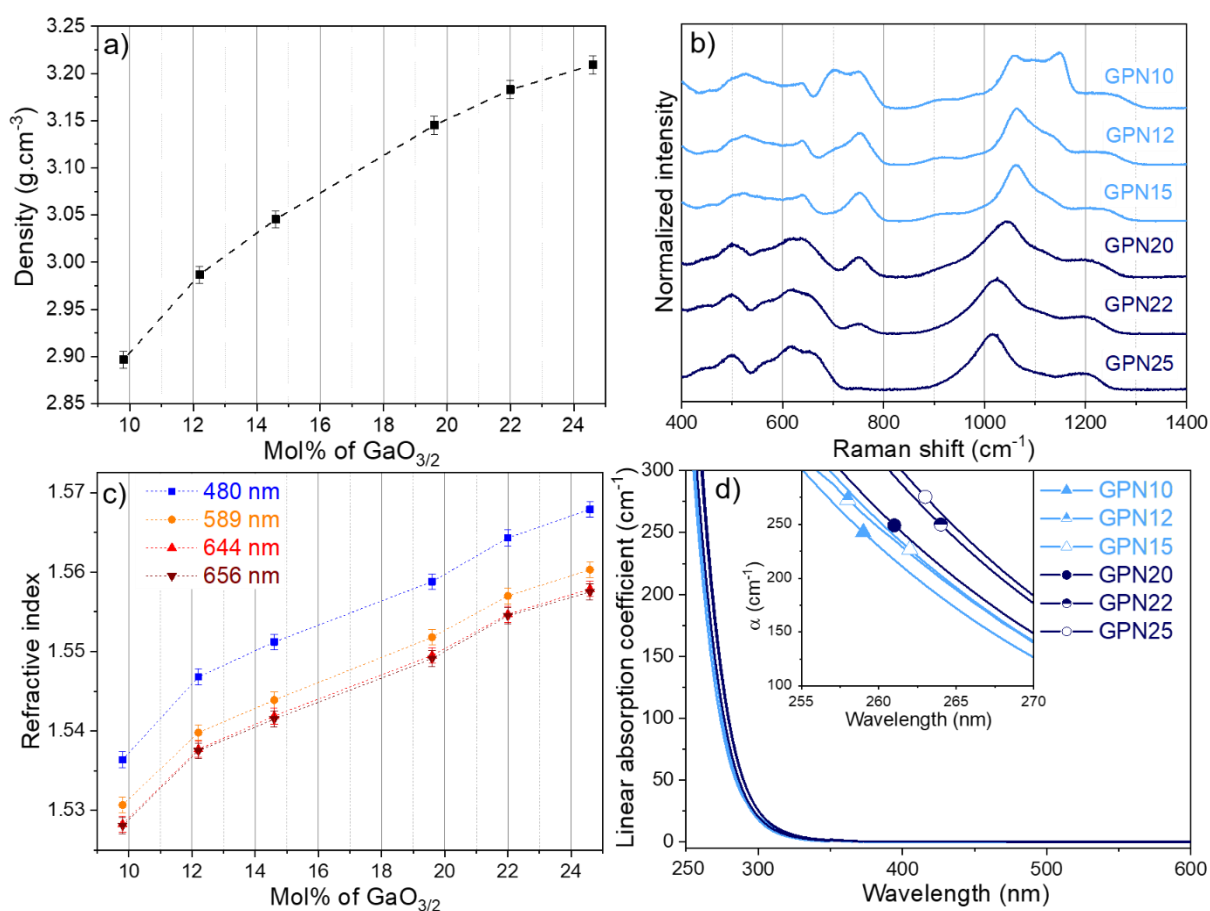


Figure II-4 Propriétés physico-chimiques de la série GPN_x: Ag en fonction du taux cationique molaire en GaO_{3/2} : a) masse volumique ; b) Spectres Raman normalisés ; c) Indices de réfraction mesurés à 480, 589, 644 et 656 nm ; d) Spectres du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV/visible. Les lignes en pointillés sont des guides lors de la lecture pour a) et c).

Comme observé par Hee *et al.* et, Ren *et* Eckert [Hee *et al.* (2014); Ren and Eckert (2014)], la masse volumique augmente non-linéairement avec le taux de gallium d'environ 2,9 g.cm⁻³ à 3,2 g.cm⁻³ (Figure II-4a). L'évolution structurale du réseau vitreux en fonction de l'introduction d'oxyde de gallium est observée par spectroscopie Raman, comme

montré à la Figure II-4b. Les attributions des bandes Raman sont reportées dans le Tableau II-2 [Guérineau *et al.* (2018)].

Tableau II-2 Assignements des bandes Raman dans les verres gallophosphates de sodium dopés à l'argent.

Peak position	Raman bands assignment
~350 cm ⁻¹	GaO ₆ vibration mode
~500 cm ⁻¹	GaO ₄ bending
~640 cm ⁻¹	GaO ₄ stretching vibrations
~700 cm ⁻¹	P-O-P bonds symmetric stretching vibrations in Q ²
~750 cm ⁻¹	P-O-P bonds symmetric stretching vibrations in Q ¹
~920 cm ⁻¹	Asymmetric P-O-P vibrations in Q ¹
~980 cm ⁻¹	Symmetric (PO ₄ ³⁻) stretching in Q ⁰ vibrations
~1000-1050 cm ⁻¹	Symmetric vibrations of (PO ₃ ²⁻) Q ¹ entities
~1100 cm ⁻¹	Asymmetric (PO ₃ ²⁻) Q ¹ vibrations
~1150 cm ⁻¹	(PO ₂) Q ² symmetric stretch vibrations
~1200-1286 cm ⁻¹	Asymmetric PO ₂ stretch of Q ²
~1287-1330 cm ⁻¹	(P=O) symmetric Q ³ stretching

Respectivement positionnées à 500 et 640 cm⁻¹, les vibrations de flexion et d'élongation des tétraèdres [GaO₄]⁻ semblent s'intensifier quand la fraction x augmente. Dans le même temps, les contributions aux vibrations d'élongation symétrique/asymétrique $P - O - P$ entre entités Q¹ à 750 et 920 cm⁻¹ s'éteignent progressivement, laissant apparaître et croître la contribution mineure mais existante du mode d'élongation symétrique des tétraèdres (PO₄)³⁻ Q⁰ à 980 cm⁻¹. Quand la quantité de gallium augmente, les modes de vibration symétrique des entités Q¹ à 1050 cm⁻¹ se décalent pour pointer vers 1010 cm⁻¹. Simultanément, la contribution des vibrations symétriques d'élongation des tétraèdres (PO₂)⁻ Q² disparaît à 1150 cm⁻¹ et met en évidence la vibration asymétrique d'entités Q¹ à 1100 cm⁻¹ au-delà d'un taux de gallium de 15 mol%. La contribution à 690 cm⁻¹ attribuée au mode d'élongation asymétrique des liaisons $P - O - P$ diminue pour disparaître au-delà d'un taux de gallium de 15 mol%. Pour finir, l'épaule entre 1200 et 1250 cm⁻¹,

correspondant aux vibrations symétriques du mode d'élongation des tétraèdres Q^2 , se maintient et se décale vers les basses énergies quand le taux de gallium augmente.

Au vu des observations précédentes des spectres Raman, une transformation structurale continue et importante a lieu avec l'accroissement du taux de gallium. La disparition des modes de vibration $P - O - P$ et $(PO_2)^-$ des entités en milieu de chaînes phosphates (Q^2) indique un raccourcissement des chaînes phosphates. Parallèlement, le signal des entités $[GaO_4]^-$ augmente à 500 et 640 cm^{-1} . Ces observations mettent en évidence un raccourcissement clair des chaînes phosphates, corrélé à une insertion du gallium dans la structure formatrice du verre. L'évolution structurale est donc cohérente avec les précédentes observations [*Hee et al. (2014)*; *Ren and Eckert (2014)*] de l'évolution de la structure du réseau vitreux d'un verre pyrophosphate à orthophosphate avec l'augmentation du taux de gallium. En corrélant avec les rapports $\frac{[O]}{[P]}$, les verres GPN10/12/15, possédant un rapport $\frac{[O]}{[P]}$ inférieur à 3,75, sont considérés comme des pyrophosphates. Tandis que les verres GPN20/22/25, avec un rapport oxygène sur phosphore supérieur à 3,75, peuvent être en effet considérés comme des orthophosphates.

L'évolution de l'indice de réfraction linéaire n , des verres GPNx:Ag est montré sur la Figure II-4c en fonction du taux de $GaO_{3/2}$ introduit. L'indice de réfraction augmente avec le taux de gallium quelle que soit la longueur d'onde d'observation mais la tendance croissante avec x n'est pas identique à celle de la masse volumique. En effet, trois domaines peuvent y être observés. Pour un taux de gallium jusqu'à 15 mol%, l'indice de réfraction augmente relativement rapidement. Puis entre 15 et 20 mol%, il augmente plus doucement. Au-delà de 20 mol%, l'indice ré-augmente plus rapidement. Non présenté ici, les verres GPNx:Ag possèdent une transparence dans l'infrarouge jusqu'à environ 3 μm , typique de verres phosphates. Cette perte de transparence dans l'infrarouge est causée par des énergies de vibrations des groupements phosphate donnant lieu aux diverses absorptions multiphononiques à partir de 3 μm . Dans les ultraviolets (Figure II-4d), un front d'absorption entre 250 et 350 nm, non observé dans les verres sans argent chez *Hee et al.*, est attribué à la présence d'ions argent présents dans ces verres, tel que précédemment rapporté dans des verres phosphates de zinc dopés à l'argent [*Belharouak et al. (1999b)*; *Bourhis (2011)*; *Desmoulin (2017)*]. L'encart de cette même Figure II-4d est un agrandissement de la région 255 – 270 nm qui permet de mettre en

évidence un très léger décalage bathochrome d'environ 6 nm lors de l'augmentation du taux de gallium. Ce décalage laisse supposer d'une modification des sites des ions argent. Les propriétés de luminescence des verres de la série GPNx:Ag, obtenues sur un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2 sur échantillon broyé en fine poudre, sont représentées sur la Figure II-5. Sur la Figure II-5a sont exposés les spectres d'excitation et d'émission typiques des verres GPNx:Ag extraits du verre GPN10. Pour une excitation à 220 nm (Figure II-5a – courbe bleue), une bande d'émission est observée de 250 nm à 600 nm possédant deux contributions pointant à 305 nm et 380 nm après désomation. Étudiées par I. Belharouak dans des cristaux durant sa thèse [*Belharouak (1999)*] puis observées plus récemment dans des verres phosphate de zinc et de gallium [*Bourhis (2011)*], des contributions semblables ont été attribuées aux espèces d'argent ionique Ag^+ isolées et sous forme de paires Ag^+-Ag^+ pour l'émission la plus dans l'UV et dans le proche bleu, respectivement. Provenant de la transition électronique dipolaire des orbitales $4d^{10}$ vers $4d^9 5s^1$, la luminescence des espèces Ag^+ isolées semble être corrélée à celle des espèces du type Ag^+-Ag^+ . Mis en évidence par J.-C. Desmoulin avec des temps de vie microsecondes relativement proches pour les deux espèces [*Desmoulin (2017)*], les mécanismes de transfert entre ces deux types d'environnement de l'argent ionique n'implique pas de transfert résonnant⁹ mais plutôt un mécanisme radiatif d'émission-réabsorption causé par un fort recouvrement de la bande d'émission des Ag^+ avec la bande d'excitation des Ag^+-Ag^+ . Dans les verres GPNx:Ag, l'émission à 305 nm est attribuée aux espèces isolées Ag^+ (site A) avec une excitation centrée aux alentours de 220 nm (Figure II-5a – courbe violette claire) et l'émission à 380 nm aux espèces proches Ag^+-Ag^+ (site B) associée à une excitation à 260 nm (Figure II-5a – courbe violette foncée).

⁹ Temps de vie microseconde ne montrant pas d'évolution en fonction du taux d'argent pour les deux espèces Ag^+ .

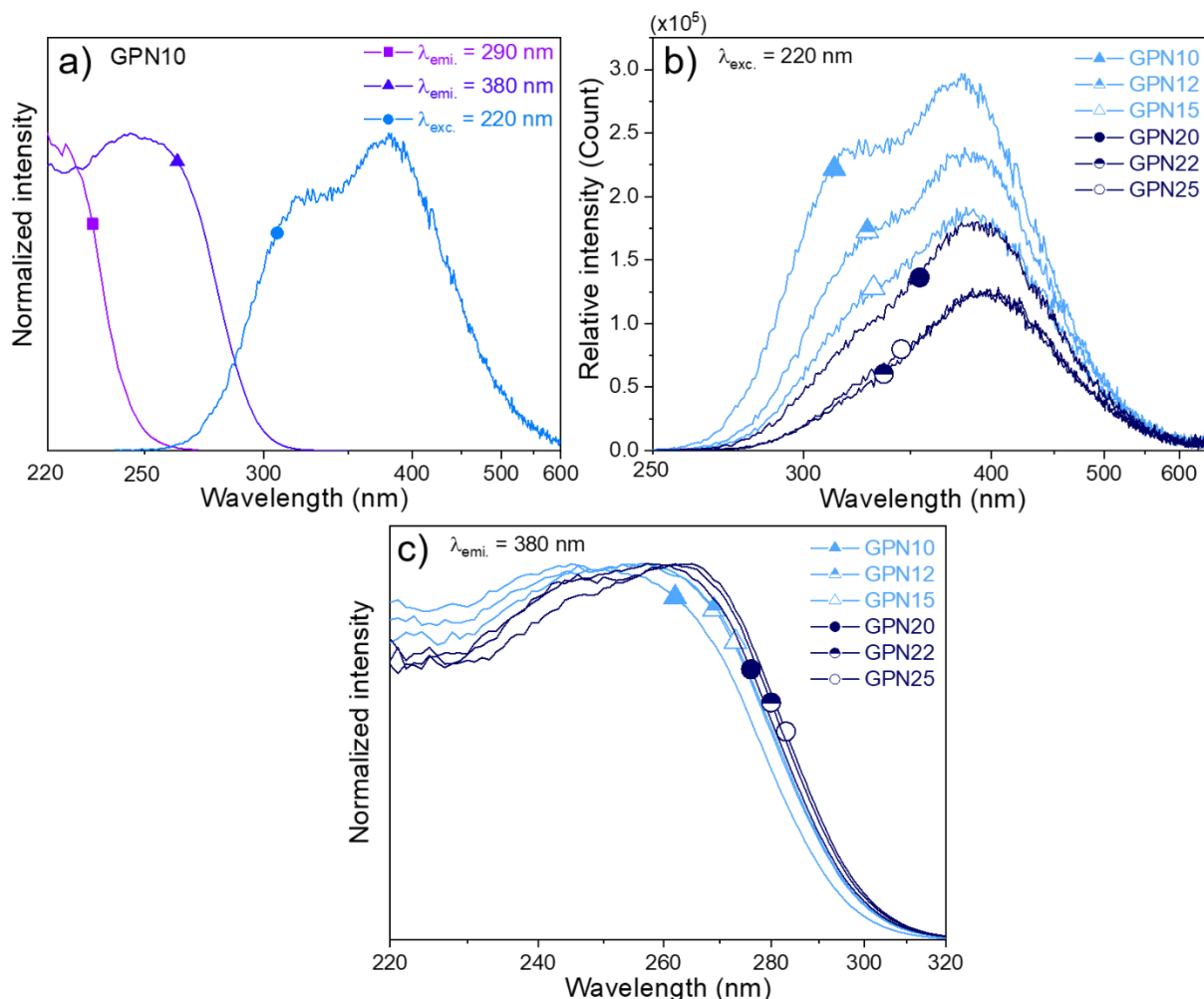


Figure II-5 a) Spectres d'excitation et d'émission normalisés du verre GPN10 ; b) Spectres d'émission des ions Ag^+ isolés et Ag^+-Ag^+ pour une excitation à 220 nm ; (c) Spectres normalisés d'excitation pour une émission à 380 nm des verres GPNx:Ag.

L'intensité de fluorescence pour une excitation à 220 nm pour les verres de la série GPNx:Ag (Figure II-5b) diminue d'un facteur 3 avec l'augmentation du taux de gallium. Dans le même temps, la distribution spectrale semble indiquer une chute de la contribution des sites A vis-à-vis des sites B. Une diminution du rapport des aires site A/site B a pu être déterminée à 40% après simulation par deux gaussiennes (une pour chaque site) (CR Figure II-1 et CR Tableau II-1) des spectres d'émission pour une excitation à 220 nm des verres GPN10 et GPN25. Parallèlement, les spectres d'excitation normalisés au maximum d'intensité pour une émission centrée à 380 nm sont reportés sur la Figure II-5c pour tous les verres de la série GPNx:Ag. Un décalage vers les grandes longueurs d'onde d'environ 10 nm est observé par augmentation de la quantité de gallium. Ce décalage est attribué à la présence prédominante de site B lorsque le taux de gallium augmente.

B. Structuration laser

La structuration laser des verres, présentée ci-après, a été réalisée par Laura Loi, doctorante en Lasers, Matière et Nanosciences au sein du groupe *SLAM* (*Short Laser, Applications and Materials*) du CELIA. Un oscillateur femtoseconde (jusqu'à 2,6 W, cadence de 10 MHz et durée d'impulsion de 390 fs (*FWHM*)) à base d'un cristal laser tungstate de gadolinium et de potassium dopé au néodyme (KGW:Yb), combiné à un modulateur acousto-optique, permettant de générer et contrôler l'énergie et le nombre d'impulsions laser localement appliquées aux matériaux à l'étude, a été utilisé. Un jeu de platines XMS-50 possédant une résolution spatiale inférieure à 50 nm permet de mouvoir les échantillons dans les trois directions spatiales. Les motifs d'irradiation ont pu être inscrits, par focalisation des impulsions laser, 160 μm sous la surface du verre grâce à un objectif de microscope d'ouverture numérique 0,75 et d'un grossissement 20 \times . Ces motifs sont des structures carrées obtenues à partir d'une ligne continue d'irradiation, reproduisant un serpentín, où la distance entre deux passages laser est de 5 μm (*cf.* voir en Figure II-6 la représentation schématique chronologique de la construction d'un motif carré à différentes étapes de l'irradiation).

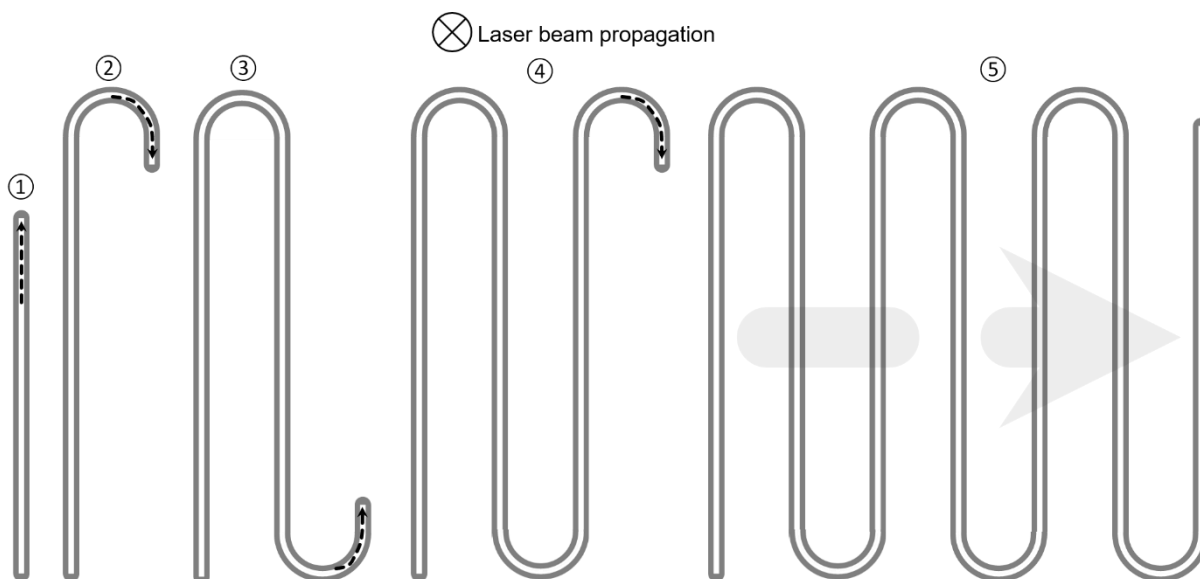


Figure II-6 Représentation schématique et chronologique de la construction du motif en double ligne fluorescente à différentes étapes de l'irradiation.

L'inscription laser a pu être effectuée dans les verres de la série GPNx:Ag. Une matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » pour différentes vitesses de translation des platines (de 25 à 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et plusieurs irradiances laser (de 16,3 à 1,8 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$), comme présentée sur la Figure II-7, a été opérée pour tous les verres. Pour information, une vitesse de 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ correspondent localement à $4 \cdot 10^4$ impulsions et $7,5 \cdot 10^5$ impulsions,

respectivement. Ainsi plus la vitesse sera grande, moins la dose d'énergie à irradiance constante sera grande.

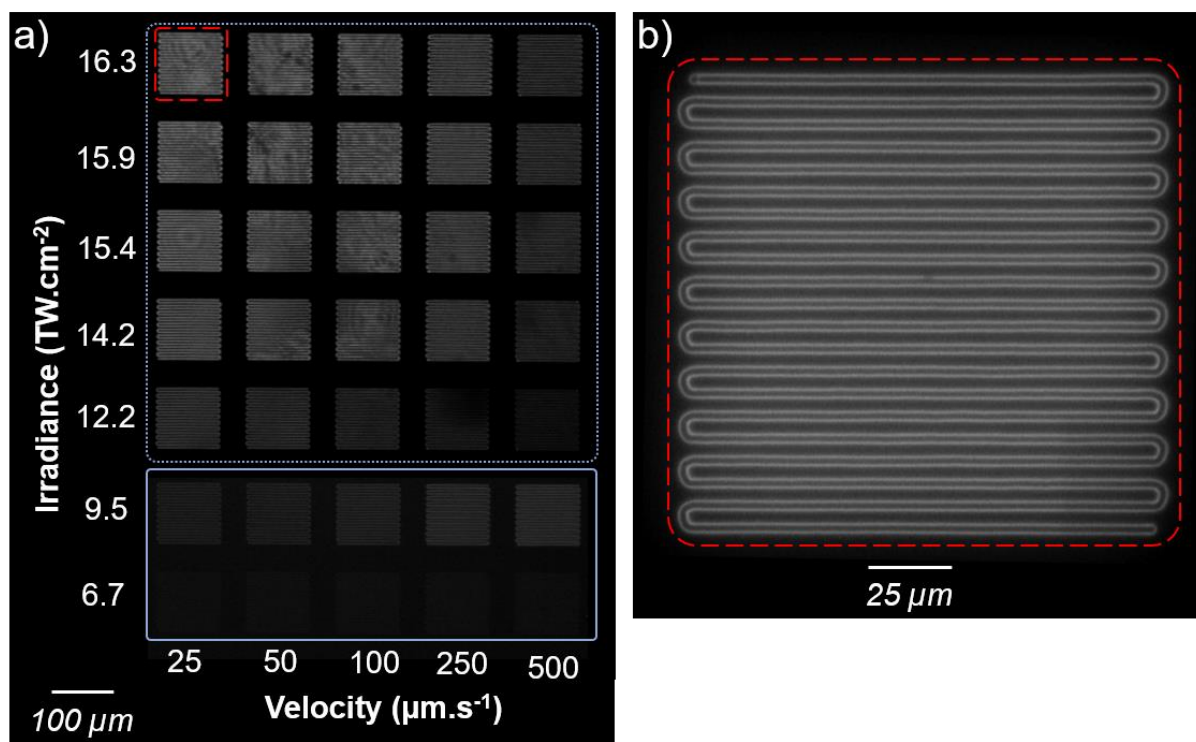


Figure II-7 Images de fluorescence champ large du verre GPN20 sous une excitation à 365 nm ; a) Structures carrées 100×100 µm² pour plusieurs vitesses et irradiances d'irradiation correspondant à la matrice d'irradiation entière imagées grâce à un objectif de microscopie 10× - NA 0,25 ; b) Structure carrée obtenue avec un objectif 50× - NA 0,75 après irradiation laser 16,3 TW.cm⁻² et une vitesse de 25 µm.s⁻¹.

En Figure II-7a est présentée l'image de fluorescence, pour une observation parallèle au plan d'incidence, des inscriptions de la matrice d'irradiation obtenue pour une excitation à 365 nm par un microscope champ large pour le verre GPN20. Cette image est obtenue par combinaison de deux images, chacune entourée par un carré bleu soit en pointillé ou en trait plein, de temps d'exposition différents de 50 et 500 ms, respectivement. En effet, afin d'éviter toute acquisition d'image de fluorescence où certaines structures satureraient, plusieurs images avec des temps d'exposition différents et connus ont été réalisées. Cette procédure d'acquisition a été effectuée pour tous les verres GPNx:Ag. La Figure II-7b correspond au carré de fluorescence obtenu pour une irradiance de 16,3 TW.cm⁻² et un déplacement de 25 µm.s⁻¹.

Comme considéré sur la Figure II-7a, aucune luminescence n'est observée en dessous de 6,7 TW.cm⁻². Pour information, ce phénomène est remarqué sur toute la série GPNx:Ag. A une vitesse de déplacement constante, l'intensité de fluorescence augmente avec l'irradiance, alors qu'à une irradiance fixe et à partir de 12,2 TW.cm⁻², une diminution

de l'intensité de fluorescence est observée lorsque la vitesse de déplacement augmente. La plus forte fluorescence est obtenue pour une irradiance de $16,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ et une vitesse de $25 \mu\text{m.s}^{-1}$. A l'inverse, la plus faible intensité de luminescence est reportée pour une irradiance de $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$ et une vitesse de $25 \mu\text{m.s}^{-1}$.

En multipliant par cinq le grossissement d'observation des structures, tel qu'observé sur la Figure II-7b, une double ligne de fluorescence est visible. En effet, comme précisé dans le 42, la double ligne de fluorescence correspond à la vue du dessus d'un double plan de fluorescence. Comme rapporté par Bellec *et al.* et Desmoulin *et al.* [Bellec *et al.* (2010); Desmoulin *et al.* (2015)], les clusters d'argent Ag_m^{x+} se forment sur le pourtour du voxel d'interaction, alors que dans la zone centrale, les phénomènes de photodissociation et de migration d'argent aboutissent à une déplétion des espèces à base d'argent et à l'absence de clusters. L'irradiance et la vitesse de déplacement de l'échantillon contribuent à la génération de deux plans parallèles de fluorescence dont la hauteur et l'inter-distance sont fonction du paramètre confocal et du diamètre du spot laser.

Une expérience de micro-luminescence a permis d'acquérir les spectres d'émission des structures inscrites par laser femtoseconde. Ces spectres ont été obtenus sur un spectrophotomètre LABRAM 800-HR utilisant une source diode laser à 405 nm, et équipé d'une caméra CCD refroidie par effet Peltier et d'un micro-objectif $50\times - NA 0,75$. Avant correction et afin d'éliminer toutes les luminescences parasites ne provenant pas des structures, le spectre du verre non-irradié a été retranché à toutes les courbes. Ces courbes expérimentales mesurées sont ensuite corrigées spectralement en utilisant deux échantillons vitreux de référence présentant une émission large qui couvre la plage d'émission sondée. Ces verres, dopés par du cérium Ce^{3+} ou du manganèse Mn^{2+} , servent ainsi de référence afin d'obtenir une fonction de correction sous objectif de microscope, étendue spectralement du bleu au rouge. L'obtention des spectres « vrais » d'émission de ces échantillons de référence a pu être réalisée sur un spectrofluorimètre dont la fonction de correction a été déduite d'une lumière blanche d'intensité en fonction de la longueur d'onde connue. Les résultats des mesures, normalisés au maximum d'intensité de micro-luminescence, sont présentés sur la Figure II-8.

Pour tous les spectres normalisés de micro-luminescence, une large bande d'émission est observée du bleu au proche IR centrée à environ 525 nm. D'après la littérature, cette bande est corrélée à la génération d'espèces clustérisées d'argent [Ershov *et al.* (1995); Petit *et al.* (2018)]. Le signal de fluorescence est légèrement plus bruité pour les

structures irradiées à faible irradiance (Figure II-8a et Figure II-8c) que pour celles correspondant au maximum d'irradiance (Figure II-8b et Figure II-8d). Prises individuellement, les Figure II-8(a-d) ne présentent pas exactement le même comportement vis-à-vis de chaque composition GPNx:Ag. En effet, pour la Figure II-8d où l'irradiance et la vitesse d'écriture sont maximales, aucune différence notable n'est remarquée entre les différents verres. A même irradiance mais à vitesse minimale (Figure II-8b), une très légère contribution semble apparaître dans la zone des plus grandes longueurs d'onde à fort taux de gallium. A l'inverse, à même vitesse mais irradiance faible (Figure II-8a), cette très légère contribution semble apparaître non plus à grandes mais pour les basses longueurs d'onde à faible taux de gallium. Ce même comportement est reporté pour la Figure II-8c où la dose et l'irradiance sont toutes les deux minimales.

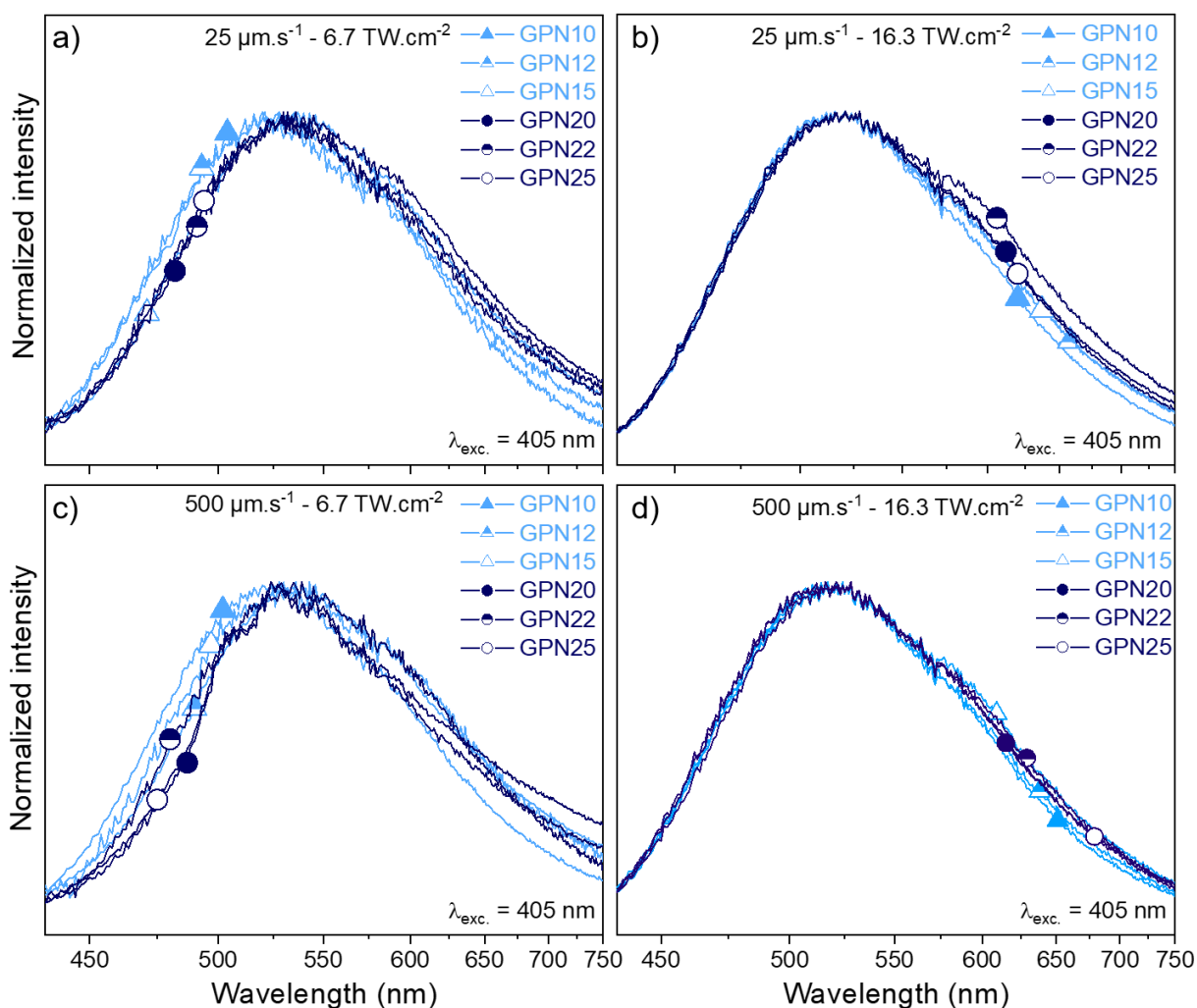


Figure II-8 Spectres normalisés de fluorescence des structures carrées photo-induites par laser femtoseconde sous excitation UV à 405 nm pour la série GPNx :Ag obtenue par mesure de microluminescence. Des paramètres d'irradiation de (a) $25 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$, (b) $25 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $16,3 \text{ TW.cm}^{-2}$, (c) $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$ et (d) $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $16,3 \text{ TW.cm}^{-2}$.

Une intégration de l'intensité de fluorescence réalisée sur les images de microscopie de fluorescence champ large, telle que sur la Figure II-7a, a été réalisée pour chaque carré de la matrice d'irradiation sur le logiciel *ImageJ*. L'acquisition d'images a été effectuée avec une caméra sensible dans toute la gamme d'émission des espèces photo-induites DLW (400-800 nm). Cette intégration est rendue possible par une distribution spectrale restant fortement similaire pour toutes les compositions vitreuses GPNx:Ag à un même jeu d'irradiance et de vitesse de déplacement (Figure II-8). Afin de s'affranchir d'une intensité fonction du temps d'exposition, toutes les intensités ont été normalisées à un temps d'exposition artificiel de 1 ms. Le résultat de l'intégration en fonction de l'irradiance est présenté sur la Figure II-9 pour les quatre vitesses extrêmes, i.e. 25, 50, 250 et 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

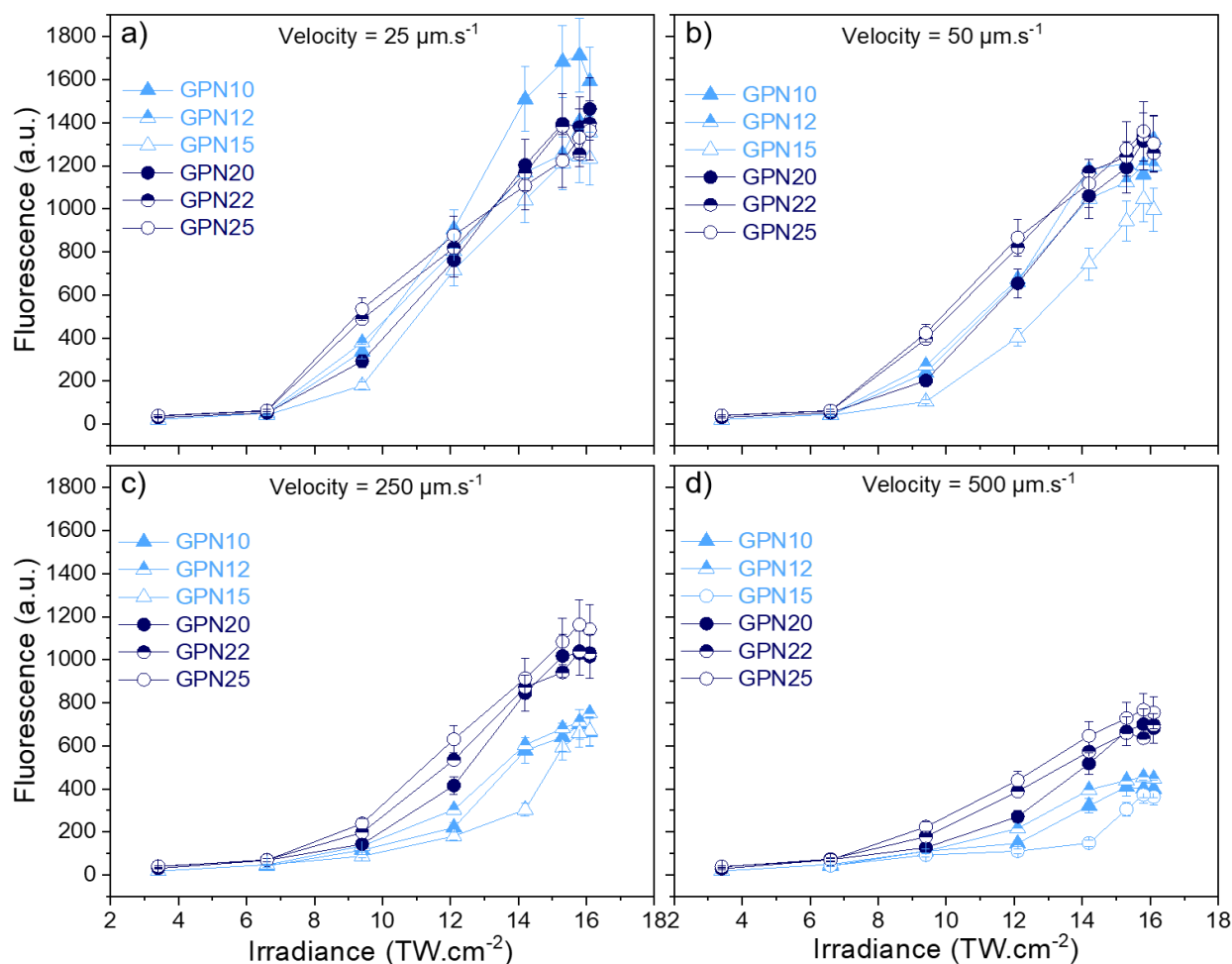


Figure II-9 Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence obtenue par imagerie champ large de fluorescence en fonction de l'irradiance laser pour les quatre vitesses extrêmes d'inscription : a) 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, b) 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, c) 250 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et d) 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour toute la série GPNx:Ag, une tendance générale identique est remarquée. En effet, quelle que soit la vitesse d'irradiation, une augmentation de l'intensité de fluorescence est observée avec l'irradiance. L'augmentation de la vitesse de déplacement conduit à une

chute de l'intensité d'émission. Ces observations ont déjà été réalisées dans les verres phosphate de zinc et gallium par Bellec *et al.* et Papon *et al.* [Bellec *et al.* (2010); Papon *et al.* (2013)]. Parallèlement à cette augmentation de vitesse de déplacement, deux groupes semblent clairement se former pour toutes les irradiances. En effet, à 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et considérant des barres d'erreur d'environ 10 %, seul le verre GPN10 sort légèrement du lot pour une irradiance au-delà de 12 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, avec une intensité 20 % supérieure aux autres compositions. Pour une vitesse de 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, le verre GPN10 ne présente plus d'écart d'intensité et seule la composition GPN15 est légèrement plus faible avec une intensité présentant un écart moyen de 36 % avec le reste du groupe. A 250 et 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, une séparation nette est visible entre les groupes GPN10/12/15 et GPN20/22/25 avec un écart croissant passant en moyenne de 50 % à 60 % entre 250 et 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2. Evolution du taux de sodium

A. Propriétés des verres natifs

Une étude complémentaire à celle des verres GPNx:Ag a été réalisée en conservant le rapport $\frac{[P]}{[Ga]}$ constant et égal à 2,8 (i.e. rapport $\frac{[P]}{[Ga]}$ du verre GPN15), tout en faisant varier la quantité de sodium. De cette manière, il est attendu une variation importante du rapport $\frac{[O]}{[P]}$ impliquant une dépolymérisation du réseau par changement de famille phosphate [Brow (1993); Brow *et al.* (1993)]. Cette nouvelle série de verres est représentée par la composition nominale : $98[{}_y(\text{Na}_2\text{O}) + {}_{100-y}(74\text{P}_2\text{O}_5+26\text{Ga}_2\text{O}_3)] + 2\text{Ag}_2\text{O}$ en mol% avec $y = 15 / 26 / 35 / 42 / 47 / 51$ et sera dénommée GPyN:Ag.

Le Tableau II-3 permet de mettre en évidence la composition nominale de chaque verre de la série GPyN:Ag, leur rapport oxygène sur phosphore ainsi que leur quantité d'ions argent par centimètre cube. Les rapports expérimentaux $\frac{[P]}{[Na]}$ et $\frac{[P]}{[Ga]}$ des compositions extrêmes de la série ont été obtenus à partir de mesures *EPMA* et ne montrent aucune variation substantielle que ce soit pour le rapport $\frac{[P]}{[Na]}$ et $\frac{[P]}{[Ga]}$. La détermination de la concentration expérimentale d'argent a permis de mettre en évidence un taux moyen de 1,95 mol% pour 2 mol% théorique. Ces mesures élémentaires permettent *a posteriori* de valider le nombre d'ions argents par centimètre cube des verres GPyN:Ag. Ce nombre d'ion par centimètre cube varie d'ailleurs d'environ 25% entre GP15N et GP52N. Afin de pouvoir discuter des résultats de photosensibilité des verres GPyN:Ag sans en attribuer

les conséquences à cette variation de $N(\text{Ag}^+)$, un travail complémentaire à cette étude a été réalisé sur les compositions extrêmes de la série plus un intermédiaire, i.e. GP15N, GP26N et GP52N. Ces verres ont été ré-synthétisés avec une quantité identique d'ions argent par centimètre cube $N(\text{Ag}^+)$ fixée à $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et sont dénommés GP15N', GP26N' et GP52N'. Leurs distributions spectrales d'émission et d'excitation sont comparées aux verres de la série GPyN:Ag sur la Figure II-10. Ces mesures ont été réalisées comme pour la série GPNx:Ag sur le spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2.

Tableau II-3 Verres de la série GPyN:Ag : label, pourcentage cationique théorique, quantité théorique d'ion argent par centimètre cube, rapport oxygène sur phosphore théorique et rapport phosphore sur sodium ou phosphore sur gallium théorique et expérimental. Les verres en surbrillance rouge, rouge clair et rouge très clair sont considérés respectivement comme étant des polyphosphates, pyrophosphates et orthophosphates.

LABEL	THEORIQUE						THEORIQUE & EXPERIMENTAL			
	$\text{PO}_{5/2}$	$\text{GaO}_{3/2}$	$\text{NaO}_{1/2}$	$\text{AgO}_{1/2}$	$N(\text{Ag}^+)$	$\frac{[O]}{[P]}$	$\frac{[P]}{[Na]}$		$\frac{[P]}{[Ga]}$	
	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)		Exp.	Th.	Exp.	Th.
GP15N	61,1	21,6	15,3	2,0	5,2	3,2	0,6	0,7	2,8	2,8
GP26N	52,9	18,7	26,4	2,0	5,7	3,3	X	X	X	X
GP35N	46,6	16,5	35,0	2,0	6,0	3,4	X	X	X	X
GP42N	41,7	14,6	41,7	2,0	6,2	3,6	X	X	X	X
GP47N	37,7	13,3	47,0	2,0	6,5	3,7	X	X	X	X
GP52N	34,4	12,1	51,5	2,0	6,5	3,8	3,9	4,0	2,8	2,8

Sur la Figure II-10, les spectres d'excitation pour une émission à 380 nm ont été normalisés à leur maximum d'intensité au niveau du front d'excitation, i.e. 244, 246 et 264 nm pour les verres GP15N, GP26N et GP52N, respectivement, et 245, 245 et 265 nm pour les verres GP15N', GP26N' et GP52N', respectivement. Cette normalisation au maximum du front d'excitation permet de mettre en évidence une organisation plutôt sous forme d'ions isolés Ag^+ ou appariés Ag^+-Ag^+ . Parallèlement, les spectres d'émission pour une excitation à 220 nm ont été normalisés à leur maximum d'amplitude. A proximité de la légende un indicateur a été placé afin de rendre compte du facteur appliqué pour atteindre l'amplitude normalisée du spectre le plus intense. L'excitation à 220 nm donne lieu à une bande d'émissions dans l'UV/bleu possédant deux contributions (Figure II-10a). Peu visibles pour le verre GP52N, ces deux contributions sont bien observées par désomation gaussienne (CR Figure II-2 et CR Tableau II-2). Comme pour la série

GPNx:Ag, la contribution dans l'UV est attribuée aux ions isolés Ag^+ (site A) et celle dans le proche bleu aux paires d'ions argent $\text{Ag}^+\text{-Ag}^+$ (site B). Par augmentation de la quantité de sodium, une diminution globale et continue de l'intensité de fluorescence (pour une excitation à 220 nm) est observée qui s'accompagne d'une inversion du rapport des aires correspondantes aux sites A et B. Pour une même longueur d'onde d'excitation à 220 nm et après désomation (CR Figure II-2 et CR Tableau II-2), ce rapport indique une chute conséquente d'un facteur 8,5 du site A vis-à-vis du site B entre les deux compositions extrêmes de la série (GP15N et GP52N). Par conséquent, il est pressenti une organisation des ions argent avec une forte population d'ions argent isolés Ag^+ pour le verre GP15N, alors que dans le verre GP52N il est pressenti une forte population de paires d'ions argent $\text{Ag}^+\text{-Ag}^+$.

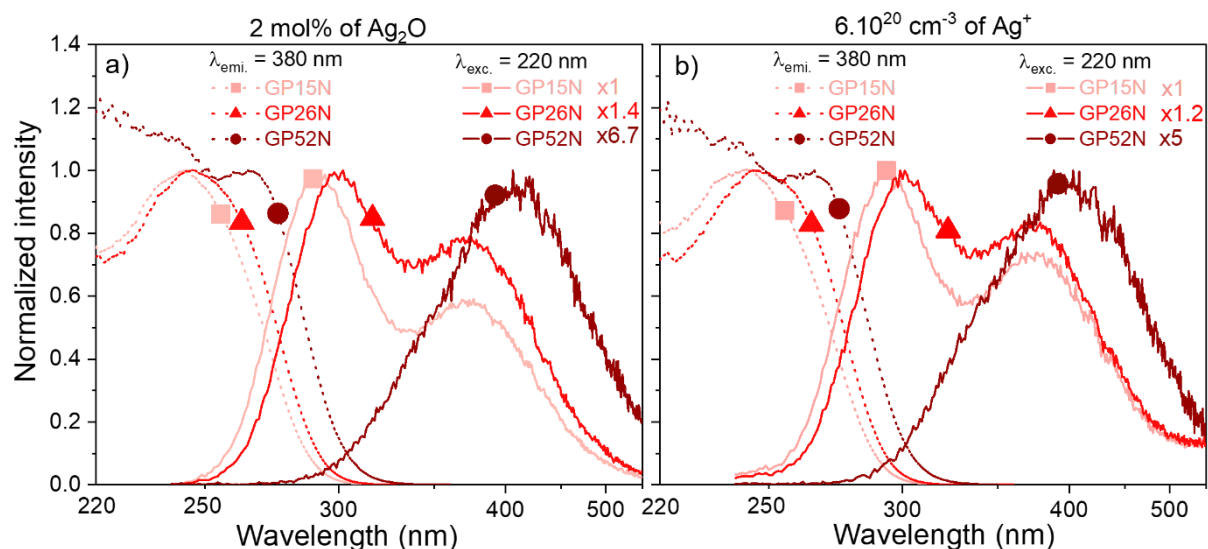


Figure II-10 Spectres d'émission et d'excitation normalisés des verres de la série GPyN:Ag. a) Compositions GP15N, GP26N et GP52N contenant 2 mol% d'argent et b) compositions homologues possédant une quantité d'ions argent fixée à $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A noter que x1.4 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multiplié par 1,4 afin d'obtenir la même amplitude normalisée que le spectre x1.

Comparativement entre les verres de relativement même composition nominale où la quantité d'argent est fixée soit à 2 mol% soit à $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (GP15N avec GP15N', GP26N avec GP26N' et GP52N avec GP52N'), l'évolution du front d'excitation pour une émission à 380 nm, ainsi que l'évolution de l'amplitude et de la distribution spectrale pour une excitation à 220 nm, est relativement similaire lorsque le taux de sodium augmente (*cf.* comparaison Figure II-10a et Figure II-10b). Cela implique que l'organisation plutôt sous forme d'ions isolés Ag^+ ou appariés $\text{Ag}^+\text{-Ag}^+$ n'a que très peu été impactée par la variation de 25% en $N(\text{Ag}^+)$ entre les verres GP15N et GP52N, permettant de découpler le rôle de la matrice et de la concentration dans les relations structure-propriétés de cette série GPyN:Ag. Il sera donc exclu un effet de concentration des ions argent pour les prochaines

observations.

Les propriétés physico-chimiques des verres de la série GPyN:Ag ont été mesurées. Cela inclut la masse volumique, la spectroscopie Raman, la dispersion de l'indice de réfraction et la transmission optique (Figure II-11). Ces résultats ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que pour la série GPNx:Ag.

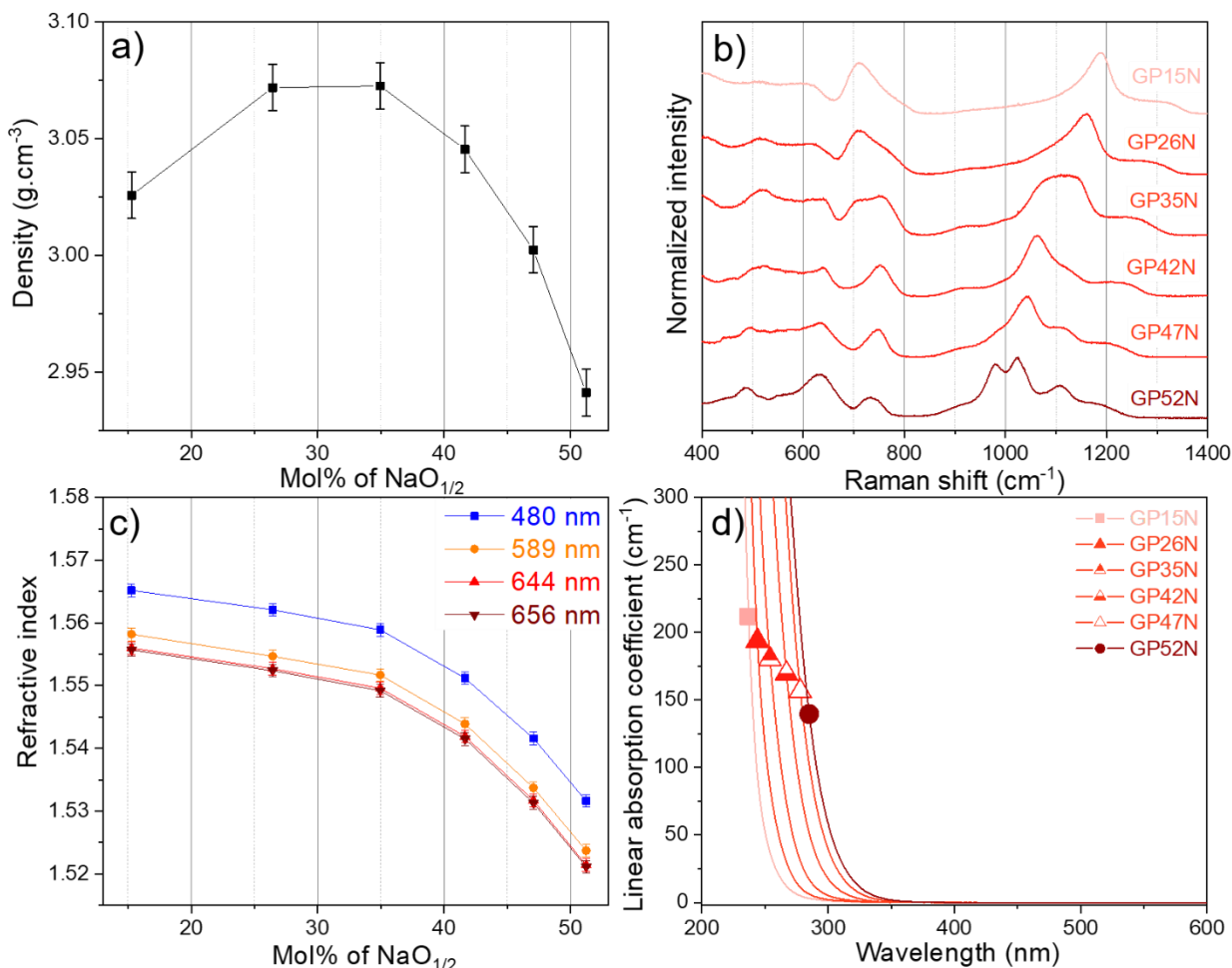


Figure II-11 Propriétés des verres de la série GPyN:Ag en fonction du taux de NaO_{1/2} : a) masse volumique, b) spectres Raman normalisés, c) indices de réfraction mesurés à 480, 589, 644 et 656 nm et d) évolution du coefficient d'absorption linéaire dans les régions UV-Visible. Les lignes sont des guides pour l'œil pour c) et d).

La dépendance de la masse volumique avec le taux de sodium montre une faible augmentation de $\rho = 3,03 \text{ g.cm}^{-3}$ (GP15N) à $\rho = 3,07 \text{ g.cm}^{-3}$ (GP35N) (Figure II-11a), puis celle-ci chute fortement jusqu'à $\rho = 2,94 \text{ g.cm}^{-3}$ (GP52N).

La spectroscopie Raman permet d'observer une évolution continue des spectres avec l'accroissement de la quantité de sodium (Figure II-11b). Entre 15 et 35 mol% en NaO_{1/2}, les contributions majeures sont situées à 690 et 1150 cm⁻¹. Elles sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons P-O-P entre deux Q², et aux vibrations d'élongation symétrique des entités (PO₂)⁻ dans les tétraèdres Q². Dans

le domaine des hautes fréquences, une augmentation de l'intensité de la bande à 1200-1286 cm^{-1} , correspondant aux modes de vibration asymétrique des $(\text{PO}_2)^-$ dans les tétraèdres Q^2 , est observée conjointement avec une diminution de la bande à 1287-1330 cm^{-1} assimilée aux élongations symétriques de la double liaison $\text{P}=\text{O}$ dans les tétraèdres Q^3 . Pour les verres GP35N et au-delà, d'autres contributions majeures apparaissent et s'intensifient graduellement. En effet, les modes de vibration d'élongation et de flexion sont observés à 500 et 640 cm^{-1} . Parallèlement, l'étirement symétrique et asymétrique des liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ dans des groupements pyrophosphates, ainsi que l'étirement symétrique et asymétrique $(\text{PO}_3)^{2-}$ des tétraèdres Q^1 , apparaissent respectivement à 750, 920, 1000-1050 et 1100 cm^{-1} . A 980 cm^{-1} , le mode de vibration symétrique $(\text{PO}_4)^{3-}$ des entités orthophosphates Q^0 émerge puis devient clairement visible pour GP52N.

L'augmentation progressive du sodium de 15 à 52 mol% modifie progressivement la structure du réseau vitreux. A faible taux de sodium, typiquement 15 mol%, les contributions Raman majeures ont été attribuées aux espèces phosphates Q^2 . Ces observations suggèrent que la structure du verre est fortement dominée par de longues chaînes phosphates formées de tétraèdres Q^2 partageant un sommet commun. Cette interprétation est en accord avec un rapport oxygène sur phosphore inférieur à 3,25 et donc à un réseau polyphosphate. Dans une telle structure, et par analogie au réseau aluminophosphate de sodium de R. Brow [*Brow et al. (1993)*], le gallium occuperait un site octaédrique partageant trois liaisons covalentes avec des oxygènes reliant le gallium et le phosphore et trois liaisons électrostatiques avec les doublets non-liants des oxygènes doublement liés à un phosphore. Cette description est en accord avec les travaux de Hee *et al.* et Eckert *et al.* [*Hee et al. (2014)*; *Ren and Eckert (2014)*]. En effet, conduits sur des compositions relativement proches d'un verre polyphosphate dans le système $\text{NaPO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, ils ont démontré que le gallium était positionné très majoritairement dans un environnement de coordinence [6]. Sur les spectres Raman, un mode de vibration correspondant aux entités GaO_6 est attendu à 350 cm^{-1} . Cependant cette région du spectre Raman permet difficilement d'identifier les modes de vibrations, surtout pour des mesures réalisées à température ambiante. Au-delà de cette composition vitreuse, les verres possédant un taux de sodium allant de 26 à 47 mol% voient leurs chaînes phosphates se raccourcir de plus en plus avec une augmentation de la quantité de sodium. Cela se traduit sur les spectres Raman par une diminution des signaux Raman des entités polyphosphates Q^2 , ainsi que par une augmentation et un décalage aux basses énergies des pyrophosphates Q^1 . Avec des rapports oxygène sur

phosphore compris entre 3,25 et 3,75, ces compositions vitreuses adoptent la dénomination de verre pyrophosphate. Parallèlement à cette évolution, le gallium passe d'un site octaédrique à un site tétraédrique permettant de créer non plus 3 mais 4 liaisons covalentes [*Belkébir et al. (2000a)*] (Figure II-3). Pour un taux de sodium supérieur à 50 mol%, le réseau est majoritairement dominé par des entités di- et mono-phosphates avec la présence significative des bandes associées aux entités Q^1 et Q^0 . La structure vitreuse peut être vue ici comme une dispersion de groupements gallophosphates permettant de maintenir une structure vitreuse stable avec la formation de liaisons $Ga - O - P$ en grand nombre. Avec un rapport oxygène sur phosphore supérieure à 3,75, le verre GP52N est donc classé comme un orthophosphate.

L'évolution de l'indice de réfraction, quelle que soit la longueur d'onde de mesure, (Figure II-11c) diminue lentement jusqu'à 35 mol% de sodium, pour ensuite subir une forte diminution au-delà. Corrélées à l'évolution particulière de la masse volumique, ces évolutions non linéaires ou atypiques sont très symptomatiques d'une évolution de la structure vitreuse, comme présenté par *Brow et al. [Brow (1993); Brow et al. (1993)]*. Lors de leurs travaux sur les verres aluminophosphates de sodium, *Brow et al.* mirent en évidence des évolutions non-linéaires pour les propriétés d'indice de réfraction et de masse volumique uniquement lorsque de fortes variations structurales étaient observées. Ces variations s'accompagnaient d'une évolution du rapport $\frac{[O]}{[P]}$ de 3,0 à plus de 4,25.

Sur les spectres du coefficient d'absorption linéaire présentés en Figure II-11d, une très forte absorption entre 250 et 350 nm est observée. Comme pour la série GPNx:Ag, ce front d'absorption est corrélé à la présence d'ions argent Ag^+ . Du verre GP15N au verre GP52N, un décalage bathochrome continu de 60 nm est observé.

Grâce à des mesures d'impédance 4 pointes alignées, réalisées sous atmosphère ambiante avec température contrôlée (température ambiante jusqu'à 800 °C), la conductivité électrique en température des verres GPyN:Ag (excepté GP52N) a pu être déterminée. La représentation graphique de la conductivité électrique mesurée en fonction de la température est donnée sur la Figure II-12a. Pour chaque verre, une évolution linéaire est observée dans la gamme de mesure expérimentale. Grâce à cette représentation de la conductivité électrique exprimée sous sa forme logarithme népérien en fonction de l'inverse de la température, un comportement de type « loi d'Arrhenius » est modélisé par simple régression linéaire. Par extension, cela permet d'obtenir l'énergie

d'activation et la conductivité électrique à une température donnée d'après l'équation suivante :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad \text{II.1}$$

avec $\ln(\sigma)$ le logarithme népérien de conductivité électrique mesurée expérimentalement, $\ln(\sigma_0)$ le logarithme népérien de la conductivité électrique à 0 K (ordonnée à l'origine), E_a l'énergie d'activation de la conductivité électrique, K_b la constante de Boltzmann et T la température. Cette équation est ici valide puisque dans les verres phosphates contenant des ions mobiles tels que le sodium ou l'argent, la conductivité est considérée comme très majoritairement ionique [Martin (1991)]. Cela se traduit par une énergie d'activation E_a , mesurée macroscopiquement, fonction de la somme d'un terme d'énergie de rupture de liaison « ion-site » et d'un terme d'énergie de mobilité de l'ion [Anderson and Stuart (1954)].

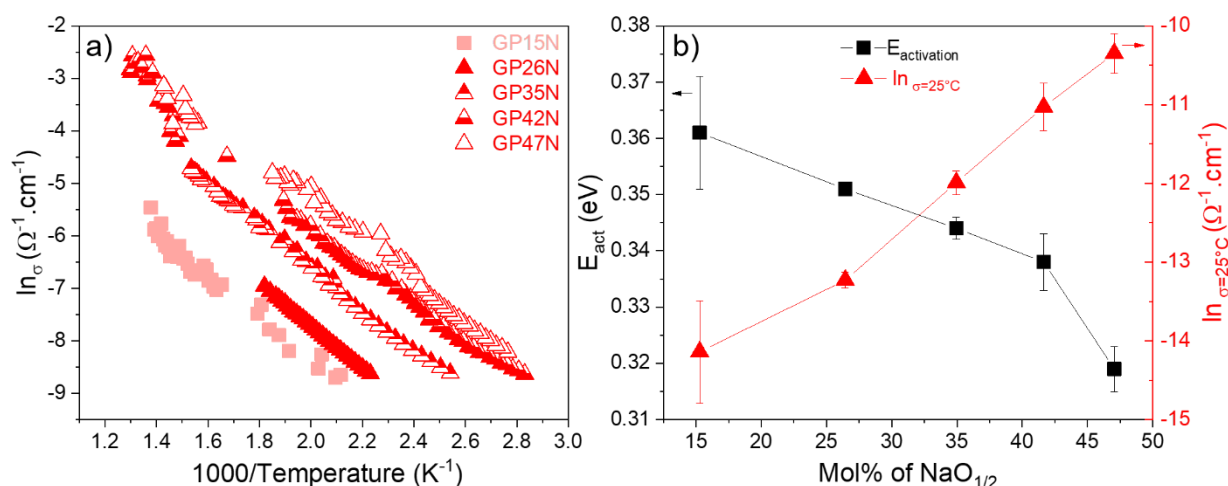


Figure II-12 a) Evolution de la conductivité électrique mesurée pour les verres GPyN:Ag en fonction de la température ; b) Evolution de l'énergie d'activation (gauche – courbe noire) et de la conductivité électrique à 25 °C en fonction du taux de sodium.

L'énergie d'activation et la conductivité électrique à 25 °C sont données pour les verres GP15N, GP26N, GP35N, GP42N et GP47N sur la Figure II-12b. Lorsque la quantité de sodium augmente, une diminution quasi-linéaire de l'énergie d'activation est constatée de 0,36 eV à 0,32 eV, pour respectivement GP15N et GP47N. Au-delà, une pente plus importante est observée pour atteindre la composition possédant la plus forte proportion en sodium avec une énergie d'activation de 0,32 eV. Corrélativement, une augmentation linéaire du logarithme népérien de la conductivité électrique donnée à 25 °C est reportée entre le verre GP15N et GP47N pour des valeurs allant de -14 à -10,5 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs attendues dans de tels verres phosphates

[*Martin (1991); Mogus-Milankovic et al. (2001)*]. Dans les compositions vitreuses à base de phosphore, un modèle général combinant les modèles des électrolytes faibles et forts, permet de rendre compte des évolutions expérimentales de l'énergie d'activation et de la conductivité électrique. Mis au point par Martin et Angell [*Martin and Angell (1987)*], ce modèle prévoit que l'énergie d'activation diminue (réciproquement, que la conductivité électrique augmente) avec l'augmentation de la fraction en quantité d'oxygènes non-pontants établissant une liaison avec un ion alcalin. Or, c'est typiquement le cas lorsque la quantité de sodium augmente dans les verres GPyN:Ag, puisque la spectroscopie Raman met en évidence une augmentation de tétraèdres de phosphore Q^n de faible n laissant entrevoir la présence de nombreuses liaisons $P - O - Na$.

B. Structuration laser

Comme pour la série GPNx:Ag, l'inscription par laser femtoseconde a été explorée sur la série GPyN:Ag et effectuée par Laura Loi dans l'équipe *SLAM* du CELIA, en utilisant le même banc d'inscription, le même schéma de matrice d'irradiation « vitesse de déplacement-irradiance » (de 25 à 500 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de 16,3 à 1,8 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et les mêmes dimensions et formes de structure (carré type serpent 100×100 μm^2 (Figure II-6), avec une distance interligne de 5 μm). L'ensemble des verres présente la photosensibilité caractéristique de l'argent et la création massive de clusters d'argent. La Figure II-13a correspond à deux images en microscopie de fluorescence champ large de la matrice d'irradiation du verre GP26N. L'image entourée d'un carré en pointillé a été acquise avec un temps d'exposition de 110 ms et celle encadrée d'un trait plein d'un temps d'exposition de 500 ms. Aucune luminescence n'est détectée en dessous de 6,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les verres de cette série excepté pour l'orthophosphate (GP52N). En effet, pour cette composition, une luminescence est détectée à partir de 3,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Comme précédemment observé, l'augmentation de l'irradiance et la diminution de la vitesse de déplacement de l'échantillon vont de pair avec un accroissement de l'intensité de fluorescence. Le maximum et le minimum d'intensité sont reportés pour des paramètres DLW de 16,3 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, et de 6,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

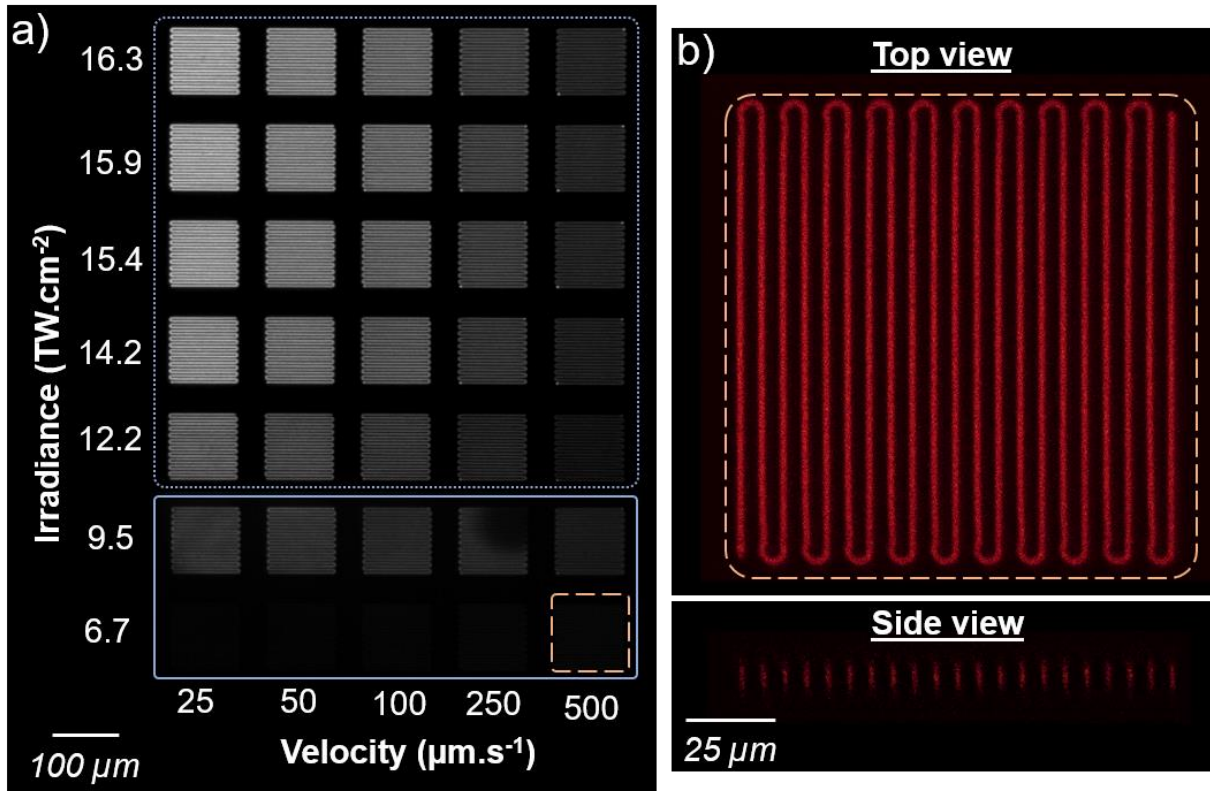


Figure II-13 (a) Images de fluorescence champ large du verre GP26N sous une excitation à 365 nm de structures carrées $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pour plusieurs vitesses de déplacement d'échantillon et irradiances correspondant à la matrice d'irradiation entière imagées grâce à un objectif de microscopie N PLAN EPI $10\times$ - NA 0,25 (b) Structure carrée imagée sous microscopie confocale de fluorescence avec une excitation à 405 nm pour des paramètres d'irradiation laser $6,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un micro-objectif $63\times$ – NA 1,4. L'image en vue de côté a été obtenue par une reconstruction d'empilement en z d'images en x et y.

Pour une irradiation de $6,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ – $500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une résolution spatiale latérale théorique de mesure de 120 nm (dimension du voxel de 15 nm), une unique ligne de fluorescence est observée telle qu'imaginée sur la Figure II-13b en vue du dessus et de côté par microscopie confocale de fluorescence. Cette observation est à mettre en lien direct avec les premières structures ponctuelles obtenues sur des verres du type pyrophosphate (phosphate de zinc) par Bellec *et al.* [Bellec *et al.* (2010)] pour une relativement faible irradiance (i.e. $4,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Sur la ligne d'évolution de la vitesse DLW de la matrice d'irradiation correspondant à l'irradiance de la structure simple ligne, une augmentation de l'intensité de fluorescence est observée avec l'augmentation de la vitesse de déplacement de l'échantillon, ce qui est *a priori* contre-intuitif et opposé aux caractérisations réalisées jusqu'à maintenant dans ce Chapitre. Pour rappel, lors d'une irradiation laser, plusieurs phénomènes physico-chimiques sont en compétition : photodissociation lors d'une impulsion laser femtoseconde IR à t_{+1} des espèces photo-induites par une impulsion à t , déplétion en ions argent vers l'extérieur de la zone inscrite

et réactions chimiques donnant naissance aux clusters d'argent. Pour une irradiance de $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$, les phénomènes physico-chimiques de déplétion et de réactions chimiques sont susceptibles de donner lieu à des centres luminescents, mais ne permettent pas la formation d'une double ligne de fluorescence au-delà du voxel d'interaction. Parallèlement, l'effet de photodissociation étant maximal dans la zone centrale du voxel, il rentre en compétition directe avec la genèse des clusters d'argent dans ce voxel. Lors d'une irradiation à $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$ et une vitesse de déplacement de l'échantillon croissante, l'augmentation de l'intensité de fluorescence traduit une balance fine entre photodissociation et genèse des clusters, contrôlée principalement par le nombre d'impulsion laser pour cette intensité proche du seuil d'inscription dans ce verre.

Comme pour la série GPNx:Ag, une batterie de mesures de micro-luminescence sous une excitation laser à 405 nm a été effectuée afin de caractériser spectralement les structures induites par DLW pour une vitesse de déplacement de $25 \mu\text{m.s}^{-1}$ des verres GPyN:Ag. La distribution spectrale est présentée pour les verres GP15N, GP26N, et GP52N sur la Figure II-14, correspondant respectivement à un réseau polyphosphate, pyrophosphate et orthophosphate. Le spectre d'émission pour le verre polyphosphate (Figure II-14a), obtenu à $16,3 \text{ TW.cm}^{-2}$, possède une bande large couvrant l'ensemble du domaine de longueur d'onde du visible avec un maximum autour de 500 nm. Cette luminescence typique est attribuée à la présence de clusters d'argent. En diminuant l'irradiance jusqu'à $12,2 \text{ TW.cm}^{-2}$, la distribution spectrale reste constante. A $9,5 \text{ TW.cm}^{-2}$, l'émission subit un décalage bathochrome pointant maintenant à 650 nm avec une amplitude chutant d'un facteur 20. Bien que le temps de vie n'ait pas été mesuré, cette nouvelle émission pourrait être liée à la génération de centres colorés de type trou, i.e. l'entité Ag^{2+} . En effet, par irradiation laser nanoseconde UV [Bourhis (2011); Bourhis et al. (2013)] et irradiations ionisantes (rayonnement Gamma [Hsu et al. (2010)] et rayon X [Kurobori et al. (2015)]), ces espèces Ag^{2+} ont pu être caractérisées et sont identifiables par une luminescence rouge centrée vers 650 nm, un signal RPE typique (résonance paramagnétique électronique) et un temps de vie de moins d'une dizaine de microsecondes dans des verres phosphates dopés à l'argent. Pour une irradiance à $16,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ pour le verre pyrophosphate (Figure II-14b), la même distribution spectrale que pour le verre polyphosphate est remarquée. Le spectre se décale légèrement vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à $9,5 \text{ TW.cm}^{-2}$ avec une amplitude chutant toujours d'un facteur 20. Quand l'irradiance atteint maintenant $6,7 \text{ TW.cm}^{-2}$, l'émission n'est presque plus détectable et se décale drastiquement, comme pour le verre polyphosphate, vers le

rouge pour pointer à 650 nm. Concernant le verre orthophosphate (Figure II-14c) et ce, quelle que soit l'irradiance utilisée, le spectre d'émission ne présente aucune modification avec un maximum de la bande d'émission centré vers 550 nm. L'amplitude en absolu diminue d'un facteur environ 1,5 et 120 pour une irradiance variant de 9,5 et 1,8 TW.cm⁻², respectivement. Afin de mettre en évidence les comportements distincts de ces trois familles de verres, leur spectre pour une irradiance identique de 9,5 TW.cm⁻² et une vitesse d'inscription de 25 μm.s⁻¹ sont superposés sur la Figure II-14d. La plus forte intensité de fluorescence est observée pour le verre orthophosphate, suivi par le verre pyrophosphate (8 fois plus faible) et enfin le verre polyphosphate (70 fois plus faible).

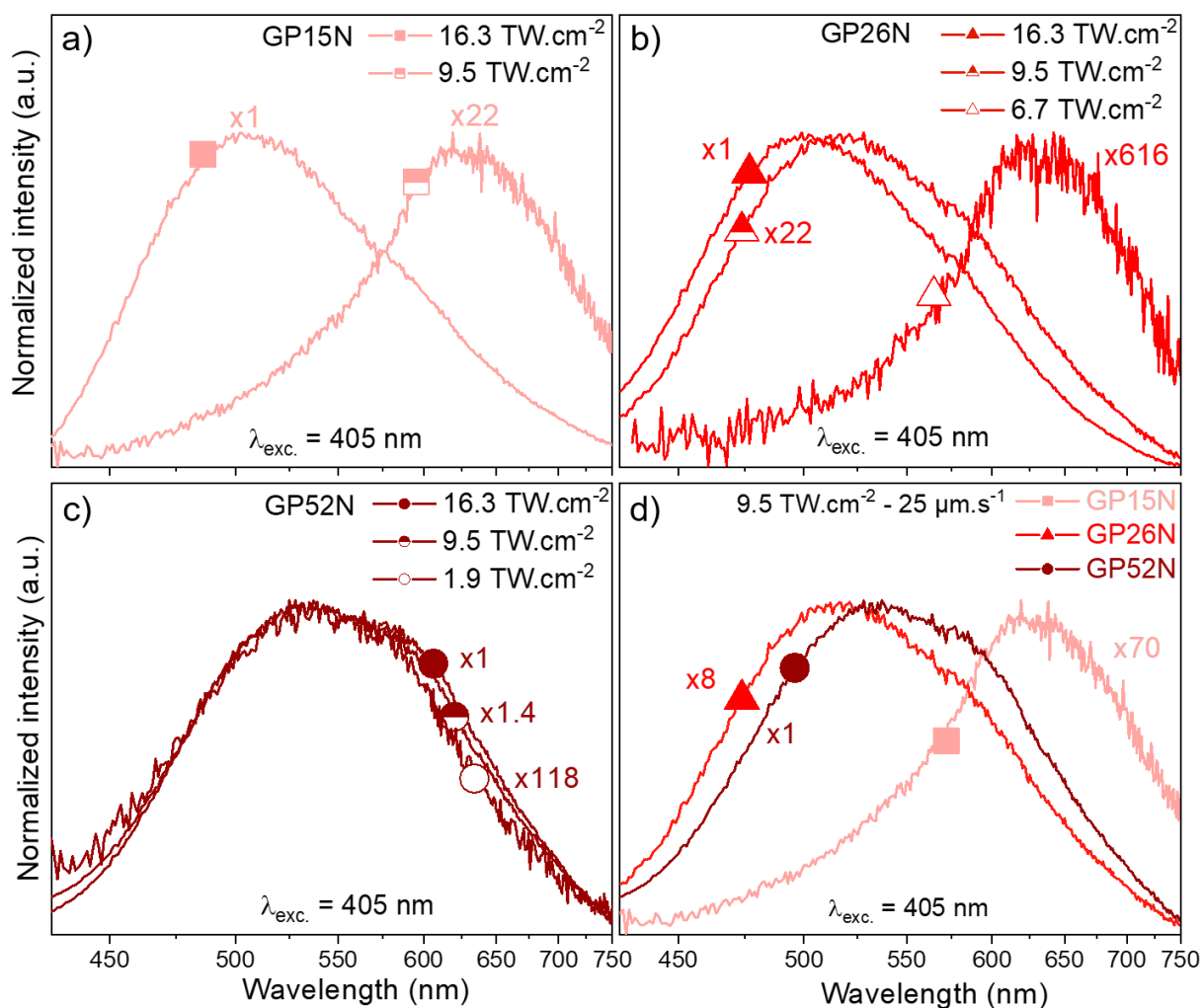


Figure II-14 Spectres normalisés de fluorescence des structures carrées photo-induites par laser femtoseconde à une vitesse de déplacement des échantillons de 25 μm.s⁻¹ sous excitation UV à 405 nm obtenus par mesure de micro-luminescence des verres a) GP15N, b) GP26N et c) GP52N ; d) Superposition des spectres des verres GP15N, GP26N et GP52N pour une irradiance de 9,5 TW.cm⁻² et à 25 μm.s⁻¹. A noter que x22 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multipliée par 22 afin d'obtenir la même amplitude normalisée que le spectre x1.

Dans la continuité de la Figure II-14 et afin de caractériser les évolutions d'intensité de fluorescence avec l'accroissement du taux de sodium et plus particulièrement en fonction du type de réseau phosphate, les matrices d'irradiation des trois verres GP15N, GP26N et GP52N, correspondant, pour rappel, chacun à une des trois familles de verres phosphates (respectivement polyphosphate, pyrophosphate et orthophosphate), sont confrontées (Figure II-15). Une intégration de l'intensité de fluorescence réalisée sur les images de microscopie de fluorescence champ large, tel que sur la Figure II-13a, a été réalisée pour chaque carré de la matrice d'irradiation sur le logiciel *ImageJ*. L'acquisition d'images a été effectuée avec une caméra sensible dans toute la gamme d'émission des espèces photo-induites *DLW* (400-800 nm). Cette intégration est ici valide car lorsque la distribution spectrale évolue, elle est similaire pour les verres qui la subissent et aussi car cette distribution spectrale est uniquement représentée par des espèces à l'argent (agrégats ou centres colorés) pour les trois verres étudiés. Sur la Figure II-15 et dans le cas de l'irradiance maximale et la vitesse minimale, une augmentation importante de l'intensité de fluorescence d'un facteur d'environ 6 est observée du polyphosphate aux pyro- et orthophosphate. De plus en passant du poly- à l'orthophosphate, la plage de paramètres d'inscription laser capable de générer les structures photo-induites luminescentes, semble globalement s'étendre, que ce soit vis-à-vis de la vitesse de déplacement de l'échantillon (nombre d'impulsions accumulées localement) ou de l'irradiance laser. Cela peut être interprété comme une diminution du seuil de génération des clusters d'argent en irradiance et en nombre d'impulsions.

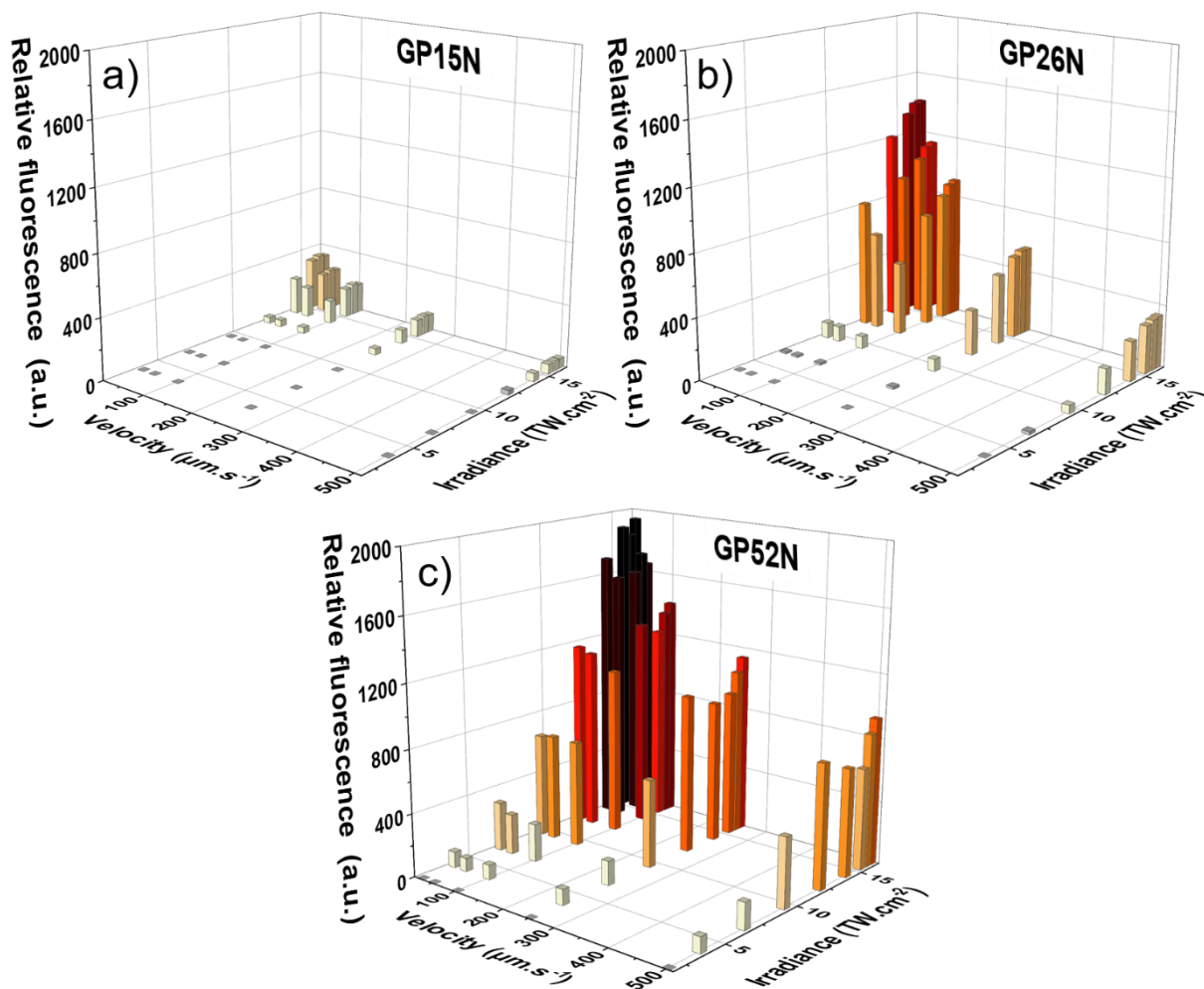


Figure II-15 Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence obtenue par imagerie de fluorescence en champ large pour toutes les structures photo-induites en fonction de la vitesse d'inscription et de l'irradiance pour un verre a) polyphosphate (GP15N), b) pyrophosphate (GP26N) et c) orthophosphate (GP52N).

3. Discussion et bilan de l'irradiation laser femtoseconde infrarouge

Au vu des deux études réalisées et présentées préalablement, l'évolution de la photosensibilité en fonction de la composition du verre dans la famille GPN peut être représentée comme sur la Figure II-16. De plus, plusieurs éléments importants semblent jouer sur la capacité d'inscription des verres gallophosphates de sodium dopés à l'argent.

Premièrement, la structure et la composition vitreuse semble impacter de manière significative l'environnement de l'argent. En effet, la spectroscopie de luminescence des verres avant *DLW* des séries GPNx et GPyN:Ag indique que la proportion d'ions argent isolés (site A) diminue drastiquement au profit des entités sous forme de paires Ag^+-Ag^+ (site B) lorsque que le réseau évolue d'un type polyphosphate vers un orthophosphate. Dans le même temps, les spectres d'absorption et d'excitation mettent en évidence un

décalage bathochrome très important dans le cas de la série GPyN:Ag. Or, le mécanisme d'absorption observé pour une inscription par laser femtoseconde, émettant à 1030 nm sur des verres phosphate de zinc à l'argent, est un processus d'absorption à 4 photons [Bourhis et al. (2010)]. Il en découle que la position du front d'absorption et sa nature dans le domaine UV sont extrêmement importantes vis-à-vis de l'efficacité du dépôt d'énergie. La longueur d'onde lors d'un processus d'absorption 4 photons équivaut à $1030/4 = 257$ nm et correspond typiquement à la bande d'absorption des espèces appariées d'argent Ag^+-Ag^+ . De plus, avec un front d'absorption décalé au-delà de 340 nm, il est possible d'envisager une contribution non-nulle d'un processus d'absorption encore plus efficace associé à une absorption non-linéaire à 3 photons ($1030/3 = 343$ nm).

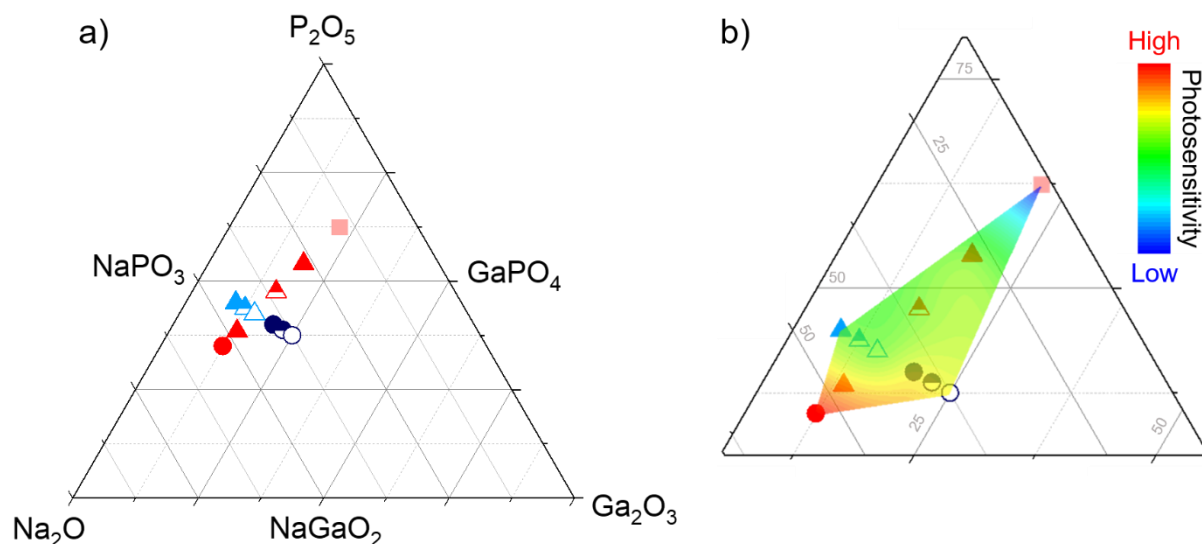


Figure II-16 a) Diagramme ternaire de la matrice vitreuse GPN contenant les séries GPNx:Ag et GPyN:Ag. b) Agrandissement du diagramme ternaire contenant les deux séries GPN étudiées avec en gradient de couleur l'évolution de la photosensibilité.

Afin d'évaluer les tendances globales de photosensibilité, les distributions spectrales des spectres d'émission de micro-luminescence sous une excitation à 405 nm (Figure II-14) ont été intégrées pour les verres GP15N, GP26N et GP52N pour une vitesse de déplacement de l'échantillon durant l'irradiation fixée à $25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et différentes irradiances. Cette intégration est possible car lorsque la distribution spectrale évolue, elle est similaire pour les verres qui la subissent et aussi car cette distribution spectrale est uniquement représentée par des espèces à l'argent (agrégats ou centres colorés) pour les trois verres étudiés. Ces intégrations normalisées sont présentées sur la Figure II-17. Comme pour une excitation à 365 nm, la plus forte fluorescence est obtenue pour l'orthophosphate suivi par le pyrophosphate et enfin le polyphosphate. Toutefois, pour

des irradiances laser hypothétiquement plus importantes, il n'est pas possible de prévoir si les trois réseaux phosphates vont présenter une saturation dans leur comportement, ou si l'orthophosphate continuera de dominer d'un point de vue de l'intensité de fluorescence créée. Il faut considérer cependant qu'une augmentation plus importante de l'irradiance risque de conduire à des endommagements du matériau qui rendraient les quantifications impossibles. Il est donc proposé que le verre de type orthophosphate soit considéré comme le matériau le plus photosensible à ce stade de l'étude.

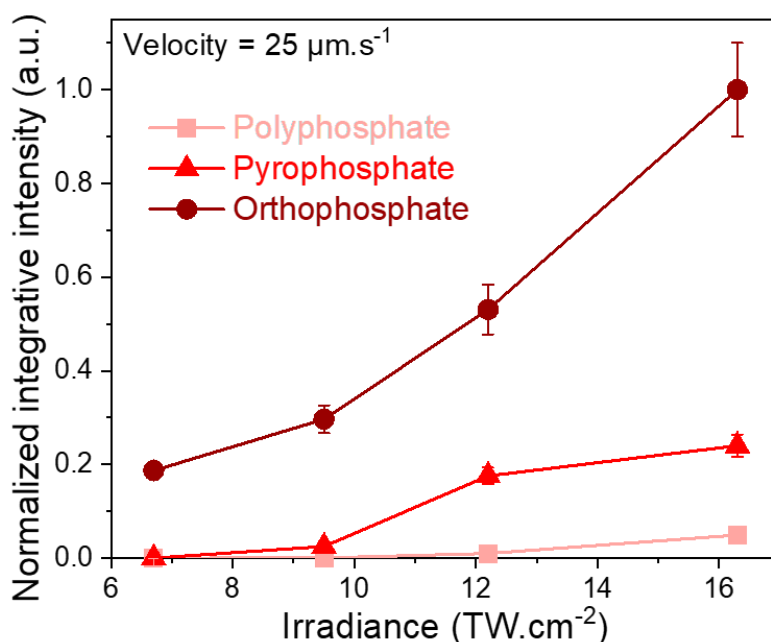


Figure II-17 Microfluorescence des structures photo-induites sous une excitation à 405 nm et leur intensité spectralement intégrée puis normalisée pour le verre GP15N, GP26N et GP52N pour une vitesse d'inscription laser fixée à 25 µm.s⁻¹ et plusieurs irradiances.

Deuxièmement, les variations de distributions spectrales collectées sur les structures photo-induites indiquent une relation étroite entre la structure du verre et la nature des centres générées post-irradiation laser. Aux plus faibles irradiances, l'émission induite *post-DLW* est largement dominée par un massif émettant dans le rouge, attribué aux espèces Ag²⁺ pour le poly- et pyrophosphate, traduisant une interaction laser-matière relativement faible associée à la génération de défauts relativement instables [Bourhis (2011); Desmoulin (2017)], sans aucune détection significative d'espèces clustérisées stables. Avant d'arriver à former et stabiliser les clusters d'argent, les ions Ag⁺ doivent être capables de capter un électron et d'être suffisamment mobiles pour interagir avec un autre ion ou atome d'argent pour initier le processus de clustérisation. Or, dans de telles compositions vitreuses et conditions d'irradiation laser, la création et/ou la mobilité des espèces Ag⁰ et Ag⁺ est probablement trop insuffisante, possiblement corrélées à un potentiel rédox trop oxydant de la matrice vitreuse. Cependant, pour des irradiances plus

conséquentes, la distribution spectrale est largement dominée par la luminescence des espèces d'argent clustérisées, indiquant dès lors une plus importante création et stabilisation des espèces chimiques réduites, ce qui peut être accompagné d'un réarrangement structural par libération d'oxygène moléculaire [*Varkentina et al. (2016)*].

Dans le cas du verre orthophosphate, aucun signe ne laisse présager de l'existence d'une émission rouge, et ce même pour une irradiation très faible ($1,9 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cela semble révéler que les clusters d'argent sont aussi bien, voire mieux, stabilisés que les défauts de type trou Ag^{2+} dans cette matrice vitreuse remarquable. Parallèlement, les clusters sont facilement stabilisés, étant donné que leur signature spectrale est observable dès les plus faibles paramètres d'irradiation laser. Cela semble être par ailleurs corrélé à une meilleure capacité d'absorption (fort décalage bathochrome) liée à une plus grande proportion d'entités appariées d'ions argent Ag^+-Ag^+ au sein de la matrice vitreuse ouvrant l'hypothèse de la formation aisée par simple capture d'un électron du plus petit cluster possible, à savoir Ag_2^+ .

Dernièrement, comme déjà précisé à plusieurs reprises, la formation et la stabilisation des espèces intermédiaires à la genèse des clusters d'argent est nécessaire, mais non suffisante pour le bon développement de ces derniers. En effet, la création des espèces clustérisées dépend aussi de la mobilité de ces espèces précurseurs (i.e. Ag^+ et Ag^0). Comme l'indique la Figure II-12, la conductivité électrique augmente graduellement avec le taux de sodium et donc selon la structure vitreuse, pour être minimale et maximale pour le polyphosphate et l'orthophosphate, respectivement. Étant donné que les conductivités électriques des verres GPNx et GPyN:Ag sont principalement ioniques [*Martin (1991)*], avec une mobilité de l'argent proche de celle du sodium [*Dmitryuk et al. (1996)*], il est possible d'établir un lien entre mobilité des ions argent et photosensibilité.

En résumé et à ce stade de l'étude, la variation de photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde infrarouge discutée ci-dessus peut résulter de plusieurs aspects :

- Un décalage bathochrome de la bande d'absorption des ions argent permettrait une meilleure efficacité du dépôt d'énergie lors de l'absorption 4 photons, laissant entrevoir également la possibilité d'un phénomène d'absorption 3 photons. Un dépôt d'énergie plus efficace signifierait une génération en plus grande quantité de paires électron/trou menant à une plus grande population des espèces

intermédiaires Ag^0 pour une croissance exaltée du nombre de clusters d'argent [*Petit et al. (2015)*].

- Une augmentation de la proportion de tétraèdres de phosphore possédant plus d'oxygènes non pontants couplés à des ions sodium, permettrait un accroissement de la mobilité des espèces Ag^+ et Ag^0 par diminution de l'énergie d'activation de la conductivité électrique, cette dernière étant directement portée par la conductivité ionique. Ce phénomène peut être facilement expliqué par une augmentation du nombre de sites capables d'accueillir un ion mobile, diminuant ainsi la distance d'un site à un autre, faisant par conséquent chuter l'énergie à fournir afin de réaliser les déplacements (« sauts ») [*Martin and Angell (1987)*; *Vessal et al. (1992)*].
- Une matrice vitreuse possédant un potentiel rédox plus favorable à la stabilisation d'espèces réduites telles que les entités Ag^0 et les clusters d'argent [*Marquestaut et al. (2014)*; *Papon et al. (2013)*].

IV. Etude de la photosensibilité sous irradiation laser nanoseconde ultraviolet

1. Travail préliminaire

Initialement étudiée par Kévin Bourhis durant sa thèse sur les verres phosphates de zinc à l'argent [*Bourhis (2011)*], l'irradiation laser nanoseconde ultraviolet permet de découpler les effets thermiques de la génération de paires excitoniques (électron-trou). Avec un taux de répétition faible (10 Hz) et une absorption seulement linéaire, l'irradiation par impulsions laser nanosecondes (5 ns) ultraviolettes (355 nm) donne accès à une plage d'étude complémentaire à celle permise par laser femtoseconde infrarouge.

Lors de son travail de thèse, K. Bourhis a mis en lumière la génération et la stabilisation de centres colorés de type Ag^{2+} suite à une irradiation laser ns UV (67 MW.cm^{-2} avec un nombre d'impulsions de quelques unités à plusieurs dizaines de milliers), par spectroscopie de fluorescence, d'absorption et d'émission résolue temporellement. Cette espèce à trou Ag^{2+} ($\text{Ag}^+ + \text{h}^+$) possède une émission dans le rouge centrée vers 630 nm, associée à une absorption à 325 nm et à un temps de vie de moins d'une dizaine de microsecondes. Après un traitement thermique à 200 °C d'une zone irradiée, les centres Ag^{2+} semblent avoir disparu au détriment de nouvelles bandes d'absorption, à 290 et 350

nm, et de luminescence, à 380 et 480 nm. Corrélées à un temps de vie court (de l'ordre des nanosecondes), ces luminescences et ces bandes d'absorption ont été attribuées à des traces d'espèces clustérisées d'argent de type Ag_m^{x+} qui auraient été présentes initialement après irradiation ns UV de manière totalement minoritaires.

Réalisé en co-encadrement de stage de Mickaël Pernot (Licence professionnelle Laser, Contrôle & Maintenance, Université de Bordeaux), un travail préliminaire a été effectué sur un échantillon du verre pyrophosphate GPN15 qui, pour rappel, fait partie de la série des verres GPNx:Ag dont la photosensibilité peut être considérée comme intermédiaire vis-à-vis des autres verres GPN:Ag (Figure II-16). Cet échantillon a été soumis à une matrice d'irradiation « irradiances - nombre d'impulsions » où l'irradiance varie de 73 à 293 $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le nombre d'impulsions de $1\cdot 10^2$ à $1\cdot 10^5$. Le laser utilisé est le même que celui ayant permis à K. Bourhis de réaliser son étude irradiation laser ns UV durant sa thèse. Ce laser possède une impulsion ultraviolette à 355 nm avec une largeur temporelle d'environ 5 ns pour un taux de répétition de 10 Hz. Cette matrice a pu être imagée par microscopie champ large de fluorescence en vue de dessus, tel que cela est présenté en Figure II-18. Chaque tache de géométrie relativement circulaire correspond à un jeu de paramètres « irradiance – nombre d'impulsion ». L'inhomogénéité de forme des taches est corrélée à un faisceau pas parfaitement circulaire en sortie du laser. Avec un dépôt d'énergie faisant intervenir un processus d'absorption linéaire, il est considéré une conservation de la forme des taches avec une évolution linéaire du dépôt d'énergie et de la fluorescence associée, quels que soient l'irradiance et le nombre d'impulsions. Par conséquent, cette inhomogénéité de forme est attendue à ne pas impacter l'étude suivante portant sur l'analyse d'image de ces taches luminescentes après différents traitements thermiques. Sur la Figure II-18, il est constaté une augmentation de l'intensité de fluorescence avec l'irradiance et le nombre d'impulsions. Ainsi le maximum et le minimum de fluorescence sont obtenus pour des conditions d'irradiation, respectivement de 293 $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $1\cdot 10^5$ impulsions et de 73 $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $1\cdot 10^2$ impulsions.

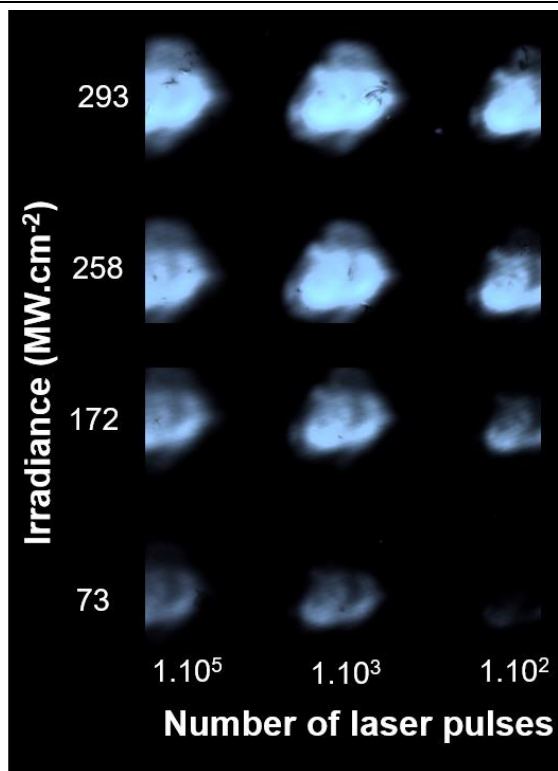


Figure II-18 Matrice d'irradiation du verre GPN15 après irradiation laser nanoseconde ultraviolet excitée sous diode UV à 365 nm. Le diamètre d'une structure est d'environ 2-3 mm.

Tandis qu'une émission rouge-orangé avait été observée par Bourhis *et al.* après irradiation ns UV des verres phosphate de zinc à l'argent [Bourhis *et al.* (2013)], l'émission perceptible à l'œil nu des structures luminescentes dans le verre pyrophosphate GPN15 semble être ici blanche. Afin d'étudier la distribution spectrale de cette nouvelle luminescence, la zone irradiée à 172 MW.cm⁻² et 1.10⁵ impulsions a été caractérisée par spectroscopie de micro-luminescence sous excitation à 405 nm. Celle-ci est comparée spectralement à une structure obtenue par irradiation laser femtoseconde infrarouge (14,2 TW.cm⁻² – 25 μm.s⁻¹). Les deux spectres normalisés au maximum d'intensité sont rapportés sur la Figure II-19, et présentent une remarquable similitude en termes de profil d'émission.

Contrairement au phosphate de zinc à l'argent de K. Bourhis, les deux spectres d'émission mesurés ici dans le verre pyrophosphate GPN15 présentent une bande d'émission couvrant en quasi-totalité le domaine du visible de 450 à 700 nm et centrée vers 525 nm. Le petit épaulement visible sur le spectre de l'irradiation ns UV à 450 nm est un résidu provenant de la source excitatrice à 405 nm. Lors de l'irradiation femtoseconde infrarouge et le jeu de conditions d'irradiation laser 14,2 TW.cm⁻² – 25

$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la luminescence centrée vers 525 nm avait été attribuée à la présence de clusters d'argent de type Ag_m^{x+} .

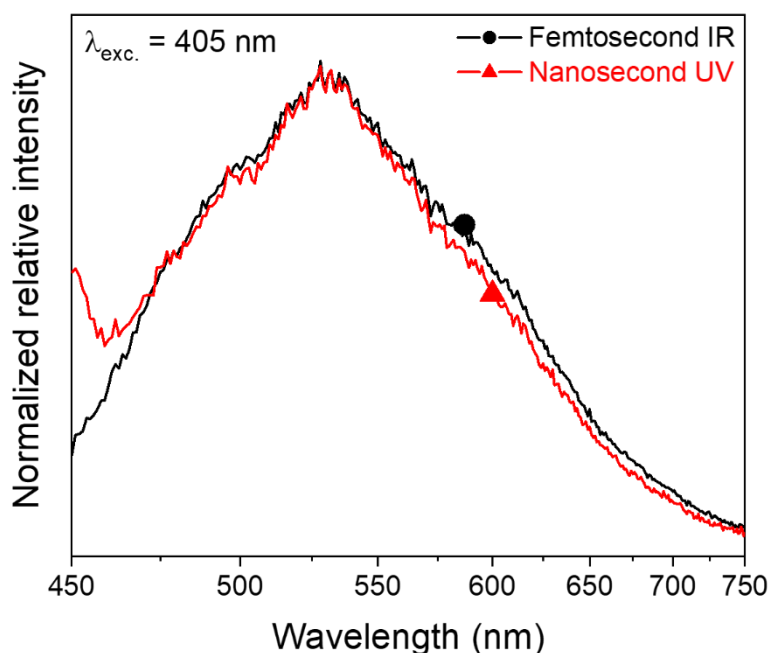


Figure II-19 Spectres normalisés de microluminescence sous excitation à 405 nm d'une structure luminescente obtenue dans un verre GPN15 par irradiation laser (courbe noire) femtoseconde infrarouge ($14,2 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2} - 25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et (courbe rouge) nanoseconde ultraviolet ($172 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2} - 1.10^5$ impulsions).

Afin de vérifier la stabilité thermique des espèces générées par irradiation ns UV, une campagne de traitements thermiques successifs sous air a été effectuée (15 minutes à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 minutes à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ puis 30 minutes à $420 \text{ }^\circ\text{C}$). La luminescence des structures collectée par microscopie de fluorescence champ large a été imagée puis leur intensité globale de fluorescence a été intégrée sur le logiciel *ImageJ* en gardant constants les paramètres d'acquisition d'image, pour les traitements thermiques successifs. L'évolution de l'intensité intégrée en cours de cette série de traitements thermiques est rapportée sur la Figure II-20. Quel que soit le nombre d'impulsions laser et l'irradiance, une tendance commune de l'évolution de l'intensité intégrée de fluorescence semble se dessiner au fur et à mesure des traitements thermiques.

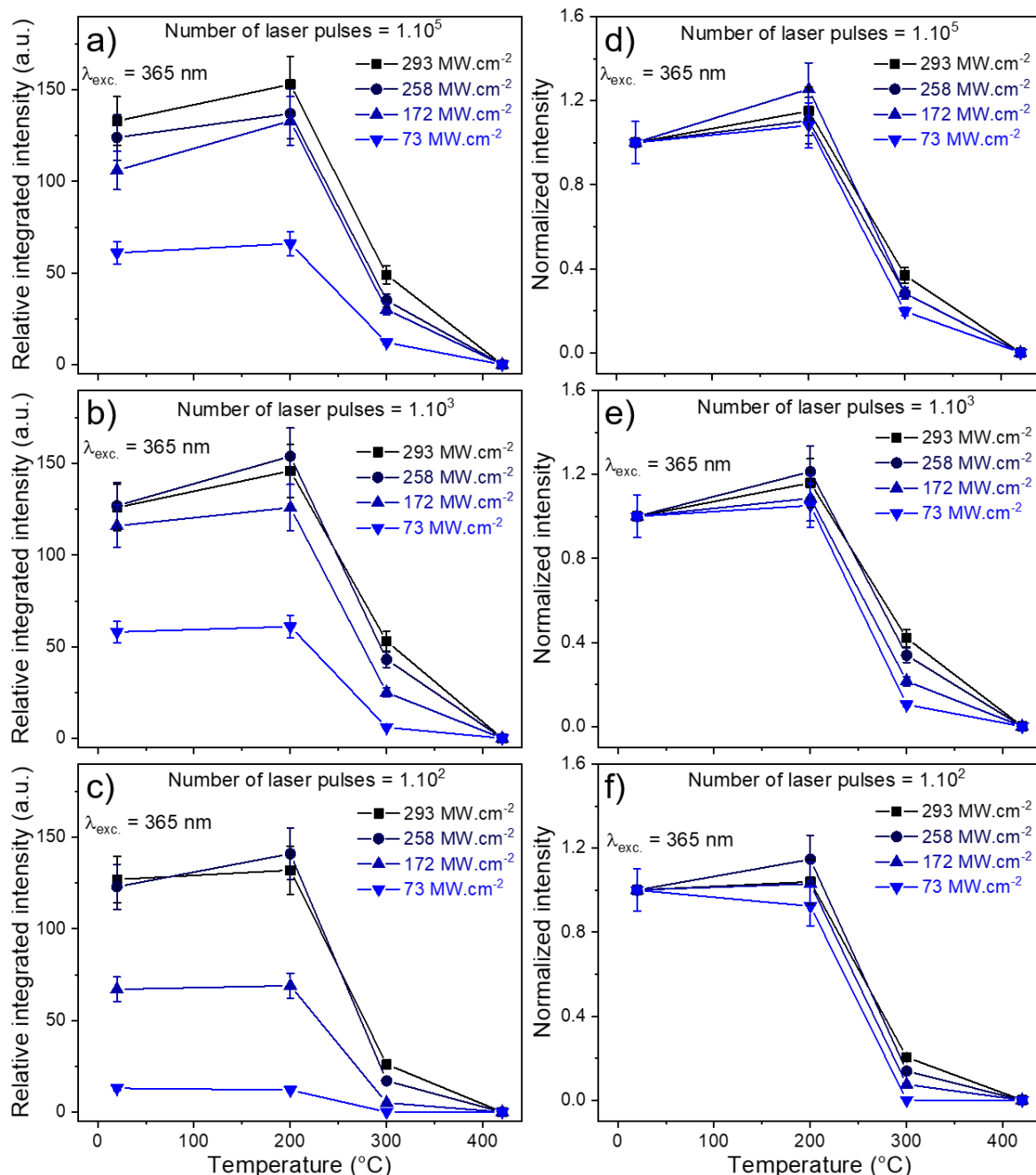


Figure II-20 Evolutions de l'intensité intégrée de fluorescence des structures lumineuses obtenues après irradiation nanoseconde ultraviolette sous excitation UV à 365 nm du verre GPN15 pour plusieurs irradiances et pour un nombre d'impulsions laser de 1.10^5 , 1.10^3 et 1.10^2 . Intensités a-c) relatives et d-f) normalisées à 20 °C.

Après le traitement thermique à 200 °C et au regard de l'erreur estimée à 10 % de l'intégration de l'intensité, aucune fluctuation de l'intensité de fluorescence n'est constatée. Néanmoins, l'apparition d'une légère hausse de fluorescence dans toutes les séries, pourrait être corrélée à une légère augmentation du nombre d'agrégats, potentiellement compatible avec le dépiégeage de certaines charges négatives et leur recombinaison avec les ions argent permettant la création de clusters.

Après le traitement thermique à 300 °C, une chute notable est remarquée, et ce pour toutes les irradiances. Cette chute varie entre environ 60 et 80 % et est toujours plus importante pour les irradiances les plus faibles, comme cela est mis en évidence avec les graphes normalisés avec leurs valeurs initiales sur les Figure II-20(d-f). Ce comportement révèle une dépendance nette de la fluorescence avec l'irradiance, qui permet de mettre en évidence le fait que la stabilité thermique des espèces luminescentes n'est pas exactement la même en fonction de l'intensité des impulsions.

Pour le traitement thermique à 420 °C et l'intégralité des structures, l'intensité de fluorescence enregistrée s'écroule à 0. Cependant, en augmentant le temps d'acquisition (non montré dans ce manuscrit), une luminescence blanche est toujours très légèrement perceptible pour toutes les irradiances, ce qui traduit la persistance de certains clusters dont notamment les clusters avec des nucléarités plus élevées.

La stabilité thermique de défauts de type trou Ag^{2+} avait été démontrée jusqu'à 200 °C dans des verres phosphates de zinc dopés à l'argent, avec une chute importante de la luminescence associée après seulement 10 min de traitement. Dans le verre GPN15, la luminescence persiste au-delà de 200 °C pendant 15 min. Cette dernière commence à décroître pour un traitement thermique à 300 °C mais montre la persistance d'une luminescence blanche résiduelle et ce même pour un traitement thermique à 420 °C, i.e. $T_g + 15^\circ\text{C}$.

Cette étude permet de mettre en évidence le fait qu'une irradiation par laser UV nanoseconde ne conduit pas à la formation préférentielle de défauts type centres colorés Ag^{2+} dans le verre GPN15, mais à la stabilisation d'entités clustérisées type Ag_m^{x+} . Ces espèces présentent une stabilité thermique visiblement plus grande que les centres colorés Ag^{2+} . Il semble possible de supposer qu'il s'agisse ici d'agrégats d'argent majoritairement de faible nucléarité, correspondant par exemple à Ag_2^+ qui pourrait être produit à partir de paires Ag^+-Ag^+ préexistantes dans ce verre pyrophosphate GPN15 qui captent un électron. De plus, en considérant un processus d'absorption linéaire lors de l'irradiation, les phénomènes physico-chimiques menant à la production d'espèces luminescentes sont profondément différents de ce qui est observé en irradiation femtoseconde avec le phénomène de photodissociation. Dans le cas de l'irradiation ns UV, il est cohérent de se demander si le phénomène de photodissociation est réellement à considérer. Avec une fluorescence spectralement dominée par des espèces clustérisées d'argent, il peut être suspecté que les centres colorés soient présents mais

en bien trop faible quantité relative ou de faible section efficace d'absorption/émission, permettant ainsi de tenter de justifier leur absence de signature spectrale.

2. Choix et propriétés physico-chimiques des compositions étudiées

A partir des deux études GPN réalisées sur l'évolution, avec le taux de sodium et de gallium, des propriétés physico-chimiques et de photosensibilité, deux compositions GPN ont pu être mises au point afin d'en obtenir une de faible et l'autre de forte photosensibilité. Pour cela, il a été choisi une composition de faible conductivité électrique avec un rapport $\frac{[O]}{[P]}$ corrélé à un réseau pyrophosphate (verre faiblement photosensible), puis une composition de forte conductivité électrique avec un rapport $\frac{[O]}{[P]}$ cohérent avec un réseau orthophosphate (verre fortement photosensible). Ces deux compositions de verres sont employées pour la poursuite de l'étude de la photosensibilité sous irradiation laser UV nanoseconde et rayonnement ionisant type Rayon X. Pour information, ces deux verres seront réemployés dans le Chapitre III traitant des futures applications potentielles des verres GPN.

Le Tableau II-4 rapporte leur label, les compositions cationiques nominales, leur rapport oxygène sur phosphore et certaines propriétés physico-chimiques telles que la masse volumique, l'indice de réfraction mesuré à 589 nm et le logarithme népérien de la conductivité électrique à 25 °C.

Tableau II-4 Compositions vitreuses et propriétés des verres considérées GPN_P et GPN_O.

LABEL	COMPOSITION CATIONIQUE NOMINALE (%)				$\frac{[O]}{[P]}$	ρ ($\pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$)	n_{589} ($\pm 0,005$)	$\ln(\sigma)_{25^\circ\text{C}}$ ($\pm 0,4 \text{ }\Omega.\text{cm}^{-1}$)
	PO _{5/2}	GaO _{3/2}	NaO _{1/2}	AgO _{1/2}				
GPN _P	56,0	28,0	14,0	2,0	3,4	3,15	1,566	-16,1
GPN _O	31,0	20,6	46,4	2,0	4,3	3,08	1,541	-9,0

Pour les deux compositions, la quantité d'argent est fixée à 2 mol%. Le rapport $\frac{[O]}{[P]}$ met en évidence un réseau typiquement pyrophosphate pour le verre GPN_P ($\frac{[O]}{[P]} = 3,4$) et

orthophosphate pour le verre GPN_o ($\frac{[O]}{[P]} = 4,3$), d'après la nomenclature définie par Brow *et al.* [Brow (2000), (1993); Brow *et al.* (1993)].

A la Figure II-21 est présentée la signature par spectroscopie Raman pour les deux matériaux, courbe bleu pour GPN_p et courbe rouge pour GPN_o .

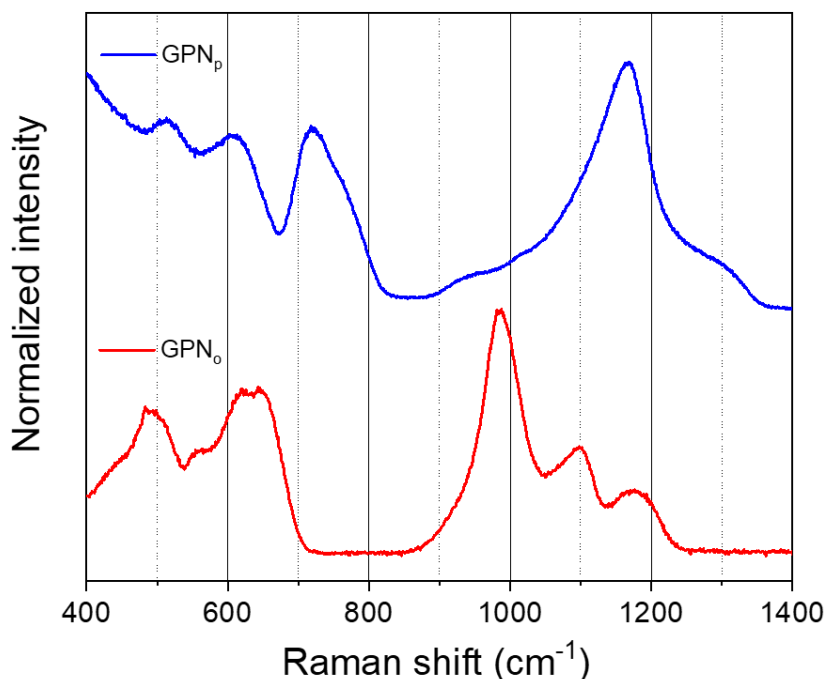


Figure II-21 Spectres bruts normalisés pour les verres GPN_p et GPN_o .

Le verre GPN_p est caractérisé par des contributions majeures pointant à 710, 740 et 1160 cm^{-1} . Les contributions vers 630 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , attribuables à des entités $[\text{GaO}_4]^-$, sont faussement intenses car fortement amplifiées par un signal bien plus intense au deçà de 400 cm^{-1} . Les bandes basses fréquences à 710 et 740 cm^{-1} sont assignées aux modes d'élongation symétrique $P - O - P$ entre deux tétraèdres de phosphate Q^2 , en fin de chaîne (Q^1) et dans des entités dimériques de type pyrophosphate (Q^1), alors que la contribution haute fréquence à 1160 cm^{-1} est corrélée aux modes de vibrations d'élongation symétrique des entités $(\text{PO}_2)^-$. Ces considérations sont en accord avec une majorité d'entités Q^2 et Q^1 , ce qui est typique d'un réseau vitreux du type pyro- ou polyphosphate. De plus, au vu du rapport oxygène sur phosphore supérieur à 3,25 et proche du rapport d'un pyrophosphate ($\frac{[O]}{[P]} = 3,5$), la structure du verre GPN_p peut être considérée comme pyrophosphate où le gallium se situe majoritairement en site octaédrique entre les chaînes phosphates (*cf.* Figure II-3).

Le verre GPN_o, quant à lui, présente des bandes à 1100, 1170 et 1200 cm⁻¹ attribuées respectivement aux modes de vibration asymétrique d'entités (PO₃)²⁻, ainsi qu'aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique (PO₂)⁻ des tétraèdres Q². Les contributions principales se situent à 640 et 980 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des tétraèdres de gallium [GaO₄]⁻ et des entités (PO₄)³⁻ des tétraèdres Q⁰ dans un réseau orthophosphate. Cette signature Raman souligne une majorité d'entités phosphates Q⁰ entourées d'ions sodium ou de tétraèdres de gallium. Par conséquent et avec un rapport oxygène sur phosphore bien supérieur à 3,75 ($\frac{[O]}{[P]} = 4,3$), le verre GPN_o est considéré comme un verre de type orthophosphate. Le réseau phosphate y est en grande majorité totalement dépolymérisé et remplacé par des groupements gallophosphate (*cf.* Figure II-3).

3. Spectroscopie de luminescence et mesure de temps de vie *post-irradiation*

Les verres GPN_p et GPN_o ont été soumis à une irradiation laser nanoseconde ultraviolet de conditions comparables à celles du verre GPN15. Les spectres d'émission obtenus pour une excitation à 355 nm sur un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2 sont représentés à la Figure II-22 à la suite d'une irradiation nanoseconde ultraviolette de 5000 impulsions lasers à une irradiance de 130 MW.cm⁻².

La distribution spectrale très différente des deux verres rappellent des profils déjà discutés précédemment. En effet, dans le cas du verre GPN_p, la luminescence est constituée d'une bande centrée vers 630 nm (typique du centre coloré constitué par le trou Ag²⁺) alors que le verre GPN_o possède une large bande dans le domaine du visible, centrée vers 550 nm (typique de clusters d'argent).

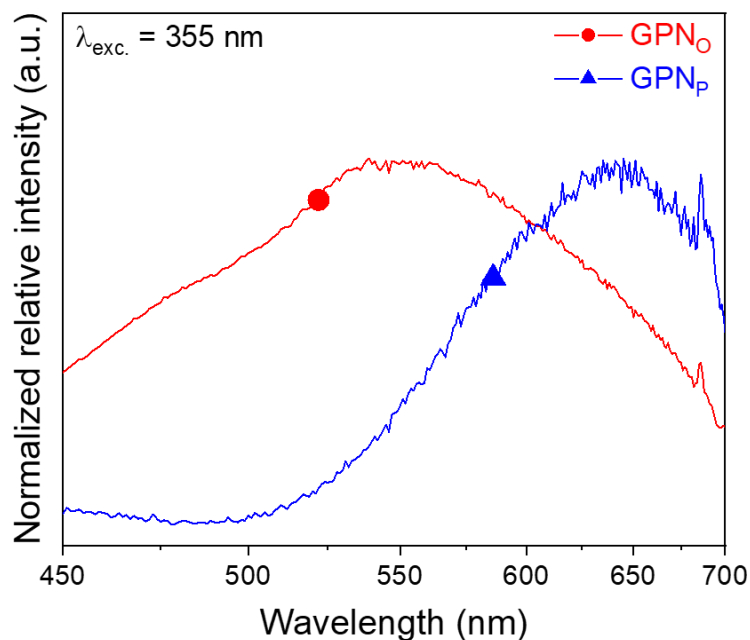


Figure II-22 Spectres d'émission obtenus sous excitation à 355 nm après une irradiation laser ns UV de 5000 impulsions à $130 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les verres GPN_P (courbe bleue) et GPN_O (courbe rouge).

Afin d'élucider la nature de ces luminescences, une expérience de spectroscopie résolue temporellement a été réalisée sur ces deux échantillons. Les spectres typiques de luminescence obtenus en début de déclin temporel sont présentés sur la Figure II-23a et Figure II-23b, pour les deux compositions et restent cohérents spectralement avec leur spectre d'émission obtenu en mode continu (Figure II-22). En effet, bien que le maximum d'émission soit décalé vers 600 nm et 520 nm pour les verres GPN_P et GPN_O, respectivement, l'allure des spectres est relativement similaire. La différence de position des maximums peut être corrélée à l'usage d'appareils différents (entre la mesure en continue et en temps) avec une fonction de correction différente et pas parfaitement optimale. L'amplitude des spectres a été intégrée sur toute la distribution spectrale associée, car homothétique dans le temps, et reportée sur les Figure II-23c et Figure II-23d, pour respectivement le verre GPN_P et GPN_O, en fonction du temps. Dans le verre GPN_P, deux déclins ont été détectés, à $0,56 \mu\text{s}$ et $2,9 \mu\text{s}$, respectivement. Déjà observé par K. Bourhis, le temps de vie le plus long avait été attribué aux espèces à trou Ag^{2+} , et le plus court à de possibles phénomènes d'extinction ou de transfert d'énergie [Bourhis *et al.* (2013)]. Dans le cas du verre GPN_O, un unique temps de vie a pu être observé expérimentalement à $4,2 \text{ ns}$. Toutefois, avec une impulsion laser de l'ordre de 4-5 ns, il est clair que cette valeur correspond à la durée de l'impulsion, et non aux temps de vie exacts des espèces observées. Cependant, cela indique que la luminescence des espèces fluorescentes possède un ou plusieurs temps de vie très courts. Rapportés par

Bellec et ses collaborateurs [*Bellec et al. (2010)*] dans un verre phosphate dopé argent, plusieurs temps de vie à l'échelle nanoseconde et sub-nanoseconde (pour une émission vers 500 nm) avaient été attribués à la présence de clusters d'argent Ag_m^{X+} .

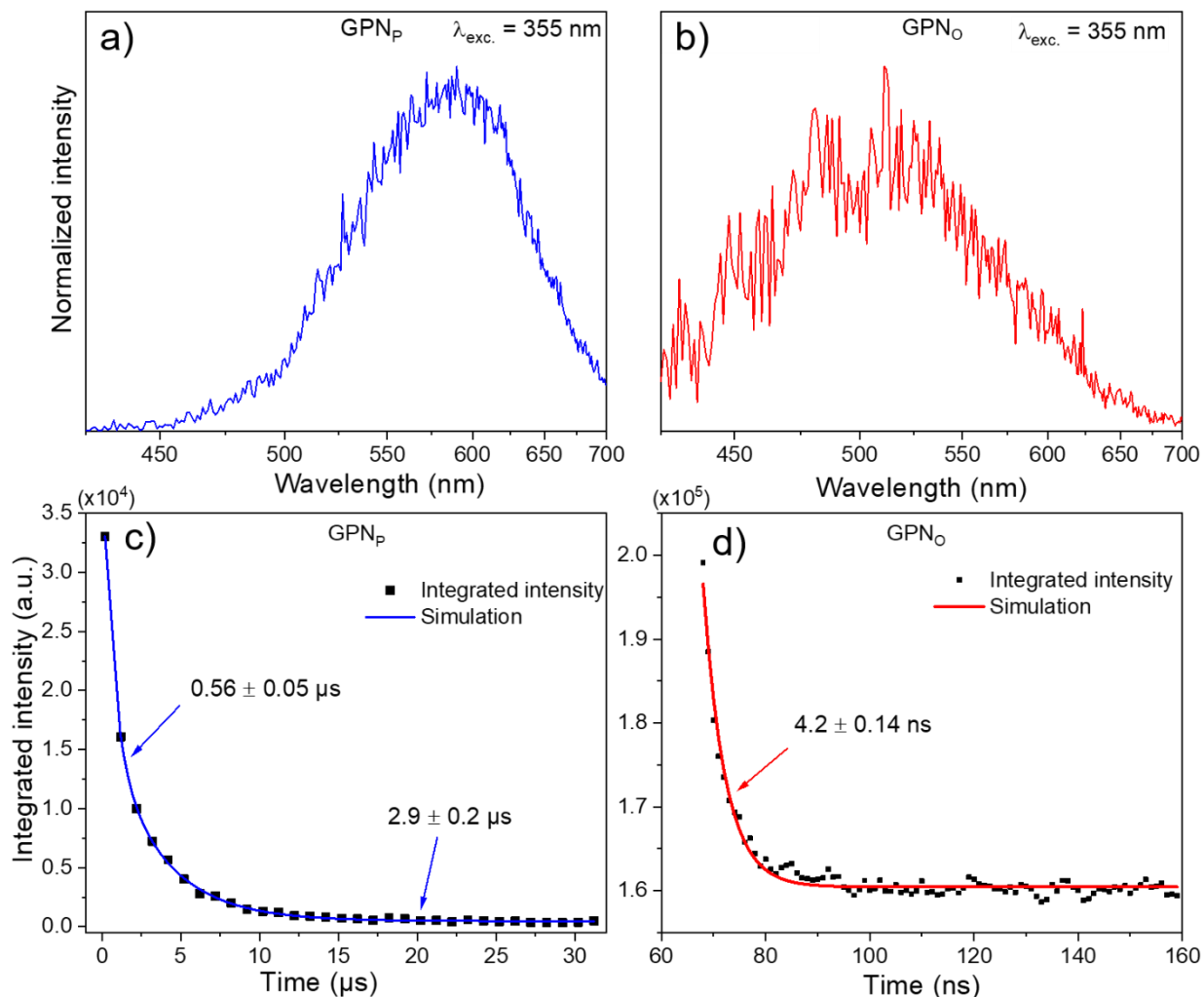


Figure II-23 Spectre de luminescence typique obtenu au début d'une expérience de spectroscopie résolue temporellement pour (a) GPN_p et (b) GPN_o sous une excitation à 355 nm après irradiation laser nanoseconde ultraviolet de 5000 impulsions à $130 MW.cm^{-2}$. Les conditions expérimentales sont sélectives temporellement afin d'acquérir les signaux de luminescence. Déclin temporel extrait de la spectroscopie résolue temporellement (a, b), respectivement pour(c) GPN_p et (d) GPN_o.

4. Bilan de l'irradiation laser nanoseconde ultraviolet

Durant cette étude, portant sur l'irradiation laser nanoseconde ultraviolet de verres de la famille GPN dopés à l'argent, il a été principalement montré que la génération d'espèces photo-induites était dépendante de la composition vitreuse.

Un verre présentant une faible photosensibilité donne lieu en majorité à des défauts photo-induits peu stables thermiquement [*Bourhis (2011)*] que sont les centres colorés

de type Ag^{2+} dont la signature spectrale est située dans le domaine des grandes longueurs d'onde du visible avec un maximum vers 630 nm et un temps de vie relativement long de l'ordre des microsecondes.

Pour des **verres de photosensibilité intermédiaire à très forte**, ce sont des **clusters d'argent Ag_m^{x*}** qui sont majoritairement formés. Une émission large leur est associée dans tout le domaine visible, avec un temps de vie très court inférieur à quelques nanosecondes. La stabilité thermique de cette émission s'est avérée être supérieure à celle des centres colorés Ag^{2+} car stable au-dessus de 200 °C.

V. Etude de la photosensibilité sous irradiation de rayonnement X

Conjointement à l'étude précédente, les verres GPN_P et GPN_O , qui sont respectivement faiblement et fortement photosensibles, ont été soumis à des rayonnements X. Une première étude *in situ* de luminescence a été réalisée sous rayonnement X, appelée radioluminescence. Ensuite, une seconde étude *post*-irradiation comportant de la RPE, de la spectroscopie d'absorption, de luminescence et de microluminescence a été effectuée. Ces irradiations ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de recherche *UNIMIB* de l'université de Milano-Bicocca, et plus particulièrement avec la directrice de recherche Prof. Anna Vedda et son étudiante Dr. Francesca Cova.

1. Radioluminescence

L'expérience de radioluminescence (RL) consiste à irradier en continu un échantillon de verre puis à enregistrer *in situ* l'émission de luminescence induite pendant l'irradiation X. Pour ce faire, la source X est composée d'un tube avec une anode en tungstène opérant à 20 kV. A ce voltage, le processus *Bremsstrahlung* dirige le mécanisme de génération de rayons X. Les spectres RL sont acquis grâce à un couple monochromateur – caméra *CCD*.

Les mesures de radioluminescence ont été collectées pour un dépôt de dose constant d'environ $0,36 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une acquisition des spectres d'émission toutes les 30 secondes, permettant ainsi de suivre de manière *in situ* et en continu l'évolution de luminescence en fonction de la dose déposée. L'évolution de la distribution spectrale en fonction de la dose accumulée pour les deux échantillons est présentée en Figure II-24.

Durant l'expérience de RL, des photons X sont absorbés par la matrice vitreuse phosphate pour donner naissance à l'émission radiative spécifique des ions argent Ag^+ . Une bande est observée avec deux contributions centrées à 290 nm et 380 nm pour GPN_P (Figure II-24a), alors qu'une seule contribution déformée est rapportée à 380 nm pour GPN_O (Figure II-24b). En effet, un artefact expérimental de correction vers 350 nm est présent, visible principalement à faible intensité d'émission distordant légèrement la distribution spectrale de manière homothétique avec l'augmentation de la dose X. Dans les deux verres, l'augmentation de la dose s'accompagne d'une diminution globale de l'intensité de fluorescence. De façon analogue à une excitation UV, les émissions observées correspondent à celles précédemment décrites sous excitation à 220 nm au paragraphe III.1.A (Figure II-5a) avec l'émission du site A à 290 nm et l'émission du site B à 380 nm. De plus, l'absence de variation de la distribution spectrale des sites A et B, ainsi que de l'absence de l'apparition de nouvelles émissions au cours de l'expérience semblent être de bons indicateurs d'effet négligeable d'absorption/rémission des espèces photo-induites par rayon X (RX). Par conséquent, il est suspecté un unique effet de consommation des ions isolés Ag^+ et appariés Ag^+-Ag^+ .

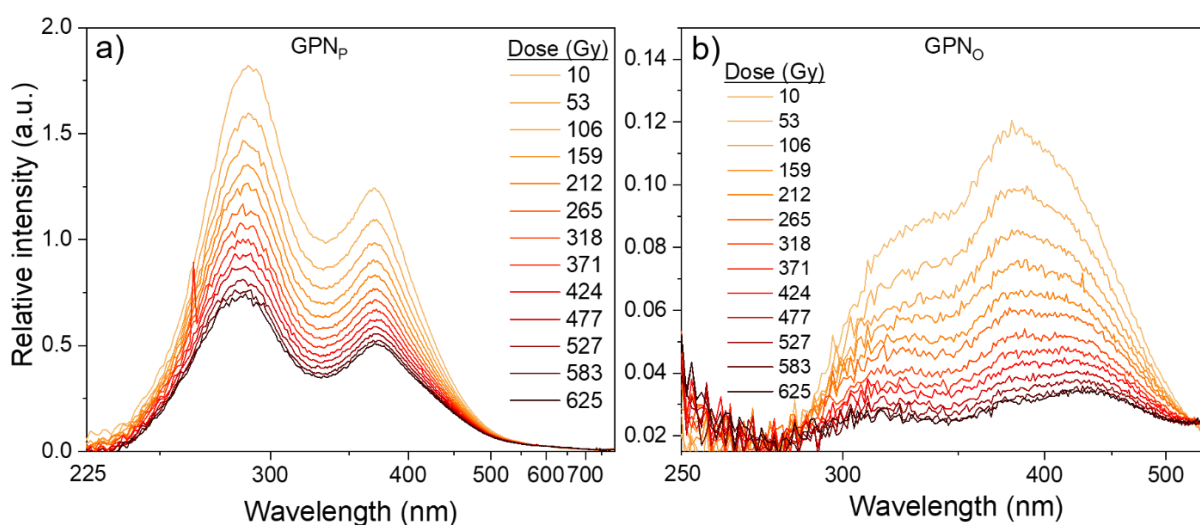
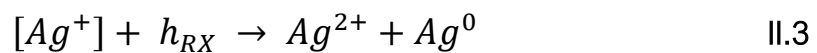


Figure II-24 Spectres de radioluminescence en fonction de la dose X pour les verres (a) GPN_P et (b) GPN_O .

Afin de suivre l'évolution de l'intensité d'émission au cours de l'expérience de radioluminescence, l'intensité de fluorescence de ces spectres a été intégrée sur tout le domaine spectral montré en Figure II-24. Cela est rendu possible car le rapport d'intensité des contributions des sites A et B est constant pour le verre GPN_P , tandis que le site B contribue majoritairement à l'émission pour le verre GPN_O . L'évolution de l'intensité intégrée de fluorescence, normalisée au maximum d'intensité intégrée pour les deux

verres, est présentée sur la Figure II-25. Les deux échantillons irradiés présentent une diminution de l'intensité avec la dose déposée qui est plus prononcée dans le cas du verre orthophosphate.

L'expérience de radioluminescence combinant un processus d'excitation et d'irradiation, il est possible d'arriver à suivre l'évolution de la consommation en ions argent, tel que présenté sur la Figure II-25. La distribution spectrale étant homothétique dans la gamme de dose RX étudiée, les ions argent isolés Ag^+ et appariés Ag^+-Ag^+ semblent être consommés à la même vitesse. Cette observation peut être interprétée comme si les ions isolés et appariés d'argent agissaient comme un seul et même réservoir pour la capture de trous et d'électrons, donnant lieu au processus simplifié d'irradiation RX suivant :



Afin de pouvoir simuler l'évolution de l'intensité intégrée au cours du dépôt d'énergie par RX (Figure II-25), un modèle de déclin exponentiel à une phase a été appliqué à la consommation du réservoir d'argent $[Ag^+]$. L'équation correspondant à ce modèle est explicitée ci-dessous :

$$\frac{I(dose)}{I(0)} = \exp(-r_c \times t) + y_0 \quad \text{II.4}$$

où $I(dose)$ est l'intensité de fluorescence mesurée dépendant de la dose, $I(0)$ est l'intensité initiale à dose nulle, r_c est la vitesse de consommation, t est le temps d'irradiation et y_0 est une ligne de base. La vitesse de consommation déterminée pour les verres GPN_P et GPN_O , en considérant un effet négligeable de l'absorption des espèces photo-induites, est respectivement de $0,0028 \pm 0,0002 \text{ Gy}^{-1}$ et $0,0033 \pm 0,0002 \text{ Gy}^{-1}$. Avec une cinétique apparente d'ordre 1, cela semblerait indiquer qu'une proportion constante du réservoir d'argent $[Ag^+]$ est consommée pour une même variation de dose cumulée (i.e. au cours d'un même laps de temps dans l'expérimentation réalisée).

Récemment, Tanaka *et al.* ont rapporté une étude de luminescence *post*-irradiation X dans différentes matrices phosphates dopées à l'argent, dont l'une d'entre elles, un aluminophosphate de sodium, peut être raisonnablement comparée aux verres GPN étudiés ici [Tanaka *et al.* (2017)]. L'étude en question montrait un déclin de la luminescence (excitation et émission) sans variation de la distribution spectrale avec

l'augmentation de la dose de rayon X, ce qui est en parfait accord avec les résultats présentés en Figure II-24 et Figure II-25.

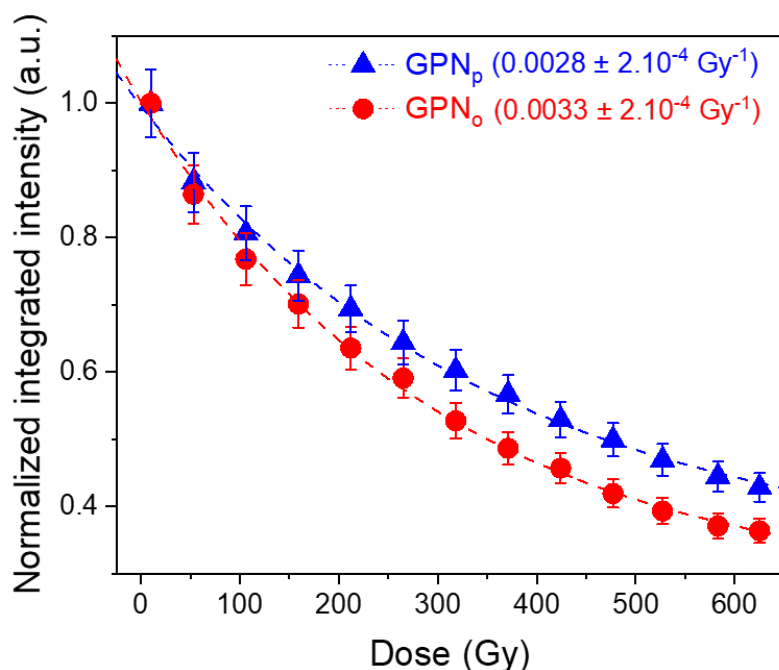


Figure II-25 Evolution de l'intensité intégrée normalisée au maximum de radioluminescence en fonction de la dose X cumulée au cours du temps (à débit de dose constant de 0,36 Gy/s), pour les verres GPN_p et GPN_o.

2. Etude post-irradiation

A. Identification des espèces générées sous irradiation X

Dans un souci de compréhension des phénomènes d'irradiation X, une série d'échantillons des deux verres a été soumise à une dose croissante d'irradiation X, allant de 5 mGy à 5 kGy. Par la suite, plusieurs techniques de caractérisation *post mortem* ont été employées afin de pouvoir identifier et localiser les espèces générées dans les échantillons irradiés.

Le coefficient d'absorption linéaire effectif dans les deux compositions GPN_p et GPN_o est présenté sur les Figure II-26a et Figure II-26b respectivement, après une série d'irradiation allant de 5 mGy à 3 kGy. Les verres non-irradiés ne présentent pas d'absorption au-dessus de 300 nm. Après irradiation X, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent et s'intensifient avec un maximum vers 320 nm pour le pyrophosphate et 350 nm pour l'orthophosphate. Afin de mieux identifier et suivre les évolutions de ces contributions, les spectres différences entre le verre irradié à 5 mGy *vs.* non-irradié, à 50 Gy *vs.* 5 Gy et 500 Gy *vs.* 50 Gy ont été réalisés pour les deux verres, comme respectivement montré en Figure II-26c et Figure II-26d. Un épaulement en dessous de

260 nm est clairement visible pour le spectre différence « 5 mGy vs. non-irradié » du verre GPN_p. Ce dernier s'accroît en intensité pour de plus fortes doses X, comme le montre le spectre différence « 50 Gy vs. 5 Gy », où des contributions complémentaires apparaissent à 320 et 380 nm apparaissent. Ces deux contributions augmentent pour le spectre différence 500 Gy vs. 50 Gy, avec une bande additionnelle à 280 nm. Pour GPN_o, les contributions en absorption évoluent différemment. Le spectre différence « 5 mGy vs. non-irradié » révèle un épaulement en dessous de 300 nm. En augmentant la dose X, trois contributions vers 320, 350 et 460 nm ont pu être mises en évidence par désommmation par des gaussiennes (CR Figure II-2 et CR Tableau II-3). Pour des doses plus élevées encore, la bande à 350 nm devient prédominante sur les autres contributions.

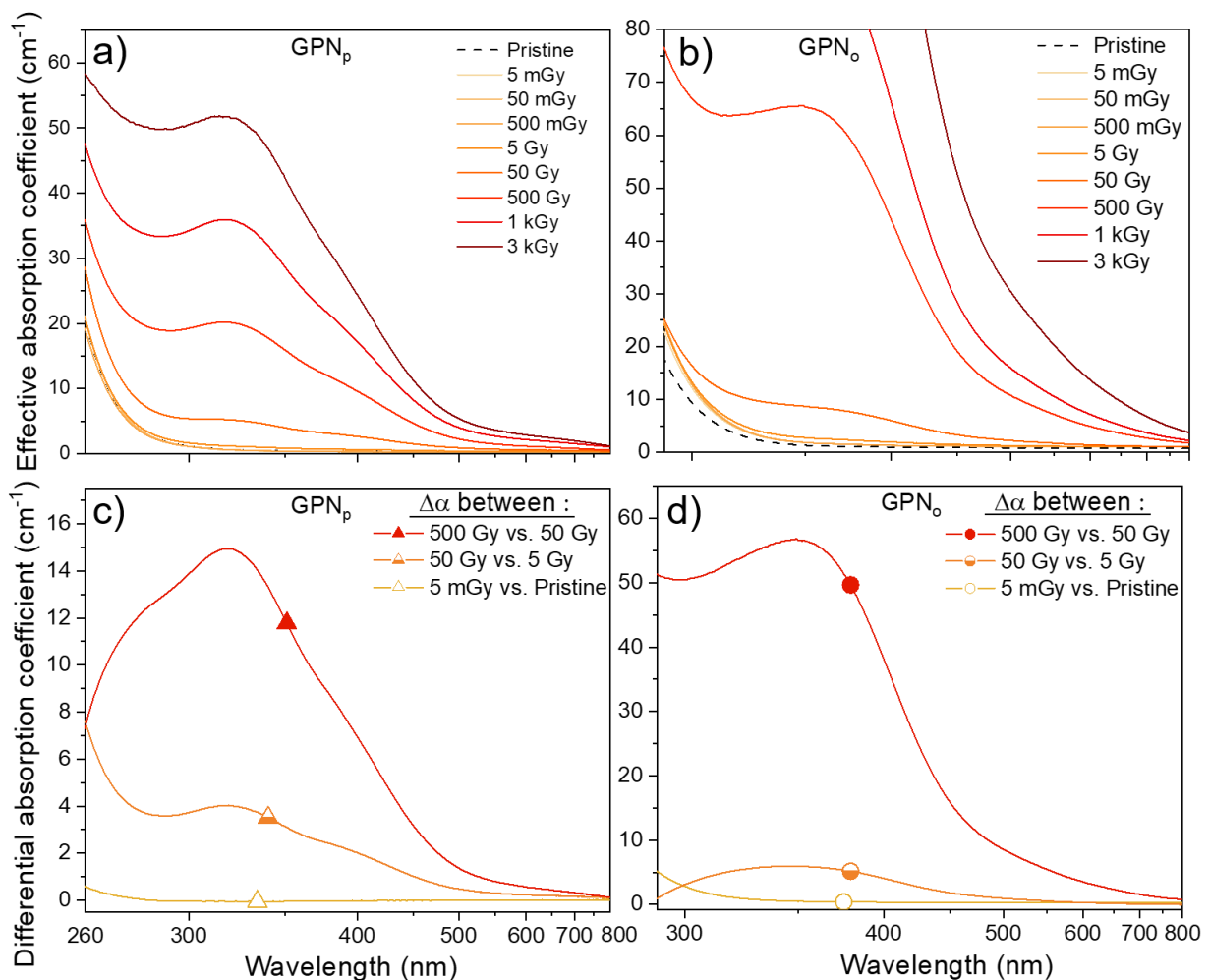


Figure II-26 Spectres d'absorption après irradiation X pour les verres a) GPN_p et b) GPN_o, après plusieurs doses irradiations X de 0 Gy à 3 kGy. Spectres différences en terme de coefficient d'absorption entre les doses 5 mGy vs. 0 mGy, 50 Gy vs. 5 Gy et 500 Gy vs. 50 Gy dans les deux compositions vitreuses, respectivement c) et d).

La luminescence pour les compositions vitreuses irradiées a été réalisée à plusieurs longueurs d'onde d'excitation et d'émission sur un spectrofluorimètre Edinburgh (Monochromateur M300). Les spectres d'excitation pour une émission centrée à 500 et 650 nm, ainsi que le spectre d'émission pour une excitation à 320 nm sont présentés sur la Figure II-27 pour les deux verres après une irradiation à 500 Gy. Cette dose spécifique a été sélectionnée car elle offre un bon compromis entre les propriétés de luminescence du verre non-irradié et irradié, et ce pour GPN_P et GPN_O. Pour rappel, la spectroscopie des verres vierges avait été donnée au paragraphe III.1.A (Figure II-5a). Ainsi, après une exposition à 500 Gy et sous une excitation à 320 nm (Figure II-27c), le verre pyrophosphate présente une bande d'émission principale vers 600 nm avec un épaulement vers 500 nm, alors que le verre orthophosphate exhibe une large bande dans le visible centrée vers 520 nm. Considérant le spectre d'excitation à 650 nm (Figure II-27a), le verre GPN_P montre une série de contributions se situant à 280, 320 et 380 nm. Pour une émission à 500 nm, les bandes d'excitation apparaissent à 240 et 355 nm. Parallèlement pour le verre GPN_O (Figure II-27b), le spectre d'excitation pour une émission à 650 nm met en évidence une large bande à 290 nm et une plus étroite à 390 nm, tandis que pour une émission à 500 nm, ces mêmes contributions d'excitation subissent un décalage respectivement hypsochrome et bathochrome pour atteindre 280 et 420 nm.

Durant l'expérience d'irradiation ns UV, des bandes d'émissions avaient été observées vers 630 nm avec un temps de vie de l'ordre des microsecondes pour le verre GPN_P et vers 550 nm avec un temps de vie inférieur aux nanosecondes pour le verre GPN_O. Ces bandes et temps de vie avaient été respectivement attribués aux espèces Ag²⁺ et Ag_m^{x+}. Afin d'éluider si ces mêmes espèces sont responsables des bandes d'émissions observées après irradiation X, une expérience de spectroscopie de luminescence résolue en temps a été réalisée.

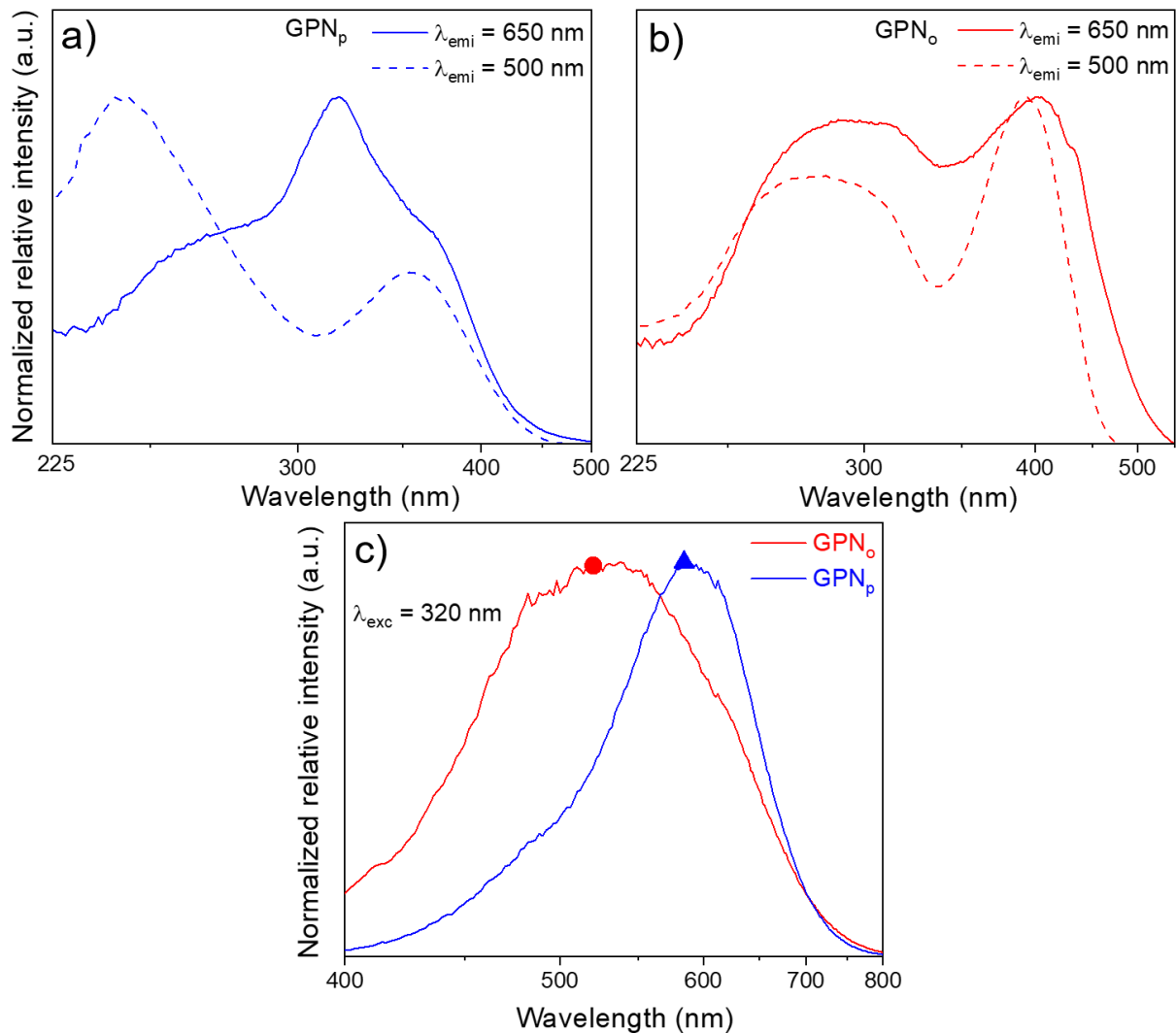


Figure II-27 Luminescence des verres GPN_p et GPN_o après une dose d'irradiation X de 500 Gy. Spectres d'excitation pour des émissions à 500 et 650 nm pour a) GPN_p et b) GPN_o. c) Spectres d'émission pour les deux compositions sous une excitation UV à 320 nm.

Les spectres typiques de luminescence obtenus en début de déclin temporel sont présentés sur la Figure II-28a et Figure II-28b, pour les deux compositions. Ceux-ci restent cohérents avec les spectres d'émission obtenus précédemment en mode continu (Figure II-27b) et sont tout à fait similaires à ceux obtenus par la même technique après irradiation ns UV avec des *maxima* pointant vers 600 et 520 nm (Figure II-23). L'amplitude des spectres a été intégrée sur toute la distribution spectrale associée, car homothétique dans le temps, et reportée en fonction du temps sur la Figure II-28c et Figure II-28d pour les verres GPN_p et GPN_o, respectivement. Dans le verre GPN_p, deux déclin ont été détectés à 0,56 μs et à 3,0 μs . Observés précédemment lors de l'expérience d'irradiation nanoseconde ultraviolette avec une distribution spectrale relativement identique avec un maximum vers 600 nm, ces temps de vie avait été attribués à de possibles phénomènes d'extinction ou de transfert d'énergie et aux espèces à trou Ag^{2+} , respectivement. Dans le cas du verre GPN_o, un unique temps de vie apparent a pu être observé à 5,6 ns pour

l'émission pointant vers 520 nm. De façon analogue à l'irradiation ns UV, ce temps n'est pas caractéristique au verre irradié RX mais plutôt à la durée d'impulsion du laser ns UV d'environ 4-5 ns. De très courte durée de vie inférieure à quelques nanosecondes, ce déclin couplé à cette distribution spectrale avec un maximum vers 520 nm avait été attribué à des espèces clustérisées d'argent Ag_m^{x+} .

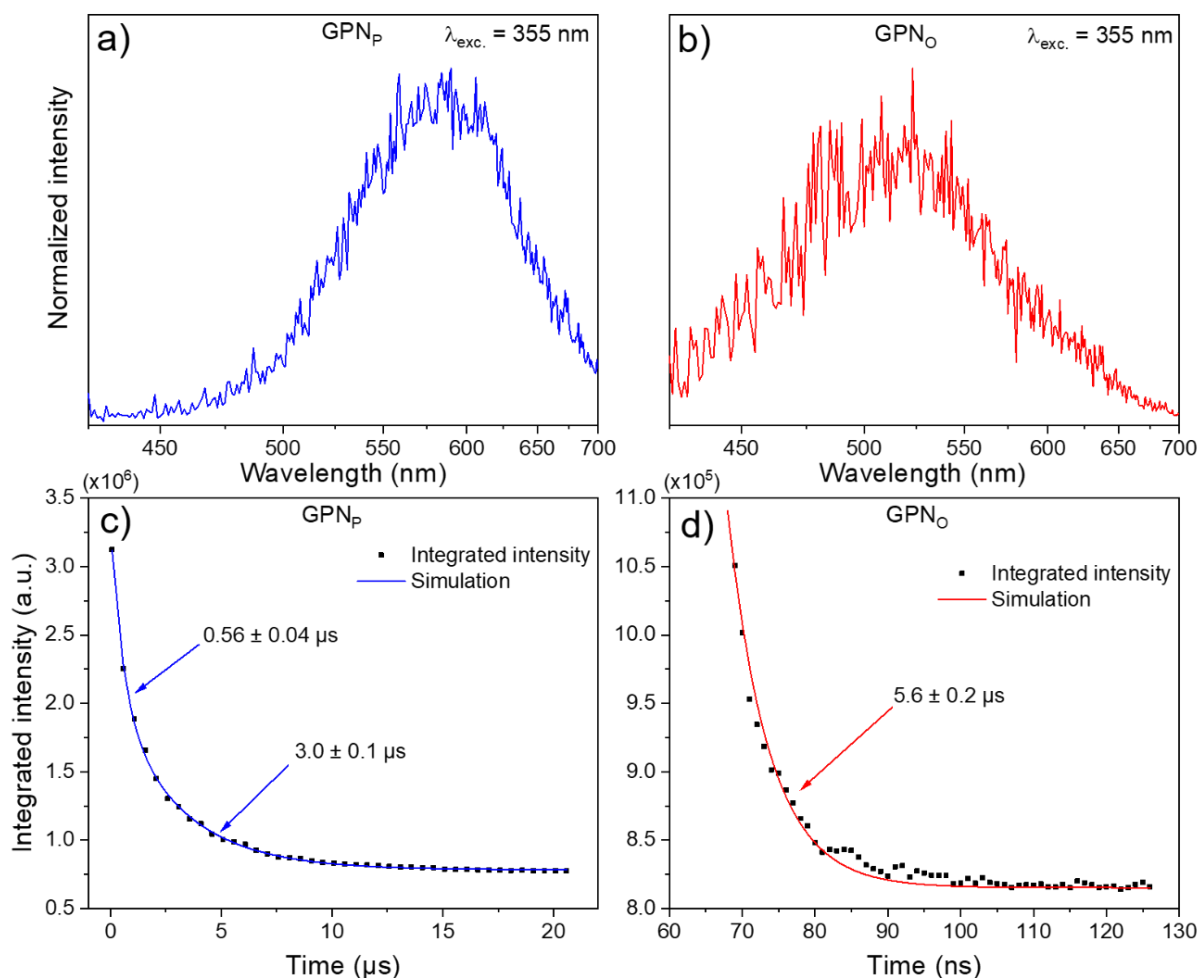


Figure II-28 Spectre de luminescence typique obtenu au début d'une expérience de spectroscopie résolue temporellement pour a) GPN_p et b) GPN_o pour une excitation à 355 nm après irradiation X à une dose de 500 Gy. Les conditions expérimentales sont sélectives temporellement afin d'acquérir préférentiellement les signaux de luminescence spécifique aux ions Ag^{2+} ou agrégats Ag_m^{x+} . Déclin temporel extrait de la spectroscopie résolue temporellement (a, b) pour respectivement c) GPN_p et d) GPN_o.

Parallèlement, une étude de RPE a été effectuée. Sur la Figure II-29, sont présentés les résultats de RPE à température ambiante pour la dose d'irradiation de 500 Gy des deux compositions irradiées lors de l'application d'un champ magnétique entre 2500 et 4000 G sous une puissance de 10 mW. Dans ces deux verres, quatre signaux d'absorption intenses sont remarquables. Pour GPN_p, ces derniers sont positionnés à 2870, 3100, 3260 et 3700 G, et pour GPN_o à 2970, 3170, 3280 et 3660 G. Ces contributions ont déjà été observées dans la littérature et, bien que décalées en termes de champ électrique G,

elles proviennent des mêmes espèces. Dans le verre GPN_P, les contributions à 2870 et 3260 G sont attribuées aux espèces type de centres colorés Ag²⁺, correspondant respectivement aux deux orientations axiales des polyèdres (Ag²⁺, nO²⁻ (ligand)), parallèle et perpendiculaire, par rapport au champ magnétique de mesure [Bourhis (2011)]. Ces mêmes espèces sont observées dans GPN_O à des positions différentes de 2970 et 3280 G, significative d'un environnement vitreux différent, i.e. réseau pyrophosphate et orthophosphate. Enfin, les intensités RPE à 3100 et 3700 G pour le verre pyrophosphate et à 3170 et 3660 G pour l'orthophosphate sont attribuées à l'espèce électronique Ag⁰ dont les deux contributions sont dues à l'interaction hyperfine AS.I entre le spin électronique et le spin nucléaire des noyaux d'isotopes ¹⁰⁷Ag et ¹⁰⁹Ag [Bourhis (2011)]. Bien que les espèces générées après une dose de 500 Gy soient identiques dans les deux compositions, le verre orthophosphate présente une plus grande quantité d'espèces stabilisées (i.e. Ag²⁺ et Ag⁰) par rapport au verre pyrophosphate.

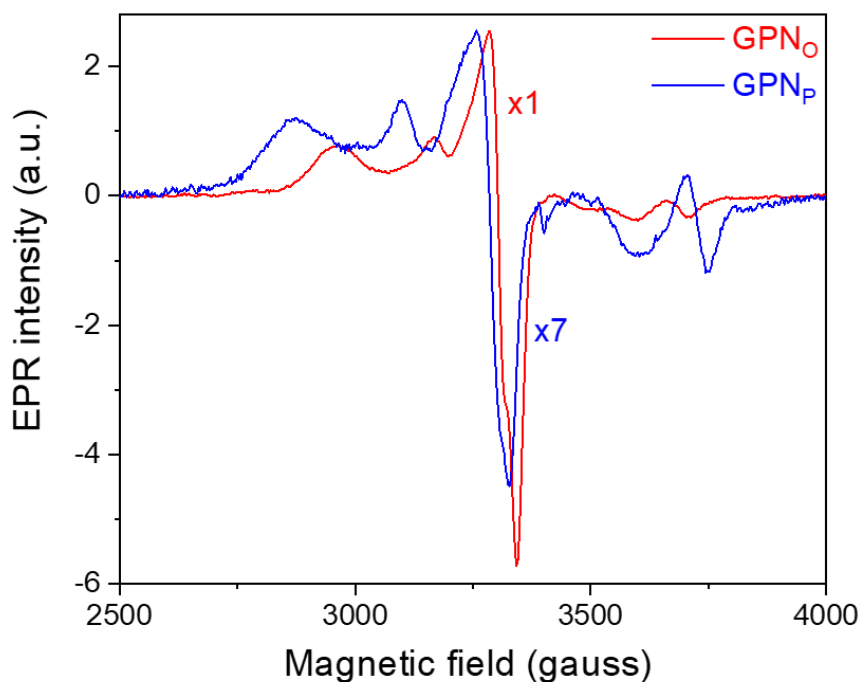


Figure II-29 Spectres RPE après irradiation X à une dose de 500 Gy pour les deux compositions vitreuses GPN_P et GPN_O. A noter que x7 signifie que l'intensité globale du spectre du verre GPN_P a été multiplié par 7 par rapport au verre GPN_O (x1).

Considérant les résultats de RPE et de spectroscopie résolue temporellement après une irradiation aux rayons X à 500 Gy, la présence des espèces photo-induites Ag²⁺ et Ag⁰ est confirmée dans les deux verres. En combinant les spectres d'absorption (Figure II-26a) et d'excitation (Figure II-27a) de l'échantillon GPN de type pyrophosphate, la bande d'émission principale à environ 630 nm (Figure II-27c) est corrélée aux bandes d'excitation/absorption à 280, 320 et 380 nm. La durée de vie associée est de 3 μ s et

correspond aux espèces Ag^{2+} . Toutefois, sur le spectre différence 500 vs. 50 Gy (Figure II-26c), le rapport d'intensité de bande entre les contributions à 280 et 320 nm est notablement différent de celui du spectre d'excitation pour une émission à 650 nm (Figure II-27a). Un tel écart peut être lié à la présence d'une contribution d'absorption distincte qui serait corrélée à une autre espèce photo-induite. Dans le cas du verre GPN orthophosphate, la large bande d'émission de temps de vie inférieure à 6 ns est attribuée aux clusters d'argent Ag_m^{x+} dont la gamme d'absorption semble aller de 280 à 500 nm.

B. Localisation des espèces photo-induites

Au-delà de la spectroscopie macroscopique présentée précédemment, la localisation en profondeur des espèces induites par irradiation RX reste à déterminer pour mieux appréhender le dépôt de dose et les modifications induites associées. Une étude par micro-luminescence a ainsi été réalisée sur la tranche de l'échantillon des échantillons irradiés de 5 mGy à 5 kGy des deux compositions GPN_P et GPN_O , perpendiculairement à la face irradiée aux rayons X. Cette section d'échantillon a été au préalable optiquement polie afin de minimiser les effets d'interface. Les spectres d'émission sous une excitation à 405 nm ont été enregistrés sur la tranche pour rendre compte du profil de pénétration des rayons X. Les mesures ont été effectuées sur la section de 1 mm, tous les 50 μm afin d'obtenir une cartographie linéaire bord à bord. Chaque cartographie commence quelques dizaines de microns avant le bord du verre afin de fixer le point initial. L'évolution de la distribution spectrale intégrée sur toute la gamme spectrale sondée, i.e. 440-760 nm, pour chaque position sur la section de l'échantillon est reportée sur la Figure II-30a (GPN_P) et Figure II-30b (GPN_O), pour toutes les différentes doses X.

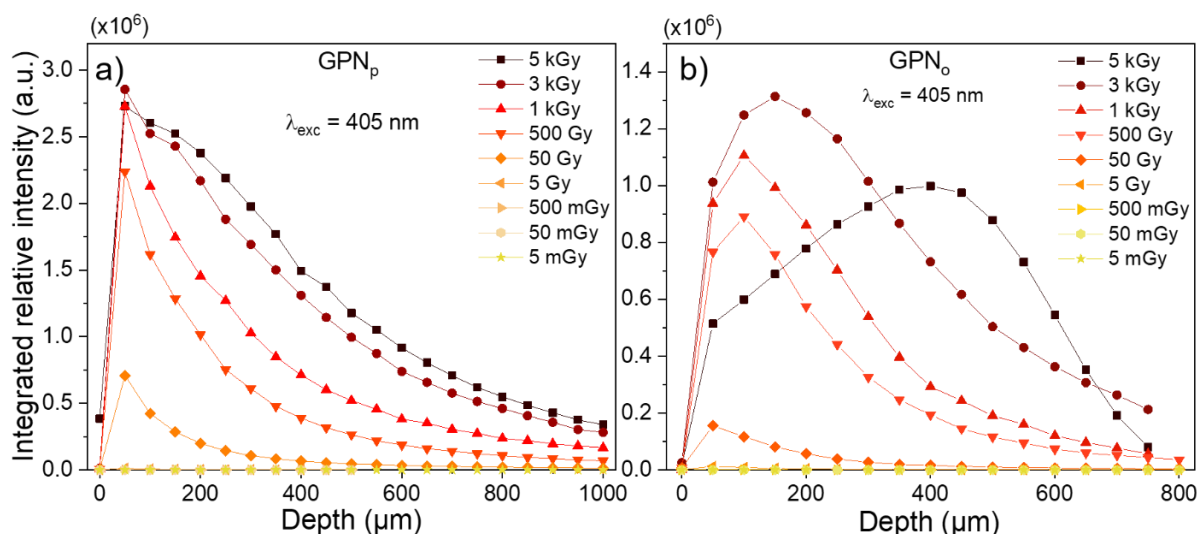


Figure II-30 Evolution de l'intensité intégrée des spectres obtenus par microluminescence réalisée sur la tranche optiquement polie en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X du verre (a) GPN_P et (b) GPN_O .

Les spectres d'émission pour une dose de 500 Gy à plusieurs positions sur la section, correspondant à plusieurs longueurs de pénétration de l'irradiation RX, sont présentées sur les Figure II-31a et Figure II-31b, alors que sur les Figure II-31c et Figure II-31d est représentée l'évolution de la distribution spectrale à une profondeur de 50 μm pour plusieurs doses X, pour les deux compositions.

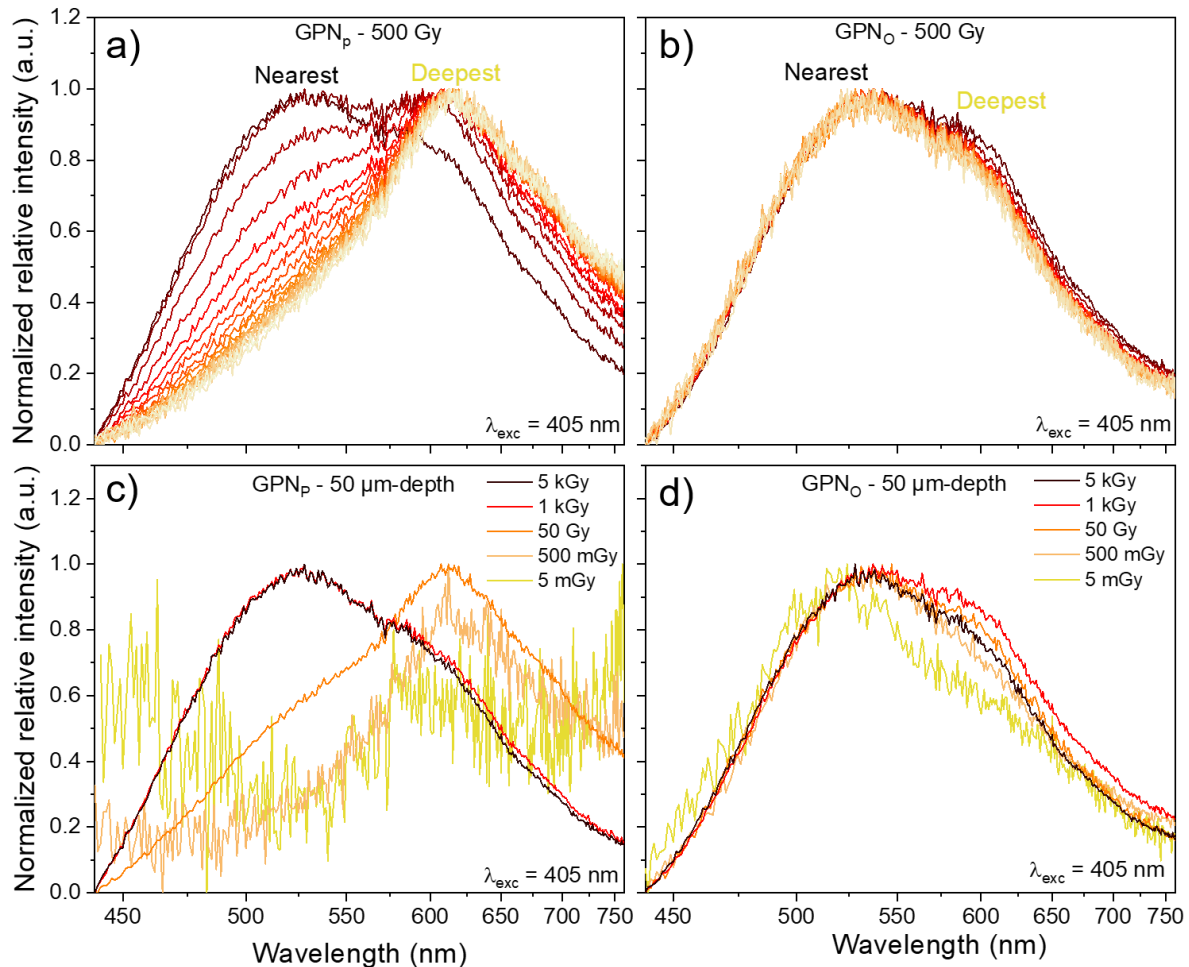


Figure II-31 Evolution de la distribution spectrale en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X à dose fixe de 500 Gy (a,b) ou de la dose X à profondeur fixe de 50 μm (c,d) pour le verre (a,c) GPN_p et (b,d) GPN_o.

Premièrement, pour le verre pyrophosphate, l'intensité de luminescence intégrée augmente globalement avec la dose, quelle que soit la profondeur sondée (Figure II-30a). A une dose X fixe, l'intensité intégrée chute rapidement dans les premières centaines de microns. Cette évolution résulte de l'atténuation naturelle des rayons X lors de la pénétration de ces derniers dans le matériau irradié. Toutefois pour les deux plus fortes doses, l'intensité ne chute pas aussi rapidement que pour les autres doses. Parallèlement, une évolution remarquable progressive de la distribution spectrale à une dose fixe est observée de la surface irradiée jusqu'à l'autre face (Figure II-31a). Le spectre le plus en surface montre une large bande d'émission de 440 à 760 nm centrée vers 520 nm. Plus

en profondeur, le spectre enregistré, subit un décalage bathochrome important pour pointer finalement à 630 nm. Lorsque la profondeur sondée est fixe (Figure II-31c), la distribution spectrale est modifiée significativement avec l'augmentation de la dose. A faible dose X, c'est l'émission pointant à 630 nm qui domine. Plus la dose augmente, plus la contribution à 520 nm croît. Cette dernière devient prédominante à très forte dose, i.e. 1 et 5 kGy.

Pour le verre orthophosphate, l'évolution de l'intensité intégrée avec la profondeur sondée est similaire à celle du verre GPN_P jusqu'à 50 Gy (Figure II-30b). Au-delà, le maximum d'intensité n'est plus observé proche de la surface irradiée mais se décale progressivement avec la dose au cœur de l'échantillon. Passé ce point extrême, l'intensité diminue avec la profondeur. La distribution spectrale, quelle que soit la profondeur sondée ou la dose, ne présente aucune variation significative, avec une large bande dans le domaine du visible centrée vers 520 nm (Figure II-31b et Figure II-31d).

Par l'identification des espèces en présence réalisée précédemment (Identification des espèces générées sous irradiation X), il semblerait que les espèces à trou Ag²⁺ soient formées en premier pour de faibles doses dans le verre GPN_P, puis les clusters d'argent Ag_m^{x+} apparaissent pour les plus fortes doses. Parallèlement, dans le cas du verre GPN_O, les espèces clustérisées Ag_m^{x+} sont formées depuis les toutes premières doses X. Toutefois, avec un signal RPE important indiquant la présence d'espèces Ag²⁺, il est très probable qu'une petite partie de la large bande d'émission observée (Figure II-31b et Figure II-31d) soit due à ces espèces à trou. Conjointement, la stabilisation des centres électroniques Ag⁰ observés en RPE pourrait être à l'origine de la chute d'intensité intégrée observée dans les premières centaines de microns à forte dose d'irradiation X (Figure II-30b) par effet d'absorption concurrentielle. En effet, cette espèce Ag⁰ non-luminescente sous excitation à 405 nm ([*Marquestaut et al. (2014)*]) possède un certain recouvrement spectral d'absorption avec les contributions d'excitation de certains clusters d'argent et avec la source laser permettant l'expérience de micro-luminescence (i.e. 405 nm). Lorsque les doses X sont relativement fortes dans GPN_O, une légère déformation du spectre d'absorption laisse constater d'une amplification d'intensité vers 350 nm (Figure II-26d), ce qui serait tout à fait cohérent avec une plus grande proportion en une autre espèce absorbante, possiblement Ag⁰. De manière certainement moins probable, il se pourrait qu'à forte dose d'irradiation X, la concentration en espèces clustérisées dépasse

un seuil limite, où la distance entre ces espèces devienne trop courte, menant à un effet de *quenching* en concentration.

3. Bilan de l'irradiation sous rayonnement X

L'étude de l'irradiation sous rayonnements X de deux verres, de la famille des GPN dopés à l'argent, de photosensibilité distincte (i.e. très forte et faible), a permis de mettre en évidence une disparité forte de comportement (e.g. en luminescence, absorption, proportion d'espèces photo-induites) lors d'expérience *in situ* et *post*-irradiation.

La luminescence *in situ* sous excitation/irradiation X, i.e. radioluminescence, a permis d'observer l'émission des espèces isolées Ag^+ et appariées Ag^+-Ag^+ dans le verre GPN_P et uniquement appariées Ag^+-Ag^+ dans le verre GPN_O . Avec une diminution de l'intensité d'émission sans déformation de la distribution spectrale lorsque la dose X augmente, il a pu être suspecté un phénomène de consommation des espèces Ag^+ et Ag^+-Ag^+ sans que l'une d'entre elle soit consommée préférentiellement, agissant alors comme un seul et même réservoir. Une dépendance de la vitesse de consommation de ce réservoir a pu être mise en évidence lorsque la matrice vitreuse contenant ces ions argent était plus (GPN_O) ou moins (GPN_P) photosensible. L'étude *post*-irradiation sur une gamme étendue de doses X (5 mGy à 5 kGy) a montré une différence notable sur l'identité des espèces photo-induites X et leur localisation au sein du matériau irradié.

Le verre de type pyrophosphate **possédant une faible photosensibilité** présente une majorité d'**espèces de types Ag^{2+} et Ag^0** , dont seule l'espèce Ag^{2+} présente un caractère luminescent. Sa signature spectrale correspond à une bande d'émission dans le domaine rouge des longueurs d'onde du domaine visible avec un maximum vers 600/625 nm et une durée de vie de l'ordre de quelques microsecondes. En augmentant progressivement la dose d'irradiation X, la présence de **clusters d'argent de type Ag_m^{x+}** est observée d'abord **en surface du matériau irradié** puis de plus en plus en profondeur.

Pour un verre du type orthophosphate **possédant une très forte photosensibilité**, la présence **des espèces Ag^0 , Ag^{2+} et Ag_m^{x+}** a pu être mise en évidence. Toutefois, la **contribution majoritairement** observée en luminescence et en absorption provient des **espèces clustérisées Ag_m^{x+}** de temps de vie court (inférieur à quelques nanosecondes) possédant une signature spectrale d'émission étendue dans tout le visible avec un

maximum vers 520 nm. Ces entités clustérisées sont les seules espèces détectées par luminescence **quelle que soit la profondeur sondée**, lorsqu'un signal est perçu.

VI. Discussion globale sur les trois types d'irradiations réalisées

La première étude de ce chapitre fût consacrée à mettre en regard les propriétés de photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde infrarouge avec les propriétés structurales des verres gallophosphates de sodium GPN dopés à l'argent. L'évolution structurale d'un réseau polyphosphate à pyrophosphate puis orthophosphate a permis de mettre évidence une évolution croissante de la photosensibilité. Trois éléments majeurs avaient alors été pointés du doigt afin de tenter d'expliquer les variations de photosensibilité :

- un dépôt d'énergie plus efficace ;
- une stabilisation améliorée des espèces photo-induites chimiquement réduites ;
- une meilleure mobilité des espèces photo-induites intermédiaires (i.e. Ag^0 et Ag^+) à la formation des clusters d'argent.

Par la suite, des irradiations laser nanoseconde ultraviolet furent conduites dans deux matrices vitreuses GPN en parallèle, dont l'une était faiblement photosensible (pyrophosphate) et l'autre très fortement photosensible (orthophosphate). A la différence des irradiations femtoseconde infrarouge, l'accumulation de chaleur est faible voire nulle dans la zone irradiée, ce qui limite les effets d'activation thermique de la mobilité. Lors de ces irradiations, la présence majoritaire de clusters d'argent a pu être mise en évidence dans le verre du type orthophosphate. Dans le verre faiblement photosensible (pyrophosphate), seuls des centres colorés de type Ag^{2+} sont produits en majorité.

En parallèle de l'étude d'irradiation laser nanoseconde ultraviolet, une campagne d'irradiation sous rayonnement X a été menée sur les deux matrices vitreuses précédentes de faible et très forte photosensibilité. Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés sous irradiation laser nanoseconde. En effet, la majorité des espèces photo-induites sont les clusters d'argent pour le verre très photosensible et les entités intermédiaires Ag^0 et Ag^{2+} pour le verre faiblement photosensible. Pour rappel, l'expérience d'irradiation X soumet des photons d'énergie bien supérieure au seuil maximum d'absorption des ions argent et au seuil minimum du *band gap* du matériau. La dose d'énergie déposée, très élevée, ne considère donc pas l'absorption des ions argent

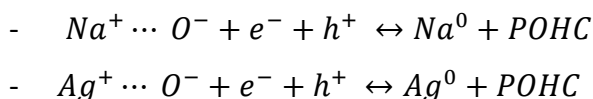
mais sollicite directement toute la matrice. Pour une dose X identique, une quantité de défauts (i.e. Ag^{2+} et Ag^0) plus importante a été rapportée dans le verre très photosensible (i.e. orthophosphate) que dans le verre faiblement photosensible (i.e. pyrophosphate) et il peut être avancé que les mécanismes de photo-production des espèces Ag^{2+} , Ag^0 et Ag_m^{x+} , n'est que matrice-dépendant. Par conséquent, ce résultat permet de mettre en évidence que la localisation de la bande d'absorption liée aux espèces Ag^+ n'est peut-être pas tant un élément clé pouvant expliquer la différence de photosensibilité des verres GPN lors des irradiations femtosecondes IR et nanosecondes UV.

Mentionné plus tôt dans le paragraphe Chapitre I - III.3.A, plusieurs scientifiques se sont d'ores et déjà intéressés à l'interaction électron-verre. Rapportée par Boizot *et al.* lors d'une expérience d'irradiation électronique dans un verre silicate, une concentration en défauts, principalement des trous captés par des oxygènes non-pontants (*NBOHC* pour *non-bridging oxygen hole center*), est minimale lorsque l'effet d'ions alcalins mixtes (IAM) est maximal (i.e. mélange 50/50 en sodium et lithium) [Boizot *et al.* (2005)]. Dans cette matrice silicatée de mélange 50/50 en sodium et lithium, la conductivité électrique et l'énergie d'activation associée y ont été déterminées respectivement la plus faible et la plus forte par rapport aux autres compositions, de mélange sodium/lithium différent, présents dans leur étude [Ollier *et al.* (2004c)]. Conjointement, par ajout d'oxyde de fer lors de la synthèse du verre et par augmentation de sa concentration, une diminution drastique de la réponse RPE des défauts initialement générés (toujours majoritairement de type trou) sous la même dose d'irradiation électronique est observée. Ce même phénomène a d'ailleurs été rapporté dans les verres phosphates de zinc dopés à l'argent durant la thèse de J.-C. Desmoulin sous irradiation électronique mais aussi sous rayonnement hautement énergétique (i.e. gamma), où les défauts photo-induits n'étaient plus supportés que par l'argent et non plus par la matrice (comme cela était le cas dans ces verres en l'absence d'argent). Présente dans les deux cas de figure (effet IAM ou par dopage d'élément de transition) mais plus particulièrement lors du dopage à l'oxyde de fer, la diminution en quantité de défauts paramagnétiques est corrélée à l'absence de densification du verre. Cette densification est causée, lorsqu'elle a lieu, par une polymérisation du réseau silicate qui est initiée par la migration des ions alcalins. Les auteurs en ont alors conclu que la génération de certains défauts paramagnétiques sont précurseurs à la migration d'ions alcalins sous irradiation électronique. L'un d'entre eux serait l'oxygène non-pontant proche d'un ion sodium ayant capté un trou. En effet, durant la génération de ce défaut, la liaison $Na^+ \cdots O^-$ est rompue puis compensée par la liaison

du trou avec l'oxygène non-pontant $h^+ \cdots O^-$ [Griscom (1984); Kordas et al. (1982)]. L'ion sodium est alors libre de migrer dans le matériau par des chemins préférentiels appelés chemins de percolation [Gedeon et al. (2001), (1999a), (1999b); Jurek et al. (1998)].

Plus récemment un groupe français de recherche a montré dans un verre silicate qu'un pré-traitement consistant en une irradiation X avant une inscription laser femtoseconde permettait d'améliorer fortement l'inscription d'un guide d'onde dont les propriétés de transport lumineux étaient elles aussi améliorées [Royon et al. (2019)]. Afin d'expliquer ces résultats, ils démontrèrent que le pré-traitement X générait des centres à trou *NBOHC* ($h^+ \cdots O^-$) dont l'existence permettait une meilleure densification du matériau irradié. Cette densification est observée par spectroscopie Raman avec l'augmentation d'espèces D_1 et D_2 typiques d'entités structurales cycliques à 4 et 3 membres, au lieu des 6 initialement présents. Ceci permet de justifier une plus grande différence d'indice de réfraction, ce qui a pour conséquence de créer un guide d'onde plus performant dans le transport de lumière.

En combinant ces différents résultats publiés et ceux présentés dans ce chapitre de thèse, plusieurs éléments significatifs semblent se compléter. Dans la famille des verres GPN dopés à l'argent, l'augmentation de la quantité de sodium ou de gallium mène à une modification structurale importante. Cette modification cause une augmentation des entités structurales Q^n où n est de plus en plus petit. Autrement dit, il y a augmentation de la quantité d'oxygènes non pontants simplement compensés par un ion chargé positivement +1, tel que Ag^+ et Na^+ . Lors d'une irradiation ionisante ou laser, les paires électron/trou générées vont pouvoir être plus facilement stabilisées par simple interaction électrostatique :



Les éléments mobiles sous-jacents à la création des clusters, tels qu' Ag^+ et Ag^0 , sont alors dans un environnement propice à migrer et ainsi à se rencontrer pour réaliser la chimie d'oxydo-réduction permettant de former les agrégats d'argent Ag_m^{x+} .

En suivant cette hypothèse, cela permet d'expliquer pourquoi la photosensibilité est meilleure pour un verre orthophosphate (GP52N) avec un taux de sodium supérieur et un rapport $\frac{[O]}{[P]} = 3,8$ inférieur à celui d'un verre orthophosphate (GPN25) avec un taux de

gallium supérieur et un rapport $\frac{[O]}{[P]}$ de 4,0. Si le simple caractère structural de répartition des tétraèdres de phosphate devait définir la photosensibilité d'un verre phosphate, alors le verre GPN25 avec un rapport $\frac{[O]}{[P]}$ de 4,0 devrait être plus photosensible que GP52N, ce qui n'est pourtant pas le cas. **Ainsi, la différence pertinente et significative à l'origine de la photosensibilité se situe dans la quantité d'entités structurales capables de fournir ces fameux oxygènes non-pontants.** En appréciant les spectres Raman respectifs de ces deux verres, il apparaît une bien plus forte présence d'entités Q^0 et Q^1 dans le verre GP52N que dans le verre GPN25 : **le verre le plus photosensible (en l'occurrence le verre GP52N) est donc interprété comme celui étant le plus à même de fournir les précurseurs à la stabilisation des paires excitoniques que sont les oxygènes non-pontants, en vue de la production et de la stabilisation de clusters d'argent.**

VII. Conclusion

Ce chapitre a été consacré premièrement à l'étude de l'impact de la structure vitreuse sur les propriétés de photosensibilité lors d'une inscription laser femtoseconde infrarouge dans la famille de verre GPN dopé à l'argent. Une corrélation forte a été mise en évidence entre la structure phosphate et la photosensibilité. Lors de l'accroissement du rapport oxygène sur phosphore menant à une « dépolymérisation » du réseau phosphate, l'inscription laser femtoseconde est plus efficace. Cela se traduit par une fluorescence photo-induite plus importante à dose laser équivalente et à l'augmentation de la plage de paramètre d'inscription. Trois hypothèses ont alors été formulées pour tenter d'expliquer cette amélioration de la photosensibilité :

- Une plus grande proportion en espèces appariées Ag^+-Ag^+ permettant une meilleure efficacité du phénomène d'absorption du faisceau incident d'irradiation, notamment grâce à un décalage bathochrome de la bande d'absorption du verre dopé argent.
- Un potentiel rédox de la matrice vitreuse plus favorable à la stabilisation d'espèces réduites telles que les entités Ag^0 et Ag_m^{x+} .
- Une meilleure mobilité des briques élémentaires nécessaires à la formation des agrégats d'argent, i.e. Ag^0 et Ag^+ .

Par la suite, deux compositions vitreuses GPN, de photosensibilités drastiquement opposées, ont été sélectionnées et soumises à des irradiations laser nanoseconde

ultraviolet. Pour la première fois durant des irradiations laser nanoseconde ultraviolet, la génération majoritaire d'espèces stables thermiquement que sont les clusters d'argent Ag_m^{x+} a été mise en évidence dans des verres phosphates. Cela a pu être rendu possible par une irradiation réalisée dans des verres de photosensibilité intermédiaire à forte. *A contrario*, les espèces de type centre coloré Ag^{2+} peu stables thermiquement ont été majoritairement observées lorsque le verre possédait une faible photosensibilité.

Conjointement, un travail similaire a été accompli sur les deux compositions GPN (pyrophosphate et orthophosphate) sélectionnées précédemment, afin d'être exposées à un rayonnement ionisant de type rayon X. Une première expérience de radioluminescence a permis de révéler que l'environnement de l'argent dans le verre natif, i.e. isolé (site A) ou apparié (site B), n'impactait pas la cinétique de consommation de l'ion argent en vue de générer les différentes espèces photo-induites. Cela se traduit globalement lors d'une irradiation X, par l'existence d'un unique réservoir d'argent (pas de différenciation des sites A et B). Parallèlement, un second travail portant sur une étude *post*-irradiation X combinant diverses méthodes d'analyse a mis en évidence, de manière analogue à l'irradiation laser nanoseconde, que la nature des espèces photo-induites est sensible à la photosensibilité des verres irradiés. Le verre de type orthophosphate va former et stabiliser très rapidement les agrégats d'argent Ag_m^{x+} , tandis que le verre de type pyrophosphate stabilisera tout d'abord les défauts excitoniques de type Ag^{2+} et Ag^0 , puis des clusters Ag_m^{x+} lorsque les doses d'irradiation seront suffisamment énergétiques.

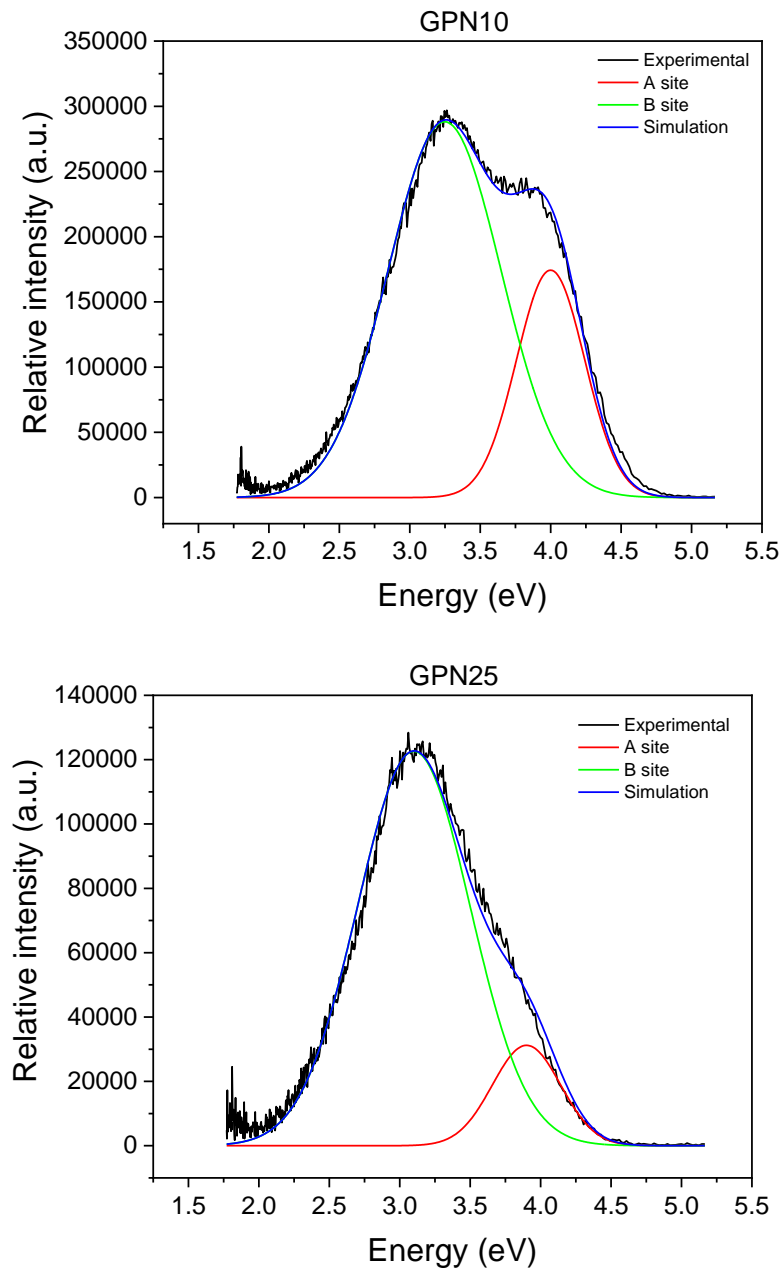
Partant d'une question relativement vaste et ouverte sur les facteurs clefs à la genèse de la photosensibilité dans les verres gallophosphates de sodium à l'argent, où plusieurs éléments de réponse semblaient avoir été identifiés dans la littérature, la combinaison unique d'études d'irradiation variées et complémentaires semble avoir resserré l'étai sur un facteur redondant pouvant justifier des différences de photosensibilité dans les verres de la famille GPN dopé à l'argent : **ce paramètre clé pour la photosensibilité correspond à la quantité d'oxygènes non-pontants ou plus précisément au rapport d'oxygènes non-pontants sur oxygènes pontants**. Néanmoins, cela pose de nouvelles questions. Existe-t-il des seuils de ce rapport pour lesquels la photosensibilité serait nulle ou maximale ? Si oui, combien valent-ils ? Est-ce que la photosensibilité dans d'autres matrices phosphates est également fonction de ce rapport oxygènes non-pontants sur oxygènes pontants ? Peut-on étendre ce modèle à d'autres matrices vitreuses ? Peut-on étendre ce modèle à

d'autres familles de verres dans lesquels l'anion n'est plus entièrement l'oxygène, comme dans les oxyfluorés, les fluorés ou les chalcogénures ?

A partir d'une synthèse unique de résultats issus d'irradiations très variées, ce chapitre de thèse apporte un éclairage important sur la compréhension de la photosensibilité des verres gallophosphates de sodium à l'argent. Cela ouvre de nouvelles pistes de réflexion à la communauté du verre. Ainsi, un important travail de recherche d'exhaustivité de la compréhension des mécanismes reste ainsi à être mené, en vue de développer des verres spéciaux optimisés aux propriétés toujours plus performantes sous de multiples irradiations laser et/ou ionisantes.

L'expertise acquise en termes d'optimisation en formulation de compositions sur cette famille de verres va ainsi permettre au dernier chapitre de thèse d'adresser de façon pertinente la question de la photosensibilité au sein d'une autre famille de verres, à savoir des verres d'oxydes de métaux lourds.

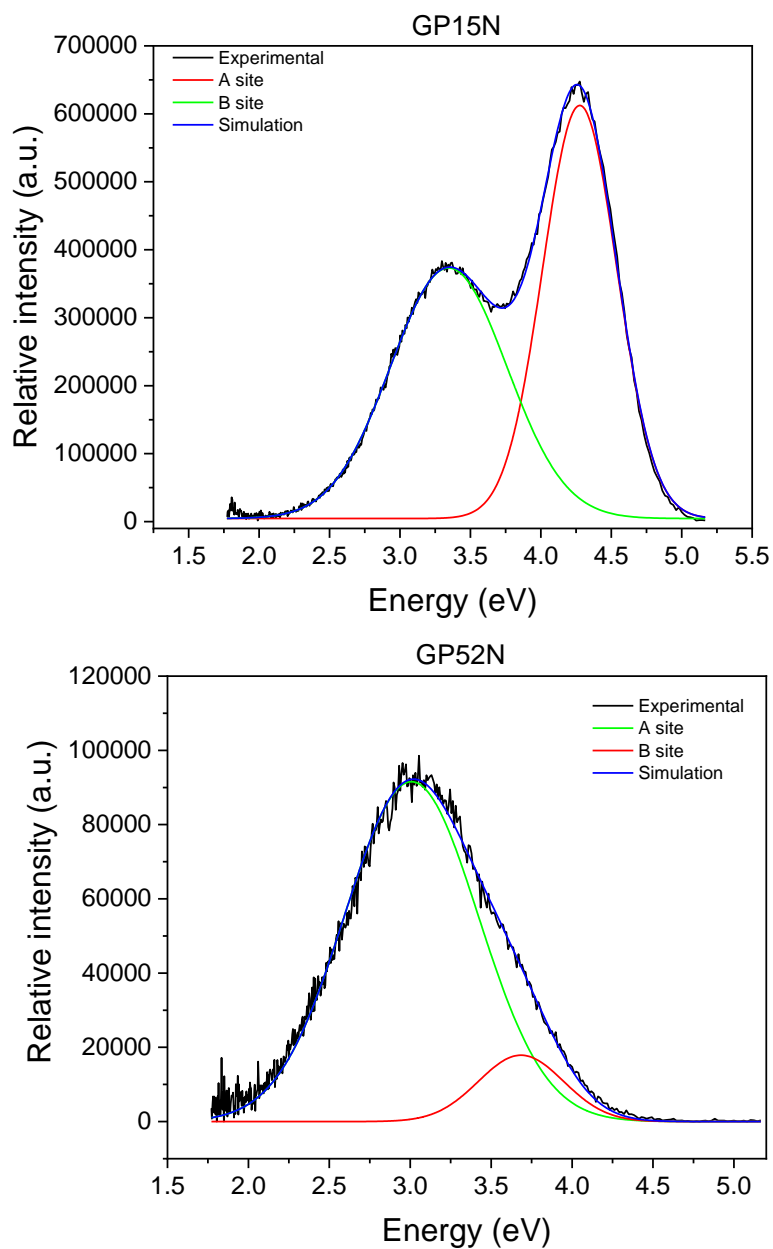
VIII. Complément de résultats



CR Figure II-1 Désommission en deux gaussiennes des spectres d'émission du verre GPN10 et GPN25.

CR Tableau II-1 Valeurs des positions, largeurs et amplitudes des désommissions gaussiennes pour les verres GPN10 et GPN25.

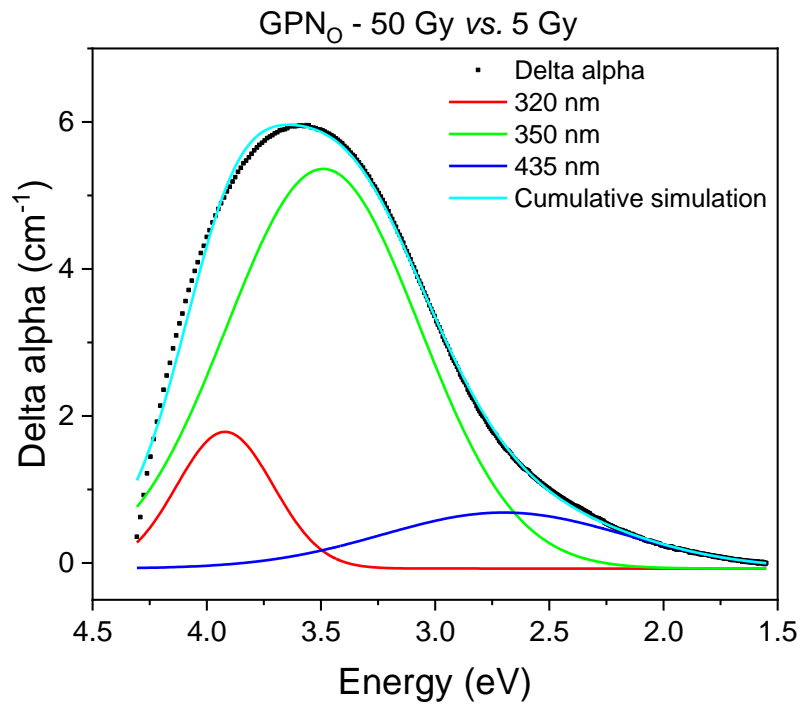
Site	Site A (GPN 10)	Site B (GPN 10)	Site A (GPN 25)	Site B (GPN 25)
Position (eV)	3,99	3,24	3,9	3,1
Position (nm)	310	382	317	399
Largeur (eV)	0,24	0,40	0,24	0,40
Amplitude (u.a.)	174 300	288 100	31 200	122 600



CR Figure II-2 Désomation en deux gaussiennes des spectres d'émission du verre GP15N et GP52N.

CR Tableau II-2 Valeurs des positions, largeurs et amplitudes des désomations gaussiennes pour les verres GP15N et GP52N.

Site	Site A (GP15N)	Site B (GP15N)	Site A (GP52N)	Site B (GP52N)
Position (eV)	4,28	3,34	3,7	3,0
Position (nm)	290	371	335	413
Largeur (eV)	0,26	0,41	0,26	0,41
Amplitude (u.a.)	607 700	368 600	17 800	91 500



CR Figure II-3 Désommission en trois gaussiennes du spectre d'absorption du verre GPN₀.

CR Tableau II-3 Valeurs des positions, largeurs et amplitudes des désommissions gaussiennes.

<i>LABEL</i>	<i>Bande rouge</i>	<i>Bande verte</i>	<i>Bande bleue</i>
<i>Position (eV)</i>	3,92	3,49	2,7
<i>Position (nm)</i>	316	355	460
<i>Largeur (eV)</i>	0,2	0,4	0,5
<i>Amplitude (cm⁻¹)</i>	1,9	5,4	0,8

Chapitre III - Fonctionnalisation de compositions vitreuses phosphates oxyde et sodo-oxyfluorée dopées à l'argent

I. Introduction

Les verres gallophosphates de sodium ont été employés jusqu'à aujourd'hui comme matériaux d'étude uniquement. Les travaux portant sur cette famille vitreuse ont permis de mieux appréhender sa structure et d'évaluer le rôle adopté par le gallium [*Belkébir et al. (2000a), (2000b); Hee et al. (2014); Ilieva et al. (2001); Ren and Eckert (2014)*]. L'introduction d'ions argent au sein de ce système vitreux et l'impact de la structure vitreuse sur les propriétés de photosensibilité ont été étudiés au Chapitre II [*Guérineau et al. (2018)*]. Dans ce Chapitre III, nous nous proposons d'apporter des éléments pertinents pour justifier de l'emploi des verres GPN dopés à l'argent comme famille de composition vitreuse à forte potentialité et valeur ajoutée.

Portant bien plus sur l'aspect technologique que le Chapitre II et Chapitre IV, ce Chapitre III regroupe deux grands axes de recherche s'articulant communément autour de la photochimie de l'argent. Le premier axe est orienté vers la potentialité de développer des capteurs intégrés et/ou fibrés pour la détection de rayons X. Le second axe est orienté vers la compréhension de la propriété de réinscription, puis la conception et la fabrication de réseaux de Bragg.

Ainsi le premier axe sera divisé en deux parties : la première partie présentant les résultats du fibrage des compositions GPN_P et GPN_O du Chapitre II, suivi d'une deuxième partie exposant la capacité de résilience sous rayons X de structures photo-induites (c'est-à-dire des motifs constitués d'agrégats d'argent) par inscription laser femtoseconde infrarouge dans le verre GPN_P .

Enfin, le dernier axe de ce chapitre regroupera deux parties. La première partie sera consacrée à une étude comparative confrontant les verres phosphates de zinc avec et sans ions co-mobiles à l'argent. Grâce à cette étude, de nouveaux éléments de réponse nécessaires pour mieux appréhender la propriété de réinscription seront mis en évidence. Cette propriété de réinscription sera d'ailleurs le centre névralgique de la dernière partie de ce chapitre portant sur la démonstration de la confection de réseau de Bragg supporté par la photochimie de l'argent dans le verre GPN_O .

II. Fonctionnalisation de verres GPN dopés à l'argent

Le développement de capteurs sensibles aux rayonnements ionisants est un réel challenge actuel et nécessaire. En effet, l'exposition à ces rayonnements est une source avérée d'endommagement des tissus vivants au-delà d'une certaine dose, pouvant être létale lorsqu'une trop forte dose est absorbée par l'organisme [Ellinger (1945); Puck *et al.* (1957)]. Bien que des dosimètres passifs individuels à base de verre phosphate à l'argent soient commercialisés et quotidiennement utilisés par les personnes soumises à de tels rayonnements, ils ne permettent pas un suivi en temps réel des doses absorbées et encore moins un suivi des différentes parties du corps exposées. Ainsi, le développement de systèmes capables de répondre à ces deux critères, i.e. suivi en temps réel et localisation des zones réellement irradiées, est primordial pour un meilleur suivi des personnes soumises aux rayonnements ionisants.

Récemment, Danto *et al.* ont mis en évidence la capacité de fibrer une composition phosphate de zinc à l'argent [Danto *et al.* (2016)]. Parallèlement, Abou Khalil *et al.* ont révélé, dans une composition similaire, la capacité à inscrire un guide d'onde uniquement soutenu par un nouveau type de variation d'indice entièrement issu de la génération de clusters d'argent lors d'une irradiation laser [Abou Khalil *et al.* (2017)]. Par la combinaison d'un système miniaturisé par fibrage à un guide d'onde potentiellement sensible à une irradiation ionisante, il est ainsi envisagé la fabrication d'un capteur de suivi en temps réel qui permette également une détermination localisée des doses absorbées.

L'objet de cette section de chapitre est donc de vérifier la capacité de fibrage de verres GPN, ainsi que la survie des clusters d'argent photo-induits par laser après irradiation X dans ces verres.

1. Fibrage

Précédemment présentés dans le Chapitre II, les verres GPN_p (structure vitreuse pyrophosphate principalement à base de dimères de tétraèdres de phosphates) et GPN_o (structure vitreuse orthophosphate principalement à base de monomères de tétraèdres de phosphates) ont été sélectionnés pour leur différence de photosensibilité, respectivement de faible et très forte valeur. Un critère essentiel des verres inorganiques pour les applications est la capacité à pouvoir les mettre en forme. Parmi les différentes mises en forme, le fibrage occupe une place particulière car il permet de confiner la lumière et de la transporter sur de longues distances avec le minimum de perturbations

extérieures. Afin d'explorer la capacité potentielle à endurer un fibrage par la technique d'étirement d'un barreau de verre, la caractérisation thermique a été effectuée par calorimétrie différentielle à balayage (*DSC* pour *Differential scanning calorimetry*) sur des morceaux de verre. Les thermogrammes respectifs pour les deux compositions sont présentés sur la Figure III-1 et les températures caractéristiques associées telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de début de cristallisation (T_x), la température maximale de cristallisation (T_p) et l'écart de température (ΔT) entre la T_x et la T_g ont été reportées sur le Tableau III-1.

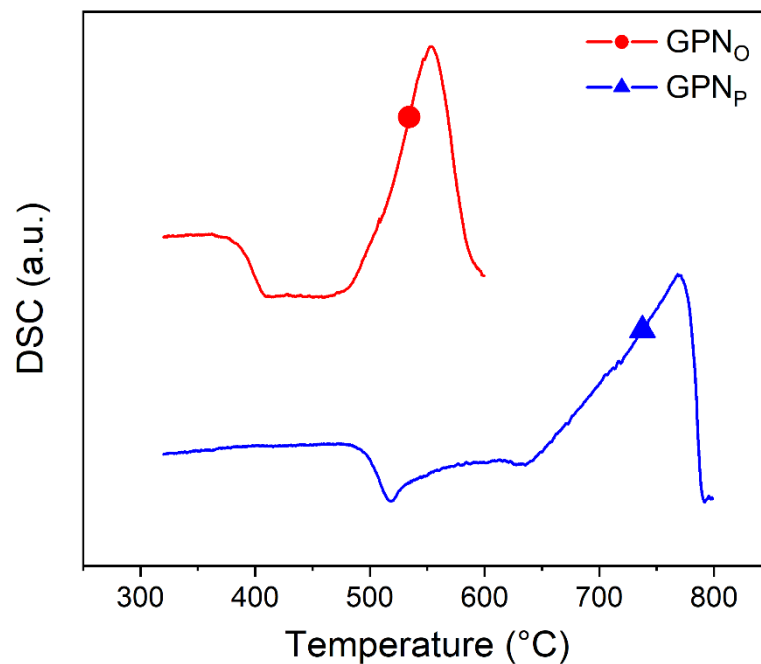


Figure III-1 Courbe d'analyse calorimétrique des verres GPN_P et GPN_O.

Tableau III-1 Températures caractéristiques des verres GPN_P et GPN_O.

LABEL	T_g (± 4 °C)	T_x (± 4 °C)	T_p (± 4 °C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (± 8 °C)
GPN _P	495	664	771	169
GPN _O	368	497	553	129

Tel qu'observé sur la Figure III-1 et rapporté sur le Tableau III-1, les différences entre températures caractéristiques (comme T_g , T_x ou T_p) sont très significatives entre les deux compositions vitreuses. Pour rappel, le verre GPN_P est constitué à environ 75 % d'élément formateur de réseau ou intermédiaire (phosphore, gallium), tandis que le verre GPN_O possède presque 50 % d'élément modificateur. Cette différence de proportions en élément formateur et modificateur est très vraisemblablement responsable de l'important

écart de la T_g entre les deux matrices vitreuses. En considérant les éléments chimiques des deux matrices (i.e. phosphore, gallium et sodium) et plus particulièrement leur proportion molaire, il est très probable que la phase stable cristallisée soit de stœchiométrie différente dans ces deux verres. Cela pourrait expliquer des T_p et T_x de valeurs bien différentes entre GPN_p et GPN_o , passant respectivement d'un phosphate de gallium à un gallophosphate. Toutefois, ces deux compositions possédant un écart de température ΔT supérieur à 100 °C, elles semblent adaptées au fibrage par étirement d'un barreau de verre.

A. Verre GPN_p

Succinctement, la technique de fibrage par étirement d'un barreau de verre permet la mise en forme d'une fibre aux géométries homothétiques au barreau étiré, autrement appelé préforme. Pour ce faire, une extrémité de la préforme est maintenue fixe tandis que l'autre extrémité est réchauffée pour abaisser la viscosité afin de procéder à l'étirage. Sur la Figure III-2a est présentée la préforme cylindrique avant fibrage du verre GPN_p . Sous excitation UV (Figure III-2b), l'observation d'une luminescence bleue traduit une très grande majorité d'ions argent isolés Ag^+ ou appariés Ag^+-Ag^+ , et l'absence d'espèces agrégées Ag_m^{x+} (luminescence blanche jaunâtre). Cela est symptomatique d'une dispersion relativement homogène des ions argent lors de la synthèse de la préforme.

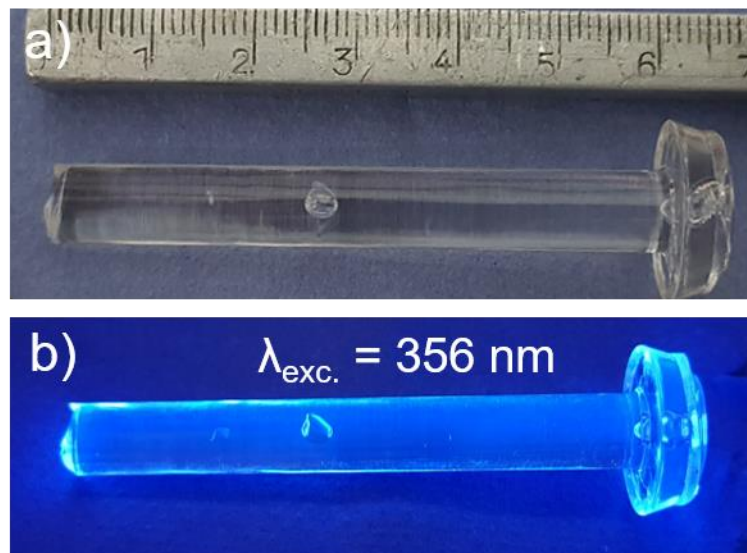


Figure III-2 Préforme cylindrique du verre GPN_p sous a) lumière blanche ou b) excitation UV.

Afin de minimiser la réduction des ions argent en surface de préforme, un flux de dioxygène est introduit dans l'enceinte du four de fibrage.

Grâce à la collaboration réalisée avec Clément Strutynski, chercheur postdoctoral à l'ICMCB, plusieurs mètres de fibre ont pu être obtenus et caractérisés sur le verre GPN_P. L'image de la tranche d'une fibre de 140 μm de diamètre, acquise avec un microscope optique sous lumière blanche, permet d'observer la conservation de la géométrie cylindrique de la préforme après un fibrage effectué à 650 °C (Figure III-3).

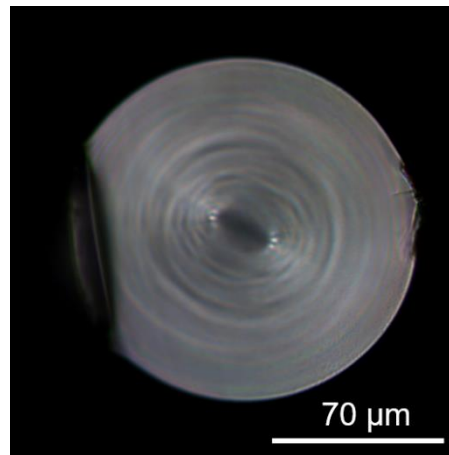


Figure III-3 Image de microscopie optique en transmission sous lumière blanche de la tranche d'une fibre optique du verre GPN_P.

Les mesures de pertes ont été réalisées par la méthode de *cutback* à l'aide une source laser à 1310 nm. Le principe consiste à injecter la lumière à l'extrémité d'une fibre et à mesurer la puissance transmise (P_0) en sortie de fibre pour plusieurs longueurs de fibre en raccourcissant progressivement la fibre sans modifier l'injection de lumière. Sur un graphique exprimant la mesure de perte (α_{dB}) en fonction de la longueur de fibre analysée (P_L), une simple régression linéaire permet alors d'obtenir la valeur moyenne de perte par unité de longueur. La relation mathématique suivante III.1 rend compte de la corrélation entre rapport de puissance lumineuse entre deux longueurs d'une même fibre optique et perte optique en dB :

$$\alpha_{dB} = -10 \log_{10}(P_L/P_0) \quad \text{III.1}$$

Les mesures obtenues par la méthode de *cutback* permettent d'estimer la mesure de perte à environ 10 dB par mètre de fibre (*cf.* Figure III-4). Cette valeur de perte relativement élevée pourrait être abaissée par un travail d'optimisation sur le fibrage ou la préforme. En effet, l'image présentée à la Figure III-3 de la section de la fibre montre des irisations concentriques provenant de la coulée du verre lors de la fabrication de la préforme ayant conduit à des motifs de différentes densités.

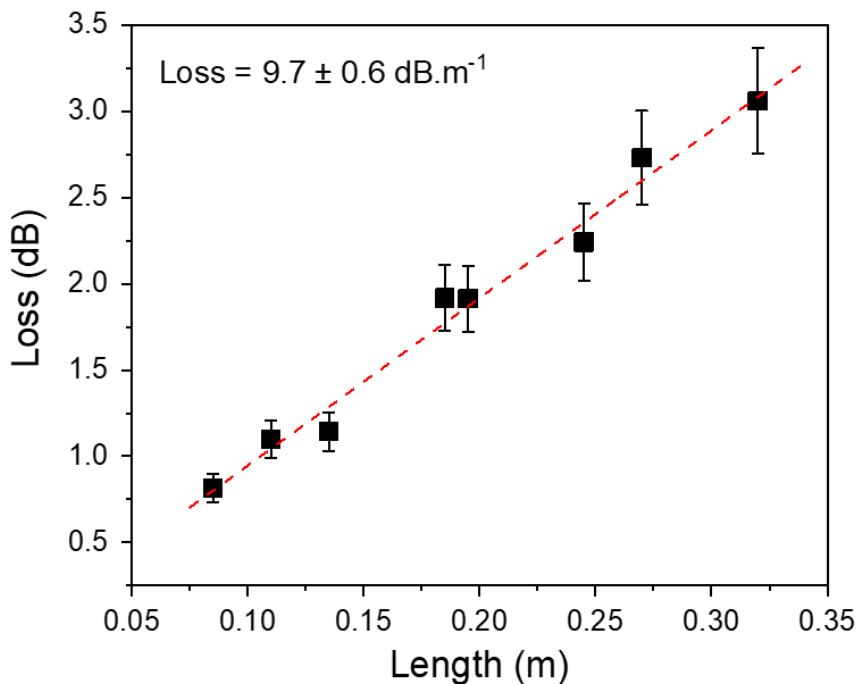


Figure III-4 Evolution des pertes mesurées par méthode de cutback en fonction de la longueur de fibre.

B. Verre GPN₀

Concernant le verre GPN₀, deux tests de fibrage ont été réalisés à 430 °C. Les fibres fragiles et discontinues obtenues présentent une altération de leur surface. De plus, comme le montre la photographie de la Figure III-5a, un dépôt noirâtre semble s'être formé en couche superficielle de la préforme et des fibres. Une mesure de diffraction des rayons X a été effectuée sur la surface de plusieurs fibres accolées (Figure III-5b) et met en évidence une phase cristallisée cubique Fm-3m d'argent pur. L'examen du diffractogramme révèle que l'intensité du troisième pic de diffraction à environ 63° est anormalement élevée. Ce pic associé au plan (2 0 0), famille de plan hkl ($h 0 0$), traduit probablement une orientation préférentielle, ce qui est en accord avec une cristallisation de surface.

La couche noirâtre résulte de la réduction d'ions argent et ce malgré le flux d'O₂. Toutefois, à la vue de la photographie en Figure III-5a, l'extrémité haute (morceau de préforme en partie gauche d'image) n'ayant pas subi directement la température élevée de fibrage (supérieure à la température de transition vitreuse) s'est tout de même noircie. Il serait tout à fait plausible que, par diffusion thermique lors du chauffage de la préforme dans l'enceinte du four de fibrage, cette partie de préforme ait été suffisamment chauffée pour activer thermiquement la mobilité de l'argent. Cette mobilité étant connue pour être très élevée dans ce matériau (Tableau II-4), il s'en serait suivi une réduction partielle de

ces éléments à l'argent en surface. De la sorte, cela supposerait que la réduction de l'argent aurait été antérieure au fibrage.

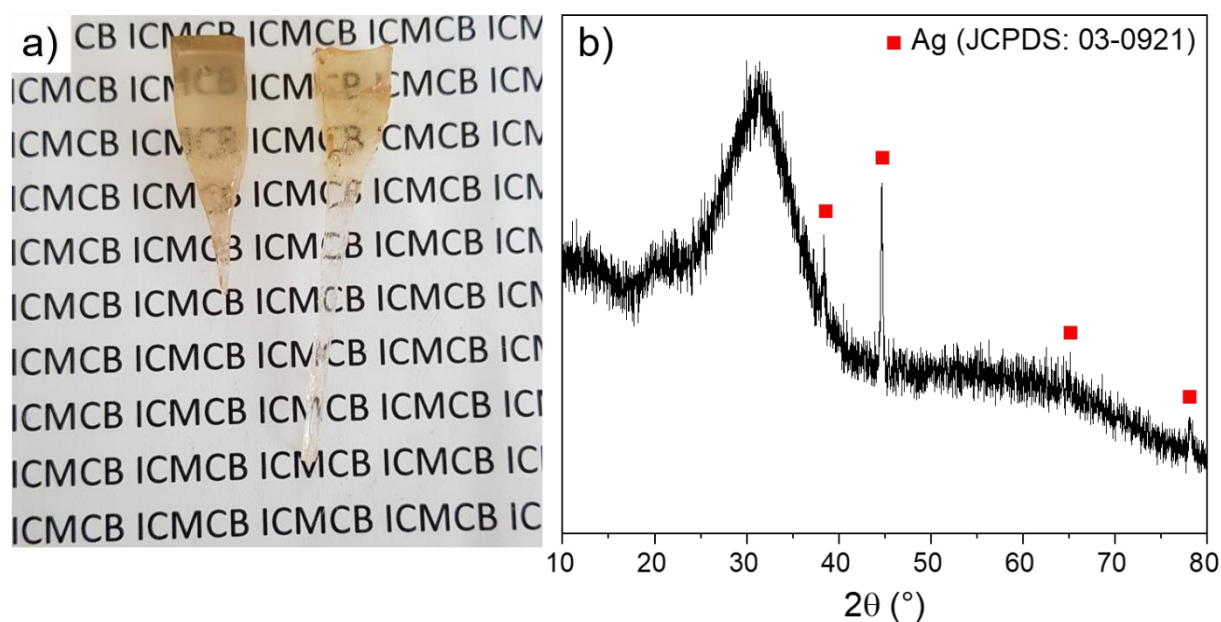


Figure III-5 Photographie des deux extrémités d'une même préforme rectangulaire de verre GPN_0 après test de fibrage. L'extrémité en partie gauche étant la partie restée fixe et la partie droite étant la goutte obtenue par tirage.

2. Survie de structures photo-induites par laser femtoseconde infrarouge soumises à un rayonnement X

Comme expliqué dans l'introduction de la partie II, l'objectif à terme est d'obtenir un capteur fibré où une partie du système de détection des rayons ionisants serait supportée par un guide d'onde issu de l'inscription laser femtoseconde distribué en agrégats d'argent. Des deux verres GPN_P et GPN_0 , seule la composition GPN_P présente à ce jour la capacité à être fibrée. Par conséquent, la poursuite des travaux a été uniquement effectuée dans cette composition. Ces travaux explorent ainsi la stabilité de structures photoinduites par laser femtoseconde infrarouge pendant et après irradiation X.

Par inscription laser direct (*DLW*) femtoseconde infrarouge, deux structures carrées de dimensions $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ont été réalisées en collaboration avec Alain Abou Khalil, chercheur post-doctorant au groupe *SLAM* du CELIA. Chacune de ces structures a été inscrite à $160 \text{ }\mu\text{m}$ sous la surface du verre GPN_P dans deux échantillons séparés. Pour ce faire, la même procédure telle que décrite dans la Figure II-6 a été employée. La première structure carrée a été inscrite avec des paramètres d'inscription relativement élevés d'irradiance $13,4 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une vitesse de $100 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette structure sera appelée forte dose *DLW*. Tandis que la seconde inscription carrée a été effectuée avec des paramètres

moins élevés, d'irradiance 10 TW.cm^{-2} à $250 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. Cette structure sera appelée faible dose *DLW*. Avec ces couples « irradiance et vitesse de déplacement des platines », l'objectif est d'obtenir deux structures photo-induites de forte et faible luminescence d'agrégats d'argent. Les spectres d'émission collectés par microluminescence sous une excitation à 405 nm sont représentés à la Figure III-6. Sur ces structures, la présence d'une large bande centrée vers 525 nm est significative d'une présence majoritaire en espèces clustérisées d'argent Ag_m^{x+} (Chapitre II) [Guérineau et al. (2018)]. L'amplitude de fluorescence plus importante de la structure obtenue sous irradiation laser forte dose *DLW* que sous faible dose *DLW* est relativement cohérente avec ce qu'il a pu être observé durant la Figure II-14b .

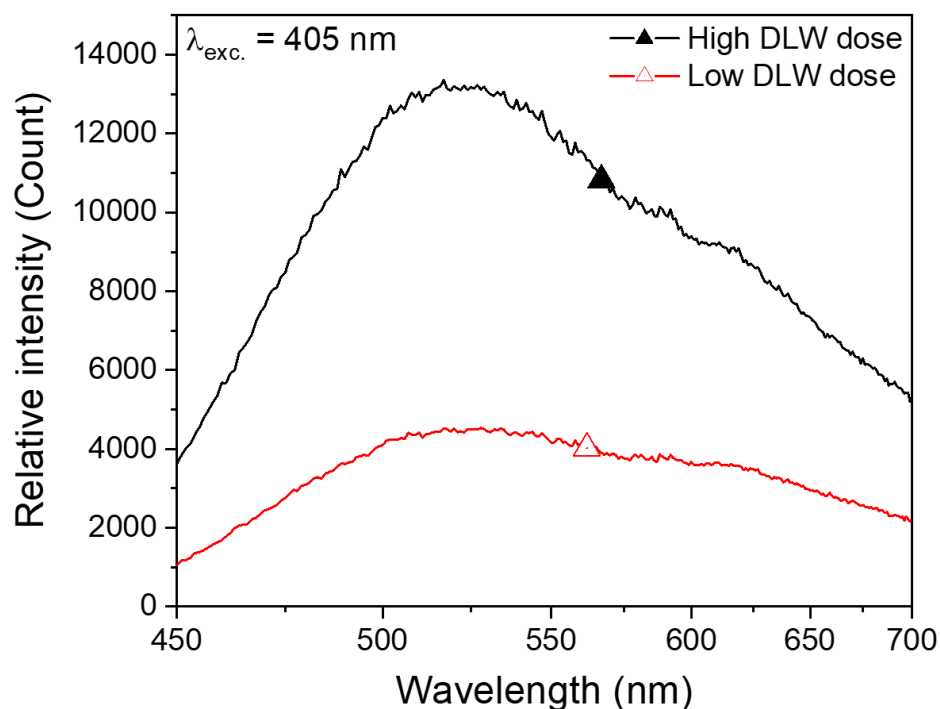


Figure III-6 Spectres d'émission de microluminescence réalisés sous une excitation à 405 nm dans le verre GPN_p pour des paramètres d'inscription laser de $13,4 \text{ TW.cm}^{-2} - 100 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ (courbe noire) et $10 \text{ TW.cm}^{-2} - 250 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ (courbe rouge), respectivement.

A. Mesure in situ

Une expérience de radio-photo-luminescence, consistant à combiner une excitation UV et une irradiation X, a été réalisée sur les deux échantillons GPN_p respectivement inscrits à forte et faible dose *DLW*. Cette expérience a été effectuée en collaboration avec le laboratoire de recherche *UNIMIB* de l'université de Milano-Bicocca (Italie), et plus particulièrement avec la professeure Anna Vedda et son étudiante Francesca Cova. Le même appareil que celui utilisé pour les mesures de radioluminescence (96) a été employé et opère cette fois-ci à 32 kV. Un laser *YAG:Néodyme* émettant à 355 nm (3^{ème} harmonique de l'émission à 1064 nm du néodyme) sert de source d'excitation. Afin de

solliciter majoritairement les structures *DLW*, un masque en aluminium de 5 mm de diamètre a été placé sur les échantillons à l'emplacement de la structure photo-inscrite. Pour s'affranchir du rayonnement laser excitateur lors de la collection des spectres RPL, un filtre passe-haut (laissant passer les hautes longueurs d'onde) générant une coupure de la transmission de 50 % à 420 nm a été utilisé.

Les spectres RPL ont été enregistrés toutes les 10 secondes sous un dépôt de dose de rayons X fixe de $0,2 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, pour des doses cumulées allant de 2 Gy à 188 Gy pour la structure faible dose *DLW* et jusqu'à 376 Gy pour la structure de forte dose *DLW*. Ces spectres sont rapportés sur les Figure III-7a et b pour les structures inscrites à forte et faible doses *DLW*, respectivement.

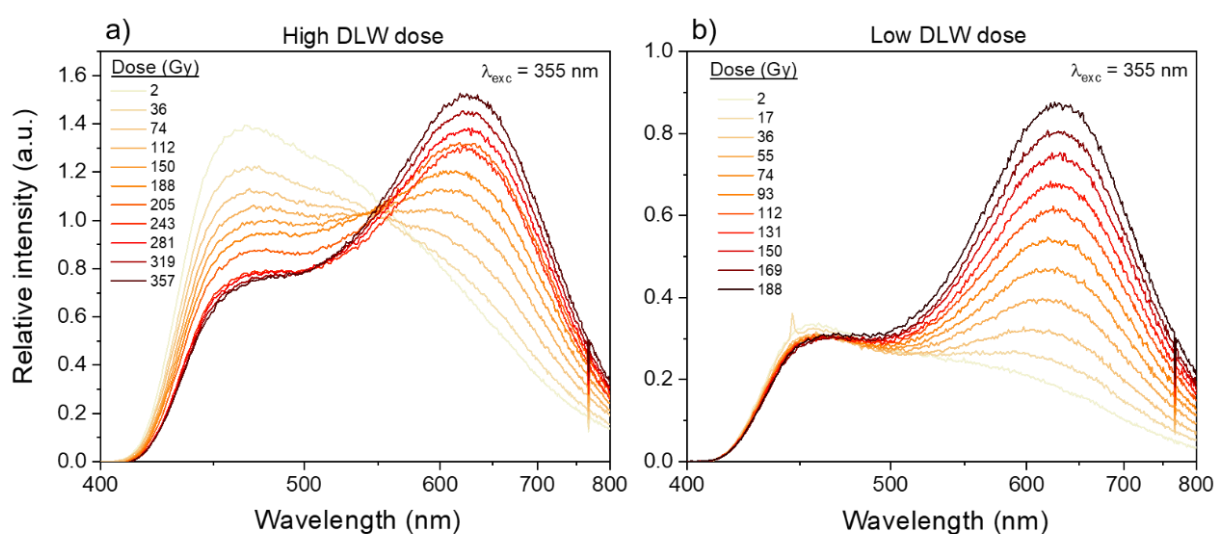


Figure III-7 Spectres de radio-photo-luminescence de structures inscrites à a) forte et b) faible dose *DLW* dans le verre GPN_p .

Sur les deux structures, l'expérience de RPL révèle une large émission centrée vers 460 nm avec un épaulement vers 620 nm. Cette large bande provient très certainement de l'émission des clusters d'argent Ag_m^{x+} des structures photo-induites par inscription laser femtoseconde infrarouge à faible et forte dose *DLW*. Cette bande est légèrement déformée dans le domaine bleu par le filtre passe-haut. Le maximum de cette bande situé vers 460 nm aurait subi un décalage hypsochrome cohérent avec une excitation non plus à 405 nm mais à 355 nm, vis-à-vis de la Figure III-6. En effet, lors de l'inscription laser, une distribution de clusters est générée. En excitant ces espèces à 355 nm ou 405 nm, la distribution d'espèces luminescentes est différente ce qui produit un décalage du maximum d'émission.

En augmentant la dose X, les deux échantillons présentent une évolution distincte de leur distribution spectrale. Pour la forte dose *DLW*, la luminescence à 460 nm subit une chute

notable de son amplitude de moitié, tandis qu'une contribution à 630 nm apparaît et croît pour devenir prédominante à des doses d'irradiation X conséquentes de 122 Gy et plus (Figure III-7a). Concernant l'inscription à faible dose DLW , la même contribution à 630 nm est observée et croît substantiellement pour dépasser l'amplitude du maximum d'émission à 460 nm dès quelques dizaines de Gy. Cette dernière bande centrée à 460 nm reste stable en amplitude durant toute la durée de l'expérience RPL. Comparativement à ce qui a déjà été réalisé durant le Chapitre II sur le verre GPN_P, l'émission rouge à 630 nm est corrélée à la génération d'espèces à trou de type Ag^{2+} .

Ainsi, à faible et forte dose DLW , l'augmentation de la dose X s'accompagne d'un accroissement de la luminescence d'espèces Ag^{2+} . Cet accroissement semble fortement traduire une augmentation de la quantité d'espèces à trou Ag^{2+} . Conjointement, une évolution distincte de l'émission des espèces agrégées Ag_m^{x+} avec l'augmentation de la dose X est observée à faible et forte dose DLW en première lecture de la Figure III-7. Cependant, cette différence est uniquement causée par la plus forte intensité relative des centres colorés vis-à-vis des agrégats d'argent à faible dose DLW . A cette dose DLW , bien que l'amplitude d'émission des clusters semble rester constante, l'accroissement de l'intensité d'émission des centres Ag^{2+} vient exalter artificiellement l'émission des clusters. Par conséquent, l'intensité globale des clusters est, en réalité, aussi en train de chuter à faible dose DLW . Cette chute s'explique par la création d'espèces à trous dans le verre, i.e. Ag^0 , notamment entre la surface du verre et les structures inscrites par laser. L'apparition de telles espèces absorbantes atténuent alors le faisceau excitateur des clusters, ce qui contribue à faire chuter de façon extrinsèque leur émission de fluorescence : nous y reviendrons ci-après lorsque la question de la résilience de tels clusters aux rayons X sera abordée.

B. Mesures post-irradiations

Afin d'évaluer les effets de l'irradiation X sur les structures luminescentes photo-induites à faible et forte dose DLW , une campagne de mesures optiques (i.e. spectrométrie de microluminescence et d'absorption) a été effectuée après l'expérience de RPL. Afin d'avoir directement accès aux structures en s'affranchissant d'un trajet optique traversant une zone fortement irradiée par des rayons X , une des tranches perpendiculaires au carré photostructuré par laser et de la surface irradiée des échantillons a été optiquement polie jusqu'à intercepter la structure DLW . Cette méthode avait d'ores et déjà été employée pour l'analyse des différentes doses RX dans la Figure II-31. Sur la Figure III-8 est reportée

une photographie sous excitation UV de cette tranche laissant apparaître la coupe transversale de la structure *DLW* avec une luminescence en dégradé de nuances jaune-orangé dû à l'atténuation de la luminescence de la face incidente de l'irradiation X vers la face opposée. La partie zoomée (Figure III-8b) permet de mettre en évidence la tranche des lignes d'inscription photo-induite par DLW.

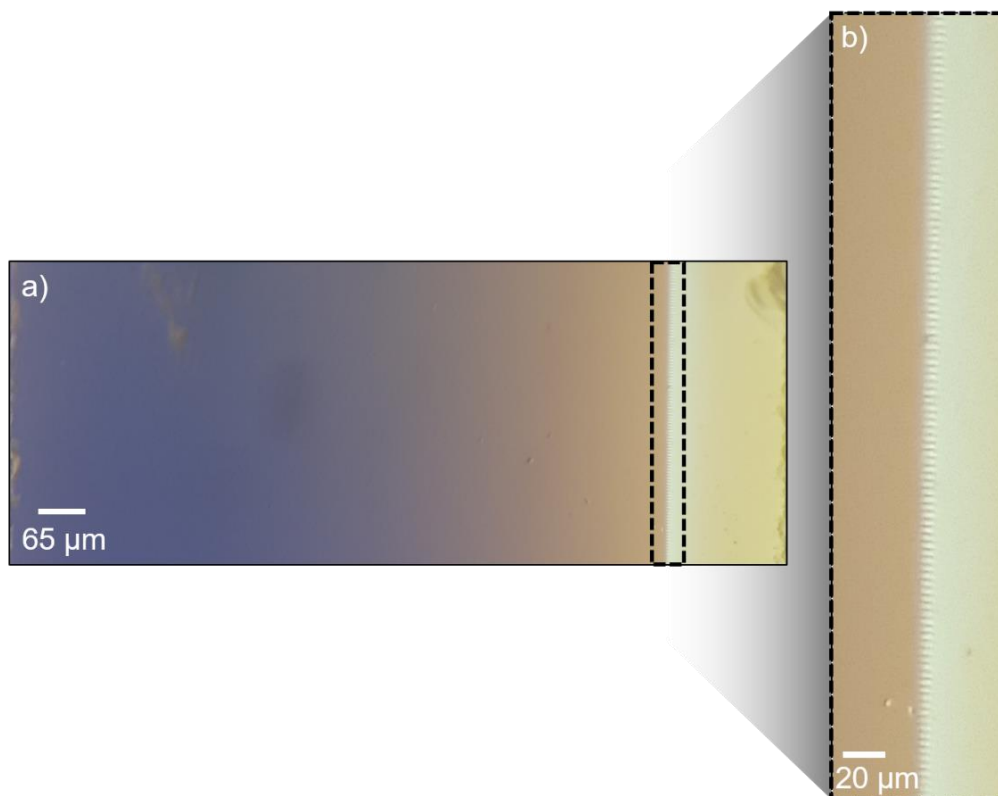


Figure III-8 a) Photographie de la tranche de l'échantillon de forte dose DLW sous excitation UV à 365 nm après expérience de RPL. b) Zoom numérique de la section de la structure DLW.

La mesure de microluminescence sous une excitation à 405 nm a été réalisée sur la tranche polie après irradiation X de chacun des deux échantillons GPN_p . Les spectres d'émission ont été enregistrés à des positions espacées de 2 µm, depuis la surface irradiée, suivant une cartographie linéaire. Le profil d'intensité de la distribution spectrale intégrée pour la forte dose DLW est représenté en Figure III-9a. Le spectre noté *XR* de la Figure III-9b, où une large bande est observée avec un maximum autour de 630 nm, correspond à une zone sans structure inscrite par *DLW*. En approchant progressivement de la structure produite par inscription laser, le profil d'intensité augmente nettement avec une luminescence à 520 nm, caractéristique de la présence de clusters d'argent Ag_m^{x+} . La comparaison spectrale avant (*DLW*) /après irradiation X (*DLW then XR*) (Figure III-9b) ne laisse pas apparaître de différence significative sur la distribution spectrale.

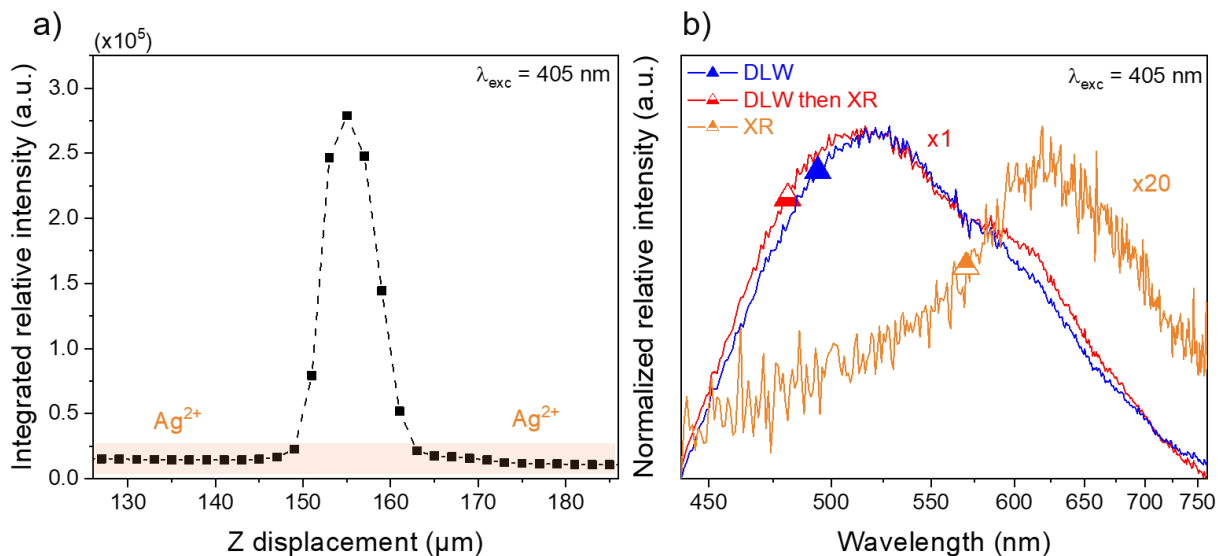


Figure III-9 Cartographie linéaire de microluminescence sous une excitation à 405 nm du verre GPN_P pour la forte dose DLW .a) Evolution du profil d'intensité de la distribution spectrale intégrée en fonction de la profondeur sondée. b) Distributions spectrales avant et après expérience de RPL, respectivement appelées DLW et DLW then XR. La courbe appelée XR correspond à la luminescence enregistrée en dehors de la structure DLW après expérience de RPL.

Sur la Figure III-10, le coefficient d'absorption effectif a été mesuré et calculé pour le verre vierge GPN_P (*Pristine*), après irradiation laser femtoseconde infrarouge avec la présence de clusters Ag_m^{x+} pour une forte dose *DLW* (*DLW*) et après irradiation X à une dose d'environ 400 Gy (*DLW then XR*). A noter qu'un tel coefficient d'absorption effectif est estimé en prenant en compte l'épaisseur totale de l'échantillon, alors que l'absorption des agrégats d'argent Ag_m^{x+} n'intervient que sur une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 μm [Marquestaut et al. (2014)]. Les amplitudes et profils des graphiques relatifs de la Figure III-10 sont donc à prendre avec précaution. En effet, il aurait fallu corriger indépendamment l'absorption du verre, l'absorption des clusters d'argent et l'absorption des centres colorés avec leur épaisseur respective afin d'obtenir les valeurs absolues en coefficients d'absorption. De telles valeurs étant alors variables avec la profondeur et le dépôt de dose localement réalisé sous irradiation RX. Les deux spectres différences obtenus entre chaque expérience sont présentés en encart. Sur le spectre d'absorption différentielle entre le verre avec une inscription *DLW* et le verre vierge (*DLW vs. Pristine*), on observe deux bandes à 280 nm et 340 nm. Par ailleurs, l'autre spectre différence entre le verre avec inscription *DLW* dans une zone irradiée RX et le verre avec inscription *DLW* (*DLW then XR vs. DLW*) montre une bande principale intense à 320 nm avec une contribution pointant vers 380 nm et une traîne en dessous de 300 nm. Ces spectres différences sont cohérents avec les attributions de bandes réalisés précédemment au

Chapitre II – V.2. Les contributions à 320 et 380 nm sont corrélées à la luminescence rouge à 630 nm observable en Figure III-7 et Figure III-9b attribuées aux centres colorés Ag^{2+} , tandis que les absorptions à 280 et 340 nm sont caractéristiques des agrégats Ag_m^{x+} avec une luminescence pointant vers 525 nm (Figure III-6 et Figure III-9b).

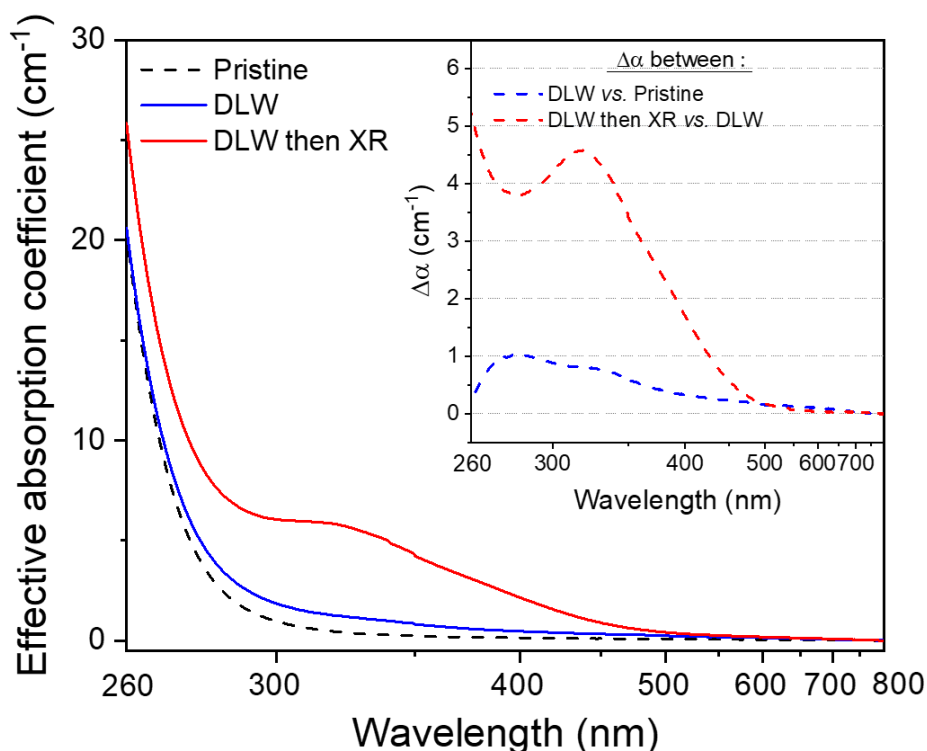


Figure III-10 Coefficient d'absorption effectif du verre GPN_P vierge, après inscription laser forte dose DLW et suivi de l'expérience de RPL. En encart sont montrés les spectres différences pour la structure DLW vs. verre vierge et structure DLW localisée dans la zone d'irradiation X vs. structure DLW.

La Figure III-11 correspond à des images de microscopie optique champ large de la tranche optiquement polie du verre GPN_P , focalisées dans la zone de présence des lignes d'inscription laser constitutives de la structure carrée coupées lors du polissage. Ces images ont été acquises après l'exposition aux RX et une attaque acide d'une minute dans un bain d'acide chlorhydrique concentré ($13,7 \text{ mol.L}^{-1}$). De telles attaques chimiques avaient été précédemment réalisées par Desmoulin *et al.* puis Petit *et al.* dans de l'eau permettant de mettre en évidence une sélectivité d'érosion préférentielle dans la zone déplétée en ions argents [Desmoulin *et al.* (2015); Petit *et al.* (2019)].

Sur ces images, l'empreinte de la coupe transversale des lignes d'inscription laser sont clairement visibles en champ clair, et plus particulièrement en champ sombre. Ces structures présentent, sous excitation à 365 nm, un contraste de fluorescence attribué à la présence des agrégats d'argent Ag_m^{x+} (Figure III-11c).

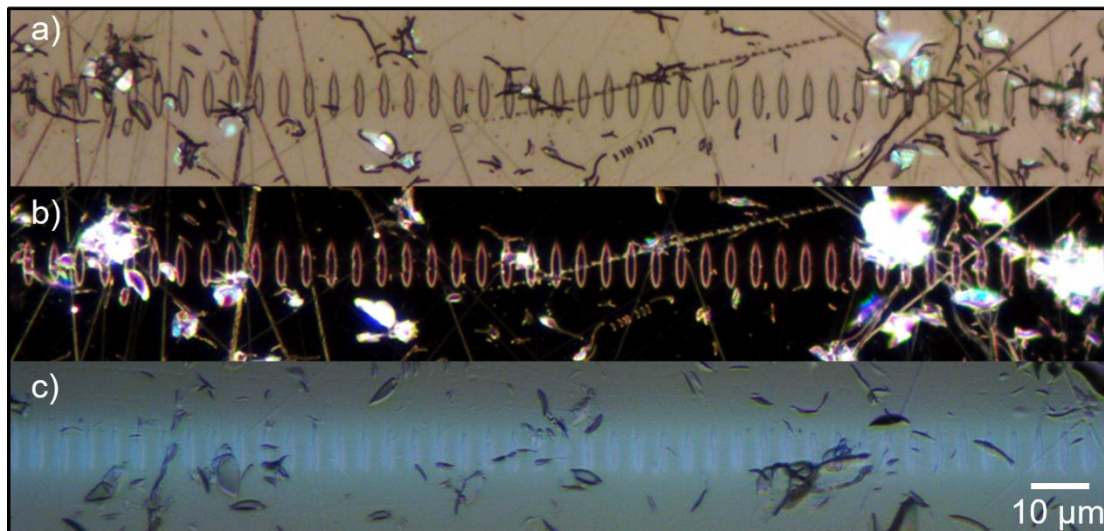


Figure III-11 Images de microscopie optique champ large de la tranche optiquement polie du verre GPN_P après une irradiation à forte dose DLW et de l'expérience de radio-photo-luminescence, suivies d'une attaque acide d'une minute dans un bain d'acide chlorhydrique (concentration) sous exposition d'une lumière blanche a) en champ clair en réflexion b) champ sombre en réflexion et c) en champ clair en transmission combinée à une excitation UV à 365 nm.

C. Bilan de l'irradiation X sur des structures DLW

Durant le processus de radio-photo-luminescence, la luminescence des espèces Ag^{2+} augmente avec la dose de rayons X déposée, se superposant à la luminescence des agrégats d'argent Ag_m^{x+} de la structure DLW, qui, elle, diminue. D'après la Figure III-10 et pour une excitation à 355 nm, la diminution de l'amplitude d'émission des espèces Ag_m^{x+} à 460 nm (Figure III-7a) doit très certainement être majoritairement corrélée à une absorption concurrentielle des espèces Ag^0 et Ag^{2+} créées sous irradiation X (*cf.* 99), réduisant artificiellement la puissance restante du faisceau excitateur en profondeur, au niveau du plan des clusters. Il n'y a donc aucune évidence d'une quelconque destruction partielle des agrégats d'argent Ag_m^{x+} lors de cette expérience de RPL.

La mesure de microluminescence effectuée sur la structure photo-induite par laser et soumise à une irradiation X jusqu'à 357 Gy, suggère la survie de la luminescence des espèces clustérisées d'argent. Cette résilience est fortement supportée par la conservation de la distribution spectrale de ces entités (Figure III-9b) et de leur localisation (Figure III-9a). Une telle résilience en fluorescence suggère qu'une possible survie des propriétés corrélatives de variation d'indice et de la structure guidante conjointe sont à considérer.

Pour finir, le traitement chimique sélectif en distribution d'ion argent a permis de révéler une corrélation entre l'emplacement des lignes d'inscription et le fort contraste de fluorescence attribuable à la présence d'agrégats d'argent.

Par considération de ces résultats, la **survie de structuration photo-induite par inscription laser femtoseconde** est **validée jusqu'à des doses RX de 357 Gy**.

III. Comportement de réécriture sous de multiples passages laser dans des verres phosphates oxyde et sodo-oxyfluoré

1. Résultats préexistants dans les verres phosphates

La problématique de la réécriture a été initialement rapportée par M. Bellec durant sa thèse, puis par J.-C. Desmoulin dans un verre phosphate de zinc à l'argent [*Bellec (2009); Desmoulin (2017)*]. Ces derniers révèlent que l'action d'un second passage laser dans une zone ayant déjà subi une irradiation laser femtoseconde infrarouge mène à un phénomène de photodissociation puis de redistribution des entités clustérisées d'argent générées lors de la première inscription. Ainsi, J.-C. Desmoulin rapporte trois comportements distincts en fonction de l'espacement entre deux lignes d'écriture laser (Δx) dans des structures *DLW*, tel que cela est décrit dans la Figure II-6, et le diamètre au col du faisceau (\emptyset). Ces comportements sont listés ci-dessous :

- $\Delta x > \emptyset$: les passages laser ne se superposent pas et chaque ligne fluorescente agit de manière distincte.
- $\Delta x = \emptyset/2$: le maximum d'énergie est déposé à l'endroit même où était située une précédente ligne de fluorescence. Cela permet une photodissociation et une redistribution optimale des agrégats d'argent, conduisant à une périodicité entre deux lignes de fluorescence à exactement $\Delta x/2$ et une amplitude de fluorescence élevée de ces lignes.
- $\Delta x < \emptyset/2$: le maximum d'énergie déposée lors du second passage laser ne correspond plus parfaitement à la localisation de la précédente ligne de fluorescence. La photodissociation et la redistribution des espèces clustérisées d'argent ne sont plus optimales, menant à une dégradation de l'amplitude de fluorescence des lignes et de leur répartition spatiale.

Dans un verre oxyfluoré phosphate dopé à l'argent, de Castro *et al.* ont observé pour la première fois une capacité à conserver une forte fluorescence pour un $\Delta x < \emptyset/2$ [*de*

Castro et al. (2019)]. Ce comportement de réécriture avait alors été attribué à une co-mobilité sodium-fluor pouvant faciliter les processus de migration des ions argent lors de l'interaction avec le faisceau laser.

2. Etude comparative entre verres phosphates oxyde et sodo-oxyfluoré

A. Propriétés des verres natifs

Afin d'étudier plus profondément ce phénomène, un travail portant sur deux verres phosphates oxydes dopés à l'argent, l'un sans fluor ni sodium qui sera noté PO, et l'autre avec fluor et sodium qui sera noté POF, a été réalisé en collaboration avec Hssen Fares, chercheur postdoctoral de l'université d'état de São Paulo (Brésil) et à l'ICMCB, Bordeaux. Ces deux verres PO et POF ont été confectionnés à partir de la technique classique de fusion-trempe dans un creuset en platine et alumine, respectivement. Une fois recuit à 50 °C sous la T_g pendant plusieurs heures, les échantillons sont coupés puis optiquement polis. Les compositions nominales de ces verres sont reportées dans le Tableau III-2 avec certaines de leurs propriétés physico-chimiques telles que la température de transition vitreuse, la masse volumique, l'indice de réfraction mesuré à 589 nm et la quantité d'ions argent Ag^+ par centimètre cube.

Tableau III-2 Tableau des compositions nominales et des valeurs de certaines propriétés physico-chimiques tels que la température de transition vitreuse, la masse volumique, l'indice de réfraction à 589 nm et le nombre d'ions argent Ag^+ par centimètre cube.

LABEL	Composition nominal (Mol%)	T_g (± 4 °C)	ρ ($\pm 0,01$ g.cm ⁻³)	$n_{589\text{nm}}$ ($\pm 0,002$)	$N(Ag^+)$ (10^{20} cm ⁻³)
PO	40P ₂ O ₅ – 55ZnO – 1 Ga ₂ O ₃ – 4Ag ₂ O	376	3,46	1,599	15,0
POF	46NaPO ₃ – 20,5MgF ₂ – 20,5ZnF ₂ – 10YF ₃ – 3Ag ₂ O	269	2,99	1,508	6,0

Afin d'étudier l'environnement de l'argent, une expérience de spectroscopie de luminescence a été effectuée sur les verres PO et POF. Les spectres d'émission caractéristiques de ces deux verres sous une excitation UV à 220 nm sont reportés sur les Figure III-12a et b. Afin de pouvoir comparer leurs distributions spectrales, nous avons

superposé leurs spectres d'excitation pour une émission à 400 nm et leurs spectres d'émission pour une excitation à 220 nm, comme indiqué dans les Figure III-12c et d.

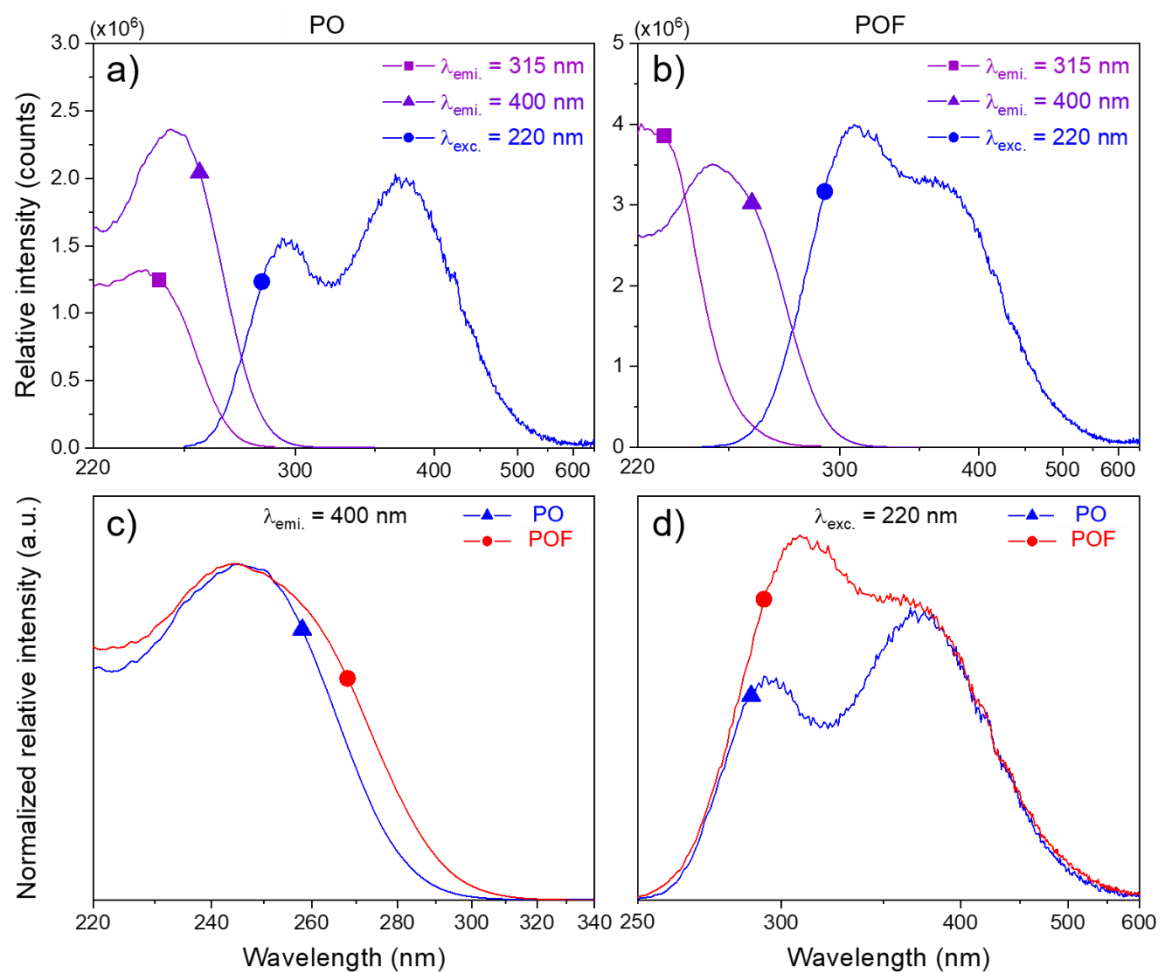


Figure III-12 Spectres d'émission et d'excitation des verres a) PO et b) POF ; c) Spectres d'excitation normalisés au maximum d'intensité des deux verres pour une émission à 400 nm et d) spectres d'émission des deux verres normalisés à 375 nm pour une excitation à 220 nm.

Ces deux verres présentent une large bande d'émission bleue sous une excitation à 220 nm, contenant deux contributions. A chacune de ces contributions est associée une bande d'excitation. Dans le verre oxyde, le couple « bandes d'excitation pointant en dessous de 250 nm et d'émission vers 300 nm » est attribué aux espèces Ag^+ isolées, tandis que le couple « bande d'excitation pointant au-delà de 250 nm et d'émission vers 375 nm » correspond aux paires Ag^+-Ag^+ .

Causée par un recouvrement spectral partiel de la bande d'excitation des paires Ag^+-Ag^+ avec la bande d'émission de leur homologue isolé Ag^+ , l'émission des ions isolés Ag^+ ne peut être observée sélectivement de façon totalement dissociée de celle des paires [Desmoulin (2017)]. Bien que l'attribution de ces espèces d'argent ait été réalisée initialement dans des matériaux oxydes phosphates cristallisés [Belharouak et al. (2000)]

et amorphes [*Belharouak et al. (1999b), (1999a)*], une attribution similaire a pu être réalisée pour le matériau cristallisé fluoré qu'est le fluorure de strontium [*Boutinaud and Bill (1996)*]. Ainsi les couples « bande d'excitation et d'émission » analogues à ceux du verre PO peuvent être attribués de façon identique dans le verre POF. Cette hypothèse est fortement appuyée par la superposition des spectres d'émission normalisés en Figure III-12d.

Bien que contenant deux fois moins d'ions Ag^+ par centimètre cube que le verre PO, le verre POF possède un rapport d'intensité de fluorescence $\frac{I(Ag^+)}{I(Ag^+-Ag^+)}$ plus important que son homologue PO (Figure III-12d). Les rapports d'intensité des bandes d'excitation relatives à ces espèces dans les deux verres sont en accord avec l'observation précédente. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par J.-C. Desmoulin sur l'évolution de la distribution spectrale avec le taux d'argent. En effet, J.-C. Desmoulin montre qu'une diminution (réciproquement, augmentation) du rapport des amplitudes d'émission $\frac{I(Ag^+)}{I(Ag^+-Ag^+)}$, s'accompagne d'une diminution (réciproquement, augmentation) du rapport des amplitudes d'excitation $\frac{I(Ag^+)}{I(Ag^+-Ag^+)}$ [*Desmoulin (2017); Petit et al. (2018)*]. Toutefois, la superposition des spectres d'excitation normalisés de la Figure III-12c révèle un décalage bathochrome d'une partie du spectre du verre POF par rapport au verre PO. Ce décalage pourrait provenir d'une contribution supplémentaire ou d'une modification (élargissement ou décalage) d'une contribution déjà existante, pouvant être causé par l'environnement partiellement fluoré de l'argent.

B. Inscription laser femtoseconde infrarouge

a. Microscopie champ large de fluorescence

Une matrice d'irradiation « irradiance – nombre de passages laser par micron » a été réalisée dans les deux verres PO et POF, et ce pour plusieurs vitesses d'inscription par Romain Laberdesque, post doctorant au groupe *SLAM* du CELIA. Dans toutes ces matrices, la capacité à générer des structures carrées fluorescentes de $100 \mu m \times 100 \mu m$, $160 \mu m$ sous la surface des verres, est observée, dépendant de l'irradiance et de la vitesse d'inscription. La technique relative au processus d'inscription de ces structures carrées a été décrite au 64. Pour des raisons de clarté et de concision, les résultats présentés dans la suite de ce chapitre porteront uniquement sur la vitesse *DLW* la plus faible, i.e. $50 \mu m.s^{-1}$. Cette vitesse de déplacement des platines a été choisie de manière

tout à fait arbitraire puisque les mêmes tendances de résultats sont observées pour une vitesse de 100 et 200 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les images de fluorescence champ large sous une excitation à 365 nm pour les verres PO et POF de la matrice d'irradiation « irradiance – nombre de passages laser par micron » à 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont montrées à la Figure III-13. Pour chacun des deux verres, les cinq irradiances laser et cinq nombres de passages laser par micromètre ($N_{\mu\text{m}}$) définissant la matrice d'irradiation sont respectivement de 9,7 – 11,6 – 13,0 – 13,5 – 14,0 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de 0,2 – 0,5 – 1 – 2 – 5 μm^{-1} . Pour l'irradiance la plus élevée de 14 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les deux verres, les structures à $N_{\mu\text{m}} = 0,2 - 1 - 5 \mu\text{m}^{-1}$ sont présentées et grossies par zoom numérique à la droite de leur matrice d'irradiation respective (Figure III-13). Afin de pouvoir comparer l'intensité de fluorescence des structures photo-induites, les mêmes conditions d'illumination et d'acquisition ont été utilisées. Un soin particulier a été porté sur les paramètres d'acquisition afin d'éviter toute saturation.

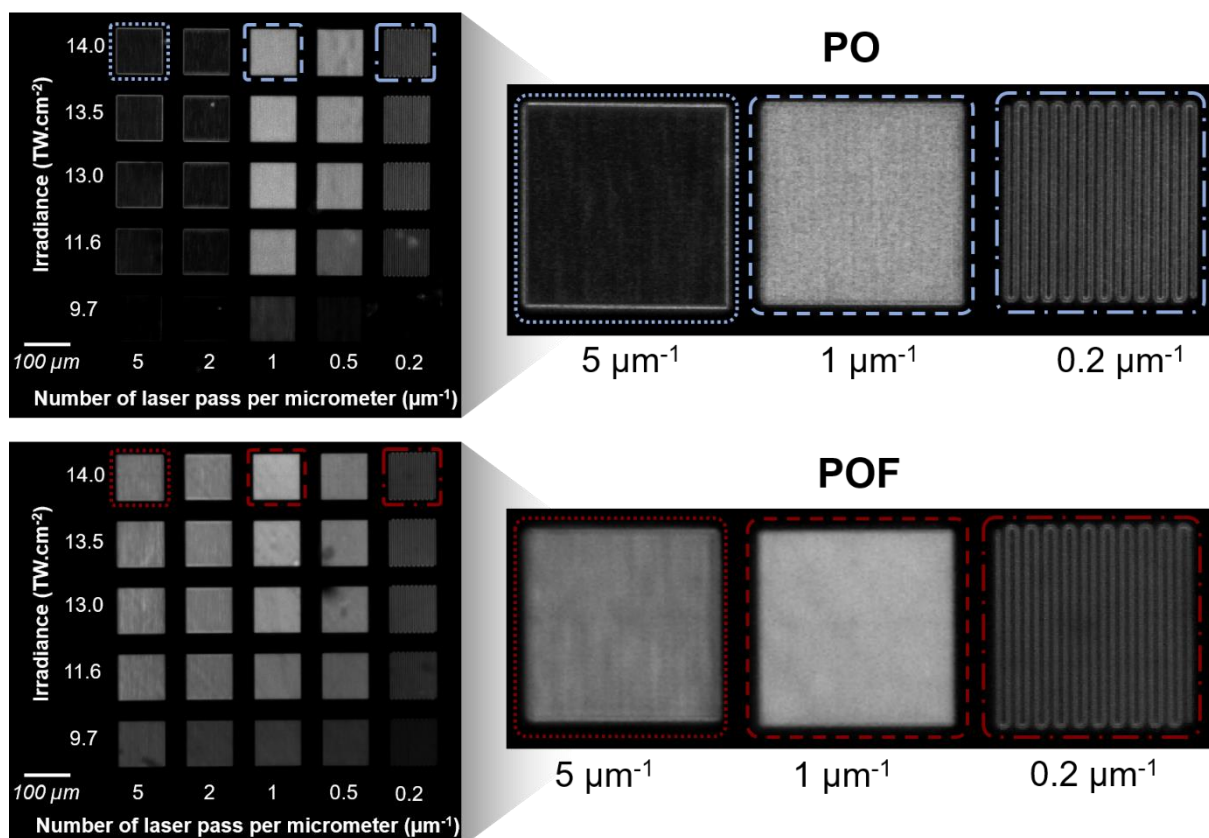


Figure III-13 Images de microscopie champ large de fluorescence pour une excitation à 365 nm des matrices d'irradiation « irradiance – nombre de passages laser par micron » pour les verres PO et POF (micro-objectif N PLAN EPI 10× – NA 0,25). A leur droite sont présentées les structures inscrites à 14,0 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des $N_{\mu\text{m}}$ de 5, 1 et 0,2 μm^{-1} obtenues par zoom numérique des images précédentes.

A titre d'information, car approfondie dans la partie suivante intitulée *Microscopie confocale de fluorescence*, la distance entre les deux plans d'un même passage laser est constatée à 2,0 μm et 1,7 μm pour PO et POF, respectivement. Ainsi, une superposition, à minimum partielle, de deux plans fluorescents entre deux passages laser est remarquée dès un nombre de passages laser par micromètre $N_{\mu\text{m}} \geq 0,5$ dans les deux verres.

Dans les deux verres PO et POF, l'intensité de fluorescence augmente avec l'accroissement de l'irradiance. Ce comportement semble être prédominant pour un nombre de passages laser par micron $N_{\mu\text{m}} = 1$. Dans le verre oxyfluoré et pour $0,2 \leq N_{\mu\text{m}} \leq 1 \mu\text{m}^{-1}$, les structures luminescentes deviennent plus brillantes en augmentant $N_{\mu\text{m}}$. Leur intensité de fluorescence semble, toutefois, diminuer légèrement pour se stabiliser lorsque $N_{\mu\text{m}} > 1 \mu\text{m}^{-1}$. Parallèlement dans le verre oxyde, ce même comportement est observé avec néanmoins une intensité relativement faible lorsque $N_{\mu\text{m}} > 1 \mu\text{m}^{-1}$. Un effet de seuil est fortement remarqué entre 9,7 et 11,6 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans ce même verre, tandis qu'il est faiblement marqué pour le verre POF.

Sur la Figure III-14, est représentée l'évolution de l'intensité de fluorescence intégrée sur une structure carré entière, effectuée pour toutes les structures de la matrice d'irradiation « irradiance – nombre de passages laser par micron » dans le verre PO (Figure III-14a) et POF (Figure III-14b). Tel que cela est observé sur la Figure III-13, l'intensité de luminescence pour $N_{\mu\text{m}}$ augmente globalement avec l'irradiance dans les deux verres. Toutefois, il apparaît clairement que ces verres présentent une réponse différente lorsque l'irradiance et le nombre de passages laser par micromètre augmente.

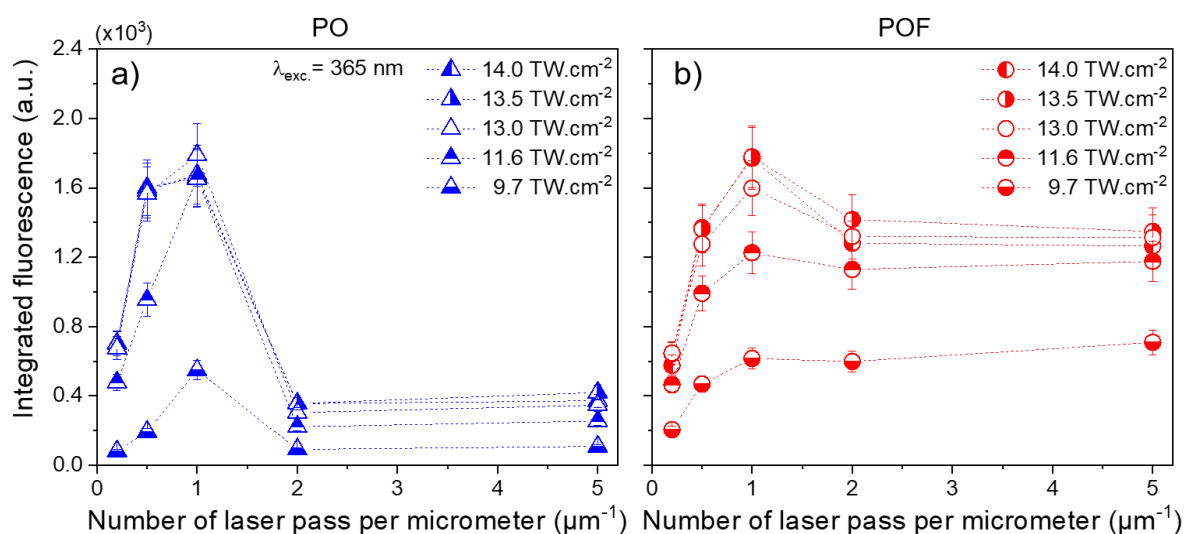


Figure III-14 Evolution de l'intensité de fluorescence intégrée obtenue par imagerie de fluorescence champ large de chacune des structures carrées des matrices d'irradiation en fonction de nombre de passages laser par micromètre pour toutes les irradiances dans le verre a) PO et b) POF.

Dans le verre oxyde, l'intensité intégrée augmente relativement linéairement avec $N_{\mu\text{m}}$ pour les deux plus faibles irradiances, i.e. 9,7 et 11,6 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, tant que $N_{\mu\text{m}} \leq 1 \mu\text{m}^{-1}$. Pour les irradiances plus intenses restantes, un fort écart est observé entre les deux plus petits $N_{\mu\text{m}}$ puis semble se stabiliser pour $0,5 \leq N_{\mu\text{m}} \leq 1 \mu\text{m}^{-1}$. Pour toutes les irradiances, une chute de l'intensité intégrée de fluorescence est clairement visible au-delà de $1 \mu\text{m}^{-1}$, donnant lieu à un plateau jusqu'au $N_{\mu\text{m}}$ maximal. Conjointement, dans le verre oxyfluoré, l'intensité intégrée augmente sous-linéairement jusqu'à $1 \mu\text{m}^{-1}$ à toutes les irradiances. Cette augmentation est plus prononcée lorsque l'irradiance est forte. Comme dans le verre oxyde, une stabilisation à relativement plus faible intensité au-delà de $1 \mu\text{m}^{-1}$ est observé jusqu'à $5 \mu\text{m}^{-1}$.

Quantifiable grâce à l'intégration réalisée, la chute moyenne d'intensité entre 1 et $2 \mu\text{m}^{-1}$ est d'environ 15 % pour le verre POF tandis qu'il avoisine les 82 % pour le verre PO. Sur la Figure III-15, l'évolution de la chute d'intensité de fluorescence intégrée relevée pour $N_{\mu\text{m}}$ entre 1 et $2 \mu\text{m}^{-1}$ est rapportée pour toutes les irradiances. Ainsi, pour le verre oxyde, une stabilisation de la chute d'intensité apparaît comme forte (de l'ordre de 80%) et indépendante de l'irradiance. Dans le cas du verre oxyfluoré, cette chute relevée pour $N_{\mu\text{m}}$ entre 1 et $2 \mu\text{m}^{-1}$ est faible et apparaît comme croissante avec l'irradiance. Ceci traduit donc pour ces deux verres, des dynamiques différentes de génération / photodissociation / régénération (réinscription) d'agrégats d'argent lors d'irradiance laser femtoseconde avec différents taux de recouvrement.

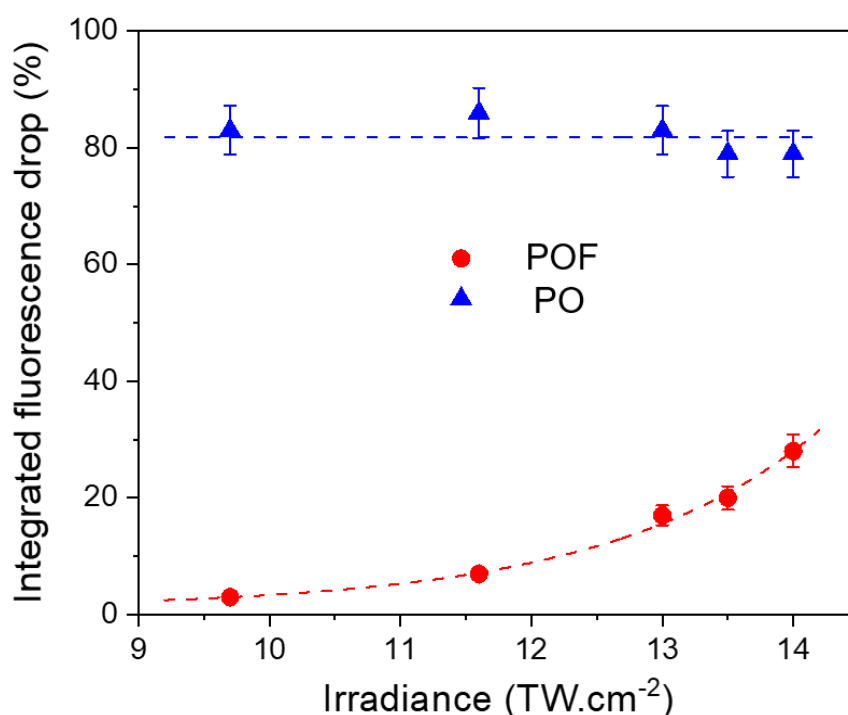


Figure III-15 Evolution de la chute d'intensité intégrée entre 1 et $2 \mu\text{m}^{-1}$ en fonction de l'irradiance pour le verre PO (courbe bleue) et POF (courbe rouge).

b. Microscopie confocale de fluorescence

Sur un microscope confocal Leica SP8, une étude en imagerie de microscopie confocale de fluorescence sous une excitation laser à 405 nm a été effectuée. Sur la Figure III-16a, sont présentées les structures photo-induites à 14 TW.cm^{-2} et $0,5 \mu\text{m}^{-1}$ pour les deux compositions vitreuses étudiées. Des paramètres différents d'intensité d'excitation ont été utilisés afin d'éviter des phénomènes de saturation lors de l'acquisition. Le début de l'inscription se situe en bas à droite du carré et la fin en haut à gauche. De ces images, a été extrait le profil d'intensité de fluorescence pour le bord droit de la première ligne d'inscription, et d'une combinaison du bord gauche de cette première ligne ainsi que du bord droit de la seconde ligne d'inscription (Figure III-16b).

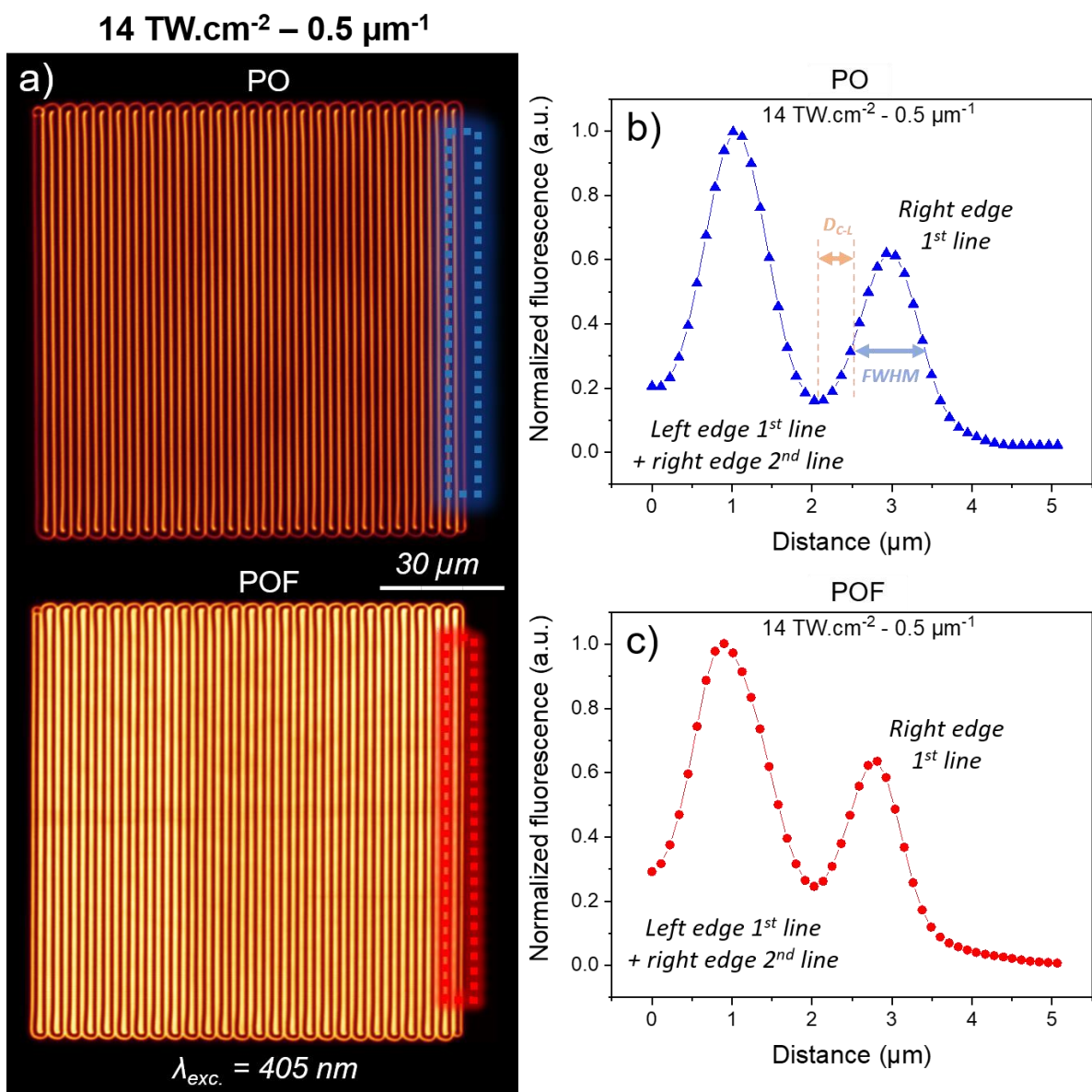


Figure III-16 Image de microscopie confocale de fluorescence pour les verres PO et POF d'une structure photo-induite à 14 TW.cm^{-2} – $0,5 \mu\text{m}^{-1}$; Profil d'intensité de fluorescence extraite pour la première et deuxième de fluorescence pour le verre b) PO et c) POF.

Du bord droit de la première ligne ont été extraits la largeur à mi-hauteur d'un bord fluorescent ($FWHM$) ainsi que la distance entre le centre d'un passage laser et le début de la largeur à mi-hauteur (D_{C-L}). Ces derniers valent respectivement $1\ \mu\text{m}$ et $0,42\ \mu\text{m}$ pour PO et $0,76\ \mu\text{m}$ et $0,3\ \mu\text{m}$ pour POF. Dans les deux verres, et à ces conditions d'inscription ($14\ \text{TW}\cdot\text{cm}^{-2} - 0,5\ \mu\text{m}^{-1}$), seul le bord droit de la première ligne et le bord gauche de la dernière ligne sont d'intensité plus faible que les lignes de cœur de structure.

Grâce aux valeurs de $FWHM$ et de D_{C-L} , l'évolution du taux de remplissage théorique en zone inscrite fluorescente en fonction du nombre de passages laser par micromètre a été modélisée et est reportée sur la Figure III-17. Les points caractéristiques F_{join} , $F_{overlap}$ et F_{max} correspondent respectivement aux instants où deux lignes d'inscription donnent lieu à :

- F_{join} : une juxtaposition de leur bord respectif gauche et droit (et réciproquement).
- $F_{overlap}$: une superposition jusqu'à confusion de leur bord respectif gauche et droit (et réciproquement).
- F_{max} : une juxtaposition de leur bord droit.

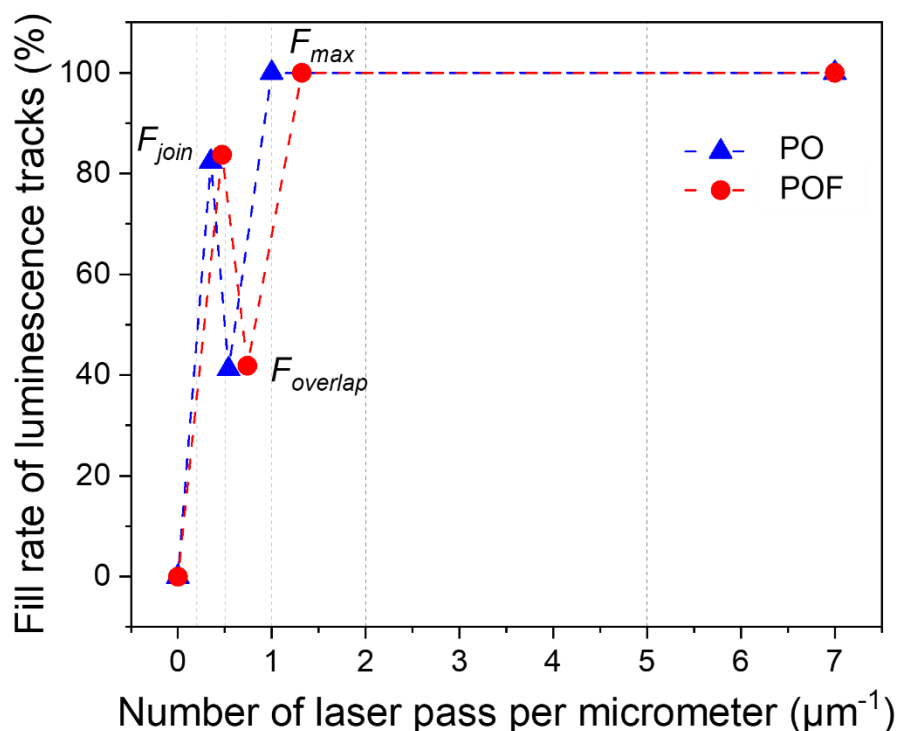


Figure III-17 Taux de remplissage de zone inscrite fluorescente par nombre de passages laser par micromètre.

Afin de rendre compte visuellement de ces points caractéristiques, leur schématisation correspondante avec un premier et second passage laser possédant chacun un double plan fluorescent est représentée sur la Figure III-18.

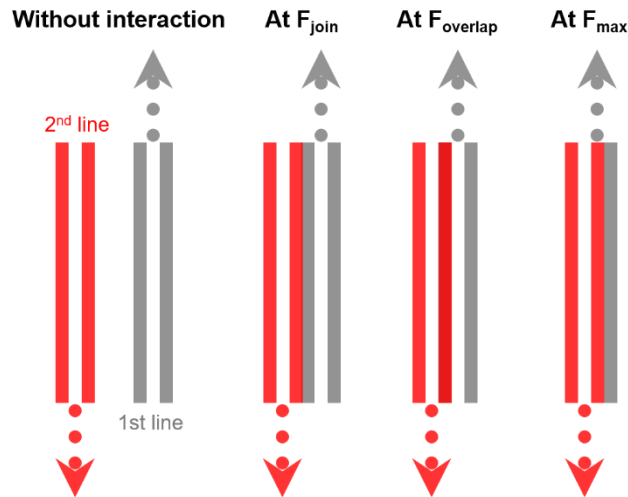


Figure III-18 Représentation schématique en vue du dessus du rapprochement de deux passages laser possédant chacun un double plan fluorescent.

Les coordonnées $(x; y)$ de ces points sont données dans le Tableau III-3 suivant :

Tableau III-3 Coordonnées théoriques des points caractéristiques F_{join} , $F_{overlap}$ et F_{max} lorsque $FWHM > D_{C-L}$.

	F_{join}	$F_{overlap}$	F_{max}
x	$\frac{1}{2(FWHM + D_{C-L})}$	$\frac{1}{(FWHM + 2D_{C-L})}$	$\frac{1}{FWHM}$
y	$\frac{2FWHM}{x(F_{join})}$	$\frac{y(F_{join})}{2}$	$\frac{2FWHM + D_{C-L}}{2FWHM} \times y(F_{join})$

Les valeurs $N_{\mu m}$ utilisées pour la matrice d'irradiation ont été reportées sur la Figure III-17. A $0,2 \mu m^{-1}$, les lignes d'inscription sont indépendantes pour les deux verres. A $0,5 \mu m^{-1}$, les bords fluorescents gauches et droits de deux lignes sont presque parfaitement juxtaposés (F_{join}) pour POF tandis qu'ils sont presque parfaitement confondus pour PO. A $1 \mu m^{-1}$, un remplissage apparent total et partiel est observé pour PO et POF, respectivement. A 2 et $5 \mu m^{-1}$, le taux de remplissage défini pour la fluorescence a atteint son seuil maximum. Bien entendu, à ce niveau de visualisation, il s'agit d'un remplissage apparent en lien avec la résolution de l'imagerie, celle-ci étant naturellement contrainte par la limite de diffraction du système imageur.

c. Microluminescence

Afin de pouvoir comparer l'évolution de la distribution spectrale des structures photo-induites entre le verre oxyde et oxyfluoré, une expérience de microluminescence sous excitation à 405 nm a été réalisée sur toutes les structures correspondant à l'irradiance de 14 TW.cm^{-2} , à plusieurs valeurs de nombre de passages par μm $N_{\mu m}$. Les spectres

associés sont présentés sur les Figure III-19a et b, pour les verres PO et POF, respectivement. Pour ces deux derniers, et pris individuellement, la distribution spectrale correspondant à chaque spectre d'émission ne varie pas substantiellement avec le nombre de passages laser par micromètre. En effet, pour le verre PO, une large bande d'émission est observée, centrée vers 475 nm, et ce quelle que soit la valeur du paramètre $N_{\mu\text{m}}$. L'amplitude globale évolue avec l'augmentation de $N_{\mu\text{m}}$ et sera détaillée par la suite lors de la description de la Figure III-19c. Dans le cas du verre avec fluor, une même large bande est remarquée et centrée vers 510 nm, dont la distribution spectrale ne varie pas substantiellement avec $N_{\mu\text{m}}$. L'amplitude globale évolue aussi avec l'augmentation de $N_{\mu\text{m}}$ et sera détaillée par la suite lors de la description de la Figure III-19c.

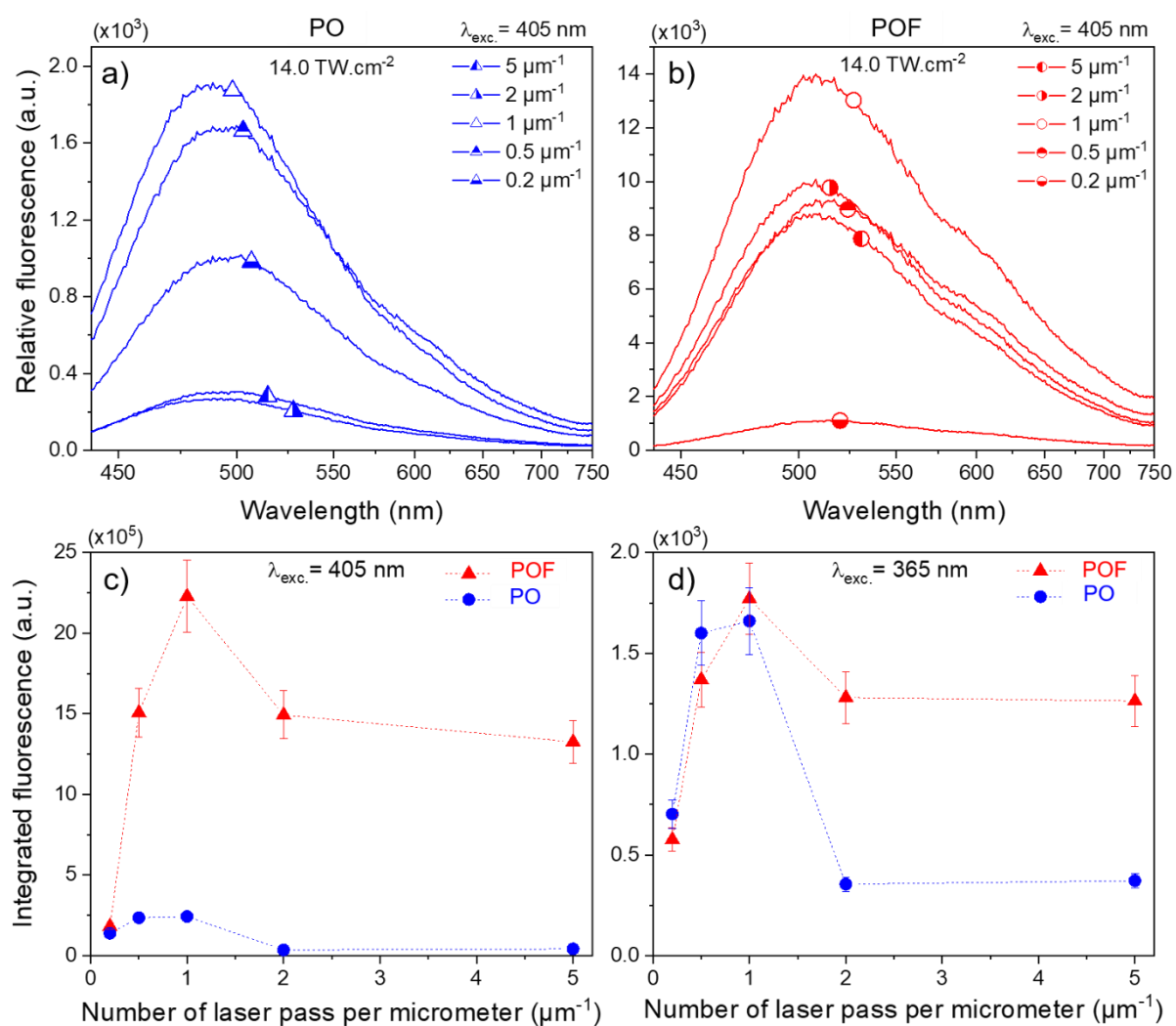


Figure III-19 Distributions spectrales des verres a) PO et b) POF sous une excitation à 405 nm lors d'une expérience de microluminescence sur des structures inscrites à 14 TW.cm^{-2} pour tous les $N_{\mu\text{m}}$; c) évolution de l'amplitude de fluorescence intégrée sur l'entièreté des spectres des verres PO et POF associés à a) et b) en fonction de nombre de passages laser par micromètre ; d) évolution de l'intensité de fluorescence intégrée extraite de la Figure III-14 pour les verres PO et POF.

Pour le verre PO, la présence de cette large bande d'émission est symptomatique de la génération d'espèces clustérisées Ag_m^{x+} . En effet, durant sa thèse, J.-C. Desmoulin a corrélé ce spectre aux agrégats Ag_m^{x+} , et ce, dans la même composition vitreuse. Parallèlement, pour le verre POF, la large bande d'émission centrée vers 510 nm peut être aisément assimilée à la luminescence d'espèces clustérisés d'argent, compte tenu de la distribution spectrale très proche de celle du verre PO et des similitudes expérimentales d'inscription laser permettant de créer ces structures photo-induites luminescentes.

Afin d'évaluer les évolutions d'amplitude spectrale pour les deux verres phosphates, l'intensité de fluorescence a été intégrée sur la gamme spectrale complète présentée sur les Figure III-19a et b et rapportée en fonction du nombre de passages laser par micromètre sur la Figure III-19c. Le verre POF présente une plus forte intensité. Comme pour l'intensité intégrée sur imagerie de fluorescence sous une excitation à 365 nm (Figure III-14 et Figure III-19d), le même comportement de l'évolution de l'amplitude intégrée en fonction du nombre de passages laser par micromètre est constaté pour les deux verres. Concernant la chute d'intensité entre 1 et 2 μm^{-1} , elle est quantifiée à environ 85 % et 33 % pour les verres PO et POF, respectivement. Pour information, cette même chute extraite des Figure III-14 et Figure III-19d avait été quantifiée de façon analogue à 79 % et 28 % pour PO et POF, respectivement, pour une irradiance de 14 TW.cm⁻².

d. Microabsorption

Pour obtenir la distribution spectrale relative aux espèces photo-induites lors de l'irradiation laser femtoseconde infrarouge, une expérience de microabsorption a été réalisée. La mesure de transmission des structures a été effectuée sur une section de 50 μm par 50 μm grâce à un microscope de transmission de type CRAIC. L'instrumentation de ce microscope correspond à une mesure différentielle de transmission, entre la zone d'intérêt (zone avec agrégats d'argent) et une zone de référence (zone non modifiée de verre vierge). La mesure donne donc accès à la variation relative de transmission induite par les structures inscrites au laser, par rapport au comportement du verre vierge. Ainsi, cette mesure de micro-transmission différentielle s'affranchit de la réponse intrinsèque du verre en transmission (sous réserve que le verre soit tout de même suffisamment transparent sur la plage spectrale considérée). En appliquant la relation 1.3 et en considérant que l'épaisseur du double plan des structures est d'environ 6 μm [*Abou Khalil*

et al. (2017)], les spectres d'absorption sont exprimés en coefficient d'absorption linéaire (en cm^{-1} pour unité).

Les distributions spectrales d'absorption sont représentées sur les Figure III-20a et b, pour une irradiance de $14 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et les cinq $N_{\mu\text{m}}$, exprimées en coefficient d'absorption linéaire pour les verres PO et POF, respectivement. Pour les deux verres, le maximum d'absorption est situé aux mêmes longueurs d'onde, i.e. 330 nm pour PO et 340 nm pour POF, quel que soit le nombre de passages laser par micromètre. Conjointement, l'amplitude globale semble être maximale pour $N_{\mu\text{m}} = 0,5$ et $1 \mu\text{m}^{-1}$ et de mêmes valeurs pour les deux compositions vitreuses considérées. Toutefois, des différences notables entre ces deux verres sont remarquées aux grandes longueurs d'onde et vers 280 nm. Premièrement, là où le verre PO voit son absorption chuter pour être quasiment nulle au-delà de 380 nm, le verre POF possède quant à lui un pied de bande bien plus étendu dans le visible, i.e. jusqu'à 500 nm, qui dépend du nombre de passages laser par micromètre. Cela permet probablement de justifier la différence forte d'intensité de fluorescence du verre POF observée sous excitation à 405 nm, qui est moins marquée pour une excitation à 365 nm. Deuxièmement, le verre PO possède une forte absorption à 280 nm qui semble s'intensifier avec $N_{\mu\text{m}}$, tandis que pour le verre POF, cette absorption est très négligeable. Par comparaison avec la littérature [*de Castro et al. (2019)*; *Marquestaut et al. (2014)*], ces absorptions peuvent être attribuées à la génération d'agrégats d'argents Ag_m^{x+} dans les deux verres. Néanmoins, en considérant les disparités manifestes en distributions spectrales d'absorption et d'émission au sein des deux verres PO et POF (Figure III-19a et b), il est très probable que ces clusters d'argent n'aient pas la même nucléarité ni charge dans les deux compositions vitreuses. Dans ce contexte, le rôle exact (individuel et/ou conjoint) des ions co-mobiles Na et F reste encore à clarifier.

L'intégration des spectres respectifs aux verres PO et POF a été réalisée aux cinq $N_{\mu\text{m}}$ et pour une irradiance forte, intermédiaire et faible, i.e. $14 - 13 - 9,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'évolution de l'intégration spectrale en fonction du nombre de passages laser par micromètre est représentée sur les Figure III-20c et d, respectivement pour les verres PO et POF. Comparativement, l'évolution du coefficient d'absorption intégré en fonction de $N_{\mu\text{m}}$ ne révèle pas de différence majeure entre les deux compositions. A 13 et $14 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, les intensités intégrées sont relativement similaires, tandis qu'elles sont globalement plus faibles pour l'irradiance de $9,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La chute d'intensité intégrée entre 1 et $2 \mu\text{m}^{-1}$ est

en moyenne, en considérant les trois irradiances, à 72 % et 79 %, pour les verres oxyde et oxyfluoré, respectivement. Les deux verres présentent alors un comportement en microabsorption différentielle qui tend à être assez similaire, contrairement aux mesures de microfluorescence excitée à 365 nm ou 405 nm.

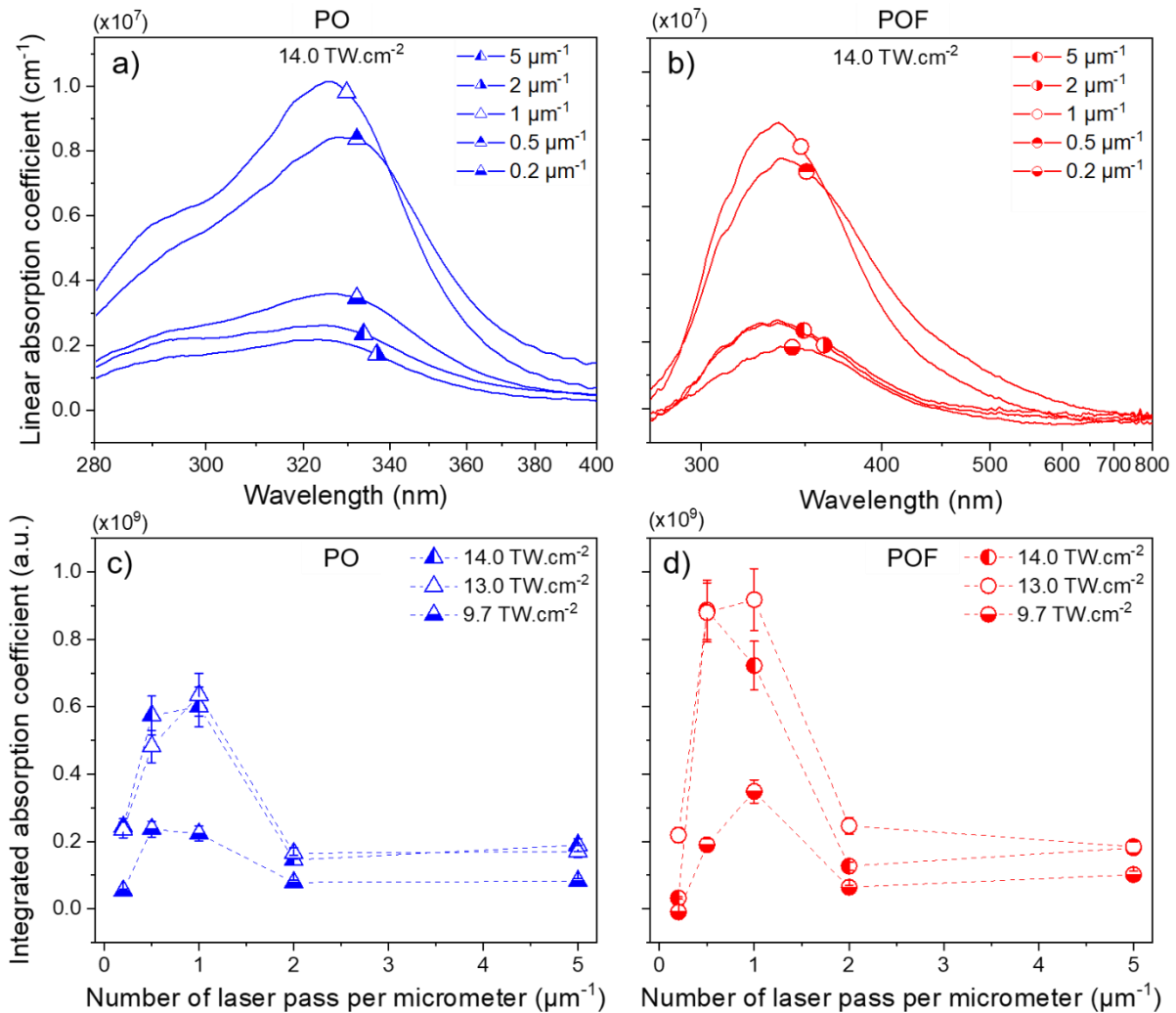


Figure III-20 Spectre de microabsorption différentielle des structures carrées photo-induites par DLW femtoseconde infrarouge pour le verre a) PO et b) POF à une irradiance laser de 14,0 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Evolution de l'amplitude spectrale intégrée sur l'entièreté des spectres associés de microabsorption en fonction du nombre de passages laser par micromètre pour le verre c) PO et d) POF à 14,0 – 13,0 – 9,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les spectres normalisés d'absorption différentielle des deux compositions vitreuses sont présentés sur la Figure III-21 pour les irradiances de 14, 13 et 9,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à tous les nombres de passages laser par micromètre étudiés. Pour le verre POF, les spectres d'absorption sont significativement identiques, avec toutefois un pied de bande d'absorption plus étendu dans le visible pour l'inscription à 0,5 μm^{-1} . Pour le verre PO, la contribution à 280 nm est plus importante lorsque le nombre de passages laser par micromètre est strictement supérieur à 1 μm^{-1} à des irradiances intermédiaires et fortes

(i.e. 13 et 14 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Pour l'irradiance la plus faible de $9,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, cette contribution est relativement moins prononcée que pour les autres $N_{\mu\text{m}}$ à $1 \mu\text{m}^{-1}$.

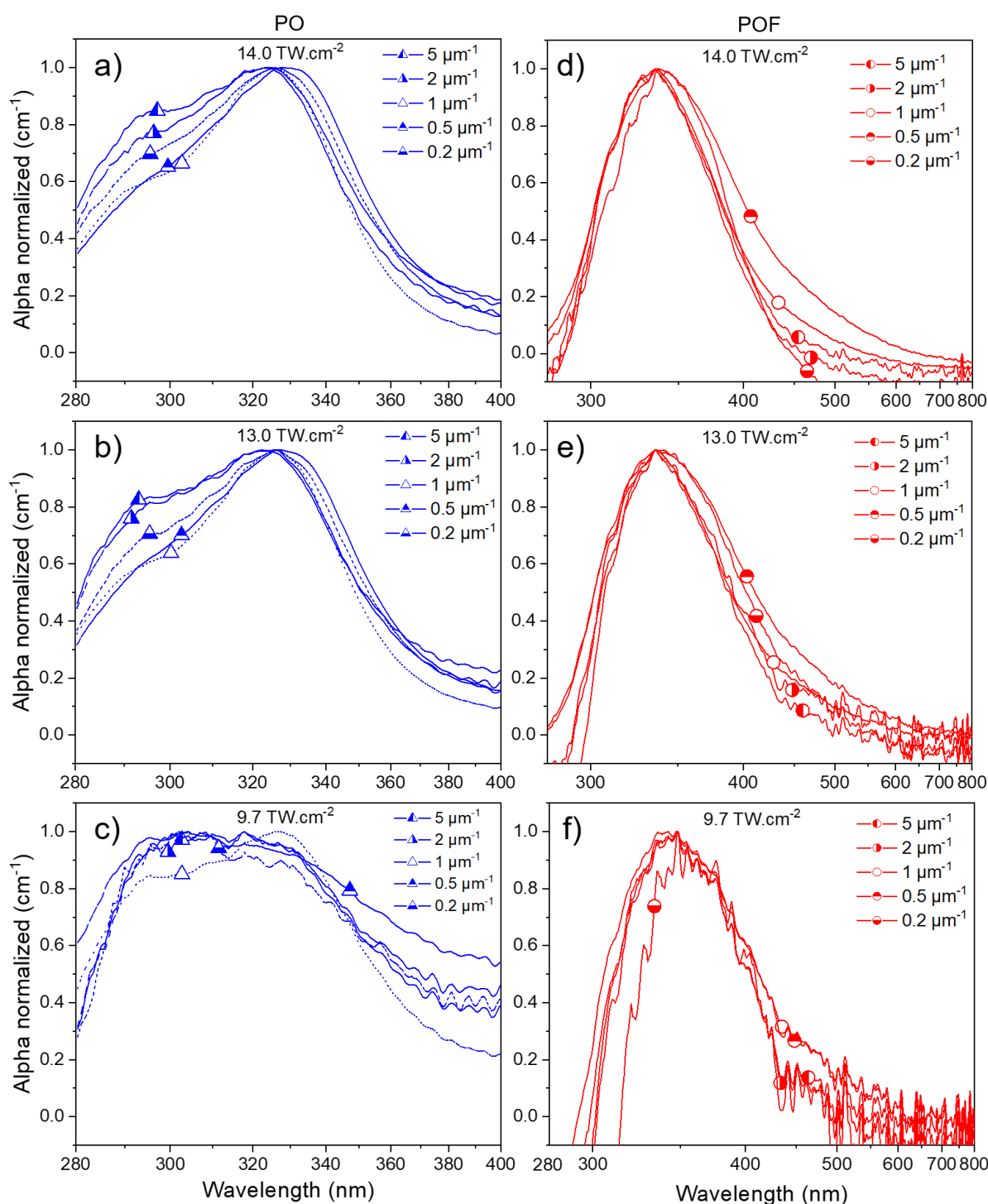


Figure III-21 Distributions spectrales d'absorption différentielle normalisées au maximum, pour le verre PO aux irradiances de a) 14 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, b) 13 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et c) 9,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$; et pour le verre POF aux irradiances de d) 14 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, e) 13 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et f) 9,7 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

e. Discussion

Au vu des résultats présentés lors de cette étude, trois grands comportements semblent se dégager avec l'augmentation du nombre de passages laser par micromètre :

- Pour des **nombre de passages laser par micromètre où aucun recouvrement n'est attendu** des lignes d'inscription ni des lignes de fluorescence ($N_{\mu\text{m}} = 0,2 \mu\text{m}^{-1}$), il est considéré une **évolution de la fluorescence et de l'absorption similaire au taux de remplissage théorique**.
- Pour des **nombre de passages laser par micromètre compris entre F_{join} et F_{max}** ($N_{\mu\text{m}} \leq 1 \mu\text{m}^{-1}$) où deux lignes de fluorescence commencent à se chevaucher (Figure III-16), une **luminescence et une absorption supérieure à la valeur de remplissage maximal théorique** sont constatées dans les deux verres étudiés. Dans le cas du verre PO, une saturation d'intensité semble apparaître lorsque l'irradiance est trop importante (i.e. supérieure à $11,6 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$), comme le montrent les Figure III-14, Figure III-19 et Figure III-20, avec une intensité relativement similaire à $0,5$ et $1 \mu\text{m}^{-1}$. Pour le verre POF, une telle saturation à forte irradiance n'a pu être observée que sur les spectres d'absorption. De plus, une différence de comportement majeure supplémentaire entre ces deux compositions a été apportée en Figure III-15, en mettant en évidence une dépendance claire du verre POF vis-à-vis de l'irradiance, là où le verre PO y semble indifférent.
- Pour des **nombre de passages laser par micromètre coïncidant avec un taux de remplissage théorique maximal** ($N_{\mu\text{m}} > F_{\text{max}}$), i.e. où les passages laser viennent solliciter des zones présentant déjà des clusters d'argent fluorescent stabilisés d'une ligne d'inscription précédente, **un seuil d'intensité maximale semble avoir été atteint en fluorescence et en absorption**. Toutefois, des comportements distincts sont observés entre les deux compositions. Pour le verre PO, les intensités d'absorption et de luminescence sont inférieures à leur seuil de remplissage maximal théorique (cela peut être déduit du fait que l'intensité de fluorescence et d'absorption à $0,2 \mu\text{m}^{-1}$ sont supérieures à celle à 2 et $5 \mu\text{m}^{-1}$, pour toutes les irradiances sauf à $9,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Pour le verre POF, l'intensité de fluorescence et d'absorption à 2 et $5 \mu\text{m}^{-1}$ sont supérieures à celle de $0,2 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui est en accord avec une possible atteinte du seuil de remplissage théorique maximal.

L'énumération des régimes d'inscription cités ci-dessus permet de mettre en exergue des comportements similaires des verres PO et POF tant qu'un passage laser ne vient pas se superposer directement sur une ligne de fluorescence d'un passage précédent.

Lorsque des lignes de fluorescence se superposent, il semblerait qu'un effet, au minimum cumulatif, de la concentration en agrégats d'argent dans la zone concernée par la superposition des lignes de fluorescence dans les deux compositions vitreuses soit mis en jeu et soit donc responsable d'une hausse non expliquée par le simple principe du taux de remplissage. Cette hypothèse est fortement supportée par la Figure III-16. Pour le verre PO, l'absence relative de variation d'intensité de fluorescence avec l'irradiance. Ainsi, la Figure III-15 semble être cohérente avec une proportion inchangée du caractère photodissociatif avec le caractère génératif des agrégats d'argent. Dans le cas du verre POF, une dépendance significative avec l'irradiance (Figure III-15) permet d'entrevoir une forte différence corrélée aux effets concurrentiels de génération et de photodissociation des espèces Ag_m^{x+} . En effet, la génération d'agrégats d'argent est moins entachée du phénomène de photodissociation à faible irradiance. Ce mécanisme de génération, permettant de mener à une forte concentration d'espèces luminescentes et/ou à des espèces fluorescentes de charges et nucléarités plus importantes, semble être aussi la cause de la différence d'évolution entre absorption et émission. Un phénomène supplémentaire interviendrait permettant ainsi d'expliquer les différences d'évolution d'intensité d'absorption et de fluorescence de respectivement 79 % et 15 % entre 1 et 2 μm^{-1} tel que cela est observé sur les Figure III-14 et Figure III-20. Ce phénomène pourrait être corrélé à un effet de *quenching* en concentration ou à l'apparition d'une nouvelle espèce plus absorbante et moins fluorescente. Bien qu'aucun changement spectral significatif sur les spectres d'absorption et d'émission du verre PO ne soit remarqué, l'absence des spectres d'excitation ne nous permet pas de nous prononcer davantage.

Un changement significatif des rapports d'intensité en absorption des contributions à 280 et 330 nm apparaît lorsqu'une ligne d'inscription laser vient se superposer avec une ligne de fluorescence dans le verre PO (Figure III-21). Lors de leur étude portant sur une composition similaire de verre phosphate de zinc contenant de l'argent, Marquestaut *et al.* ont attribué ces deux contributions à des espèces distinctes, alors différenciées par des appellations distinctes Ag_α et Ag_β , respectivement [Marquestaut *et al.* (2014)]. Ces deux espèces agrégées d'argent diffèrent de par leur taille, et leurs propriétés de luminescence et d'absorption. En effet, Marquestaut *et al.* avait pu mettre en évidence

que l'espèce Ag_{α} , supposée de plus petite taille qu' Ag_{β} , possédait une bien plus faible fluorescence que l'espèce Ag_{β} . De plus, une dépendance de l'intensité de fluorescence des structures photo-induites par *DLW* avec la bande d'absorption des espèces Ag_{β} avait pu être mise en exergue par Marquestaut *et al.*

En considérant que nos contributions proviennent d'espèces distinctes d' Ag_m^{x+} , il peut être cohérent de supposer que l'espèce Ag_{β} soit majoritairement responsable de l'émission de fluorescence observée sous excitation à 365 nm et 405 nm. Cette hypothèse est d'autant plus probable que les évolutions d'intensité d'absorption et de luminescence sont similaires. De plus, au regard du seuil d'intensité de luminescence et d'absorption à $N_{\mu m} > 1 \mu m^{-1}$ qui est inférieur même aux intensités mesurées lorsqu'il n'y a pas recouvrement de ligne ($N_{\mu m} = 0,2 \mu m^{-1}$), il est suspecté un caractère photodissociatif important dans le verre PO. En effet, il semble que lors d'une expérience de réécriture laser le caractère photodissociatif important mène à une destruction forte et relativement sélective aux espèces Ag_{β} potentiellement causée par une absorption nouvelle à 3 photons ($1030 \text{ nm} / 3 = 343 \text{ nm}$) du laser incident. En conclusion, la superposition de lignes de fluorescence exalterait légèrement la proportion d' Ag_{β} par rapport au Ag_{α} (Figure III-21(a-c)).

f. Bilan du comportement de réécriture

L'étude du comportement de réécriture portait sur deux compositions vitreuses de phosphates de zinc dopés à l'argent, dont l'une d'entre elle (POF) possédait des ions co-mobiles de sodium et fluor. Avant inscription laser, la présence d'argent isolé et sous forme de paires a été constatée dans ces deux verres.

Lors de l'expérience de réécriture laser femtoseconde infrarouge, la capacité à augmenter la concentration en espèces clustérisées d'argent a été démontrée lorsque des lignes de fluorescence se chevauchent dans les deux compositions. Dans le verre contenant les ions co-mobiles, une dépendance non-linéaire des caractères photodissociatifs et génératifs de clusters d'argent semble être à l'origine du fort écart constaté en termes d'amplitude d'absorption et de fluorescence. Au contraire, dans le verre sans ion co-mobile, une légère augmentation des agrégats d'argent majoritairement responsables de la forte fluorescence dans le visible sous excitation UV-proche bleue (Ag_{β}) est soupçonnée.

Lorsque les passages laser se superposent aux lignes de fluorescence, la luminescence est conservée dans le verre possédant des ions co-mobiles, tandis que pour le verre ne contenant pas ces ions, on observe une détérioration générale en espèces absorbantes conjointement à une destruction forte et sélective des espèces fluorescentes. Cela est en tout cas ce qui est observé pour les longueurs d'onde d'excitation UV utilisées à 365 nm et 405 nm. L'utilisation de sources à encore plus courte longueur d'onde UV pourrait être complémentaire dans l'analyse en microfluorescence, dans la mesure où l'analyse de micro-transmission a indiqué qu'il existait bel et bien des bandes d'absorption qui perdurent au sein des deux verres, pour des inscriptions de fort recouvrement.

IV. Démonstration de réseaux de Bragg à l'argent dans un verre GPN

1. Contexte et définition

Le développement de composants optiques intégrés dans des matériaux transparents par *DLW* existe maintenant depuis plus de deux décennies avec les travaux précurseurs de Davis *et al.* [Davis *et al.* (1996)]. Afin de fabriquer des capteurs interférométriques, voire de nouvelles sources lasers tout optique, dans de tels matériaux, et plus particulièrement les cavités optiques qui y sont associées, une des possibilités envisagées est la confection de réseaux de Bragg (*BG* pour *Bragg grating*). Un réseau de Bragg est un réflecteur sélectif en longueur d'onde obtenu par perturbation périodique de l'indice de réfraction effectif du guide d'onde le traversant. Il s'agit donc d'une réflexion dont la réponse se construit de façon distribuée sur toute la longueur de la structure périodique.

Par inscription laser femtoseconde infrarouge, plusieurs travaux démontrent la capacité à générer de tels *BGs* soit par méthode d'interférométrie employant un masque de phase, soit par approche directe [Ams *et al.* (2017)]. Dans les deux cas, une difficulté et limitation possible repose sur le fait qu'il est difficile de produire des objets avec des dimensions inférieures à la limite de diffraction en lien avec le système d'inscription utilisé. Il peut donc apparaître très difficile de produire des structures périodiques permettant de solliciter une résonance de Bragg au premier ordre, celle-ci étant intrinsèquement la plus efficace. En effet, utilisés au premier ordre de diffraction, ces *BGs* sont efficaces dans la gamme de l'infrarouge jusque dans le rouge (650 nm) mais ne peuvent être déployés dans la gamme entière du visible sans recourir aux ordres de diffraction supérieurs, ce qui fait alors chuter leur efficacité. Afin d'outrepasser cette méthode, des *BGs* efficaces dans le visible au

premier ordre de diffraction ont été réalisés en utilisant des sources laser présentant des longueurs d'onde plus courtes dans le domaine UV. Toutefois, ce type d'inscription UV ne permet pas de bénéficier de la sélectivité spatiale d'inscription en 3D permise par les inscriptions laser femtoseconde par absorption multi-photon [Lindner *et al.* (2008)].

Bien que les structures luminescentes photo-induites par *DLW* soient micrométriques dans un verre dopé à l'argent, leurs parois possèdent de très faibles dimensions (≈ 80 nm) [Bellec *et al.* (2009)]. En combinant cette petite dimension de structure avec une faible périodicité obtenue lors d'une expérience de réinscription dans un verre compatible, il est pressenti une aptitude à produire des *BGs* agissant dans le visible au premier ordre de diffraction.

2. Choix de la composition vitreuse

Grâce à l'étude réalisée sur les verres phosphates contenant de l'argent (Chapitre III - III), il a pu être démontré que la propriété de réinscription était plus efficace dans un verre contenant des ions co-mobiles tels que le sodium et le fluor. Une première campagne d'inscriptions et de caractérisations fut alors réalisée dans une composition vitreuse phosphate comportant des ions sodium et fluor par Romain Laberdesque, ancien chercheur post-doctoral au CELIA. Malheureusement, la propriété de réflexion spectralement sélective n'a pu être mise en évidence. Une des hypothèses avancées serait liée à un bilan de variation d'indice de réfraction non optimale, due à une variation d'indice de réfraction pouvant être fortement négative (Figure III-22) dans cette composition.

Pour tenter de pallier cette difficulté, de nouvelles inscriptions et caractérisations ont été effectuées dans une composition vitreuse contenant au moins un ion co-mobile à l'argent qu'est le sodium et dont les structures photo-induites déploient une variation d'indice positive. Grâce aux travaux effectués au sein de cette thèse, en vue d'améliorer la compréhension des relations « structure vitreuse – propriétés » et donc de développer de nouvelles compositions de photosensibilité accrue, nous avons pu identifier une composition très favorable, comme discuté dans le Chapitre II – IV.2. Ainsi, les travaux déjà exposés nous ont permis de sélectionner la composition GPN₀, celle-ci comportant une forte photosensibilité. Les résultats liés à l'inscription et aux caractérisations pour mettre en évidence la capacité à fabriquer des *BGs* dans ce verre ont été essentiellement

réalisés dans le cadre du post-doctorat de Romain Laberdesque au sein de l'équipe *SLAM* du CELIA, et les résultats principaux sont présentés ci-après.

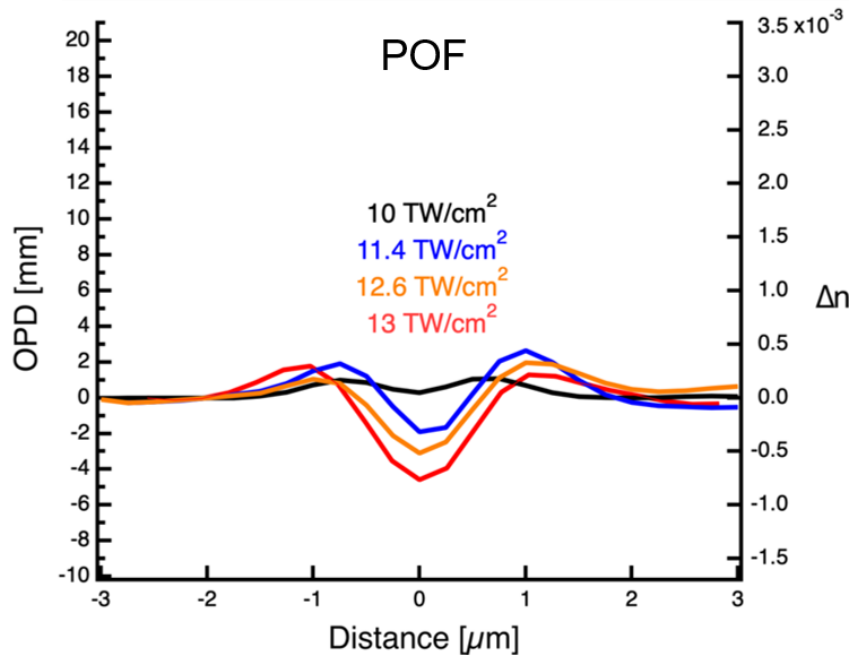


Figure III-22 Différence de chemin optique (OPD) et variation de l'indice de réfraction (Δn) d'une simple ligne d'inscription laser femtoseconde infrarouge obtenues à plusieurs irradiances et à vitesse d'inscription laser constante de $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le verre POF du Chapitre III – III.2. Résultats obtenus en collaboration avec Alain Abou Khalil, chercheur postdoctoral au CELIA.

3. Fabrication des réseaux de Bragg

A. Modèle expérimental et validation du concept

L'approche expérimentale sous-jacente à la fabrication des réseaux de Bragg dans le verre GPN_0 correspond à une inscription progressive ligne par ligne d'une structure périodique. Représentée sur la Figure III-23a, cette méthode permet de démontrer la création de périodes sub-diffraction grâce à la propriété de réinscription. Cette image a été obtenue par microscopie confocale de fluorescence sous excitation à 405 nm avec un objectif à immersion à huile $63\times - 1,4 \text{ NA}$.

Le procédé d'inscription des réseaux de Bragg considère ici un processus en deux temps, le premier pour la génération successive ligne par ligne du réseau de Bragg de période souhaitée, suivi de l'inscription d'un guide d'onde de type A [*Abou Khalil (2018)*; *Abou Khalil et al. (2017)*] par un unique passage laser perpendiculairement aux réseaux, tel qu'illustré sur la Figure III-23b. Pour rappel, un guide d'onde de type A est considéré lorsque la variation d'indice du guide est uniquement supportée par la présence de cluster d'argent Ag_m^{x+} .

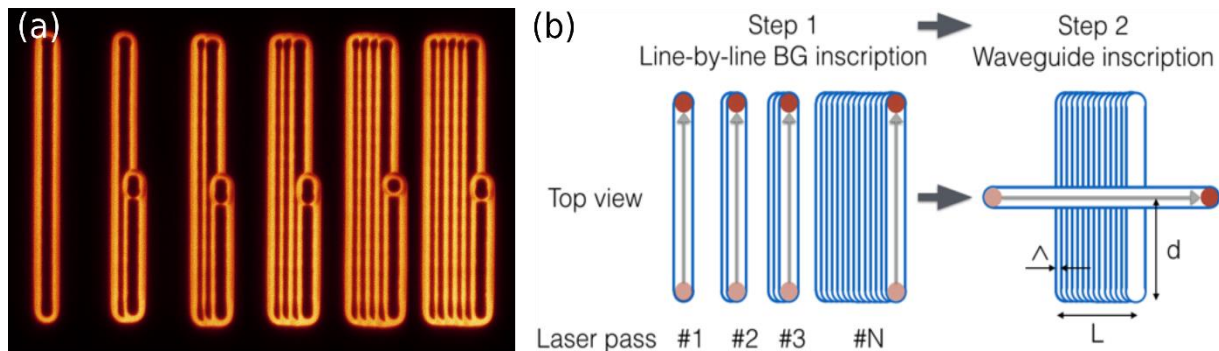


Figure III-23 a) Image haute résolution de fluorescence des agrégats d'argent appartenant à une structure périodique obtenue par la capacité de réinscription par passages laser successifs (condition d'inscription : objectif 20 \times – NA 0,4 ; diamètre du faisceau \sim 2,2 μ m ; période Λ = 1,1 μ m) ; b) Représentation schématique de la procédure d'écriture en deux étapes du réseau de Bragg.

Des structures d'indice de réfraction, présentant une périodicité sub-diffraction, ont été produites avec cinq périodes différentes successivement (Λ = 750, 625, 500, 375 et 250 nm) avec un objectif 100 \times – 1,3 NA à 200 μ m.s $^{-1}$ et une irradiance fixée (typiquement entre 5 et 10 TW.cm $^{-2}$). Entre chacune de ces structures un espacement de 20 μ m contenant un unique passage laser a été réalisé afin de conserver une ligne de référence sans réinscription. Enfin, un dernier passage laser est réalisé avec une irradiance identique mais une vitesse plus lente de 50 μ m.s $^{-1}$ assurant une dose laser plus importante que dans la structure de Bragg. Le dépôt de dose plus important de cette ligne permet ainsi la création d'un guide d'onde efficace malgré le recouvrement avec la zone déjà inscrite correspondant au réseau de Bragg. Ce passage vient ainsi traverser perpendiculairement toutes les structures et correspond, par la même occasion, à l'unique passage laser entre les structures. Ces structures luminescentes imagées par microscopie confocale de fluorescence (objectif à immersion à huile 63 \times – 1,4 NA sous excitation à 405 nm) sont présentées à la Figure III-24a avec une résolution latérale théorique maximale de 120 nm et un échantillonnage de 15 nm (sur-échantillonnage par rapport à la résolution). Bien que non qualifiée au moment de nos expériences, la résolution latérale réelle doit plutôt être de l'ordre de l'ordre de 250 nm.

La modification d'indice de réfraction (MIR) correspondant aux structures a été analysée sur un microscope de contraste de phase équipé d'une caméra commerciale Phasics SID4Bio. Bien que la périodicité des structures ne puisse être résolue même avec un objectif à forte ouverture numérique (i.e. NA 1,3), la résolution est inférieure à 600 nm, ce qui est suffisant pour donner une valeur intéressante du MIR moyen de chaque structure (Figure III-24b). Pour information, la résolution d'un pixel est de 296 nm, mais on perçoit

que la résolution globale est de l'ordre de deux pixels, soit 600 nm. Chaque structure présente une MIR moyennée spatiale positive et de valeur supérieure à un unique passage laser, tel qu'extrait de la Figure III-24c. Cette MIR positive moyennée spatialement provient principalement du caractère attendu de la variation de l'indice de réfraction positive des agrégats d'argent, tel que cela a été démontré lors de récents travaux pionniers menés conjointement par les équipes d'accueil de l'ICMCB et du *SLAM* au CELIA [*Abou Khalil et al. (2019), (2017); de Castro et al. (2019)*]. Ainsi, bien que la périodicité des structures ne puisse être montrée par caractérisation de la MIR, elle est supposée être corrélée directement aux périodicités correspondantes observées par microscopie confocale de fluorescence en Figure III-24a.

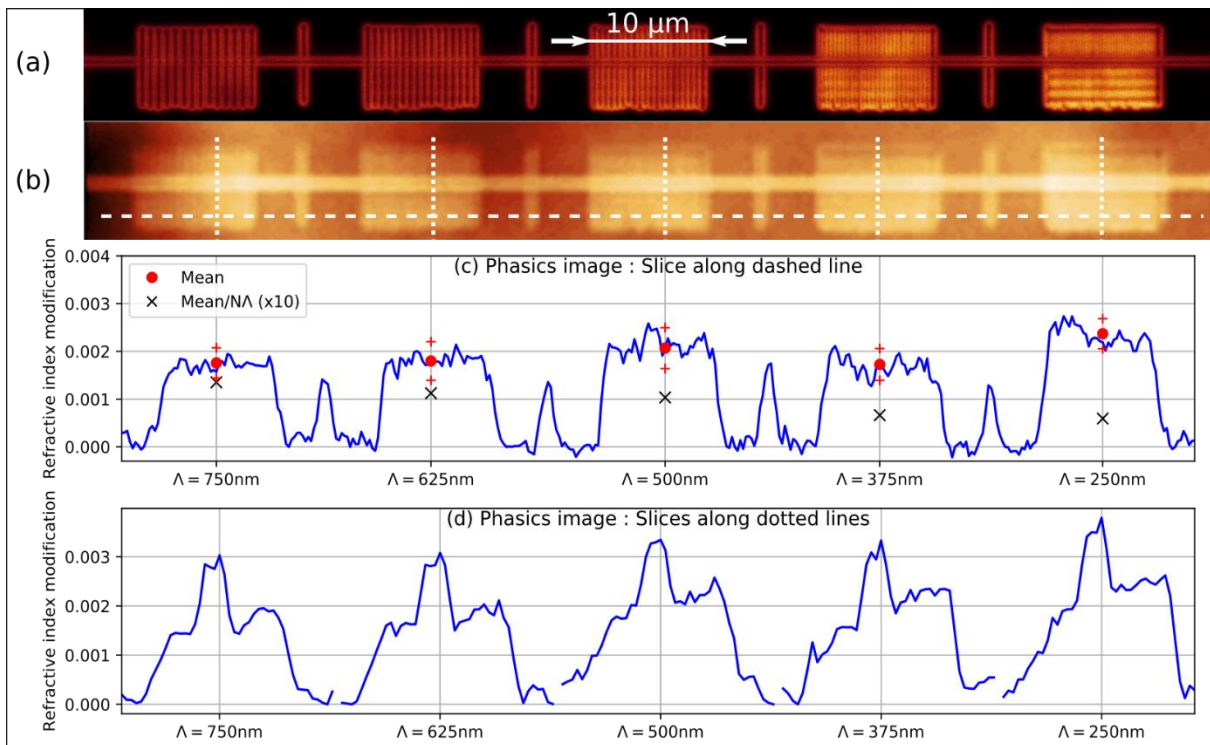


Figure III-24 a) Image de fluorescence haute résolution de structures périodiques sub-diffractions ($\Lambda = 750, 625, 500, 375$ and 250 nm) ; b) Image de contraste de phase quantitative correspondante obtenue avec une caméra Phasics SID4Bio ; c) Profil de la modification d'indice de réfraction (MIR) le long de la ligne en tiret extrait de b), avec la valeur locale moyenne (point rouge) et corrigé par la période (croix noir) pour chaque structure ; d) Profil MIR le long des lignes en pointillé extrait de b).

Les profils d'intensité de fluorescence présentés en Figure III-25 ont été extraits de la Figure III-24a à partir du Logiciel *ImageJ*. Une ligne de base a été soustraite soigneusement avant d'effectuer la simulation afin d'obtenir la périodicité moyenne expérimentale. Les périodicités expérimentales moyennes simulées correspondent aux périodicités attendues avec une erreur d'environ 1 %.

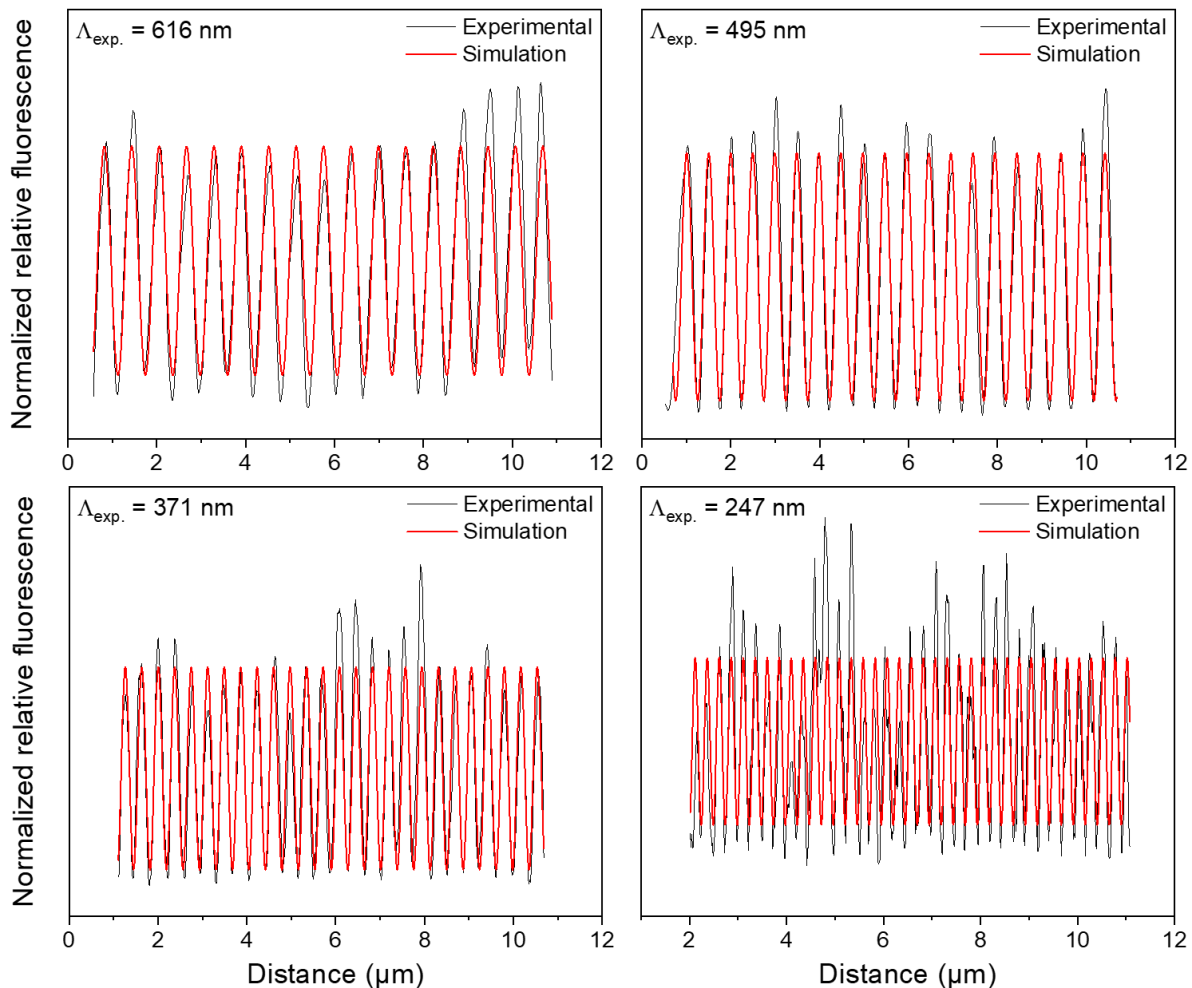


Figure III-25 Modulations de fluorescence extraites des images de microscopie confocale de fluorescence présentée en Figure III-24a pour les quatre plus petites périodicités ($\Lambda = 625, 500, 375$ and 250 nm).

La MIR moyenne locale (point rouge) et la MIR moyenne locale corrigée par division du nombre de périodes par unité de longueur sont comparées sur la Figure III-24c pour toutes les structures. Quand la période diminue, la MIR moyenne locale augmente tandis que son homologue corrigée diminue. Cela indique que la variation d'indice par passage laser tend à devenir plus faible lorsque la distance entre deux plans successifs d'agrégats d'argent diminue suffisamment. De plus, la MIR moyennée spatialement corrigée étant plus faible que celle d'un unique passage laser, la distribution spatiale périodique réelle de la modulation d'indice est supposée être portée par une contribution positive et négative de la MIR. Cette contribution positive attendue est attribuée aux agrégats d'argent, tandis que la contribution négative pourrait être attribuée à la déplétion locale en espèces mobiles que sont les ions argents et sodium [Abou Khalil et al. (2017); Desmoulin et al. (2015)].

La Figure III-24d montre la coupe transversale de la MIR, le long de la ligne en pointillé en Figure III-24b. En plus de la contribution de la structure périodique, le passage laser perpendiculaire inscrit à plus faible vitesse apporte sa propre contribution qui vient se superposer à la structure qu'il traverse. En étant inscrit après la fabrication du réseau, le profil d'indice de cette unique ligne mène à une modification d'indice plus forte, clairement localisée et identifiable comme un guide d'onde optique de manière analogue aux travaux antérieurs à cette étude [*Abou Khalil et al. (2019), (2017); de Castro et al. (2019); Petit et al. (2018)*].

Ainsi, nous vérifions sur la Figure III-24 la capacité d'intégrer un guide d'onde dans une structure périodique uniquement supportée par la photochimie de l'argent assistée par laser. Cette capacité fait directement intervenir la propriété de réécriture permettant la formation de la structure périodique puis du guide d'onde le traversant, tel que proposé en Figure III-23b. Le guide d'onde confiné est *a priori* compatible pour supporter une propagation optique guidée monomode, avec une extension latérale évanescence qui recouvre une partie du réseau située à sa proximité directe. Ceci permet ainsi d'induire une modulation périodique de l'indice effectif de réfraction, et donc un comportement de réseau de Bragg sélectif en longueur d'onde, comme détaillé ci-après.

B. Présentation des structures périodiques photo-induites démontrant une capacité à être employées comme Réseau de Bragg.

Afin de démontrer le comportement de réseau de Bragg, trois structures périodiques traversées perpendiculairement d'un guide d'onde (*cf.* modèle en Figure III-23 et Figure III-24) ont été inscrites indépendamment dans un échantillon d'un centimètre de long à une irradiance de l'ordre de 5 à 10 TW.cm⁻². Ces trois structures sont de dimensions identiques, à savoir environ 4 μm de profondeur (*H*) sur 40 μm de large (*W*) et 500 μm de long (*L*) mais de périodicité différente $\Lambda = 240$ nm, 260 nm et 280 nm. Les structures périodiques ont été produites à une vitesse de 200 μm.s⁻¹, tandis que les guides d'onde, qui leur sont perpendiculaires, ont été produits à 20 μm.s⁻¹. Ces conditions d'inscription ont été choisies afin d'assurer une dose d'énergie plus importante pour l'inscription du guide d'onde dans le but d'obtenir un guidage efficace. Dans un second temps, trois autres structures périodiques traversées par un guide d'onde ont aussi été formées indépendamment dans les mêmes conditions d'irradiation mais à une périodicité fixe de 250 nm à trois longueurs distinctes : $L = 400, 600$ et 800 μm.

Pour finir, et toujours aux mêmes conditions d'irradiation, trois grandes structures périodiques indépendantes de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, sans guide d'onde au travers, ont été inscrites à des périodicités de 240, 260 et 280 nm. Ces trois dernières structures permettent d'estimer expérimentalement la modulation d'indice par mesure de diffraction angulaire entre 10° et 80° sous un faisceau incident à 365 nm. Les valeurs qui y sont associées sont reportées dans le Tableau III-4.

4. Démonstration des résultats et discussion

A. Méthode de caractérisation

La méthode de caractérisation spectrale des structures périodiques couplées à un guide d'onde transverse permettant de donner lieu à un réseau de Bragg intégré à un guide d'onde (*WBG* pour *Waveguide Bragg grating*) consiste à injecter une source large bande centrée à la longueur d'onde résonante d'ordre 1 du réseau de Bragg à l'entrée du guide d'onde, estimée grâce à la relation III.2 [Ams et al. (2017)], puis de collecter le mode guidé en sortie du guide d'onde.

$$\lambda_B = 2 \frac{n_{eff} \Lambda}{m} \quad \text{III.2}$$

avec λ_B la longueur d'onde de Bragg, n_{eff} l'indice de réfraction effectif supposé être proche de l'indice du verre natif, Λ la périodicité de la modulation d'indice de réfraction et m l'ordre de diffraction, résonante ou encore du réseau.

Pour ce faire, un laser Chameleon Vision de chez Coherent accordable entre 680 nm et 1080 nm de $\Delta\lambda \approx 15$ nm, jusqu'à 2,5 W, avec un taux de répétition de 80 MHz et une largeur temporelle d'impulsion à mi-hauteur de 100 fs a été utilisé comme source large bande. L'injection et la collecte lumineuse ont été effectuées grâce à un jeu de deux objectifs Mitutoyo ($100\times$ – NA 0,75). Le signal lumineux collecté est ensuite injecté dans un spectrophotomètre Horiba TRIAX 300 équipé d'un réseau 600 traits/mm et d'une fente fine afin d'obtenir une résolution spectrale de 300 pm.

B. Résultats et discussion

Les MIR extraites de la Figure III-24 montrent typiquement des valeurs de quelques 10^{-3} , ce qui est tout à fait analogue à ce qui est présent dans la littérature avec de telles inscriptions [Abou Khalil et al. (2019), (2017)]. La mesure des indices de réfraction du verre natif a été effectuée sur un réfractomètre d'Abbe à 480, 589, 644 et 656 nm

donnant comme valeur 1,551, 1,543, 1,540 et 1,540, respectivement. Par simulation de la loi de Cauchy, les valeurs précédentes ont permis d'estimer les longueurs d'onde de résonance de Bragg attendues au premier ordre à 732,8, 793,9 et 855,0 nm pour les périodicités Λ de 240, 260 et 280 nm, respectivement. Les spectres de transmission associés aux *WBGs* à ces périodicités (longueur fixe $L = 500 \mu\text{m}$) sont présentés en Figure III-26a. A chaque position spectrale attendue, une chute de la transmission étroite et significative est enregistrée, démontrant la première observation d'un comportement de *WBG* où le guide d'onde et le réseau de Bragg sont simultanément soutenus par une organisation précise de la distribution en agrégats d'argent grâce à une maîtrise de la photochimie de l'argent par inscription laser directe. Les positions spectrales expérimentales mesurées associées aux résonances de Bragg pointent à 736,4, 796,3 et 856,1 nm pour les périodicités de 240, 260 et 280 nm, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues à 734,4, 795,6 et 856,8 nm, respectivement, en considérant un indice de réfraction de l'ordre de 1,53 à ces longueurs d'onde. Il est important de noter ici que les périodes à 240 et 260 nm donnent une résonance de Bragg dans le domaine du visible. Toutefois, en observant les chutes de transmission T , il est possible de remarquer que l'efficacité diminue avec la diminution des périodes.

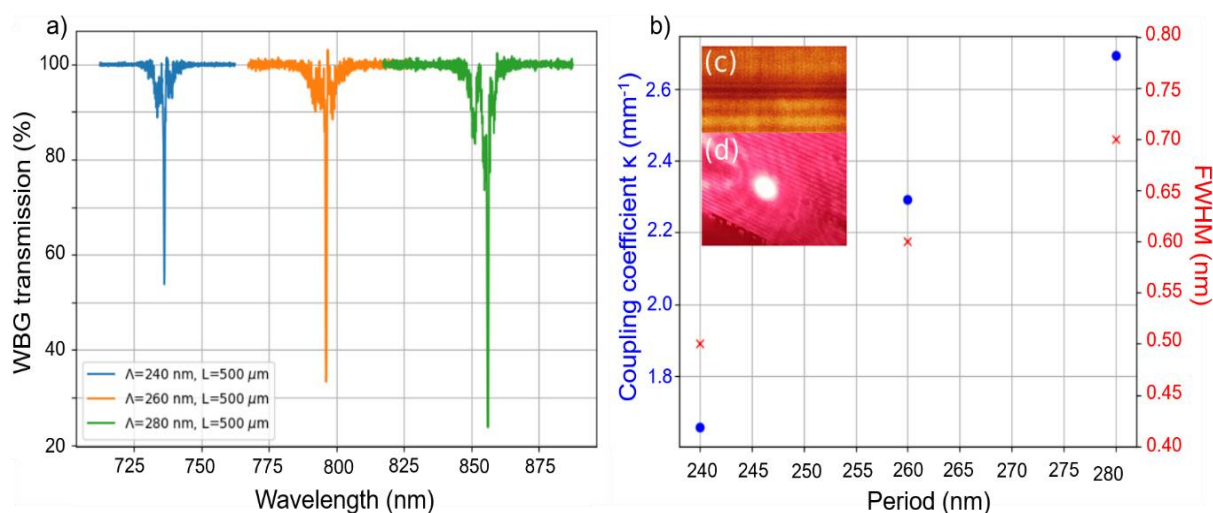


Figure III-26 a) Transmission des WBGs au premier ordre dans le domaine du visible rouge et proche infrarouge pour les trois périodicités spatiales ; b) Constantes de couplage associées et largeur spectrale exprimée largeur à mi-hauteur ; c) Image de fluorescence haute résolution du WBG de 250 nm de période dans la zone contenant le guide d'onde le traversant ; d) Point lumineux de sortie après collection au travers du WBG par un objectif Mitutoyo $100 \times - \text{NA } 0,75$.

En dépit de la courte longueur des réseaux de Bragg inscrits, l'atténuation observée est relativement forte pour une approche ligne par ligne [Ams *et al.* (2017)]. Toutefois, il est important de préciser que ces atténuations n'ont été obtenues qu'en transmission. Cela

ne permet donc pas de discriminer les possibles phénomènes de diffusion et d'absorption, qui n'ont donc pas été pris en compte. Mais considérant que les positions spectrales de ces atténuations sont bien localisées aux valeurs attendues pour un *WBG* au premier ordre, nous restons confiants sur leur possibles comportements associés en réflexion. Dans ce contexte et en faisant l'hypothèse que les phénomènes de diffusion et d'absorption sont négligeables, les atténuations spectrales des *WBGs* sont estimées à des valeurs en réflexion de $R = 46,2, 66,7$ et $76,3$ % pour des périodes de 240, 260 et 280 nm, par application de la relation III.3.

$$R = 100 - T \quad \text{III.3}$$

Par la théorie des modes couplés standards [*Ams et al. (2017)*; *Kogelnik (1969)*], le coefficient de couplage κ a pu être estimé à partir de l'amplitude de chute de transmission obtenue expérimentalement (Figure III-26b) et de la relation III.4 avec une longueur de réseau $L = 500$ μm .

$$R = \tanh(\kappa L)^2 \quad \text{III.4}$$

Ces coefficients, allant de $1,7$ à $2,7$ mm^{-1} , montrent des valeurs remarquablement élevées en considérant les valeurs atteintes à ce jour dans le domaine du visible sans utilisation de masque de phase et donc en inscription laser direct uniquement [*Ams et al. (2017)*]. Cela pourrait paraître étonnant par considération de la relative faible modulation d'indice de quelques 10^{-3} , du même ordre de grandeur que pour certaines modifications de type I [*Marshall et al. (2006)*] ou de type II [*Li et al. (2012)*]. Bien entendu, ces valeurs restent tout de même faibles par rapport à ce qui est observé par construction de réseau de Bragg par des techniques de lithographie qui peuvent générer des contrastes diélectriques bien plus élevés [*Halir et al. (2015)*]. Ces résultats prometteurs soulignent les avantages de cette approche basée sur la photochimie de l'argent permettant :

- la formation de petite période et donc une résonance de Bragg au premier ordre dans le visible ;
- un fort contraste de modulation d'indice de réfraction ;
- un contrôle et une capacité à atteindre un fort recouvrement du guide d'onde avec le réseau de Bragg ;
- un très fort coefficient de rétro-réflexion.

En comparant de manière relative les coefficients de couplage entre eux et en tenant compte de la périodicité associée des réseaux (Figure III-26b), il apparaît une diminution de ce coefficient de couplage lorsque la périodicité diminue. Compte tenu de l'épaisseur physique des parois formant la structure périodique elle-même, il est possible d'envisager qu'à partir d'une certaine périodicité du réseau il apparaisse un début de recouvrement partiel de ces parois. Ce phénomène aurait pour conséquence de réduire la modulation d'indice et donc le coefficient de couplage. Ainsi bien que la largeur à mi-hauteur des parois soit typiquement très faible, jusqu'à des dimensions de 80 nm tel que cela a été observé par Bellec *et al.* dans un verre phosphate de composition différente [Bellec *et al.* (2009)], l'évasement du pied de ces parois interfère fortement avec un comportement de réseau de Bragg pour des *WBGs* efficient dans le domaine de longueurs d'onde du visible, du rouge au bleu.

Les largeurs à mi-hauteur associées aux résonances de Bragg mesurées vont de 0,5 à 0,7 nm, tel que montré en Figure III-26b, ce qui se trouve être plus large que ce qui est attendu pour des couplages aussi forts. Cette différence serait probablement due au fait que les réseaux de Bragg n'ont pas des périodicités parfaites, conduisant à un élargissement des résonances de Bragg. Ainsi, si tel est le cas, l'atténuation pourrait être encore meilleure si une approche par masque de phase avait été employée ou si la précision et stabilité de positionnement des platines étaient meilleures. L'image de fluorescence confocale du *WBG* de périodicité $\Lambda = 250$ nm correspondant au guide d'onde avec le réseau de Bragg est reportée en Figure III-26c. Le profil monomode du mode guidé en sortie du guide d'onde est présenté en image champ large sur la Figure III-23d, démontrant le comportement global de guidage de telle structure inscrite en deux étapes.

Comme introduits dans la section 3.B, les réseaux $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (sans guide d'onde les traversant) de même périodicité que ceux présentés en Figure III-26 ont été illuminés afin d'estimer le poids relatif du faisceau diffracté au premier ordre par rapport à celui non diffracté à l'ordre zéro. Dans cette expérience, les réseaux sont employés comme structures diffractives et non plus comme réseaux de Bragg, tel que discuté jusqu'à maintenant. Grâce au formalisme classique de Kogelnik [Kogelnik (1969)], ces mesures de diffraction permettent d'estimer les modulations d'indice de réfraction à $1,38 \cdot 10^{-3}$, $2,01 \cdot 10^{-3}$ et $2,71 \cdot 10^{-3}$ pour les périodes de 240, 260 et 280 nm, respectivement. Par combinaison de ces valeurs de Δn avec les coefficients de couplage, il est possible de

remonter au recouvrement spatial modal Γ de chaque *WBG* grâce à la relation III.5 [Ams et al. (2017)].

$$\kappa = \frac{\pi \Delta n \Gamma}{\lambda_B} \quad \text{III.5}$$

Pour les trois *WBGs*, le recouvrement spatial modal semble être sensiblement équivalent avec une valeur centrée vers 28 ± 1 %, ce qui vient supporter la consistance de nos mesures et analyses en considérant qu'un unique guide d'onde est inscrit dans chaque *WBG*. Le report des valeurs caractéristiques mesurées et calculées pour ces trois *WBGs* a été effectué dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 Période, largeur, longueur, longueur d'onde de Bragg au premier ordre estimée et mesurée, coefficient de couplage, modulation d'indice de réfraction et recouvrement spatial modal pour chaque *WBG* de la Figure III-26.

Λ (nm)	W (μm)	L (μm)	λ_B estimée (nm)	λ_B mesurée (nm)	R (%)	κ (mm^{-1})	Δn (10^{-3})	Γ (%)
240	40	500	732,8	736,4	46,2	1 656	1,38	28,4
260	40	500	793,9	796,3	66,7	2 292	2,01	29,2
280	40	500	855,0	856,1	76,3	2 693	2,71	27,2

Une légère différence de valeur quantifiée à environ 5 % est observée entre la longueur d'onde de Bragg au premier ordre estimée et mesurée. Elle peut être expliquée par l'incertitude portant sur la dispersion estimée de l'indice de réfraction mais aussi par la précision des platines de translation (résolution de repositionnement de l'ordre de 40 nm), pouvant impacter la périodicité lorsque cette dernière est relativement faible.

Une étude de la qualité du comportement des *WBGs* en fonction de leur longueur a été entreprise ($L = 400, 600$ et $800 \mu\text{m}$). Sur la Figure III-27a relative à ces *WBGs*, le coefficient de couplage κ augmente de 1,23 à $2,41 \text{ mm}^{-1}$ lorsque la longueur du réseau diminue de 800 à $400 \mu\text{m}$. Ce comportement est interprété comme étant directement dû à la stabilité et à la qualité de repositionnement des platines de translation, restreignant l'efficacité globale du processus mis en jeu. En effet, quand la longueur de réseau augmente, la quantité d'erreur de repositionnement s'accumule, limitant donc artificiellement la longueur de cohérence du procédé. Cela se traduit certes par une augmentation de l'atténuation, mais aussi par une diminution du coefficient de couplage.

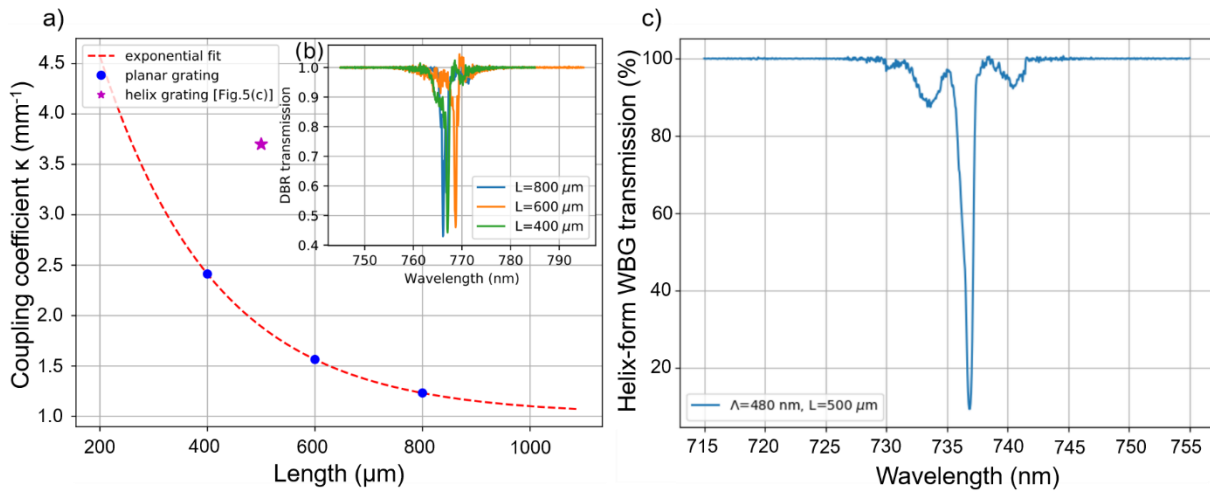


Figure III-27 a) Evolution du coefficient de couplage en fonction de la longueur L du réseau de Bragg, pour une période typique de 250 nm ; b) En insert de a), distribution spectrale de la transmission relative à ces réseaux ; c) Spectre de transmission.

Une décroissance exponentielle phénoménologique s'adapte à cette diminution de κ permettant d'en extraire l'asymptote pour les longueurs typiques de *WBGs* supérieures à 1 mm avec un $\kappa_{\text{lim}} \sim 1,2 \text{ mm}^{-1}$. De ce fait, une augmentation de longueur d'un *WBGs* au-delà de 1 mm ferait croître partiellement la réflectivité globale de ce *WBGs* tout en conservant une valeur relativement constante du coefficient de couplage. Toutefois, la diminution de la longueur du réseau à 200 μm conduit à une forte valeur de couplage à 4,5 mm⁻¹. Ces estimations sont à prendre avec précaution car nous ne disposons pas d'un modèle phénoménologique traduisant un comportement exponentiel décroissant. Toutefois, bien que cela reste à démontrer, il est envisagé que l'approche basée sur la photochimie de l'argent pourrait mener à de plus fortes valeurs du coefficient de couplage si tant est qu'une amélioration de la périodicité peut être obtenue, typiquement par l'emploi d'un masque de phase.

Afin d'améliorer l'efficacité d'atténuation et le coefficient de rétro-réflexion, une autre approche a été adressée consistant à améliorer le recouvrement spatial modal Γ , estimé à 28 % lors d'une géométrie plane. L'investigation d'une telle approche a été réalisée en tirant profit du caractère de structuration 3D du processus DLW.

Dans les mêmes conditions d'irradiation que précédemment, une structure périodique non plus plane mais composée d'une unique ligne de géométrie hélicoïdale compressée à base elliptique a été réalisée ($L = 500 \mu\text{m}$, $W = 40 \mu\text{m}$, $H = 8 \mu\text{m}$ et $\Lambda = 480 \text{ nm}$) avec un guide d'onde localisé au centre de cette hélice. La représentation schématique de cette structure est exposée en Figure III-28. Le spectre de transmission

obtenu est présenté en Figure III-27c permettant de mettre en exergue une atténuation de la transmission jusqu'à 9,4 %, équivalent à un coefficient de couplage de $3,7 \text{ mm}^{-1}$. En comparaison d'une structure linéaire, l'amélioration de κ est doublée. A première vue, cela suggérerait une augmentation d'un facteur 2 du recouvrement spatial modal à 56 %, ce qui serait tout à fait compatible avec le doublage de la hauteur du réseau, par rapport au *WBG* planaire. Toutefois, une telle amélioration de l'atténuation peut aussi provenir de deux autres aspects. Premièrement, l'inscription d'un *WBG* hélicoïdal réalisée en un unique passage laser pourrait réduire la quantité globale d'incertitude de repositionnement et par conséquent la distribution statistique des périodes qui lui est associée. En effet, une telle valeur de coefficient de couplage, i.e. $3,7 \text{ mm}^{-1}$, correspondrait à une structure planaire de $260 \text{ }\mu\text{m}$ de long (*cf.* Figure III-27a). Deuxièmement, comme la structure hélicoïdale à une période de 480 nm , il est possible que l'on observe une résonance d'ordre un ou d'ordre deux. Dans le cas d'une résonance d'ordre deux, l'atténuation pourrait résulter d'une combinaison de la réflexion et d'un mode découplé orthogonal à la direction de propagation [*Laberdesque (2016)*]. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour élucider ces phénomènes.

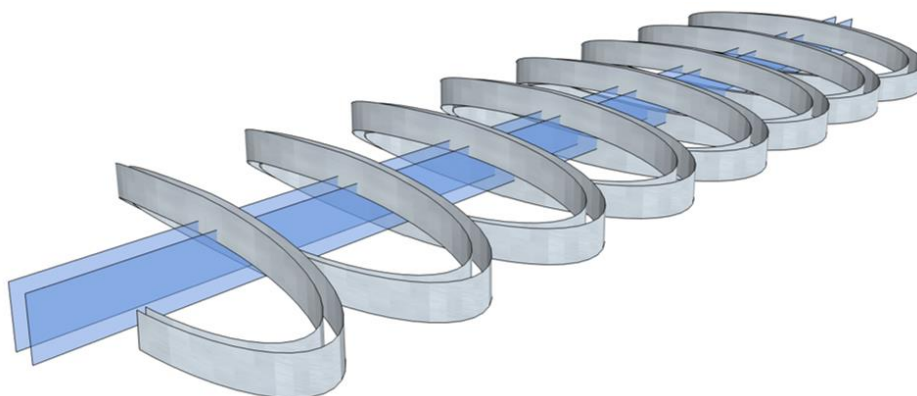


Figure III-28 Représentation schématique de la structure hélicoïdale, en gris, traversée du guide d'onde, en bleu.

5. Bilan de la démonstration de *WBG* supporté par la photochimie à l'argent dans un verre GPN

La démonstration pionnière de *WBG* porté par la photochimie de l'argent sous irradiation laser femtoseconde infrarouge a pu être pleinement réalisée dans un verre sodo-gallo-phosphate à l'argent.

L'accès direct à une périodicité de 240 nm a permis d'obtenir un comportement de réseau de Bragg au premier ordre dans le visible.

Considérant des faibles longueurs de réseaux ($500 \mu\text{m}$ ou moins), les mesures en transmission montrent des atténuations importantes, compatibles avec l'obtention de **forts coefficients de couplage**. Les valeurs obtenues de ce coefficient vont jusqu'à $2,4 \text{ mm}^{-1}$ pour une longueur d'onde de Bragg dans le visible à 765 nm et jusqu'à $2,7 \text{ mm}^{-1}$ dans le très proche infrarouge à 855 nm .

L'inscription laser directe prend tout son sens lorsque des **structures en trois dimensions** sont développées. Nous avons ainsi réalisé une atténuation de 10 dB avec un réseau de $500 \mu\text{m}$ de long seulement, grâce à la production d'un **WBG de forme hélicoïdale** permettant un recouvrement spatial modal meilleur qu'avec un WBG planaire.

V. Conclusion

Ce Chapitre III était axé sur la fonctionnalisation de compositions vitreuses phosphates oxyde et sodo-oxyfluorée.

Dans un premier temps, il a été démontré que des compositions GPN gallophosphates de sodium dopées à l'argent étaient capables d'être fibrées. Deux compositions vitreuses de photosensibilité opposée ont été soumises à l'exercice de fibrage par étirement d'un barreau de verre. De très faible photosensibilité, le verre GPN_P a prouvé sa capacité à être fibrable avec des pertes en sortie de fibre certes élevées (10 dB.m^{-1}) mais où aucun travail d'optimisation n'a encore été effectué. De forte photosensibilité, le verre GPN_O a souffert lors du fibrage d'une modification de sa surface induisant une fragilité non maîtrisée des fibres. Un dépôt métallique d'argent cristallisé a pu être observé en surface, certainement causé par une trop grande mobilité des ions argent dans la matrice.

Ensuite, le verre GPN_P de faible photosensibilité, dans lequel ont été inscrites des structures carrées par DLW proches de la surface, a été soumis à un rayonnement ionisant de type rayon X. Plusieurs caractérisations optiques ont été réalisées permettant de mettre en exergue la survie des structures photo-induites par la persistance des agrégats d'argent constituant ces mêmes structures. Cette résilience aux rayons X a pu être démontrée pour des doses relativement fortes de plusieurs centaines de grays.

Une étude comparative portant sur la propriété de réinscription a été opérée entre deux verres phosphates avec et sans ions co-mobiles à l'argent. Il a clairement été identifié trois comportements lors du rapprochement de deux lignes d'inscription laser dans ces deux matrices vitreuses. Lorsque deux lignes de fluorescence sont suffisamment

éloignées, aucun effet supplémentaire n'est rapporté. Lorsque deux lignes de fluorescence se chevauchent, les deux verres présentent une exaltation de leur concentration en agrégats d'argent. Enfin, lorsque deux passages laser se superposent, seul le verre possédant des ions co-mobiles à l'argent maintient une fluorescence significative. Dans le verre sans ions co-mobiles, une chute importante en espèces luminescentes semble être à l'origine de cette extinction de luminescence.

Pour finir, la confection d'une composition vitreuse GPN de forte photosensibilité a permis la démonstration pour la première fois de réseau de Bragg intégré à un guide d'onde par un unique contrôle des mécanismes de photochimie à l'argent durant une inscription laser directe. De façon non anecdotique, cette démonstration basée sur la propriété de réinscription d'un verre à l'argent met en évidence qu'un unique ion co-mobile à l'argent, tel que le sodium, est suffisant pour déployer la propriété de réécriture. L'efficacité des *WBGs* a été démontrée en mesure de transmission jusque dans la gamme du visible et corrélée à de forts coefficients de couplage. En tirant parti des avantages liés à la structuration laser en trois dimensions, des *WBGs* de géométrie complexe semblent pouvoir permettre des efficacités de réseau de Bragg exaltées.

Chapitre IV - Synthèse, caractérisation, mise en forme et fonctionnalisation de verres à base d'oxydes lourds pour l'optique infrarouge

I. Introduction

La gamme de transparence des matériaux vitreux d'oxydes classiques, i.e. à base de silice ou de phosphate, est limitée dans le domaine infrarouge par leur énergie de phonon relativement élevée. L'emploi de verres contenant exclusivement des anions soufrés ou fluorés a permis d'étendre la transparence jusque dans l'infrarouge (IR) lointain [Calvez (2017)]. Toutefois, cette transparence dans l'IR s'accompagne d'une perte de transparence dans le domaine UV-bleu et d'une mise en forme relativement contraignante sous atmosphère exempte d'oxygène. Le design de composition vitreuse à base d'oxydes lourds, tels que de gallium ou de germanium, permet de maintenir une transparence dès l'UV et de l'étendre jusque dans l'infrarouge moyen [Bayya et al. (2006)]. Grâce à cette transparence dans l'UV, une compatibilité avec la photochimie de l'argent est fortement envisagée. Ainsi, ces matrices vitreuses à base de germanium et/ou gallium dopées à l'argent sont susceptibles de présenter de nombreux atouts sous la forme de verres ou de vitrocéramiques, comme ce chapitre tentera de le montrer.

Durant la thèse de Téa Skopak [Skopak (2017)], une cristallisation de la phase non-centrosymétrique KGaGeO_4 a été observée dans le verre germano-gallate de potassium (GGK) de même composition. Un des moyens employés pour développer des matériaux photoniques transparents pour l'optique non-linéaire passe par la formation de vitrocéramique transparente [Kao et al. (1994); Komatsu et al. (1991)]. Pour ce faire, un contrôle minutieux des étapes de nucléation-croissance des cristaux de phase non-centrosymétrique de petites dimensions au sein du massif vitreux doit être maîtrisé. Cependant, dans le cas du verre GGK, la phase cristalline apparaissait préférentiellement en surface du verre lors d'un traitement thermique ce qui rend, en règle générale, impossible l'obtention de vitrocéramiques transparentes avec un taux de cristallisation élevé. L'essor de nouvelles techniques de frittage telle que le *Spark Plasma Sintering* (SPS) offre de nouvelles possibilités de vitrocéramisation de composition intéressante dont la cristallisation de surface limitait leur mise en forme [Bertrand et al. (2014)].

Une première partie de ce Chapitre IV sera consacrée à l'étude de la cristallisation du verre GGK. Par la suite, la mise en forme de pastilles de verre GGK et leur vitrocéramisation par frittage *SPS* sera étudiée.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'impact de l'ajout d'ion baryum dans la matrice vitreuse GGK lorsque cette dernière est dopée à l'argent. Diverses caractérisations des propriétés physico-chimiques avant et après différents traitements thermiques seront réalisées, suivies d'une étude sur les modifications photo-induites par inscription laser directe femtoseconde infrarouge.

Pour finir, la dernière étude sera focalisée sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques d'un verre germanate de baryum dopé à l'argent transparent jusqu'à 5,5 μm . La capacité à y transposer la photochimie de l'argent sera démontrée.

II. Vers la formation de vitrocéramique transparente pour l'optique non-linéaire et infrarouge à partir de poudre de verre oxyde GGK

1. Préparation et résultats préliminaires

Le verre GGK de composition molaire stœchiométrique en GeO_2 , $\text{GaO}_{3/2}$ et $\text{KO}_{1/2}$ a été préparé par méthode conventionnelle de fusion-trempe à partir de réactifs de haute pureté (GeO_2 : 99,999%, Ga_2O_3 : 99,998% et K_2CO_3 : 99%). Les poudres ont été placées et mélangées dans un creuset en platine puis chauffées à 1500 °C pendant 4 heures. Le mélange homogène liquide subit un refroidissement rapide par trempe dans de l'eau puis est placé dans une enceinte chauffante afin d'être recuit pendant 5 heures à T_g-30 °C. Les températures caractéristiques de transition vitreuse, de début et de maximum de cristallisation ont été obtenues par mesure de *DSC* sous une rampe de 10 °C.min⁻¹ sur des petits débris de verre et sont de 671±4 °C, 880±4 °C et 925±4 °C, respectivement. Des échantillons d'1 mm d'épaisseur sont coupés et optiquement polis sur deux faces parallèles.

Sur la Figure IV-1 sont rapportés les diffractogrammes d'un échantillon de verre GGK poli ayant subi un traitement thermique de 125 heures à 750 °C (T_x-130 °C). Les résultats de diffraction des rayons X sur l'échantillon massif (courbe noire) présentent une ligne de base relativement plate avec la présence de pics de diffraction, marqués d'un astérisque, correspondants à la phase cristallisée KGaGeO_4 , de même stœchiométrie que le verre.

Un pic de faible intensité n'a toutefois pas pu être indexé à $19,8^\circ$ (flèche verdâtre sur la courbe bleue). Cette phase cristallise dans un système $P6_3$ qui correspond à une maille primitive hexagonale possédant un axe de symétrie hélicoïdal 6_3 selon l'axe \vec{c} . Au regard du diffractogramme théorique de cette même phase (courbe noire), les pics marqués d'un astérisque rougeâtre révèlent une très forte intensité anormale. Les trois pics associés à ces astérisques se trouvent être de la famille de plan hkl $(0\ 0\ l)$ avec $l = 2n$ où n est un entier positif, se trouvant être les conditions de réflexion spécifiques à une symétrie d'axe hélicoïdal 6_3 . Le premier pic à $20,5^\circ$ correspond au plan $(0\ 0\ 2)$, le second à $41,6^\circ$ au plan $(0\ 0\ 4)$ et le dernier à $64,3^\circ$ au plan $(0\ 0\ 6)$. Après broyage, de larges halos, caractéristiques de phases amorphes, apparaissent et les rapports d'intensité des pics de diffraction de la phase KGaGeO_4 redeviennent normaux, excepté pour le pic à $20,5^\circ$ du plan $(0\ 0\ 2)$. Ce phénomène traduit une cristallisation de surface avec une orientation préférentielle selon l'axe \vec{c} , s'effectuant de la surface de l'échantillon massif poli jusque dans son cœur.

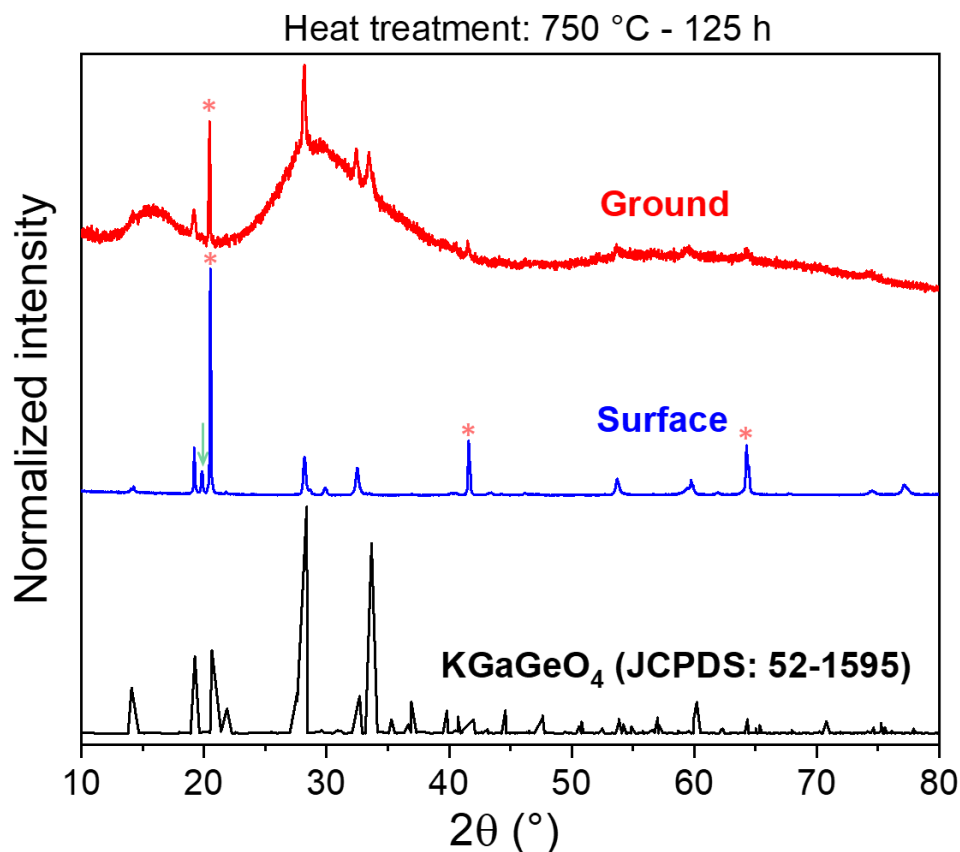


Figure IV-1 Diffractogramme X d'un échantillon massif poli de verre GGK après un traitement thermique de 125 h à 750°C (i.e. plus de 100°C sous la Tx), obtenu en surface (courbe bleue) et après broyage (courbe rouge). Le diffractogramme théorique de la phase cristallisée KGaGeO_4 (JCPDS : 52-1595) apparaît en courbe noire.

Afin d'étudier l'évolution de la cristallisation en fonction de la profondeur, une cartographie par spectroscopie Raman à 532 nm a été réalisée dans la profondeur de l'échantillon

massif poli ayant subi le traitement thermique à 750 °C pendant 125 heures. Les résultats de cette cartographie Raman sont présentés en Figure IV-2 de la surface jusqu'à 50 µm de profondeur. Pour information, en considérant un objectif d'ouverture numérique 0,75 et une longueur d'onde Raman de 532 nm, le paramètre confocal théorique de profondeur sondée pour chaque acquisition est de $2Z_R$ soit environ 800 nm. Cette profondeur est à comparer avec celle sondée lors de l'expérience de DRX qui est d'environ 35 µm pour un angle 2θ de 40 °. En encart de la Figure IV-2, sont présentés les spectres Raman de la poudre de verre GGK avant (courbe rouge) et après (courbe noire) traitement thermique à 900 °C, soit $T_p+20^\circ\text{C}$. Těa Skopak avait montré qu'un traitement thermique à cette température provoquait la cristallisation de la phase KGaGeO_4 [Skopak (2017)], ce qui est très probablement notre cas au vu de la similitude des spectres Raman. Bien que les mêmes bandes vibrationnelles apparaissent dans les deux spectres de l'encart, des contributions beaucoup plus fines sont observées dans le matériau cristallisé avec des intensités relatives différentes. Cette différence d'intensité peut être employée comme indicateur très relatif d'une proportion de phase majoritairement cristallisée ou amorphisée. Avec une présence prépondérante dans le massif vitreux et une absence remarquée dans le massif cristallisé, la contribution à 450 cm^{-1} est utilisée comme référence du massif cristallisé. A l'inverse, la contribution à 510 cm^{-1} étant la bande majoritaire dans le massif vitreux et moins marquée dans le massif cristallisé, elle servira de référence pour le massif amorphe. Le rapport d'intensité R_v , utilisé dans la suite de ce chapitre se fera entre l'intensité à 450 et 510 cm^{-1} .

Tel qu'extrait de la Figure IV-2, le rapport R_v évolue progressivement passant d'environ 2,8 à 0,9 lorsque le volume sondé en spectroscopie Raman est analysé en extrême surface ou à 50 µm en dessous de cette dernière, respectivement. Pour information, le rapport R_v vaut 0,8 pour le verre GGK obtenu par trempe. Cette décroissance progressive de R_v semble indiquer que le matériau devient de plus en plus amorphe avec la profondeur sondée. Au regard de l'expérience de DRX, cela serait en parfait accord avec l'hypothèse d'une cristallisation de surface qui s'étend progressivement vers le cœur du matériau.

En comparant les spectres Raman à 0 et -50 µm avec les spectres en encart, des disparités spectrales sont remarquées. Ainsi, le volume sondé est encore légèrement cristallisé à 50 µm sous la surface. Au contraire, l'analyse en extrême surface indique que les bandes de vibration sont plus larges qu'après un traitement thermique sur poudre à

900 °C (courbe noire en encart), ce qui indiquerait que le volume sondé n'est pas totalement cristallisé. La spectroscopie Raman permet donc d'entrevoir la présence significative de phases amorphe et cristallisée avec une répartition variable selon la profondeur, là où l'expérience de diffraction des rayons X laissait entrevoir principalement une réponse dominée par la signature de la phase cristallisée (*cf.* comparaison Figure IV-1 courbe noire et Figure IV-2). La description des diverses attributions de bandes de vibration est réalisée à la section III.1.

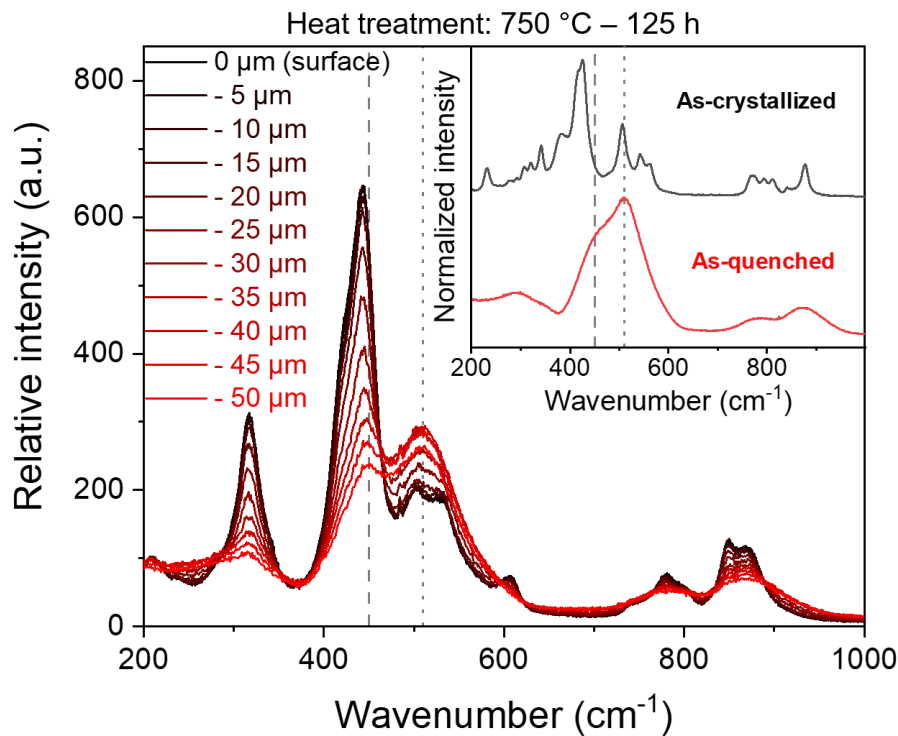


Figure IV-2 Evolution de la distribution spectrale Raman d'un échantillon massif poli GGK après un traitement thermique de 125 h à 750 °C en fonction de la profondeur sondée. Usage d'un micro-objectif 50 × - NA 0,75. Encart : spectres Raman de la poudre de verre GGK avant (courbe rouge) et après (courbe noire) un traitement thermique à 900 °C menant à la cristallisation de la phase KGaGeO_4 [Skopak (2017)]. Lignes verticales en pointillés et en tirets placées à 450 et 510 cm^{-1} .

2. Frittage par Spark Plasma Sintering

Le frittage *SPS* (*Spark Plasma Sintering*) est une technique de frittage sous l'application simultanée d'un champ électrique et d'une pression [Rahaman (2017)]. Ce type de frittage repose principalement sur l'effet Joule permettant une chauffe extrêmement localisée aux jonctions des grains de poudre (que ceux-ci soient amorphes ou cristallisés) et une diffusion accélérée des éléments chimiques [Rahaman (2017)].

Essentiellement employé pour obtenir des céramiques denses transparentes, le frittage *SPS* peut être utilisé pour développer des vitrocéramiques ou des compositions vitreuses difficilement accessibles par d'autres techniques de synthèse [Bertrand et al. (2014); Fu

et al. (2016); Gu et al. (2016); Hubert et al. (2011); Mayerhöfer et al. (2008); Riello et al. (2006); Xue et al. (2013)].

L'obtention d'une vitrocéramique par frittage *SPS* demande un contrôle strict des paramètres expérimentaux afin de passer progressivement d'un matériau amorphe à partiellement cristallisé. Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'obtention d'un massif vitreux amorphe puis dans un second temps, d'une vitrocéramique.

A. Formation d'un verre massif à partir de poudre de verre

L'expérience de frittage *SPS* a été réalisée en collaboration avec U-Chan Chung Seu, ingénieur de recherche à l'ICMCB, sur un équipement Dr Sinter Lab SPS-515S. Pour tous les frittages présentés, une pression de 40 MPa et une rampe en température de 50 °C.min⁻¹ ont été employées. Les massifs frittés d'un diamètre d'environ 1 cm et d'épaisseur d'environ 1 mm ont tous subi un polissage optique sur les deux faces après le frittage *SPS*.

La poudre de verre GGK, utilisée comme matériau de départ, a été obtenue après synthèse par fusion-trempe du verre GGK, tel que décrit dans la section précédente, puis d'un broyage manuel rapide d'environ 10 minutes au mortier porcelaine puis agate. Les jeux de deux pastilles de poudre de verre GGK sont exposés à la Figure IV-3. Ils correspondent à des frittage *SPS* réalisés à trois températures différentes avec un palier d'une minute, i.e. 675, 700 et 725 °C.

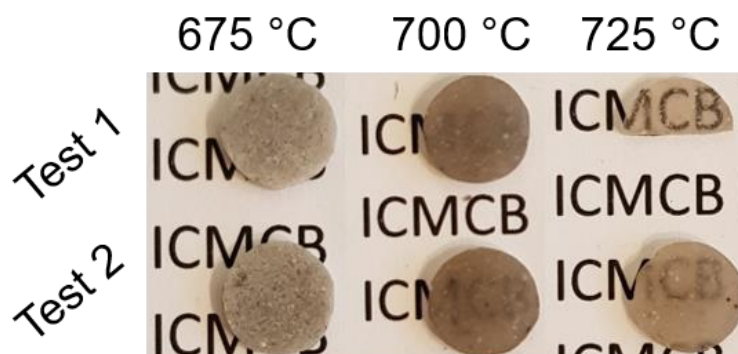


Figure IV-3 Photographie d'un jeu de deux pastilles de poudre de verre GGK obtenues par frittage *SPS* pour trois températures avec un palier d'une minute : 675, 700 et 725 °C.

En augmentant la température de palier, les pastilles deviennent translucides avec un aspect noirâtre et des inclusions blanchâtres. L'obtention de pastilles relativement similaires lors des deux essais effectués à chaque température de palier valide la répétabilité de l'expérience de frittage *SPS*.

Les courbes granulométriques sont reportées à la Figure IV-4 pour des poudres de verre GGK obtenues après un broyage long de 30 minutes (courbe rouge) et rapide de 10 minutes (courbe noire). Le broyage rapide donne lieu à une distribution en taille principalement centrée vers 20 μm et 110 μm , avec un D_{v50} de 54 μm . Le broyage long permet quant à lui d'obtenir une distribution en taille plus étroite avec un pic presque unique vers 15 μm pour un D_{v50} de 12 μm .

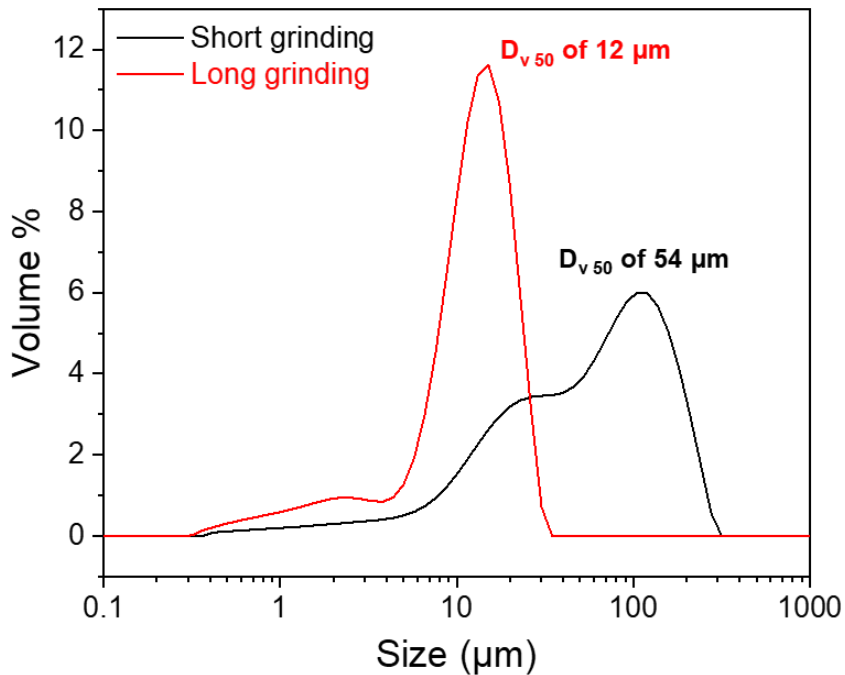


Figure IV-4 Courbes granulométriques exprimées en pourcentage volumique pour un broyage rapide (10 min, courbe noire) et long (30 min, courbe rouge) de la poudre de verre GGK.

Les courbes de transmission exprimées en coefficient d'absorption linéaire sont présentées à la Figure IV-5 pour des pastilles de verre GGK optiquement polies, qui ont été obtenues soit par trempe, soit par frittage *SPS* à partir de poudre de verre GGK broyée longuement ($D_{v50} = 12 \mu\text{m}$) frittée à 725 °C pendant 1 minute ou soit pendant 10 minutes. Une absorption quasiment nulle dans la gamme de transparence du verre GGK est observée pour les trois pastilles. Le verre obtenu par simple trempe présente un fort front d'absorption UV à 273 nm à $\alpha_{cm^{-1}}$, tandis que pour les pastilles obtenues par frittage *SPS*, le même seuil de 10 cm^{-1} est atteint à plus grande longueur d'onde dès 313 nm. La présence d'un phénomène de diffusion pourrait justifier un tel écart. A fort coefficient d'absorption α , les courbes d'absorption des pastilles obtenues par *SPS* tendent vers le seuil d'absorption du verre obtenu par trempe.

Le frittage de particules amorphes est généralement supposé se produire par mécanisme de flux visqueux juste au-dessus de la température de transition vitreuse et donc sans

effet de la granulométrie [Rahaman (2007)]. Toutefois, il semblerait qu'une large distribution de tailles de particules ou la présence de gros grains (Figure IV-4), i.e. supérieurs à plusieurs dizaines de microns, ait un impact négatif sur l'obtention de pastilles de verre GGK transparentes frittées par *SPS*. Cet impact négatif s'observe très bien entre la Figure IV-3 et la Figure IV-5.

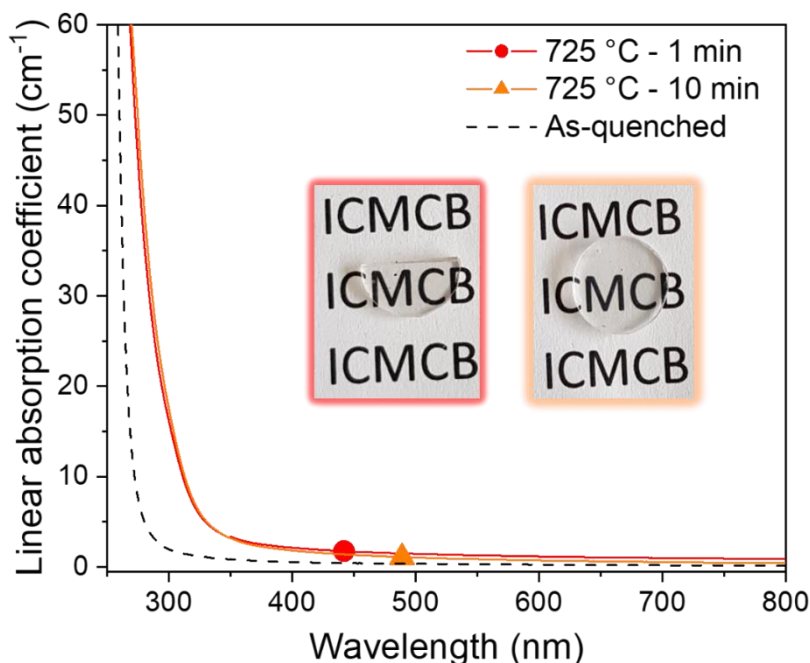


Figure IV-5 Evolution du coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde d'un massif de verre GGK optiquement poli obtenu par trempage (courbe noire en tirets), frittage SPS à 725 °C d'une minute (courbe rouge) et de 10 minutes (courbe orange). Les photographies respectives des échantillons par frittage SPS à 725 °C sont présentées.

Avec l'obtention remarquable d'un coefficient d'absorption linéaire inférieur à 1 cm^{-1} à 800 nm, nos travaux permettent d'établir une nouvelle référence dans le domaine, tant le coefficient d'absorption linéaire est proche de celui d'un massif obtenu par technique traditionnelle de synthèse. En effet, à notre connaissance, la littérature actuelle ne rapporte pas l'obtention de massif de verre par *SPS* avec un tel taux de transmission.

Afin de vérifier l'homogénéité, une cartographie (x, y) en spectroscopie Raman à 532 nm au centre de la tranche optiquement polie de l'échantillon vitrifié fritté par *SPS* à 725 °C pendant 1 minute a été réalisée. Un micro-objectif 10× d'ouverture numérique 0,25 a été utilisé. Cette cartographie a permis d'acquérir des spectres sur une surface de 1,375 mm × 1 mm avec des pas respectifs de 137,5 μm et 100 μm , pour un total de 121 spectres. Ces derniers ont tous été normalisés au maximum puis superposés, tels que présentés sur la Figure IV-6. La totalité des spectres présente une superposition *quasi*-parfaite entre eux (écart compris dans le bruit) et une excellente correspondance avec le spectre référence du verre obtenu par trempage (courbe en tirets noirs). Les légères variations en

amplitude observées sont attribuées à des variations de ligne de base. Ce résultat est en accord avec une amorphisation homogène de l'échantillon fritté par *SPS*.

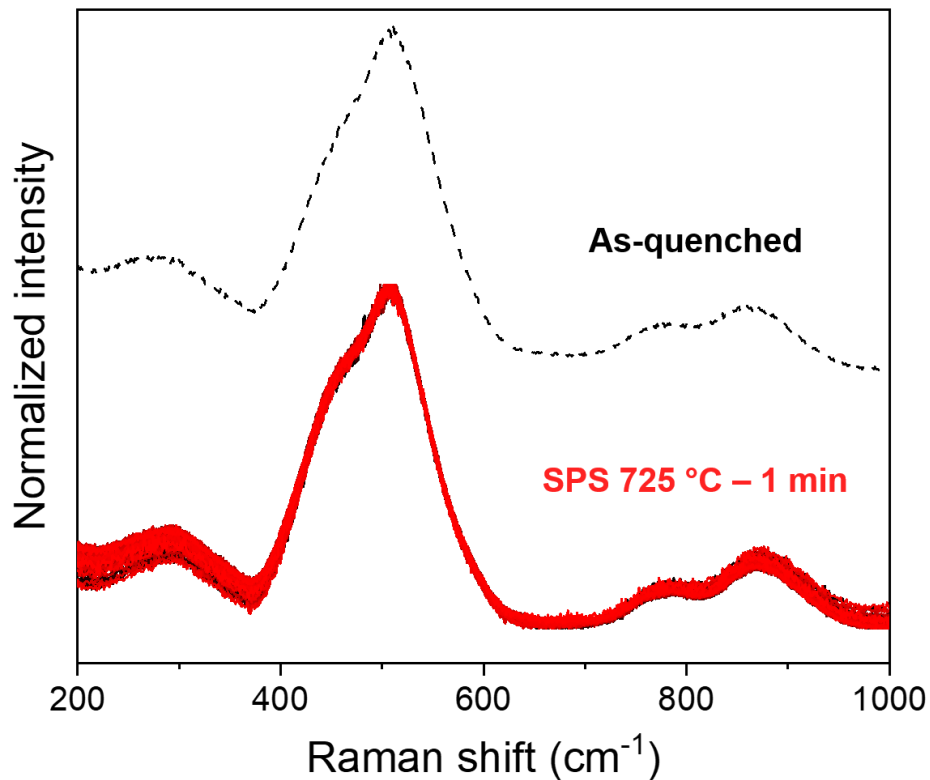


Figure IV-6 Superposition des 121 spectres Raman provenant de la cartographie (x, y) de la tranche optiquement polie de l'échantillon vitrifié fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute. En léger décalage, le spectre référence du verre obtenu par trempe. Objectif : 10 × - NA 0,25.

Une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) en électron secondaire, i.e. étude topographique, a été réalisée sur une fracture fraîche de l'échantillon GGK fritté à 725 °C pendant 10 minutes. Comme il est possible de l'observer au petit grossissement (Figure IV-7a), la surface de la tranche est relativement lisse avec une absence très marquée de rugosité, signe de l'absence d'interfaces. Un contraste léger clair-sombre laisse apparaître toutefois des petits défauts. Par augmentation du grossissement sur l'un de ces défauts (Figure IV-7b), une cavité résiduelle, entourée d'une surface lisse, de dimension *quasi* submicrométrique est constatée. Une forte rugosité y est observée en son sein. Bien que l'entité globale soit de dimensions *quasi* submicrométrique, il en existe trop peu pour pouvoir considérer que ces défauts soient responsables de la perte de transmission dans l'UV par diffusion de Mie (Figure IV-5). Toutefois, la rugosité présente au sein de ces cavités est fortement suspectée de générer de la diffusion de Rayleigh et ainsi être responsable de la perte de transmission dans l'UV.

SPS 725 °C – 10 min

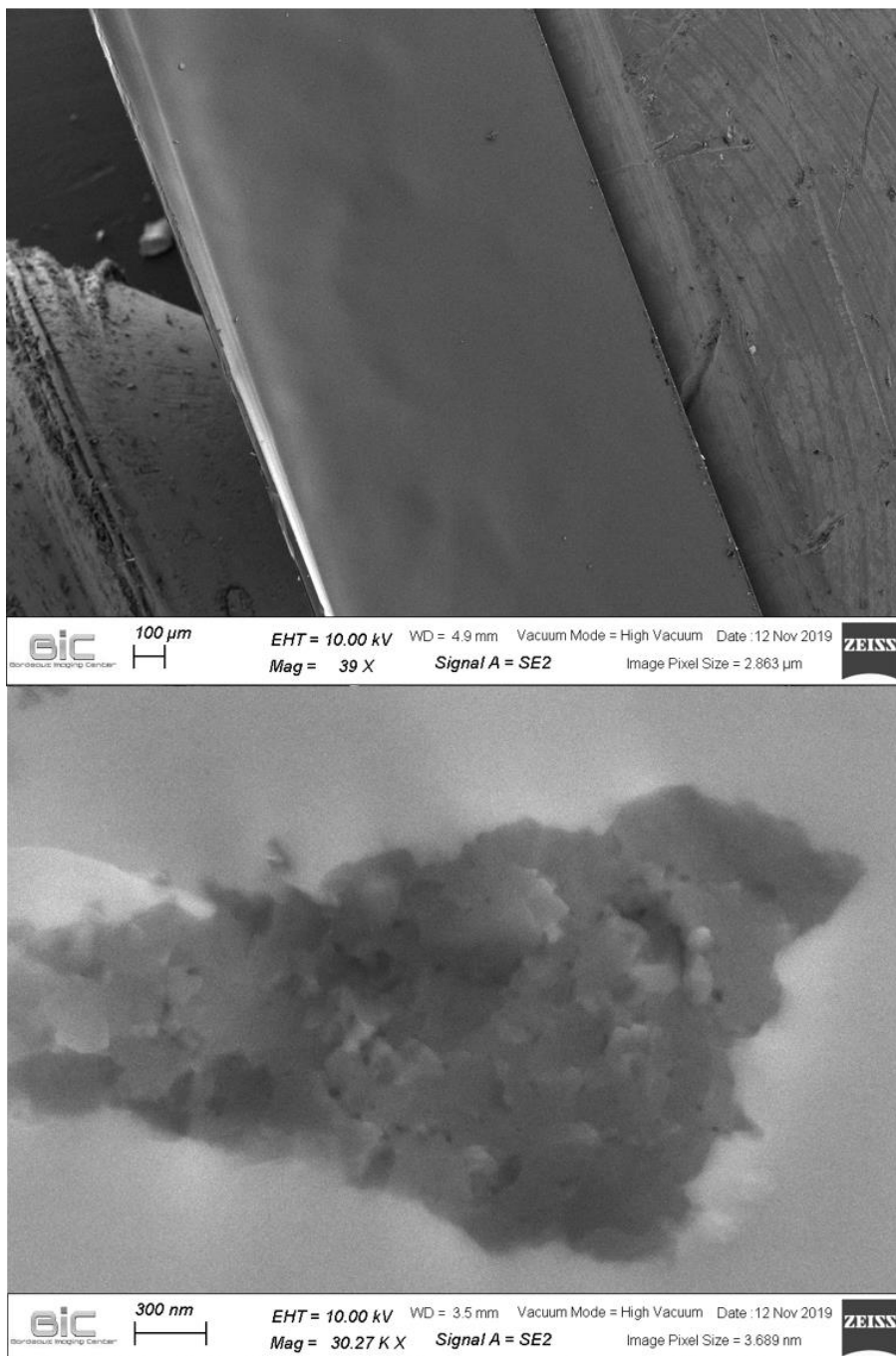


Figure IV-7 Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron secondaire de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 725 °C pendant 10 minutes avec un grossissement de a) 39 × et b) 30 000 ×.

B. Formation d'un massif polycristallisé non-orienté à partir de poudre de verre

Lors d'un même frittage *SPS*, une pastille de poudre de verre GGK a été frittée pendant 1 minute à 725 °C puis une autre minute à 900 °C. Les diffractogrammes X des deux faces polies ainsi que la photographie d'une partie du massif obtenu sont présentés sur

la Figure IV-8. Les pics de diffractions X ont pu être indexés à la phase KGaGeO_4 , qui pour rappel est la phase stœchiométrique à la composition du verre. Par superposition des diffractogrammes X, il apparaît une importante similitude des intensités de pics sans la présence d'anomalie de rapport d'intensité (Figure IV-1). Il apparaît ainsi que l'échantillon polycrystallisé présente la phase KGaGeO_4 avec des cristallites non orientées.

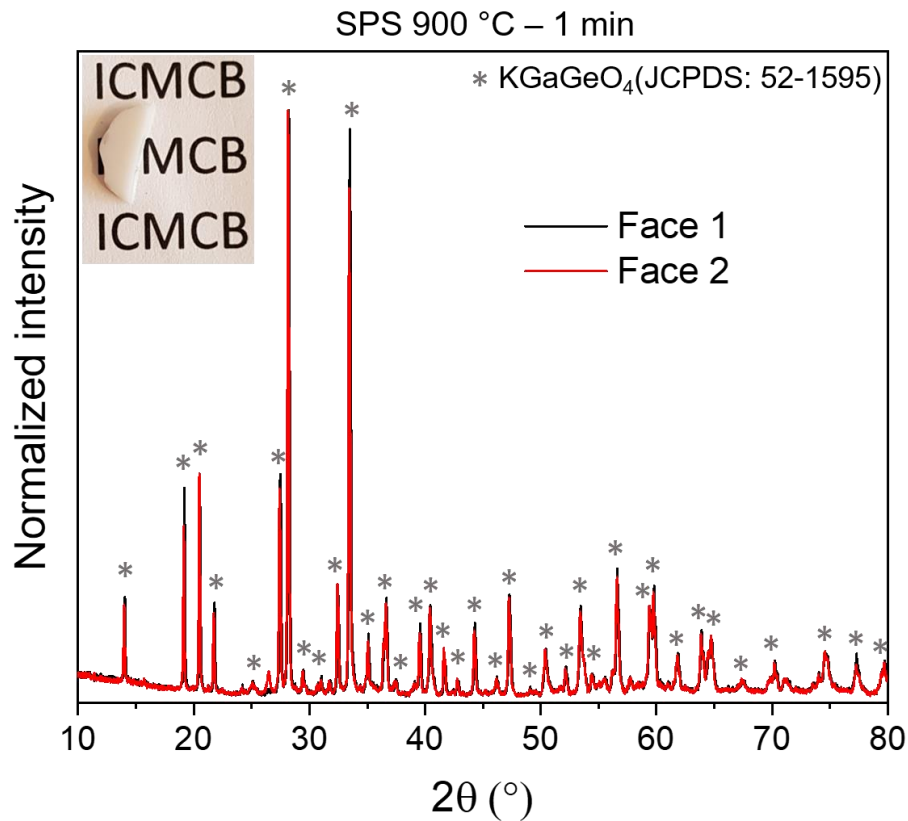


Figure IV-8 Diffractogrammes des rayons X normalisés des deux faces d'un massif de poudre de verre GGK fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute. En insert : photographie d'une partie du massif après frittage.

Afin d'étudier l'homogénéité de cristallisation au cœur du massif, une étude de cartographie (x, y) Raman à 532 nm a été effectuée au centre de sa tranche optiquement polie. Un micro-objectif 10× d'ouverture numérique 0,25 a été utilisé. La cartographie correspond à un carré $1 \times 1 \text{ mm}^2$ avec des pas de 100 μm , pour un total de 121 spectres. Tous ces spectres ont été normalisés puis superposés tels que présentés en Figure IV-9. La totalité des spectres présente une superposition *quasi*-parfaite entre eux et sont en accord avec le spectre référence du cristal KGaGeO_4 obtenu par traitement thermique à 900 °C. Les légères variations en amplitudes sont observées et attribuées à des variations de ligne de base. L'enveloppe globale des spectres Raman semble relativement identique, ce qui est en faveur d'une cristallisation homogène de la phase KGaGeO_4 au sein de la pastille.

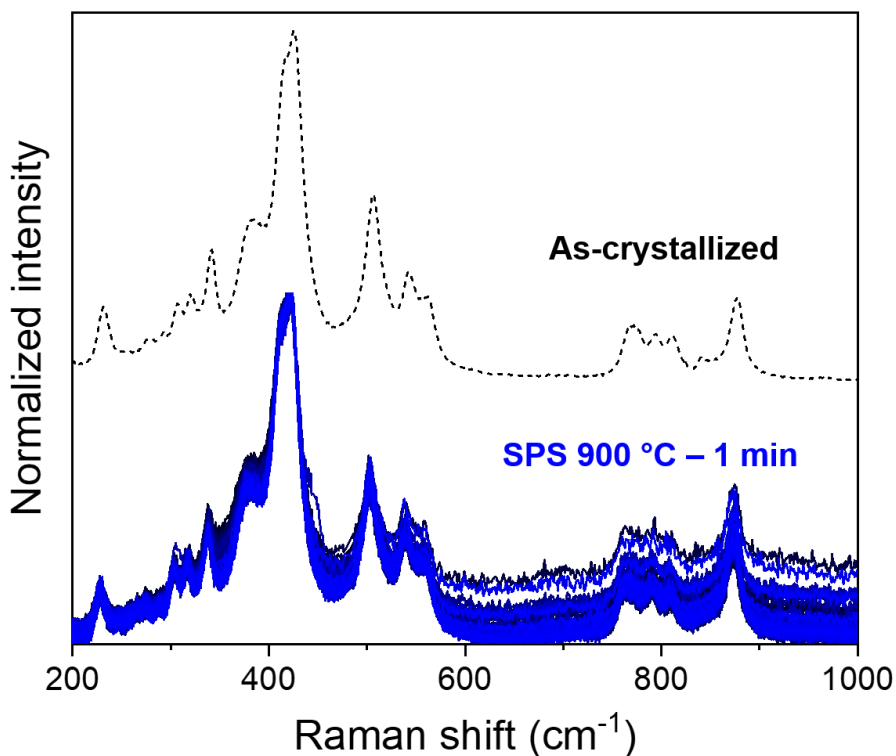


Figure IV-9 Superposition des 121 spectres Raman provenant de la cartographie (x,y) de la tranche optiquement polie de l'échantillon cristallisé fritté par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute. En léger décalage, le spectre référence du cristal KGaGeO₄ obtenu par traitement thermique à 900 °C. Objectif : 10 × - NA 0,25.

Comme pour la pastille amorphe, une étude par MEB en électron secondaire, i.e. étude topographique, a été réalisée sur une fracture fraîche de l'échantillon GGK fritté à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute. Une forte rugosité y est visible au petit grossissement (Figure IV-10a). La zone très claire sur la gauche de la tranche est due à un effet de charge électronique. A plus fort grossissement (Figure IV-10b), l'aspect rugueux est toujours présent sans la formation de cavité. Ainsi cette technique *SPS* permet la synthèse d'un matériau cristallisé de type GGK extrêmement dense.

SPS 900 °C – 1 min

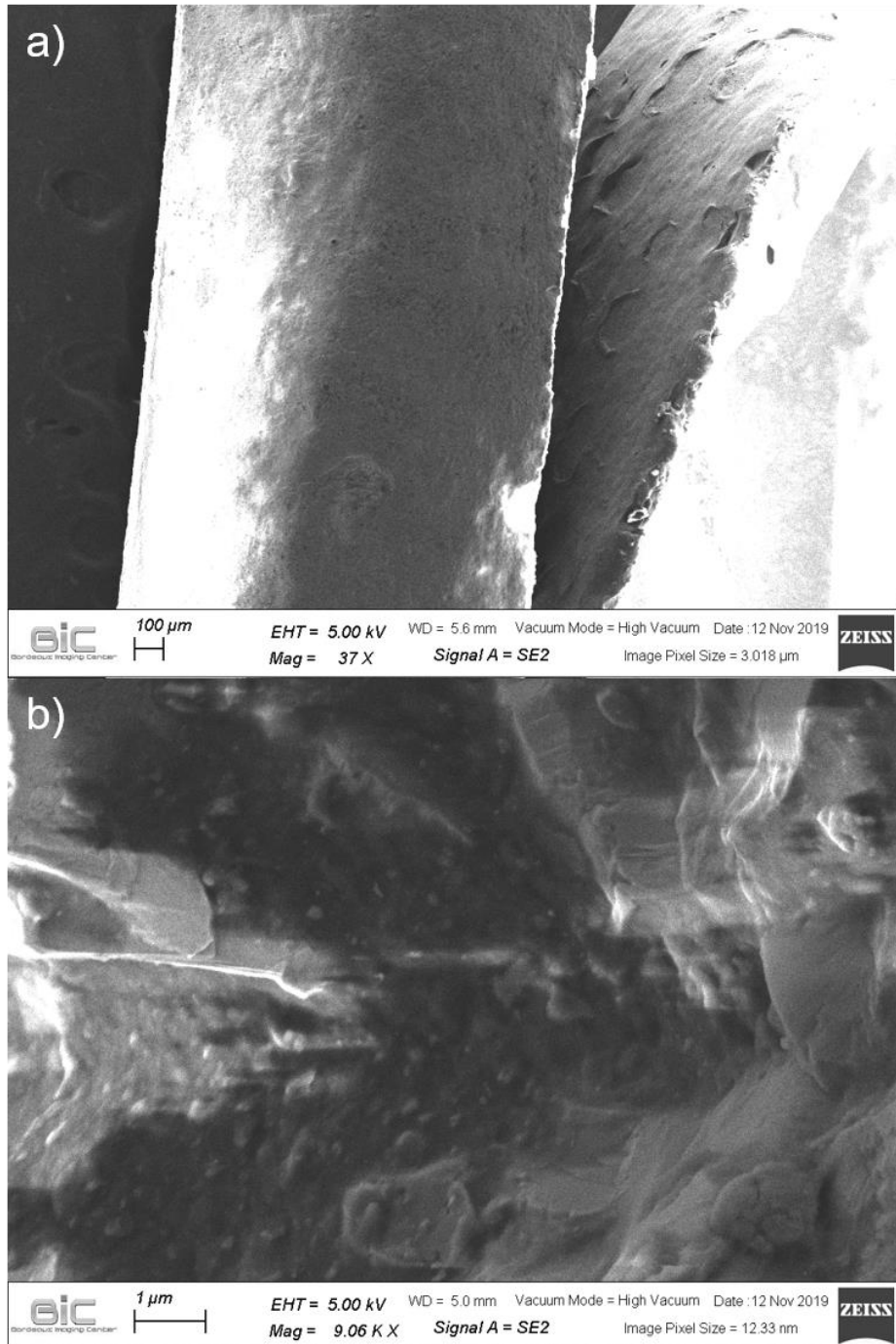


Figure IV-10 Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron secondaire de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 725 °C pendant 1 minute puis à 900 °C pendant une autre minute avec un grossissement a) 37× et b) 9 000×.

C. Vers la vitrocéramisation transparente d'un verre GGK

Dans la partie précédente, l'obtention par frittage *SPS* de pastilles totalement amorphes et denses, ou totalement cristallisées, denses et homogènes a pu être vérifiée. Afin d'obtenir une vitrocéramique transparente de phase cristallisée KGaGeO_4 , une étude doit être menée avec des paramètres de frittage *SPS* à l'entre-deux d'un verre et d'un cristal. Ainsi, plusieurs essais de frittage *SPS* ont été effectués à des températures comprises

entre la température suffisante de formation d'une pastille amorphe, i.e. 725 °C, et la température de cristallisation de cette dernière, i.e. 900 °C. Quatre pastilles ont été synthétisées. Chacune d'entre-elles a alors subi une rapide montée en température (50 °C.min⁻¹) jusqu'à atteindre respectivement 750, 770, 780 et 790 °C sans maintien de la température à un palier (temps de palier de 0 min en légende des figures). Il s'en est donc suivi une redescente rapide jusqu'à la température ambiante.

Les transmissions ainsi que les photographies de ces massifs sont présentées en Figure IV-11. Les massifs frittés par *SPS* à 750, 770 et 780 °C possèdent une transparence dans l'UV tout à fait similaire voire même meilleure à celle de l'échantillon de référence fritté 10 minutes à 725 °C. Ce décalage hypsochrome est quantifié à 10 nm pour un coefficient d'absorption linéaire de 20 cm⁻¹ pour l'échantillon fritté à 750 °C et à 5 nm pour les échantillons frittés à 770 et 780 °C. L'augmentation de la plage de transparence dans l'UV est tout à fait en accord avec l'hypothèse exprimée précédemment impliquant un phénomène de diffusion de Rayleigh causée par la rugosité des pores résiduels. En effet, une température de frittage plus élevée implique une diminution de la viscosité, réduisant en taille et en nombre les pores résiduels et donc la quantité de surface rugueuse diffusante. L'échantillon fritté à 790 °C par *SPS* est quant à lui moins transparent avec un coefficient d'absorption linéaire à 800 nm de 5 cm⁻¹ et croît relativement rapidement lorsque la longueur d'onde diminue.

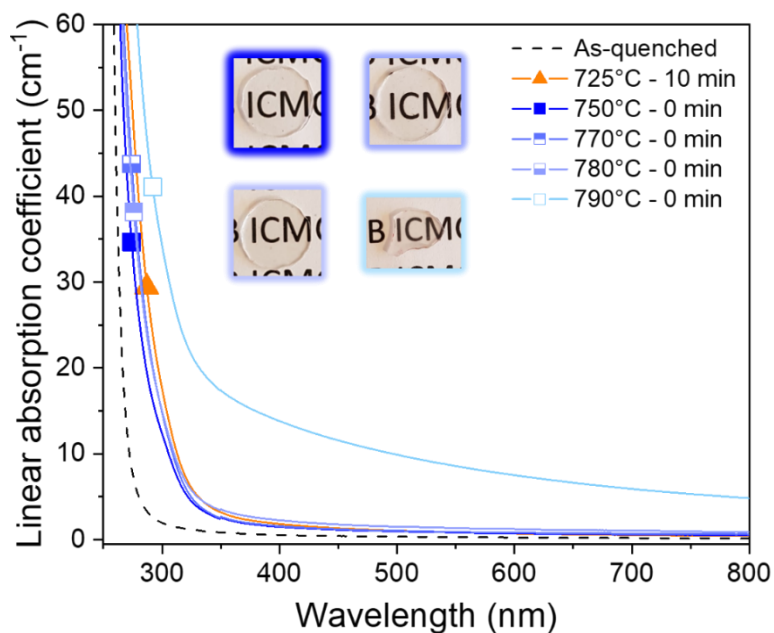


Figure IV-11 Evolution du coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde d'un massif de verre GGK optiquement poli obtenu par frittage SPS ponctuel à 750, 770, 780 et 790 °C. Les courbes de référence du verre GGK obtenu par trempe et frittage SPS de 10 minutes à 725 °C sont affichées. Les photographies respectives des échantillons par frittage SPS à 750, 770, 780 et 790 °C sont présentées.

Comme l'échantillon fritté à 790 °C présente les modifications les plus significatives en transmission, il y est attendu une plus grande facilité à y observer les effets du frittage *SPS*. Ainsi, la tranche fraîchement cassée de cet échantillon fritté à 790 °C par *SPS* a été analysée par microscopie électronique à balayage en électron rétrodiffusé avec une disposition particulière du détecteur (plus proche de l'échantillon et amplifiant l'intensité des électrons provenant des grands angles) permettant une sensibilité substantielle de topographie (Figure IV-12). A petit grandissement, l'analyse MEB (Figure IV-12a) permet de rendre compte d'un aspect relativement lisse de la surface avec l'apparition d'une quantité non négligeable en défauts ponctuels sombres, au centre desquels une zone blanchâtre est visible. En zoomant sur ces défauts (Figure IV-12), il apparaît des entités blanches relativement petites (quelques microns) et en relief, mais dont le contraste semble avoir été généré par effet de charge électronique. Non loin de ces entités, des formes filamenteuses blanches sont observées à la surface de l'échantillon et non en relief. L'étude en analyse chimique, non montrée ici, n'a pas permis de révéler de différences élémentaires entre le massif, les filaments et les entités ponctuelles. Bien qu'il faille rester prudent, le contraste des filaments pourrait donc provenir d'une zone plus dense en éléments chimiques.

SPS 790 °C – 0 min

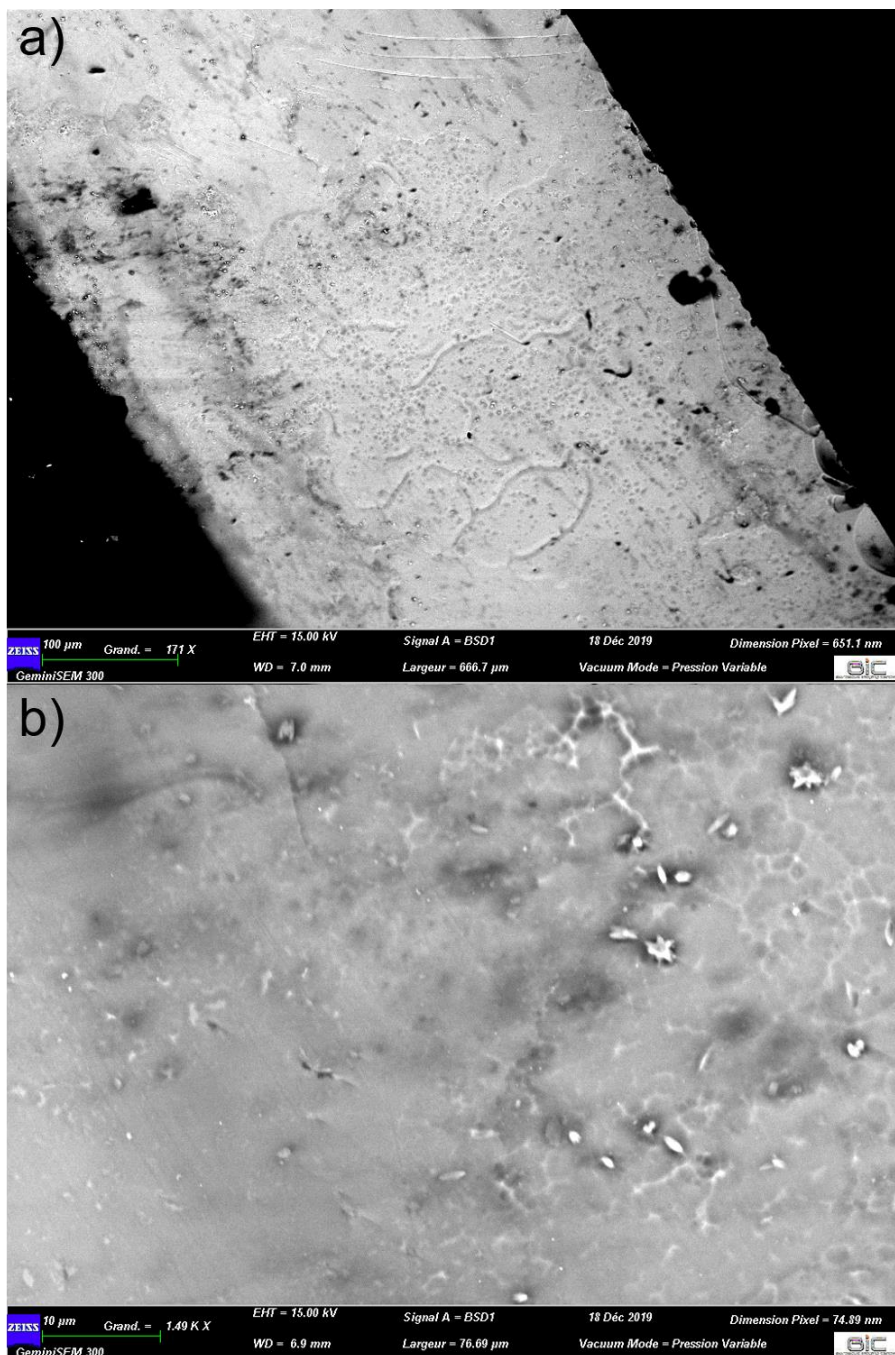


Figure IV-12 Micrographes de microscopie électronique à balayage en électron rétrodiffusé de la tranche fraîchement cassée d'une poudre de verre GGK frittée par SPS à 790 °C avec un grandissement de a) 171 × et b) 1 500 ×.

L'une des surfaces de la pastille de poudre de verre GGK obtenue par frittage SPS à 790 °C a été caractérisée par DRX (Figure IV-13). Que la caractérisation DRX soit courte (30 min - courbe noire) ou longue (8 h - courbe rouge), un halo de diffraction typique d'une entité amorphe est observé. Grâce à la diffraction X de longue acquisition, des pics nets de diffraction ont pu être enregistrés. Dans la gamme d'angle 2θ étudiée, la présence d'une phase KGaGeO_4 est identifiée. En considérant les résultats de DRX et d'imagerie

MEB, il serait tout à fait concevable de supposer que les filaments blancs soient en réalité des zones de cristallisation de la phase KGaGeO_4 .

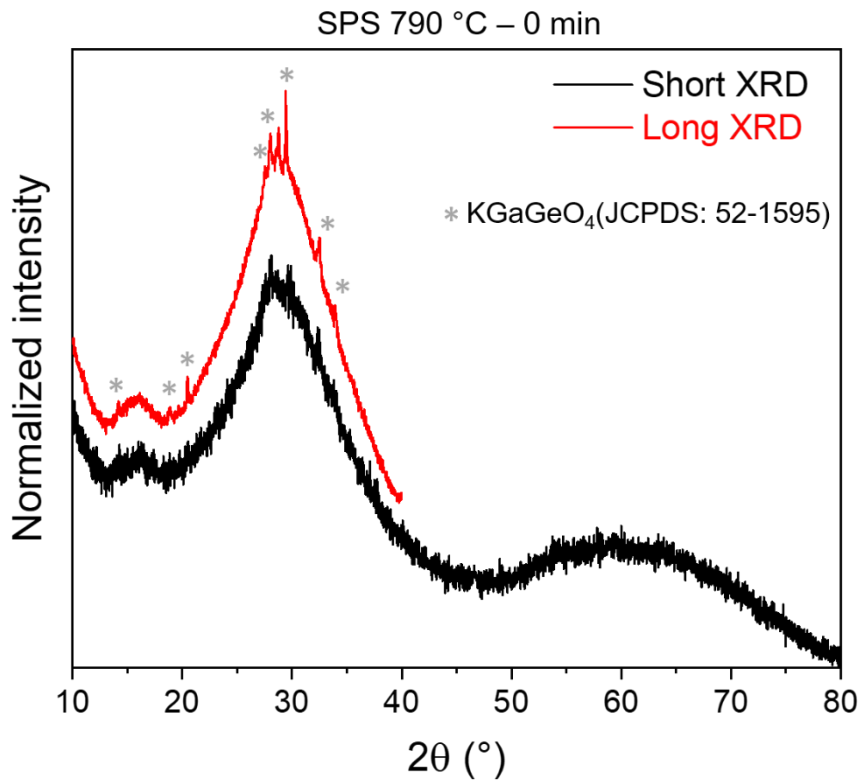


Figure IV-13 Diffractogrammes X d'une des deux surfaces du massif obtenu par frittage SPS à 790 °C.

Ce massif fritté par *SPS* à 790 °C a été examiné sous spectroscopie Raman à 532 nm. La Figure IV-14a montre l'image en lumière blanche en transmission de la zone étudiée lors de la spectroscopie Raman. La présence de défauts de taille *quasi*submicrométrique apparaît au sein même du massif. Un spectre Raman a été acquis sur l'un de ces derniers (halo rouge – Figure IV-14a) et superposé au spectre enregistré dans une zone vierge (halo noir – Figure IV-14a), tel que présenté en Figure IV-14b. L'évolution d'intensité relative du spectre pris dans une zone vierge montre un domaine relativement comparable au verre GGK ($R_v < 0,8$) obtenu par trempe ou par frittage *SPS* à 725 °C pendant 1 et 10 minutes (Figure IV-6), tandis que pour le spectre pris sur un défaut, l'augmentation des bandes à 300 et 450 cm^{-1} accompagnée d'une diminution de la bande à 510 cm^{-1} est caractéristique d'une zone partiellement cristallisée ($R_v > 0,84$). Au regard des Figure IV-12 et Figure IV-13, cette cristallisation correspondrait à la phase KGaGeO_4 qui se développerait en surface ou en jonction de grains.

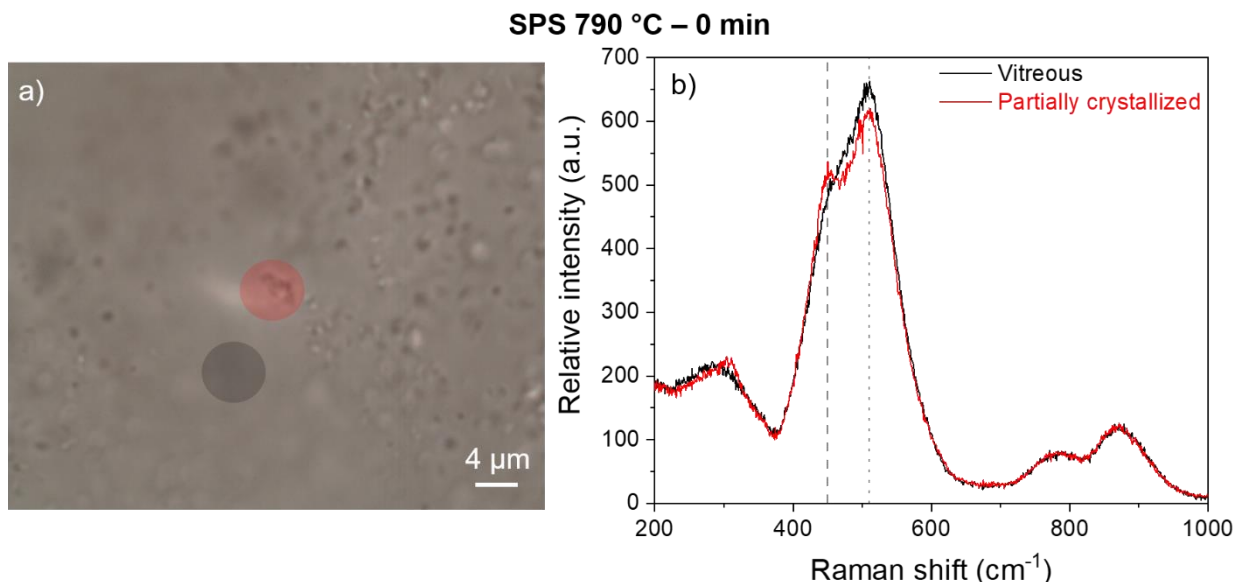


Figure IV-14 a) Image en lumière blanche en transmission du cœur du massif GGK obtenu par frittage SPS à 790 °C ; b) Spectre Raman des zones marquées d'un halo noir et rouge de l'image a). Image et spectres obtenus via un micro-objectif 100× – NA 0,9.

Afin d'étendre rapidement l'analyse et vérifier la corrélation entre la présence de défauts en imagerie de lumière blanche en transmission et la présence de zones cristallisées de phase KGaGeO_4 , une cartographie Raman (x, y) a été effectuée. Cette cartographie Raman (x, y) a été réalisée sur la zone englobant le défaut analysé précédemment (Figure IV-14), avec des pas de 500 nm. Un pas de 500 nm a été choisi pour obtenir un léger recouvrement entre chaque point analysé (résolution latérale théorique de 610 nm). Les résultats de cette cartographie Raman sont donnés en nuances de noir et rouge pour permettre de visualiser des variations du rapport d'intensité R_v (Figure IV-15). Par superposition de la cartographie Raman avec l'image en lumière blanche de la zone analysée, il apparaît une correspondance relativement remarquable permettant de confirmer que le défaut analysé correspond bien à une zone partiellement cristallisée avec la précipitation de la phase KGaGeO_4 .

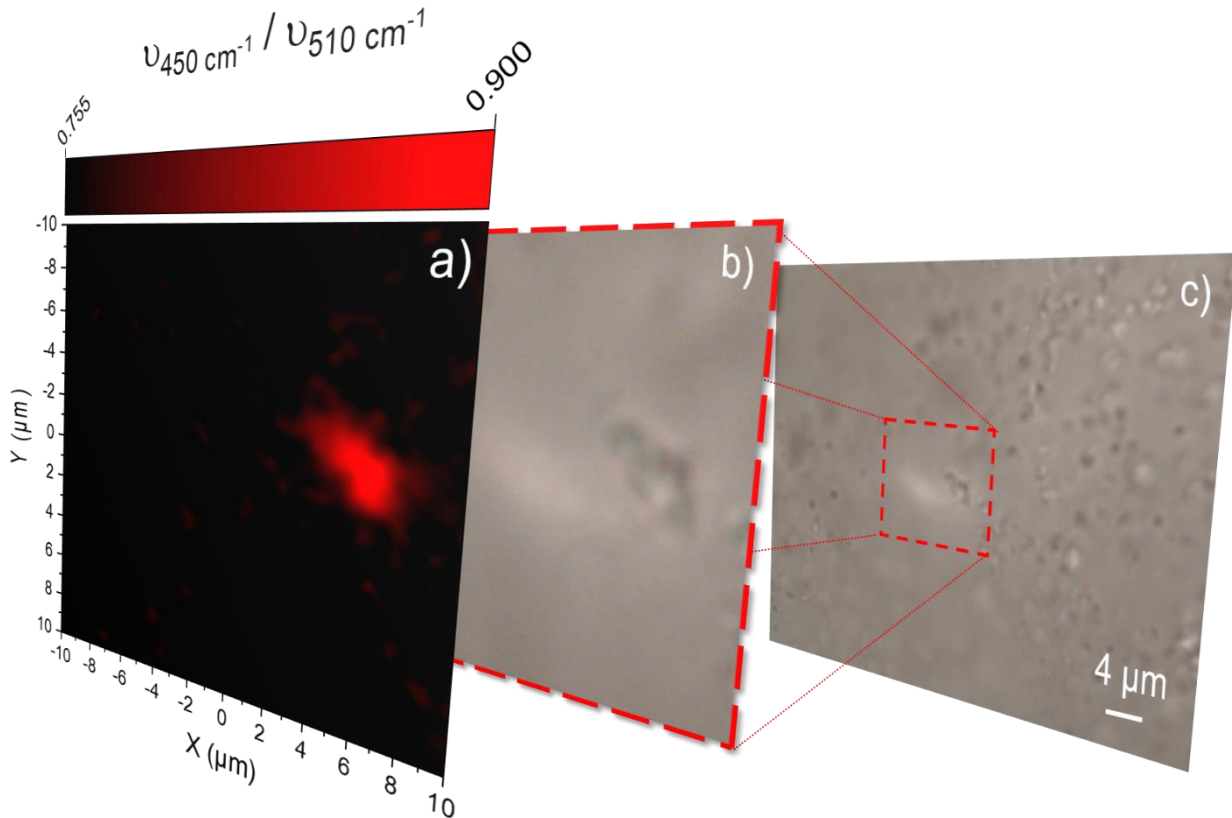


Figure IV-15 a) Représentation en nuances de noir et rouge d'une cartographie Raman (x,y) permettant de mettre en évidence des variations du rapport R_v du massif fritté à 790 °C par SPS ; Image en lumière blanche en transmission de b) la zone cartographiée obtenue par zoom numérique et c) de l'image globale dézoomée.

Dans le but de pousser plus loin la détermination d'une vitrocéramique, une même étude par spectroscopie Raman à 532 nm a été réalisée sur une pastille frittée à 780 °C par SPS. Pour rappel, ce massif présente une transmission similaire à une pastille frittée par SPS totalement amorphe, i.e. frittage à 725 °C pendant 1 et 10 minutes (Figure IV-11). L'image en lumière blanche en transmission de la zone étudiée lors de la spectroscopie Raman est présentée à la Figure IV-16a. Comme observé initialement dans la pastille frittée à 790 °C, la présence de défauts de tailles *quasi* submicrométriques apparaît au sein même de la pastille frittée à 780 °C. Toutefois, le nombre de défauts observables semble y être inférieur. Le spectre Raman correspondant (halo rouge – Figure IV-16a) est superposé au spectre enregistré dans une zone vierge (halo noir – Figure IV-16a), à la Figure IV-16b. L'évolution d'intensité relative comparée des deux spectres ne semble pas présenter de différence claire en première lecture. Le spectre différence entre le spectre du défaut et une zone vierge est présenté à la Figure IV-16c afin de faciliter la comparaison entre les deux spectres. Le spectre différence résultant permet de mettre en évidence une augmentation de l'intensité relative à 300 et 450 cm^{-1} s'accompagnant d'une diminution à 510 cm^{-1} . Ainsi, bien que la variation d'intensité soit faible, il semblerait

que des traces de cristallisation partielle soient visible. Si l'on considère que la cristallisation n'a lieu que sur des domaines spatiaux relativement étroits (surface ou jonction de petits grains), il est tout à fait cohérent de supposer qu'une petite fraction du volume sondé en spectroscopie Raman (un peu plus de $2 \mu\text{m}^3$) soit cristallisée et donne donc lieu à de très faibles variations.

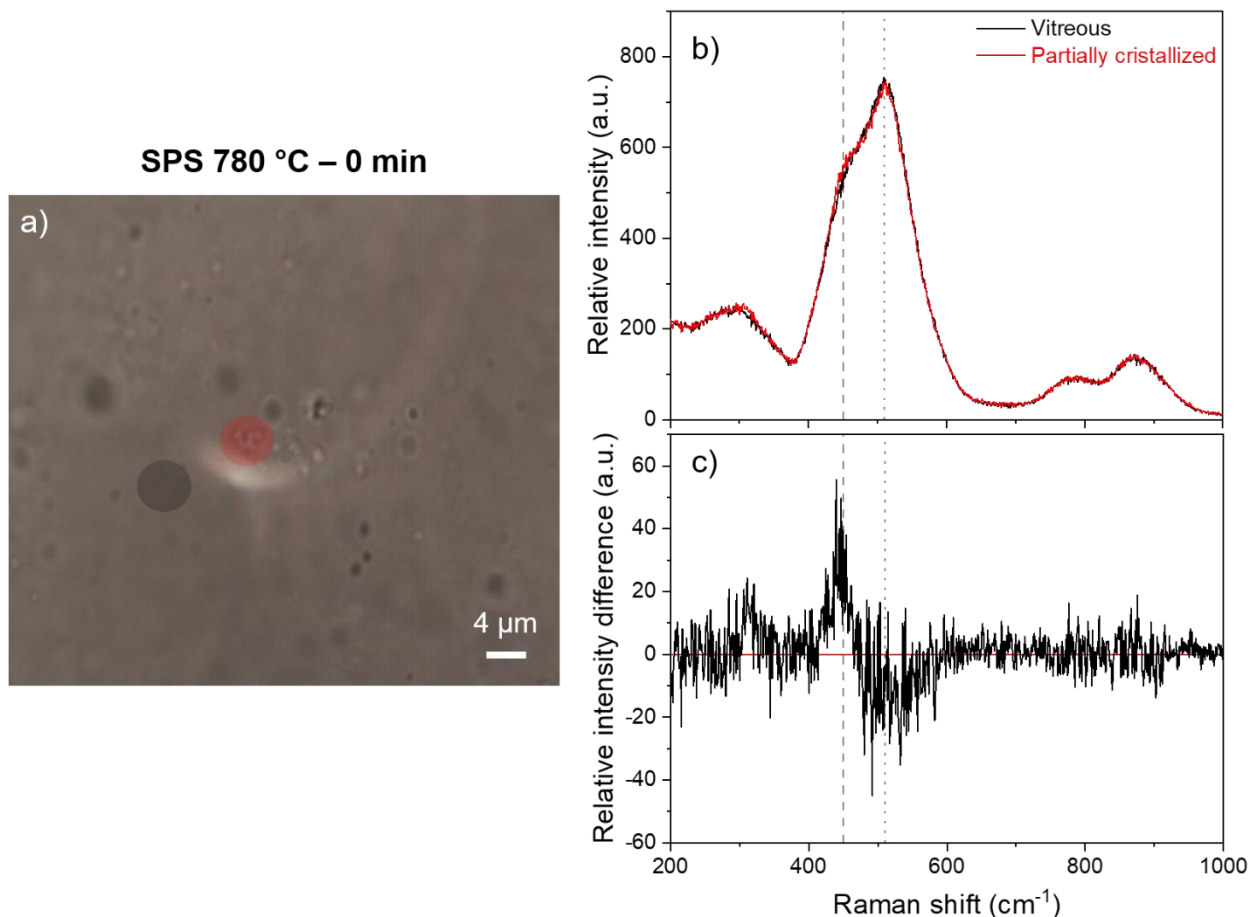


Figure IV-16 a) Image en lumière blanche en transmission du cœur du massif GGK obtenu par frittage SPS à 780 °C ; b) Spectre Raman des zones marquées d'un halo noir et rouge de l'image a) ; c) Spectre différence effectué entre le spectre du halo rouge et du halo noir. Image et spectres obtenus via un micro-objectif 100× – NA 0,9.

Une analyse cartographique (x, y) Raman de la zone englobant le défaut précédemment analysé a été réalisée avec des pas de 500 nm (Figure IV-17). Les résultats de cette cartographie Raman sont donnés en nuances de noir et rouge pour permettre de visualiser des variations du rapport d'intensité R_v entre 0,74 et 0,76 qui est ici beaucoup plus restreint que sur la pastille frittée par SPS à 790 °C (Figure IV-15), i.e. $0,755 < R_v < 0,9$. Par superposition de la cartographie Raman avec l'image en lumière blanche de la zone analysée, il apparaît une fois de plus une correspondance relativement remarquable. Un léger décalage en y entre la cartographie Raman et l'image en lumière blanche d'environ $0,5 \mu\text{m}$ est observable. Cela est très probablement dû à un mauvais repositionnement des platines au lancement de la cartographie ou à un léger décalage

du focus laser. Par considération de cette analyse Raman, il semble que la présence de la phase cristallisée KGaGeO_4 corresponde aussi aux défauts observés en lumière blanche dans cette pastille frittée à 780°C par *SPS*, comme après frittage à 790°C .

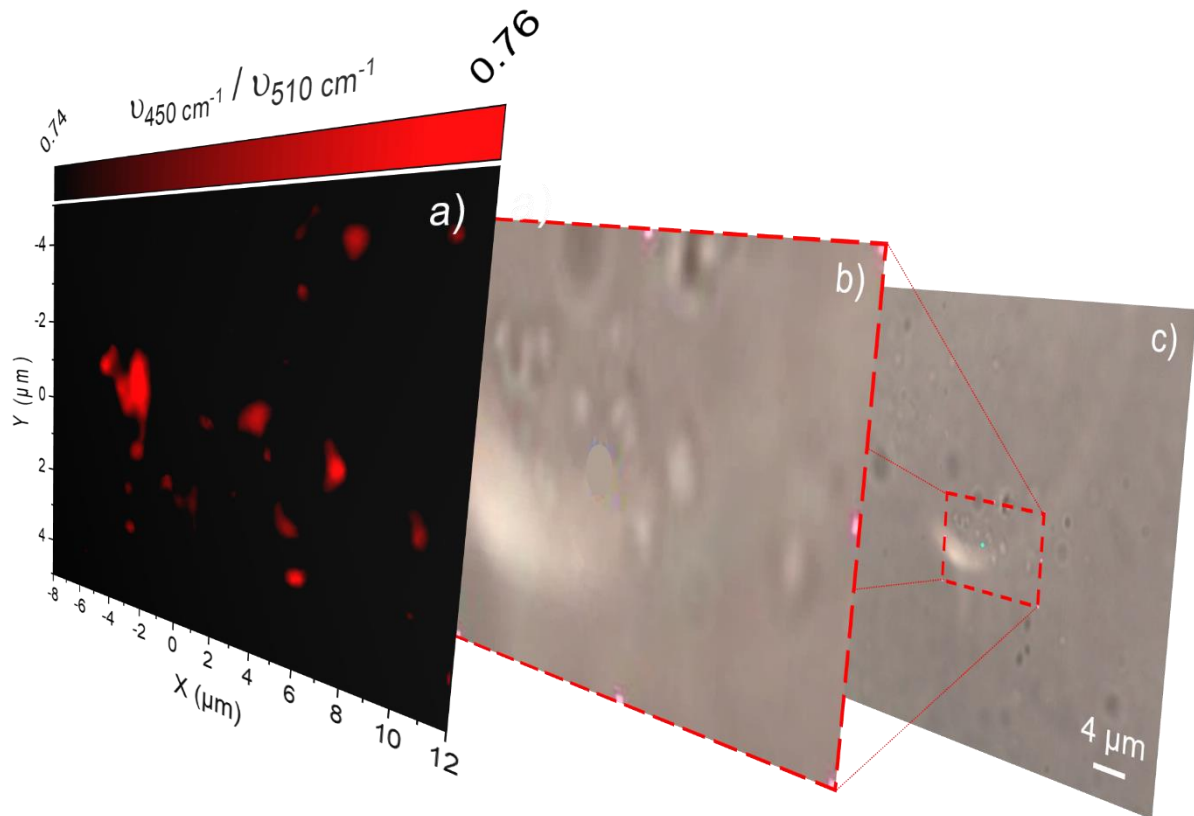


Figure IV-17 a) Représentation en nuances de noir et rouge d'une cartographie Raman (x,y) permettant de mettre en évidence des variations du rapport R_v du massif fritté à 780°C par *SPS* ; Image en lumière blanche en transmission de b) la zone cartographiée obtenue par zoom numérique et c) de l'image globale dézoomée.

Pour conclure, bien que l'obtention d'une vitrocéramique sous frittage *SPS* à 790°C soit intéressante et encourageante, la perte importante de transmission dans la gamme de longueurs d'onde du visible est réellement dommageable. *A contrario*, l'obtention d'une vitrocéramique de phase non-centrosymétrique KGaGeO_4 , par frittage *SPS* à 780°C , sans impact néfaste de la transparence dans cette même gamme de longueurs d'onde reflète l'avancée majeure de cette partie de chapitre.

3. Bilan de l'étude de frittage *SPS* du verre GGK

Le travail préliminaire à l'étude de frittage par *SPS* de poudre de verre GGK a permis de mettre en évidence une cristallisation de surface de la phase non-centrosymétrique KGaGeO_4 de groupe d'espace $P6_3$. Cette cristallisation est orientée selon l'axe \vec{c} de la surface vers le cœur du massif traité thermiquement.

L'étude de frittage *SPS* a révélé la capacité à former des pastilles de très haute transparence à partir de poudre de verre GGK ayant une granulométrie d'une dizaine de microns. L'obtention d'une transparence inférieure à 1 cm^{-1} dans la gamme de longueurs d'onde du visible permet d'établir, à notre connaissance, une nouvelle référence, pour la communauté scientifique, en matière de matériaux transparents synthétisés à partir de frittage *SPS*. Un frittage à haute température ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) permet d'obtenir une pastille polycristallisée de phase KGaGeO_4 non-orientée.

Pour finir, l'obtention de vitrocéramique transparente de phase cristallisée non-centrosymétrique KGaGeO_4 et sans impact néfaste sur la transparence a été démontrée.

En perspective, il serait intéressant de travailler avec des poudres de plus petites granulométries afin d'essayer d'augmenter le taux de cristallisation tout en continuant à n'avoir aucune perte de transparence. La prochaine étape de caractérisation serait d'effectuer une étude de génération de seconde harmonique des vitrocéramiques GGK.

III. Impact de la substitution en potassium par du baryum dans le verre stœchiométrique GGK dopé à l'argent

L'introduction d'argent dans le verre GGK est relativement délicate. En effet, bien que son incorporation durant la synthèse soit difficile mais réalisable, un noircissement à la surface du massif vitreux est observé quelques semaines après la synthèse par fusion-trempe. Afin de tenter de remédier à cette instabilité, l'incorporation de différents pourcentages d'ion baryum a été investiguée. L'étude suivante rapporte l'impact de l'incorporation d'ions baryum sur les propriétés physico-chimiques des verres.

L'incorporation d'ion baryum dans le verre GGK contenant de l'argent est réalisée par substitution de l'ion potassium. Cette substitution varie de 0, 5, 10 et 15 % en BaO avec $\text{KO}_{1/2}$. Les verres nommés GGBK sont préparés à partir d'oxyde de gallium (Strem Chemicals – 99,998 %), d'oxyde de germanium (Fox Chemicals – 99,999 %), de carbonate de baryum (Sigma-Aldrich – ≥ 99 %) et de nitrate d'argent (Alfa Aesar – 99,995 %). Une fois les précurseurs pesés, ces derniers sont introduits dans un creuset en platine pour être portés à fusion entre 1350 et $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (dépendant de la composition du verre) durant une quinzaine d'heures. Ce temps de fusion relativement important est nécessaire à la dispersion homogène de l'ion Ag^+ à l'échelle atomique afin d'obtenir des verres optiquement capables d'accueillir une irradiation laser femtoseconde. Une trempe à l'eau est réalisée afin de figer le mélange sans en bouleverser l'homogénéité. Après un recuit

thermique, 30 °C en-dessous de la T_g pendant 4 heures, l'échantillon est coupé à 1 mm d'épaisseur puis optiquement poli sur deux faces parallèles.

1. Modifications structurales

Ci-après, dans le Tableau IV-1 sont reportées les compositions théoriques et expérimentales déterminées par microsonde de Castaing (*EPMA*) des compositions de la série de verre GGBK dopé à l'argent. Aucun écart significatif des éléments formant la matrice vitreuse GGBK n'est observé. En effet, pour tous les éléments sauf l'argent, les rapports élémentaires expérimentaux correspondent aux valeurs théoriques avec une déviation d'un maximum de 2 %. La quantité d'ions argent apparaît être la moitié de ce qu'elle devrait être théoriquement. Afin de vérifier ces valeurs, une autre étude élémentaire a été conduite par spectroscopie optique avec couplage plasma induit par haute fréquence (*ICP-OES* pour *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) et rapporte les mêmes résultats. Au regard de ces deux résultats élémentaires complémentaires, il semblerait qu'il y ait une perte réelle d'argent lors de la synthèse des verres. Cela pourrait avoir lieu lors de la fusion des précurseurs avec une solubilité limitée de l'ion argent dans le mélange à haute température.

Tableau IV-1 Compositions élémentaires expérimentales et nominales avec la température de transition vitreuse et la quantité d'ions argent Ag^+ par centimètre-cube dans les verres GGBK.

LABEL	GaO _{3/2}		GeO ₂		BaO		KO _{1/2}		AgO _{1/2}		$N(Ag^+)$ (10 ²⁰ cm ⁻³) (± 3°C)	T_g
	(mol %)		(mol %)		(mol %)		(mol %)		(mol %)			
	Th.	Exp. (± 0,2)	Th.	Exp. (± 0,2)	Th.	Exp. (± 0,2)	Th.	Exp. (± 0,2)	Th.	Exp. (± 0,2)		
GGK	33,3	32,0	33,3	34,7	0	0	33,3	32,8	1	0,5	1,3	661
GGB5K	33,3	33,9	33,3	35,1	5,0	4,8	27,3	25,6	1	0,6	1,6	648
GGB10K	33,3	32,6	33,3	35,1	10,0	10,1	22,3	21,7	1	0,5	1,3	646
GGB15K	33,3	32,9	33,3	35,1	15,0	14,8	17,3	16,6	1	0,6	1,6	642

En utilisant les valeurs expérimentales d'ions argent Ag^+ détectées par *EPMA* et *ICP-OES*, et la masse volumique des verres considérés avec 0, 5, 10 et 15% en BaO valant respectivement 3,60, 3,85, 4,04 et 4,24 g.cm⁻³ (Figure IV-18), la concentration d'ions argent par centimètre-cube a pu être déterminée. En considérant une quantité d'argent à ±0,2 %, les variations en $N(Ag^+)$ sont supposées être dans le même ordre de grandeur

que la barre d'erreur. Il n'apparaît donc pas de différence de concentration volumique d'ions Ag^+ entre les verres de la série GGBK.

Les températures caractéristiques telle la température de transition vitreuse T_g , de début de cristallisation T_x et de maximum de cristallisation T_p ont été déterminées par mesures de *DSC* sur un morceau massif d'environ 70 mg. Les valeurs de T_g ont été reportées dans le Tableau IV-1. En substituant le potassium par du baryum, une diminution nette de la température de transition vitreuse d'environ 15 °C est constatée et ce, quel que soit le montant de la substitution, jusqu'à 15 mol%.

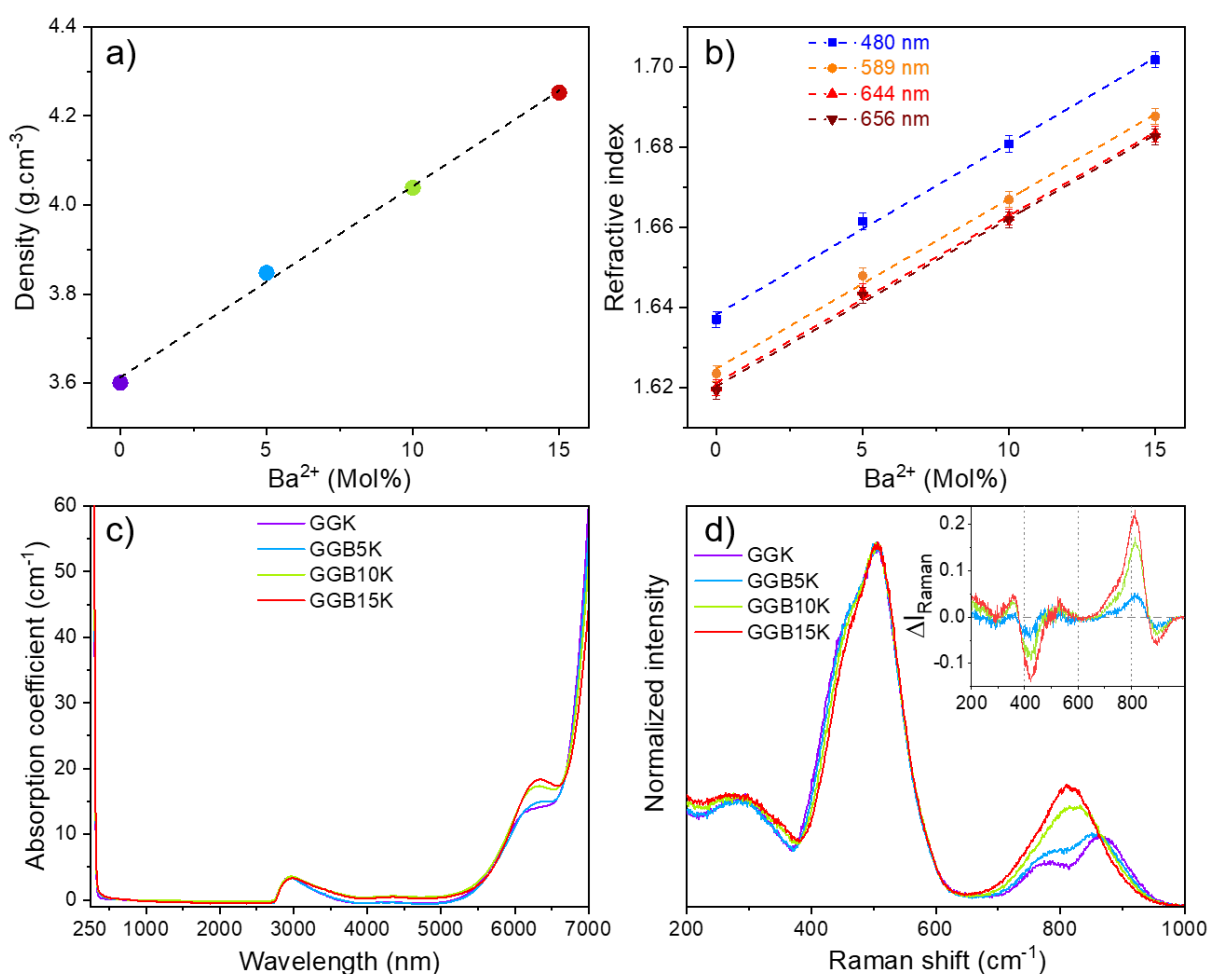


Figure IV-18 Propriétés de la série GGBK en fonction du taux de BaO : a) masse volumique ; b) indice de réfraction à 480, 589, 644 et 656 nm ; c) spectre du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV-Visible-IR moyen et d) spectre Raman normalisé à la bande principale à 510 cm^{-1} (en encart : spectre Raman différence avec le verre GGK sans baryum).

Afin de caractériser l'impact du baryum sur la matrice GGK, des mesures de masse volumique, d'indice de réfraction, de transmission optique et de spectroscopie Raman ont été effectuées. Leurs évolutions en fonction du taux de baryum sont présentées à la Figure IV-18. La masse volumique des compositions s'accroît linéairement ($R^2 = 0,99$) en fonction du pourcentage molaire de baryum pour commencer à 3,6 g.cm^{-3} à 0 mol% de

baryum et atteint $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$ à 15 mol% de baryum. La croissance de la masse volumique est donc de $0,042 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$ par pourcent d'ion baryum (Figure IV-18a). A toutes les longueurs d'onde étudiées, l'évolution de l'indice de réfraction montre une augmentation équivalente avec l'augmentation du pourcentage molaire de baryum (Figure IV-18b). La dépendance est elle aussi linéaire avec le taux de baryum avec une croissance de $0,0042 \pm 0,0001$ par pourcent d'ion baryum à toutes les longueurs d'onde investiguées. Ainsi, avec une si faible différence d'indice de réfraction entre 480 nm et 656 nm, la dispersion est considérée quasiment nulle aux limites de précision de la mesure ($\pm 0,002$).

La transmission optique donnée en coefficient d'absorption jusqu'à 60 cm^{-1} est présentée sur la Figure IV-18c. Cette dernière révèle un fort front d'absorption dans la région UV de 310 nm ($\lambda_{10 \text{ cm}^{-1}} = 316 \text{ nm}$) invariant avec le taux de baryum. Dans la région des grandes longueurs d'onde, une transmission étendue dans l'infrarouge jusqu'au front d'absorption multiphonon vers $5,5 \mu\text{m}$ est remarquée avec une première bande localisée vers $6 \mu\text{m}$. Au-delà de $6,3 \mu\text{m}$, l'absorption augmente fortement. Comme aucune précaution particulière n'a été prise pour l'environnement de synthèse des verres, des traces d'impuretés de groupe OH et CO_2 sont détectées à respectivement $3,2 \mu\text{m}$ et $4,3 \mu\text{m}$. Contrairement à ses homologues avec argent, le verre vierge GGK sans argent (Figure IV-5 - courbe noire en tirets) présente une coupure dans la région des basses longueurs d'onde plus éloignée dans l'UV (vers 270 nm), tel que rapporté également dans la littérature [*Bayya et al. (2006)*; *Skopak et al. (2019a)*]. Dans les verres GGBK avec argent, le front d'absorption à 310 nm est assigné à l'absorption des ions argent. Cette hypothèse est confortée par la présence d'un très fort front d'absorption localisé dans ce même domaine de longueurs d'onde pour les matrices vitreuses oxydes de type phosphate contenant des ions argent dans les mêmes proportions [*Bourhis (2011)*; *Guérineau et al. (2018)*].

Les spectres Raman des verres GGBK normalisés à la bande principale à 510 cm^{-1} sont présentés à la Figure IV-18d. Chacun de ces spectres peut être décomposé en trois parties : basse ($200 - 400 \text{ cm}^{-1}$), moyenne ($400 - 650 \text{ cm}^{-1}$) et haute fréquence ($650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$), où les évolutions les plus significatives apparaissent à 430, 730, 810 et 890 cm^{-1} . Afin de mieux caractériser les changements structuraux, les différences notoires observées sur les spectres Raman vis-à-vis du verre sans baryum GGK sont incluses dans l'encart. Tous les verres GGBK présentent deux enveloppes dans le domaine moyenne et basse fréquence pointant à respectivement 300 et 500 cm^{-1} . La première

peut être attribuée soit aux vibrations de cations modificateurs de réseaux dans des sites interstitiels larges [McKeown and Merzbacher (1995)] soit aux mouvements d'oxygènes en dehors du plan du pont $T - O - T$ ($T = \text{Ge}$ ou Ga en coordination tétraédrique) [Skopak et al. (2019b)], tandis que la seconde peut être attribuée à plusieurs contributions vibrationnelles de flexion de liaison $T - O - T$ [McKeown and Merzbacher (1995)] où le mouvement de l'oxygène est dans le plan du pont $T - O - T$ [Skopak et al. (2019b)]. L'épaulement à 430 cm^{-1} diminue lorsque le taux de baryum augmente. Dans le domaine des hautes fréquences des verres GGK et GGB5K, deux bandes pointant à 780 et 870 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique d'unité tétraédrique de gallium et germanium dans une configuration annulaire [Guérineau et al. (2019); Skopak et al. (2019b)]. En augmentant le taux de baryum tel que dans les verres GGB10K et GGB15K, une nouvelle contribution apparaît pour être prédominante à 810 cm^{-1} . Cette dernière est attribuée au mode d'élongation symétrique d'entités Q^3 dans un tétraèdre de germanium $[\text{GeO}_4]$, représentées $[\text{GeO}_3\text{O}^-]$ [McKeown and Merzbacher (1995); Skopak et al. (2017)]. L'apparition de la bande à 810 cm^{-1} s'accompagne d'une autre nouvelle contribution à 730 cm^{-1} pouvant être attribuée au mode d'élongation antisymétrique de l'entité $[\text{GeO}_3\text{O}^-]$, ainsi que d'une diminution d'une contribution à 890 cm^{-1} non attribuée dans la littérature.

De l'étude de spectroscopie Raman, plusieurs variations structurales sont clairement visibles lorsque le taux de baryum augmente au sein de la matrice vitreuse GGK. Tel que discuté précédemment par Skopak et al. dans les verres germano-gallate de sodium GGN [Skopak et al. (2019b)], le verre GGK peut être décrit comme un assemblage d'entités de gallium et de germanium en environnement tétraédrique. L'assemblage de ces entités tétraédriques peut donner lieu à des structures annulaires. Afin de compenser les charges négatives des entités $[\text{GaO}_4]^-$, le potassium occupe préférentiellement le site en compensation de charge de cette entité $[\text{GaO}_4]^-$. Une telle structure vitreuse peut être raisonnablement considérée [McKeown and Merzbacher (1995); Merzbacher and McKeown (1993)] puisque que la capacité à compenser les charges négatives de l'environnement tétraédrique du gallium $[\text{GaO}_4]^-$, exprimée par un rapport $\frac{2\text{Ba}^{2+} + \text{K}^+}{\text{Ga}^{3+}}$ supérieur ou égale à 1, est vérifiée.

En augmentant la quantité d'ion alcalino-terreux, la réponse Raman antisymétrique des entités de germanium et de gallium, avec compensation de charge, diminue, tandis que la réponse des modes d'élongation symétrique et antisymétrique des tétraèdres

[GeO₃O⁻] augmente. De telles variations peuvent être interprétées comme provenant de la création de nouvelles liaisons telles que *Ge – O – Ba*. En effet, cette nouvelle liaison est fortement pressentie puisqu'il y a maintenant suffisamment de charge positive pour compenser la charge négative des sites [GaO₄]⁻. Cette évolution conduit probablement à une augmentation de la taille des structures en anneaux et/ou à leur ouverture. Cette hypothèse est aussi supportée par la diminution de l'intensité Raman des mouvements *T – O – T* (avec *T = Ga* ou *Ge*).

Les modifications structurales observées par spectroscopie Raman, les évolutions linéaires de la masse volumique et de l'indice de réfraction rendent compte d'une évolution continue de la structure. Pour rappel, l'ion baryum est presque deux fois plus lourd que le cation le plus lourd du réseau GGK, i.e. le germanium, et possède presque deux fois la polarisabilité du cation le plus polarisable du verre GGK, i.e. le potassium. L'évolution linéaire de la masse volumique et de l'indice de réfraction avec le pourcentage molaire de baryum apparaît donc cohérente avec cette évolution structurale.

Enfin, si l'on considère un environnement structural modifié par l'augmentation en ion baryum, il est intéressant de notifier que le front d'absorption de l'argent n'est pas impacté ou seulement de façon marginale (Figure IV-18c). Cela laisse donc supposer que l'environnement proche de l'argent n'est pas impacté, ou pas suffisamment, pour donner lieu à un décalage de ce front, tel que nous l'avons observé avec les verres GPN (Chapitre II – III.2).

2. Luminescence des verres GGBK

A. Verre GGBK sans argent

La spectroscopie de luminescence du verre GGK sans argent a été réalisée en statique et résolue temporellement (méthode de déclin de l'intégration spectrale), et est présentée à la Figure IV-19. La luminescence du verre GGK non dopé à l'argent présente une unique bande d'émission pointant vers 650 nm de très faible intensité avec un temps de vie d'environ 20 μs. Conjointement, cette bande d'émission semble posséder, sans désomation, au minimum trois contributions d'excitation.

Grâce à l'analyse élémentaire d'*ICP-OES*, des traces de platine ont pu être mises en évidence dans ce verre et dans les verres contenant du baryum avec une concentration croissante en platine conjointe à l'augmentation en concentration de baryum, i.e. de 0,002 % massique (GGK) à 0,005 % massique (GGB15K). L'introduction involontaire de

platine se serait produite lors de la synthèse des verres par l'emploi de creuset en platine. Les ions Pt^{2+} et Pt^{4+} de configuration électronique en d^8 et d^6 respectivement, peuvent dans différentes matrices vitreuses posséder une luminescence rouge avec un temps de vie de l'ordre des microsecondes due aux transitions électroniques interdites $d - d$ [Bevilacqua and Eisenberg (1994); Boiruchon et al. (2019)].

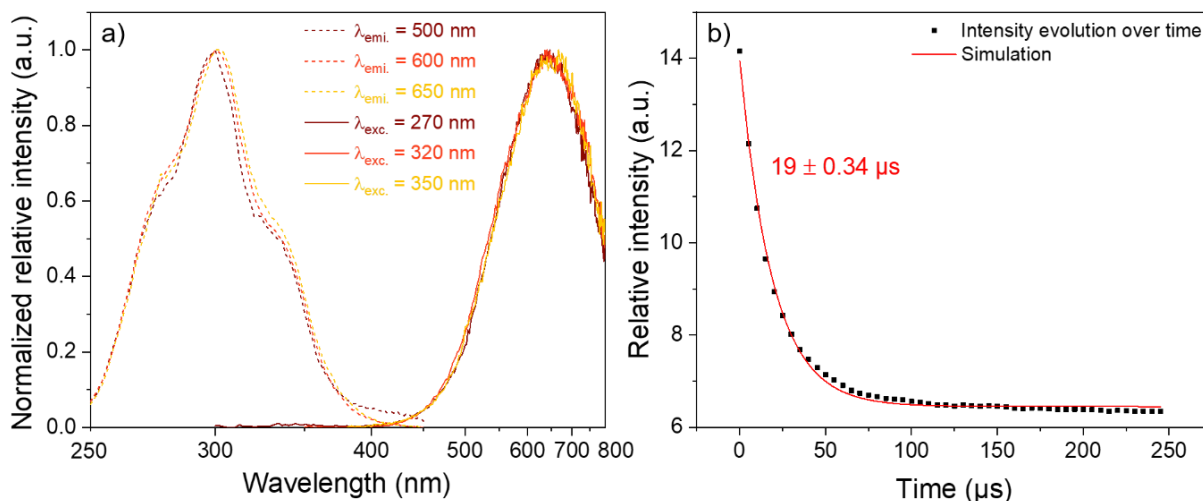


Figure IV-19 a) Luminescence du verre GJK sans argent ; b) Temps de vie extrait de l'intégration globale spectrale après une expérience de spectroscopie résolue temporelle sous une excitation à 355 nm.

B. Verre GGBK avec argent

L'étude des propriétés de luminescence statiques et résolues en temps (méthode de *single photon counting*) des ions argent a été réalisée sur les verres de la série GGBK. Plusieurs longueurs d'onde d'excitation et d'émission ont été explorées et seules deux longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{emi.} = 350$ et 450 nm) et d'excitation ($\lambda_{exc.} = 270$ et 320 nm) ont été sélectionnées. Les résultats correspondants sont présentés à la Figure IV-20a. Le spectre d'excitation à 350 nm (courbe bleue en tirets) révèle au moins une bande d'excitation avec une amplitude maximale à 280 nm, tandis que le spectre d'émission associé à cette excitation (courbe bleue en trait plein) met en exergue une large bande centrée vers 420 nm. En photoexcitant le verre à 320 nm, un décalage bathochrome est observé pour l'émission centrée à 470 nm. Le spectre d'excitation associé montre une bande intense centrée à 310 nm. Bien que plusieurs travaux théoriques et expérimentaux décrivent dans des verres phosphates une telle luminescence comme provenant d'agrégats d'argent [Chen et al. (2002); de Castro et al. (2019); Fares et al. (2017); Kuznetsov et al. (2013); Velázquez et al. (2012); Zhao et al. (2019)], il apparaît difficile ici de corréler cette luminescence à la présence d'agrégats d'argent dans des verres germano-gallates Figure IV-20a. Cette émission pourrait tout aussi bien provenir de

l'émission de paires Ag^+-Ag^+ , donnant lieu dans les verres phosphates de zinc à une émission vers 380 nm pour une excitation à 290 nm.

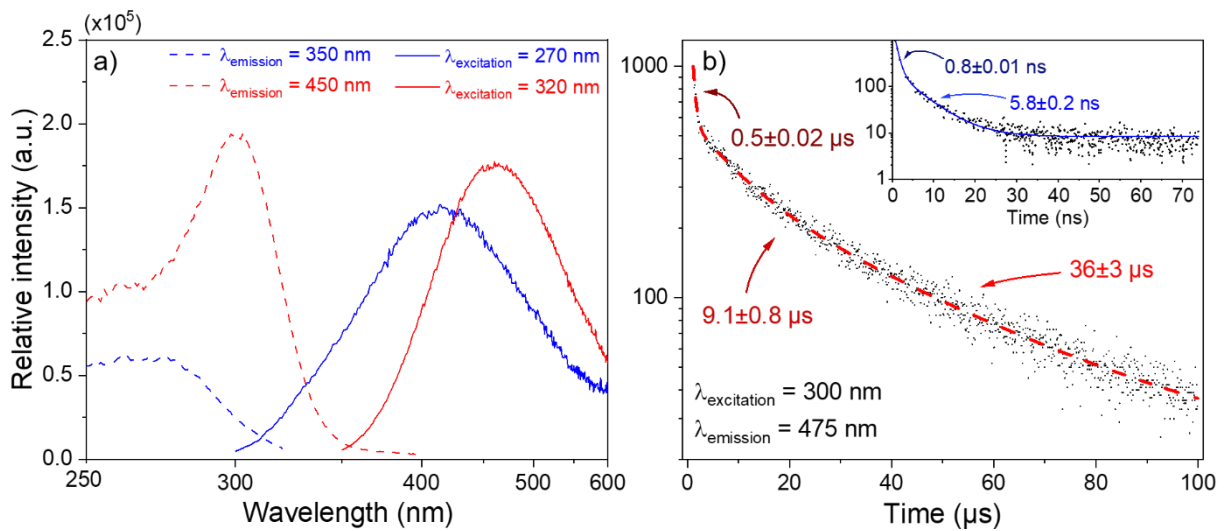


Figure IV-20 a) Spectres d'émissions et d'excitations ; b) Temps de vie en échelle microseconde et nanoseconde (encart) pour une longueur d'onde d'excitation de 300 nm et d'émission de 475 nm du verre GGK dopé à l'argent.

Les mesures de déclin du verre GGK contenant des ions argent pour une excitation à 300 nm et une émission à 475 nm sont présentées à la Figure IV-20b à des échelles de temps nano et microsecondes. Ces déclin ont été obtenus par la technique de *Single photon counting*. A l'échelle des temps longs, trois fonctions exponentielles du type $\exp(-t/\tau)$ (avec τ la durée de vie et t le temps) peuvent être extraites donnant lieu à trois temps de vie de 0,5, 9,1 et 36 μs , respectivement. Pour l'échelle des temps courts, deux déclin sont observés mesurés à 0,8 et 5,8 ns dont le déclin le plus court est très probablement dû à l'impulsion de la lampe nanoflash. Ainsi, seul le temps de vie à 5,8 ns est considéré. Par la suite, une expérience combinant les temps de vie nanoseconde et microseconde a été effectuée (non montré ici), et permet de mettre en évidence que l'amplitude du temps de vie court nanoseconde est au minimum 5 fois supérieure à celle des temps de vie longs.

Afin de pouvoir comparer la luminescence des verres de la série GGBK, leur distribution spectrale normalisée a été superposée sur la Figure IV-21 pour les quatre longueurs d'onde considérées de la Figure IV-20. Quelle que soit la longueur d'onde explorée, la distribution spectrale est relativement similaire. Toutefois, pour les deux compositions vitreuses possédant le plus de baryum, un léger décalage vers les hautes longueurs d'onde d'environ 5 à 20 nm est constaté sur le spectre d'émission sous excitation à 270 nm et les spectres d'excitation pour une émission à 450 et 320 nm.

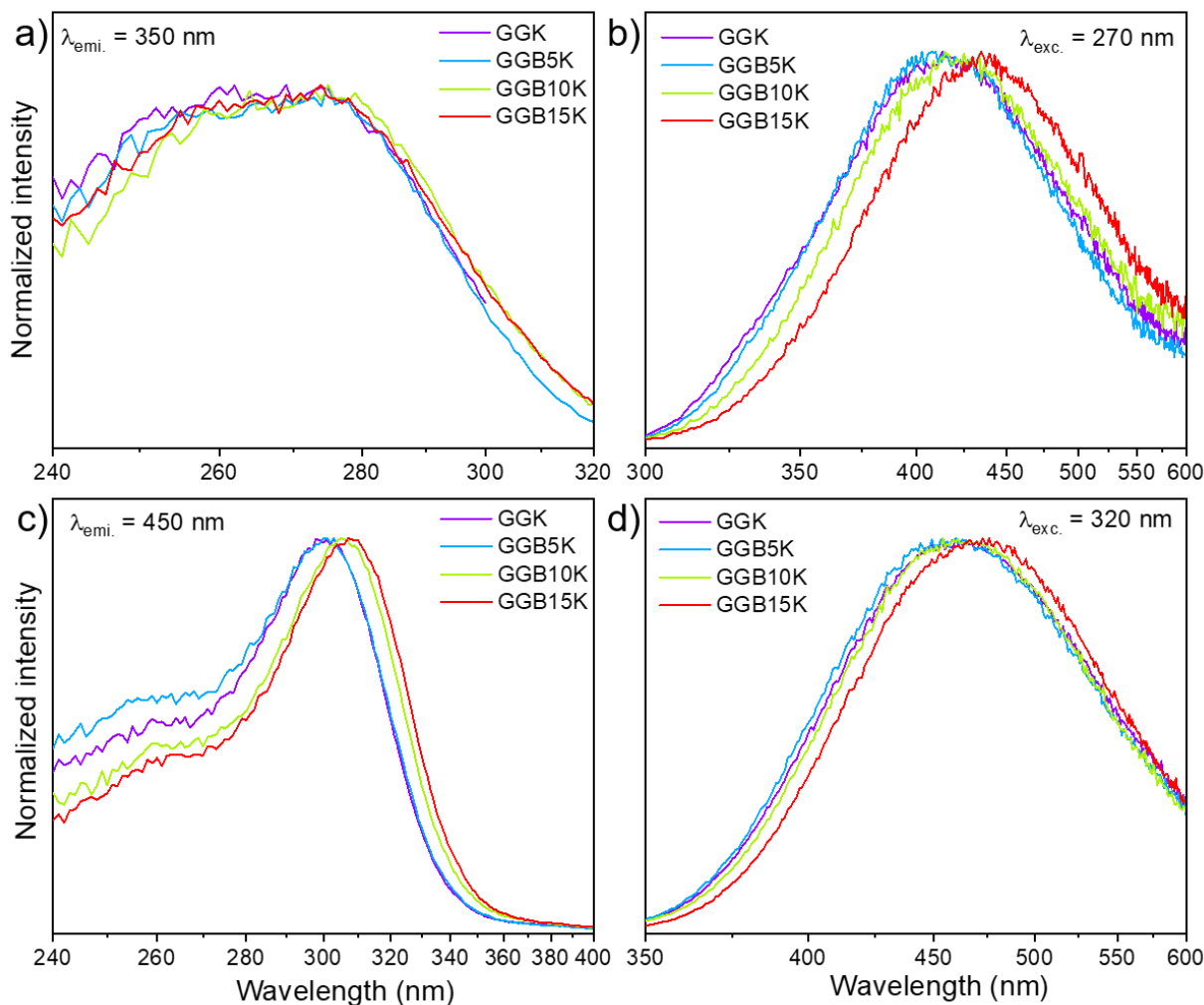


Figure IV-21 Superposition des spectres de luminescences des verres GGK, GGB5K, GGB10K et GGB15K pour une émission à a) 350 nm et c) 450 nm, une excitation à b) 270 et d) 320 nm.

La luminescence d'entités à l'argent telles que l'argent isolé, de paires ou d'agrégats a été largement étudiée dans nombreuses de compositions de verres oxydes phosphates [Belharouak et al. (2000), (1999b); de Castro et al. (2019); Fares et al. (2017); Guérineau et al. (2018); Petit et al. (2018)]. Dans ces études, l'argent peut émettre du proche UV jusqu'au rouge/proche IR avec des temps de vie microsecondes pour les ions isolés et

les paires [*Petit et al. (2018)*] jusqu'à des durées de vie très courtes nanosecondes pour les clusters [*Bourhis et al. (2013)*].

Parallèlement, travaillant sur des verres germano-silicates, Zhao *et al.* ont montré que l'ion germanium divalent Ge^{2+} pouvait émettre dans le bleu sous une excitation UV [*Zhao et al. (2019)*]. Or aucune luminescence bleue n'a été observée dans le verre GGK sans argent. Ainsi, au regard de l'émission du verre GGK sans dopage à l'argent (Figure IV-19) et à l'absence d'émission bleue, la présence de défaut de type Ge^{2+} peut être écartée. De plus, l'absence de forte contribution au-delà de 550 nm sur la Figure IV-21, exclut la luminescence du platine. Par conséquent, seules des espèces à base d'argent sont susceptibles d'expliquer les luminescences observées sur les Figure IV-20 et Figure IV-21. Les temps de vie microsecondes sont en accord avec la présence d'espèces d'argent individuelles Ag^+ et/ou sous forme de paires Ag^+-Ag^+ , tandis que les temps de vie de l'ordre de quelques nanosecondes indiquent la présence d'agrégats d'argent. Grâce à l'expérience de déclin temporel commun au temps de vie microseconde et nanoseconde, il semblerait qu'il existe une présence significative d'argent sous forme de clusters d'argent dans le verre initial.

3. Stabilisation de l'argent dans la matrice vitreuse

A. Transmission optique

Sur la Figure IV-22 sont rapportés les spectres de transmission exprimés en termes de coefficient d'absorption pour le verre GGK juste après polissage optique (GGK_{poli}), un an après le polissage optique ($\text{GGK}_{1\text{an}}$) et ayant subi un polissage optique puis un traitement thermique à T_g+20 °C pendant 30 min sous air ($\text{GGK}_{\text{poli+TT}}$). Un an après polissage, le verre $\text{GGK}_{1\text{an}}$ présente le même front intense d'absorption lié à l'argent (vers 310 nm) que le verre GGK_{poli} , avec une nouvelle contribution centrée à 420 nm. Cette nouvelle absorption est corrélée au jaunissement du verre en surface de l'échantillon poli, comme montré sur la photographie en Figure IV-22. Cette couche peut être très facilement retirée par polissage à petits grains (2 μm). Après traitement thermique à T_g+20 °C pendant 30 min, la même observation est faite. L'encart correspondant à la Figure IV-22 permet de mettre en évidence cette nouvelle contribution à 420 nm dans les verres $\text{GGK}_{1\text{an}}$ et $\text{GGK}_{\text{poli+TT}}$. Un traitement thermique à T_g+20 °C pendant 30 min équivaut ainsi à un vieillissement d'un an du verre GGK à l'abri de la lumière contenant des ions argent.

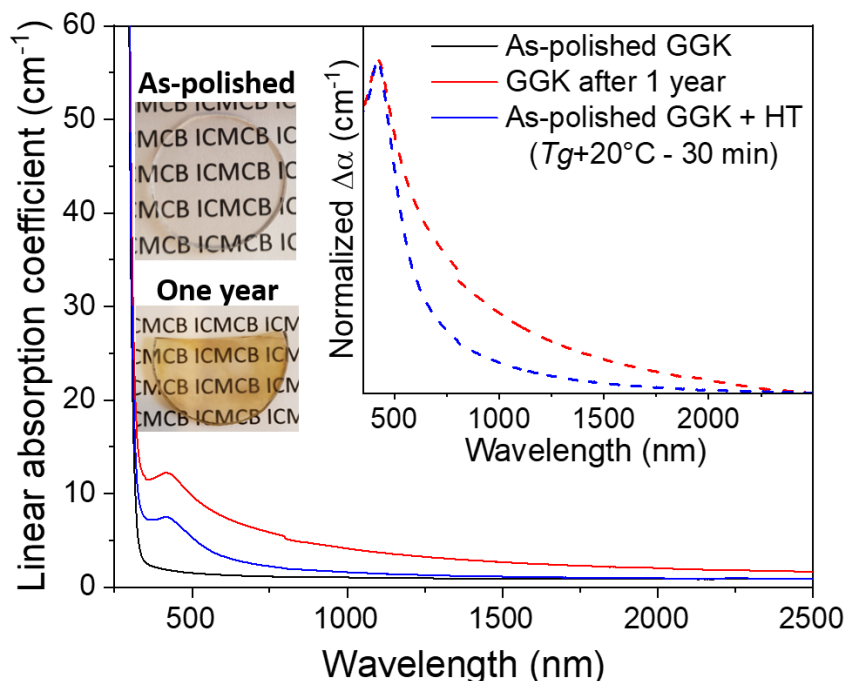


Figure IV-22 a) Coefficient d'absorption linéaire du verre GGK juste après polissage optique (GGK_{poli}), un an après polissage optique (GGK_{1an}) et ayant subi un polissage optique puis traitement thermique à $T_g+20^\circ C$ pendant 30 min sous air ($GGK_{poli+TT}$). Encart : Spectres différences entre le verre GGK_{1an} et le verre GGK_{poli} (courbe rouge en tirets) et entre le verre $GGK_{poli+TT}$ et le verre GGK_{poli} (courbe bleu en tirets), puis normalisés à 420 nm. (Photographie du verre GGK_{poli} et GGK_{1an}).

Une expérience de DRX à long temps d'acquisition (6 h) a été réalisée sur l'échantillon GGK_{1an} et $GGK_{poli+TT}$, et bien que des signaux typiques de pics semblent émerger, leur intensité est beaucoup trop faible pour pouvoir déterminer la phase cristallisée. Afin d'essayer de rendre détectable cette couche jaunâtre au DRX, l'atmosphère du four de traitement thermique a été modifiée. Dans les mêmes conditions de temps et de température, aucun jaunissement n'est observé sous dioxygène, tandis que sous argon avec un traitement de 5 min, la surface de l'échantillon GGK est très fortement jauni. Une expérience de DRX à long temps d'acquisition (6 h) a été effectuée et permet de révéler des pics de diffraction (Figure IV-24). L'observation de ces pics provient très probablement du fait que la couche cristallisée est plus épaisse. L'analyse des pics montre que la phase cristallisée en surface correspond à de l'argent métallique Ag^0 de structure cubique $Fm\bar{3}m$. L'observation de la formation d'argent métallique en surface est à corrélérer avec la bande d'absorption à 420 nm de la Figure IV-22 qui traduirait la présence d'une bande de résonance plasmonique de surface caractéristique de nanoparticules d'argent [Desmoulin (2017); Manzani et al. (2018); Marquestaut et al. (2014); Pallavicini et al. (2010)].

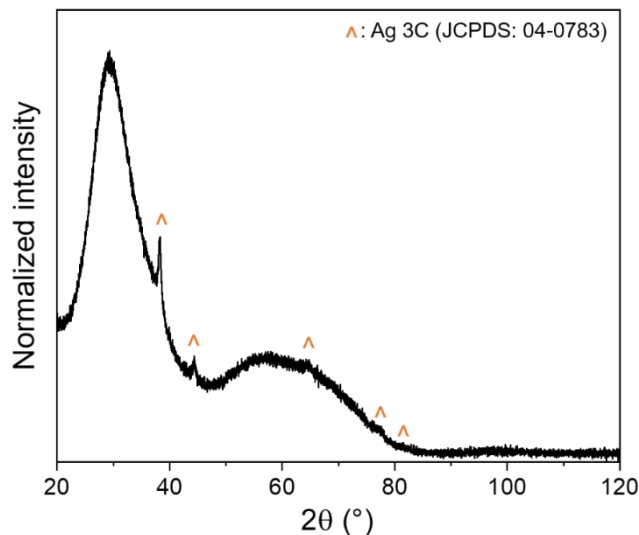


Figure IV-24 Diffractogramme X d'un échantillon poli de verre GGK après un traitement thermique à T_g+20 °C pendant 5 minutes sous flux d'argon.

Un traitement thermique à T_g+20 °C pendant 30 min sous air a aussi été réalisé sur les verres GGB5K, GGB10K et GGB15K afin de simuler l'effet de vieillissement. Les courbes de transmission sont superposées à leur homologue sans traitement thermique à la Figure IV-23, tandis que les spectres différences respectifs (verre avec traitement thermique soustrait au verre sans traitement thermique) sont présentés en encart. Après le traitement thermique, et bien qu'aucune nouvelle bande n'apparaisse, un évasement du pied du front d'absorption est observé. Tel que montré dans l'encart mettant en évidence le spectre différence « après/avant traitement thermique » des verres GGBK, l'amplitude de cet évasement diminue avec l'augmentation du taux en baryum jusqu'à totalement disparaître pour le verre GGB15K.

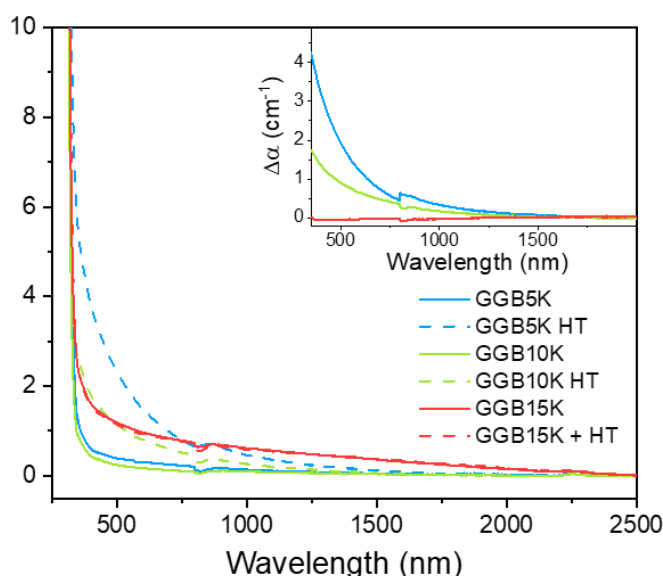
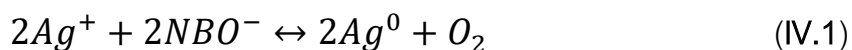


Figure IV-23 Coefficient d'absorption linéaire des verres GGB5K, GGB10K et GGB15K (courbe en trait plein) et de leur homologue traité thermique à T_g+20 °C pendant 30 min (courbe en tirets). Encart : Spectres différences entre les verres GGBK traités thermiquement et non traités.

B. Microscopie électronique à balayage

Par caractérisation de microscopie optique champ large en lumière blanche en réflexion, des défauts ponctuels de surface de quelques dizaines de microns sont observés sur l'échantillon GGB5K traité thermiquement. Afin de les caractériser, une étude d'imagerie en microscopie électronique à balayage en mode électron rétrodiffusé a été effectuée en surface de cet échantillon. Présentée à la Figure IV-25a, la surface après traitement thermique de l'échantillon poli est relativement intacte. La présence de quelques défauts de quelques dizaines de microns correspondant à l'observation faite en microscopie optique est cependant remarquée. En zoomant sur l'un de ces défauts (Figure IV-25b), des fractures apparaissent très nettement avec la présence de taches blanches circulaires présentant une densité électronique plus élevée que le reste de l'échantillon. L'analyse cartographique dispersive en énergie (*EDX* pour *energy dispersive X-ray spectrometry*) permet de mettre en évidence que ces taches claires correspondent à une augmentation du taux d'argent (Figure IV-25c). La présence de telles fractures et particules d'argent semble donc être responsable du pied d'absorption observé sur la Figure IV-23 pour les verres GGB5K et GGB15K. Cette absorption n'ayant pas la forme d'une bande caractéristique de résonance plasmonique de surface, il n'est pas possible d'affirmer ou d'infirmer que ces particules soient des agglomérats de nanoparticules [Lee *et al.* (2008); Naik *et al.* (2002)]. Toutefois, il se pourrait bien que ces objets soient de tailles suffisantes pour provoquer une diffusion de Rayleigh, impactant ainsi les spectres de transmission en Figure IV-23.

L'observation de la formation d'argent métallique en surface du verre GGK en présence d'atmosphère réductrice indique que ce matériau est très sensible aux variations de pression partielle en oxygène. Cette sensibilité corrélée à la réduction de l'argent peut être exprimée par l'expression suivante (IV.1) :



Une telle équation implique une modification structurale de la surface par réarrangement des groupements structuraux ayant perdu de l'oxygène [Dériano *et al.* (2004)]. Dans le cas des verres GGBK, l'observation de fracture en surface des zones mises en jeu pourrait provenir de l'altération de la matrice et/ou de champ de contrainte.

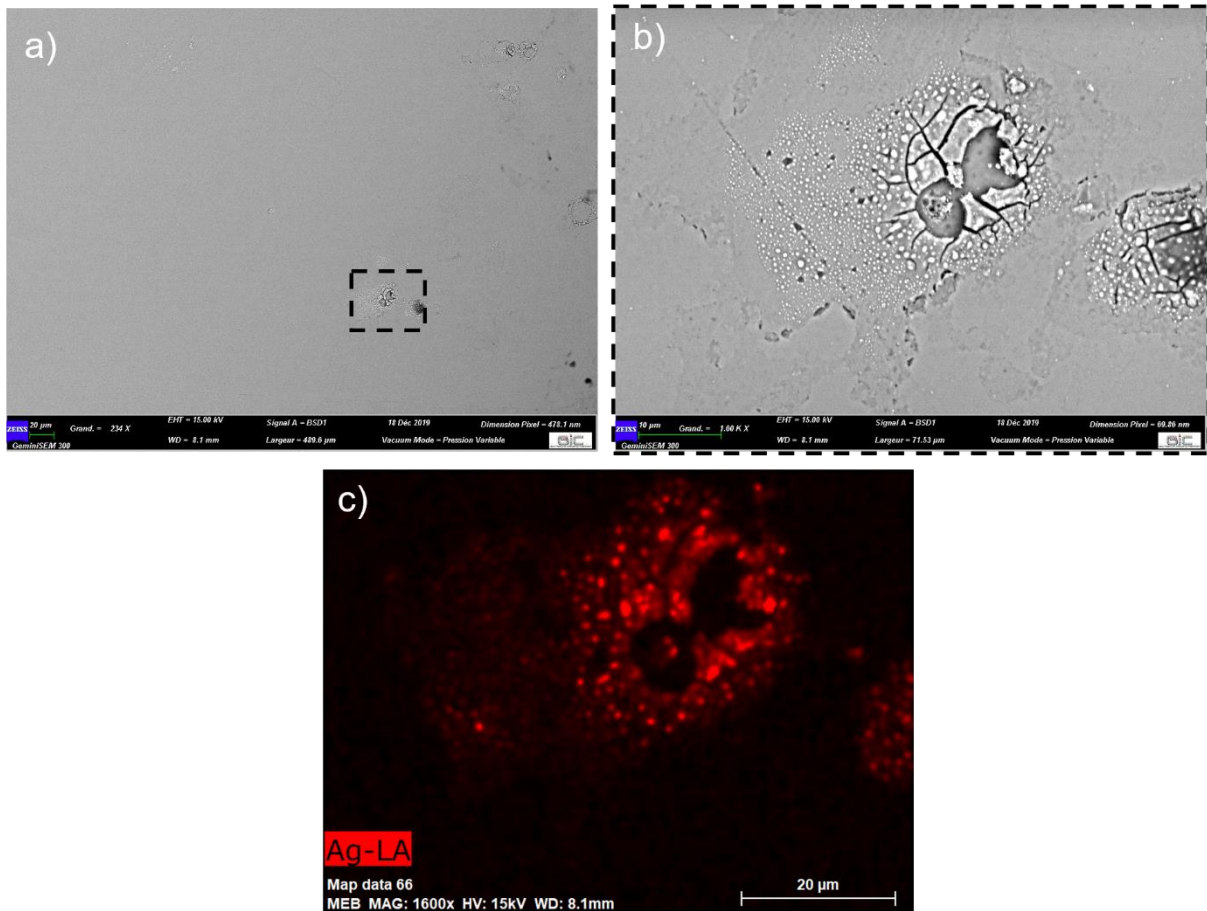


Figure IV-25 Micrographes de microscopie électronique à balayage en mode électron rétrodiffusé du verre GGB5K après un traitement thermique de 30 minutes à T_g+20 °C sous un grossissement de a) 234× et b) 1600× ; c) Cartographie d'analyse dispersive en énergie correspondant à l'image b).

C. Mesure de conductivité électrique

Des mesures de conductivité électrique en température dans la série GGBK ont été effectuées (Figure IV-26a). Les constantes caractéristiques, telles que l'énergie d'activation (E_{act}) et la conductivité électrique ($\ln\sigma_{25^\circ C}$), ont pu être extraites de ces mesures (Figure IV-26b) grâce à la relation (II.1). En augmentant le taux de baryum, le domaine de mesure en température se décale vers les hautes températures. Un changement de pente du logarithme de la conductivité s'opère dès l'introduction de 5% molaire de baryum dans la composition GGBK. Lorsque la concentration de baryum augmente, cette pente ne semble plus varier ce qui pourrait potentiellement indiquer un effet de seuil. Comme le montre la Figure IV-26b, l'énergie d'activation commence à 0,17 eV pour le verre GGBK, puis elle double pour croître à 0,37 eV pour le verre GGB5K. E_{act} atteint alors son maximum pour le verre GGB10K à 0,41 eV. Conjointement, lors de l'augmentation du taux de baryum jusqu'à 10 % molaire de BaO, $\ln\sigma_{25^\circ C}$ diminue de -9,3 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à -15,6 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Au-delà de 10 % molaire, $\ln\sigma_{25^\circ C}$ semble se stabiliser.

Les verres de la série GGBK ont une structure proche des verres silicates et germanates pour lesquels la conductivité électrique est majoritairement ionique, comme décrit dans la littérature [Anderson and Stuart (1954); Kamitsos et al. (1996); Natrup et al. (2005); Thomas and Peterson (1984)].

La conductivité ionique des verres d'oxyde qui possèdent des ions alcalins ou de l'argent s'exprime de la manière suivante [Martin (1991); Rodrigues et al. (2011)] (IV.2) :

$$\sigma = n * \mu * e \quad \text{IV.2}$$

Avec σ la conductivité ionique, n la concentration en porteur de charge effectif, μ la mobilité électrique des porteurs de charge et e leur charge électrique positive. Dans la série de verre GGBK, compte tenu de la forte concentration en ions positifs chargés +1, seuls les ions K^+ et Ag^+ sont attendus à participer à la conductivité ionique [Mehrer et al. (2008); Natrup et al. (2005)]. Comme observé sur la Figure IV-26b, la conductivité électrique évolue non-linéairement avec l'augmentation du taux de baryum ce qui ne peut être expliqué par la simple variation en concentration en porteur de charge. L'étude par spectroscopie Raman a montré que l'augmentation en ions Ba^{2+} induit l'apparition et l'augmentation d'entités structurales de germanium $[GeO_3O^-]$ avec la formation de liaisons non-pontantes du type $T - O - Ba$. De plus, dans ces verres GGBK, l'énergie d'activation évolue en présentant une forte corrélation avec la conductivité électrique. Si

l'on se permet de considérer les réarrangements structuraux clairement visibles en spectroscopie Raman comme étant les éléments majoritairement responsables des évolutions liées à E_{act} et $\ln\sigma_{25^\circ C}$, nous pouvons alors tenter d'apporter des explications.

- Si l'on considère que le verre GGK possède une structure relativement proche de celle du cristal KGaGeO_4 de structure homologue au cristal KGeAlO_4 [*Lampert and Böhme (1986)*], il pourrait y avoir formation de canaux constitués d'anneaux de tétraèdres de $[\text{GaO}_4]^-$ et $[\text{GeO}_4]$ au sein du verre GGK. En leur centre sont positionnés les compensateurs de charge du gallium, i.e. le potassium K^+ , libres de s'y déplacer. Lorsque la quantité de baryum augmente, la connectivité des anneaux se retrouve alors impactée, diminuant ainsi la longueur et le nombre de canaux, faisant alors chuter la conductivité électrique.
- L'apparition d'entité $[\text{GeO}_3\text{O}^-]$ requiert la contribution des espèces chargées positivement afin de compenser la charge -1 de l'oxygène non-pontant. A l'inverse de la charge négative relativement délocalisée de l'espèce tétraédrique $[\text{GaO}_4]^-$, la charge négative de l'oxygène non-pontant dans $[\text{GeO}_3\text{O}^-]$ étant plus localisée, la force de liaison résultante avec l'ion compensateur de charge est plus importante. Ainsi, si une quantité non-négligeable d'ions K^+ ne compense plus la charge négative du tétraèdre $[\text{GaO}_4]^-$ mais compense plutôt la charge négative de l'oxygène non-pontant de $[\text{GeO}_3\text{O}^-]$, l'énergie à fournir pour voir participer ces ions K^+ à la conductivité électrique augmente. Ce changement de site de compensation de charge implique alors une variation de l'énergie de libération des porteurs de charge se traduisant par une augmentation de l'énergie d'activation [*Anderson and Stuart (1954)*]. Cela peut alors expliquer l'effet de seuil entre 0 et 5 % molaire de BaO observé en Figure IV-26b pour E_{act} .

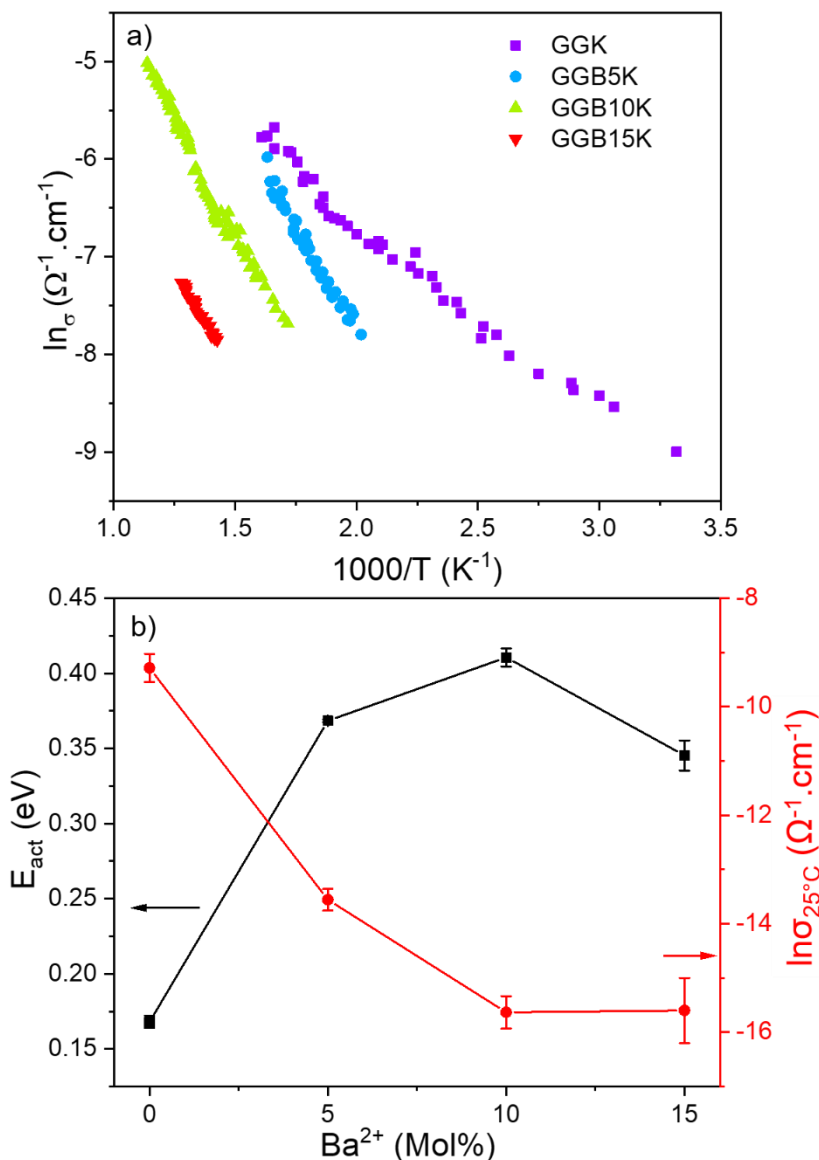


Figure IV-26 a) Evolution de la conductivité électrique mesurée pour les verres GGBK en fonction de la température ; b) Evolution de l'énergie d'activation (gauche – courbe noire) et de la conductivité électrique à 25 °C (droite – courbe rouge) en fonction du taux de baryum.

4. Effet sur la cristallisation de surface

Les thermogrammes DSC des verres GGBK ont été mesurés pour des masses identiques d'environ 70 mg d'un unique fragment de verre sous une rampe en température de 10 °C.min⁻¹. La région associée aux pics de cristallisation est présentée en Figure IV-27a. Pour chacun des verres étudiés, la forme du pic de cristallisation semble impliquer au minimum deux pics de cristallisation. En augmentant le taux de baryum, l'amplitude des pics de cristallisation diminue et s'élargit. La température de début de cristallisation T_c diminue continûment, tandis que la température du maximum de cristallisation T_p diminue entre le verre GGK et GGB5K puis augmente pour des taux de baryum plus élevés. Afin de mieux quantifier et caractériser les évolutions observées, l'aire du pic de cristallisation intégrée et la pente de cristallisation associée des verres de la série GGBK ont été

déterminées après soustraction de la ligne de base puis normalisées au maximum d'amplitude. L'enthalpie de transition ΔH peut être exprimée de la manière suivante [Dean (1995); O'Neill (1964)] (IV.3) :

$$\Delta H = C_{cal} * A \quad \text{IV.3}$$

Avec C_{cal} la constante du calorimètre et A l'aire sous le pic de cristallisation.

Ainsi, même si C_{cal} n'a pas été mesurée, il est possible de rendre compte de l'évolution globale de ΔH puisque les thermogrammes ont été effectués sur le même appareil à masse constante. Les évolutions du ΔH et de la pente de cristallisation sont présentées en Figure IV-27b en fonction du taux de baryum. Ces derniers diminuent avec l'augmentation du taux de baryum et semblent suivre la même tendance de décroissance.

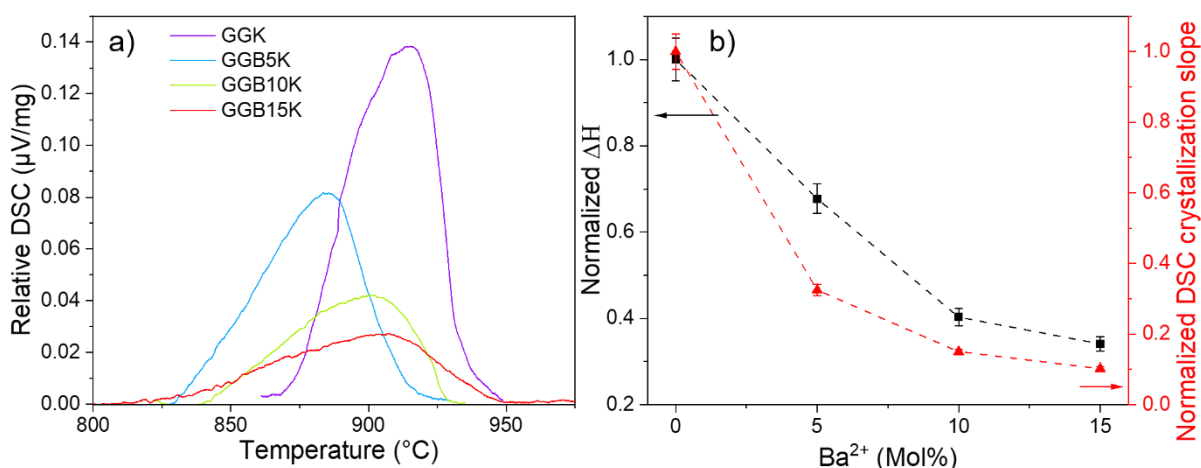


Figure IV-27 a) Thermogramme DSC dans la région du pic de cristallisation après soustraction de la ligne de base ; b) Enthalpie de transition normalisée déduite de l'aire intégrée du pic de cristallisation (courbe noire) et pente du pic de cristallisation extraite entre la T_c et T_p (courbe rouge) en fonction du taux de baryum.

Un traitement thermique à T_c-60 °C pendant 5 h sous air a été effectué sur des massifs rectangulaires d'environ 1 à 1,2 mm d'épaisseur où les deux plus grands côtés ont été préalablement optiquement polis et ce, pour tous les verres de la famille GGBK. Après le traitement thermique, la tranche des massifs de verre a été optiquement polie.

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les poudres de verre GGBK après le traitement thermique sur massif à T_c-60 °C pendant 5h puis broyage manuel. Les résultats de ces diffractogrammes sont rapportés en Figure IV-28. Pour rappel, le verre GGK sans argent présente une cristallisation de surface de phase KGaGeO_4 (Figure IV-1). Sur le diffractogramme du verre GGK dopé à l'argent, la phase KGaGeO_4 apparaît avec des pics supplémentaires significatifs. Ces derniers mettent en lumière la présence

d'au moins une seconde phase cristallisée qui n'a pu être indexée. En effet, plusieurs essais d'indexation avec des phases cristallisées contenant de l'argent n'ont pas été convaincantes. Pour tous les verres GGBK, la phase KGaGeO_4 est observée. Pour les verres GGB5K et GGB15K, une seconde phase cristallisée, de formule respective $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, est également présente. Pour le verre GGB10K, ces deux phases supplémentaires, i.e. $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, sont observées.

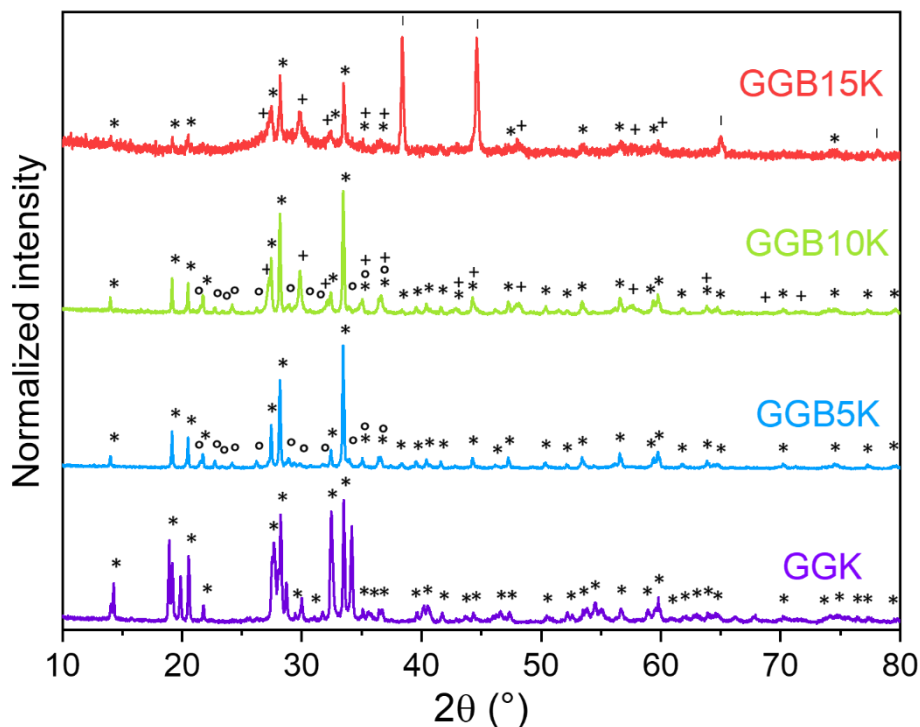


Figure IV-28 Diffractogrammes des poudres de verre GGBK après traitement thermique à T_c -60°C pendant 5h sur massif puis broyage manuel. * phase KGaGeO_4 (JCPDS 52-1595), ° phase $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ (JCPDS 26-0146), + phase $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (JCPDS 41-0348) et I aluminium (JCPDS 04-0787).

Après le traitement thermique à T_c -60 °C pendant 5 h sous air des massifs polis, un rapide constat à l'œil nu permet de constater une perte de la transparence pour les vitrocéramiques de composition GGK et GGB10K. L'examen de leur tranche indique que cette perte de transparence est effective sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Tandis que pour leurs homologues GGB5K et GGB15K, la perte de la transparence, s'apparentant à un blanchissement, n'est observée que sur une petite profondeur (*cf.* Figure IV-29a et b) à partir de la surface.

Afin de caractériser optiquement le blanchiment de la tranche polie des massifs GGB5K et GGB15K après traitement thermique, des images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisé à 90° ont été acquises. En Figure IV-29a et b sont présentées les images du verre GGB5K et GGB15K, respectivement. Ces dernières révèlent une zone claire sur les deux surfaces et une zone sombre en cœur du massif.

Les zones claires correspondant à des zones optiquement anisotropes indiquent probablement des régions où la phase cristallisée KGaGeO_4 est formée. Quant à elle, la zone sombre correspond à une région isotrope probable intacte et donc amorphe. Dans le verre GGB5K, les deux zones claires sont d'environ $330 \mu\text{m}$ d'épaisseur, tandis que pour le verre GGB15K elles sont d'environ $180 \mu\text{m}$.

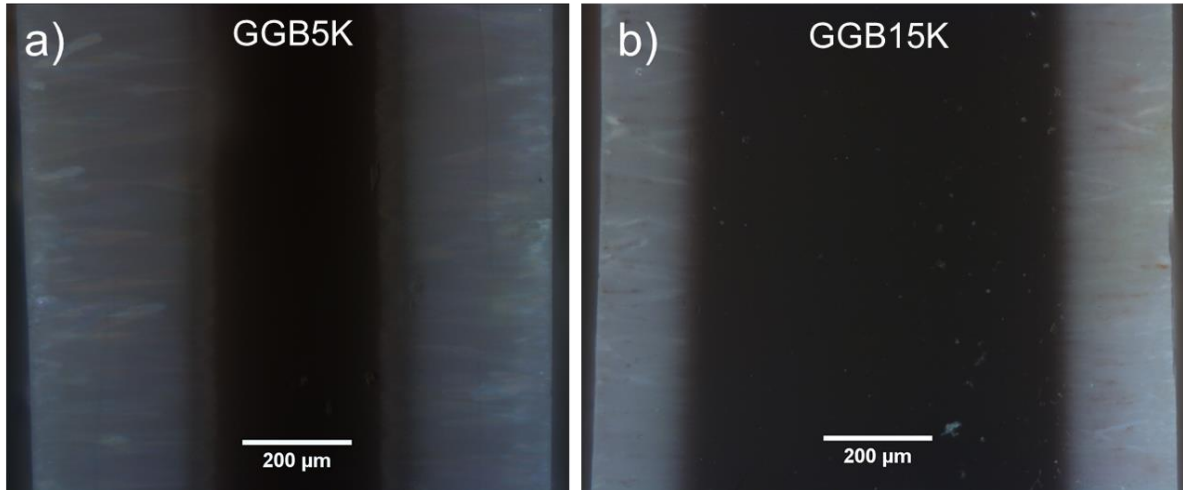


Figure IV-29 Images de microscopie optique champ large en réflexion entre polariseur et analyseur croisé à 90° de la tranche optiquement polie après traitement thermique à $T_c-60^\circ\text{C}$ pendant 5h des verres a) GGB5K et b) GGB10K. Micro-objectif : $10\times$ - NA 0,25

Une campagne de caractérisation en imagerie de microscopie électronique à balayage en électron rétrodiffusé a été réalisée sur les tranches optiquement polies des échantillons GGBK après le traitement thermique à $T_c-60^\circ\text{C}$ pendant 5h. La Figure IV-30 présente la tranche polie de l'échantillon du verre GGK où apparaissent la rugosité de surface et la présence de trous de plusieurs dizaines voire centaines de microns.

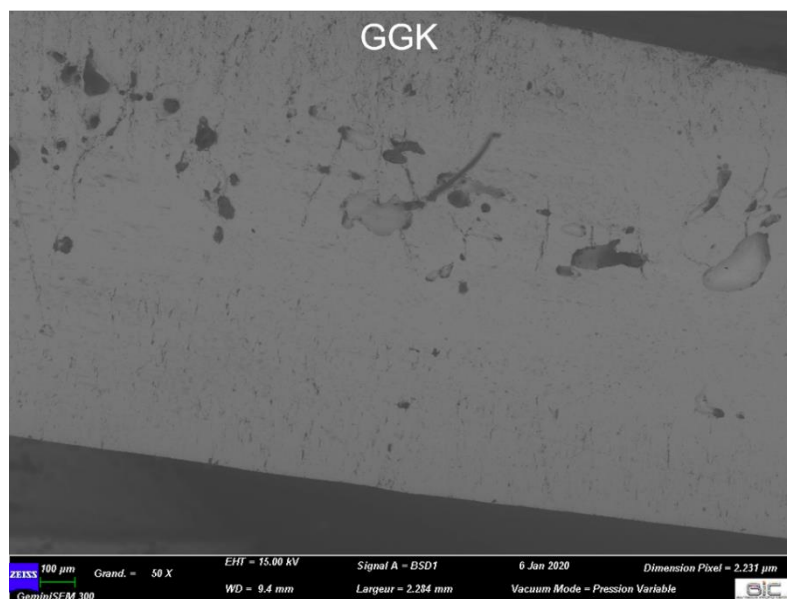


Figure IV-30 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGK après un traitement thermique à $T_c-60^\circ\text{C}$ pendant 5h sous un grandissement de $50\times$.

Les résultats d'acquisition pour le verre GGB5K sont présentés à plusieurs grossissements sur les Figure IV-31(a-c). De la surface jusqu'à environ 300 μm , apparaissent des structures relativement linéaires perpendiculaires à la surface en forme d'aile d'insecte, d'environ 20 μm de largeur. Par confrontation avec l'image de microscopie optique en polarisation, il semblerait que la zone claire anisotrope, suspectée être cristallisée, (Figure IV-29a) coïncide avec la région de structures orientées en forme d'aile d'insecte de même dimension ($\approx 300 \mu\text{m}$). Au-delà de ces structures, l'échantillon semble amorphe. Ainsi, dans la région suspectée être cristallisée, l'étude EDX (Figure IV-31d et e) révèle que les parties les plus sombres sont riches en potassium, tandis que les parties les plus claires sont riches en baryum. Compte tenu des observations faites en DRX, il est envisagé que les parties les plus sombres en image MEB correspondent aux cristaux de la phase KGaGeO_4 avec à leur pourtour les zones les plus claires de phase cristalline $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$. En effet, il semblerait que la cristallisation dans le verre GGB5K soit majoritairement une cristallisation de surface de la phase KGaGeO_4 . Lorsque cette dernière croit au sein du massif, un enrichissement du verre en ion baryum provoque la cristallisation de la phase $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ à son pourtour.

GGB5K

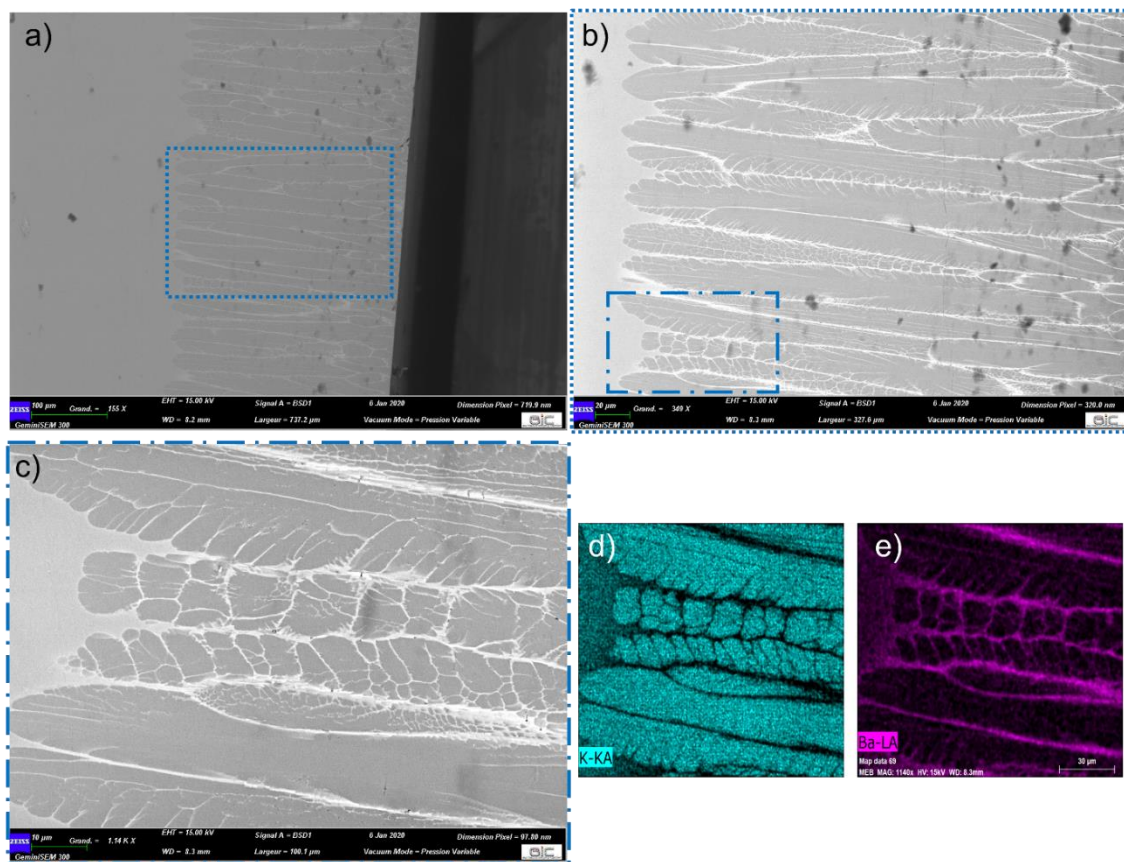


Figure IV-31 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB5K après un traitement thermique à T_c -60°C pendant 5h sous un grossissement de a) 150 \times , b) 350 \times et c) 1140 \times ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).

Dans la vitrocéramique GGB10K, les Figure IV-32(a-c) révèlent la formation de structures en épi ($\approx 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) dont la base se trouve être en surface du massif avec une croissance s'effectuant vers son cœur. Au milieu du matériau vitrocéramisé, les épis provenant des deux plus grandes surfaces du massif rectangulaire se rejoignent. A cette même intersection, la formation de gros trous de plusieurs dizaines de microns est observée, comme dans l'échantillon GGK (Figure IV-30). Entre les épis, la formation de porosité est constatée. L'étude *EDX* (Figure IV-32d et e) permet de mettre en évidence que les structures en épis sont fortement plus concentrées en potassium, alors que les zones de jonction de ces épis sont fortement plus concentrées en baryum. Le diffractogramme DRX de ce massif avait révélé que les phases cristallisées en présence étaient KGaGeO_4 , $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ avec une dominance d'intensité de la phase KGaGeO_4 . Il apparaît donc que la phase KGaGeO_4 est la structure cristalline composant les épis, tandis que les régions inter-épi sont composées des deux phases $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Comme pour le massif GGB5K, la cristallisation de la phase KGaGeO_4 semble être précurseur aux autres phases. La cristallisation de cette phase macroscopiquement orientée met en lumière une cristallisation de surface qui lors de son expansion provoquent un changement de composition du verre résiduel avec un enrichissement en baryum qui permet alors la cristallisation des phases $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

GGB10K

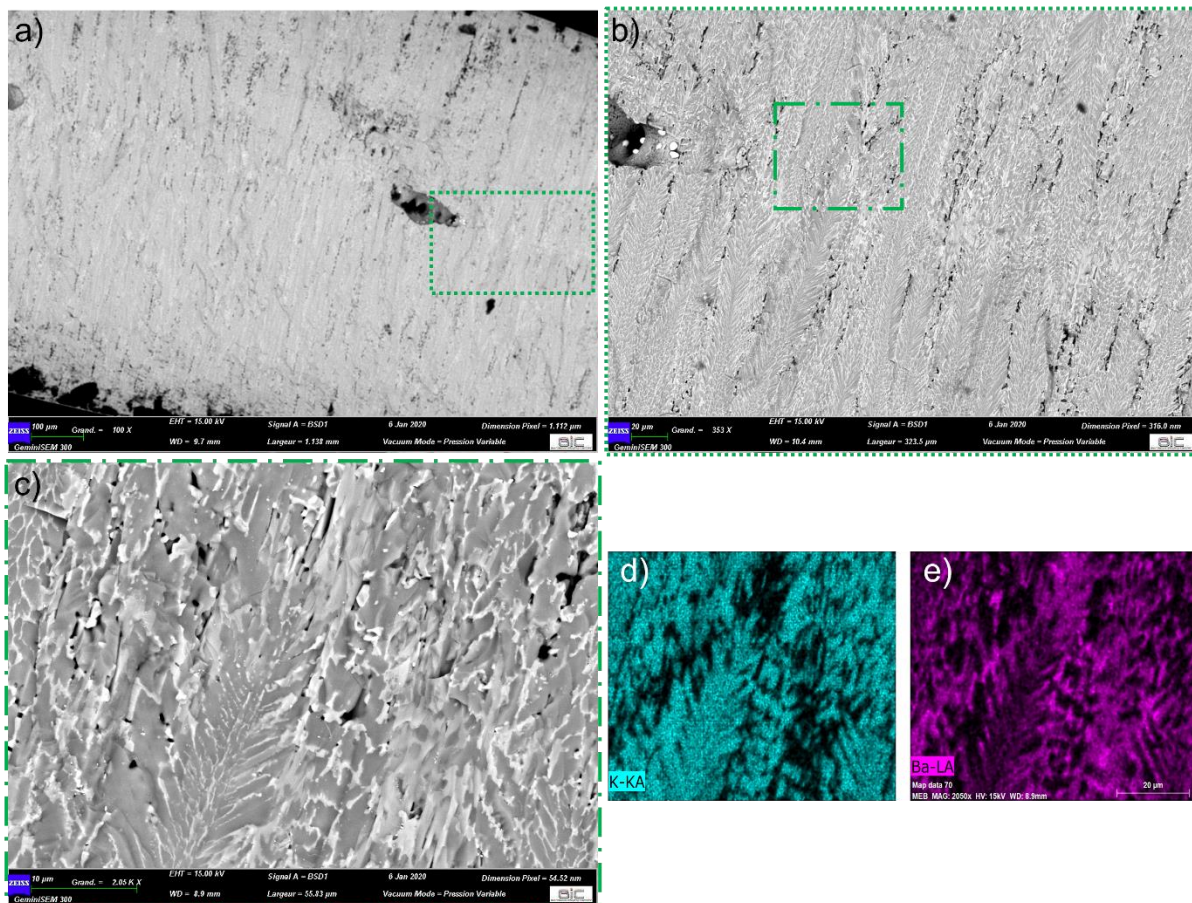


Figure IV-32 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB10K après un traitement thermique à T_c -60°C pendant 5h sous un grandissement de a) 100×, b) 350× et c) 2000× ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).

L'étude MEB du verre GGB15K est présentée en Figure IV-33(a-c) à différents grandissements. La présence de structures orientées en forme d'épi ($\approx 5 \mu\text{m}$ d'épaisseur) est à nouveau observée. Leur expansion sur $100 \mu\text{m}$ part de la surface et progresse jusque dans le cœur du massif. Au-delà de $100 \mu\text{m}$, le matériau semble amorphe. Par confrontation avec l'image de microscopie optique en polarisation, il semblerait une nouvelle fois que la zone claire anisotrope, suspectée être cristallisée (Figure IV-29b), coïncide avec la région de structures orientées en forme d'épi de même dimension ($\approx 100 \mu\text{m}$). Comme précédemment, l'étude EDX (Figure IV-33d et e) met en évidence un enrichissement en potassium des structures en épi, tandis que les régions inter-épi sont riches en baryum. Les structures en épi sont composées une nouvelle fois de cristaux de phase KGaGeO_4 , tandis que les zones inter-épi sont constituées de cristaux de phase $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

GGB15K

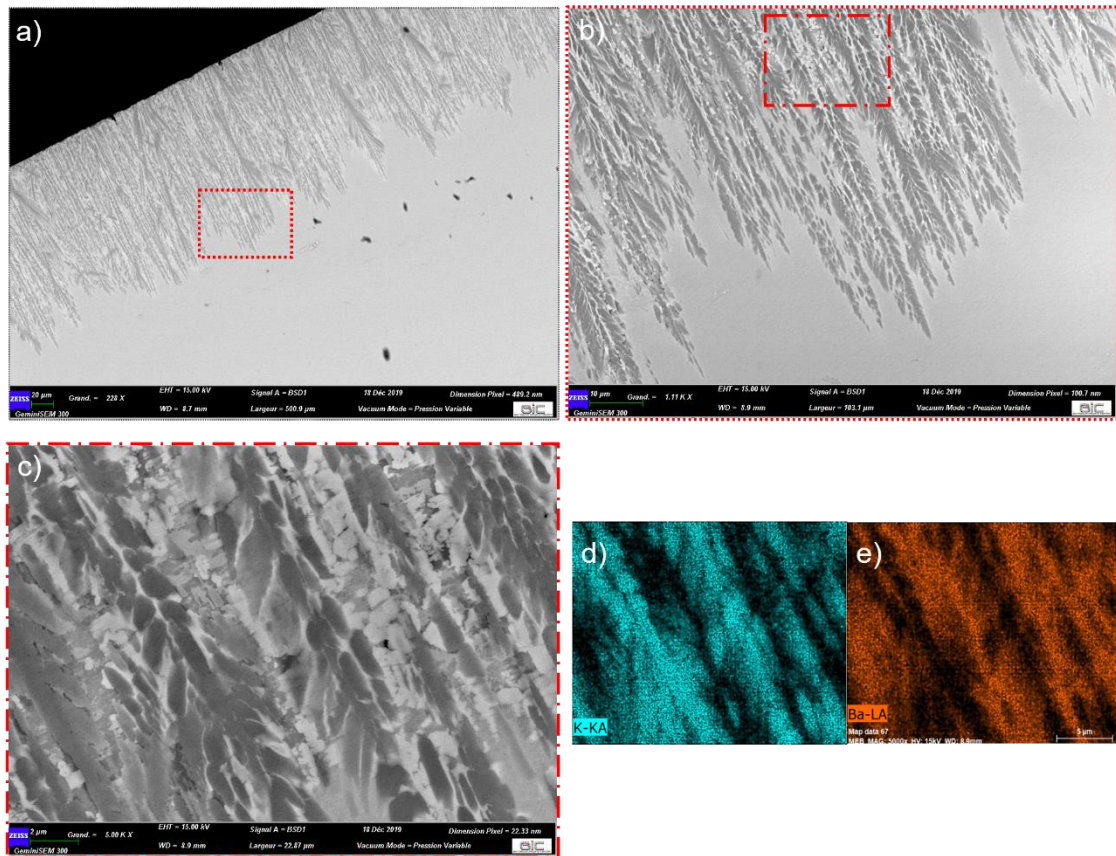


Figure IV-33 Image MEB de la tranche optiquement polie du verre GGB15K après un traitement thermique à $T_c=60^\circ\text{C}$ pendant 5h sous un grandissement de a) 220 \times , b) 1100 \times et c) 5000 \times ; Cartographie EDX pour d) le potassium et e) le baryum relative à l'image en c).

Par comparaison des phases cristallisées dans les verres GGBK après un traitement thermique à $T_c=60^\circ\text{C}$ pendant 5 h sous air, plusieurs points peuvent être soulevés :

- L'ajout d'ion argent dans la matrice GGK vient déstabiliser la cristallisation de la phase majoritaire KGaGeO_4 par l'addition de nouvelles phases non indexées.
- L'ajout d'ion baryum dans la matrice GGK provoque l'apparition de nouvelles phases cristallines composées de baryum, germanium et gallium dont (i) la stœchiométrie dépend de la quantité initiale en baryum et (ii) la formation est dépendante de l'apparition en phase KGaGeO_4 permettant un enrichissement du verre en baryum (suite à un relargage des ions baryum depuis la zone ayant conduit à la précipitation de la phase KGaGeO_4).
- Si l'on considère une vitesse de croissance de cristallisation relativement constante lors du traitement thermique, la vitesse de croissance dans le verre GGK et GGB10K est déterminée à $140 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Parallèlement, pour les verres GGB5K et GGB15K, cette vitesse atteint respectivement $60 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La substitution du potassium par du baryum semble permettre de limiter la vitesse de

croissance de la phase KGaGeO_4 si tant est que les phases cristallisées annexes sont en nombre limité et requièrent une migration importante d'ion baryum.

- La chute de l'enthalpie de cristallisation observables sur les thermogrammes des verres GGBK, conjointe à la diminution de la pente de cristallisation, semble indiquer que la cristallisation est moins violente et spontanée lorsque le taux de baryum augmente. Cela pourrait laisser supposer que la cristallisation en est alors réduite. Or, le volume cristallisé du verre GGB10K est plus important que pour le verre GGB5K. Grâce aux images MEB, il a pu être mis en évidence que l'organisation des cristaux majoritaires de phase KGaGeO_4 était différente entre ces deux compositions avec une structure plus large et cohérente dans le verre GGB5K (cristaux en forme d'aile d'insecte) que pour les verres GGB10K et GGB15K (cristaux en forme d'épis). De plus, les résultats DRX ont révélé que le verre GGB10K cristallisait en trois structures cristallines lorsque les verres GGB5K et GGB15K ne cristallisent que dans deux. De ce fait, il peut être supposé que la capacité du verre GGB10K à cristalliser en plus que deux phases soit l'une des principales raisons de sa rapide propagation de cristallisation.

5. Inscription laser directe

Une matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » a été réalisée dans les verres de la série GGBK sous laser femtoseconde infrarouge avec une irradiance allant de 6,4 à 14,7 TW.cm^{-2} et une vitesse de déplacement des platines allant de 50 à 1100 $\mu\text{m.s}^{-1}$. Ces structures ont été réalisées en collaboration avec Laura Loi, doctorante en « Lasers, Matière et Nanoscience » au sein du groupe *SLAM* du CELIA. La même méthode expérimentale que celle décrite à la Figure II-6 a été utilisée. Les structures carrées *DLW* font $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ avec une distance interligne de 5 μm . Tous les verres GGBK présentent la capacité à être inscrit en fonction des paramètres d'irradiation, i.e. irradiance et vitesse. Dans cette gamme d'irradiance et de vitesse, trois régimes de modification ont pu être constatés : pas de fluorescence sous excitation UV, fluorescence sans explosion de la matrice et fluorescence avec explosion de la matrice. Des mesures en spectroscopie de microfluorescence et de microabsorption, ainsi qu'en imagerie en contraste de phase et de fluorescence confocale ont été conduites sur les structures des matrices d'irradiation des verres GGBK.

A. Microscopie confocale de fluorescence et contraste de phase

Tel qu'observé par microscopie confocale de fluorescence et présenté en Figure IV-34, le verre GGK présente une matrice d'irradiation où l'apparition aléatoire de forts échauffements localisés durant le processus *DLW* provoquent des fractures importantes et dommageables aux structures photo-induites. Dans le verre GGB15K, l'apparition d'échauffements localisés durant le processus DLW est très récurrente dès $9 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces échauffements ne provoquent cependant pas de fractures mais plutôt des micro-zones de fusion-trempe induites par laser, tel que décrit au 36. Pour la suite de cette étude, seules les structures entourées d'un halo bleu sur la Figure IV-34 inscrites à $11,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $7,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement pour les verres GGK et GGB15K à $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ seront considérées. Ces deux structures présentent une fluorescence avec absence d'endommagements.

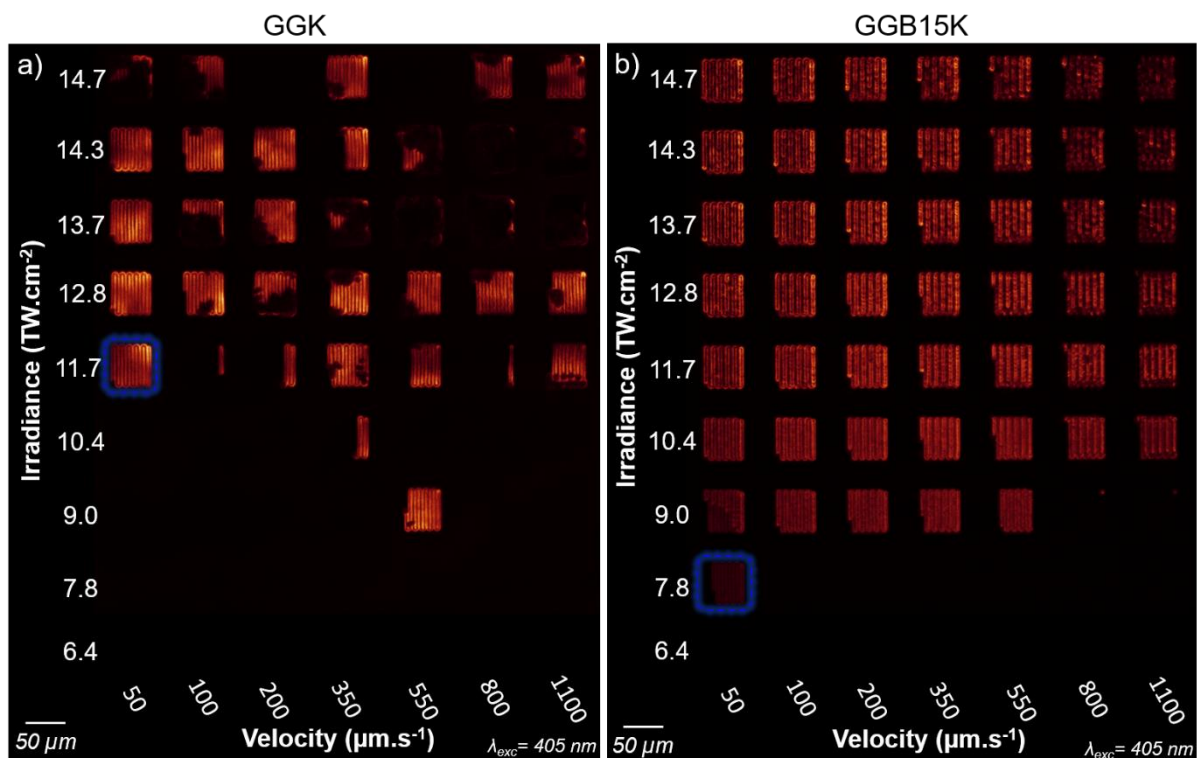


Figure IV-34 Images en microscopie confocale de fluorescence de la matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » sous une excitation à 405 nm et un micro-objectif $10\times - 0,3 \text{ NA}$ pour le verre a) GGK et b) GGB15K.

Les images par microscopie confocale de fluorescence des structures des verres GGK et GGB15K sous une excitation à 405 nm sont présentées sur les Figure IV-35a et b. Ces structures présentent une double ligne de fluorescence de part et d'autre de la ligne d'inscription laser. A partir de l'analyse des profils d'intensité de fluorescence des deux verres (Figure IV-35e et f), la distance centre-à-centre de deux passages laser est de $5 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la distance interligne expérimentale attendue. La distance entre

les deux *maxima* d'intensité de fluorescence d'un même passage laser, appelée distance intraligne, est de $2,7 \mu\text{m}$ et $1,9 \mu\text{m}$ pour respectivement les compositions avec et sans baryum, tandis que cette même distance dans un verre phosphate est mesurée typiquement à $1,8 \mu\text{m}$ dans des conditions relativement similaires de focalisation [Abou Khalil *et al.* (2017)]. Parallèlement, une différence de forme du profil d'intensité bien plus abrupte et dissymétrique que dans des verres phosphates est remarquée ([Abou Khalil *et al.* (2017)] et Figure III-16). Ce phénomène est fortement accentué dans le verre GGB15K.

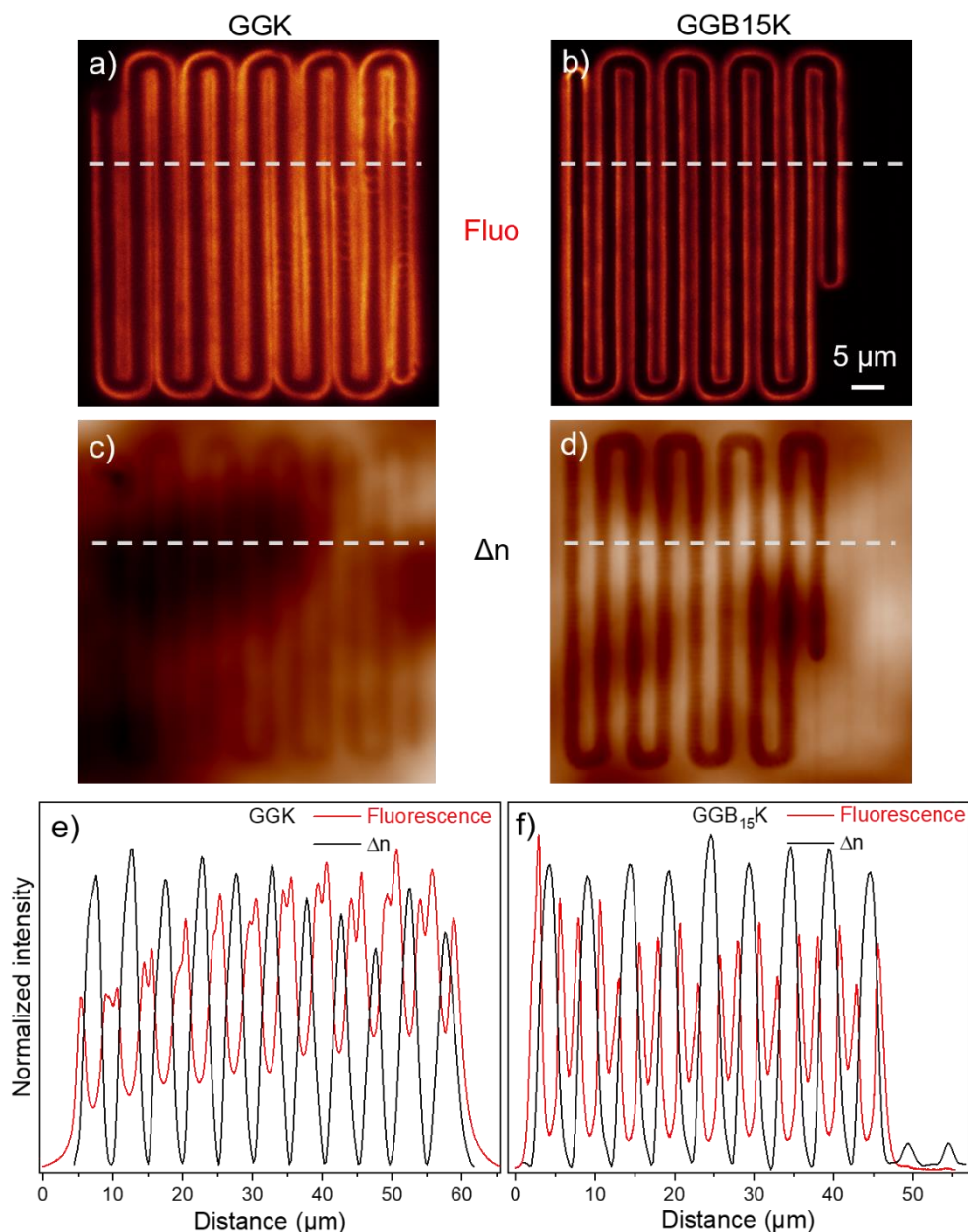


Figure IV-35 Images haute résolution de microscopie confocale de fluorescence et de contraste de phase pour la structure inscrite à (a, c) $11,7 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le verre GGK et (b, d) $7,8 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le verre GGB15K ; Superposition des profils d'intensité de fluorescence et de variation d'indice de réfraction dans la direction des lignes grises en tirets pour le verre e) GGK et f) GGB15K extraites des images en microscopie confocale de fluorescence et en contraste de phase.

Par ailleurs, dans le verre GGB15K, bien qu'aucune fluorescence ne soit observée pour les deux premiers passages laser (à droite de la structure) sur l'image de microscopie confocale de fluorescence (Figure IV-35b), l'analyse du profil d'intensité de fluorescence révèle une très faible amplitude à la localisation du passage laser (Figure IV-35f). En effet, deux amplitudes substantielles de faible intensité de fluorescence sont détectées vers 48 et 53 μm du profil du verre avec baryum (Figure IV-35f). Ces amplitudes sont localisées dans la région où un régime d'inscription de double ligne fluorescente n'est pas observé. Avec des structures photo-induites de droite à gauche par *DLW*, chacune de ces amplitudes a été obtenue par un unique passage laser durant l'inscription des deux premiers passages. Cela correspond donc à un régime d'inscription d'une simple ligne de fluorescence. Corrélativement, l'absence de fluorescence intense caractéristique de la création d'agrégats d'argent supporte le fait que cette simple ligne de fluorescence n'est certainement constituée que de centres colorés. Il n'est toutefois pas évident de savoir si cela correspond à des centres colorés à l'argent (typiquement le trou Ag^{2+}), tel que cela a été observé dans le cas du régime simple ligne de fluorescence mis en évidence à la Figure II-13, ou bien s'il s'agit de centres colorés directement issus de la modification légère de la matrice vitreuse.

Grâce à l'imagerie en contraste de phase, une différence de chemin optique (*OPD* pour *Optical path difference*) apparaît pour le verre GGK et GGB15K en Figure IV-35c et d. Ce contraste de phase met en évidence la présence d'une unique ligne de variation d'indice pour un même passage laser. Bérubé *et al.* ont rapporté l'inscription de guides d'onde avec une simple ligne de variation d'indice de réfraction dans une matrice de verre boro-germano-gallate de la même famille ne contenant pas d'argent [Bérubé *et al.* (2017)]. Dans leur cas, et en l'absence d'argent, il y a deux régimes d'inscription laser femtoseconde de variation d'indice, avec d'une part probablement des centres colorés au sein de la matrice à faibles paramètres d'irradiation laser, et d'autre part une densification pilotée par des effets thermiques lors de paramètres d'irradiation laser.

Non montrée ici, la hauteur du double plan de fluorescence l a été mesurée à 13 μm dans le verre GGB15K par imagerie confocale de fluorescence. Avec un indice de réfraction relativement proche pour les deux verres, il est considéré une hauteur du double plan fluorescent du verre GGK relativement similaire à celui du verre GGB15K. En accord avec la relation IV.4, la variation moyenne d'indice de réfraction Δn maximal a été estimée. Il faut toutefois noter que la relation IV.4 n'est pas rigoureusement exacte dans le cas de

structures épaisses, dont l'épaisseur devient similaire ou supérieure à la profondeur de champ de vue du système imageur pour la mesure d'*OPD* [*Abou Khalil et al. (en préparation)*]. Nous ne creuserons pas ce point ici et la relation **IV.4** sera donc retenue. Ainsi, la valeur de ces variations moyennes d'indice de réfraction Δn maximal est donc de $1,0 \cdot 10^{-3}$ pour le verre GGK, et de $2,0 \cdot 10^{-3}$ pour le verre GGB15K. Les deux passages présentant une simple ligne de fluorescence du verre GGB15K possèdent un Δn de $1,6 \cdot 10^{-4}$.

$$\Delta n = OPD/l \quad \text{IV.4}$$

Le profil de variation d'indice a été tracé après soustraction minutieuse de la ligne de base. La distance entre deux *maxima* de Δn est estimée à 5 μm , ce qui correspond à la distance interligne expérimentale attendue dans les deux compositions considérées.

Les profils d'intensité de fluorescence et de variation d'indice de réfraction pour le verre GGK et GGB15K, respectivement sont superposés sur les Figure IV-35e et f. Le maximum de variation d'indice de réfraction coïncide avec le centre du passage laser, avec la double ligne de fluorescence de part et d'autre.

Dans les verres phosphates, la variation d'indice de réfraction est attribuée à la formation des clusters d'argent Ag_m^{x+} photo-induits et plus particulièrement à leurs bandes d'absorption. Selon *Abou Khalil et al.*, deux types de régimes d'inscription *DLW* peuvent être observés dans les verres phosphates : le premier de *Type A* associé à un nouveau régime d'inscription de variation d'indice sous-tendu par la photochimie des agrégats d'argent, avec la présence d'une double ligne de fluorescence et de variation d'indice ; le second de *Type I* correspondant classiquement à une densification locale de la matrice vitreuse, avec une seule ligne de fluorescence (des centres colorés Ag^{2+} uniquement) et de variation d'indice [*Abou Khalil et al. (2019)*].

Le *Type I* est issu généralement d'une modification de la matrice vitreuse [*Royon et al. (2019)*]. Les mesures par spectroscopie Raman à 532 nm dans la zone irradiée (non montré ici) n'ont pas permis de mettre en évidence de telles modifications dans notre cas. Ceci nous conforte donc dans l'idée que, dans les verres étudiés ici, la variation d'indice observée est associée à une modification de l'histoire thermique du verre par fusion/trempe induite par laser, avec un changement local de température fictive et donc une densification de la matrice sans pour autant induire de modifications structurales

majeures (ce qui est corroboré par des profils de spectres Raman non significativement modifiés).

B. Spectroscopie de microabsorption et de microfluorescence

Une étude en spectroscopie de microabsorption et de microfluorescence à 405 nm a été conduite afin d'identifier les espèces photo-induites. Comme sur la Figure IV-36a, les verres GGK et GGB15K présentent de nouvelles contributions en absorption entre 275 et 600 nm. Pour la composition GGB15K, une contribution fortement prédominante pointant à 435 nm est observée avec d'une part un profil assez étroit et d'autre par un épaulement centré vers 316 nm, tandis que pour le verre GGK aucune contribution particulière n'émerge, donnant naissance à un large massif avec un maximum d'absorption vers 380 nm. Les mesures de microfluorescence sous excitation à 405 nm révèlent dans les deux verres une large bande d'émission dans toute la gamme de longueur d'onde du visible avec un maximum aux alentours de 580 nm (Figure IV-36b).

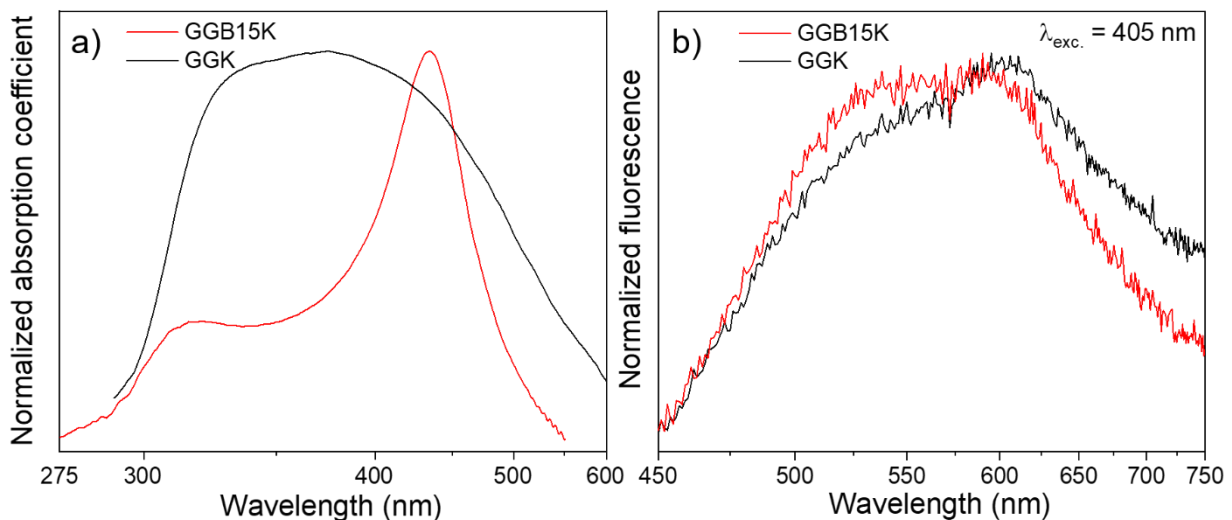


Figure IV-36 a) Spectres de microabsorption normalisés pour la structure inscrite à 11,7 TW.cm⁻² - 50 μm.s⁻¹ pour le verre GGK et 7,8 TW.cm⁻² - 50 μm.s⁻¹ pour le verre GGB15K ; b) Spectres normalisés de fluorescence sous excitation à 405 nm pour la structure inscrite à 11,7 TW.cm⁻² - 50 μm.s⁻¹ pour le verre GGK et 7,8 TW.cm⁻² - 50 μm.s⁻¹ pour le verre GGB15K.

L'émission de fluorescence des structures photo-induites par *DLW* est localisée dans la même gamme de longueurs d'onde que celle observée dans les verres phosphates contenant de l'argent (Figure II-8). Avec des bandes d'absorption situées dans le même domaine spectral, il est raisonnable de suspecter que la formation d'espèces agrégées d'argent Ag_m^{x+} soient aussi responsables de la nouvelle émission dans le visible et des nouvelles contributions d'absorption. Du fait de cette forte similitude d'espèces générées entre les matrices phosphates et germano-gallates, il est avancé que l'apparition de la

forte contribution à 435 nm de profil assez étroit dans le verre GGB15K correspond à une réponse plasmonique de surface. Cette réponse plasmonique serait causée par la génération d'espèces réduites telles que des nanoparticules métalliques d'argent Ag_n comme rapporté dans la littérature pour les verres phosphates à l'argent [*Desmoulin (2017)*; *Marquestaut et al. (2014)*], mais également dans un boro-germanate à l'argent [*Vangheluwe et al. (2016)*]. La largeur de cette bande plasmonique est à mettre en regard de la concentration volumique en nanoparticules et du facteur de remplissage associé en lien avec leur rayon moyen. Une distribution de tailles de nanoparticules non-monodisperses contribue également à l'élargissement de ce pic.

Par la même occasion, la présence en grande quantité d'espèces fortement absorbantes comme les nanoparticules métalliques Ag_n , est relativement troublante si l'on considère l'observation d'une forte luminescence des clusters d'argent sous excitation à 405 nm. Si les espèces fortement luminescentes sont localisées spatialement, il n'en va pas de même pour les espèces absorbantes dont la méthodologie de mesure n'est pas spatialement résolue à de si petites échelles. Ainsi, il est supposé que la distribution spatiale perpendiculaire à un passage laser n'est pas uniforme en types d'espèces d'argent photo-induits. Cette distribution inhomogène se traduirait, d'une part, par une forte concentration d'espèces peu luminescentes au centre ou à la proche périphérie du passage laser (là où l'élévation de température est la plus forte), et d'autre part, par la présence d'espèces fortement luminescentes en s'éloignant de ce cœur.

La complémentarité des mesures effectuées dans les verres GGBK, corrélée à l'étude de Bérubé *et al.* dans un verre relativement similaire ne contenant pas d'argent [*Bérubé et al. (2017)*], permet de proposer l'interprétation selon laquelle la variation d'indice de réfraction est majoritairement supportée par une variation de densité de la structure vitreuse. Ainsi, nous sommes dans un comportement radicalement différent des verres phosphates avec une succession des mécanismes suivants :

- (i) Lors de l'irradiation laser, la photochimie des espèces à l'argent peut être activée à partir de paramètres d'irradiation suffisants, conduisant ainsi aux premières étapes de la création d'agrégats d'argent.
- (ii) L'élévation locale de température et les migrations cationiques thermiquement activées contribuent à réaliser la densification du matériau, principalement au centre du passage laser là où l'élévation de température est la plus élevée.

- (iii) Une telle élévation de température favorise fortement au centre du passage laser les processus de nucléation/croissance de nanoparticules d'argent.
- (iv) Une telle élévation de température tend toutefois à limiter le nombre de briques élémentaires Ag^0 intervenant dans les premières étapes de la création d'agrégats, avec en particulier le dépiégeage thermique du piège à électron selon la réaction $Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$. Une fois la brique élémentaire détruite, il n'est plus possible d'agréger des éléments argent pour créer des espèces moléculaires de nucléarité plus grande. La stabilité thermique de cette brique élémentaire est cruciale. En effet, Petit *et al.* ont montré qu'il était possible d'inhiber la création d'agrégats à l'argent par un schéma d'irradiation laser femtoseconde infrarouge avec une co-illumination UV qui avait pour conséquence d'induire optiquement (et non plus thermiquement) la réaction suivante $Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$ [Petit *et al.* (2015)].

Dans notre étude, il existe donc une inhibition partielle de la production d'agrégats d'argent. Bien que visible en fluorescence, la production d'agrégats d'argent et sa photochimie associée sont donc, dans les verres GGK et GGB15K, un épiphénomène dans la modification globale d'indice du matériau. Cette modification est majoritairement supportée par une densification locale de la matrice vitreuse.

6. Bilan de l'impact de la substitution en ion baryum sur les propriétés natives et post-irradiations laser femtoseconde infrarouge du verre GGK

L'étude présentée dans cette section du Chapitre IV portait sur l'impact de la substitution en potassium par du baryum dans un verre GGK dopé à l'argent.

Lorsque le taux de baryum augmente, il a pu être rapporté une modification importante des propriétés physico-chimiques de la matrice vitreuse GaGeK, se traduisant par une augmentation de sa densité, une augmentation de son indice de réfraction, une diminution de sa conductivité électrique et par des modifications structurales importantes. Les modifications structurales ont été interprétées comme provenant de l'apparition de tétraèdres de germanium possédant un oxygène non-pontant causant l'agrandissement voire l'ouverture des cycles structuraux composés de tétraèdre de gallium et de germanium.

Soumis à un traitement thermique de cristallisation, une proportion adéquate en ion baryum a permis de ralentir significativement la vitesse de cristallisation de surface de la phase KGaGeO_4 au sein des massifs étudiés jusqu'à un facteur sous-estimé de 7.

La synthèse des différents verres a permis la parfaite introduction et dissémination d'ions argent potentiellement sous leur forme isolée, appariée mais également partiellement agrégée, dans le réseau vitreux. Par l'augmentation du taux de baryum, les ions argent les plus mobiles ont pu être stabilisés (réduction de leur mobilité dans le verre) dans la matrice sans en modifier fondamentalement leur environnement. Cette stabilisation permet l'élaboration de verre plus enclin à être fonctionnalisé et employé sur le long terme.

Lors d'une expérience d'inscription laser femtoseconde réalisée dans les verres GGK et GGB15K, les matrices d'irradiation photo-induites présentent beaucoup de défauts impliquant un effet d'échauffement local de la matrice. Dans le verre GGK, cet échauffement génère beaucoup de fractures dommageables aux structures photo-induites, tandis que dans le verre GGB15K, ce même échauffement conduit à la formation d'une multitude de micro-zones subissant une fusion-trempe laser. Caractérisée dans des structures photo-produites fluorescentes et ne présentant pas d'endommagement, la génération d'espèces clustérisées à l'argent est observée dans ces deux compositions. Dans ces mêmes structures, un comportement nouveau a pu être révélé avec la formation d'une simple ligne de variation d'indice de réfraction avec de part et d'autre la luminescence de clusters d'argent formant une double ligne de fluorescence. La variation d'indice est dominée par des effets thermiques au centre du passage laser, ce qui induit une densification de la matrice. Bien que présents car visibles et localisables par leur contraste de fluorescence, les agrégats d'argent ne semblent pas contribuer à la variation globale d'indice. Par augmentation du taux de baryum, la génération en forte proportion d'espèces fortement absorbantes et peu luminescentes a été observée par inscription laser : il s'agit d'une réponse de résonance plasmonique de surface traduisant la création de nanoparticules métalliques d'argent.

IV. Transposition de la photochimie de l'argent sous irradiation laser femtoseconde infrarouge pour l'optique infrarouge

1. Propriétés physico-chimiques du verre BGGK vierge dopé argent

L'étude de photosensibilité du Chapitre II portant sur des verres gallophosphate de sodium à l'argent avait permis de mettre en évidence une forte corrélation entre quantité d'oxygènes non-pontants liés à des ions alcalins et capacité de photosensibilité. En supposant que les mécanismes d'inscription laser soient universels dans le cadre des matériaux à l'argent, il a été choisi de synthétiser une composition vitreuse GGBK dont la structure reste toujours composée de tétraèdres de gallium et de germanium, et possédant une forte quantité d'oxygènes non-pontants.

Dans la première moitié des années 1990, McKeown et Merzbacher mirent en exergue la structure vitreuse de verre germano-gallate de baryum sur deux séries de verre, faisant varier soit le rapport $\frac{Ge^{4+}}{(Ba^{2+} + Ga^{3+})}$ avec $\frac{Ba^{2+}}{Ga^{3+}} = 2$, soit le rapport $\frac{Ba^{2+}}{(Ge^{4+} + Ga^{3+})}$ avec $\frac{Ga^{3+}}{Ge^{4+}} = 0,1$ [McKeown and Merzbacher (1995); Merzbacher and McKeown (1993)]. De ces travaux, il a pu être montré qu'en présence d'une forte concentration en ion baryum dans la série gardant constant le rapport $\frac{Ga^{3+}}{Ge^{4+}}$ à 0,1, une dépolymérisation partielle du réseau était observée, accompagnée d'une augmentation du nombre d'oxygènes non-pontants sans changement des entités structurales de gallium et de germanium (entités tétraédriques).

Compte tenu de ces éléments, une composition similaire, nommée BGGK, a été synthétisée en substituant 9,2 mol% de Ba^{2+} en 5,2 mol% de K^+ et 4 mol% d'Ag. Les mêmes méthodes de synthèse et de mise en forme d'échantillon plan possédant deux faces parallèles optiquement polies, comme cela est décrit au Chapitre IV – III.1III.1, ont été employées. Toutefois, après avoir atteint un palier de courte durée vers 1350 °C pour obtenir un mélange liquide, le verre fondu est porté à plus basse température (1100 °C) pour poursuivre l'étape d'homogénéisation de l'argent dans la matrice en évitant les phénomènes d'évaporation.

Ci-après sont reportées dans le Tableau IV-2 les compositions théorique et expérimentale déterminées par EPMA du verre BGGK, avec mise en regard du verre GGB15K. Aucun écart significatif des éléments formant la matrice vitreuse BGGK n'est observé. En effet, dans la limite de déviation de 2 %, les rapports élémentaires expérimentaux sont en

accord avec les valeurs théoriques. Cependant, la quantité d'ions argent apparaît être au tiers de ce qu'elle devrait être théoriquement. Afin de vérifier ces valeurs, une autre étude élémentaire a été conduite par *ICP-OES* et rapporte les mêmes résultats. Au regard de ces écarts, Il semblerait qu'il y ait une perte réelle d'argent lors de la synthèse du verre, comme rapporté précédemment pour tous les verres de la série GGBK. Il semblerait que ce phénomène soit accentué avec l'augmentation significative du taux de baryum.

Tableau IV-2 Compositions élémentaires expérimentales et nominales avec la température de transition vitreuse et la quantité d'ions argent Ag^+ par centimètre-cube dans le verre GGB15K et BGGK.

LABEL	GaO _{3/2}		GeO ₂		BaO		KO _{1/2}		AgO _{1/2}		$N(Ag^+)$ (10 ²⁰ cm ⁻³) (± 3°C)	<i>T_g</i>
	(mol %)		(mol %)		(mol %)		(mol %)		(mol %)			
	<i>Th.</i>	Exp. (± 0,2)	<i>Th.</i>	Exp. (± 0,2)	<i>Th.</i>	Exp. (± 0,2)	<i>Th.</i>	Exp. (± 0,2)	<i>Th.</i>	Exp. (± 0,2)		
GGB15K	33,3	32,9	33,3	35,1	15,0	14,8	17,3	16,6	1	0,6	1,6	642
BGGK	15,4	15,4	38,5	40,5	36,9	37,5	5,2	5,3	4	1,3	3,2	624

Par détermination de la masse volumique expérimentale valant 4,86 g.cm⁻³ et en tenant compte de la masse molaire théorique de 118,3 g.mol⁻¹, la quantité d'ions Ag^+ a pu être calculée à 3,2.10²⁰ cm⁻³. Cette valeur est environ deux fois supérieure à celle des verres GGBK.

Les spectres Raman des verres BGGK et GGB15K sont présentés sur la Figure IV-37. Dans le verre GGB15K, l'attribution spectrale réalisée au III.1 avait permis de mettre en évidence des contributions d'entités tétraédriques [GaO₄]⁻, [GeO₄] et [GeO₃O]⁻ arrangées préférentiellement sous forme d'anneaux. Dans le verre BGGK, le massif haute fréquence (800 cm⁻¹) attribué aux modes d'élongation symétrique et asymétrique des tétraèdres [GeO₃O]⁻, devient prédominant sur les bandes à moyenne fréquence (500 cm⁻¹), assignées aux modes de flexion des ponts *T – O – T* dans un réseau relativement polymérisé. Cette inversion de rapport d'amplitude des bandes autour de 500 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ s'accompagne de l'apparition de deux contributions basses fréquences à 260 et 320 cm⁻¹ dont l'attribution est délicate. De ces évolutions spectrales Raman et en accord avec les travaux de McKeown et Merzbacher, le verre BGGK semble posséder une plus grande proportion de tétraèdre [GeO₃O]⁻ que les verres GGBK avec la formation d'oxygènes non-pontants.

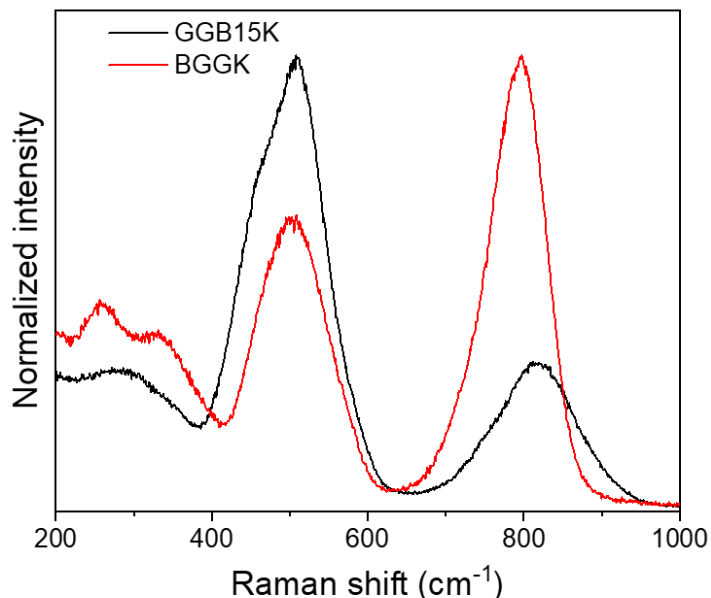


Figure IV-37 Spectres Raman normalisés au maximum d'intensité des verres BGGK et GGB15K obtenus à 532 nm.

L'évolution du coefficient d'absorption linéaire des verres BGGK et GGB15K est présentée à la Figure IV-38. Comparé au verre germano-gallate, le verre germanate de baryum possède une transmission plus courte dans l'UV et plus étendue dans l'infrarouge. Quantifié à 15 nm, le décalage bathochrome UV est cohérent avec une augmentation de la densité d'ion Ag^+ par centimètre-cube, tandis que le décalage bathochrome IR de 100 nm semble être causé par le changement de matrice vitreuse, allant d'une matrice germano-gallate de potassium vers une matrice gallo-germanate de baryum. Un changement majeur de la contribution vers $6,3 \mu\text{m}$ est observé mais ne peut être expliqué par manque d'attribution de cette bande dans la littérature.

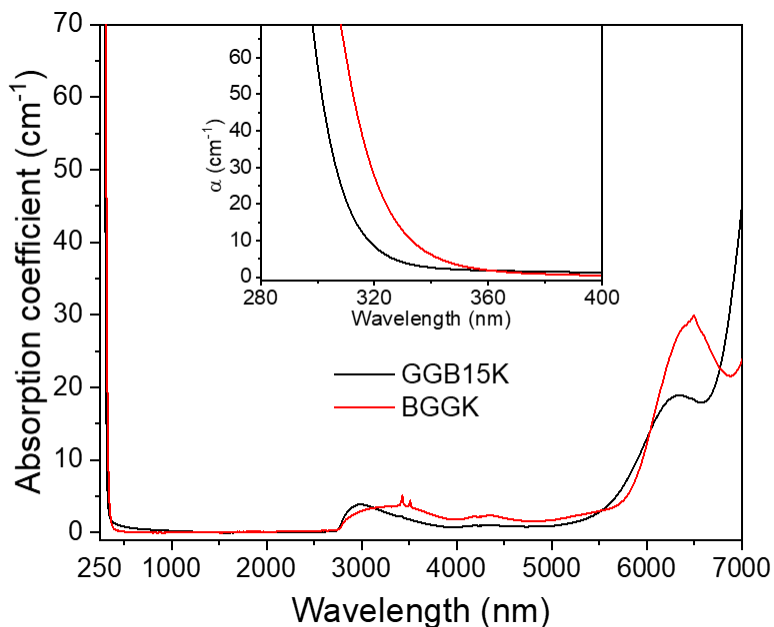


Figure IV-38 Evolution du coefficient d'absorption linéaire dans la région UV-Visible-IR moyen en fonction de la longueur d'onde pour les verres BGGK et GGB15K. Encart : Grandissement dans la gamme UV-bleue.

Sur la Figure IV-39 sont présentés les spectres d'émission pour une excitation à 270 et 320 nm, et d'excitation pour une émission à 350 et 450 nm des verres GGB15K et BGGK. Déjà présentée lors de l'étude de luminescence des verres GGBK (195), la luminescence du verre GGB15K avait permis de mettre en évidence la présence de plusieurs espèces à l'argent dont potentiellement les ions argent isolés Ag^+ , appariés Ag^+-Ag^+ et agrégés Ag_m^{x+} sans toutefois pouvoir leur attribuer une position spectrale. Telles que présentées en Figure IV-39b, les contributions d'excitation à 280 nm et d'émission vers 350 nm semblent avoir presque totalement disparu. Conjointement, un décalage bathochrome est constaté sur la composante d'excitation vers 310 nm passant de 307 à 315 nm, ainsi que sur les émissions vers 440 et 470 nm, passant respectivement de 435 à 485 nm et de 470 à 505 nm. D'un point de vue quantitatif, l'amplitude du spectre d'émission sous une excitation à 320 nm a environ doublé entre le verre GGB15K et BGGK. Ceci pourrait traduire d'une part la quasi-disparition d'éléments Ag^+ totalement isolés, et d'autre part une sensibilisation en termes d'amplitude en spectroscopie de ce verre non irradié.

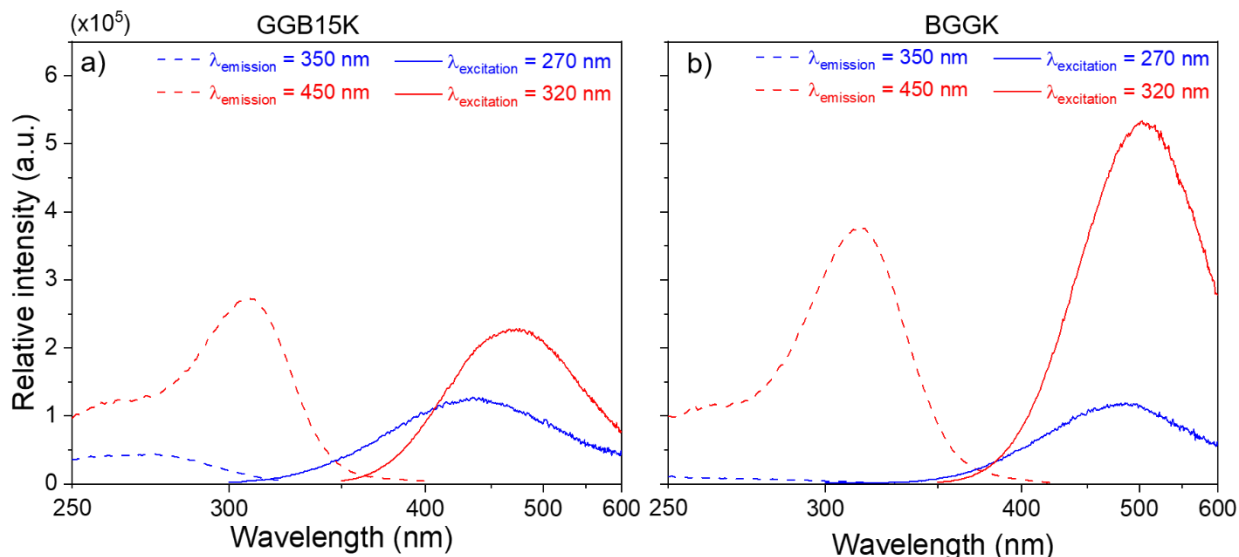


Figure IV-39 Spectres d'excitation et d'émission des verres a) GGB15K et b) BGGK.

Afin d'étudier les déclin temporels de luminescence du verre BGGK, une mesure de spectroscopie résolue en temps a été effectuée. Cette technique spectroscopique permet d'acquérir le spectre complet d'émission à chaque instant du déclin de luminescence. Ainsi, que l'acquisition temporelle soit paramétrée pour des temps courts (nanoseconde) ou longs (microseconde), la distribution spectrale complète a pu être enregistrée. Telle que présentée en Figure IV-40a, cette distribution spectrale reste relativement inchangée aux temps longs et courts. Après avoir intégré l'amplitude spectrale sur toute la gamme de longueurs d'onde (425 – 700 nm), l'évolution temporelle de cette intégration est tracée en fonction du temps. Présenté en Figure IV-40b, le déclin temporel nanoseconde révèle deux temps de vie à 3,2 et 15 ns. Avec une impulsion laser de largeur à mi-hauteur d'environ 3-5 ns, le premier déclin à 3,2 ns permet de mettre en évidence un temps de vie de très courte durée dont la valeur ne peut être résolue avec l'équipement utilisé. Parallèlement, le déclin temporel microseconde met en évidence trois temps de vie à 3,4, 22 et 77 μs .

Avec une distribution spectrale relativement similaire aux verres GGBK (Figure IV-20 et Figure IV-21), la luminescence du verre BGGK est très probablement aussi issue de la présence d'ions argent. L'existence majoritaire d'espèces appariées et agrégées semble être tout à fait envisageable compte tenu des différents temps de vie nanosecondes et microsecondes observés. Cependant et bien qu'employant une méthode d'analyse temporelle différente dans les verres GGBK (*single photon counting*) et BGGK (spectroscopie résolue temporellement), les différences de déclin couplées aux écarts de distribution spectrale entre ces deux familles de verres (GGBK et BGGK) laissent supposer que les environnements attenants aux ions argent sont relativement différents.

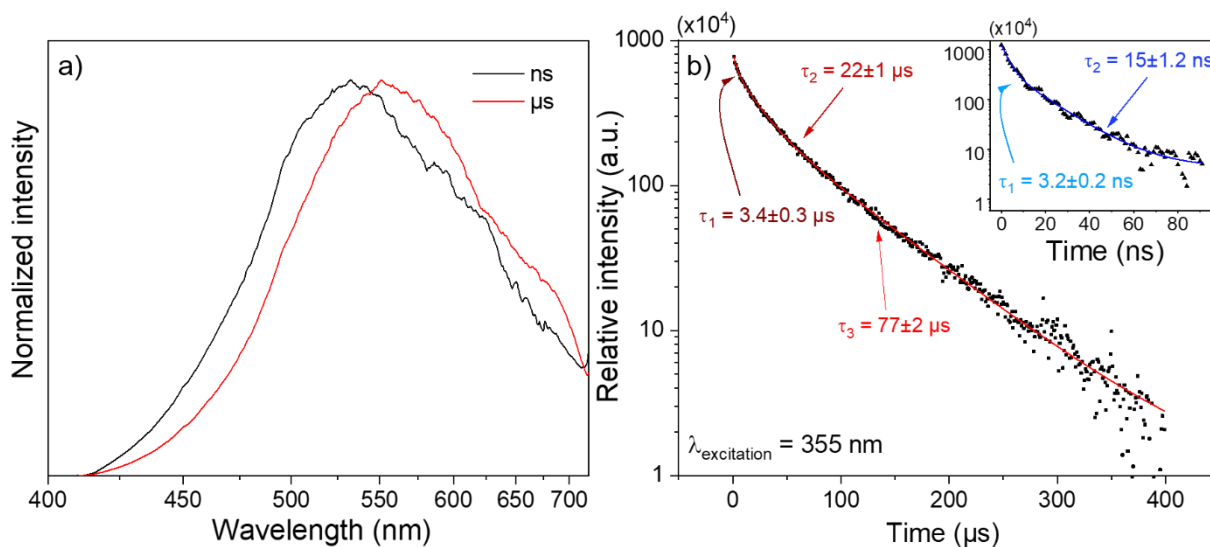


Figure IV-40 Mesure de spectroscopie résolue temporellement pour le verre BGGK sous une impulsion laser à 355 nm ; a) Spectres extraits des temps de vie courts (courbe noire) et longs (courbe rouge) et b) Déclins temporels extraits de l'intégration globale spectrale associés aux temps de vie courts (encart) et longs.

2. Inscription laser femtoseconde infrarouge

A. Transposition de la photochimie à l'argent

Co-inscrite avec Laura Loi, doctorante dans l'équipe *SLAM* du *CELIA*, une matrice d'irradiation laser sous impulsion femtoseconde infrarouge a été réalisée dans le verre BGGK en utilisant le même banc d'inscription et schéma de motifs carrés comme décrit au 64. Une matrice d'irradiation « irradiance-vitesse » de motifs carrés de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ possédant une distance interligne de $5 \mu\text{m}$ a été effectuée avec des irradiances allant de $6,3$ à $8,9 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et des vitesses de translation des platines allant de 50 à $1100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette matrice d'irradiation a été inscrite $160 \mu\text{m}$ sous la surface de l'échantillon optiquement poli sur deux faces parallèles. L'image en Figure IV-41a permet de rendre compte de cette matrice d'irradiation sous microscopie confocale de fluorescence. En

utilisant un objectif de forte ouverture numérique, les structures fortement luminescentes présentent un comportement de double ligne de fluorescence (Figure IV-41b), tandis que les structures qui semblent non-luminescentes en Figure IV-41a possèdent, en fait, une très faible luminescence avec un comportement de simple ligne de fluorescence (Figure IV-41c). Ce comportement de simple ligne de fluorescence est remarqué pour toutes les structures non-luminescentes de la Figure IV-41a. A la plus forte irradiance, i.e. $8,9 \text{ TW.cm}^{-2}$, des micro-explosions sont observées pour toutes les vitesses d'inscription et dès $8,4 \text{ TW.cm}^{-2}$ pour les structures inscrites à des vitesses supérieures ou égales à $550 \mu\text{m.s}^{-1}$. Enfin, l'augmentation de la vitesse d'inscription laser semble détériorer la capacité d'inscription avec des structures partiellement inscrites.

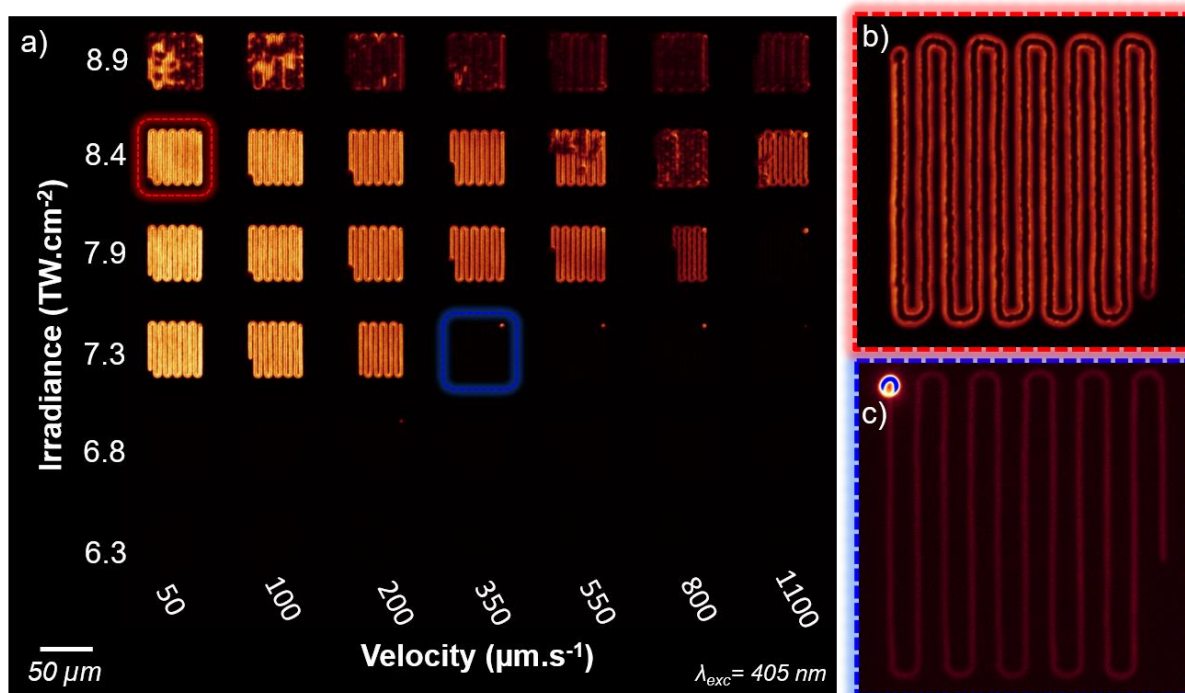


Figure IV-41 Images de microscopie confocale de fluorescence du verre BGGK sous une excitation à 405 nm; a) Matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » acquise avec un micro-objectif $10\times - 0,3 \text{ NA}$; Agrandissement numérique du carré inscrit à b) $8,4 \text{ TW.cm}^{-2} - 50 \mu\text{m.s}^{-1}$ et c) $7,3 \text{ TW.cm}^{-2} - 350 \mu\text{m.s}^{-1}$ avec l'emploi d'un micro-objectif à huile $63\times - 1,4 \text{ NA}$.

L'image de microscopie en champ large de fluorescence de la matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » du verre BGGK est présentée sur la Figure IV-42a. De cette image, l'intégration d'intensité de fluorescence a été extraite pour les structures présentant très peu ou pas de micro-explosions puis normalisée à l'intensité intégrée la plus importante, i.e. $8,4 \text{ TW.cm}^{-2} - 50 \mu\text{m.s}^{-1}$ (Figure IV-42b).

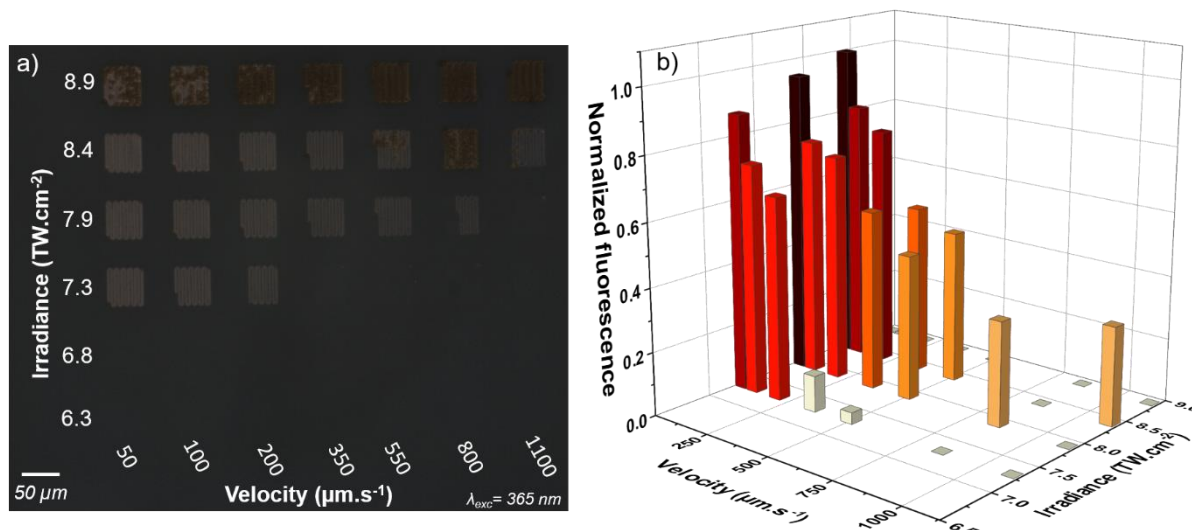


Figure IV-42 a) Image de microscopie en champ large de fluorescence de la matrice d'irradiation « vitesse-irradiance » du verre BGGK sous une excitation à 365 nm et un micro-objectif 10 x - 0,25 NA ; b) Evolution de l'intensité intégrée de fluorescence extraite de l'image a).

Comparativement à l'inscription laser réalisée dans les verres GGBK (III.5), la capacité d'inscription du verre BGGK est caractérisée par une plage de paramètres d'inscription plus large. Cette plage, s'étendant de 7,3 à 8,4 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de 50 à 350 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, présente une évolution croissante de l'intensité de fluorescence avec l'augmentation de l'irradiance et la diminution de la vitesse de déplacement de l'échantillon. Dans cette plage considérée de paramètres, l'évolution de l'intensité de fluorescence pour une excitation à 405 nm s'accompagne de l'absence de phénomènes d'endommagement. Il est important de toutefois notifier que cette plage de paramètres dans le verre BGGK reste relativement restreinte au regard des verres phosphates étudiés dans le 52, et ce principalement en termes d'irradiance.

Les caractérisations spectrales d'absorption et de fluorescence des structures inscrites à 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et aux irradiances de 6,8, 7,3, 7,9 et 8,4 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont présentées sur la Figure IV-43. Cette vitesse de déplacement de l'échantillon a été choisie afin d'avoir un bon compromis d'un point de vue rapport signal-sur-bruit pour l'étude par micro-absorption. Sur la Figure IV-43a, les spectres de micro-absorption révèlent une large bande entre 300 et 550 nm avec une contribution prédominante vers 330 nm, et ce quelle que soit l'irradiance. Lorsque l'irradiance augmente, de fortes contributions apparaissent entre 350 et 500 nm qui croissent continûment avec l'irradiance. La contribution vers 330 nm augmente avec l'irradiation d'un facteur environ 6, tandis que la contribution vers 405 nm subit une hausse d'un facteur 30.

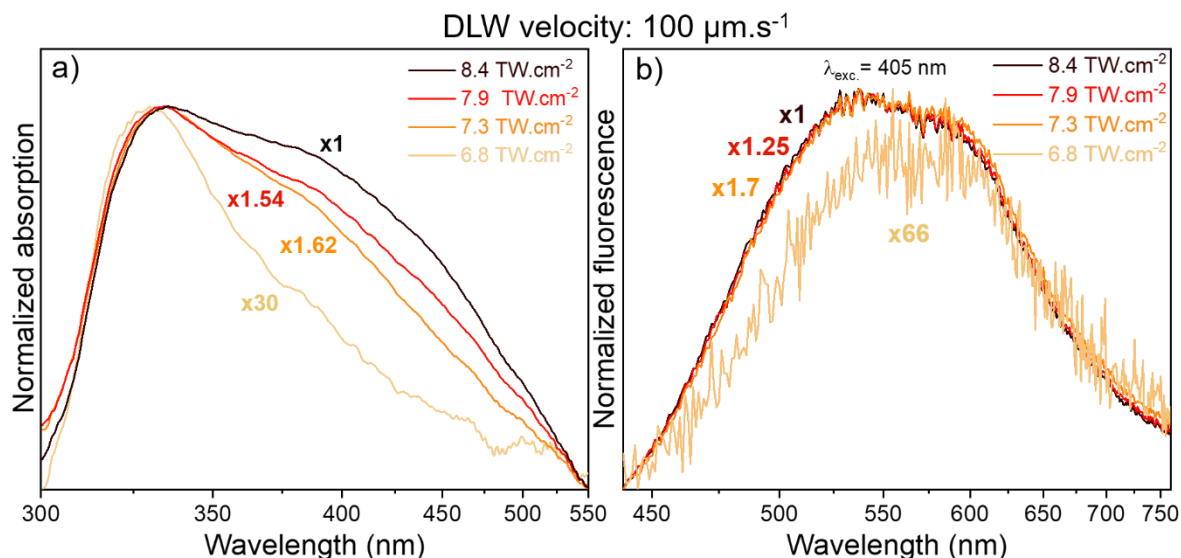


Figure IV-43 Spectres a) de microabsorption et b) microfluorescence des structures photo-produites dans le verre BGGK à une vitesse d'inscription de 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et aux irradiances de 6,8, 7,3, 7,9 et 8,4 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. A noter que x66 signifie que l'amplitude absolue du spectre associé a été multiplié par x66 afin d'obtenir la même amplitude normalisée à 405 nm (microabsorption) et maximale (microfluorescence) que le spectre x1.

La Figure IV-43b met en évidence la distribution spectrale de fluorescence associée aux structures précédemment caractérisées par spectroscopie de microabsorption. Après soustraction de la luminescence du verre vierge, le spectre présente une large bande d'émission entre 450 nm et 750 nm, relativement indépendante en profil avec l'irradiance. Toutefois, pour l'irradiance de 6,8 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, le maximum d'émission se situe vers 560 nm puis subit un décalage hypsochrome vers 540 nm pour les irradiances plus intenses. Avec l'augmentation de l'irradiance laser, un accroissement de l'amplitude est remarqué avec une hausse d'un facteur 66 entre les irradiances extrêmes. Le couple « absorption dans la gamme UV-bleue et fluorescence dans la gamme du visible pointant vers 550 nm » est un bon indicateur de la formation d'espèces agrégées d'argent Ag_m^{x+} dans le verre BGGK après inscription laser.

Les images en microscopie confocale de fluorescence et en contraste de phase des structures présentant un comportement double ou simple ligne de fluorescence, mises en évidence en Figure IV-43b et c, sont présentées aux Figure IV-44(a-d). Les profils respectifs d'intensité de fluorescence et de variation d'indice de réfraction ont été extraits grâce au logiciel *ImageJ*. Ces profils sont superposés en Figure IV-44e et f pour les structures double ligne et simple ligne, respectivement. De manière remarquable par rapport à ce qui avait été rapporté précédemment pour les compositions GGK et GGB15K, le profil de variation d'indice dans le verre BGGK se superpose avec le profil

d'intensité de fluorescence, et ce dans les cas des structures présentant un régime double ligne mais également ceux présentant un régime simple ligne.

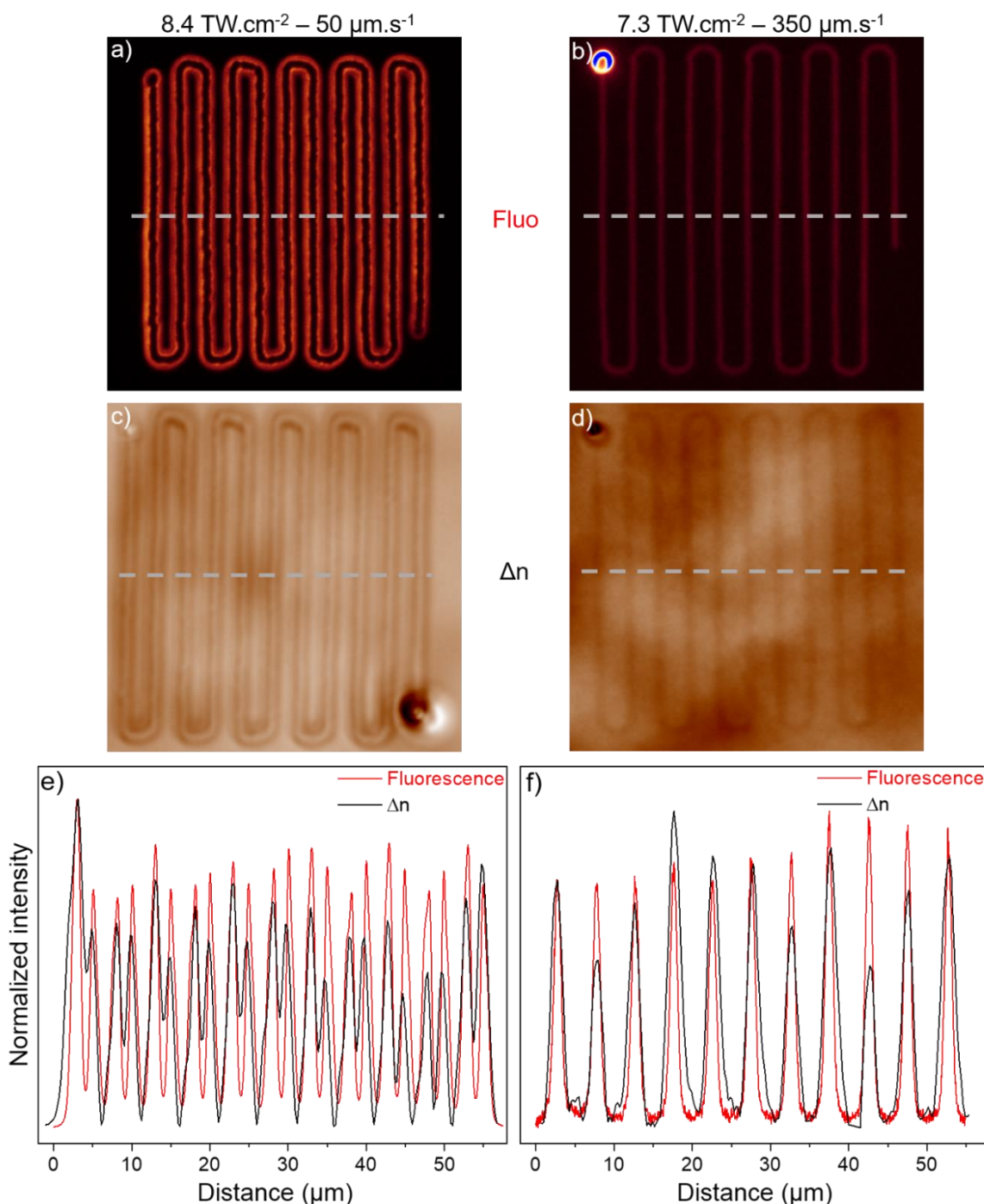


Figure IV-44 Images haute résolution de microscopie confocale de fluorescence et de contraste de phase pour les structures inscrites à (a, c) $8,4 \text{ TW.cm}^{-2} - 50 \mu\text{m.s}^{-1}$ et (b, d) $7,3 \text{ TW.cm}^{-2} - 350 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour le verre BGGK ; e,f) Superposition des profils d'intensité de fluorescence et de variation d'indice de réfraction dans la direction des lignes grises en tirets pour les deux structures.

Pour l'inscription possédant un comportement de double ligne de fluorescence, les espèces à l'argent produites sont des agrégats : la double ligne de variation d'indice est alors observée et évaluée à $2,1 \cdot 10^{-3}$. Il est ainsi remarquable de noter que le verre BGGK présente des variations d'indice dont la distribution spatiale et l'amplitude sont similaires

à ce qui est observé dans les oxydes et oxyfluorés de phosphates (à l'inverse des compositions GGK et GGB15K). La composition BGGK semble très fortement éviter l'effet thermique qui induit une forte densification de la matrice vitreuse au centre passage laser, tel que cela était observé dans les familles des verres GGBK. Dans un même temps, l'inscription présentant une simple ligne de fluorescence révèle un comportement de simple ligne de variation d'indice, quantifié à 1.10^{-4} , soit un ordre de grandeur plus faible que pour la double ligne composée d'agrégats d'argent. Ceci est compatible avec des effets thermiques mineurs (pas de densification très notable de la matrice) et la création de centres colorés (provenant certainement de trous Ag^{2+}) ou bien éventuellement de très faibles concentrations de clusters perdurant sur l'axe du passage laser.

B. Propriété de réécriture

Une seconde étude d'irradiation laser femtoseconde infrarouge a été réalisée dans le verre BGGK afin d'étudier les mécanismes d'écriture par superposition de passage laser. Pour ce faire, des motifs carrés de $50 \times 50 \mu m^2$ ont été inscrits $160 \mu m$ sous la surface avec une densité de passage laser par micromètre de 1, 2 et $5 \mu m^{-1}$. Ces structures ont été inscrites avec des paramètres d'inscription fixes de $7,3 TW.cm^{-2}$ et $100 \mu m.s^{-1}$. A ces paramètres d'inscription, la distance intraligne est de $1,9 \mu m$ lors d'un passage laser.

Les images de microscopie confocale de fluorescence sous excitation à $405 nm$ (objectif à huile $63\times - 1,4 NA$) et de contraste de phase (objectif à huile $100\times - 1,3 NA$) des structures carrées photoinduites avec une densité de passage laser par micromètre de 1, 2 et $5 \mu m^{-1}$ sont présentées à la Figure IV-45. Un fort maintien de la fluorescence et de la variation d'indice est constaté au cœur des structures, et ce, même lorsque que le recouvrement des passages laser est effectif.

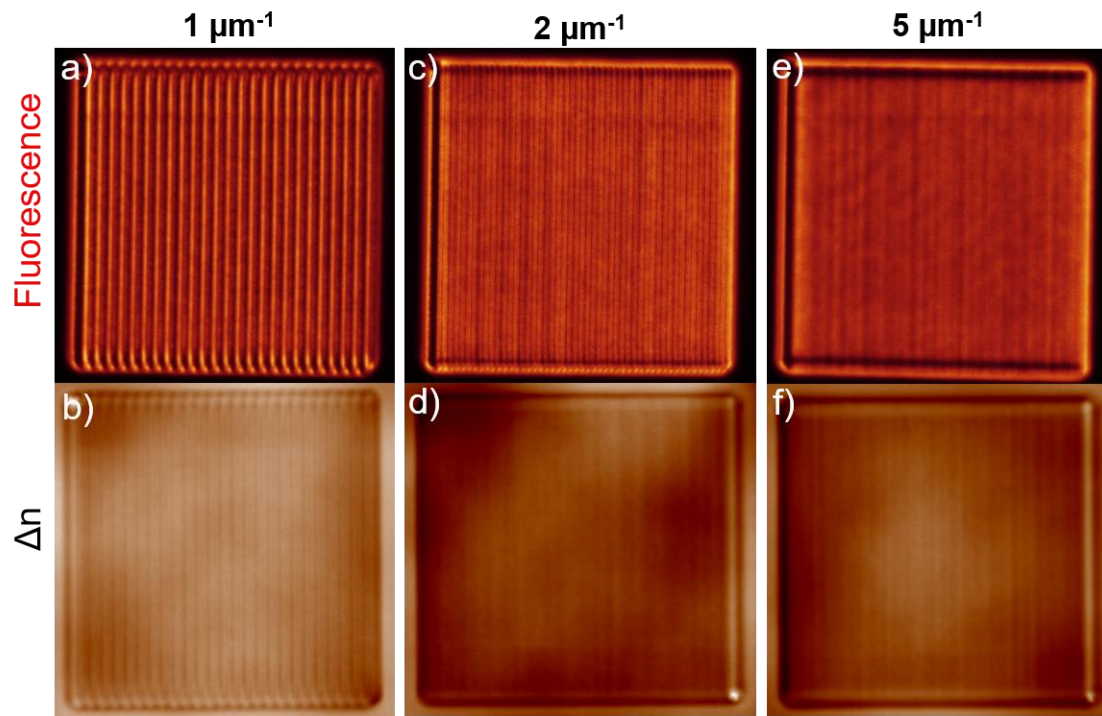


Figure IV-45 Images a,c,e) de microscopie confocale de fluorescence sous excitation 405 nm et b,d,f) en contraste de phase des structures photo-induites par laser avec une densité de passage laser par micromètre de respectivement 1, 2 et $5 \mu\text{m}^{-1}$.

Avec une résolution d'environ 300 nm par pixel en étude de contraste de phase, seule la structure inscrite avec une densité de passage laser de $1 \mu\text{m}^{-1}$ peut être pleinement résolue par cette technique. L'évolution du profil de variation d'indice extrait (logiciel *ImageJ*) de l'image en contraste de phase est représenté sur la Figure IV-46, en ayant exclu les parties latérales extrêmes (i.e. le premier et dernier passage laser), et en ayant soustrait soigneusement la ligne de base. L'évolution du profil permet de mettre en évidence une variation moyenne d'indice de réfraction aux alentours de $2,2 \cdot 10^{-4}$. Par modélisation via une fonction test périodique, une périodicité moyenne de $2,0 \mu\text{m}$ est obtenue alors que la périodicité attendue est de $1 \mu\text{m}$. La périodicité inscrite est donc ici 2 fois plus grande que celle appliquée. Cet aspect contre-intuitif sera rediscuté ci-après.

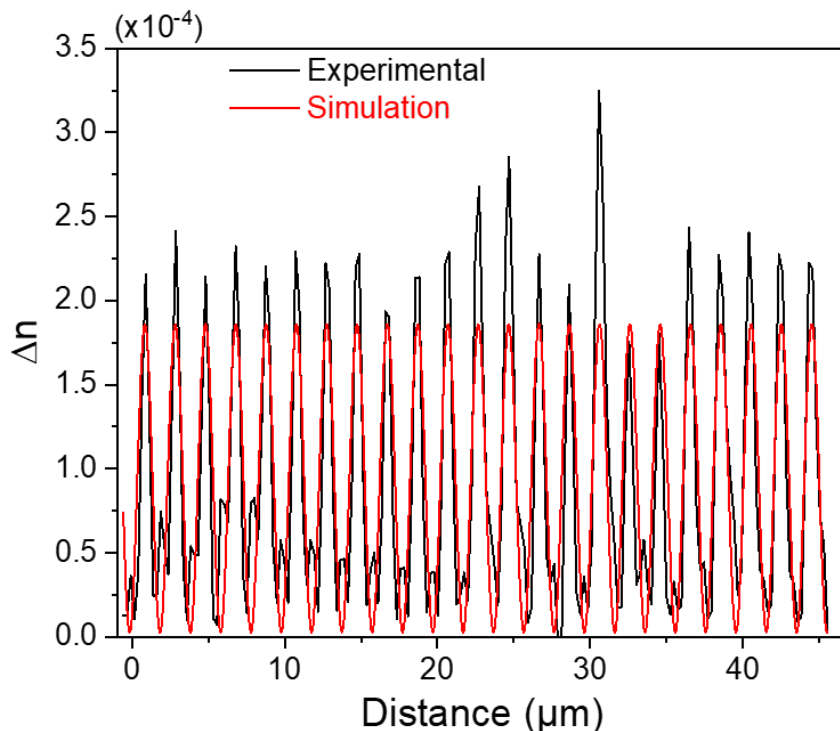


Figure IV-46 Profil de variation d'indice de réfraction extrait de l'image en contraste de phase en Figure IV-45b correspondant à la zone centrale de la structure inscrite avec une densité de passage laser de $1 \mu\text{m}^{-1}$.

Lors de l'étude en imagerie de microscopie confocale de fluorescence, l'usage d'un micro-objectif 1,4 NA, permettant une résolution latérale théorique de 120 nm, et l'acquisition avec une dimension de pixel/voxel de 15 nm permettent de résoudre théoriquement la périodicité de la structure inscrite avec la plus grande densité de passage laser, i.e. $5 \mu\text{m}^{-1}$, par sur-échantillonnage. Le profil d'intensité de fluorescence, extrait (logiciel *ImageJ*) de l'image de microscopie confocale de fluorescence de la structure inscrite avec une densité de passage laser de $5 \mu\text{m}^{-1}$, est rapporté sur la Figure IV-47a. Les parties extrêmes, i.e. premier et dernier passage laser du profil, ont été retirées, puis une ligne de base a été soigneusement soustraite. Par modélisation via une fonction test périodique (après suppression du fond continu), une périodicité moyenne de 397 nm est obtenue pour une périodicité attendue deux fois moindre de 200 nm. Un agrandissement entre 17 et 19,5 μm de la Figure IV-47a a été réalisé afin de montrer la superposition de la modélisation avec l'évolution expérimentale (Figure IV-47b).

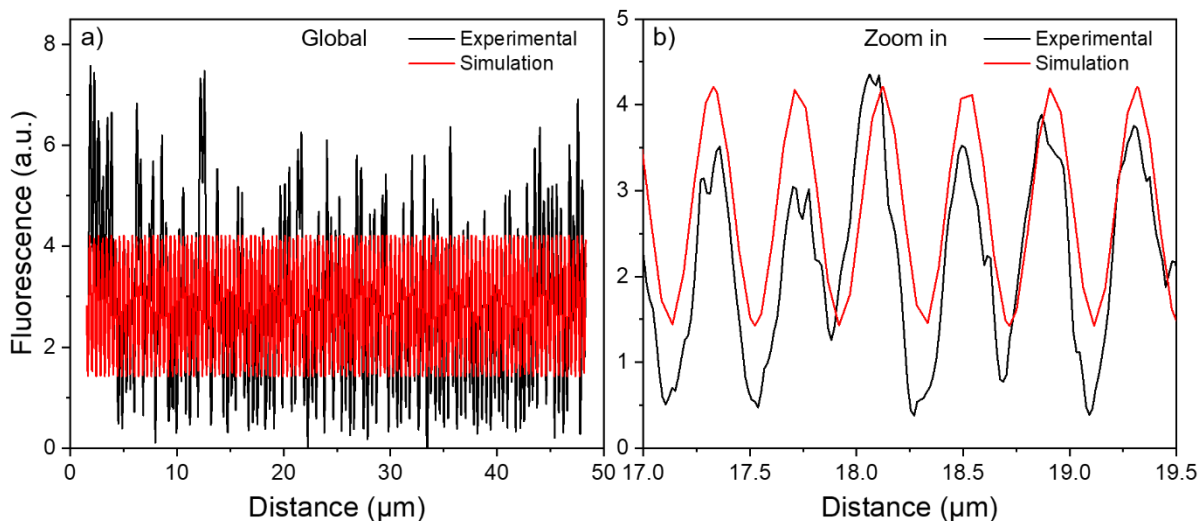


Figure IV-47 a) Profil d'intensité de fluorescence extrait de l'image obtenue par microscopie confocale de fluorescence en Figure IV-45e correspondant à la zone centrale de la structure inscrite avec une densité de passage laser de $5 \mu\text{m}^{-1}$; b) Agrandissement de la gamme entre 17 et 19,5 μm en a).

Déterminée à partir de l'étude des profils de variation d'indice de réfraction ou d'intensité de fluorescence, une périodicité des structures photo-induites a pu être mise en évidence dans le verre BGGK. La valeur mesurée de périodicité inscrite correspond ici systématiquement au double de la périodicité appliquée par les passages laser multiples. Pour rappel, le motif carré d'inscription fait intervenir entre deux passages laser un recouvrement bord gauche-bord droit avec une orientation alternée haute et basse orthogonale au sens de formation de la structure carrée (Figure II-6). Il est suspecté ici un profil radial du faisceau laser d'inscription non plus parfaitement circulaire mais légèrement elliptique (voire un faisceau de profil asymétrique dans une direction) dont les directions principales présentent un angle non nul par rapport aux lignes inscrites dans la direction de déplacement de l'échantillon. Cette géométrie donnerait lieu à un dépôt d'énergie asymétrique, avec une inscription plus efficace sur un bord du faisceau lorsque l'échantillon se déplace dans une direction donnée, puis sur l'autre bord du faisceau lorsque l'échantillon se déplace dans la direction opposée. La périodicité résultante est alors celle d'un aller-retour des passages laser, et non pas la périodicité attendue correspondant à la distance entre change passage laser. Cette hypothèse d'asymétrie du faisceau et de l'inscription qui en découle est fortement soutenue par l'image de microscopie confocale en fluorescence d'une structure carrée photo-produite le même jour que les structures de la Figure IV-45 dans le même verre BGGK. Cette structure possède une densité de ligne par micromètre de $0,5 \mu\text{m}^{-1}$ (pas de recouvrement afin de bien observer ce qui se passe sur un aller-retour du laser), et est présentée avec le

contraste initial d'acquisition et en contraste fortement réduit à la Figure IV-48. Ce jeu de contraste permet de mettre en évidence la forte asymétrie de fluorescence provenant d'un dépôt d'énergie pour lequel l'axe de déplacement de l'échantillon n'est plus un axe de symétrie miroir. Une telle observation relève plutôt de l'artéfact et d'une qualité de faisceau moins bonne que prévue. Cela est toutefois intéressant à mettre en avant pour les évolutions futures. Premièrement, il apparaît ici essentiel d'avoir une haute qualité de faisceau afin de réellement produire des architectures photoniques visées, et donc d'obtenir les fonctionnalités attendues. Deuxièmement, cela soulève un point non clairement compris sur le comportement du verre sous irradiation dynamique (échantillon en mouvement) avec un faisceau présentant une asymétrie spatiale voire temporelle, comme cela a déjà pu être évoqué par ailleurs dans d'autres conditions avec des « effets de plume » (*quill effect*) [Yang et al. (2008)].

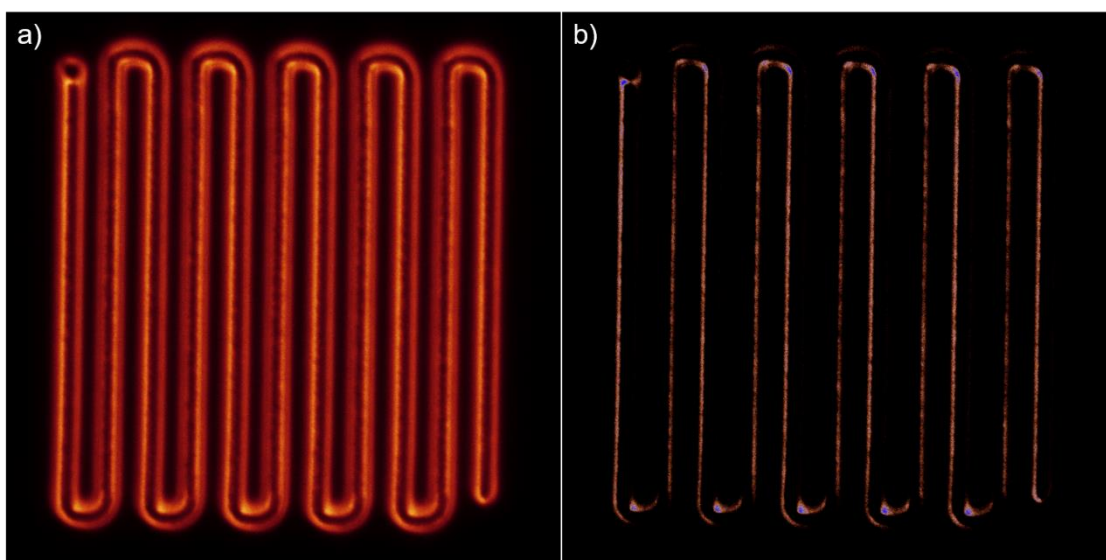


Figure IV-48 Image de microscopie confocale en fluorescence d'une structure carrée avec une densité de ligne par micromètre de $0,5 \mu\text{m}^{-1}$ photo-induite le même jour que les structures de la Figure IV-45 dans le verre BGGK, présentée avec le contraste a) original d'acquisition et b) fortement réduit.

3. Bilan des propriétés physico-chimiques et de l'inscription laser dans le verre BGGK

Un verre germanate de baryum dopé à l'argent présentant une transparence similaire au verre germano-gallate de baryum et de potassium a pu être synthétisé. Étudiée par spectroscopie Raman, sa structure semble présenter une bien plus grande quantité de tétraèdres de germanium Q^3 que dans les verres GGBK. Par spectroscopie de luminescence et de déclin, les espèces isolées, appariées et agrégées d'argent semblent coexister dans des environnements potentiellement différents des verres GGBK.

L'étude d'inscription laser directe a permis de mettre en évidence une gamme de paramètres d'inscription, i.e. irradiance et vitesse, sans macro- et micro-explosions, où les évolutions d'intensité de fluorescence pour ce verre germanate de baryum sont remarquablement équivalentes à ce qui peut être constaté dans les verres phosphates contenant de l'argent. Dans cette gamme de paramètres, la formation de clusters d'argent a pu être mise en exergue grâce à leur signature spectrale d'absorption et de fluorescence. La formation d'agrégats d'argent de plus grande nucléarité est fortement envisagée lorsque l'irradiance laser augmente.

Un comportement de double ligne de fluorescence superposée à une double ligne de variation d'indice de réfraction, quantifiée à environ $2 \cdot 10^{-3}$, a clairement été démontré lorsque les paramètres d'inscription sont propices. Dans le cas contraire, une simple ligne de faible fluorescence et de variation d'indice de réfraction, quantifiée à $1 \cdot 10^{-4}$, a été constatée.

Lorsque la densité de passage laser par micromètre permet un chevauchement des lignes d'inscription, un comportement de réécriture a pu être mis en évidence avec une conservation de la périodicité.

V. Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à la synthèse, à la caractérisation, à la mise en forme et à la fonctionnalisation de verres à base d'oxydes lourds tels que les oxydes de germanium et de gallium. Dans une première partie, la cristallisation de la phase non-centrosymétrique KGaGeO_4 dans un massif de verre cationiquement stœchiométrique en germanium, gallium et potassium (GGK) a été analysée et démontrée être une cristallisation de surface, fortement orientée. Par la suite, la mise en forme de pastilles amorphes à partir de poudre de verre GGK a été réalisée par *Spark Plasma Sintering* (SPS). La transparence *quasi* identique à une synthèse par technique de fusion-trempe a pu être mise en évidence. Un contrôle des paramètres de frittage SPS a permis de fabriquer des massifs vitrocéramisés de phase cristalline non-orientée KGaGeO_4 , bons candidats à des expériences d'optique non-linéaire.

Lors de la synthèse du verre GGK comprenant de 0 à 15 mol% d'oxyde de baryum, l'incorporation homogène d'ions argent et sans formation de particules métalliques a été démontrée. Caractérisée par spectroscopie Raman, l'augmentation du taux de baryum dans ces verres semble initier une dépolymérisation du réseau vitreux favorisant la

formation de tétraèdres de germanium possédant un oxygène non-pontant. Les propriétés de masse volumique et d'indice de réfraction ont montré dépendre directement de la quantité d'ion baryum, tandis que la transmission optique et l'environnement de l'argent n'ont que peu ou pas été impactés. Par spectroscopie de luminescence et de déclin temporel, les entités isolées Ag^+ , appariées Ag^+-Ag^+ et clustérisées Ag_m^{x+} semblent cohabiter dans ces verres. Caractérisé par une forte conductivité ionique, le verre GGK a présenté un effet de réduction d'ion argent en surface des massifs analysés au cours du temps. Par l'introduction d'ion baryum, il a pu être constaté qu'il était possible de limiter voire de stopper ce phénomène surfacique de réduction, stabilisant les ions argent dans leur degré d'oxydation initial lors de la synthèse du verre. Lorsque ces verres sont soumis à des traitements thermiques de cristallisation, la gestion de la quantité de baryum a permis de démontrer qu'il était possible d'impacter significativement la vitesse de cristallisation de surface. Enfin, étudiée entre les deux compositions extrêmes à respectivement 0 et 15 mol% de baryum, l'inscription laser directe femtoseconde infrarouge a révélé, dans les deux verres, un nouveau comportement d'inscription caractérisé par la formation d'une simple de ligne de variation d'indice de réfraction et d'une double ligne de fluorescence. Une disparité en espèces photo-induites a pu être mise en évidence avec la présence en forte concentration relative de nanoparticules à l'argent dans le verre avec 15 mol% de baryum.

En ajustant la composition vitreuse d'oxyde lourd afin d'augmenter significativement le rapport d'oxygène non-pontant sur oxygène pontant, il a pu être synthétisé un verre germanate de baryum dopé à l'argent où l'inscription laser directe femtoseconde infrarouge présente de façon remarquable des caractéristiques similaires aux verres phosphates. Ainsi, la compréhension conjointe des aspects structuraux des verres d'une part et de leur comportement sous irradiation laser femtoseconde d'autre part s'est révélée indispensable pour faire évoluer de façon rationnelle les compositions de cette famille vers cette dernière formulation. L'établissement d'une gamme de paramètres d'inscription, i.e. irradiance et vitesse d'inscription, déployant des évolutions d'intensité de fluorescence d'agrégats d'argent sans endommagements de la matrice a été démontrée. Conjointement, l'observation d'un comportement de double ligne de fluorescence superposée à une double ligne de variation d'indice de réfraction a ainsi été mise en évidence. Enfin, la propriété de réécriture observée jusqu'alors uniquement dans les verres phosphates contenant au minimum un ion co-mobile à l'argent (principalement du sodium) a été également démontrée dans un verre d'oxyde lourd. Cela est observé

malgré une présence modérée d'ions K^+ co-mobiles (de mobilité moindre que celle du sodium), mais probablement grâce à une optimisation du nombre d'oxygènes non pontants. Cette capacité de réinscription pourra s'avérer essentielle pour la production de périodicités sub-longueur d'onde, dans la perspective de produire des architectures photoniques multi-échelles, comme les réseaux de Bragg volumiques ou intégrés, par exemple.

Ce dernier chapitre, focalisé sur les compositions vitreuses à base d'oxyde lourd de germanium et de gallium, a permis de mettre en exergue la versatilité de synthèse, de mise en forme et de fonctionnalisation de verres pour l'optique infrarouge. Au travers des études d'inscription laser femtoseconde infrarouge, il a pu être mis à profit les nombreux résultats et interprétations des différents travaux réalisés sur les verres gallophosphates de sodium et germano-gallates de potassium et baryum dopés à l'argent. La mise en lumière de la corrélation certaine entre le rapport de quantité d'oxygène non-pontant et pontant avec la photosensibilité des matériaux irradiés ne semble plus être à démontrer, et ce quelle que soit la matrice vitreuse. Les études menées, et l'analyse qui en a été faite, tendent ainsi à montrer que la photochimie des ions argent peut être adressée dans de nombreuses matrices vitreuses, sous réserve d'optimiser rationnellement la formulation des compositions.

Conclusion générale

Cette thèse porte sur l'étude de la photochimie de l'argent induite localement par interaction laser femtoseconde infrarouge au sein de verres d'oxydes inorganiques. Par les travaux abordés dans cette thèse, des éléments de réponse aux questions suivantes sont apportées :

- Quel est l'impact de la matrice vitreuse phosphate sur les propriétés de photosensibilité sous irradiation laser femtoseconde et ionisante ? (**Chapitre II**)
- Pour de potentielles applications en dosimétrie, est-ce que les structures à base d'argent générées par laser femtoseconde sont résistantes aux irradiations ionisantes ? (**Chapitre III**)
- Peu réalisable dans les phosphates de zinc étudiés jusqu'à présent, peut-on remobiliser le réservoir d'argent après une écriture laser (propriété de réinscription) ? Si oui, quelles conditions pourraient favoriser un tel comportement, et quelles potentielles fonctionnalités pourraient en découler ? (**Chapitre III**)
- Est-il possible de transposer la photochimie de l'argent des verres phosphates, riches de leurs propriétés optiques photo-induites, vers des compositions vitreuses possédant une transparence étendue dans l'infrarouge ? (**Chapitre IV**)

En premier lieu, le **Chapitre I** situe la thématique de recherche dans le contexte de la science des matériaux et dresse un état des connaissances du sujet de thèse. Par la suite et afin d'appréhender les quatre questionnements précédents, les notions fondamentales à la compréhension de l'étude ont été exposées. Ces notions ont abordé deux aspects primordiaux de ce manuscrit que sont le verre et l'interaction rayonnement-matière.

Du point de vue matériau vitreux, une première partie traite des caractéristiques générales des verres phosphates, de leur formation par l'approche cinétique et chimique, de leur structure, et enfin de leurs propriétés optiques. Une deuxième partie porte sur le développement de nouvelles matrices vitreuses oxydes transparentes au-delà de 3 μm et capables d'accueillir la photochimie de l'argent. Ensuite les aspects interactions rayonnement-matière sont exposés en présentant principalement les causes et conséquences des irradiations ionisantes et laser dans des verres sans ion photosensible. Lorsque des ions photosensibles comme l'argent sont introduits dans la matrice amorphe transparente, ils servent de « fusible » en limitant l'interaction avec le squelette vitreux et

constituent le siège des modifications liées à l'irradiation avec la création d'agrégats d'argent. Il en résulte alors une large palette de propriétés optiques locales à des échelles micrométriques ou submicrométriques.

Le **Chapitre II** traite de l'impact de différentes sortes d'irradiations, i.e. laser femtoseconde infrarouge, laser nanoseconde ultraviolet ou rayons X, sur divers verres du système vitreux $P_2O_5-Ga_2O_3-Na_2O$ (GPN) dopé à l'argent. Dans une première partie, la structure du réseau vitreux est explorée suivant la composition des verres. Lorsque la quantité de gallium ou sodium augmente, une augmentation du rapport oxygène sur phosphore s'accompagne d'une dépolymérisation du réseau phosphate et d'une augmentation relative en espèces appariées d'ions argent Ag^+-Ag^+ par rapport aux ions isolés Ag^+ . Lorsqu'irradiées sous laser femtoseconde infrarouge, les compositions possédant les rapports oxygène sur phosphore les plus élevés présentaient une fluorescence photo-induite accrue à dose d'irradiation équivalente et une plage d'inscription étendue, se traduisant donc par des propriétés de photosensibilité forte. A l'inverse, les réseaux les plus polymérisés (rapports oxygène sur phosphore les plus faibles) présentaient principalement des ions argent isolés et une photosensibilité faible. Ainsi, dans le système phosphate GPN, un réseau relativement dépolymérisé semble conduire pendant l'irradiation laser à un dépôt d'énergie plus efficace, à un potentiel rédox plus favorable ou encore à une meilleure mobilité des éléments permettant la formation des agrégats d'argent.

De l'étude précédente ont été sélectionnées deux compositions de verre de type GPN de faible et forte photosensibilité, respectivement. Par caractérisation de la luminescence native des verres sans irradiation, le verre faiblement photosensible présente une forte concentration relative en espèces isolées Ag^+ , tandis que dans le verre fortement photosensible une forte concentration relative en espèces appariées Ag^+-Ag^+ est remarquée. Après avoir été soumises à des irradiations laser nanoseconde, les deux compositions GPN présentent deux luminescences distinctes. Dans le verre faiblement photosensible, la présence d'espèces à trou du type Ag^{2+} a pu être mise en évidence. Tandis que dans le verre fortement photosensible, c'est la présence d'espèces agrégées de type clusters d'argent Ag_m^{x+} qui a pu être observée. Par la même occasion, c'est la première fois que, dans un verre phosphate, des agrégats d'argent en forte proportion sont détectés après une irradiation autre que laser femtoseconde infrarouge.

De manière similaire, ces deux précédentes compositions GPN ont été soumises à des irradiations de rayons X. Après irradiation à ces rayons X, il a pu être montré que le verre faiblement photosensible stabilisait tout d'abord les défauts « pièges » les plus élémentaires, à savoir les espèces Ag^{2+} et Ag^0 . Lorsque l'irradiation permet un dépôt de dose X plus conséquente, l'apparition d'espèces agrégées type Ag_m^{x+} est détectée. *A contrario*, pour le verre fortement photosensible, seules les espèces clustérisées d'argent Ag_m^{x+} sont observées et ce même aux plus petites doses. Une expérience de mesure de l'émission de fluorescence durant le processus d'irradiation X n'a montré aucune différence notable sur la cinétique de consommation des ions argent (précurseurs aux espèces photo-induites). Enfin, en confrontant la littérature actuelle avec les divers résultats obtenus dans ce chapitre, une hypothèse capable d'expliquer la différence de photosensibilité dans les verres phosphates contenant de l'argent semble avoir émergé. Cette hypothèse met en exergue une corrélation directe entre le rapport des quantités d'oxygènes non-pontants sur oxygènes pontants et la capacité du matériau à stabiliser des clusters d'argent. Ainsi exprimé, plus ce rapport est important, plus la photosensibilité est forte.

Le **Chapitre III** avait pour orientation un axe plus technologique que le reste des autres chapitres avec la fonctionnalisation des verres GPN. Les verres GPN étaient principalement étudiés d'un point de vue scientifique afin de mieux appréhender l'impact du gallium dans la matrice vitreuse phosphate. L'objectif de ce **Chapitre III** est d'apporter des éléments pertinents justifiant de la forte valeur ajoutée et de potentialités applicatives de cette famille de verres. Dans un premier temps, le fibrage d'un verre GPN faiblement photosensible par étirement d'un barreau de verre a été démontré. Des pertes en sortie de fibre d'environ 10 dB.m^{-1} ont été obtenues sans aucun travail d'optimisation. En parallèle de cette étude, des structures carrées de grandes dimensions ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) ont été inscrites dans le verre de faible photosensibilité par laser femtoseconde infrarouge. Soumis à un rayonnement de rayons X de près de 400 Gy, la résilience des structures photo-induites a été démontrée. Ainsi, les démonstrations de fibrage du verre GPN faiblement photosensible et de résilience de structures inscrites par laser femtoseconde sous rayons X dans ce même verre permettent d'entrevoir le développement de capteurs intégrés et/ou fibrés pour la détection de rayons X.

Dans un second temps, une étude comparative portant sur la propriété de réinscription sous irradiation laser femtoseconde infrarouge a été réalisée. Cette étude a mis en

concurrence deux compositions vitreuses phosphates avec et sans ions co-mobiles à l'argent. Lors du rapprochement de deux passages laser, trois régimes ont pu être identifiés. Le premier régime, où deux passages laser n'interfèrent pas entre eux, n'implique aucun effet supplémentaire dans les deux verres. Lorsque le rapprochement de deux passages laser permet le chevauchement de deux structures fluorescentes, les compositions avec et sans ions co-mobiles présentent une augmentation de leur fluorescence par augmentation de la concentration en espèces luminescentes. Enfin, dès que deux passages laser se superposent, ne serait-ce que partiellement, un maintien de la fluorescence est constaté dans le verre contenant des ions co-mobiles, tandis que dans le verre sans ces ions co-mobiles, un important déclin d'intensité de fluorescence est observé, lié à la destruction probable des espèces fluorescentes. Par considération des résultats de l'étude précédente portant sur le comportement de réinscription, une composition GPN à forte concentration en ions co-mobiles à l'argent a été spécialement élaborée. Grâce à sa forte photosensibilité, l'intégration par inscription laser directe d'un réseau de Bragg intégré à un guide d'onde et uniquement supporté par la photochimie de l'argent a pu être démontrée dans ce verre GPN. En tirant parti du caractère tridimensionnel de l'inscription laser directe, un réseau de Bragg de géométrie complexe a été implémenté dans le verre permettant une efficacité accrue de ce réseau.

Le **Chapitre IV** se focalise sur une nouvelle famille de verres à base d'oxydes lourds $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-BaO-K}_2\text{O}$. Des aspects de synthèse, de caractérisation, de mise en forme et de fonctionnalisation ont été traités. En premier lieu, le chapitre a porté sur les mécanismes de cristallisation du verre. Lorsque le verre de composition stœchiométrique en ion gallium, germanium et potassium (GGK) cristallise, la phase non-centrosymétrique KGaGeO_4 se forme en surface du massif vitreux. Par optimisation des paramètres de frittage flash *Spark Plasma Sintering*, des pastilles amorphes ou vitrocéramisées transparentes ont pu être obtenues.

En second lieu, l'ajout d'ions argent lors de la synthèse du verre GGK a été réalisée. Cependant, une couche cristallisée d'argent se forme relativement rapidement en surface pour cette dernière composition à température ambiante. Par ajout d'ion baryum entre 5 et 15 % molaire de BaO (verre GGBK), un ralentissement allant jusqu'à l'élimination de la formation de cette couche argentique a été constaté. Une étude portant sur l'inscription laser femtoseconde infrarouge pour les verres GGBK ayant 0 ou 15 % molaire de BaO, établit l'apparition d'un nouveau comportement d'inscription. Ce comportement se traduit

par la formation d'une simple ligne de variation d'indice couplée à une double ligne de fluorescence. Un modèle faisant intervenir une densification du verre sans modification structurale a alors été avancé. En dernier lieu et en considérant les résultats et hypothèses du **Chapitre II**, un verre GGBK où l'inscription laser femtoseconde infrarouge présente les mêmes caractéristiques qu'un verre phosphate a été élaboré. Ces caractéristiques similaires se traduisent par une plage de paramètres d'inscription conduisant à une double ligne de variation d'indice superposée à une double ligne de fluorescence, et ce, sans endommagement.

Les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse apportent une contribution pour l'émergence de technologies tout-optiques complexes supportées, en totalité ou en partie, par la photochimie de l'argent. En effet, au-delà de ce qui est présenté dans cette thèse, la possible universalité de l'inscription laser femtoseconde infrarouge dans des matériaux compatibles contenant de l'argent semble à portée de main. Là où ce type d'inscription était limité jusqu'alors aux verres phosphates, il est aujourd'hui applicable à d'autres matrices vitreuses.

Bien que très encourageant, ce manuscrit de thèse n'effleure que sommairement l'aspect fonctionnalisation et technologique. L'étendue de travail qu'il reste à accomplir dans ces deux domaines avant de parvenir par exemple à la conception d'un capteur intégré et/ou fibré de rayons X se présente comme LE futur enjeu de taille. Seule une étroite collaboration entre les sciences des matériaux, des lasers et des irradiations pourra relever ce défi.

Bibliographie

- Abou Khalil, A., (2018). Direct Laser Writing of a new type of optical waveguides and components in silver containing glasses.
- Abou Khalil, A., Bérubé, J.-P., Danto, S., Cardinal, T., Petit, Y., Canioni, L., Vallée, R., (2019). Comparative study between the standard type I and the type A femtosecond laser induced refractive index change in silver containing glasses. *Optical Materials Express* (9), 2640. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002640>
- Abou Khalil, A., Bérubé, J.-P., Danto, S., Desmoulin, J.-C., Cardinal, T., Petit, Y., Vallée, R., Canioni, L., (2017). Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses. *Scientific Reports* (7). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11550-0>
- Amemiya, T., Kanazawa, T., Hiratani, T., Inoue, D., Gu, Z., Yamasaki, S., Urakami, T., Arai, S., (2017). Organic membrane photonic integrated circuits (OMPICs). *Optics Express* (25), 18537. <https://doi.org/10.1364/OE.25.018537>
- Ams, M., Dekker, P., Gross, S., Withford, M.J., (2017). Fabricating waveguide Bragg gratings (WBGs) in bulk materials using ultrashort laser pulses. *Nanophotonics* (6), 743–763. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0119>
- Anderson, O.L., Stuart, D.A., (1954). Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. *Journal of the American Ceramic Society* (37), 573–580. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13991.x>
- Barille, R., Canioni, L., Sarger, L., Rivoire, G., (2002). Nonlinearity measurements of thin films by third-harmonic-generation microscopy. *Physical Review E* (66). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.067602>
- Bayya, S.S., Chin, G.D., Sanghera, J.S., Aggarwal, I.D., (2006). Germanate glass as a window for high energy laser systems. *Optics Express* (14), 11687. <https://doi.org/10.1364/OE.14.011687>
- Becker, K., (1967). Some characteristics of RPL dosimeter glasses, *Solid State Chem. Radiat. Dosim. Med. Biol., Proc. Symp.*
- Becquerel, H., (1896). Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* 420–421, 501–502.
- Belharouak, I., (1999). Luminescence de l'argent dans les phosphates. Université de Bordeaux.
- Belharouak, I., Fargin, E., Parent, C., Le Flem, G., Aouad, H., Mesnaoui, M., Maazaz, M., (1999a). An EXAFS study of AgPO₃ and AgBaP₃O₉. *Solid State Science* (1), 287–300.
- Belharouak, I., Parent, C., Gravereau, P., Chaminade, J.P., Le Flem, G., Moine, B., (2000). Luminescent Properties of Silver(I) Diphosphate of Compositions Na_{2-x}Ag_xZnP₂O₇. *Journal of Solid State Chemistry* (149), 284–291. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8528>
- Belharouak, I., Parent, C., Tanguy, B., Le Flem, G., Couzi, M., (1999b). Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the 'Ag₂O–ZnO–P₂O₅' system. *Journal of Non-Crystalline Solids* (244), 238–249. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00014-9)
- Belkébir, A., Rocha, J., Esculcas, A.P., Berthet, P., Gilbert, B., Gabelica, Z., Llabres, G., Wijzen, F., Rulmont, A., (2000a). Structural characterization of glassy phases in the system Na₂O–Ga₂O₃–P₂O₅ by MAS and solution NMR and vibrational spectroscopy: II. Structure of the phosphate network. *Spectrochimica Acta Part A*:

- Molecular and Biomolecular Spectroscopy (56), 435–446. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00117-1)
- Belkébir, A., Rocha, J., Esculcas, A.P., Berthet, P., Poisson, S., Gilbert, B., Gabelica, Z., Llabres, G., Wijzen, F., Rulmont, A., (2000b). Structural characterization of glassy phases in the system Na₂O–Ga₂O₃–P₂O₅ by MAS-NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy. I. Cations coordination. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (56), 423–434. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00279-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00279-6)
- Bellec, M., (2009). Femtosecond laser nanostructuring in a photo-luminescent glass. Université de Bordeaux.
- Bellec, M., Royon, A., Bourhis, K., Choi, J., Bousquet, B., Treguer, M., Cardinal, T., Videau, J.-J., Richardson, M., Canioni, L., (2010). 3D Patterning at the Nanoscale of Fluorescent Emitters in Glass. The Journal of Physical Chemistry C (114), 15584–15588. <https://doi.org/10.1021/jp104049e>
- Bellec, M., Royon, A., Bousquet, B., Bourhis, K., Treguer, M., Cardinal, T., Richardson, M., Canioni, L., (2009). Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass. Optics Express (17), 10304. <https://doi.org/10.1364/OE.17.010304>
- Bertrand, A., Carreaud, J., Delaizir, G., Ducl re, J.-R., Colas, M., Cornette, J., Vandenhende, M., Couderc, V., Thomas, P., (2014). A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). Journal of the American Ceramic Society (97), 163–172. <https://doi.org/10.1111/jace.12657>
- Bérubé, J.-P., Le Camus, A., Messaddeq, S.H., Petit, Y., Messaddeq, Y., Canioni, L., Vallée, R., (2017). Femtosecond laser direct inscription of mid-IR transmitting waveguides in BGG glasses. Optical Materials Express (7), 3124. <https://doi.org/10.1364/OME.7.003124>
- Bevilacqua, J.M., Eisenberg, R., (1994). Synthesis and Characterization of Luminescent Square-Planar Platinum(II) Complexes Containing Dithiolate or Dithiocarbamate Ligands. Inorganic Chemistry (33), 2913–2923. <https://doi.org/10.1021/ic00091a034>
- Bitard, A., (1890). Les arts et m tiers illustr s, Jules Rouff et Cie. ed. Paris.
- Boiruchon, D., Desevedavy, F., Chenu, S., Strutynski, C., Smektala, F., Gadret, G., Dussauze, M., Jubera, V., Messaddeq, Y., Cardinal, T., Danto, S., (2019). Investigation of the Na₂O/Ag₂O ratio on the synthesis conditions and properties of the 80TeO₂–10ZnO–[(10–x)Na₂O–xAg₂O] glasses. Journal of Non-Crystalline Solids (525), 119691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119691>
- Boizot, B., Ollier, N., Olivier, F., Petite, G., Ghaleb, D., Malchukova, E., (2005). Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (240), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.105>
- Boulard, B., Adam, J.-L., (2018). Verres - Propriétés et applications. Technique de l'ingénieur.
- Bourhis, K., (2011). Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium.
- Bourhis, K., Royon, A., Bellec, M., Choi, J., Fargues, A., Treguer, M., Videau, J.-J., Talaga, D., Richardson, M., Cardinal, T., Canioni, L., (2010). Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass. Journal of Non-Crystalline Solids (356), 2658–2665. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.033>

- Bourhis, K., Royon, A., Papon, G., Bellec, M., Petit, Y., Canioni, L., Dussauze, M., Rodriguez, V., Binet, L., Caurant, D., Treguer, M., Videau, J.-J., Cardinal, T., (2013). Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses. *Materials Research Bulletin* (48), 1637–1644. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.003>
- Boutinaud, P., Bill, H., (1996). Optical centers related to silver in Ag⁺-doped strontium fluoride crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (57), 55–64. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00112-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00112-3)
- Bréchet, Y., (2013). La science des matériaux : du matériau de rencontre au matériau sur mesure. *La lettre du Collège de France*. <https://doi.org/10.4000/lettre-cdf.1612>
- Brow, R.K., (2000). Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (263–264), 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1)
- Brow, R.K., (1993). Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* (76), 913–918. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05315.x>
- Brow, R.K., Kirkpatrick, R.J., Turner, G.L., (1993). Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* (76), 919–928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05316.x>
- Brow, R.K., Kirkpatrick, R.J., Turner, G.L., (1990). Local Structure of xAl₂O₃ (1-x)NaPO₃ Glasses: An NMR and XPS Study. *Journal of the American Ceramic Society* (73), 2293–2300. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07591.x>
- Brühwiler, D., Leiggenger, C., Glaus, S., Calzaferri, G., (2002). Luminescent Silver Sulfide Clusters. *The Journal of Physical Chemistry B* (106), 3770–3777. <https://doi.org/10.1021/jp012453b>
- Calvez, L., (2017). Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications. *Comptes Rendus Physique* (18), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.05.003>
- Canioni, L., Bellec, M., Royon, A., Bousquet, B., Cardinal, T., (2008). Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass. *Optics letters* (33), 360–362.
- Cao, J., Mazerolles, L., Lancry, M., Brisset, F., Poumellec, B., (2017a). Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure. *Journal of the Optical Society of America B* (34), 160. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000160>
- Cao, J., Mazerolles, L., Lancry, M., Solas, D., Brisset, F., Poumellec, B., (2016). Form birefringence induced in multicomponent glass by femtosecond laser direct writing. *Optics Letters* (41), 2739. <https://doi.org/10.1364/OL.41.002739>
- Cao, J., Poumellec, B., Mazerolles, L., Brisset, F., Helbert, A.-L., Surble, S., He, X., Lancry, M., (2017b). Nanoscale Phase Separation in Lithium Niobium Silicate Glass by Femtosecond Laser Irradiation. *Journal of the American Ceramic Society* (100), 115–124. <https://doi.org/10.1111/jace.14570>
- Chan, J.W., Huser, T.R., Risbud, S.H., Krol, D.M., (2003). Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (76), 367–372. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1822-9>
- Chen, W., Joly, A.G., Roark, J., (2002). Photostimulated luminescence and dynamics of AgI and Ag nanoclusters in zeolites. *Physical Review B* (65). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245404>
- Cheng, Y., Sugioka, K., Masuda, M., Shihoyama, K., Toyoda, K., Midorikawa, K., (2003). Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction

- using a femtosecond laser. *Optics Express* (11), 1809. <https://doi.org/10.1364/OE.11.001809>
- Costa, L.J., (2007). *L'obsidienne. Un témoin d'échanges en Méditerranée préhistorique*, Errance. ed.
- Crespi, A., Osellame, R., Bragheri, F., (2019). Femtosecond-laser-written optofluidics in alumino-borosilicate glass. *Optical Materials: X* (4), 100042. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100042>
- Cubells, J.F., (2005). Le verre à vitre de l'épave romaine de Porticcio (Golfe d'Ajaccio, Corse). *Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIème siècle, Les cahiers de Verre et Histoire n°1* 39–45.
- Curie, P., Curie, M., Bémont, G., (1898). Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenue dans la pechblende. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 1215–1217.
- Danto, S., Désévéday, F., Petit, Y., Desmoulin, J.-C., Abou Khalil, A., Strutynski, C., Dussauze, M., Smektala, F., Cardinal, T., Canioni, L., (2016). Photowritable Silver-Containing Phosphate Glass Ribbon Fibers. *Advanced Optical Materials* (4), 162–168. <https://doi.org/10.1002/adom.201500459>
- Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N., Hirao, K., (1996). Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics Letters* (21), 1729. <https://doi.org/10.1364/OL.21.001729>
- de Castro, T., Fares, H., Khalil, A.A., Laberdesque, R., Petit, Y., Strutynski, C., Danto, S., Jubera, V., Ribeiro, S.J.L., Nalin, M., Cardinal, T., Canioni, L., (2019). Femtosecond laser micro-patterning of optical properties and functionalities in novel photosensitive silver-containing fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (517), 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.012>
- Dean, J., (1995). *Analytical Chemistry Handbook*, Mc Graw-Hill. ed.
- Dériano, S., Rouxel, T., Malherbe, S., Rocherullé, J., Duisit, G., Jézéquel, G., (2004). Mechanical strength improvement of a soda-lime–silica glass by thermal treatment under flowing gas. *Journal of the European Ceramic Society* (24), 2803–2812. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.019>
- Desmoulin, J.-C., (2017). Synthèse et caractérisation de verres d'oxyde d'argent : évolution sous rayonnements ionisants et structuration multi-échelle par laser femtoseconde.
- Desmoulin, J.-C., Petit, Y., Canioni, L., Dussauze, M., Lahaye, M., Gonzalez, H.M., Brasselet, E., Cardinal, T., (2015). Femtosecond laser structuring of silver-containing glass: Silver redistribution, selective etching, and surface topology engineering. *Journal of Applied Physics* (118), 213104. <https://doi.org/10.1063/1.4936233>
- Dmitryuk, A.V., Paramzina, S.E., Perminov, A.S., Solov'Eva, N.D., Timofeev, N.T., (1996). The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids* (202), 173–177.
- Donev, A., Torquato, S., Stillinger, F.H., (2005). Pair correlation function characteristics of nearly jammed disordered and ordered hard-sphere packings. *Physical Review E* (71). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.011105>
- Dussauze, M., Fargin, E., Lahaye, M., Rodriguez, V., Adamietz, F., (2005). Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses. *Optics Express* (13), 4064. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004064>
- Efimov, O.M., Glebov, L.B., Glebova, L.N., Richardson, K.C., Smirnov, V.I., (1999). High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass. *Applied Optics* (38), 619. <https://doi.org/10.1364/AO.38.000619>

- Ellinger, F., (1945). Lethal Dose Studies with X-Rays. *Radiology* (44), 125–142. <https://doi.org/10.1148/44.2.125>
- Ershov, B.G., Ionova, G.V., Kiseleva, A.A., (1995). Silver clusters: calculations of optical transitions and the formation and properties of “magic” positively charges clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry* (689), 239–248.
- Fan, S., Yu, C., He, D., Li, K., Hu, L., (2011). Gamma rays induced defect centers in phosphate glass for radio-photoluminescence dosimeter. *Radiation Measurements* (46), 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.09.002>
- Fares, H., Castro, T., Orives, J.R., Franco, D.F., Nalin, M., (2017). White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses. *RSC Advances* (7), 44356–44365. <https://doi.org/10.1039/C7RA08778K>
- Fernandez, T.T., Sakakura, M., Eaton, S.M., Sotillo, B., Siegel, J., Solis, J., Shimotsuma, Y., Miura, K., (2018). Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses. *Progress in Materials Science* (94), 68–113. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.002>
- Fernandez, T.T., Sotillo, B., Del Hoyo, J., Valles, J.-A., Martinez Vazquez, R., Fernandez, P., Solis, J., (2015). Dual Regimes of Ion Migration in High Repetition Rate Femtosecond Laser Inscribed Waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters* (27), 1068–1071. <https://doi.org/10.1109/LPT.2015.2407378>
- Fork, R.L., Greene, B.I., Shank, C.V., (1981). Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Applied Physics Letters* (38), 671–672. <https://doi.org/10.1063/1.1754025>
- Fu, L., Wu, C., Grandfield, K., Unosson, E., Chang, J., Engqvist, H., Xia, W., (2016). Transparent single crystalline ZrO₂-SiO₂ glass nanoceramic sintered by SPS. *Journal of the European Ceramic Society* (36), 3487–3494. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.016>
- Gaier, L.N., Lein, M., Stockman, M.I., Yudin, G.L., Corkum, P.B., Ivanov, M.Yu., Knight, P.L., (2005). Hole-assisted energy deposition in dielectrics and clusters in the multiphoton regime. *Journal of Modern Optics* (52), 1019–1030. <https://doi.org/10.1080/09500340500067174>
- Gan, F., (1995). Optical properties of fluoride glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* (184), 9–20.
- Gedeon, O., Huřinský, V., Jurek, K., (2000). Microanalysis of Glass Containing Alkali Ions. *Microchimica Acta* (132), 505–510. <https://doi.org/10.1007/s006040050050>
- Gedeon, O., Jurek, K., Huřinský, V., (1999a). Fast migration of alkali ions in glass irradiated by electrons. *Journal of Non-Crystalline Solids* (246), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00083-6)
- Gedeon, O., Jurek, K., Huřinský, V., (1999b). Spontaneous migration of alkalis in glass irradiated by the electron beam. *Ceramics _ Silikáty* (3), 86–90.
- Gedeon, O., Zimova, M., Jurek, K., (2001). Mixed alkali effect in glass irradiated by 50 keV electron beam. *Journal of Non-Crystalline Solids* 14–19.
- Gissibl, T., Thiele, S., Herkommer, A., Giessen, H., (2016). Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives. *Nature Photonics* (10), 554–560. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.121>
- Gräfe, D., Wickberg, A., Zieger, M.M., Wegener, M., Blasco, E., Barner-Kowollik, C., (2018). Adding chemically selective subtraction to multi-material 3D additive manufacturing. *Nature Communications* (9). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05234-0>
- Greaves, G.N., (1985). EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* (71), 203–217. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3)

- Griscom, D.L., (1984). Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: a critical comment on current models for HC1 and HC2. *Journal of Non-Crystalline Solids* 229–247.
- Griscom, D.L., Friebele, E.J., Long, K.J., Fleming, J.W., (1983). Fundamental defect centers in glass: Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers. *Journal of Applied Physics* (54), 3743–3762. <https://doi.org/10.1063/1.332591>
- Gross, S., Ams, M., Palmer, G., Miese, C.T., Williams, R.J., Marshall, G.D., Fuerbach, A., Lancaster, D.G., Ebendorff-Heidepriem, H., Withford, M.J., (2012). Ultrafast Laser Inscription in Soft Glasses: A Comparative Study of Athermal and Thermal Processing Regimes for Guided Wave Optics. *International Journal of Applied Glass Science* (3), 332–348. <https://doi.org/10.1111/ijag.12005>
- Gu, S., Zhou, B., Luo, W., Wang, L., Jiang, Weihui, Jiang, Wan, (2016). Near-Infrared Broadband Photoluminescence of Bismuth-Doped Zeolite-Derived Silica Glass Prepared by SPS. *Journal of the American Ceramic Society* (99), 121–127. <https://doi.org/10.1111/jace.13855>
- Guérineau, T., Loi, L., Petit, Y., Danto, S., Fargues, A., Canioni, L., Cardinal, T., (2018). Structural influence on the femtosecond laser ability to create fluorescent patterns in silver-containing sodium-gallium phosphate glasses. *Optical Materials Express* (8), 3748. <https://doi.org/10.1364/OME.8.003748>
- Guérineau, T., Strutynski, C., Skopak, T., Morency, S., Hanafi, A., Calzavara, F., Ledemi, Y., Danto, S., Cardinal, T., Messaddeq, Y., Fargin, E., (2019). Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers. *Optical Materials Express* (9), 2437. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002437>
- Haase, R., (1963). *Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse*. Steinkopff.
- Halir, R., Bock, P.J., Cheben, P., Ortega-Moñux, A., Alonso-Ramos, C., Schmid, J.H., Lapointe, J., Xu, D.-X., Wangüemert-Pérez, J.G., Molina-Fernández, Í., Janz, S., (2015). Waveguide sub-wavelength structures: a review of principles and applications: Waveguide sub-wavelength structures. *Laser & Photonics Reviews* (9), 25–49. <https://doi.org/10.1002/lpor.201400083>
- Haque, M., Lee, K.K.C., Ho, S., Fernandes, L.A., Herman, P.R., (2014). Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers. *Lab Chip* (14), 3817–3829. <https://doi.org/10.1039/C4LC00648H>
- Harmand, S., Lewis, J.E., Feibel, C.S., Lepre, C.J., Prat, S., Lenoble, A., Boës, X., Quinn, R.L., Brenet, M., Arroyo, A., Taylor, N., Clément, S., Daver, G., Brugal, J.-P., Leakey, L., Mortlock, R.A., Wright, J.D., Lokorodi, S., Kirwa, C., Kent, D.V., Roche, H., (2015). 3.3-million-year-old stone tools from Lomekwi 3, West Turkana, Kenya. *Nature* (521), 310–315. <https://doi.org/10.1038/nature14464>
- Hashimoto, F., (2015). Time-resolved Micro-Raman Measurement of Temperature Dynamics during High-Repetition-Rate Ultrafast Laser Microprocessing. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* (10), 29–32. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2015.01.0006>
- He, J., Shen, Q., Yang, S., He, G., Tao, P., Song, C., Wu, J., Deng, T., Shang, W., (2018). Coupling effects in 3D plasmonic structures templated by *Morpho* butterfly wings. *Nanoscale* (10), 533–537. <https://doi.org/10.1039/C7NR07331C>
- Hee, P., (2014). Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique.
- Hee, P., Christensen, R., Ledemi, Y., Wren, J.E.C., Dussauze, M., Cardinal, T., Fargin, E., Kroeker, S., Messaddeq, Y., (2014). Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ⁷¹Ga and ³¹P nuclear magnetic resonance and

- vibrational spectroscopies. *J. Mater. Chem. C* (2), 7906–7917. <https://doi.org/10.1039/C4TC01024H>
- Hitz, C.B., Ewing, J., Hecht, J., (2012). Introduction to laser technology, IEEE. ed. Wiley.
- Hnatovsky, C., Taylor, R.S., Simova, E., Rajeev, P.P., Rayner, D.M., Bhardwaj, V.R., Corkum, P.B., (2006). Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching. *Applied Physics A* (84), 47–61. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3590-4>
- Hofmeister, H., Thiel, S., Dubiel, M., Schurig, E., (1997). Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters* (70), 1694–1696. <https://doi.org/10.1063/1.118672>
- Hong, H.Y.-P., Kafalas, J.A., Goodenough, J.B., (1974). Crystal chemistry in the system MSbO₃. *Journal of Solid State Chemistry* (9), 345–351. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90093-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90093-0)
- Hsu, S.M., Yung, S.W., Brow, R.K., Hsu, W.L., Lu, C.C., Wu, F.B., Ching, S.H., (2010). Effect of silver concentration on the silver-activated phosphate glass. *Materials Chemistry and Physics* (123), 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.078>
- Huang, P.Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krashenninikov, A.V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J.C., Smet, J., Muller, D.A., Kaiser, U., (2012). Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Letters* (12), 1081–1086. <https://doi.org/10.1021/nl204423x>
- Huang, X., Guo, Q., Yang, D., Xiao, X., Liu, X., Xia, Z., Fan, F., Qiu, J., Dong, G., (2019). Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium. *Nature Photonics*. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0538-8>
- Hubert, M., Delaizir, G., Monnier, J., Godart, C., Ma, H.-L., Zhang, X.-H., Calvez, L., (2011). An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range. *Optics Express* (19), 23513. <https://doi.org/10.1364/OE.19.023513>
- Ilieva, D., Kovacheva, D., Petkov, C., Bogachev, G., (2001). Vibrational spectra of R(PO₃)₃ metaphosphates (R = Ga, In, Y, Sm, Gd, Dy). *Journal of Raman Spectroscopy* (32), 893–899. <https://doi.org/10.1002/jrs.753>
- Isard, J.O., (1969). The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* (1), 235–261. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90003-9)
- Jacobs, K.E., Ferreira, P.M., (2015). Painting and Direct Writing of Silver Nanostructures on Phosphate Glass with Electron Beam Irradiation. *Advanced Functional Materials* (25), 5261–5268. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501965>
- Jézégou, M.-P., Bernard, H., (2005). Epave Ouest-Embiez I – Agencement de la cargaison : quelques pistes pour l'étude du commerce du verre au début du III^e siècle après J.C. Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIII^e siècle, Les cahiers de Verre et Histoire n°1 25–28.
- Jiménez, J.A., Lysenko, S., Liu, H., Fachini, E., Resto, O., Cabrera, C.R., (2009). Silver aggregates and twofold-coordinated tin centers in phosphate glass: A photoluminescence study. *Journal of Luminescence* (129), 1546–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.068>
- Jiménez, J.A., Sendova, M., Liu, H., (2011). Evolution of the optical properties of a silver-doped phosphate glass during thermal treatment. *Journal of Luminescence* (131), 535–538. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.09.023>
- Jurek, K., Gedeon, O., Huřinský, V., (1998). Potassium Migration in Silica Glass During Electron Beam Irradiation. *Mikrochim. Acta [Suppl.]* (15), 269–272.

- Kamitsos, E.I., Yiannopoulos, Y.D., Jain, H., Huang, W.C., (1996). Far-infrared spectra of alkali germanate glasses and correlation with electrical conductivity. *Physical Review B* (54), 9775–9783. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9775>
- Kanehira, S., Miura, K., Hirao, K., (2008). Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation. *Applied Physics Letters* (93), 023112. <https://doi.org/10.1063/1.2959820>
- Kao, Y.-H., Hu, Y., Zheng, H., Mackenzie, J.D., Perry, K., Bourhill, G., Perry, J.W., (1994). Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* (167), 247–254. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90247-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90247-X)
- Kazansky, P., Cerkauskaite, A., Beresna, M., Drevinskas, R., Patel, A., Zhang, J., Gecevicius, M., (2016). Eternal 5D data storage via ultrafast-laser writing in glass. *SPIE Newsroom*. <https://doi.org/10.1117/2.1201603.006365>
- Kazansky, P.G., Kamal, A., Russell, P.St.J., (1993). High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation. *Optics Letters* (18), 693. <https://doi.org/10.1364/OL.18.000693>
- Keldysh, L.V., (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics JETP* (20), 1307–1314.
- Kogelnik, H., (1969). Coupled Wave theory for thick hologram gratings. *The bell system technical journal* (48), 2909–2947.
- Komatsu, T., Tawarayama, H., Mohri, H., Matusita, K., (1991). Properties and crystallization behaviors of TeO₂-LiNbO₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (135), 105–113. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90410-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90410-8)
- Kordas, G., Camara, B., Oel, H.J., (1982). Electron spin resonance studies of radiation damage in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (50), 79–95. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90202-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90202-2)
- Kurobori, T., (2018). Performance characterisation of a real-time fiber dosimetry system using radiophotoluminescent glasses. *Japanese Journal of Applied Physics* (57), 106402. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.106402>
- Kurobori, T., Itoi, H., Yanagida, Y., Chen, Y.Q., (2015). Time-resolved dose evaluation in an X- and gamma-ray irradiated silver-activated glass detector for three-dimensional imaging applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* (793), 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.04.062>
- Kurobori, T., Zheng, W., Miyamoto, Y., Nanto, H., Yamamoto, T., (2010). The role of silver in the radiophotoluminescent properties in silver-activated phosphate glass and sodium chloride crystal. *Optical Materials* (32), 1231–1236. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.004>
- Kuznetsov, A.S., Tikhomirov, V.K., Shestakov, M.V., Moshchalkov, V.V., (2013). Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors. *Nanoscale* (5), 10065. <https://doi.org/10.1039/c3nr02798h>
- Laberdesque, R., (2016). Etude des propriétés spectrales et spatiales de réflecteurs et coupleurs résonants. Université de Toulouse.
- Lačević, N., Starr, F.W., Schrøder, T.B., Novikov, V.N., Glotzer, S.C., (2002). Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid. *Physical Review E* (66). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.030101>
- Lampert, G., Böhme, R., (1986). The crystal structure of KAIGeO₄ 6.
- Lancry, M., Poumellec, B., Canning, J., Cook, K., Poulin, J.-C., Brisset, F., (2013). Ultrafast nanoporous silica formation driven by femtosecond laser irradiation: In

- the heart of nanogratings. *Laser & Photonics Reviews* (7), 953–962. <https://doi.org/10.1002/lpor.201300043>
- Le Camus, A., (2020). Développement de composants pour la photonique dans l'infrarouge moyen photo-inscrits par impulsions laser ultra brèves.
- Lee, K.-C., Lin, S.-J., Lin, C.-H., Tsai, C.-S., Lu, Y.-J., (2008). Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surface and Coatings Technology* (202), 5339–5342. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.080>
- Lehoërff, A., (2018). Par les armes : le jour où l'homme inventa la guerre. Belin.
- Leiggener, C., Brühwiler, D., Calzaferri, G., (2003). Luminescence properties of Ag₂S and Ag₄S₂ in zeolite A. *J. Mater. Chem.* (13), 1969–1977. <https://doi.org/10.1039/B303937B>
- Lepicard, A., (2017). Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses.
- Lepicard, A., Bondu, F., Kang, M., Sisken, L., Yadav, A., Adamietz, F., Rodriguez, V., Richardson, K., Dussauze, M., (2018). Long-lived monolithic micro-optics for multispectral GRIN applications. *Scientific Reports* (8). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25481-x>
- Li, J., Ho, S., Haque, M., Herman, P.R., (2012). Nanograting Bragg responses of femtosecond laser written optical waveguides in fused silica glass. *Optical Materials Express* (2), 1562. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001562>
- Li, Y., Fullager, D.B., Angelbello, E., Childers, D., Boreman, G., Hofmann, T., (2018a). Broadband near-infrared antireflection coatings fabricated by three-dimensional direct laser writing. *Optics Letters* (43), 239. <https://doi.org/10.1364/OL.43.000239>
- Li, Y., Fullager, D.B., Park, S., Childers, D., Feserman, R., Boreman, G., Hofmann, T., (2018b). High-contrast infrared polymer photonic crystals fabricated by direct laser writing. *Optics Letters* (43), 4711. <https://doi.org/10.1364/OL.43.004711>
- Lin, S.Y., Fleming, J.G., Hetherington, D.L., Smith, B.K., Biswas, R., Ho, K.M., Sigalas, M.M., Zubrzycki, W., Kurtz, S.R., Bur, J., (1998). A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature* (394), 251–253. <https://doi.org/10.1038/28343>
- Lindner, E., Becker, M., Rothhardt, M., Bartelt, H., (2008). Generation and characterization of first order fiber Bragg gratings with Bragg wavelengths in the visible spectral range. *Optics Communications* (281), 4612–4615. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.04.078>
- Lipatiev, A.S., Lipateva, T.O., Lotarev, S.V., Okhrimchuk, A.G., Larkin, A.S., Presnyakov, M.Yu., Sigaev, V.N., (2017). Direct Laser Writing of LaBGeO₅ Crystal-in-Glass Waveguide Enabling Frequency Conversion. *Crystal Growth & Design* (17), 4670–4675. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00581>
- Manzani, D., Franco, D.F., Afonso, C.R.M., Sant'Ana, A.C., Nalin, M., Ribeiro, S.J.L., (2018). A new SERS substrate based on niobium lead-pyrophosphate glasses obtained by Ag⁺/Na⁺ ion exchange. *Sensors and Actuators B: Chemical* (277), 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.113>
- Margulis, W., Laurell, F., Lesche, B., (1995). Imaging the nonlinear grating in frequency-doubling fibres. *Nature* (378), 699–701. <https://doi.org/10.1038/378699a0>
- Marquestaut, N., Petit, Y., Royon, A., Mounaix, P., Cardinal, T., Canioni, L., (2014). Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography. *Advanced Functional Materials* (24), 5824–5832. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401103>

- Marshall, G.D., Ams, M., Withford, M.J., (2006). Direct laser written waveguide-Bragg gratings in bulk fused silica. *Optics Letters* (31), 2690. <https://doi.org/10.1364/OL.31.002690>
- Martin, S.W., (1991). Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* (74), 1767–1784. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07788.x>
- Martin, S.W., Angell, C.A., (1987). DC and AC conductivity on wide composition range Li₂O-P₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (83), 185–207.
- Masuda, M., Sugioka, K., Cheng, Y., Aoki, N., Kawachi, M., Shihoyama, K., Toyoda, K., Helvajian, H., Midorikawa, K., (2003). 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (76), 857–860. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1937-z>
- Maurel, C., Cardinal, T., Bellec, M., Canioni, L., Bousquet, B., Treguer, M., Videau, J.J., Choi, J., Richardson, M., (2009). Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. *Journal of Luminescence* (129), 1514–1518. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.12.023>
- Mayer, G., Gires, F., (1964). Action of an intense light beam on the refractive index of liquids. *C. R. Acad. Sci.*, (258), 2039.
- Mayerhöfer, T.G., Shen, Z., Leonova, E., Edén, M., Kriltz, A., Popp, J., (2008). Consolidated silica glass from nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* (181), 2442–2447. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.011>
- McKeever, S.W.S., Sholom, S., Shrestha, N., (2019). Observations regarding the build-up effect in radiophotoluminescence of silver-doped phosphate glasses. *Radiation Measurements* (123), 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.02.009>
- McKeever, S.W.S., Sholom, S., Shrestha, N., Klein, D.M., (2020). Build-up of radiophotoluminescence (RPL) in Ag-doped phosphate glass in real-time both during and after exposure to ionizing radiation: A proposed model. *Radiation Measurements* 106246. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106246>
- McKeown, D.A., Merzbacher, C.I., (1995). Raman spectroscopic studies of BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (183), 61–72. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00648-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00648-2)
- Mehrer, H., Imre, A.W., Tanguet-Nijokep, E., (2008). Diffusion and ionic conduction in oxide glasses. *Journal of Physics: Conference Series* (106), 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/106/1/012001>
- Merzbacher, C.I., McKeown, D.A., (1993). X-ray absorption studies of Ge and Ga environments in BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (162), 81–100.
- Meseguer, F., (2005). Colloidal crystals as photonic crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (270–271), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.05.038>
- Michalik, J., Sadlo, J., Kodaira, T., Shimomura, S., Yamada, H., (1998). ESR and optical studies of cationic silver clusters in zeolite rho. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (232), 135–138. <https://doi.org/10.1007/BF02383728>
- Mittnik, A., Massy, K., Knipper, C., Wittenborn, F., Friedrich, R., Pfrenge, S., Burri, M., Carlichi-Witjes, N., Deeg, H., Furtwängler, A., Harbeck, M., von Heyking, K., Kociumaka, C., Kucukkalipci, I., Lindauer, S., Metz, S., Staskiewicz, A., Thiel, A., Wahl, J., Haak, W., Pernicka, E., Schiffels, S., Stockhammer, P.W., Krause, J., (2019). Kinship-based social inequality in Bronze Age Europe. *Science* (366), 731–734. <https://doi.org/10.1126/science.aax6219>

- Miura, K., Qiu, J., Mitsuyu, T., Hirao, K., (2000). Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses. *Optics Letters* (25), 408. <https://doi.org/10.1364/OL.25.000408>
- Miyamoto, Y., Nanto, H., Kurobori, T., Fujimoto, Y., Yanagida, T., Ueda, J., Tanabe, S., Yamamoto, T., (2014). RPL in alpha particle irradiated Ag⁺-doped phosphate glass. *Radiation Measurements* (71), 529–532. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.08.007>
- Miyamoto, Y., Takei, Y., Nanto, H., Kurobori, T., Konnai, A., Yanagida, T., Yoshikawa, A., Shimotsuma, Y., Sakakura, M., Miura, K., Hirao, K., Nagashima, Y., Yamamoto, T., (2011). Radiophotoluminescence from silver-doped phosphate glass. *Radiation Measurements* (46), 1480–1483. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.05.048>
- Möbus, G., Ojovan, M., Cook, S., Tsai, J., Yang, G., (2010). Nano-scale quasi-melting of alkali-borosilicate glasses under electron irradiation. *Journal of Nuclear Materials* (396), 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.11.020>
- Mogus-Milankovic, A., Santic, A., Gajovic, A., Day, D.E., (2001). Electrical properties of sodium phosphate glasses containing Al₂O₃ and/or Fe₂O₃. Part II. *Journal of Non-Crystalline Solids* (296), 57–64.
- Musgraves, J.D., Hu, J., Calvez, L., (2019). *Springer Handbook of Glass*.
- Myers, R.A., Mukherjee, N., Brueck, S.R.J., (1991). Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Optics Letters* (16), 1732. <https://doi.org/10.1364/OL.16.001732>
- Naik, R.R., Stringer, S.J., Agarwal, G., Jones, S.E., Stone, M.O., (2002). Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles. *Nature Materials* (1), 169–172. <https://doi.org/10.1038/nmat758>
- Natrup, F.V., Bracht, H., Murugavel, S., Roling, B., (2005). Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics* (7), 2279. <https://doi.org/10.1039/b502501j>
- Negash, A., Steven Shackley, M., Alene, M., (2006). Source provenance of obsidian artifacts from the Early Stone Age (ESA) site of Melka Konture, Ethiopia. *Journal of Archaeological Science* (33), 1647–1650. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.11.001>
- Neuville, D.R., Cormier, L., Caurant, D., Montagne, L., (2013). *Du verre au cristal : Nucléation, croissance, demixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences. ed.
- Ollier, N., Boizot, B., Reynard, B., Ghaleb, D., Petite, G., (2004a). β irradiation in borosilicate glasses: the role of the mixed alkali effect. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (218), 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.014>
- Ollier, N., Charpentier, T., Boizot, B., Petite, G., (2004b). A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under β -irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter* (16), 7625–7635. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/43/006>
- Ollier, N., Charpentier, T., Boizot, B., Wallez, G., Ghaleb, D., (2004c). A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na–K and Na–Li aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (341), 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.05.010>
- O'Neill, M.J., (1964). The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter. *Analytical Chemistry* (36), 1238–1245. <https://doi.org/10.1021/ac60213a020>
- Österberg, U., Margulis, W., (1986). Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Optics Letters* (11), 516. <https://doi.org/10.1364/OL.11.000516>

- Overhauser, A.W., (1995). Pair-correlation function of an electron gas. *Canadian Journal of Physics* (73), 683–686.
- Pallavicini, P., Taglietti, A., Dacarro, G., Antonio Diaz-Fernandez, Y., Galli, M., Grisoli, P., Patrini, M., Santucci De Magistris, G., Zanoni, R., (2010). Self-assembled monolayers of silver nanoparticles firmly grafted on glass surfaces: Low Ag⁺ release for an efficient antibacterial activity. *Journal of Colloid and Interface Science* (350), 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.019>
- Papon, G., Marquestaut, N., Petit, Y., Royon, A., Dussauze, M., Rodriguez, V., Cardinal, T., Canioni, L., (2014). Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass. *Journal of Applied Physics* (115), 113103. <https://doi.org/10.1063/1.4869058>
- Papon, G., Petit, Y., Marquestaut, N., Royon, A., Dussauze, M., Rodriguez, V., Cardinal, T., Canioni, L., (2013). Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass. *Optical Materials Express* (3), 1855. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001855>
- Pautreau, J.-P., (1998). Jacques Briard L'Age du Bronze en Europe. *Économie et Société* 2000-800 avant J.-C.
- Petit, L., (2019). Radiation effects on phosphate glasses: Review. *International Journal of Applied Glass Science*. <https://doi.org/10.1111/ijag.14075>
- Petit, Y., Danto, S., Guérineau, T., Abou Khalil, A., Le Camus, A., Fargin, E., Duchateau, G., Bérubé, J.-P., Vallée, R., Messaddeq, Y., Cardinal, T., Canioni, L., (2018). On the femtosecond laser-induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related optical and physico-chemical properties, and technological applications. *Advanced Optical Technologies* (7), 291–309. <https://doi.org/10.1515/aot-2018-0037>
- Petit, Y., Mishchik, K., Varkentina, N., Marquestaut, N., Royon, A., Manek-Hönninger, I., Cardinal, T., Canioni, L., (2015). Dual-color control and inhibition of direct laser writing in silver-containing phosphate glasses. *Optics Letters* (40), 4134. <https://doi.org/10.1364/OL.40.004134>
- Petit, Y., Park, C.-H., Mok, J.-M., Smetanina, E., Chimier, B., Duchateau, G., Cardinal, T., Canioni, L., Park, S.-H., (2019). Ultrashort laser induced spatial redistribution of silver species and nano-patterning of etching selectivity in silver-containing glasses. *Optics Express* (27), 13675. <https://doi.org/10.1364/OE.27.013675>
- Phalippou, J., (2001). *Verres - Aspects théoriques*. *Technique de l'ingénieur* 20.
- Piesch, E., Burgkhardt, B., (1994). Photoluminescence dosimetry: the alternative in personnel monitoring. *Radioprotection* (29), 39–67. <https://doi.org/10.1051/radiopro/1994021>
- Pleiner, R., (1982). Les débuts du fer en Europe. *Dialogues d'histoire ancienne* (8), 167–192. <https://doi.org/10.3406/dha.1982.1584>
- Poumellec, B., Lancry, M., Chahid-Erraji, A., Kazansky, P.G., (2011). Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters [Invited]. *Optical Materials Express* (1), 766. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000766>
- Puck, T.T., Morkovin, D., Marcus, I.P., Cieciora, S., (1957). Action of x-rays on mammalian cells. *The journal of experimental medicine* (106), 485–500.
- Rahaman, M.N., (2017). *Ceramic Processing*. CRC Press.
- Rahaman, M.N., (2007). *Sintering of Ceramics*. CRC Press.
- Râman, C.V., (1928). A New Radiation. *Indian Journal of Physics* (2), 387.

- Ren, J., Eckert, H., (2014). Intermediate Role of Gallium in Oxidic Glasses: Solid State NMR Structural Studies of the Ga₂O₃–NaPO₃ System. *The Journal of Physical Chemistry C* (118), 15386–15403. <https://doi.org/10.1021/jp504023k>
- Riello, P., Bucella, S., Zamengo, L., Anselmi-Tamburini, U., Francini, R., Pietrantonio, S., Munir, Z.A., (2006). Erbium-doped LAS glass ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society* (26), 3301–3306. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.08.003>
- Ródenas, A., Gu, M., Corrielli, G., Paiè, P., John, S., Kar, A.K., Osellame, R., (2019). Three-dimensional femtosecond laser nanolithography of crystals. *Nature Photonics* (13), 105–109. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0327-9>
- Rodrigues, A.C.M., Nascimento, M.L.F., Bragatto, C.B., Souquet, J.-L., (2011). Charge carrier mobility and concentration as a function of composition in AgPO₃–AgI glasses. *The Journal of Chemical Physics* (135), 234504. <https://doi.org/10.1063/1.3666835>
- Royon, A., Bourhis, K., Bellec, M., Papon, G., Bousquet, B., Deshayes, Y., Cardinal, T., Canioni, L., (2010). Silver Clusters Embedded in Glass as a Perennial High Capacity Optical Recording Medium. *Advanced Materials* (22), 5282–5286. <https://doi.org/10.1002/adma.201002413>
- Royon, M., Marin, E., Girard, S., Boukenter, A., Ouerdane, Y., Stoian, R., (2019). X-ray preconditioning for enhancing refractive index contrast in femtosecond laser photoinscription of embedded waveguides in pure silica. *Optical Materials Express* (9), 65. <https://doi.org/10.1364/OME.9.000065>
- Schaffer, C.B., García, J.F., Mazur, E., (2003). Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (76), 351–354. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1819-4>
- Schmelzer, J.W.P., Abyzov, A.S., Fokin, V.M., Schick, C., Zanotto, E.D., (2015). Crystallization of glass-forming liquids: Maxima of nucleation, growth, and overall crystallization rates. *Journal of Non-Crystalline Solids* (429), 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.023>
- Schmid, M., Thiele, S., Herkommer, A., Giessen, H., (2018). Three-dimensional direct laser written achromatic axicons and multi-component microlenses. *Optics Letters* (43), 5837. <https://doi.org/10.1364/OL.43.005837>
- Scholze, H., (1991). *Glass – Nature, Structure, and Properties*. Springer.
- Schulman, J.H., Ginther, R.J., Klick, C.C., Alger, R.S., Levy, R.A., (1951). Dosimetry of X-Rays and Gamma-Rays by Radiophotoluminescence. *Journal of Applied Physics* (22), 1479–1487. <https://doi.org/10.1063/1.1699896>
- Schulman, J.H., Shurcliff, W., Ginther, R.J., Attix, F.H., (1953). Radiophotoluminescence dosimetry system of the U.S. NAVY. *Nucleonics* (11), 52.
- Shakhgildyan, G.Yu., Lipatiev, A.S., Vetchinnikov, M.P., Popova, V.V., Lotarev, S.V., Golubev, N.V., Ignat'eva, E.S., Presniakov, M.M., Sigaev, V.N., (2018). One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing. *Journal of Non-Crystalline Solids* (481), 634–642. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.011>
- Shimotsuma, Y., Kazansky, P.G., Qiu, J., Hirao, K., (2003). Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses. *Physical Review Letters* (91). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.247405>
- Sholom, S., McKeever, S.W.S., (2020). High-dose dosimetry with Ag-doped phosphate glass: Applicability test with different techniques. *Radiation Measurements* (132), 106263. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106263>
- Siddique, R.H., Donie, Y.J., Gomard, G., Yalamanchili, S., Merdzhanova, T., Lemmer, U., Hölscher, H., (2017). Bioinspired phase-separated disordered nanostructures for

- thin photovoltaic absorbers. *Science Advances* (3), e1700232. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700232>
- Simo, A., Polte, J., Pfänder, N., Vainio, U., Emmerling, F., Rademann, K., (2012). Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices. *Journal of the American Chemical Society* (134), 18824–18833. <https://doi.org/10.1021/ja309034n>
- Simon, F., (1930). Fünfundzwanzig Jahre Nernst'scher Wärmesatz, in: *Schriftleitung der Naturwissenschaften*. Springer.
- Skopak, T., (2017). Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge.
- Skopak, T., Calzavara, F., Ledemi, Y., Célarié, F., Allix, M., Véron, E., Dussauze, M., Cardinal, T., Fargin, E., Messaddeq, Y., (2019a). Properties, structure and crystallization study of germano-gallate glasses in the Ga₂O₃-GeO₂-BaO-K₂O system. *Journal of Non-Crystalline Solids* (514), 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.028>
- Skopak, T., Hee, P., Ledemi, Y., Dussauze, M., Kroeker, S., Cardinal, T., Fargin, E., Messaddeq, Y., (2017). Mixture experimental design applied to gallium-rich GaO_{3/2}-GeO₂-NaO_{1/2} glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (455), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.030>
- Skopak, T., Kroeker, S., Levin, K., Dussauze, M., Méreau, R., Ledemi, Y., Cardinal, T., Fargin, E., Messaddeq, Y., (2019b). Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses. *The Journal of Physical Chemistry C* (123), 1370–1378. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08632>
- Smetanina, E., Chimier, B., Petit, Y., Varkentina, N., Fargin, E., Hirsch, L., Cardinal, T., Canioni, L., Duchateau, G., (2016). Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses. *Physical Review A* (93). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.013846>
- Smetanina, E.O., Chimier, B., Petit, Y., Royon, A., Cardinal, T., Canioni, L., Duchateau, G., (2017). Laser writing of nonlinear optical properties in silver-doped phosphate glass. *Optics Letters* (42), 1688. <https://doi.org/10.1364/OL.42.001688>
- Stilling, F.H., Weber, T.A., (1984). Inherent pair correlation in simple liquids. *The Journal of Chemical Physics* (80), 4434–4437. <https://doi.org/10.1063/1.447223>
- Stone, A., Jain, H., Dierolf, V., Sakakura, M., Shimotsuma, Y., Miura, K., Hirao, K., Lapointe, J., Kashyap, R., (2015). Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics. *Scientific Reports* (5). <https://doi.org/10.1038/srep10391>
- Stone, A., Sakakura, M., Shimotsuma, Y., Miura, K., Hirao, K., Dierolf, V., Jain, H., (2018). Femtosecond laser-writing of 3D crystal architecture in glass: Growth dynamics and morphological control. *Materials & Design* (146), 228–238. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.016>
- Stookey, S.D., (1949). *Photosensitive Glass* (41), 6.
- Sun, K., Wang *, L.M., Ewing, R.C., Weber, W.J., (2005). Effects of electron irradiation in nuclear waste glasses. *Philosophical Magazine* (85), 597–608. <https://doi.org/10.1080/02678370412331320080>
- Sun, K., Wang, L.M., Ewing, R.C., Weber, W.J., (2004). Electron irradiation induced phase separation in a sodium borosilicate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (218), 368–374. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.022>
- Sun, K.-H., (1947). Fundamental condition of glass forming. *Journal of the American Ceramic Society* (30), 277–281. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x>

- Swenson, J., Adams, S., (2003). Mixed Alkali Effect in Glasses. *Physical Review Letters* (90). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.155507>
- Syutkin, V.M., Astashkin, A.B., Dmitryuk, A.V., (1992a). Paramagnetic electron silver centers in phosphate glasses. *Fizika i Khimiya Stekla* (18), 139–148.
- Syutkin, V.M., Dmitryuk, A.V., Tolkachev, V.A., (1992b). Kinetics of formation of di- and trinuclear silver complexes in radiophotoluminescent glasses. *Fizika i Khimiya Stekla* (18), 66–76.
- Syutkin, V.M., Dmitryuk, A.V., Tolkachev, V.A., (1991). Kinetics and mechanism of reaction of PO_4^{2-} centers in phosphate glasses activated by Ag. *Fiz. Khim. Stekla* (17), 273–281.
- Tammann, G., (1933). *Der Glaszustand*. Leopold Voss.
- Tanaka, H., Fujimoto, Y., Saeki, K., Koshimizu, M., Yanagida, T., Asai, K., (2017). Radiophotoluminescence properties of Ag-doped mixed phosphate glasses. *Radiation Measurements* (106), 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.01.010>
- Theis, T.N., (2017). *A New Beginning for Information Technology* 10.
- Thomas, M., Peterson, N., (1984). Electrical conductivity and tracer diffusion in sodium germanate glasses☆. *Solid State Ionics* (14), 297–307. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90114-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90114-0)
- Thornburg, D.D., (1974). Evaluation of glass formation tendency from rate dependent thermograms. *Materials Research Bulletin* (9), 1481–1485. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90094-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90094-4)
- Toney Fernandez, T., Haro-González, P., Sotillo, B., Hernandez, M., Jaque, D., Fernandez, P., Domingo, C., Siegel, J., Solis, J., (2013). Ion migration assisted inscription of high refractive index contrast waveguides by femtosecond laser pulses in phosphate glass. *Optics Letters* (38), 5248. <https://doi.org/10.1364/OL.38.005248>
- Toumey, C., (2016). Less is Moore. *Nature Nanotechnology* (11), 2–3. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.318>
- Ueda, S., (1961). The Pair Correlation Function of an Imperfect Electron Gas in High Densities. *Progress of Theoretical Physics* (26), 45–50. <https://doi.org/10.1143/PTP.26.45>
- Usher, D.M., (1981). Sodium ion migration in glass on electron beam irradiation. *Journal of Physics C: Solid State Physics* (14), 2039–2048. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/14/014>
- Vaiano, P., Carotenuto, B., Pisco, M., Ricciardi, A., Quero, G., Consales, M., Crescitelli, A., Esposito, E., Cusano, A., (2016). Lab on Fiber Technology for biological sensing applications: Lab on Fiber Technology for biological sensing applications. *Laser & Photonics Reviews* (10), 922–961. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600111>
- Vangheluwe, M., (2015). *Etude de la structuration laser femtoseconde multi-échelle de verres d'oxydes dopés à l'argent*. Université de Bordeaux et Université de Laval.
- Vangheluwe, M., Petit, Y., Marquestaut, N., Corcoran, A., Fargin, E., Vallée, R., Cardinal, T., Canioni, L., (2016). Nanoparticle generation inside Ag-doped LBG glass by femtosecond laser irradiation. *Optical Materials Express* (6), 743. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000743>
- Varkentina, N., Dussauze, M., Royon, A., Ramme, M., Petit, Y., Canioni, L., (2016). High repetition rate femtosecond laser irradiation of fused silica studied by Raman spectroscopy. *Optical Materials Express* (6), 79. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000079>

- Varshneya, A.K., Cooper, A.R., Cable, M., (1966). Changes in Composition during Electron Micro-Probe Analysis of $K_2O-SrO-SiO_2$ Glass. *Journal of Applied Physics* (37), 2199–2199. <https://doi.org/10.1063/1.1708778>
- Veenhuizen, K., McAnany, S., Nolan, D., Aitken, B., Dierolf, V., Jain, H., (2017). Fabrication of graded index single crystal in glass. *Scientific Reports* (7). <https://doi.org/10.1038/srep44327>
- Velázquez, J.J., Tikhomirov, V.K., Chibotaru, L.F., Cuong, N.T., Kuznetsov, A.S., Rodríguez, V.D., Nguyen, M.T., Moshchalkov, V.V., (2012). Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. *Optics express* (20), 13582–13591.
- Verbiest, T., Clays, K., Rodriguez, V., (2009). *Second-order nonlinear optical characterization techniques: An introduction*, CRC Press. ed.
- Vessal, B., Greaves, G.N., Marten, P.T., Chadwick, A.V., Mole, R., Houde-Walter, S., (1992). Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses. *Nature* (356), 504–506. <https://doi.org/10.1038/356504a0>
- Vetchinnikov, M.P., Lipatiev, A.S., Shakhgildyan, G.Yu., Golubev, N.V., Ignat'eva, E.S., Fedotov, S.S., Lipateva, T.O., Lotarev, S.V., Vilkovisky, G.A., Sigaev, V.N., (2018). Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass. *Optics Letters* (43), 2519. <https://doi.org/10.1364/OL.43.002519>
- Vetchinnikov, M.P., Shakhgildyan, G.Y., Lipatiev, A.S., Shakhgildyan, A.Y., Lotarev, S.V., Sigaev, V.N., (2019). Femtosecond direct laser writing in silicate glasses doped with silver and cadmium sulfide. *Journal of Physics: Conference Series* (1199), 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1199/1/012028>
- Vipard, P., (2005). L'usage du verre à vitre dans l'architecture romaine du Haut-Empire. *Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIème siècle, Les cahiers de Verre et Histoire* n°1 15–24.
- Waldrop, M.M., (2016). The chips are down for Moore's law. *Nature* (530), 144–147. <https://doi.org/10.1038/530144a>
- Weber, W.J., Ewing, R.C., Angell, C.A., Arnold, G.W., Cormack, A.N., Delaye, J.M., Griscom, D.L., Hobbs, L.W., Navrotsky, A., Price, D.L., Stoneham, A.M., Weinberg, M.C., (1997). Radiation Effects in Glasses Used for Immobilization of High-level Waste and Plutonium Disposition. *Journal of Materials Research* (12), 1948–1978. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0266>
- Weyl, W.A., Schulman, J.H., Ginther, R.J., Evans, L.W., (1949). On the fluorescence of atomic silver in glasses and crystals. *J. Electrochem. Soc.* (95), 70–79.
- Wheaton, B.R., Clare, A.G., (2007). Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* (353), 4767–4778. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.073>
- Xue, B., Calvez, L., Nazabal, V., Zhang, X.H., Delaizir, G., Monnier, J., Martinelli, G., Quiquempois, Y., (2013). Mechanical milling and SPS used to obtain $GeS_2-\beta GeS_2$ infrared glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* (377), 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.008>
- Yang, J., Ghimire, I., Wu, P.C., Gurung, S., Arndt, C., Tsai, D.P., Lee, H.W.H., (2019). Photonic crystal fiber metalens. *Nanophotonics* (8), 443–449. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0204>
- Yang, W., Kazansky, P.G., Shimotsuma, Y., Sakakura, M., Miura, K., Hirao, K., (2008). Ultrashort-pulse laser calligraphy. *Applied Physics Letters* (93), 171109. <https://doi.org/10.1063/1.3010375>
- Yokota, R., Imagawa, H., (1966). Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. *Journal of the Physical Society of Japan* (23), 1038–1048.

- Yonesaki, Y., Miura, K., Araki, R., Fujita, K., Hirao, K., (2005). Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* (351), 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.076>
- Yoon, G., Kim, I., So, S., Mun, J., Kim, M., Rho, J., (2017). Fabrication of three-dimensional suspended, interlayered and hierarchical nanostructures by accuracy-improved electron beam lithography overlay. *Scientific Reports* (7). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06833-5>
- Yu, W., Yuan, X., (2003). Fabrication of refractive microlens in hybrid SiO₂/TiO₂ sol-gel glass by electron beam lithography. *Optics Express* (11), 899. <https://doi.org/10.1364/OE.11.000899>
- Yurchenko, S.O., (2014). The shortest-graph method for calculation of the pair-correlation function in crystalline systems. *The Journal of Chemical Physics* (140), 134502. <https://doi.org/10.1063/1.4869863>
- Zachariasen, W.H., (1932). The atomic arrangement in glass. *J. Chem. Soc.* (54), 3841–3851.
- Zarzycki, J., (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Massion.
- Zemek, J., Jiricek, P., Gedeon, O., Lesiak, B., Jozwik, A., (2005). Electron irradiated potassium-silicate glass surfaces investigated by XPS. *Journal of Non-Crystalline Solids* (351), 1665–1674. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.059>
- Zhang, H., Eaton, S.M., Li, J., Herman, P.R., (2007). Heat accumulation during high repetition rate ultrafast laser interaction: Waveguide writing in borosilicate glass. *Journal of Physics: Conference Series* (59), 682–686. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/144>
- Zhao, J., Yang, Z., Yu, C., Qiu, J., Song, Z., (2019). Influence of glass composition on photoluminescence from Ge²⁺ or Ag nano-cluster in germanate glasses for white light-emitting diodes. *Journal of the American Ceramic Society* (102), 1169–1179. <https://doi.org/10.1111/jace.16004>
- Zheng, W., Kurobori, T., (2011). Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses. *Journal of Luminescence* (131), 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.024>