



**HAL**  
open science

# Synthèse de systèmes polymères hybrides et étude de leurs propriétés non-linéaires pour la limitation optique dans l'infrarouge

Jade Caillieaudeaux

► **To cite this version:**

Jade Caillieaudeaux. Synthèse de systèmes polymères hybrides et étude de leurs propriétés non-linéaires pour la limitation optique dans l'infrarouge. Polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2024. Français. NNT : 2024MULH6866 . tel-04831348

**HAL Id: tel-04831348**

**<https://theses.hal.science/tel-04831348v1>**

Submitted on 11 Dec 2024

**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.

Année : 2024

N° d'ordre : (attribué par le SCD)

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE  
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# THESE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE**

**ECOLE DOCTORALE : Ecole Doctorale Des Sciences Chimiques (ED 222)**

Discipline : Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement

par

**Jade CAILLIEAUDEAUX** Le 28/03/2024

---

## Synthèse de systèmes polymères hybrides et étude de leurs propriétés non-linéaires pour la limitation optique dans l'infrarouge

---

Sous la direction du Prof. Christelle Delaite et des Dr. Anne-Sophie Schuller et Olivier Muller.

Jury : Prof. LECAMP Laurence, Université de Rouen (Rapporteur)  
Dr. BOURDON Pierre, ONERA (Rapporteur)  
Dr. POLLET Eric, Université de Strasbourg (Examineur – Directeur du Jury)  
Prof. DELAITE Christelle, Université de Haute Alsace (Directrice de thèse)  
Dr. SCHULLER Anne-Sophie, Université de Haute Alsace (Co-encadrante)  
Dr. MULLER Olivier, ISL (co-encadrant)

## Remerciements

Le travail réalisé dans ce manuscrit de thèse a été fait en collaboration entre le laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaires (LPIM-UR4567) à Mulhouse et l'institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis (ISL).

Pour conclure ces 3 ans de thèse, il est coutume de remercier l'ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin, à la réussite et à l'aboutissement de ces travaux.

Je souhaite dans un premier temps remercier l'ISL qui m'a permis de réaliser mon doctorat dans ses locaux et plus particulièrement au sein du groupe RIM, je remercie ainsi Lionel Merlat de m'avoir accueillie au sein du groupe pour lequel j'ai travaillé au cours de ces 3 années.

Mes remerciements vont également au LPIM, qui m'a accueillie au sein de ses locaux afin que je puisse réaliser mes travaux de recherches. Plus particulièrement, je remercie ma directrice de thèse, Christelle Delaite ainsi que ma co-encadrante Anne-Sophie Schuller.

Ayant passé une grande partie de mon temps au sein du bâtiment B2 de l'ISL, je tiens à remercier tout particulièrement mon co-encadrant Olivier Muller, merci de m'avoir montré le chemin pour comprendre ce domaine complexe qu'est l'optique non-linéaire, merci de tes conseils au cours de ces années, et plus particulièrement merci pour nos nombreuses discussions sur le sport en tout genre (surtout le ski bien sûr) et ta jovialité quotidienne.

Mes collègues, enfin, copines de bureau et plus, Morgane et Célia, merci pour votre soutien sans faille. Je remercie également Caterina, Mélissa, Félix, Louis, Arnaud et Vadim pour nos bons moments.

Il est coutume dans un manuscrit de thèse, aboutissement de trois années de dur labeur et pour couronner la fin de la rédaction du dit manuscrit, de remercier plus particulièrement les gens qui nous ont permis de traverser les moments plus ou moins difficiles de ce parcours, nos proches.

Cependant, je pense que les gens qui m'ont soutenue de près ou de loin (Montréal ça commence à faire), se reconnaîtront d'eux-mêmes et savent combien leur soutien m'a été précieux pour atteindre la finalité de ce projet. Alors je vous remercie du fond du cœur, famille et ami(e)s.

# Sommaire

Introduction.....	1
CHAPITRE 1 : Bibliographie.....	4
I. La limitation optique .....	4
I.A Les lasers .....	4
I.A.1) L'optronique.....	5
I.A.2) La contre-mesure optronique (CMO) .....	6
I.A.3) La contre-contre-mesure optronique (CCMO) .....	8
I.B) L'optique non-linéaire.....	11
I.B.1) Origine et principe .....	11
I.B.2) Polarisation .....	12
I.B.3) Phénomènes du 3 <sup>ème</sup> ordre liés à la limitation optique .....	12
I.B.3.a) Absorption non-linéaire .....	13
I.B.3.b) Réfraction non-linéaire .....	15
I.B.3.c) Diffusion non-linéaire.....	17
I.B.4) Les faisceaux gaussiens : généralités .....	18
I.B.5) Technique du Z-scan .....	19
I.B.5.a) Open Z-scan.....	20
I.B.5.b) Close Z-scan.....	21
II. Processus de polymérisation.....	22
II.A) Polymérisation radicalaire .....	23
II.A.1) Mécanismes de polymérisation radicalaire .....	23
II.A.1.a) Etape n°1 : l'amorçage .....	23
II.A.1.b) Etape n°2 : la propagation .....	24
II.A.1.c) Etape n°3 : la terminaison.....	24
II.A.2) Les différents types d'amorçage.....	25
II.A.2.a) Amorçage par voie thermique .....	25
II.A.2.b) Amorçage par voie photochimique .....	27
II.A.3) Limitations de la polymérisation radicalaire : inhibition par l'oxygène.....	28
II.B) Procédé d'impression 3D .....	29
III. Matériaux et limitation optique .....	31
III.A) Les polymères .....	32
III.B) Les additifs .....	32
III.C) Les additifs azobenzènes.....	33
III.D) Les azopolymères.....	35
IV. Conclusion du chapitre.....	37

Chapitre 2 : Partie expérimentale .....	38
I. Produits et réactifs .....	38
II. Protocoles.....	39
II.A) Synthèses des matériaux par voie thermique .....	39
II.A.1) Filtres thermoplastiques .....	39
II.A.2) Filtres thermodurcissables.....	41
II.A.2.a) Synthèse des filtres .....	41
II.A.2.b) Ajout d'additifs dans la matrice .....	42
II.B) Synthèses des matériaux par voie photochimique .....	45
II.B.1) Mise au point du processus d'impression 3D .....	45
II.B.2) Déroulé du processus d'impression .....	48
III. Méthodes de caractérisation des matériaux .....	49
III.A) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	49
III.B) Spectroscopie UV-Visible-NIR .....	50
III.C) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) + (RT-FTIR).....	50
III.D) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
III.E) Dispositifs de mesure des propriétés optiques non-linéaires.....	51
III.E.1) Banc optique – OTAN RSG 19.....	51
III.E.2) Banc de mesure Z-scan.....	53
III.E.3) Banc optronique.....	53
IV. Conclusion du chapitre.....	55
Chapitre 3 : Etude des filtres optiques méthacrylates obtenus par voie thermique .....	56
I. Comparaison matrice thermoplastique et matrice thermodurcissable.....	56
I.A) Choix des matériaux.....	56
I.B) Caractérisation des matériaux .....	57
I.B.1) Matrice thermoplastique – PMMA .....	57
I.B.2) Matrice thermodurcissable – SR834/CN1964.....	59
I.C) Propriétés non-linéaires.....	61
I.C.1) Mesure des transmissions linéaires et non-linéaires.....	62
I.C.2) Mesure de la réfraction non-linéaire par le close Z-scan.....	65
I.D) Conclusion.....	69
II. Matrice thermodurcissable en présence d'additifs azobenzènes.....	70
II.A) Caractérisation des filtres optiques .....	70
II.B) Filtres optiques matrice SR/CN + DR13.....	74
II.B.1) Mesure des seuils non-linéaires des filtres optiques.....	74
II.B.2) Etude des filtres optiques par Z-scan.....	80

II.B.2.a) Réponse des échantillons via l'open Z-scan – Etude des régimes SA/RSA .....	80
II.B.2.b) Réponse des filtres optiques via le close Z-scan .....	84
II.B.2.c) Réponse des filtres optiques via Open Z-scan.....	88
II.B.2.d) Conclusion sur les mesures réalisées par Z-scan (open et close) .....	91
II.B.3) Mesure optronique .....	92
II.B.4) Conclusion sur les filtres optiques SR/CN + DR13 .....	94
II.C) Filtres optiques DR1 .....	96
II.C.1) Etude des seuils non-linéaires.....	96
II.C.2) Etude Z-scan (mode open et close).....	100
II.C.2.a) Réponse des échantillons par close Z-scan .....	100
II.C.2.b) Réponse des échantillons par open Z-scan.....	102
II.C.2.c) Conclusion sur les mesures par Z-scan (mode open et close).....	104
II.C.3) Etude optronique .....	105
II.C.4) Conclusion sur le système DR1 .....	106
II.C.5) Comparaison des filtres DR13 et DR1 .....	107
II.D) Filtres DR13-M et DR1-M.....	109
II.D.1) Cas du disperse red 13 – méthacrylate.....	110
II.D.2) Cas du disperse red 1 - méthacrylate .....	113
II.D.3) Conclusion sur les systèmes fonctionnalisés .....	115
II.D.3.a) Système disperse red 13 – méthacrylate.....	115
II.D.3.b) Système disperse red 1 - méthacrylate .....	116
III. Etude de polarisabilité.....	117
IV. Conclusion du chapitre.....	120
CHAPITRE 4 : Développement et étude des filtres méthacrylates obtenus par voie photochimique	122
I. Étude préliminaire.....	122
II. Impression 3D des filtres optiques SR/CN.....	128
II.A) Caractérisations des filtres.....	128
II.B) Influence des paramètres d'impression – sélection des paramètres optimaux.....	131
II.C) Conclusion .....	134
III. Impression 3D des filtres optiques SR/CN + DR .....	135
III.A) Caractérisations des filtres optiques .....	136
III.B) Propriétés non-linéaires.....	137
III.C) Conclusion .....	139
IV. Conclusion du chapitre.....	140
Conclusion générale .....	141
Perspectives.....	144

TABLE DES FIGURES.....	145
Bibliographie.....	149

## ABREVIATIONS

*ADIR* : autodirecteur infrarouge  
*AIBN* : 2,2'-azobisisobutyronitrile  
*ASI / RSA* : absorption saturable inverse  
*ATG* : analyse thermogravimétrique  
*ATR* : réflexion totale atténuée  
*Cd* : profondeur de durcissement  
*CMO* : contre-mesure optronique  
*CCMO* : contre-contre-mesure optronique  
*D* : densité optique  
*DFT* : théorie de la fonctionnelle de la densité  
*DMA* : diméthylamine  
*Dp* : profondeur de pénétration  
*DSC* : calorimétrie différentielle à balayage  
*DR1* : disperse red 1  
*DR13* : disperse red 13  
*DR1 – M* : disperse red 1 - méthacrylate  
*DR13 – M* : disperse red 13 - méthacrylate  
*DIRCM* : contre-mesure infrarouge  
*Ec* : énergie critique  
*ED* : seuil d'exposition  
*EMP* : exposition maximum permise  
*FTIR* : infrarouge à transformée de Fourier  
*IRA – NIR* : proche infrarouge  
*IRB – SWIR* : moyen infrarouge  
*IRC – MWIR + LWIR* : lointain infrarouge  
*LED* : diode électroluminescente  
*MEKP* : peroxyde de méthyle éthyle cétone  
*MPA* : absorption multi-photonique  
*OPO* : oscillateur paramétrique optique  
*PBO* : peroxyde de benzoyle  
*PMMA* : polyméthylméthacrylate de méthyle  
*RTFTIR* : Infrarouge à transformée de Fourier en temps réel  
*SA* : absorbeur saturable  
*Tg* : température de transition vitreuse  
*UV* : ultraviolet  
*2PA / TPA* : absorption deux photons

## Introduction

Depuis la réalisation du premier laser en 1960 par T. Maiman<sup>1</sup>, l'utilisation du laser a fait l'objet de nombreuses recherches et a connu un véritable essor. Le développement de différentes sources laser a donné lieu à diverses avancées technologiques dans plusieurs domaines (instrumentation, industrie, médical, recherche).

Cependant cette utilisation répétée présente des risques dans le domaine civil et militaire. En effet, l'œil humain, les capteurs et les photorécepteurs peuvent être endommagés s'ils sont soumis à des rayonnements laser de fortes intensités et de faibles divergences. Ainsi, en environnement militaire, un détecteur optique peut être exposé au-delà de ses capacités et de ce fait être ébloui ou détruit par un laser tactique utilisant un faisceau impulsionnel à la longueur d'onde de 1,06  $\mu\text{m}$ .

Afin de protéger les yeux ou les détecteurs de l'éblouissement et de l'endommagement, des moyens de protection sont développés pour diminuer l'intensité laser lorsqu'elle dépasse des valeurs critiques. Dans le milieu industriel et au laboratoire, des lunettes de protection et des filtres appropriés sont mis en place afin de protéger du rayonnement laser à des longueurs d'onde spécifiques.

Ces moyens de protection sont basés sur des techniques linéaires de filtration de la lumière, conduisant à l'utilisation de matériaux colorés entraînant une forte dégradation de la transmission large-bande de la lumière. L'observateur perçoit les couleurs différemment et peut se trouver dans l'impossibilité de percevoir certaines couleurs. A noter toutefois que ces moyens de protections classiques supposent une connaissance préalable de la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui n'est pas le cas dans une situation non coopérative.

L'introduction d'un système aux propriétés optiques non-linéaires à base de polymère réagissant à l'intensité du rayonnement au sein de la chaîne optique va permettre de diminuer de façon réversible la transmission du rayonnement.

Les matériaux aux propriétés optiques non-linéaires sont utilisés pour de nombreuses applications telles que la communication optique, le stockage optique, la génération d'harmonique ou la limitation optique.<sup>2</sup> L'optique non-linéaire joue un rôle majeur dans un panel d'applications présenté sur la figure n°1<sup>3</sup>.

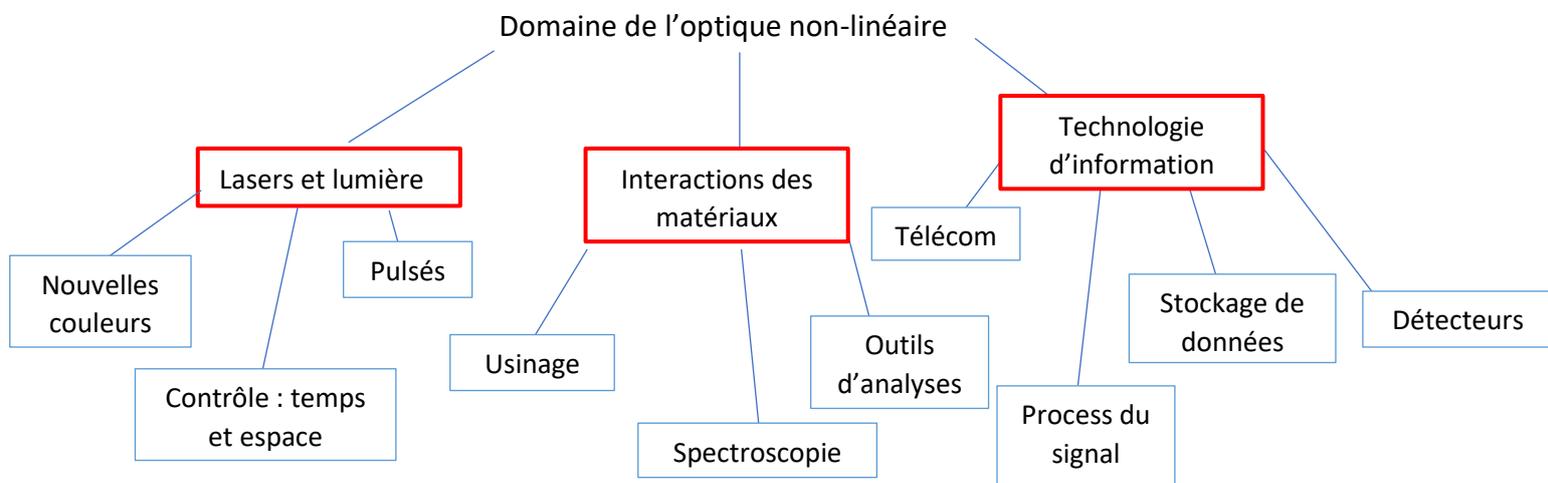


Figure 1 : Différentes applications dans le domaine de l'optique non-linéaire

A travers toutes ces applications, la limitation optique présente un fort potentiel en pratique avec des dispositifs de protection pour l'œil humain et les détecteurs optiques<sup>4</sup>.

La limitation optique est la thématique dédiée à l'étude de ces effets non-linéaires, en environnement militaire, il s'agit d'une technique de contre-mesure optronique. Pour ce faire, des filtres de protection passifs vont être réalisés par opposition aux systèmes actifs nécessitant une source externe pour contrôler le dispositif, là où les filtres dit passifs sont activés directement par la radiation laser incidente. Ces filtres passifs de limitation optique sont neutres en couleur, possèdent idéalement un temps de réponse court, un seuil d'activation faible et un domaine de longueur d'ondes d'utilisation dit large bande.

L'objectif de ce travail est de réaliser un filtre passif aux propriétés optiques non-linéaires afin de protéger les systèmes d'observation contre des radiations laser impulsives opérant dans le proche-infrarouge à une longueur d'onde de 1064nm.

La protection d'un système d'observation consiste à réduire la vulnérabilité du système en réduisant le niveau de l'agression laser. Le dispositif de protection, i.e. le filtre optique, ne doit pas nuire à l'observation sur la plage d'utilisation de celle-ci. Sa fonction principale est de protéger des capteurs optiques sensibles (dont l'œil humain) de dommages électro-optiques liés aux agressions lasers. De ce fait, un filtre avec une transmission importante à de faibles énergies incidentes permet une observation de la scène, puis une faible transmission à partir d'un certain seuil caractéristique qui va limiter l'agression laser et donner une protection efficace.

Concernant le filtre optique à développer, celui-ci doit présenter certaines spécifications établies ci-après :

- Efficacité sur une large bande spectrale, dans le domaine du visible et du proche infrarouge, domaine de transparence des milieux oculaires,
- Posséder une transmission élevée,
- Présenter un seuil de dommage élevé, afin de jouer son rôle de protection face à des impulsions laser de haute intensité,
- Efficacité pour une cadence de tir élevée,
- Avoir un temps de réponse rapide dans l'ordre de grandeur du temps de montée de l'impulsion laser,
- Seuil d'activation faible.
- Densité optique suffisante pour assurer la protection ( $\geq 2$ )

Les filtres réalisés au cours de ce projet de thèse sont développés en suivant un processus de polymérisation selon deux voies. Dans un premier temps, les filtres sont élaborés par voie thermique, en masse, par polymérisation radicalaire classique. Par ce biais, des polymères thermoplastiques et thermodurcissables sont obtenus. Dans un second temps, par voie photochimique et utilisation de l'impression 3D selon une photopolymérisation, des filtres thermodurcissables sont réalisés.

Ce manuscrit s'intéresse aux développements et à l'étude de filtres optiques dont les propriétés non-linéaires pour la limitation optique peuvent différer d'un système à l'autre. Par comparaison des résultats obtenus, via les deux techniques utilisées, la mise en avant d'un système préférentiel peut être effectuée.

Ce manuscrit de thèse se divise en quatre parties. La première partie consiste à la réalisation d'une étude bibliographique qui s'organise autour de trois axes principaux. Les thèmes de la limitation optique, les processus de polymérisation et les matériaux d'intérêts sont abordés.

Concernant la limitation optique, l'objectif est de comprendre comment ce phénomène fonctionne et d'où il provient, ainsi que d'observer les phénomènes qui lui sont opposés. Les processus de polymérisation décrivent les deux voies proposées à l'étude et les différentes étapes qui permettent l'obtention du matériau final. Enfin, les matériaux d'intérêts regroupent une étude exhaustive sur les composés qui présentent les propriétés adéquates pour leur utilisation comme limitant optique et leur intégration pour obtenir un filtre optique.

La seconde partie présente les différentes méthodes d'élaboration de synthèse et les techniques de caractérisation des matériaux utilisés au cours de ces travaux. Les composés et leur provenance sont détaillés puis les différents protocoles permettant d'obtenir un filtre optique sont présentés. De même, les appareils employés pour caractériser les filtres sont présentés avec la référence des divers modèles et des informations liées aux paramètres d'utilisation.

La troisième partie correspond à l'étude des résultats pour les filtres obtenus par voie thermique. Suite à la réalisation des filtres, ceux-ci sont, dans un premier temps, caractérisés puis analysés sur le banc optique par le biais de trois études. Les analyses consistent à confirmer la concordance entre les matériaux attendus et les matériaux obtenus après la polymérisation. Les trois études sont une étude des seuils non-linéaires, une étude par Z-scan et une étude par optronique. Ces trois études permettent de déterminer les propriétés non-linéaires des filtres et de mettre en avant l'efficacité des filtres dans des conditions proches de la réalité. Au sein de cette troisième partie, deux types de filtres sont étudiés, des filtres thermoplastiques et des filtres thermodurcissables. Concernant les filtres thermodurcissables, certains filtres présentent un additif supplémentaire. L'objectif est d'observer l'influence que peut avoir l'ajout d'additif sur une matrice qui en est dépourvue et également de voir la différence possible entre matériaux thermoplastiques et thermodurcissables. Suite aux études mises en avant dans cette troisième partie, un filtre présentant certaines propriétés est sélectionné comme référence pour de futurs tests.

Enfin la quatrième et dernière partie de ce manuscrit s'inscrit dans une volonté d'innovation. En effet, afin de réaliser les filtres optiques par le biais d'une autre méthode (i.e. différente de la voie thermique), le processus d'impression 3D est sélectionné. Ce processus utilise la photopolymérisation par irradiation sous lumière UV, pour une longueur d'onde donnée, pour réaliser le filtre optique. L'impression 3D est un processus différent par rapport à la polymérisation en masse, notamment en termes de rapidité pour réaliser les échantillons. Ainsi, suite au développement et à l'étude des filtres, aux propriétés optiques non-linéaires, obtenus par impression 3D, il est possible de comparer les résultats des deux voies de synthèse mises en place.

L'objectif principal de ce manuscrit reste l'étude des propriétés d'optique non-linéaire au sein des filtres. L'importance réside donc dans la non-linéarité de chaque filtre obtenu, peu importe la technique, pour envisager son utilisation à plus grande échelle.

## CHAPITRE 1 : Bibliographie

Ce chapitre met en évidence les phénomènes d'optique non-linéaire, les processus de polymérisation employés pour réaliser les filtres optiques utilisés dans le cadre de la limitation optique et les matériaux proposant des propriétés non-linéaires intéressantes afin de mener des études approfondies sur l'atténuation des ondes lasers incidentes sur un système d'observation.

### I. La limitation optique

Dans le cadre de ce manuscrit nous nous intéressons à la limitation optique, thématique liée aux interactions non-linéaires entre un faisceau laser et un matériau approprié résultant en l'atténuation de la radiation incidente.

#### I.A Les lasers

Les lasers sont utilisés à différentes fins, la mesure optronique, la contre-mesure optronique et la contre-contre-mesure optronique ou limitation optique qui sont présentées dans la suite de ce chapitre.

Concernant le spectre électromagnétique, celui-ci s'étend sur des fréquences comprises entre  $10^5$  et  $10^{21}$  Hz, est divisé en catégories des ondes radio aux ondes gamma. Les lasers émettent dans les domaines des ultraviolets (UV), du visible et de l'infrarouge.

Le domaine de l'infrarouge se divise en 3 parties<sup>5</sup>, regroupées sur la figure n°2 :

- Le proche infrarouge entre 780nm et 1400nm, noté IRA (ou NIR) correspondant aux ondes courtes ;
- L'infrarouge moyen de 1400nm à 3000nm, noté IRB (ou SWIR) avec les ondes moyennes ;
- L'infrarouge lointain s'étend de  $3\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ , noté IRC (MWIR + LWIR) ou ondes lointaines.

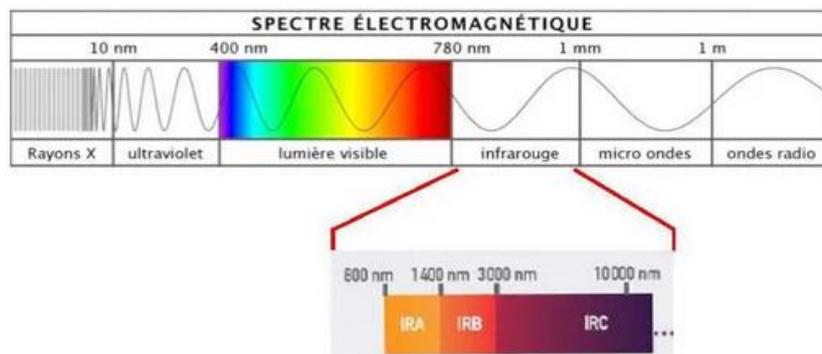


Figure 2 : Spectre électromagnétique

Dans ces 3 parties constituant le domaine infrarouge, trois bandes spectrales de transparence peuvent être définies, où les rayons lasers vont se propager dans l'atmosphère, auxquelles se rajoute le domaine du visible. Les sources lasers qui émettent en dehors de ces bandes ne constituent pas de risque pour une distance supérieure à cent mètres, le faisceau laser incident ne se propageant pas suffisamment loin dans l'atmosphère. Ces 3 bandes spectrales sont les suivantes et sont schématisées sur la figure n°3 :

- La bande I : 400nm à 2,5µm
- La bande II : 3µm à 5 µm
- La bande III : 8µm à 12µm

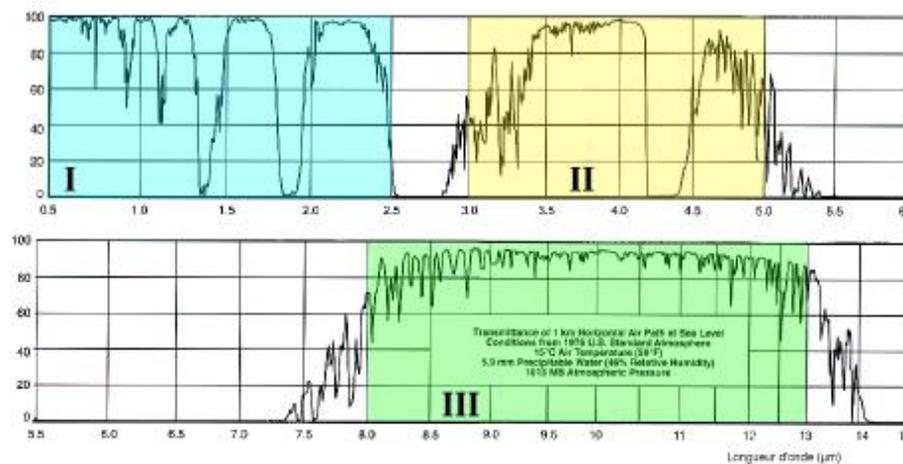


Figure 3 : Spectre de transmission d'une tranche d'air d'un kilomètre – Bandes spectrales I, II et III respectivement marqué en bleu, jaune et vert<sup>18</sup>

Les travaux de ce manuscrit s'inscrivent dans le domaine de l'infrarouge et plus particulièrement dans le proche-infrarouge.

### I.A.1) L'optronique

L'optronique est une technique issue de la fusion de l'optique et de l'électronique, elle est apparue après la seconde guerre mondiale dans le domaine de la défense résultant du développement important des performances opérationnelles avec l'amélioration des systèmes d'observation et de détection (vision de nuit, identification de cibles...) par rapport à la simple vision humaine par le biais de capteurs très sensibles. Pour pallier les éventuelles conditions météorologiques défavorables et pour des raisons stratégiques, des détecteurs fonctionnant dans des domaines spectraux où l'atmosphère est plus transparente que dans le visible sont employés ; il s'agit du domaine de l'infrarouge. Les systèmes ainsi mis en place sont plus discrets et moins encombrants que les radars classiques, ils vont observer la scène dans le détail, détecter, reconnaître et identifier des cibles ou encore guider des armements avec précision. En optronique ces systèmes d'observation sont dits « passifs »<sup>6</sup>.

Un système optronique est formé de plusieurs composants optiques et électroniques. Une fenêtre d'entrée préalablement traitée en surface, des optiques d'imagerie, un détecteur, un dispositif pour conditionner le signal et un écran de visualisation, le but étant de recueillir des informations<sup>7</sup>. La figure 4 présente le schéma d'un système de mesure optronique.

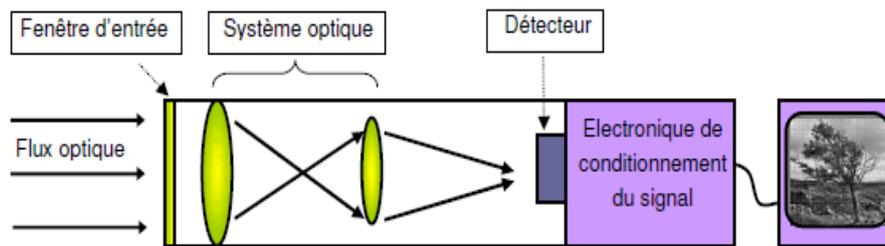


Figure 4 : Schéma d'un système de mesure optronique – Principe<sup>7</sup>

L'optronique peut ainsi être divisée en deux catégories, l'optronique passive et l'optronique active. Les systèmes optroniques passifs ne possèdent pas de source lumineuse et sont basés sur la détection de rayonnement émis par les cibles. Les systèmes optroniques actifs détectent une fraction du rayonnement laser qu'ils ont émis après réflexion ou diffusion sur les objets visés.

#### I.A.2) La contre-mesure optronique (CMO)

Contrairement à la mesure optronique qui va permettre, par exemple, de recueillir un ensemble d'informations, la contre-mesure optronique vise à utiliser des lasers pour des applications militaires offensives afin de neutraliser et dans certains cas détruire les appareils de mesure optronique.

De nombreux missiles sont guidés par un autoguidage infrarouge (ADIR) placé en tête de missile afin de traquer la signature thermique du moteur d'un véhicule terrestre ou aérien. Les systèmes de CMO employés sont appelés DIRCM (Directed InfraRed CounterMeasure) et sont une alternative ou un complément aux systèmes CMO de leurres consistant à tromper un système de détection en se faisant passer pour la cible sans présenter de dispositifs d'endommagement<sup>8</sup>.

Cependant, avec l'évolution des ADIR, ces systèmes leurres ne sont plus suffisants seuls car un ensemble de capteurs au niveau des ADIR engendre des analyses plus poussées pouvant entraîner l'inefficacité du leurre mis en place pour la protection de l'aéronef<sup>8</sup>.

Dans des cas plus classiques, où l'objectif est de rendre l'observateur (i.e. l'œil humain) en incapacité d'observer la scène, des « lasers dazzlers » sont développés afin d'émettre une intensité laser appropriée mais relativement faible pour éblouir la cible à une certaine distance de sécurité sans endommager l'œil humain. Ces systèmes d'éblouissement présentent généralement en complément un télémètre désactivant l'émission laser si un obstacle se présente en-deçà de la distance de sécurité.

Un laser peut être utilisé afin d'aveugler ou détruire la partie photo-réceptive du système. Pour se faire, le rayon incident doit se trouver dans la même bande de transmission que la partie optique du système optronique visé. De plus, celui-ci doit être assez puissant pour se propager jusqu'à la cible visée.<sup>9</sup> En fonction de l'intensité du laser, deux catégories émergent avec les contre-mesures de basse énergie qui vont brouiller les capteurs et les contre-mesures de moyenne énergie permettant de détruire les capteurs. En effet, dans les systèmes optroniques, certaines parties sont susceptibles d'être plus vulnérables au faisceau laser incident comme la fenêtre d'entrée ou le détecteur. La figure 5 présente un système de contre-mesure optronique.

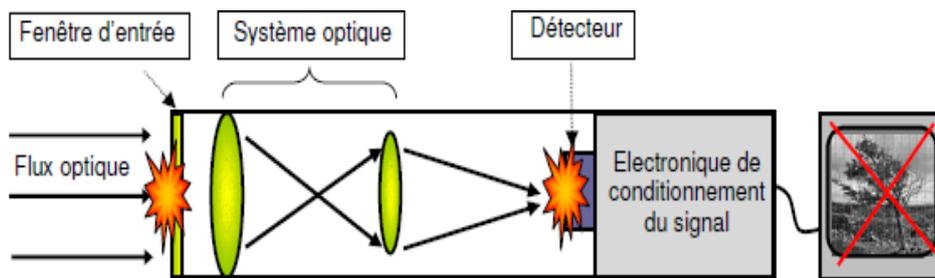


Figure 5 : Schéma d'un système de contre-mesure optronique après endommagement par un faisceau incident puissant<sup>7</sup>

Pour une efficacité optimale du système de contre mesure optronique, celui-ci doit fonctionner dans le champ de vision de la caméra et dans la bande de longueur d'onde d'opération de la caméra. Lorsque le faisceau laser se trouve dans ces conditions, celui-ci agit dans le plan focal de la caméra par deux effets :

- l'endommagement des pixels du plan focal entraînant une destruction et un aveuglement définitif des pixels ;

- la saturation (éblouissement) des pixels menant à un aveuglement temporaire d'une partie du plan focal pendant une période régi par la rémanence du plan focal.

Les systèmes CMO les plus simples à mettre en œuvre et également les plus efficaces sont ceux qui éblouissent des systèmes optroniques. En effet, pour endommager un pixel du plan focal, le faisceau laser incident doit être très intense. Cependant, même avec un rayonnement intense, l'endommagement reste peu étendu et se limite en général à quelques pixels du plan focal. Le processus par éblouissement est plus efficace que l'endommagement pour impacter une zone étendue d'un capteur. De plus, cette zone éblouie devient plus importante lorsque le flux laser devient plus intense jusqu'à pouvoir totalement couvrir le champ du système d'observation.

Les systèmes CMO opèrent principalement sur les bandes spectrales II et III où se trouvent des systèmes optroniques tels que les autodirecteurs infrarouges de missiles anti-aériens (ADIR) en bande II ( $3 \mu\text{m}$  à  $5 \mu\text{m}$ ) ou les caméras thermiques pour la bande III ( $8 \mu\text{m}$  à  $13 \mu\text{m}$ ). Entre  $3 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$ , des lasers accordables en longueurs d'ondes comme les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) ou les lasers à effets Raman sont développés afin de brouiller les capteurs des systèmes d'observation. Pour la bande III, le principal laser employé est le laser à gaz  $\text{CO}_2$  dont la principale raie d'émission se trouve à  $10,6 \mu\text{m}$ <sup>9</sup>.

Différentes contraintes peuvent être liées à l'utilisation des lasers, contrainte de sécurité oculaire, contrainte de propagation atmosphérique ou encore contrainte d'intégration sur équipement militaire.

Premièrement, il y a les contraintes liées à la sécurité oculaire. L'utilisation d'un système laser est souvent lié au fait de ne pas mettre en danger l'œil des personnes situées à proximité du laser. D'une part pour protéger les troupes alliées et d'autre part pour protéger la présence de civils proches du point d'impact. Des lasers à sécurité oculaire sont employés avec des longueurs d'ondes comprises entre  $1,5 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$  moins nocives que des longueurs d'ondes émettant dans le visible ou proche de  $1 \mu\text{m}$ . Toutefois ces lasers ne permettent pas d'empêcher l'endommagement de la rétine qui reste dépendant de la puissance du laser<sup>8</sup>.

Pour comprendre comment un laser impacte l'œil humain, il faut s'intéresser au seuil d'exposition, la dose d'énergie pour laquelle la rétine est endommagée avec une probabilité de 50 % (ED<sub>50</sub>).

En effet, la rétine est la partie de l'œil qui ne peut être réparée en cas d'endommagement. Ce seuil d'endommagement est dépendant des caractéristiques spectrales, temporelles et spatiales du faisceau laser. L'ED<sub>50</sub> est ensuite multiplié par un facteur définissant la marge de sécurité et permet d'obtenir l'exposition maximale permise (EMP) représentant le seuil d'éclairement laser pour lequel le risque de dommage est considéré comme nul. Ce seuil est présent dans la norme de sécurité laser NF-EN60825<sup>10</sup> qui classe les lasers selon leur degré de danger pour la peau et les yeux. Il a été démontré que la valeur de ce facteur doit être à minima 10.

La différence entre un laser à 1,5 μm et un laser à 1 μm se fait au niveau des zones impactées par le faisceau laser. En effet, pour un rayonnement de 1 μm l'énergie est absorbée dans l'œil en quasi-totalité par la rétine, alors que pour un rayonnement à 1,5 μm, l'énergie est en partie absorbée dans un premier temps par les milieux antérieurs de l'œil (cornée et cristallin) et ainsi une plus faible partie est absorbée éventuellement par la rétine. Ainsi, une longueur d'onde à sécurité oculaire va permettre de réduire le danger pour la rétine car celle-ci sera absorbée en majorité par les milieux antérieurs de l'œil.

Deuxièmement, il y a les contraintes de propagation atmosphérique.<sup>11</sup> Le faisceau laser se propage dans l'atmosphère sur plusieurs kilomètres. Or l'atmosphère atténue et dégrade les qualités du faisceau laser par le biais de différents phénomènes physiques : l'absorption et la diffusion atmosphériques qui forment l'atténuation atmosphérique, ainsi que la turbulence atmosphérique<sup>8</sup>. L'atténuation atmosphérique varie avec la zone climatique, la période de l'année et les espèces (molécules et particules) présentes dans l'atmosphère. Des logiciels permettent de mettre en œuvre divers scénarios afin de l'estimer. Elle permet de calculer la valeur de la puissance laser qui atteint effectivement la cible. La turbulence atmosphérique est à considérer lors d'applications militaires longue portée<sup>8</sup>.

Troisièmement, les contraintes qui sont liées à l'intégration sur un porteur militaire, comme l'encombrement du système, la puissance électrique disponible, la robustesse du système à l'environnement extérieur, aux vibrations, aux chocs ou aux changements de températures<sup>8</sup>.

### I.A.3) La contre-contre-mesure optronique (CCMO)

La contre-contre mesure optronique s'intéresse à la protection des appareils optroniques face aux systèmes de contre-mesure optronique qui peuvent chercher à les endommager. Comme mentionné précédemment, les lasers peuvent être employés sur plusieurs bandes de longueurs d'ondes et avec différents types d'impulsions. De ce fait, l'importance de réaliser des systèmes CCMO opérant sur une grande plage de longueurs d'ondes et pour différentes gammes de durée d'impulsions se fait ressentir.

La figure 6 présente l'exemple d'un dispositif optronique auquel un système de protection a été ajouté, un système de contre-contre-mesure optronique.

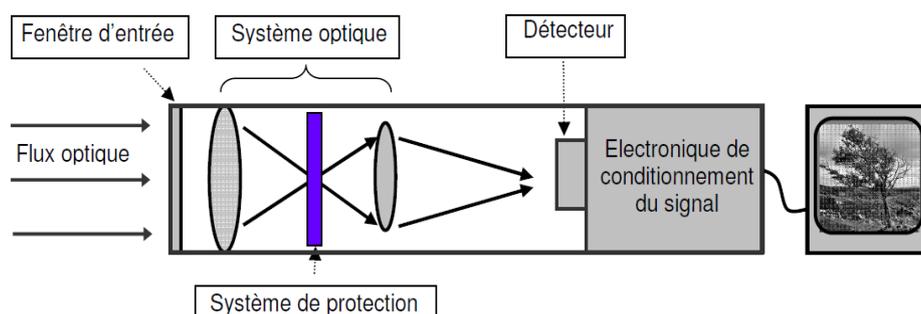


Figure 6 : Système de protection des dispositifs optroniques contre les CMO<sup>7</sup>

Trois cas de figures peuvent être mentionnés :

- $\lambda$  connu : filtres conventionnels

Pour les longueurs d'ondes connues, un filtre permanent est placé devant le système optronique à protéger. Le fait d'avoir une protection pour une longueur d'onde connue les rend inopérants face à des lasers agiles en fréquence.

Différentes catégories de filtres existent ; les filtres absorbants constitués d'une matrice solide type polycarbonate et de colorants organiques ayant pour but d'absorber un photon sur une bande assez large ; les filtres interférentiels où des couches d'indices de réfraction alternés sont empilées fonctionnant sur des bandes étroites ; et les filtres holographiques qui sont fonctionnels à un pic précis de longueur d'onde.

- $\lambda$  inconnu – laser impulsionnel : protection active (déclenché) ou protection passive (auto-déclenchée)
- $\lambda$  inconnu – laser continu : protection active (déclenché)

Les protections actives ou déclenchées ont une source extérieure (un capteur) qui permet la détection de l'impulsion laser. Cette source va ainsi entraîner l'activation de la protection du système au moment de l'impulsion laser puis la désactiver une fois l'impulsion passée.

Le problème de ces systèmes de protection réside dans leur temps de réponse. En effet le délai entre la détection puis le traitement de l'information prend un temps non négligeable. Ce temps est souvent de l'ordre de la milliseconde, ces systèmes peuvent être employés contre des lasers continus mais pas contre des lasers impulsionnels avec des impulsions pouvant être de l'ordre de la nanoseconde.

Dans le cas des protections passives ou auto-déclenchées, le laser déclenche la protection, évitant d'avoir à utiliser un système de détection tier augmentant le temps de réponse global du dispositif. Ces systèmes sont basés sur des mécanismes d'optique non linéaire et sont appelés limiteurs optiques. La limitation optique permet de limiter le flux lorsque la fluence (i.e. quantité de lumière ou d'énergie qui sort du conduit optique) incidente augmente. La figure 7 met en lumière le principe de fonctionnement d'un limiteur optique.

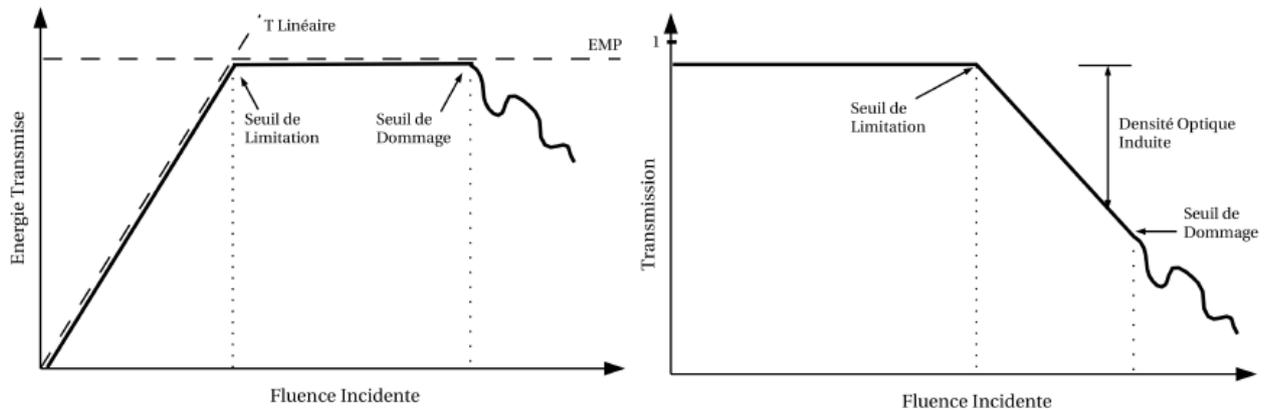


Figure 7 : Principe d'un limiteur optique – énergie transmise (gauche) et transmission (droite) en fonction de la fluence incidente<sup>18</sup>

Quand la fluence (ou intensité) incidente augmente, un seuil de limitation est atteint pour une certaine valeur à laquelle les effets non-linéaires du système CCMO apparaissent, entraînant une chute de la transmission sur le graphique de droite de la figure n°7. Le limiteur optique devient efficace pour protéger le système optronique de l'émission laser incidente. Plus l'intensité laser augmente, plus la transmission diminue jusqu'à atteindre une autre valeur seuil, le seuil de dommage, auquel le rayonnement incident va endommager de manière irréversible le système de protection et de ce fait modifier les propriétés optiques du limiteur<sup>10</sup>.

Dans un cas idéal, l'énergie maximale transmise (graphique de gauche - figure n°7) par le limiteur optique doit être en dessous du seuil de dommage du système placé derrière à toutes intensités. Comme mentionné dans la sous-partie I.A.3, il existe une valeur d'exposition maximale permise (EMP) pour laquelle le risque de dommage pour l'œil est considéré nul. Pour avoir un limiteur optique efficace contre les menaces dirigées sur l'œil humain, l'énergie transmise doit être inférieure à l'EMP<sup>12</sup>.

Les limiteurs optiques sont, par exemple, utilisés dans la protection des optiques des lasers ou des systèmes d'observation. Ces limiteurs sont en général placés au point focal intermédiaire du système d'observation (quand il existe) afin d'exacerber la fluence incidente au niveau du limiteur. Pour rappel, les propriétés recherchées pour un bon limiteur optique sont :

- La réalisation d'un système avec un ou des matériaux présentant des propriétés optiques (transmission...) tributaires de l'intensité du laser ;
- Une efficacité tant en termes de longueurs d'onde (large bande spectrale en fonction de l'application recherchée) que de temps de réponse (contre les lasers en mode continu ou à impulsions) ;
- Une transmission élevée sur la plage de longueur d'onde étudiée ;
- Une protection face aux impulsions laser de forte puissance, i.e. un seuil de dommage élevé ;
- Un seuil de limitation ayant la plus faible valeur afin d'obtenir des effets non-linéaires.

## I.B) L'optique non-linéaire

L'optique est un domaine de la physique qui s'intéresse à la propagation de la lumière et ses interactions avec la matière. Dans le cadre de l'optique non-linéaire, elle regroupe l'ensemble des phénomènes résultant de la non-linéarité d'une réponse du milieu à l'action d'une onde électromagnétique. Contrairement à l'optique linéaire où les ondes se propagent dans un milieu sans interagir avec lui, l'optique non-linéaire devient possible dès lors qu'une forte intensité lumineuse est présente. Suite à la réalisation du premier laser, le domaine connaît un véritable essor (cf. partie I.A.1). En effet, un laser permet d'envoyer une énergie suffisante pour provoquer une réponse non-linéaire du matériau dans certains milieux.

### I.B.1) Origine et principe

L'arrivée de l'optique non-linéaire est liée aux découvertes sur la génération de seconde-harmonique par l'équipe de Franken en 1961<sup>13</sup>, peu de temps après la démonstration du premier laser réalisée par Maiman en 1960<sup>1</sup>.

Toutefois, même si la majorité des phénomènes non-linéaires ont été découverts après l'arrivée du premier laser, un papier publié en 1941 par G.N. Lewis et al.<sup>14</sup> fait référence à l'observation d'effets saturables dans la luminescence de molécules de colorants.

Dans le cas de l'optique linéaire classique, la lumière, une onde électromagnétique, voit sa polarisation  $P$  proportionnelle linéairement à l'intensité du champ électrique  $E$ . La propagation de la lumière dans un milieu transparent est régie par ses propriétés diélectriques. Des phénomènes classiques de l'optique linéaire sont l'absorption, la réfraction, la réflexion et la diffusion élastique<sup>15</sup>.

L'optique non-linéaire correspond à l'étude des phénomènes qui arrivent en conséquence d'une modification des propriétés optiques d'un matériau en présence de lumière. Certains matériaux, sous l'effet d'un champ lumineux, peuvent acquérir une polarisation qui va dépendre de façon non-linéaire de l'amplitude du champ. Ainsi, la lumière émise par un laser est assez intense pour modifier les propriétés d'un matériau dans ce sens. Les effets non-linéaires sont basés sur la notion de propagation linéaire du champ électromagnétique dans la matière, à laquelle s'ajoute l'utilisation des équations de Maxwell macroscopiques où la polarisation s'exprime par rapport au développement en puissances des composantes de polarisation des champs présents dans le milieu<sup>16</sup>.

Là où les propriétés linéaires sont liées à la susceptibilité linéaire, les propriétés non-linéaires sont régies par plusieurs susceptibilités non-linéaires. En fonction de ces susceptibilités et de la forme du champ électrique traversant le matériau, différents effets non-linéaires peuvent avoir lieu.

Pour synthétiser ces derniers propos, la mécanique quantique permet d'estimer quantitativement les susceptibilités et d'interpréter la non-linéarité de manière physique. L'électromagnétisme permet la description macroscopique de la propagation et l'interaction des ondes entre elles et avec le matériau<sup>17</sup>.

### I.B.2) Polarisation

Afin de comprendre les phénomènes d'optique non-linéaire, il est important de se placer dans le cas de l'optique classique linéaire où la polarisation  $P$  est proportionnelle à l'intensité du champ électrique  $E$  pouvant souvent être donnée par l'expression suivante (cas d'un champ faible) :

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

Avec  $\varepsilon_0$  donnant la permittivité et  $\chi^{(1)}$  correspondant à la susceptibilité linéaire, qui est liée à l'indice de réfraction linéaire du milieu, ne pouvant être négligée lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

Cette équation de la polarisation était l'une des bases de l'optique avant 1961 et l'arrivée des lasers. Suite à cela, le développement des sources lasers a entraîné la production de champs élevés, la réponse du milieu n'est donc plus linéaire et la réponse optique diffère, donnant lieu à l'équation de polarisation suivante dans un cas non-linéaire<sup>18</sup> :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n] \quad (2)$$

Où les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités non-linéaires du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup> ordre.

L'équation (2) présentée ci-dessus s'applique dans les cas où le système ne présente ni perte ni dispersion et où le temps ne dépend que de la valeur instantanée de la force du champ électrique  $E$ . En général, les susceptibilités non-linéaires dépendent des fréquences des champs appliqués. Dans le cas présent, où le fait d'avoir une réponse instantanée est supposée, les susceptibilités sont des constantes.

### I.B.3) Phénomènes du 3<sup>ème</sup> ordre liés à la limitation optique

Parmi les phénomènes du troisième ordre précédemment mentionnés, certains sont liés à la limitation optique. Dans les prochaines sous-parties, les phénomènes d'absorption tels que l'absorption à deux photons (ou absorption multi-photons) ou l'absorption saturable inverse, la réfraction non-linéaire avec l'effet Kerr et la diffusion non-linéaire sont abordés. La figure n°8 présente schématiquement ces différents phénomènes du 3<sup>ème</sup> ordre.

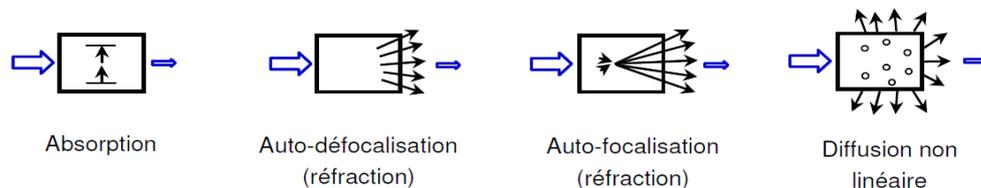


Figure 8 : Phénomènes du 3<sup>ème</sup> ordre – limitation optique<sup>7</sup>

### 1.B.3.a) Absorption non-linéaire

Afin de limiter la puissance transmise, une partie de celle-ci peut être absorbée par le matériau. Pour ce faire, lorsque la puissance incidente augmente, l'absorption doit augmenter. Certains types de matériaux présentent des transitions optiques à l'origine de phénomènes d'absorption. L'absorption non-linéaire se produit lorsque la section efficace d'absorption du niveau fondamental est inférieure à celle des états excités peuplés par l'onde laser incidente<sup>19</sup>. Deux processus principaux existent, l'absorption multi-photonique (MPA) (avec l'absorption à deux photons (2PA ou TPA)) et l'absorption saturable inverse décrit par la suite plus en détail.

- Absorption multi-photonique – absorption à deux photons

L'absorption multi-photonique met en jeu l'ensemble des phénomènes où plusieurs photons sont absorbés simultanément. Le phénomène le plus fréquent est celui de l'absorption à deux photons. La théorie sur l'absorption à deux photons fût établie en 1929 par Maria Göppert-Mayer<sup>20</sup>. En effet, l'apparition du phénomène d'absorption à deux photons a eu lieu avec l'apparition des lasers et fut mis expérimentalement en évidence par Kaiser et Garrett en 1961<sup>21</sup>.

Le processus d'absorption à deux photons correspond à une non-linéarité instantanée qui implique l'absorption simultanée de deux photons entraînant le passage de l'état fondamental à un état excité comme présenté dans la figure 9. De manière plus détaillée, cette absorption commence par le passage d'un électron de l'état fondamental à un état intermédiaire virtuel suite à l'absorption d'un photon. En parallèle, un second photon est absorbé qui va entraîner l'électron jusqu'à son état final<sup>22</sup>.

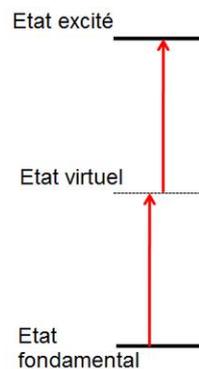


Figure 9 : Modèle absorbeur à deux photons

Concernant les matériaux présentant des propriétés d'absorbeur à deux photons permettant d'avoir un limitant optique, se distinguent<sup>23</sup> :

- les semiconducteurs à gap direct (efficaces en bande I) tels que ZnTe, ZnSe, GaAs...,
- les molécules organiques<sup>24,25</sup>.

- Absorption saturable inverse

L'absorption saturable inverse (*ASI* ou *RSA*) ou transmission saturable est un mécanisme d'absorption non-linéaire mettant en œuvre les niveaux moléculaires excités. Les molécules présentant des propriétés d'absorbants saturables ont une absorption plus forte des états excités que des états fondamentaux. Avec un flux incident faible, la molécule absorbe dans son état fondamental (régime linéaire). Lorsque le flux est plus élevé, la population des états excités est plus importante que celle de l'état fondamental. Sachant que les niveaux excités ont une probabilité plus élevée d'absorber un photon, l'absorption de la molécule augmente (régime non-linéaire) entraînant une diminution de la transmission<sup>26</sup>.

Ce phénomène d'absorption intervient pour des impulsions permettant à l'état excité absorbant d'avoir une population de photons suffisante sous l'action du début de l'impulsion. Les durées d'impulsions correspondantes sont comprises entre la femtoseconde et la nanoseconde. Il est ainsi possible de faire face à une menace laser dont la durée d'impulsion est très courte<sup>27</sup>. Un tel procédé est d'intérêt pour la limitation optique<sup>28</sup>.

Le mécanisme d'absorption saturable inverse peut-être décrit par la figure n°10 comme le cas le plus simple d'un absorbeur saturable réversible pouvant seulement être appliqué pour des impulsions inférieures à la nanoseconde (régimes femtoseconde et picoseconde) avec des transitions du deuxième état excité négligeable.

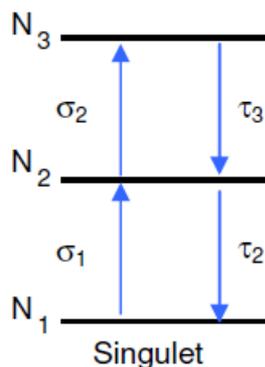


Figure 10 : Absorbeur saturable inverse à 3 niveaux<sup>7</sup>

Pour obtenir des processus d'absorption saturable inverse dans un régime nanoseconde, l'utilisation d'un système à 5 niveaux est plus appropriée.

Dans ce type de système, décrit sur la figure 11, les niveaux supérieurs ont une durée de vie très faible et inférieure à la nanoseconde, ainsi les populations des états excités supérieurs sont négligeables par rapport aux couches plus profondes. Le passage inter-système  $\tau_{24}$  n'est pas à négliger, en effet la longue durée de vie de l'état triplet  $N_4$  et sa forte section efficace d'absorption, sont très intéressantes pour la limitation.

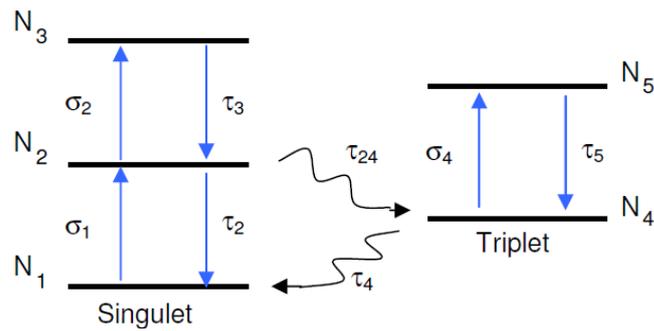


Figure 11 : Absorbeur saturable inverse à 5 niveaux<sup>7</sup>

Différentes molécules organiques<sup>29</sup> présentant des propriétés intéressantes en tant qu'absorbeur saturable inverse ont été étudiées depuis 1967 à différentes longueurs d'ondes [principalement 532 et 1064nm<sup>30,31</sup> et pour différentes durées d'impulsions (pico et nanosecondes<sup>32,33</sup>)]. De nombreuses recherches ont été effectuées sur des phtalocyanines<sup>34,35</sup>, des porphyrines<sup>36,37</sup> ou encore des fullerènes type C<sub>60</sub><sup>38,39</sup>.

### 1.B.3.b) Réfraction non-linéaire

A la suite d'une irradiation laser intense, un matériau va présenter une réfraction non-linéaire s'il présente une modification spatiale de son indice de réfraction. L'objectif du limiteur optique est de modifier la propagation du faisceau laser incident afin que la tâche de focalisation sur le détecteur à protéger soit élargie et l'intensité laser réduite.

L'indice de réfraction peut être défini par la relation suivante<sup>40</sup> :

$$n = n_0 + \gamma I \quad (6)$$

Où  $I$  (mW.cm<sup>-2</sup>) correspond à l'intensité du faisceau incident,  $\gamma$  représente le coefficient d'indice non-linéaire et  $n_0$  est l'indice linéaire du milieu.

Deux cas de figure principaux peuvent être mis en avant, en fonction du signe du coefficient de l'indice non-linéaire  $\gamma$ . Quand la variation de l'indice de réfraction est positive, le faisceau se focalise, lorsque la variation de l'indice de réfraction est négative, le faisceau se défocalise<sup>26</sup>.

La technique du z-scan, permet de mesurer les variations de la transmission sur l'axe de l'échantillon par rapport à sa position autour du plan focal d'une lentille de focalisation (figure 12), le limiteur est soit placé avant le point focal soit après celui-ci<sup>22</sup>. Comme mentionné précédemment, deux phénomènes de réfraction non-linéaire sont présents, (l'auto-focalisation et la défocalisation) liés à l'indice de réfraction et au signe du coefficient  $\gamma$ .

Lorsque le limiteur est placé avant le point focal, avec un indice non-linéaire positif, un élargissement du faisceau est observé en Z-scan avec une forme vallée en pic. Si le limiteur est placé après le point focal alors une concentration du faisceau est observé. Avec un indice non-linéaire négatif, l'inverse est observé<sup>26</sup> avec une allure de courbe Z-scan pic en vallée (figures 12, 13 et 14).

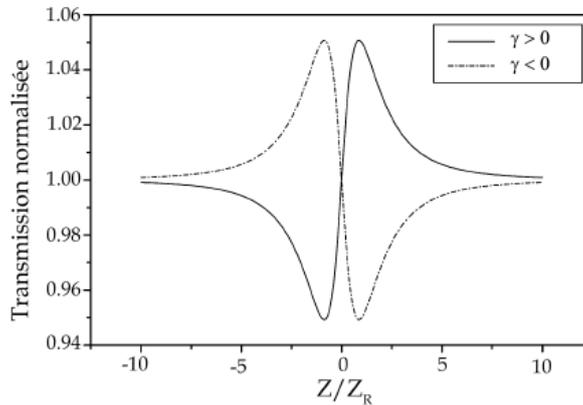


Figure 12 : Représentation du profil de la transmission en fonction de la position du limiteur et du signe de gamma  $\gamma^{18}$

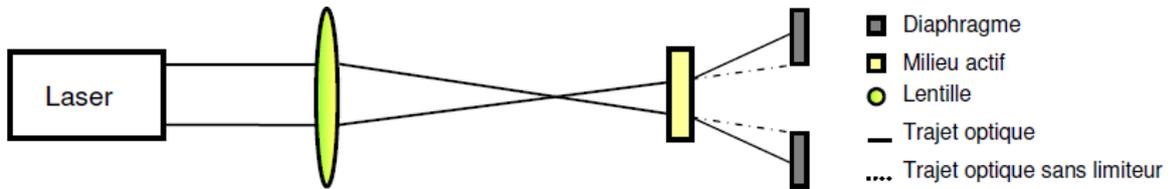


Figure 13 : Limiteur après le point focal – défocalisation<sup>7</sup>

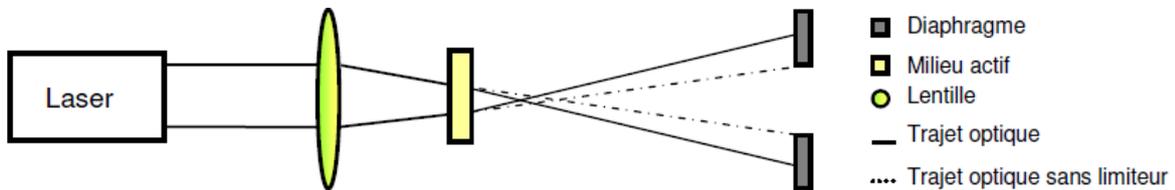


Figure 14 : Limiteur avant le point focal – auto-focalisation<sup>7</sup>

En réfraction non-linéaire, l'effet Kerr optique (effet électronique) est un phénomène prépondérant qui correspond à l'aptitude de certains matériaux à avoir un indice de réfraction dépendant linéairement de l'intensité laser incidente. L'effet Kerr est lié à la partie réelle de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre et conduit à une modification de l'indice de réfraction<sup>22</sup>.

Un autre phénomène présent dans la limitation optique pour obtenir la réfraction non-linéaire est l'effet thermique. En effet, lorsqu'un matériau est absorbant, une partie du faisceau incident est dissipée sous forme de chaleur en fonction de la puissance de celui-ci induisant un gradient de température et une lentille thermique dans le matériau. Sa contribution est notamment assez importante du régime nanoseconde au régime continu<sup>22</sup>.

### 1.B.3.c) Diffusion non-linéaire

La diffusion non-linéaire a pour but d'atténuer le faisceau transmis. Ce phénomène résulte de l'interaction d'une onde lumineuse avec des centres de petite taille (particules, à l'interface entre molécules excitées et non excitées...). En fonction de la taille des centres de diffusion, la diffusion peut être directionnelle ou isotrope. Il a été démontré qu'en présence de centres diffuseurs induits par un signal optique dans un milieu donné, la transmission de celui-ci décroît de manière importante. De ce fait, l'utilisation de systèmes de protection présentant une diffusion non-linéaire induite optiquement à haute énergie présente un réel intérêt<sup>41</sup>. La figure 15 présente un schéma de principe de la limitation optique par diffusion non-linéaire.

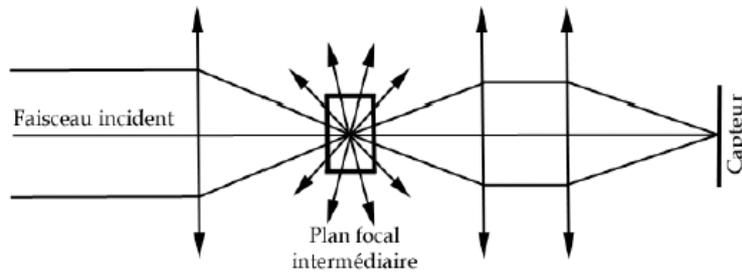


Figure 15 : Principe de la limitation optique par diffusion non-linéaire<sup>18</sup>

Deux phénomènes sont à l'origine de la diffusion non-linéaire<sup>19</sup> et sont décrit ci-dessous :

- les claquages induits par laser dans des solutions de particules absorbantes ;
- la désadaptation d'indice dans un milieu hétérogène à fort flux.

Concernant le milieu d'utilisation, dans des milieux solides, les centres diffuseurs sont produits par des mécanismes irréversibles donnant lieu à une possible dégradation de la transmission du matériau. Pour les milieux liquides, la diffusion est un processus réversible, dans la majorité des cas, le milieu revient à son état initial. Ainsi, des études visant des matériaux mettant en œuvre, dans des milieux liquides, des claquages induits ou une désadaptation d'indice sont plus intéressantes pour des limiteurs optiques utilisant la diffusion non-linéaire.

La diffusion par claquages induits ou par changement de phase concerne des particules sub-micrométriques au sein du matériau<sup>42</sup>. Les claquages sont dus aux électrons libres présents ou liés à l'impulsion laser. Deux types de claquages existent : les claquages optiques et les claquages thermiques.

Il existe différents types de composés, des solutions salines (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>), des sels liquides type SbCl<sub>2</sub>, des suspensions de particules de noir de carbone<sup>43,44</sup>, des nanoparticules métalliques<sup>45</sup> ou encore des nanotubes de carbones<sup>46</sup>.

La diffusion par désadaptation d'indice repose sur des matériaux, avec des centres diffusants, constitués de deux composants qui sont rendus optiquement homogènes par accord d'indice (à faible énergie) et qui redeviennent hétérogènes et diffusants suite aux non-linéarités induites à haute énergie et lié aux propriétés non-linéaires d'un des deux composants. Il est possible de citer les filtres de Christiansen<sup>47</sup> constitués d'une cuve dans laquelle se situe une suspension comprenant un liquide et des grains d'une dizaine de microns. Une bande de transmission est observée quand les indices de réfraction du liquide et du solide sont égaux.

Cette transmission est faible avec des indices différents<sup>48</sup>. De ce fait, le filtre est transparent pour une longueur d'onde donnée. Par ailleurs, si le filtre reçoit un rayonnement de haute intensité, l'indice de réfraction du liquide varie et le milieu devient diffusant, la part du flux qui se propage dans l'axe du faisceau est diminuée<sup>49</sup>.

#### I.B.4) Les faisceaux gaussiens : généralités

Afin d'avoir une meilleure compréhension et description des rayonnements cohérents tels que les faisceaux lasers, le modèle du faisceau gaussien, solution de l'équation de propagation de Helmholtz dans le cadre de l'approximation paraxiale, est utilisé<sup>50</sup>.

Les principaux paramètres du faisceau gaussien peuvent être définis par :

- $w_0$  correspond à la taille du faisceau à l'origine, c'est-à-dire la taille minimale du faisceau qui diverge à partir de ce point. Cette taille minimale est appelée « waist » selon le terme anglais.
- $Z_r$  correspond à la longueur de Rayleigh et donne la divergence du faisceau, elle est définie par :  $Z_r = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ , avec  $\lambda$  (nm) la longueur d'onde.
- $R(z)$  correspond au rayon de courbure du front d'onde qui coupe l'axe en  $z$  et s'écrit :  

$$R(z) = z[1 + (\frac{\pi w_0^2}{\lambda})^2]$$
 où  $z$  est représenté par la longueur de Rayleigh.

De plus,  $w(z)$  indique la dimension de la tache laser dans un plan perpendiculaire à la propagation à une distance  $z$  de l'origine et est une mesure de la décroissance gaussienne de l'amplitude de champ avec la distance à l'axe  $z$ . Ce paramètre  $w$  est la distance au bout de laquelle l'amplitude est égale à  $\frac{1}{e}$  fois sa valeur sur l'axe, avec  $e$  l'épaisseur. Cela donne la relation suivante<sup>50</sup> :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (\frac{\lambda z}{\pi w_0^2})^2} = w_0 \sqrt{1 + (\frac{z}{Z_r})^2} \quad (7)$$

Selon le principe de conservation de l'énergie, le faisceau voit son amplitude diminuer lorsque celui-ci s'étale transversalement au cours de la propagation de l'onde. Son profil est toujours gaussien.

Le faisceau est focalisé par le biais d'une lentille. Ce faisceau est régi par les paramètres suivants :

- sa longueur d'onde  $\lambda$
- son vecteur d'onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$
- sa divergence
- sa polarisation
- son profil temporel
- son profil spatial (mode)
- sa longueur de diffraction  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$

De plus ces paramètres permettent également de réaliser des calculs pour connaître l'énergie absorbée par un matériau se situant sur l'axe du rayon.

Le mode principal employé par les lasers correspond au mode TEM<sub>00</sub>, il s'agit du mode gaussien observé dans les lasers utilisés au cours de cette thèse. Les parties blanches indiquent les zones de haute énergie, les parties noires celles de faible énergie (comme présenté sur la figure 16 qui représente différents modes gaussiens du laser).

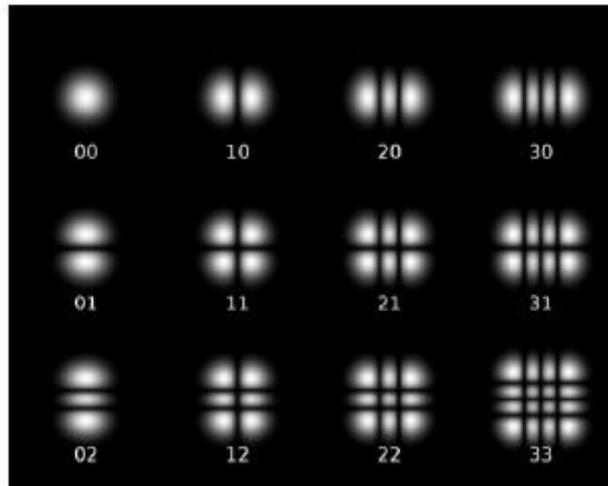


Figure 16 : Répartition spatiale de l'énergie dans les modes principaux d'un laser

#### I.B.5) Technique du Z-scan

Le Z-scan est une technique mise au point par Sheik-Bahae en 1989<sup>51</sup>. Cette technique consiste à déplacer l'échantillon le long d'un faisceau laser focalisé afin de faire varier l'intensité incidente sur celui-ci. Une mesure de l'énergie reçue en fonction de la position de l'échantillon permet de déterminer la non-linéarité<sup>52</sup>. Elle permet la mise en évidence de divers phénomènes non-linéaires comme par exemple des effets non-linéaires du troisième ordre liés à l'absorption non-linéaire et à la réfraction non-linéaire. Ces effets sont liés à la partie réelle et à la partie imaginaire de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  et donnent des informations sur les propriétés des matériaux.

Cette technique du Z-scan repose sur deux modes, l'open Z-scan et le close Z-scan, liés à la présence ou non d'un diaphragme devant le détecteur<sup>53</sup>. Le principe du Z-scan repose sur la propagation d'un faisceau laser gaussien dans une direction z et focalisé dans un échantillon par une lentille convergente. L'échantillon étudié est translaté le long de l'axe de propagation du faisceau et l'intensité transmise par l'échantillon est collectée par le détecteur. L'énergie reçue sur le détecteur dépend de la position z de l'échantillon, la position z=0 correspondant au point focal de la lentille. Les valeurs de z négatives sont liées aux positions comprises entre la lentille et le point focal et les valeurs de z positives sont liées aux positions de l'échantillon au-delà du point focal.

### I.B.5.a) Open Z-scan

Lorsque la technique du Z-scan est employée en mode open, elle permet d'obtenir des informations sur le rayonnement transmis à travers l'échantillon qui arrive sur le détecteur comme décrit en figure 17. L'intensité qui arrive sur le détecteur est fonction de la position de l'échantillon par rapport au point focal. Afin de tracer la courbe de transmission normalisée, la relation suivante est appliquée<sup>51</sup> :

$$T_{norm}(z) = \frac{T(z)}{T_{lim}} \quad (8)$$

Ici, le signal transmis  $T(z)$  par le détecteur dépend de la position de l'échantillon normalisée par la transmission linéaire  $T_{lim}$ , obtenue loin du point focal dans un régime linéaire.

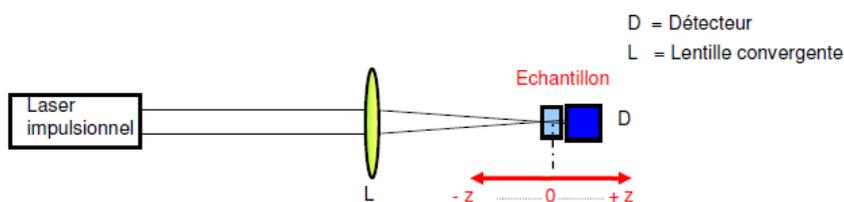


Figure 17 : Principe du mode open Z-scan<sup>7</sup>

La technique de l'open Z-scan permet de mettre en avant des effets d'absorption non-linéaire. Afin d'atteindre ce type d'absorption, un grand nombre de photons doit être focalisé spatialement afin d'augmenter les probabilités d'absorption localement. Une source lumineuse intense telle qu'un laser impulsionnel permet d'obtenir ces phénomènes. L'allure des courbes alors obtenue est présentée sur la figure 18.

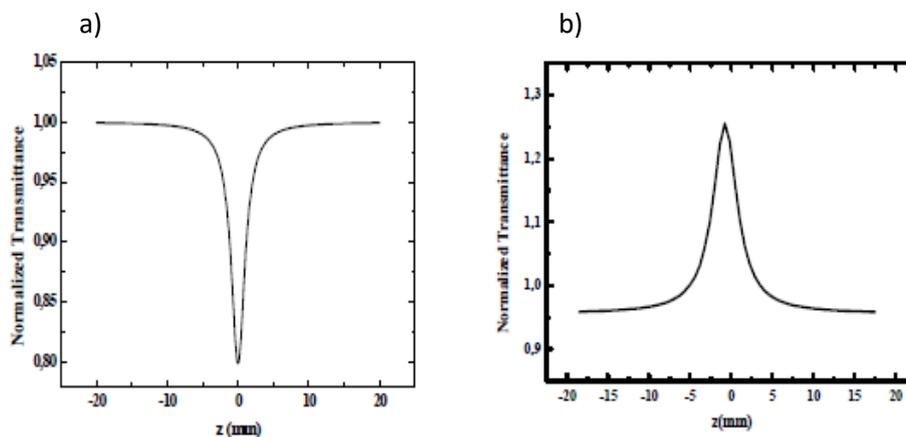


Figure 18 : Courbes types – phénomènes d'absorption non-linéaire – a) absorption saturable inverse – b) absorption saturable

Au point focal ( $z=0$ ), l'intensité est maximale, cela correspond au point de mesure où la variation de transmission ou d'absorption dans l'échantillon est la plus élevée. Deux formes existent, comme présentées sur la figure n°18 : sur la gauche une courbe présentant une absorption saturable inversée, c'est-à-dire quand l'échantillon transmet moins au point focal ; sur la droite, lorsque le matériau transmet plus au point focal avec un comportement d'absorption saturable.

Les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  sont respectivement liées à la réfraction et à l'absorption non-linéaire<sup>54</sup>.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être défini par :  $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$  (9)

Où  $\alpha_0$  ( $cm^{-1}$ ) est un terme linéaire ;  $I$  ( $mW.cm^{-2}$ ) correspond à l'intensité incidente et  $\beta$  ( $cm.W^{-1}$ ) équivaut au paramètre d'absorption non-linéaire. La valeur de ce coefficient d'absorption non-linéaire peut être déduit théoriquement en se basant sur l'expression de la transmission normalisée en mode open.

### 1.B.5.b) Close Z-scan

Le close Z-scan, présenté en figure 19, mesure les variations d'indice de réfraction non-linéaire. Contrairement au mode ouvert, le détecteur est ici placé en champ lointain. L'intensité transmise par l'échantillon est mesurée au travers d'un diaphragme. Le détecteur est placé derrière le diaphragme, en fonction de la position  $z$  de l'échantillon l'intensité reçue enregistrée varie.

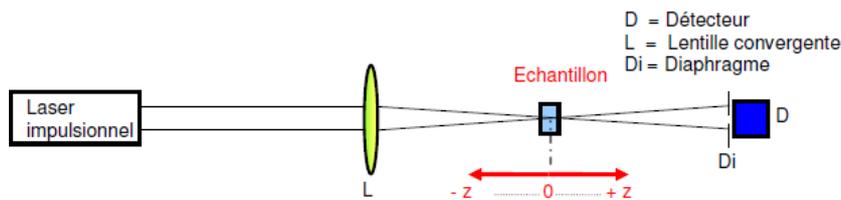


Figure 19 : Principe du mode close Z-scan<sup>7</sup>

Le close Z-scan permet de mettre en évidence des phénomènes de réfraction non-linéaire et notamment la valeur de l'indice de réfraction  $n$ . Celui-ci peut être exprimé en fonction de l'intensité du rayonnement laser  $I$  via l'équation suivante<sup>40</sup> :

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma I \quad (10)$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction,  $n_2/\gamma$  l'indice de réfraction non-linéaire,  $E$  le pic du champ électrique et  $I$  l'irradiance du faisceau laser. Lorsque les effets dans l'échantillon sont linéaires, le signal transmis est constant. En présence d'effets non-linéaires, l'évolution de la transmission normalisée se fait en fonction de la position de l'échantillon sur l'axe optique du faisceau. Deux cas sont observés, selon le signe de l'indice de réfraction, positif ou négatif, relié au signe de  $n_2$ . Le type de courbes obtenu est présenté dans la figure 20 ci-dessous.

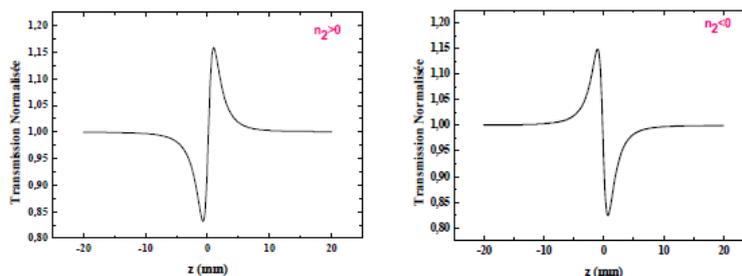


Figure 20 : Courbes types – phénomènes de réfraction non-linéaire

Ces courbes mettent en avant soit un comportement « pic-vallée » lorsque la condition  $n_2 < 0$  est respectée, le milieu se comporte comme une lentille divergente, soit un comportement « vallée-pic » avec  $n_2 > 0$  où le milieu se comporte comme une lentille convergente.

Lorsque l'indice de réfraction non-linéaire est négatif, la courbe de transmission normalisée est représentée sur la figure 21. La signature du signal Z-scan comporte un maximum et un minimum de part et d'autre du point de focalisation.

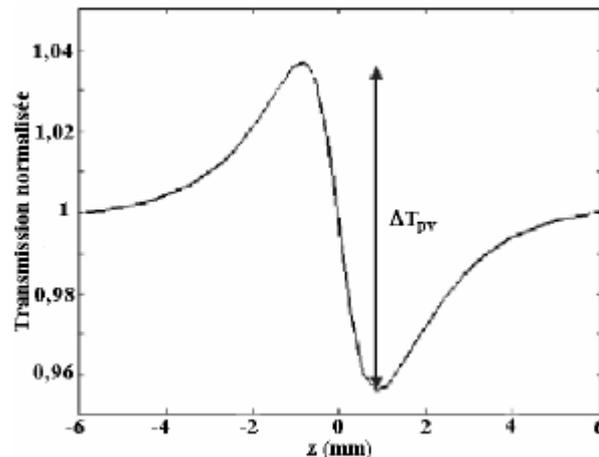


Figure 21 : Transmission normalisée avec diaphragme ( $n_2 < 0$ )

L'ensemble des phénomènes établis dans cette première sous-partie met en relief la diversité des effets non-linéaires. Cette thèse se concentre sur les phénomènes de réfraction et d'absorption non-linéaire, dont l'apparition a été possible grâce à la mise au point des systèmes laser. Ainsi, des filtres optiques sont obtenus via un processus de polymérisation décrit dans la sous-partie suivante.

## II. Processus de polymérisation

La polymérisation est une réaction chimique où des unités, appelées monomères ou oligomères vont réagir entre elles pour créer, via des liaisons covalentes, des polymères de masses molaires supérieures.

Différentes catégories de polymères peuvent être obtenues, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Chaque catégorie diffère. Les thermoplastiques<sup>55</sup> sont linéaires, fusibles et solubles. A l'inverse, les thermodurcissables sont infusibles et insolubles et se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel.

En fonction de la régularité des chaînes, ces polymères peuvent cristalliser (thermoplastiques semi-cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes). Pour les thermoplastiques amorphes, il existe une température pour laquelle, le polymère passe à une forme caoutchoutique au-delà de celle-ci et retrouve une forme vitreuse en-dessous de cette température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ . Les thermodurcissables<sup>56</sup> utilisent des monomères qui présentent une fonctionnalité supérieure ou égale à deux. A la différence des composés thermoplastiques, les thermodurcissables présentent de manière générale une meilleure résistance à la chaleur.<sup>57</sup>

## II.A) Polymérisation radicalaire

### II.A.1) Mécanismes de polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction de polymérisation en chaîne où trois étapes principales ont lieu<sup>58</sup> :

- L'amorçage : les radicaux se forment par dissociation de l'amorceur puis s'additionnent sur une première unité monomère ;
- La propagation : la croissance des chaînes macromoléculaires se fait par addition successive sur le/les monomère(s) ;
- La terminaison : la croissance de la macromolécule s'arrête.

La figure 22 présente les différentes étapes de la polymérisation radicalaire, I représente l'amorceur, R correspond aux radicaux et M aux monomères.

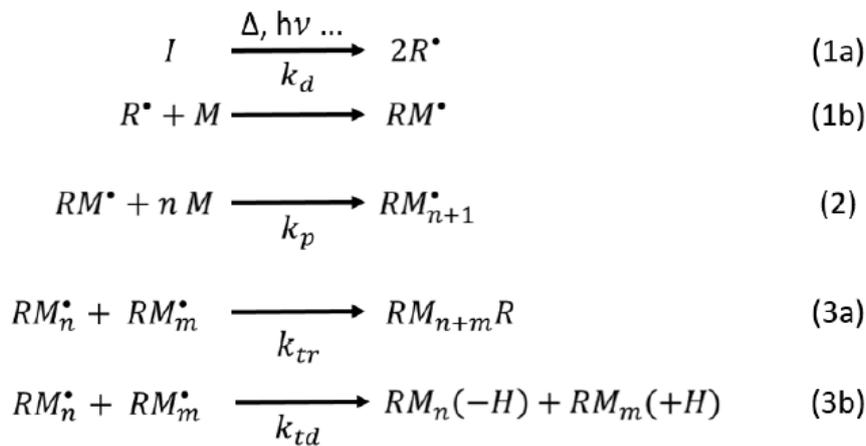


Figure 22 : Schéma représentant les étapes de la polymérisation radicalaire : l'amorçage (1a et 1b), la propagation (2) et la terminaison (par couplage (3a) / par dismutation (3b))

#### II.A.1.a) Etape n°1 : l'amorçage

L'amorçage d'une polymérisation peut être provoqué par différentes sources (thermique, lumineuse...) et se déroule, comme mentionné précédemment en deux phases. D'abord, l'amorceur (I) se dissocie en radicaux, régie par une constante de dissociation  $k_d$  (1a). Puis ces radicaux vont s'additionner sur une première unité monomère (1b).

La vitesse de dissociation est donnée par la formule suivante :  $\frac{-d[I]}{dt} = k_d[I]$  ce qui équivaut à :  $[I] = [I_0]e^{-k_d t}$

Parmi les radicaux formés, une partie participe à la formation d'une macromolécule, régie par le facteur d'efficacité  $f$ . Le reste des radicaux participe à l'étape de terminaison. La vitesse d'amorçage  $v_a$  permet de calculer la vitesse de formation des radicaux  $RM^\bullet$ .

### II.A.1.b) Etape n°2 : la propagation

La propagation consiste en l'ajout de molécules de monomères sur le centre actif (sur le macroradical en croissance) et repose sur la constante de propagation  $k_p$ , elle-même indépendante de la longueur du macro-radical. Afin de déterminer la consommation en monomère au cours du temps et ainsi de savoir si la polymérisation est efficace, la vitesse de propagation  $v_p$  peut être calculée.

Concernant les monomères utilisés en polymérisation radicalaire, les principaux concernés présentent des fonctions méthacrylates, acrylates ou encore vinyliques. Les monomères méthacrylates sont utilisés pour les synthèses réalisées dans ce manuscrit. L'utilisation de monomères plurifonctionnels donne lieu à la réticulation du polymère.

De plus, il est également possible de réaliser des mélanges de différents monomères afin d'ajuster les propriétés finales du polymère recherché, en termes de propriétés mécaniques, optiques ou pour jouer sur le déroulé de la polymérisation<sup>59</sup>.

### II.A.1.c) Etape n°3 : la terminaison

La terminaison peut se faire suivant deux voies, par recombinaison ou par dismutation. Le processus par recombinaison donne lieu à la création d'une chaîne polymère par liaison covalente par réaction de couplage entre deux macroradicaux (3a). Le processus par dismutation induit la création de deux chaînes polymères, dont une saturée, par un transfert d'hydrogène entre deux macroradicaux (3b).

En termes de proportion, les deux processus vont dépendre du monomère et des conditions expérimentales mises en place.

Lors du processus de terminaison, des transferts peuvent avoir lieu, à l'amorceur (négligeable), au monomère (induisant des ramifications), au solvant ou aux additifs. Ces transferts peuvent mener à une terminaison prématurée de la chaîne polymère ou encore à un réamorçage d'une nouvelle macromolécule.

Enfin, la polymérisation radicalaire suit une certaine cinétique, induisant une certaine conversion du monomère (en %) à l'instant  $t$  donnée par l'équation suivante :

$$Conversion_t = 100 * \frac{([M_0] - [M_t])}{[M_0]}$$

Où  $[M_0]$  représente la concentration initiale en monomère et  $[M_t]$  représente la concentration en monomère à l'instant  $t$ .

## II.A.2) Les différents types d'amorçage

Différentes voies peuvent être employées pour amorcer une réaction de polymérisation : thermique, photochimique ou bien par oxydo-réduction. Ces différents types d'amorçage peuvent être répartis en fonction de leur consommation d'énergie (ratio énergie apportée au système par rapport à l'énergie réellement utilisée pour amorcer la polymérisation)<sup>60</sup> et sont présentés sur la figure n°23.



Figure 23 : Consommation qualitative en énergie d'une réaction de polymérisation selon la voie d'amorçage choisie<sup>61</sup>

En comparant les consommations d'énergie des différents amorçages, les amorçages redox et photochimique sont ceux présentant la plus basse consommation. L'amorçage redox suit la génération d'espèces réactives suite au mélange entre un agent oxydant et un agent réducteur.

L'amorçage photochimique est une 1<sup>ère</sup> étape de la photopolymérisation, où suite à l'absorption d'une onde lumineuse par la molécule, celle-ci va réagir après s'être décomposée, de ce fait, l'énergie consommée va dépendre de la source lumineuse (i.e. sa longueur d'onde associée), de la puissance de celle-ci et du temps pendant lequel le polymère est irradié. Toutefois, ce procédé reste moins énergivore qu'un amorçage par voie thermique où le système réactif doit être chauffé à haute température afin d'activer les espèces réactives pendant un temps parfois long.

Ce manuscrit de thèse se focalise sur deux voies de polymérisation, la voie thermique et la voie photochimique.

### II.A.2.a) Amorçage par voie thermique

L'amorçage par voie thermique est une méthode permettant la génération de radicaux par le biais d'une source de chaleur entraînant la dissociation par scission homolytique<sup>61</sup> des liaisons faibles de l'amorceur utilisé. Seule une faible quantité d'amorceur est requise afin de démarrer la réaction, des quantités comprises entre 1 % et 3 % molaire par rapport au monomère suffisent.

Dans la majorité des polymérisations, les amorceurs utilisés sont les suivants :

- les disulfures ( $-S-S-$ )
- les composés azoïques ( $-N=N-$ ) comme le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN).
- les peroxydes ( $-O-O-$ ) incluant les peroxydes d'acyles, les peroxydes d'alkyle (e.g. le peroxyde de benzoyle), les hydro peroxydes.

La figure 24 ci-dessous présente les deux mécanismes liés à la décomposition de l'AIBN et du peroxyde de benzoyle (PBO), deux amorceurs thermiques couramment employés.

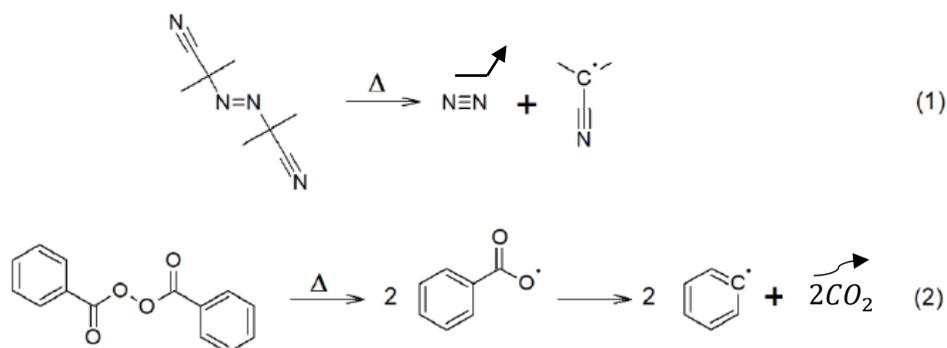


Figure 24 : Mécanismes de dissociation du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (1) et du peroxyde de benzoyle (PBO) (2)

Chaque polymérisation démarre à une certaine température, dépendant de l'amorceur thermique sélectionné. La sélection de cet amorceur thermique est fonction de sa température de décomposition. Les vitesses de décomposition aux températures de démarrage sont vérifiées, pour une meilleure efficacité du processus de polymérisation. Ainsi, l'AIBN est employé à des températures comprises entre 50 et 70°C et le PBO est utilisé pour une gamme de températures comprises entre 80 et 95°C<sup>62</sup>.

De manière générale, les constantes de dissociation  $k_d$  sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$  variant en fonction de la nature de l'amorceur (structure des radicaux) et de la température, l'objectif étant d'avoir des amorceurs qui présentent une constante de dissociation  $k_d$  entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .<sup>55</sup> Ces différentes valeurs de constante de dissociation peuvent être exprimées selon le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  de l'amorceur utilisé. Ce temps correspond à la durée selon laquelle la concentration en amorceur  $I$  est égale à la moitié de sa concentration initiale  $I_0$ , à la température donnée suivant l'équation :

$$t_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{k_d} = \frac{0.693}{k_d} \text{ avec } [I] = \frac{[I_0]}{2}$$

Ce qui donne, pour l'AIBN, un temps de demi-vie égal à 74 h si la réaction est réalisée à 50°C, 4,8 h lorsque la température est 70°C et 7,2 min à 100°C<sup>63</sup>.

La voie thermique a l'avantage de proposer un vaste panel d'amorceurs disponible pour des températures de polymérisation différentes et des coûts faibles. En revanche, ces amorceurs présentent le désavantage d'être relativement instables, d'avoir une toxicité assez élevée (dont certains composés volatils) et de posséder une consommation d'énergie non négligeable (comme mentionné dans la figure 23).

### II.A.2.b) Amorçage par voie photochimique

L'amorçage par voie photochimique se fait par le biais d'un photoamorceur (*PI*) ou d'un système photoamorceur (*PIS*), constitué d'une ou plusieurs espèces photo-actives ou photo-activables, à l'origine de la conversion de l'énergie lumineuse en espèces réactives entraînant l'amorçage de la photopolymérisation présentée sur la figure 25 et qui correspond à un processus de photoamorçage direct, avec ou sans co-amorceur (*coI*) (cas n°1)<sup>64</sup> par opposition à l'amorçage photoinduit (cas n°2) où un photosensibilisateur (*PS*) absorbe la lumière et transfère l'énergie au photoamorceur (*PI*).

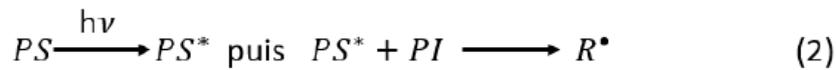
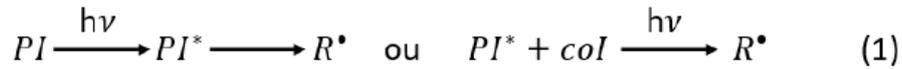


Figure 25 : Description simplifiée d'un photoamorçage direct (1) et d'un amorçage photoinduit (2)

Le photoamorceur est choisi en fonction de certains critères liés aux propriétés finales souhaitées pour le matériau<sup>65</sup>, par exemple, la solubilité de celui-ci dans le monomère, sa stabilité, sa toxicité ou encore l'impact des sous-produits de la photolyse pouvant mener à un jaunissement du matériau. Le photoamorceur doit présenter une capacité à absorber les photons de(s) longueur(s) d'onde émis par la source lumineuse de travail, dans le domaine de l'ultraviolet (*UV*), du visible ou du proche infrarouge (*NIR*). Pendant l'absorption, une transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité du photoamorceur a lieu, c'est-à-dire le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (*OM*) occupée à une orbitale moléculaire vacante. L'orbitale occupée de plus haute énergie (*HOMO*) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (*LUMO*) présentent la transition la plus favorable énergétiquement et sont de manière générale les orbitales concernées.

La quantité de lumière absorbée  $I_{abs}$  sous irradiation d'intensité  $I_0$  est reliée à l'absorbance  $A$  (ou densité optique) du photoamorceur, selon l'équation :

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-A})$$

Afin d'avoir une absorption lumineuse efficace, le photoamorceur doit présenter une absorbance élevée. L'absorbance est calculée selon la loi de Beer-Lambert<sup>62</sup> définie par l'équation :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$$

Celle-ci est liée, à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , à la concentration  $C$  ( $mol.L^{-1}$ ) de la solution, et au coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) du photoamorceur (dépendant du milieu dans lequel la photopolymérisation est effectuée) ainsi qu'au chemin optique parcouru  $l$  ( $cm$ ).

L'absorbance peut également être définie via la transmittance  $T$  selon l'équation :

$$A = -\log_{10} T$$

Différentes sources d'irradiations peuvent être utilisées pour amorcer la photopolymérisation. Ces sources sont caractérisées par leur spectre d'émission, celui-ci correspond à la distribution des photons générés par rapport à la longueur d'onde (nm).

Deux sources se distinguent, les sources mono- ou polychromatiques. Les irradiations diffèrent également par leur irradiance (intensité énergétique en  $W/cm^2$ ) et leur durée (continue ou impulsionnelle)<sup>66,67</sup>. Ces sources d'irradiations sont soit artificielles (lampes, lasers) soit naturelles (lumière du Soleil).

En réponse à un besoin environnemental, d'autres sources sont développées, par exemple les diodes électroluminescentes (*LEDs*). Ces *LEDs* sont composés de matériaux semi-conducteurs (semi-conducteur n à semi-conducteur p) et possèdent un spectre d'émission centré sur la longueur d'onde souhaitée.

Les avantages de la *LED* sont listés ci-dessous<sup>65</sup> :

- La présence faible voire l'absence de génération de chaleur couplée à une faible consommation d'énergie lors de son utilisation ;
- Une durée de vie longue (environ 50000 heures), des coûts opérationnels faibles et une maintenance peu exigeante,
- Des dimensions et une transportabilité qui facilite son intégration dans des systèmes complexes.

Les radicaux sont générés par la réaction du photoamorceur selon deux voies, par rupture homolytique d'une liaison et par transfert d'atome d'hydrogène. Après la polymérisation, un effet de « dark curing » peut avoir lieu, entraînant la consommation des monomères résiduels. Ce phénomène est lié à la présence d'espèces actives, des radicaux, ayant une durée de vie élevée car piégées dans le polymère<sup>67</sup>.

### II.A.3) Limitations de la polymérisation radicalaire : inhibition par l'oxygène

Du dioxygène atmosphérique ( $O_2$ ) dissout, environ  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , est présent dans les résines utilisées lors de la polymérisation radicalaire.

L'inhibition est responsable de la terminaison ou de la consommation de radicaux par le biais de deux mécanismes, contrôlés par la diffusion<sup>68,69</sup>:

- Via le quenching, lors d'un amorçage photochimique, les photoamorceurs dans leurs états excités singulet et triplet. Ce phénomène est plus important pour des PI au temps de vie plus long. De plus, les PI retournent à l'état fondamental par transfert d'énergie ;
- Via le piégeage des radicaux issus de l'amorçage  $R^\bullet$  et de la propagation  $RM_n^\bullet$  donnant des radicaux peroxydes  $ROO^\bullet$  inactifs, des peroxydes  $ROOR'$  ou des hydroperoxydes  $ROOH$ . Les réactions de formation de ces radicaux sont présentées sur la figure 26.

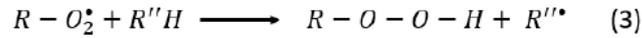
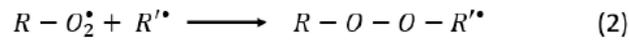
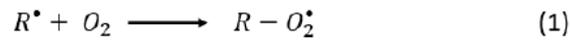


Figure 26 : Réactions de formation des radicaux peroxydes (1) ; des peroxydes (2) et des hydroperoxydes (3) à partir d'un radical  $R^{\bullet}$  formé pendant la polymérisation<sup>58</sup>

L'inhibition par l'oxygène peut entraîner une diminution de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale ou une diminution de la longueur des chaînes polymère<sup>67</sup>. Afin de réduire l'effet de l'oxygène, il est possible de travailler, sous atmosphère inerte, typiquement sous azote, à plus faible température ou en laminé (avec un film solide ou une couche liquide sur la résine) pour réduire la quantité ou la mobilité de l'oxygène, afin de moins pénétrer dans la résine<sup>70</sup>.

## II.B) Procédé d'impression 3D

L'impression 3D, également appelée prototypage rapide (*RP*) ou fabrication additive (*AM*) est une technique dont les prémices datent des années 1960 avec la polymérisation d'une résine au croisement de deux faisceaux laser de longueurs d'ondes différentes<sup>71</sup>. Lors des années 1980, le procédé prend un essor avec les recherches de H. Kodama et le développement d'une technique de prototypage rapide avec un faisceau laser ou celles de J-C. André, O. de Witte et A. le Méhauté sur la fabrication additive par stéréolithographie laser (*SLA*)<sup>72</sup>.

En parallèle, d'autres techniques voient également le jour, la technologie Fused Deposition Modeling (*FDM*) ou par dépôt de fil fondu, la technologie Selective Laser Sintering (*SLS*) ou frittage sélectif par laser.

L'impression 3D est un procédé relativement récent qui présente toutefois un essor considérable avec de nombreuses possibilités de développement. Divers processus d'impression 3D existent pouvant être liés à l'état du matériau (liquide, solide ou poudre) et à la nature de la matière (polymères, métaux...).

Afin d'obtenir le prototype souhaité, celui-ci suit un procédé en 3 étapes présenté sur la figure n°27 :

- Production du modèle digital de l'objet via un programme de modélisation 3D ;
- Transfert et découpage du modèle via un fichier .stl vers l'imprimante 3D ;
- Impression de l'objet avec les paramètres choisis.



Figure 27 : Processus d'impression 3D

La première étape consiste à développer la pièce par conception assistée par ordinateur (CAD) qui permet la modélisation, conception et la modification de l'objet. Le fichier .STL utilise des triangles qui décrivent la surface de l'objet. Pour des géométries de l'objet complexes, des supports peuvent être ajoutés. Le logiciel d'impression 3D relié à l'imprimante dans la dernière étape va diviser l'objet en couches minces. Le fichier au format .STL peut être converti dans un langage propre au logiciel appelé G-code. Ce codage permet alors de définir les paramètres d'impression tels que l'orientation de l'objet (selon les axes X et/ou Y) ou l'épaisseur de l'objet ou de la couche (axe Z).

L'obtention de l'objet suite à ces trois étapes est souvent soumise à des étapes de post-traitement afin d'avoir un objet conforme pour de futures analyses. De manière générale ce post-traitement contient la suppression des supports (dans le cas d'une forme complexe), l'application d'un potentiel revêtement pour protéger la pièce par exemple ou l'amélioration de ses propriétés de surface.

Concernant l'utilisation de cette technique, la mise au point d'un objet est souvent soumise à trois critères principaux : le volume de production, la taille et la complexité de l'objet, et le coût. Un des avantages de cette technique est la capacité d'adaptabilité de l'impression 3D à l'application visée.

Toutefois comme toute technique, celle-ci présente également des limites. Par exemple, comparé à un processus plus classique de polymérisation conventionnelle, les propriétés finales du matériau sont impactées par les paramètres d'impression (comme l'épaisseur de couches) pouvant entraîner une anisotropie des propriétés<sup>73</sup>.

Afin de réaliser les processus suivants, la polymérisation radicalaire par voie thermique et l'impression 3D par voie photochimique, différents matériaux, qui présentent des propriétés non-linéaires d'intérêt pour la limitation optique sont sélectionnés et présentés dans la sous-partie suivante. Dans un premier temps, les polymères pouvant être utilisés comme matrice sont présentés. Dans un second temps, les additifs, composés qui possèdent des propriétés non-linéaires, sont étudiés et la catégorie sélectionnée pour la réalisation des filtres optiques est indiquée.

### III. Matériaux et limitation optique

Les limiteurs optiques existent sous diverses formes, films, suspensions de particules dans un solvant ou sous forme de particules piégées dans une matrice. Le tableau n°1 donne les différents avantages et inconvénients des limiteurs optiques par rapport à la forme de ceux-ci. Ces matériaux font l'objet de diverses études<sup>74,75</sup>. L'efficacité des limiteurs optiques va à la fois dépendre de la longueur d'onde et de la durée l'impulsion du laser.

Tableau n°1 : Avantages et inconvénients des limiteurs optiques en fonction de leurs formes<sup>7</sup>

Nature	Avantages	Inconvénients
Film	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mode d'utilisation simple</li> <li>- Stabilité dans le temps</li> <li>- Epaisseur ajustable</li> <li>- Rapidité de commutation</li> <li>- Possibilité d'améliorer les performances (anti-reflet, durcissement)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endommagement irréversible</li> </ul>
Suspension	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Renouvellement permanent du fait de la conduction thermique</li> <li>- Mécanismes diffusifs</li> <li>- Efficace pour les impulsions longues</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sédimentation des particules</li> <li>- Nécessite un système étanche</li> <li>- Sensible à la température extérieure</li> </ul>
Particules dans une matrice	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mode d'utilisation simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endommagement irréversible</li> <li>- Transparence de la matrice</li> </ul>

De plus, différents matériaux sont à l'origine de différents phénomènes non-linéaires<sup>76</sup> qui sont employés comme limiteurs optiques et sont présentés dans le tableau n°2 :

Tableau n°2 : Matériaux pour la limitation optique et leurs phénomènes non-linéaires associés<sup>80</sup>

Matériau	Phénomène non linéaire	Bande de transmission
Suspensions	Diffusion	UV Visible Infrarouge proche
Pigments	Absorption Réfraction	Visible (bandes)
Cristaux liquides	Absorption à deux photons Réfraction	Visible Infrarouge moyen
Semi-conducteurs	Absorption multiphotonique	Infrarouge
Plasmas de gaz	Absorption Réfraction Réflexion	UV Infrarouge lointain
Films de VO <sub>x</sub>	Transition de phase Réflexion	Infrarouge

Dans le cadre de nos recherches, les systèmes de limitation optique mis en place sont uniquement à base de polymères et d'additifs (pigments).

### III.A) Les polymères

Différents polymères présentent des propriétés non-linéaires et un intérêt pour la limitation optique, phénomène auquel ce manuscrit de thèse s'intéresse, peuvent être cités comme exemples.

Ainsi, dans la littérature, mention est faite de matrices polymères tels que le polyfluorure de vinylidène, l'alcool polyvinylique, le polystyrène ou encore le polyméthyl(méthacrylate)<sup>77</sup>. En effet, Shanshool et al. comparent 4 systèmes : *PMMA*, *PVDF*, *PVA* et *PS* présentant entre 10 et 15 wt% de charge *ZnO*, sous la forme de film et testés à une longueur d'onde de 532 nm et dont l'étude porte sur les propriétés d'absorption et de réfraction non-linéaires liées au caractère de limitant optique du système. La présence d'une absorption non-linéaire importante et d'indices de réfraction non-linéaires négatifs permettent d'établir la possibilité d'utiliser ces systèmes comme candidats prometteurs pour la limitation optique. Un système ressort, il s'agit de la matrice *PMMA* avec une quantité en *ZnO* de 15 wt%<sup>78</sup>. De plus, le polycarbonate est également mentionné dans d'autres études<sup>78</sup> mettant en évidence une meilleure tolérance au laser pour une matrice *PMMA* comparée à une matrice polycarbonate *PC*.

Ce manuscrit de thèse traite des polymères à fonctions méthacrylates. L'exemple du polyméthyl(méthacrylate) ou *PMMA* peut être ici mis en avant. De par ses propriétés, le *PMMA* est utilisé comme matrice pour la réalisation de filtres optiques solides<sup>79,80,81</sup>, notamment dans le milieu de la défense et de l'aérospatiale<sup>82</sup>. Le *PMMA* est le polymère le plus important dans la catégorie des composés polyacryliques<sup>83</sup>. Ses principaux avantages sont sa transparence, sa facilité de mise en œuvre et sa résistance au vieillissement comme les *UV*<sup>84</sup>.

Par ailleurs, pour rendre le filtre plus intéressant et obtenir des propriétés non-linéaires améliorées, des additifs peuvent être ajoutés au sein de la matrice polymère initiale. Une liste exhaustive des différents additifs présents dans la littérature est réalisée avant de s'intéresser aux additifs employés lors de nos recherches, les additifs azobenzènes.

### III.B) Les additifs

Afin d'améliorer les propriétés non-linéaires des composés optiques, des additifs peuvent être ajoutés à la matrice polymère initiale. La littérature fait mention de différents types d'additifs, qui peuvent être incorporés à la matrice de différentes manières, avec des limitants optiques sous forme de film, de suspensions ou parfois de composites.

Y. Chen et al. proposent des recherches sur les nanotubes de carbone comme additif sous différentes formes pour la limitation optique<sup>85</sup>. Les nanotubes de carbone sont principalement présents sous la forme de suspensions, elles ont la capacité d'absorber et de diffuser une partie du rayonnement laser entraînant l'atténuation de la radiation incidente<sup>7,19</sup>. A. Teissier met en évidence dans sa thèse l'association de nanotubes de carbone avec des nanoparticules  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permettant des efficacités de limitation optique intéressante<sup>7</sup>.

B. Cao<sup>19</sup> a adapté la technique de dépôt de nanoparticules d'or, particulièrement stables, à la surface de nanotubes pour contribuer à de meilleures performances de limitation optique. Des études réalisées par K. Chin et al. et X. Zhang et al. ont permis de confirmer ce comportement<sup>86,87</sup>.

L'effet non-linéaire présent au sein de ces composés est de la diffusion non-linéaire. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent le désavantage d'être insolubles dans les solvants, de ce fait ceux-ci doivent être fonctionnalisés pour permettre leur dispersion. Ces nanotubes peuvent être associés à des nanoparticules d'or ou des molécules organiques (phtalocyanines, porphyrines et fullerènes) avec des performances accrues lorsqu'elles incorporent des atomes lourds (Pb, Zn, Pt...) <sup>88,89,90</sup>.

Dans un même ordre d'idée, des nanodiamants obtenus par détonation de carbone ou des nano-onions obtenus par chauffage de ces nanodiamants peuvent être utilisés en limitation optique. <sup>91</sup> Cependant peu de travaux dans la littérature font mention de ces composés de par la difficulté à les mettre en œuvre, au même titre que les nanotubes de carbone, avec des limites dans la dispersibilité des particules rendant leur usage complexe, particulièrement pour la mise en place de filtres optiques solides comme c'est le cas dans l'étude ici présentée.

D'autres matériaux comme les composés organométalliques sont également employés, absorbant principalement dans le domaine du visible. Bien que peu présent dans la littérature avec quelques études sur l'absorption à deux photons, les composés organométalliques sont intéressants notamment pour leur variété en termes de structure moléculaire <sup>92</sup>, avec possibilité de modifier le métal <sup>93</sup>, le ligand <sup>94</sup> ou la coordinance du complexe <sup>95</sup>. La modification de ces paramètres influe sur les mécanismes de transfert de charge métal-ligand qui entraînent le phénomène de non-linéarité au sein du filtre optique.

Suite à cela, dans la littérature, les additifs de type azobenzène sont ressortis comme présentant des propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre d'intérêt. Cela est dû à la structure moléculaire des azobenzènes qui possèdent un groupement « azo »  $N = N$  entre deux phényles ainsi que des groupements accepteurs et donneurs conduisant à un système push-pull <sup>96</sup>. Au sein de ce système push-pull, par le biais de transfert de charges entre groupes accepteurs et donneurs, la polarisabilité de la molécule varie entraînant une non-linéarité globale plus ou moins prononcée. De plus, l'ajout de ces additifs azobenzènes au sein d'une matrice polymère est simple, et aucune mention dans la littérature n'est faite d'une difficulté de solubilité des colorants dans un autre milieu. Leur facilité d'utilisation et leurs propriétés d'intérêt pour la limitation optique en font des matériaux de choix pour envisager leur ajout dans une matrice polymère.

Par exemple, L. Brzozowski et al. <sup>97</sup> présentent des travaux sur les azobenzènes type pseudo-stilbène pour une utilisation dans le traitement ultrarapide du signal optique via des effets d'absorption à deux photons. C. Gayathri et al. <sup>98</sup> étudient les effets non-linéaires du troisième ordre et les propriétés de limitant optique pour des colorants azo (i.e. possédant un groupe  $N = N$ ).

### III.C) Les additifs azobenzènes

Les azobenzènes sont décrits pour la première fois en 1834 par Mitscherlich <sup>99</sup> puis observés en 1856 par Nobel <sup>100</sup>. Leur nom provient du groupement « azo »  $N = N$ . Ces molécules sont alors utilisées dans la production de colorants et de pigments. De nos jours, les composés azobenzènes sont également présents dans divers domaines tels que l'optique non-linéaire, le stockage d'information ou encore la formation de réseaux de diffraction <sup>101,102,103</sup>.

L'azobenzène est une molécule composée de deux cycles benzéniques reliés par un groupe azo (figure 28).

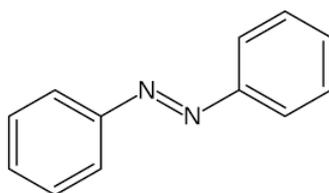


Figure 28 : Molécule d'azobenzène

Ce composé est présent sous deux formes isomériques différentes, la forme *trans* (isomère déplié) et la forme *cis* (isomère plié), cette seconde forme a été découverte par Hartley en 1937<sup>104</sup>. Le passage d'une forme à l'autre est réversible et lié à une réaction de photo-isomérisation. Lorsqu'un azobenzène est irradié dans sa bande d'absorption, le changement s'effectue. Le retour de la forme *cis* à la forme *trans*, plus stable thermodynamiquement<sup>105</sup>, s'obtient par voie photochimique ou thermique. Dans le cadre des études de ce manuscrit, l'azobenzène est sous la forme *trans*.

Les azobenzènes peuvent être divisés en trois grandes catégories, présentées sur la figure 29, en fonction de l'ordre relatif des énergies de transition ( $n \rightarrow \pi^*$ ) et ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) selon la classification de Rau<sup>106</sup> :

- Les azobenzènes : ils possèdent deux bandes d'absorptions électroniques dans le domaine UV-visible. Une bande d'absorption type  $n \rightarrow \pi^*$  dans la région visible, de faible intensité et une bande d'absorption type  $\pi \rightarrow \pi^*$  de forte intensité dans le domaine des UVs. Ici, le passage d'un état *trans* à *cis* est très lent, donnant la possibilité d'isoler la forme *cis* obtenue.
- Les amino-azobenzènes : Ils possèdent deux bandes d'absorptions électroniques de type  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui sont situées sur la même plage du spectre. En comparaison aux azobenzènes, les amino-azobenzènes présentent un groupement donneur d'électrons.
- Les pseudo stilbènes : à l'inverse des composés azobenzènes, la bande d'absorption de type  $n \rightarrow \pi^*$  présente une énergie de transition supérieure à la bande de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . De plus, les pseudo-stilbènes sont complétés par un groupement donneur (type amine) et un groupement accepteur (type nitro) d'électrons, en position 4 et 4' sur les cycles benzéniques.

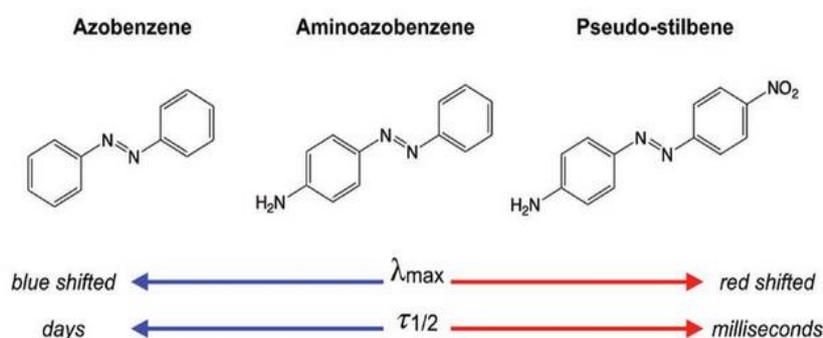


Figure 29 : Classification des molécules de type azobenzène

Les molécules type pseudo-stilbène présentent un système push-pull avec un groupement accepteur et un groupement donneur, permettant d'avoir une non-linéarité du système liée à la polarisabilité du matériau.

Les azobenzènes ne possèdent pas de géométrie plane et le changement de conformation *trans* à *cis* engendre un changement structural. La forme initiale est la configuration *trans*, pouvant être considérée comme uniaxiale. Lors d'une exposition à la lumière UV-visible, la molécule d'azobenzène peut passer d'une forme *trans* à une forme *cis* (figure 30) entre 300 et 400nm.

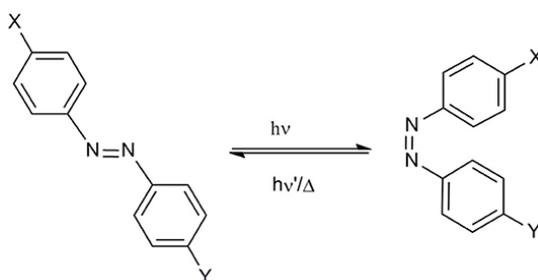


Figure 30 : Isomérisation réversible de l'azobenzène

L'isomérisation de l'azobenzène a un impact direct sur ses propriétés physico-chimiques. Trois principales modifications peuvent être citées :

- une modification de volume liée au passage d'une forme à l'autre, la forme *cis* étant plus volumineuse que la forme *trans*<sup>107</sup> ;
- une différence des spectres d'absorption ;
- une variation du moment dipolaire : 0,5D pour la forme *trans* et 3,1D pour la forme *cis*<sup>108</sup>.

Ici, l'azobenzène est uniquement présent sous sa forme *trans*, un passage à la forme *cis* peut avoir un impact sur les propriétés non-linéaires mais n'est pas étudié dans le cadre de ce manuscrit.

### III.D) Les azopolymères

La partie précédente présente les composés azobenzènes en tant que molécules seules. La majorité des applications mentionnées précédemment sont obtenues en utilisant ces azobenzènes comme additifs dopant une matrice polymère ou directement liés à celle-ci par des liaisons covalentes.

Le fait de combiner matrice et additif azobenzène conduit à des polymères azobenzènes, simplifiés sous la forme d'azo-polymères<sup>109,110</sup>. Ces composés sont d'intérêt pour l'optique non-linéaire et présentent des propriétés intéressantes en optique non-linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre. Les azo-polymères sont des systèmes  $\pi$  conjugués avec une succession de liaisons simples et doubles à l'origine des liaisons conjuguées. Ces liaisons conjuguées induisent une délocalisation électronique le long du système conjugué, les électrons mobiles transitent d'une extrémité à l'autre de la molécule.

L'étude ici réalisée met en avant des systèmes types « push-pull »<sup>96,97</sup> aussi appelés « donneur-accepteur ». Le système s'inscrit sous la forme  $D - \pi - A$ , représenté dans la figure 31, avec un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons placés en position conjuguée aux extrémités d'un système  $\pi$  conjugué. Un fort moment dipolaire et un fort transfert de charge

intramoléculaire photo-induit par excitation lumineuse sont présents dans les molécules type « push-pull ». Cela entraîne une redistribution de charges entre les groupements accepteur et donneur.

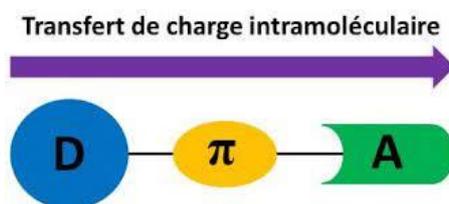


Figure 31 : Schéma molécule type « push-pull »

Ces molécules présentent des groupements donneurs et accepteurs pouvant être classés de manière décroissante :

- Donneurs :  $-Br < -OR < -OH < -NR_2 < -NHR < -NH_2$
- Accepteurs :  $-NO_2 < -NO < -COCF_3 < -CHO < -CN < -SO_2CH_3$

Parmi les différents types d'azobenzène précédemment mentionnés, les pseudo-stilbènes se présentent sous la forme de molécules type « push-pull » avec aux extrémités des groupements benzéniques, un groupement accepteur et un groupement donneur d'électrons de part et d'autre de la molécule. La molécule de pseudo-stilbène est présentée dans la figure 32.

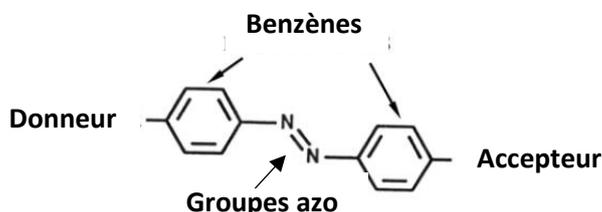


Figure 32 : Molécule d'azobenzène : type pseudo-stilbène

Ces molécules de pseudo-stilbènes peuvent être solubilisées dans la matrice polymère ou attachées de manière covalente à la matrice<sup>111,112</sup>, avec des systèmes à base d'une matrice *PMMA* dopés avec des chromophores tels que le *DR1* (disperse red 1) ou le *DR13* (disperse red 13) (voir tableau n°3). Le fait de lier l'additif pseudo-stilbène à la matrice par des liaisons covalentes permet l'obtention de systèmes plus stables avec une densité accrue des chromophores donnant lieu à une meilleure réponse en optique non-linéaire<sup>113</sup>. De plus, les propriétés non-linéaires de ces azopolymères sont dépendantes des groupements fonctionnels donneur et accepteur aux extrémités de la molécule pseudo-stilbène<sup>97</sup>.

Suite à cette étude bibliographique, des composés ont été sélectionnés afin de réaliser la matrice initiale. Ceux-ci possèdent des caractéristiques permettant leur utilisation comme filtre optique pour la limitation optique. Afin d'améliorer les propriétés d'optique non-linéaire finales des filtres réalisés, des additifs ont été ajoutés au sein de la matrice. Comme précédemment, une étude bibliographique

a été effectuée et le choix s'est porté sur les additifs azobenzènes type pseudo-stilbènes dont les caractéristiques permettent d'envisager une amélioration du filtre comme limitant optique.

#### IV. Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée afin de comprendre les phénomènes liés à l'optique non-linéaire et plus particulièrement à la limitation optique depuis le développement des premiers laser en 1960.

Dans un second temps, une étude a été faite sur le processus de polymérisation, pour les deux voies de synthèse employées dans ce manuscrit.

Dans un dernier temps, les composés présentant un intérêt pour la limitation optique ou possédant des propriétés non-linéaires ont été présentés. Ainsi, de nombreuses publications mettent en avant des matrices polymères en tant que systèmes limitants optiques à base de polyméthyl(méthacrylate). De même, concernant les additifs, les molécules azobenzènes type pseudo-stilbènes ont montré un intérêt pour l'amélioration des propriétés non-linéaires d'une matrice polymère.

Nous verrons par la suite, les systèmes mis en place par le biais de deux voies de synthèse (i.e. par voie thermique et voie photochimique précédemment décrites), à base de fonctions méthacrylates.

Le chapitre 2 présente la partie expérimentale où les produits et réactifs utilisés au cours de ce manuscrit sont détaillés, suivie des polymérisations radicalaires mises en place pour réaliser les différents filtres avant de finir par une description des différents appareils et banc optique employés pour les analyses des filtres optiques.

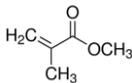
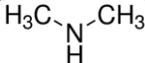
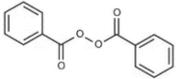
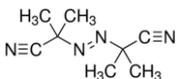
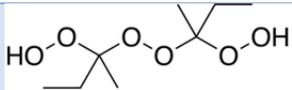
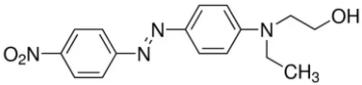
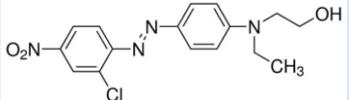
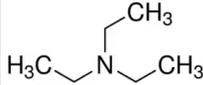
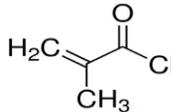
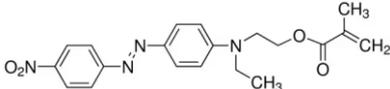
## Chapitre 2 : Partie expérimentale

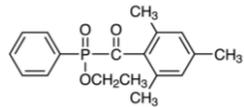
Ce chapitre présente les différents processus utilisés afin de réaliser les synthèses des filtres optiques aux propriétés non-linéaires. Dans un premier temps, les produits et réactifs sélectionnés sont énumérés, puis dans un second temps, les protocoles expérimentaux sont détaillés, enfin dans un dernier temps les différentes méthodes de caractérisation sont présentées.

### I. Produits et réactifs

Différents produits et réactifs ont été employés au cours de ces travaux de thèse afin de réaliser les différents filtres optiques. Les produits proviennent de Merck-Sigma-Aldrich® (1-11) et d'Arkema-Sartomer® (12-14) (tableau n°3).

Tableau n°3 : Liste des différents produits employés dans les synthèses

N°	Produit	Molécule correspondante
1	Méthacrylate de méthyle – MMA	
2	Diméthylamine – DMA	
3	Peroxyde de benzoyle – PBO	
4	Azobisisobutyronitrile – AIBN	
5	Peroxyde de méthyl éthyle cétone - MEKP	
6	<i>N</i> -éthyl- <i>N</i> -(2-hydroxyéthyl)-4-(4-nitrophénylazo)aniline-Disperse red 1 – DR1	
7	2-[4-(2-Chloro-4-nitrophenylazo)- <i>N</i> -ethylphénylamino]éthanol - Disperse red 13 – DR13	
8	Dichlorométhane – CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
9	Triéthylamine – Et <sub>3</sub> N	
10	Chlorure de méthacryloyle	
11	Disperse red 1 méthacrylate – DR1-M	

12	Ethyl phényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphinate – TPO-L	
13	Tricyclodécane diméthanol diméthacrylate – SR834	
14	Uréthane diméthacrylate aliphatique – CN1964	/

## II. Protocoles

### II.A) Synthèses des matériaux par voie thermique

Deux synthèses ont été effectuées par voie thermique, la première conduit à des filtres thermoplastiques, la seconde à des filtres thermodurcissables. Les deux synthèses suivent un processus de polymérisation radicalaire classique en masse. Les protocoles mettent en avant les conditions de synthèses employées, les différences en termes de temps et de température. Pour chaque référence de filtres, les polymérisations sont effectuées trois fois pour valider la notion de reproductibilité. Par la suite, des filtres thermodurcissables avec des additifs azobenzènes ont été réalisés (*DR13, DR1, DR13 – M et DR1 – M* – tableau n°3).

#### II.A.1) Filtres thermoplastiques

La première matrice est une matrice polyméthyl méthacrylate (*PMMA*). Les filtres sont préparés dans des piluliers de 25 mL – 3 cm de diamètre dans lesquels sont introduits 6,5 g de méthyle méthacrylate (*MMA*). Puis, l'amorceur, dans un premier cas, le peroxyde de benzoyle (*PBO*) avec un catalyseur, la diméthylamine (*DMA*) sont ajoutés au *MMA*, respectivement 2,5 % et 0,4 % en masse par rapport au *MMA*. Dans un second cas, l'azobisisobutyronitrile (*AIBN*) est utilisé comme amorceur avec une quantité de 0,5 % en masse par rapport au *MMA*, sans catalyseur. Les tableaux n°4 et n°5 font mention des valeurs mises en jeu pour une série de trois filtres réalisés.

Tableau n°4 : Paramètres de synthèse d'un filtre  
*PMMA – BPO*

Produits	MMA (g)	BPO (wt%)	DMA (wt%)
Références			
<b>PBO5</b>	6,5	2,5	0,4

Tableau n°5 : Paramètres de synthèse d'un filtre  
*PMMA – AIBN*

Produits	MMA (g)	AIBN (wt%)
Références		
<b>AIBN3</b>	9,5	0,5

Lorsque tous les composés sont ajoutés au sein du pilulier, la formulation est placée dans un bain à ultrasons pendant 10min afin de compléter la dissolution de l'amorceur et d'éliminer l'oxygène dissous.

Le pilulier est ensuite fixé et placé dans un bain d'huile à 30°C. Pendant toute la réaction, un ballon rempli d'azote est ajouté sur le pilulier via un septum afin de prévenir d'éventuelles surpressions liées à l'exothermie de la polymérisation. La réaction est menée à 30°C pour une durée de 46 heures jusqu'à ce que le filtre soit complètement solide sans surnageant en surface de celui-ci. Aucune agitation n'est mise en place. Ensuite, l'échantillon est chauffé progressivement jusqu'à 120°C, température supérieure à la température de transition vitreuse du *PMMA* afin de terminer la réaction et d'éliminer toutes traces de *MMA*. A partir de 30°C, la température est augmentée par des incréments de 30°C par heure afin d'éviter la formation de bulles dans l'échantillon. La polymérisation est réalisée sur une durée totale de 72 heures. Pour chaque amorceur, respectivement l'*AIBN* et le *PBO* (avec la *DMA*), les étapes réalisées sont identiques.

Suite à la polymérisation, les filtres optiques sont retirés des piluliers et polis pour obtenir des filtres présentant une qualité optique pour les différents tests. Les figures 33 et 34 présentent 3 filtres réalisés avec du *PMMA*, respectivement avec l'*AIBN* et avec le *PBO*.



Figure 33 : Filtres optiques – système MMA / PBO – DMA



Figure 34 : Filtres optiques – système MMA / AIBN

La figure 35 illustre schématiquement la synthèse des filtres thermoplastiques.

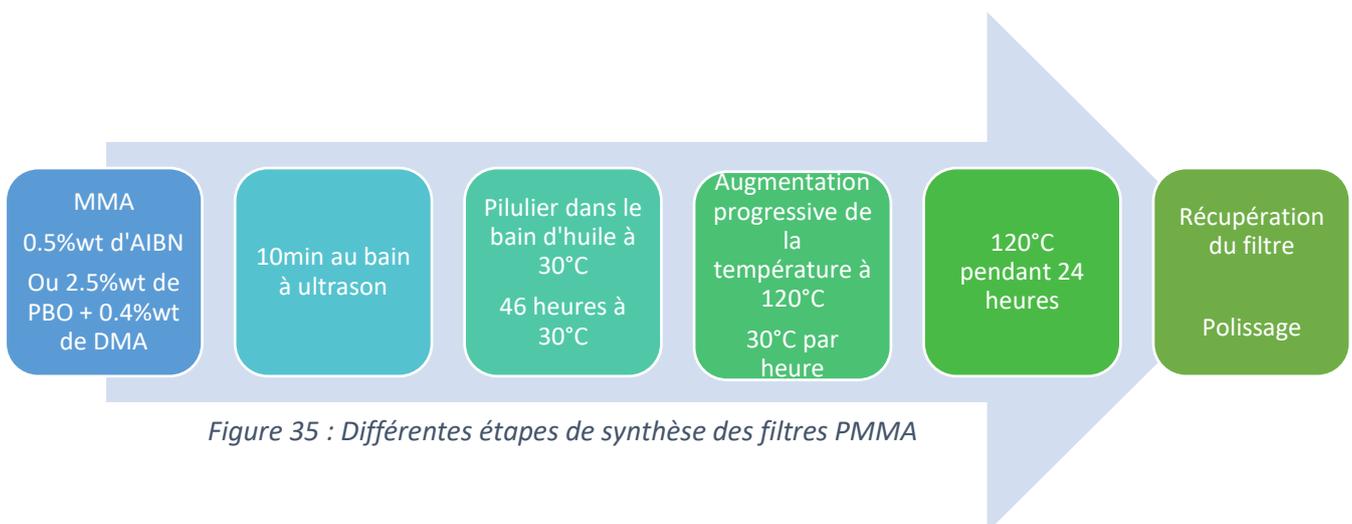


Figure 35 : Différentes étapes de synthèse des filtres PMMA

## II.A.2) Filtres thermodurcissables

### II.A.2.a) Synthèse des filtres

La seconde matrice utilisée est une combinaison de deux composés, le tricyclodécanediméthanol diméthacrylate (*SR834*) et un uréthane diméthacrylate aliphatique (*CN1964*). Les filtres sont préparés dans des piluliers de 25 mL et 3 cm de diamètre, dans lesquels un mélange 50 wt% *SR834* / 50wt% *CN1964* est placé. Le tableau n°6 présente les paramètres retenus pour la préparation de deux échantillons.

Tableau n°6 : Paramètres de synthèse d'un filtre *SR834 – CN1964 – MEKP*

<i>Produits</i>	<i>SR834 (g)</i>	<i>CN1964 (g)</i>	<i>MEKP (g)</i>
<i>Références</i>			
<i>SR834-13</i>	4,03	4,03	0,09

Avant d'ajouter l'amorceur dans la solution, les monomères/oligomères *SR834* et *CN1964* sont mélangés à l'aide d'une table orbitale, l'oligomère *CN1964* étant plus visqueux que le *SR834*. Quand un mélange homogène est obtenu, l'amorceur est alors ajouté. L'amorceur employé dans cette seconde synthèse est le peroxyde de méthyle éthyle cétone (*MEKP*). Comme précédemment, un ballon rempli d'azote est placé sur le pilulier via un septum. La polymérisation débute à 95°C pendant 2 heures jusqu'à l'obtention d'un filtre solide sans surnageant. Ensuite, la température est progressivement augmentée toutes les heures par incrément de 30°C jusqu'à atteindre une température de 175°C, supérieure à la température de transition vitreuse du mélange (160°C déterminée via l'équation de Fox-Flory)<sup>114</sup>, le filtre est laissé pendant une durée de 12 h à 175°C. La durée de la polymérisation est de 24 heures. Enfin, la dernière étape consiste à sortir le filtre en cassant le pilulier puis à polir ce dernier afin d'obtenir un filtre de qualité optique pour les différentes analyses.

Les figures n°36 et n°37 présentent respectivement les filtres obtenus à la fin du processus de polymérisation et le schéma des différentes étapes de la synthèse.

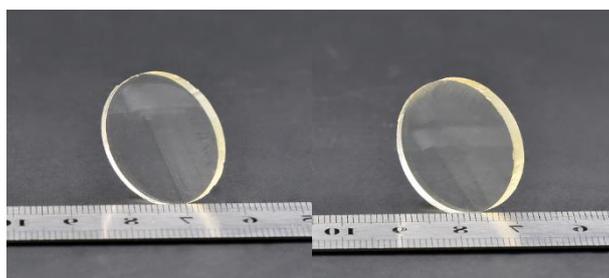
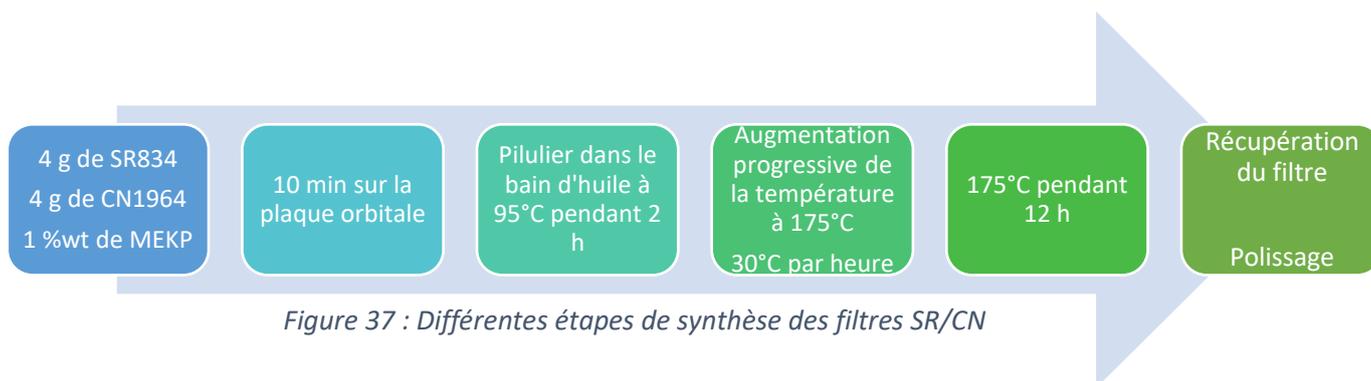


Figure 36 : Filtres optiques – système *SR/CN – MEKP*  
(référence 13 – gauche ; référence 15 – droite)



### II.A.2.b) Ajout d'additifs dans la matrice

Deux additifs azobenzènes ont été sélectionnés pour être ajoutés dans la matrice *SR/CN* précédemment détaillée, le disperse red 1 et le disperse red 13. Dans un premier temps, les additifs sont solubilisés au sein de la matrice SR834/CN1964.

Dans un second temps, un ancrage chimique de l'additif est effectué suite à la réalisation d'une fonctionnalisation des additifs azobenzènes par une fonction méthacrylate. Nommés, *DR1 – M* et *DR13 – M* par la suite. Le *DR13 – M* est fonctionnalisé par nos soins, le *DR1 – M* provient de Sigma-Aldrich.

- *Fonctionnalisation du disperse red 13*

Pour le disperse red 13, le processus de fonctionnalisation est le suivant<sup>115</sup> : 5,10 g de disperse red 13 sont dissous dans 250 mL de dichlorométhane anhydre ( $CH_2Cl_2$ ) et 7,70 mL de triéthylamine ( $Et_3N$ ) et refroidi à 0°C sous atmosphère inerte. 2,56 mL de chlorure de méthacryloyle sont ajoutés gouttes à gouttes sous agitation magnétique. La solution est ensuite placée à température ambiante. Au bout de 6 heures, la réaction est stoppée. La phase organique et la phase aqueuse sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter, la phase organique est conservée, séchée sur  $MgSO_4$  puis évaporée à l'évaporateur rotatif sous vide à 100°C. La poudre rouge obtenue est analysée en résonance magnétique nucléaire (*RMN*)  $^1H$  (figure 38) afin de vérifier l'obtention du *DR13 – M*. Un rendement de 86 % est obtenu ainsi qu'un taux de fonctionnalisation de 100 %.

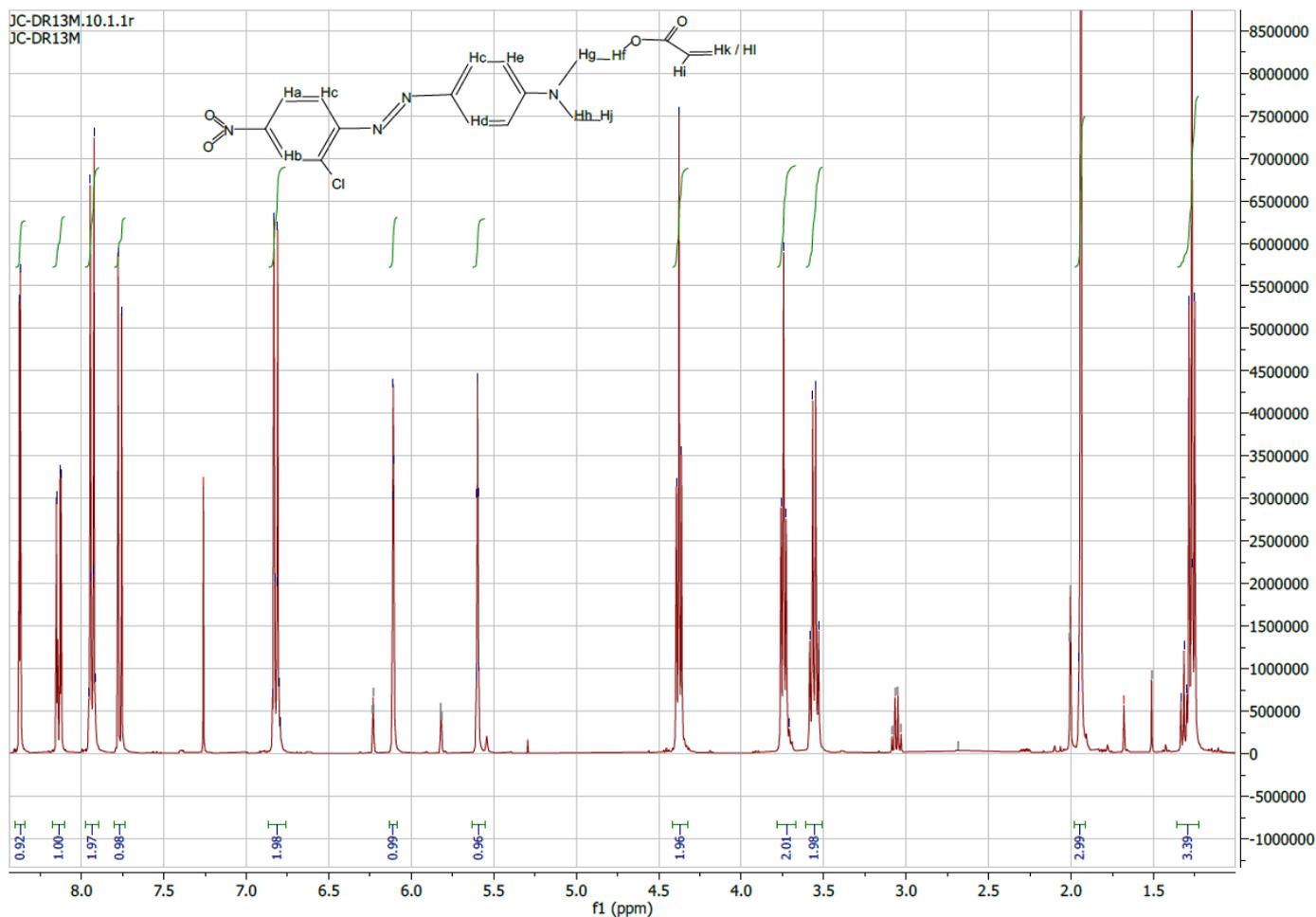


Figure 38 : Spectre de RMN<sup>1</sup>H du produit obtenu par fonctionnalisation du disperse red 13 – Molécule du disperse-red 13 – méthacrylate

Attribution des pics du spectre de RMN <sup>1</sup>H du disperse red 13 – méthacrylate : <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8,38 (d, 1H, H<sub>a</sub>), 8,13 (dd, 1H, H<sub>b</sub>), 7,94 (d, 2H, H<sub>c</sub>), 7,78 (d, 1H, H<sub>d</sub>), 6,83 (d, 2H, H<sub>e</sub>), 6,11 (s, 1H, H<sub>k</sub>), 5,59 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4,39 (t, 2H, H<sub>f</sub>), 3,74 (t, 2H, H<sub>g</sub>), 3,55 (q, 2H, H<sub>h</sub>), 1,94 (s, 3H, H<sub>l</sub>), 1,30 (t, 3H, H<sub>j</sub>).

- *Déroulé de la synthèse*

Pour les quatre additifs mentionnés, DR13, DR1, DR13 – M et DR1 – M, leur ajout se fait en masse par rapport au mélange SR/CN. Cinq quantités sont sélectionnées, à savoir, 0,01 % ; 0,02 % ; 0,05 % ; 0,10 % et 0,20 %.

En amont de la polymérisation, des lots sont réalisés pour chaque quantité d'additif, afin de pouvoir réaliser par la suite trois échantillons par additif. De plus, la réalisation de lots permet d'ajouter plus facilement la quantité d'additif, très faible, pour les futurs échantillons. Ainsi, dans un pot, environ 10 g de SR834 et 10 g de CN1964 sont ajoutés avec une quantité précise d'additif DR (i.e. entre 0,01 et 0,20 wt%). La solution est ensuite agitée sur la plaque orbitale jusqu'à dissolution totale de l'additif azobenzène. La durée d'agitation approximative est de 24 h. Le tableau n°7 indique les quantités mises en jeu pour une solution de chaque concentration en additif.

Tableau n°7 : Solutions SR834 – CN1964 – DR13

Produits Références	SR834 (g)	CN1964 (g)	DR13 (mg)
DR13-0,01wt%	10,17	10,19	2,04
DR13-0,02wt%	10,42	10,46	4,60
DR13-0,05wt%	10,18	10,17	10,20
DR13-0,10wt%	10,25	10,23	20,80
DR13-0,20wt%	10,05	10,03	40,80

Suite à la réalisation des différentes solutions, le processus de polymérisation est identique pour chaque formulation.

Les filtres sont préparés dans des piluliers de 25 mL et 3 cm de diamètre, dans lesquels 4 g d'une des solutions préalablement préparées sont placées. Dans chaque pilulier, un amorceur liquide (MEKP), est ajouté, avec une quantité d'1 % en masse par rapport à la solution SR/CN. La solution est replacée sur la plaque orbitale pour agitation 30 min supplémentaire afin d'homogénéiser le tout.

La synthèse débute à 95°C pendant 2 heures, la température est progressivement augmentée jusqu'à 175°C par incrément de 30°C toutes les heures. Le filtre est laissé 12 h à 175°C pour terminer la polymérisation à une température supérieure à celle de la Tg théorique du polymère (i.e. 160°C). Au bout de 24 h de polymérisation, le filtre est récupéré en cassant le pilulier, puis poli pour obtenir un filtre de qualité optique. La figure 39 met en lumière une série type de filtres obtenus avec ajout d'additifs dans la matrice SR/CN.

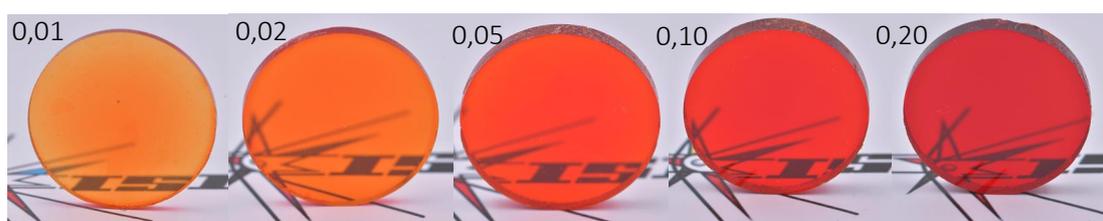


Figure 39 : Filtres optiques – système SR/CN – MEKP-DR13

## II.B) Synthèses des matériaux par voie photochimique

Suite à la réalisation des filtres par voie thermique, une seconde voie a été utilisée comme alternative, la voie photochimique. Le principe repose ici sur l'utilisation d'un photoamorceur et d'une activation par la lumière UV. Comme précédemment, différents systèmes sont polymérisés, la matrice *SR/CN* thermodurcissable, puis le mélange *SR/CN* avec les additifs azobenzènes (fonctionnalisés ou non) *DR13*, *DR1*, *DR13 – M* et *DR1 – M* pour une concentration unique de 0,01 wt%.

### II.B.1) Mise au point du processus d'impression 3D

En amont du processus d'impression 3D, trois étapes préliminaires sont mises en place afin d'établir avec précision la faisabilité de ce processus. Les paramètres *Ec* (énergie critique) et *Dp* (profondeur de pénétration) sont recherchés et décrivent la réactivité d'une résine à la lumière. Cette réactivité contrôle le comportement des résines à une longueur d'onde spécifique.

Les formulations testées sont, la formulation 1 qui présente un mélange 50 wt% *SR834* – 50wt% *CN1964* et la formulation 2 composée du mélange *SR/CN* avec l'ajout d'un additif azobenzène, le *DR13* à une teneur de 0,01 wt%. Le photoamorceur utilisé est le *TPO – L*, sa particularité est d'être sous forme liquide, ainsi il se disperse facilement au sein du mélange de résine, pour chaque formulation 3 wt% y sont ajoutés.

Dans un premier temps, des analyses par *RT – FTIR* (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel, technique décrite dans la partie III.C) ci-dessous) sont effectuées. Ces analyses ont pour but de mettre en évidence l'efficacité du photoamorceur et de déterminer la conversion après photopolymérisation, dans des conditions similaires à celles prévues pour l'impression 3D, des différentes formulations.

Dans un second et troisième temps, les deux dernières étapes préliminaires peuvent être combinées avec d'abord la réalisation de plaques de verre dont la surface est revêtue de la résine (formulation 1 et 2, avec une quantité suffisante pour recouvrir la surface de la plaque souhaitée) et irradiée ( $I = 9,8 \text{ W/cm}^2$ ) sous lumière UV (385 nm) pendant différents temps, compris entre 0,5 s et 8 s. La plaque est déplacée selon l'axe *x* principalement, pour chaque temps d'irradiation, un déplacement de 5 mm est effectué. Le déplacement selon l'axe *y* se fait une fois, en fonction de l'espace disponible sur la plaque, afin de réaliser les dernières irradiations.

Pour exploiter la plaque ainsi obtenue, le surplus de résine est enlevé avec un chiffon, cela permet de conserver uniquement les traces de résine photopolymérisée à chaque temps d'irradiation. Puis, les plaques réalisées sont analysées à l'aide d'un profilomètre, modèle AltiSurf 500 de chez Altimet, permettant de mesurer l'épaisseur de couche obtenue pour chaque temps d'irradiation de la formulation.

Les figures 40 et 41 présentent le profil d'une plaque réalisée pour déterminer les paramètres *Ec* et *Dp* suite à une étude par profilométrie.

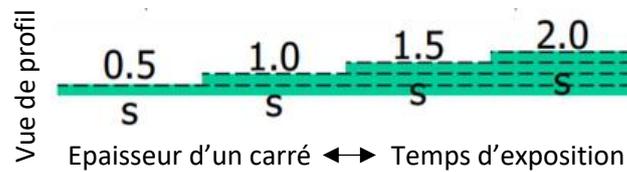
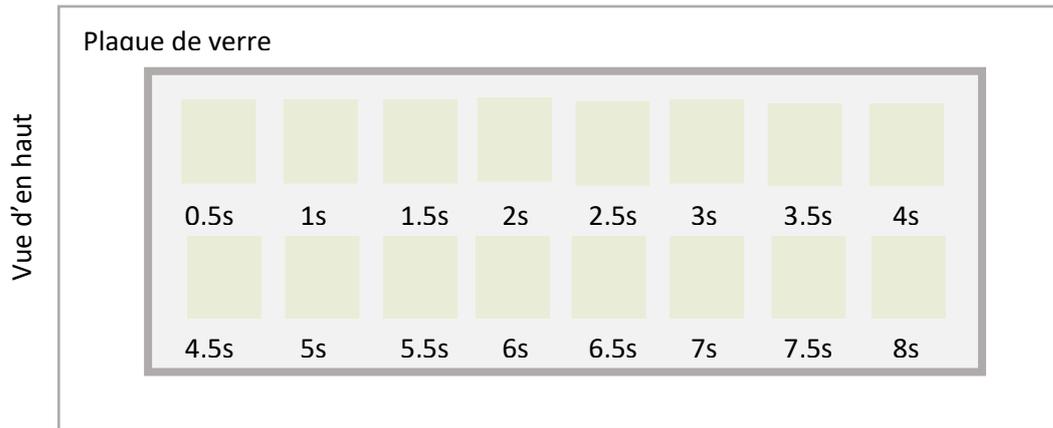


Figure 40 : Plaque réalisée pour une étude par profilométrie – Exposition de la résine pendant différents temps d'irradiation – lampe de 385 nm – vue d'en haut / vue de profil



Figure 41 : Plaque obtenue suite à l'exposition de la résine pendant différents temps croissants (gauche --> droite 1ère ligne – 0,5 s à 4 s / droite --> gauche 2nd ligne – 4,5 s à 8 s)

Par ailleurs, la figure n°42 présente une capture d'écran du profil obtenu suite à l'analyse au profilomètre de la plaque étudiée. Comme mentionné précédemment, l'objectif est de mesurer pour chaque zone de la plaque, chacune irradiée à un temps différent, l'épaisseur de couche ou profondeur de durcissement ( $Cd$ ) de cette zone.

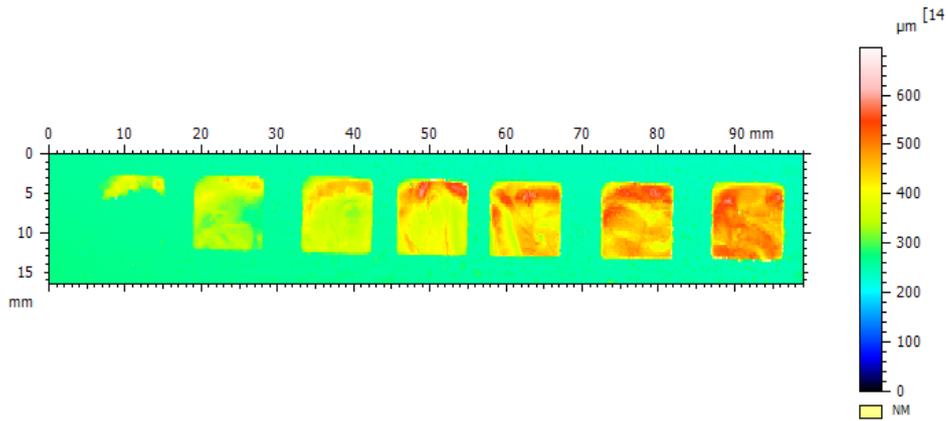


Figure 42 : Profil obtenu suite à l'analyse d'une plaque recouverte de résine pour des temps d'exposition différents (0,5s à 3,5s de gauche à droite)

Ainsi, un tableau est obtenu présentant les temps d'irradiation des zones et la profondeur de durcissement correspondante pour chaque formulation étudiée. Ce tableau va permettre le tracé d'une courbe qui mène aux paramètres  $E_c$  et  $D_p$ . Les courbes obtenues pour chaque formulation sont présentées par la suite dans le chapitre 4 de cette étude.

Le photoamorceur au sein de la résine absorbe la lumière à une certaine longueur d'onde et utilise l'énergie afin d'amorcer la réaction. La profondeur de durcissement  $Cd$  est une valeur finie donnant lieu à une corrélation logarithmique avec l'exposition  $E$ , directement dérivée de la loi de Beer Lambert qui décrit, comme mentionné précédemment, la relation entre la concentration et l'absorbance de la solution. Dans le cas présent, la résine est ladite formulation.

Le tracé de la courbe  $Cd = f(\ln(E))$  permet d'en déduire la corrélation mathématique suivante<sup>116</sup> :

$$Cd = Dp \ln \frac{E}{E_c}$$

Avec  $Cd$  ( $\mu m$ ) la profondeur de durcissement ou épaisseur de couche ;  $Dp$  ( $\mu m$ ) la profondeur de pénétration qui correspond à la valeur de la pente de la courbe  $Cd = f(\ln(E))$  et  $E_c$  l'énergie critique ( $mJ/cm^2$ ) qui donne la quantité d'énergie minimale requise pour former une couche solide.

Cette équation correspond à l'équation de Jacobs<sup>116</sup>, les paramètres  $E_c$  et  $D_p$  sont directement dépendants de la concentration en photoamorceur dans la formulation. Pour ne pas altérer les résultats obtenus lors de l'impression d'échantillons, le modèle de Jacobs présenté a un certain domaine d'application. En effet, pour le bon fonctionnement de la loi de Jacobs, les paramètres d'impression doivent respecter  $D_p < Cd < 4D_p$ .

De plus,  $E$  donne l'énergie d'exposition ( $mJ/cm^2$ ) via l'équation :

$$E = t * I$$

Où  $t$  (s) correspond au temps d'exposition et  $I$  ( $mW/cm^2$ ) à l'irradiance.

## II.B.2) Déroulé du processus d'impression

Suite à l'étude réalisée en amont permettant de déterminer les paramètres  $E_c$  et  $D_p$  pour l'impression 3D, ceux-ci sont établis pour chaque formulation. Ces valeurs vont permettre par la suite de déterminer le temps d'irradiation requis pour une épaisseur de couche donnée.

Afin d'imprimer un filtre optique, un modèle de la forme doit être réalisé via un programme de modélisation 3D, ici Tinkercad est employé. Pour l'ensemble des impressions, un même modèle est utilisé, avec un diamètre de  $2,8\text{ cm}$  et une hauteur de  $8\text{ mm}$ . La forme réalisée par le logiciel est ensuite enregistrée sous un format  $.stl$  afin d'être lue par le logiciel d'impression.

Au niveau de l'imprimante 3D, avant de pouvoir réaliser une impression, certains paramètres, qui constituent les réglages de l'imprimante, sont fixés tels que la hauteur du plateau ou la tare sans le bac de résine. L'imprimante utilisée est une Asiga Max 385, présentée sur la figure 43.

Sur le logiciel d'impression, un ensemble de paramètres peuvent être ajustés. Dans le cadre de nos recherches, l'épaisseur de couche  $Cd$  et le temps d'exposition  $t$  sont les principaux paramètres à préciser, et sont indiqués dans la suite de ce manuscrit (chapitre 4) pour les filtres optiques imprimés. Des paramètres secondaires, comme l'irradiance ( $9,8\text{ mW/cm}^2$ ) et la température du plateau ( $23^\circ\text{C}$ ) peuvent être ajoutés.

Pour réaliser une impression, le bac contenant la formulation choisie est placé sur l'écran via lequel la lumière  $UV$  va passer pour photopolymériser la résine. Lorsque l'impression est lancée, le plateau descend dans le bac de résine puis remonte au fur et à mesure que les couches de l'objet, ici le filtre optique, soient photopolymérisées.



Figure 43 : Imprimante ASIGA MAX 385 – capot fermé / ouvert

Une impression dure en moyenne 6 minutes, ce temps est lié aux nombres de couches (16 couches) à imprimer en fonction de l'épaisseur de couche  $Cd$  donné dans les paramètres mais également au temps d'exposition de ces différentes couches. Par ailleurs, sur le plateau, plusieurs filtres optiques peuvent être imprimés en simultanément, donnant lieu à des filtres optiques identiques et reproductibles.

Suite à l'impression 3D, le filtre optique est détaché du support, rincé dans un bain d'éthanol afin d'enlever la résine résiduelle autour du filtre optique en provenance du bain de résine, placé à l'étuve pour un recuit d'une heure à 175°C puis est poli pour présenter une bonne qualité optique avant les tests sur le banc optique.

Via l'impression 3D, 5 séries de 3 filtres ont été réalisées, la matrice seule *SR/CN* puis avec les divers additifs, *DR13* et *DR1* ainsi que leurs versions fonctionnalisées, *DR13 – M* et *DR1 – M* pour une teneur de 0,01 % en masse. Les filtres optiques obtenus sont reproductibles. La figure n°44 présente les filtres obtenus pour chaque type d'additif.

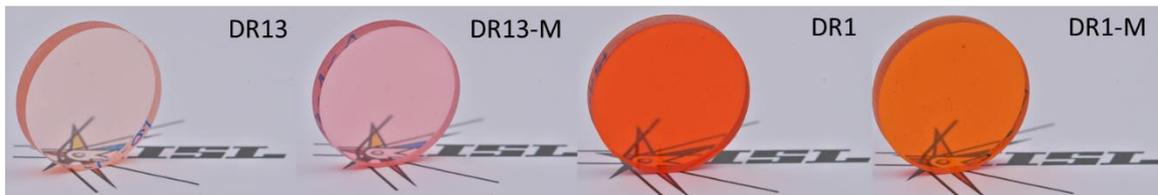


Figure 44 : Filtres obtenus par voie photochimique – *DR13*, *DR13-M*, *DR1* et *DR1-M* à 0,01 %wt d'additif

### III. Méthodes de caractérisation des matériaux

#### III.A) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (*DSC* – Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique utilisée pour la caractérisation du changement d'état, de phase ou de structure d'un matériau.

Le principe de mesure se base sur deux creusets, un creuset hermétique ou non (en fonction de la mesure souhaitée) contenant l'échantillon et un second creuset vide utilisé comme référence. Les creusets sont placés sur des thermocouples, la tête de mesure est entourée d'une enceinte au sein de laquelle la température peut varier par le biais du programme mis en place (constante, croissante, décroissante ou sous forme de cycle). L'analyse se fait sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air<sup>117</sup>.

Au cours de ces travaux, deux appareils d'analyses *DSC* ont été employés pour attester du bon déroulement de la polymérisation.

- Une *DSC Q200* de chez TA Instruments, utilisée pour les échantillons thermoplastiques *PMMA* et les échantillons thermodurcissables matrice *SR/CN* sans additif. Les expériences sont réalisées sur des masses d'environ  $10 \pm 3$  mg. L'ensemble des analyses sont menées à bien dans des creusets hermétiques Tzero en aluminium. Les paramètres employés sont les suivants : un scan de 25°C à 200°C avec une rampe de 10°C/min afin de déterminer la chaleur de réaction résiduelle ainsi que la température de transition vitreuse. 2 cycles identiques sont effectués pendant l'analyse.

- Une DSC 25 de chez TA instrument muni d'un passeur automatique d'échantillons pour analyser les filtres thermodurcissables avec additifs et les filtres réalisés en impression 3D. La masse de produit mise en œuvre est de  $10 \pm 3 \text{ mg}$  dans des creusets hermétiques Tzero en aluminium. Les mesures sont faites suivant deux cycles identiques, une stabilisation à  $25^\circ\text{C}$  puis une montée en température progressive de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  afin d'atteindre un maximum de  $250^\circ\text{C}$ . De même, les éventuelles enthalpies de réaction et les températures de transition vitreuse sont mesurées.

### III.B) Spectroscopie UV-Visible-NIR

La spectroscopie UV-Visible-NIR permet l'étude de la matière qui interagit avec le rayonnement électromagnétique ou qui émet un rayonnement électromagnétique.

Dans notre étude, la transmission des échantillons est mesurée sur une plage comprise entre  $200 \text{ nm}$  et  $1500 \text{ nm}$  afin de se concentrer sur la valeur de  $1064 \text{ nm}$  correspondant à la longueur d'onde du laser, valeur qui permet de déterminer si la transmission est suffisante pour caractériser les propriétés non-linéaires des filtres sur le banc optique. Les filtres solides sont analysés à l'aide d'un CARY 7000 en provenance de chez Agilent.

### III.C) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) + (RT-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les fonctions chimiques caractéristiques d'un matériau. Deux principaux types de vibrations existent, les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison et les déformations (bending) qui donnent lieu à une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, soit dans le plan, soit hors du plan. Ces vibrations peuvent être symétriques ou asymétriques<sup>118</sup>. Ici, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée en mode réflexion totale atténuée (ATR).

Dans cette étude, l'obtention des spectres infrarouge, permettant l'analyse des fonctions caractéristiques des filtres, se fait via le modèle Frontier de chez Perkin Elmer.

Un second modèle est utilisé en RT – FTIR, il s'agit d'un Bruker Vertex 70 pour un suivi en temps réel de la conversion au cours de l'exposition de l'échantillon. Dans le cadre de nos recherches, des spectres sont réalisés avant et après irradiation. Les spectres après irradiation sont possibles via l'utilisation d'une diode laser Thorlabs à  $385 \text{ nm}$ . Les échantillons sont préparés comme suit : entre deux pastilles de fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ , une première feuille de film de polypropylène sur laquelle est placé un spacer de  $25 \mu\text{m}$ , une goutte de la résine dont le suivi doit être fait est placée sur le film dans la zone définie par le spacer. Une seconde feuille de film est placée sur la précédente. Le fait de réaliser l'échantillon sous film de polypropylène permet de se placer en mode laminé et de limiter l'inhibition de l'oxygène.

La réalisation des spectres avant et après irradiation permet de déterminer le taux de conversion grâce à la relation suivante :  $\text{conv}(\%) = 100 \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right)$ . Où  $A_0$  et  $A_t$  représentent respectivement les absorbances de la formulation étudiée avant irradiation et à l'instant  $t$  de l'irradiation pour une bande spécifique ( $C = C$  de la fonction méthacrylate) de la résine.

### III.D) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a pour objectif de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction d'un programme de montée en température. Dans le cadre de nos analyses, certains échantillons sont analysés pour connaître leur température de dégradation et ainsi étudier un éventuel impact de celle-ci sur le procédé mis en place.

Les mesures sont effectuées grâce à un appareil provenant de chez *TA instruments*, *ATG SDT Q600*. Le programme correspond à une stabilisation à  $25^{\circ}\text{C}$  puis une montée en température jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ , température suffisante pour observer les phénomènes souhaités, sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ), la vitesse de montée en température est de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les creusets employés sont en alumine.

### III.E) Dispositifs de mesure des propriétés optiques non-linéaires

Trois bancs optiques ont été utilisés pour les différentes mesures de propriétés non-linéaires des filtres, un banc pour les mesures de seuils non-linéaires et les performances globales des filtres en termes de densité optique (valeur liée au domaine réversible et irréversible de la mesure), un banc pour les tests optroniques et un banc pour les mesures en mode open et close Z-scan.

Les bancs utilisent tous un même laser impulsionnel *Nd – YAG* à  $1064\text{ nm}$ , dont les paramètres utilisés sont amenés à changer en fonction de la mesure réalisée.

#### III.E.1) Banc optique – OTAN RSG 19

Le système laser employé dans ce travail est un laser Q-switched, ou déclenché, *Nd – YAG* (Quantel) qui émet à une longueur d'onde de  $1064\text{ nm}$  avec une énergie de sortie s'étendant jusqu'à  $350\text{ mJ}$ , une largeur de pulse de  $4\text{ ns}$  et un taux de répétition fixé à  $1\text{ Hz}$ . Dans nos études, le laser est utilisé à une énergie de  $4\text{ mJ}$  et délivre 6 impulsions. Le laser donne des ondes lumineuses polarisées p et sa divergence de faisceau ne dépasse pas la valeur de  $0,5\text{ mrad}$ . Le banc optique utilisé pour réaliser les mesures de seuils non-linéaires est présenté dans la figure 45.

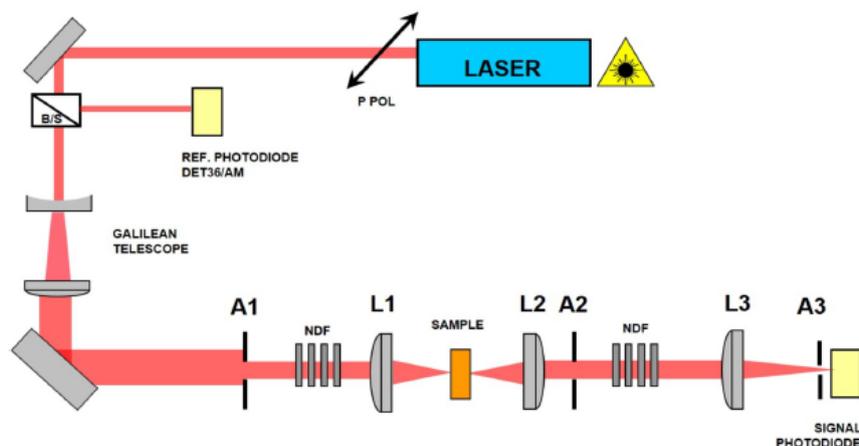


Figure 45 : Montage optique mis en place pour réaliser la mesure des seuils non-linéaires des filtres optiques

Le faisceau laser original est étendu avec un télescope Galiléen  $6,7x$  avant d'entrer dans le télescope Képlérien pour simuler les conditions de propagation d'ondes en champ lointain. Le télescope Galiléen est fait d'une lentille divergente (longueur focale =  $-10\text{ mm}$ ) et d'une lentille convergente (longueur focale =  $67\text{ mm}$ ). Afin d'avoir un faisceau distribué d'irradiance spatiale dit « top-hat », l'ouverture d'entrée  $A1$  est alimentée par un faisceau plus large.

Les filtres non-linéaires sont placés au point focal intermédiaire du télescope Képlérien. Celui-ci est constitué des lentilles plan convexes  $L1$  (longueur focale =  $60\text{ mm}$ ) et  $L2$  (longueur focale =  $100\text{ mm}$ ). Devant la lentille d'entrée  $L1$  et derrière la lentille de sortie  $L2$ , des ouvertures  $A1$  ( $12\text{ mm}$ ) et  $A2$  ( $20\text{ mm}$ ) sont placées pour avoir un système optique avec un nombre  $f$  égal à  $f/5$ <sup>119</sup>. Le nombre  $f$  (l'ouverture) sélectionné est un choix consistant avec la littérature. En effet de nombreux dispositifs optiques d'amélioration de la vision possèdent un nombre  $f$  compris entre  $f/3$  et  $f/8$ .

Le faisceau laser transmis à travers l'échantillon est focalisé via l'utilisation d'une lentille plan convexe  $L3$  (longueur focale =  $400\text{ mm}$ ) pour mesurer l'énergie du signal. Pour également avoir l'énergie incidente, une partie du faisceau laser est séparée par un séparateur de faisceau BS, énergie mesurée par une photodiode Thorlabs *DET 36 A/M*.

De plus, une ouverture  $A3$  ( $600\text{ }\mu\text{m}$ ) est placée au point focal de  $L3$  en direction de la photodiode signal, une Thorlabs *DET 36 A/M*. Ainsi, cela permet de détecter l'énergie focalisable dans un rayonnement d'angle de  $1,5\text{ mrad}$  correspondant au plus petit angle critique pour l'œil humain. La source peut être considérée comme une source ponctuelle si le rayonnement collecté provient d'un champ de vision inférieur à cet angle critique<sup>120</sup>.

Ensuite, un jeu de filtres à densité neutre (*NDF*) est placé devant la lentille d'entrée  $L1$ , avec 9 filtres *NDF* dont les valeurs de densités optiques sont  $0,1 - 0,3 - 0,6 - 0,1 - 0,3 - 1,0 - 1,0 - 2,0$  et  $0,6$ , donnant un facteur maximal d'atténuation théorique global  $OD = 6,0$ . Ainsi, l'énergie du laser incidente sur la surface de l'échantillon peut être contrôlée. Le même type de jeu de densité est placé derrière la lentille de sortie  $L2$  du télescope Képlérien afin de s'assurer que le signal de la photodiode reste dans un mode de fonctionnement linéaire. Le laser choisi pour ce travail a une cadence faible de  $1\text{ Hz}$ , ainsi le signal de référence et le signal transmis correspondant à la valeur moyenne de 6 pulsations laser sont analysés par un oscilloscope. Un tel système est utilisé pour éviter les effets thermiques cumulatifs dans les échantillons.

De plus, les filtres sont déplacés axialement dans le plan focal pour chaque mesure (chaque incrément d'énergie incidente du laser) puisque les filtres optiques peuvent subir des dommages irréversibles à de plus hautes énergies.

### III.E.2) Banc de mesure Z-scan

Depuis la configuration principale de la figure 45, une partie du faisceau laser incident est pris avant le télescope Képlérien et dirigé vers le montage Z-scan expérimental présenté dans la figure 46.

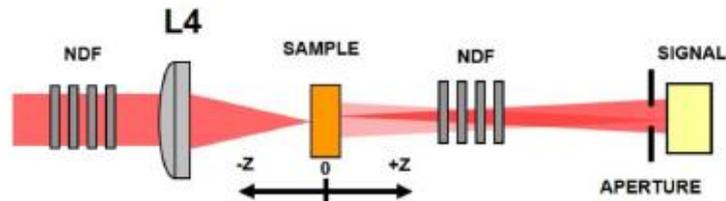


Figure 46 : Montage expérimental de mesures par Z-scan – étude des propriétés non-linéaires des filtres – diaphragme pour le mode fermé

Le système laser pour ce montage Z-scan est identique à celui utilisé pour le banc optique précédent, seulement les énergies utilisées sont différentes, dans le cadre de cette étude, trois énergies sont utilisées,  $100 \mu\text{J}$  (+/- la valeur du seuil non-linéaire),  $300 \mu\text{J}$  (domaine non-linéaire) et  $1,1 \text{ mJ}$  (proche du seuil d'endommagement).

Deux configurations sont employées, en mode ouvert où le faisceau incident ( $D4 = 7 \text{ mm}$ ) est focalisé dans l'échantillon à travers une lentille plan convexe  $L4$ ,  $f4 = 200 \text{ mm}$  dans une géométrie d'ouverture  $f/30$ . Le filtre est placé sur une pièce motorisée afin d'être déplacé sur l'axe  $z$ , de  $-z$ ,  $z = 0$  (au plan focal de  $L4$ ) à  $+z$ . L'échantillon est décalé par des incréments de  $0,1$  à  $1 \text{ mm}$  de  $-15 \text{ mm}$  à  $15 \text{ mm}$ . Le signal est recueilli via une photodiode  $DET 36 A/M$  de Thorlabs.

La deuxième configuration est en mode fermé, le diaphragme, avec un diamètre de  $200 \mu\text{m}$  est placé devant le détecteur. Comme tous les filtres ont une épaisseur similaire (polissage spécifique à une épaisseur plus faible pour les échantillons analysés via le Z-scan), l'énoncé selon lequel l'épaisseur du filtre est inférieure à la longueur de Rayleigh ( $z_0$ ) qui est de l'ordre de  $2 \text{ mm}$  est vérifié. Toutes les optiques sont traitées anti-reflets à  $1064 \text{ nm}$ .

### III.E.3) Banc optronique

La caractérisation des capteurs  $CMOS$  soumis à l'éblouissement par laser pulsé est effectuée sur un banc d'essais présenté sur la figure 47. Le faisceau laser est produit par un laser  $Q - switched \text{ Nd} - \text{YAG}$  à une longueur d'onde de  $1064 \text{ nm}$  opérant à un taux de répétition de  $20 \text{ Hz}$  et une largeur de pulse de  $4 \text{ ns}$  pour un domaine d'énergie compris entre  $100 \mu\text{J}$  et  $3 \text{ mJ}$ .

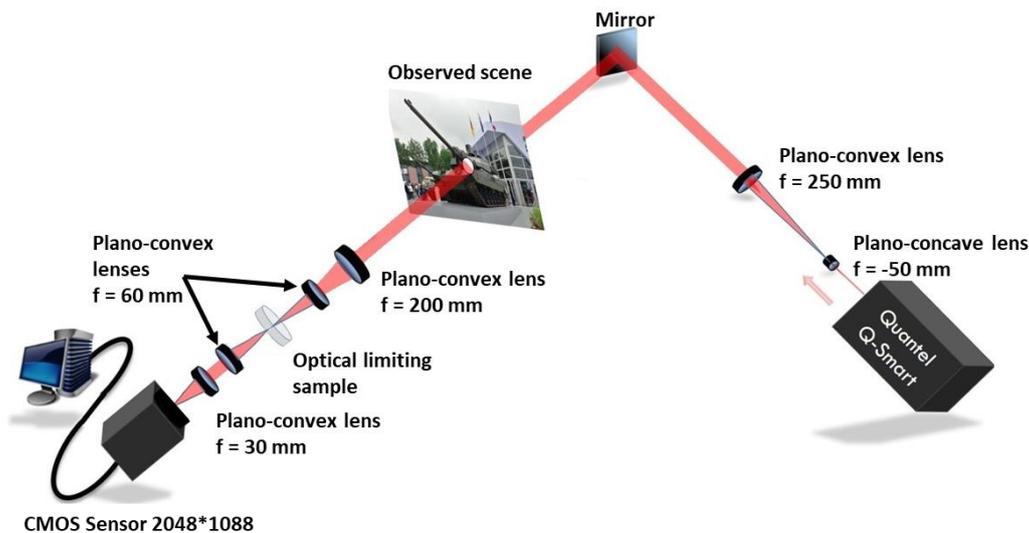


Figure 47 : Banc optique utilisé pour investiguer la protection de la caméra CMOS contre l'éblouissement par laser pulsé – via l'utilisation des filtres optiques

Lorsque le faisceau a été étendu d'un facteur 5, celui-ci est envoyé dans le télescope Képlérien où le filtre optique est placé pour être testé. Le filtre est placé au point focal intermédiaire sur le chemin optique du laser devant une caméra qui observe une scène.

Une ouverture appropriée (diaphragme) dans la scène permet au capteur d'être ébloui par le laser. Le capteur est une caméra CMOS monochromatique de chez Basler (*acA2000* –  $165 \mu\text{m}$ ) avec une résolution ( $H \times V$ ) de  $2048 \times 1088$ . Les quatre lentilles utilisées ont été simulées par Zemax et remplacent un objectif dit standard qui n'est pas accessible au point focal intermédiaire. Le codage est réalisé sur une séquence en 8 bit, ainsi un pixel peut être défini sur 256 niveaux de gris différents (allant de 0, absence de blanc à 255, blanc d'intensité maximale).

Pour l'ensemble des études réalisées en optronique, pour chaque figure représentant la scène analysée dans la partie résultat qui suit, une valeur du nombre de pixel correspondant à la fois à la perturbation et la saturation du système est donnée.

Les deux paramètres, établis dans le code utilisé lors de l'analyse des signaux recueillis, peuvent être définis comme suit :

- La perturbation correspond au nombre de pixels supérieur à 30 % du seuil. Le seuil est égal à la valeur moyenne de toutes les lignes et colonnes de l'image, c'est-à-dire la moyenne des niveaux de gris divisé par le nombre de pixels, valeur à laquelle 30 % de celle-ci est ajoutée.
- La saturation correspond au nombre de pixels ayant un niveau de gris supérieur à 250, c'est-à-dire, proche de la couleur blanche d'intensité maximale.

La figure 48 correspond à la scène de référence, sur la gauche, sans filtre optique devant la caméra CMOS et sur la droite, avec filtre optique devant le détecteur. Il peut clairement être établi que le filtre optique ne modifie pas l'aspect visuel de la scène observée.



*Figure 48 : Scène de référence – sans filtre et avec filtre devant le capteur et sans éblouissement par le laser*

#### IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre met en relief les deux voies de synthèses utilisées au cours de nos recherches. Pour la voie thermique et la voie photochimique, les processus, respectivement de polymérisation et de photopolymérisation sont détaillés. De plus, l'ensemble des techniques d'analyses ainsi que les divers montages employés y sont décrits.

Les filtres obtenus sont caractérisés et étudiés afin de déterminer leurs propriétés non-linéaires, les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 3 pour les filtres réalisés par voie thermique et dans le chapitre 4 pour les filtres synthétisés par voie photochimique.

## Chapitre 3 : Etude des filtres optiques méthacrylates obtenus par voie thermique

L'objectif de ces travaux est la réalisation d'un filtre optique dont les propriétés non-linéaires présentent un intérêt pour son utilisation comme limiteur optique. Le limiteur optique permet d'absorber une partie du rayonnement incident afin de protéger un capteur d'une radiation laser à une certaine longueur d'onde.

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite à la synthèse de filtres optiques par voie thermique. Dans un premier temps, deux systèmes sont étudiés, une matrice thermoplastique (à base de *MMA*) et une matrice thermodurcissable (un mélange entre les résines *SR834* et *CN1964*) dont les synthèses sont décrites dans le chapitre 2. L'objectif est d'identifier la matrice la plus propice à l'ajout d'additifs permettant l'amélioration des propriétés non-linéaires des filtres optiques. Les propriétés physico-chimiques des filtres sont définies par une série d'analyse. Dans un second temps, quatre systèmes sont étudiés avec l'ajout de deux additifs azobenzènes, le *DR13* et le *DR1*, également sous leurs formes fonctionnalisées méthacrylate, *DR13 – M* et *DR1 – M*. Afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes non-linéaires, une étude approfondie du système *DR13* a été réalisée.

### I. Comparaison matrice thermoplastique et matrice thermodurcissable

La première partie de ce chapitre présente une comparaison entre les filtres optiques à matrice thermoplastique et les filtres optiques à matrice thermodurcissable. Afin de définir la matrice présentant des propriétés non-linéaires d'intérêt pour l'ajout d'additifs dans les filtres, les caractéristiques physico-chimiques des polymères sont étudiées. Le but est d'optimiser au maximum la matrice sans additif afin d'améliorer la non-linéarité des filtres optiques obtenus.

#### I.A) Choix des matériaux

Dans ce manuscrit, deux systèmes ont été étudiés, présentés dans le chapitre II, partie II.A). Une première matrice thermoplastique, le *PMMA* et une seconde matrice thermodurcissable, issue de la polymérisation d'un mélange entre un monomère (*SR834*) et un oligomère (*CN1964*).

Afin de faire suite à de précédentes études réalisées à l'*ISL* et dans la littérature<sup>121,122</sup>, le *PMMA* est employé comme matrice modèle, grâce à ses propriétés intéressantes, décrit dans la partie III.A) du chapitre I.

Suite à des problèmes de bullage liés au processus de synthèse du *PMMA* (i.e. effet Tromsdorff dû à l'exothermie de la réaction), le choix de la matrice s'est porté vers un mélange de deux composés méthacrylates, un monomère, présentant une température d'ébullition plus élevée que celle du *MMA* et un oligomère<sup>123</sup>.

Un mélange a été effectué car, comme présenté dans le chapitre II, le monomère *SR834* présente une  $T_g$  relativement élevée à  $211^\circ\text{C}$ , rendant sa polymérisation seule complexe. Quant au *CN1964*, sa viscosité élevée rend l'ajout de composés solides impossible.

Les résultats présentés dans cette partie vont mettre en relief la différence observée entre les matrices thermoplastiques et thermodurcissables, notamment concernant les propriétés optiques des filtres optiques réalisés, permettant de sélectionner une matrice pour la suite de l'étude.

## I.B) Caractérisation des matériaux

Les filtres optiques sont caractérisés par le biais de diverses techniques, permettant de vérifier une polymérisation totale des résines et de déterminer la transmission des échantillons à la longueur d'onde utilisée sur les deux bancs optiques,  $1064\text{ nm}$ . Pour les différentes analyses effectuées, une seule référence de filtre optique est présentée par soucis de clarté, cependant comme il a pu être mentionné précédemment, chaque filtre optique a été réalisé trois fois pour chaque référence.

### I.B.1) Matrice thermoplastique – PMMA

Dans un premier temps, les filtres optiques *PMMA*, présentés dans la partie II.A.1) du chapitre 2, sont analysés en *DSC* afin de déterminer la conversion de la polymérisation.

La *DSC* permet de mettre en relief les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) du *PMMA* lors du second cycle de l'analyse. Les valeurs obtenues pour deux références, respectivement avec l'*AIBN* et le *PBO* comme amorceur sont présentées dans le tableau n°8, ces deux valeurs sont proches de la valeur théorique égale à environ  $105^\circ\text{C}^{124}$ . De plus, l'absence d'exotherme résiduel de réaction indique une conversion complète du *MMA* en *PMMA*. Les thermogrammes enregistrés pour l'ensemble des analyses de *DSC* présentent des résultats similaires pour les différents filtres optiques synthétisés.

Tableau n°8 : Température de transition vitreuse des filtres *PMMA*

Références	<i>AIBN3</i>	<i>PB05</i>
Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) - $^\circ\text{C}$	117	113

Afin de connaître la transmission des filtres optiques à  $1064\text{ nm}$ , longueur d'onde du laser *Nd: YAG* utilisé, les spectres de transmission sont réalisés grâce au *CARY 7000*, les références *AIBN3* et *PB05* sont analysées et leurs spectres sont présentés sur la figure 49.

Les spectres de transmission des deux références *PMMA* donnent les valeurs suivantes, présentées dans le tableau n°9.

Tableau n°9 : Valeurs de transmission à  $1064\text{ nm}$  pour les filtres *PMMA*

Références	<i>AIBN3</i>	<i>PB05</i>
Transmission (%)	82	83
Epaisseur (mm)	2,6	2,5

Les filtres optiques présentent tous une transmission élevée dans les domaines du visible et du proche infrarouge. Afin d'avoir un dispositif de limitation optique, la transmission requise doit être supérieure à 80 %<sup>19</sup>, en effet une transmission élevée est nécessaire pour permettre une observation de la scène à travers le filtre optique. Ainsi, les filtres optiques ont des valeurs de transmission suffisantes pour être caractérisés sur le banc optique à 1064 nm afin d'observer leurs propriétés non-linéaires. De plus, à 1064 nm, un régime hors-résonance est présent, en effet il n'y a pas de pic d'absorption à cette valeur.

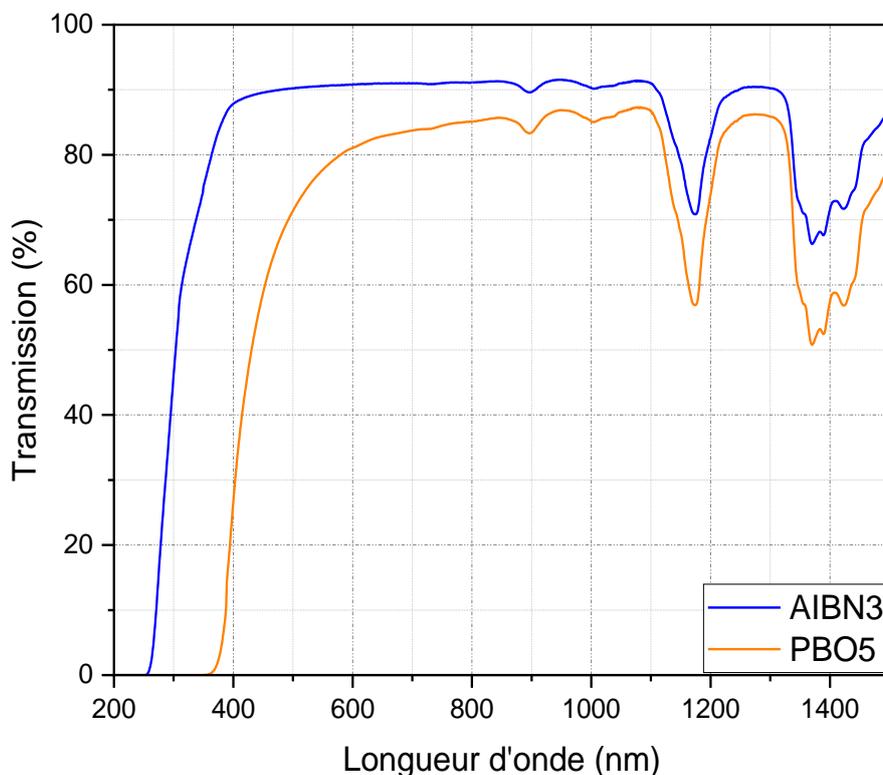


Figure 49 : Spectre de transmission des références AIBN3 et PBO5

Pour déterminer les pics caractéristiques correspondant aux principales fonctions des polymères constituant les filtres optiques, des analyses par *ATR – FTIR* sont effectuées (figure 50)<sup>125</sup>. L'analyse de ces spectres permet de mettre en évidence la disparition des doubles liaisons  $C = C$  du monomère vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats confirment ceux obtenus par *DSC* avec une conversion totale du *MMA* en *PMMA*. Les fonctions caractéristiques de la fonction méthacrylate sont les liaisons  $C = O$  et  $C - O - C$ . La bande  $C = O$  est observée respectivement à  $1725\text{ cm}^{-1}$  pour *AIBN3* et  $1714\text{ cm}^{-1}$  pour *PBO5*.

Concernant la bande  $C - O - C$  de la chaîne aliphatique, les vibrations de valence symétrique sont présentes à  $1146\text{ cm}^{-1}$  pour *AIBN3* et  $1148\text{ cm}^{-1}$  pour *PBO5*; les vibrations de valence asymétrique sont situées respectivement à  $1192\text{ cm}^{-1}$  et  $1194\text{ cm}^{-1}$  pour *AIBN3* et *PBO5*. Ces deux bandes  $C = O$  et  $C - O - C$  sont consistantes avec la présence de fonctions méthacrylates au sein de la matrice<sup>126,127</sup>.

Les signaux correspondant aux vibrations  $C - H$  sont observés pour les groupements  $-CH_2$  et  $-CH_3$ . Pour le filtre *AIBN3*, les bandes sont mesurées à  $2849\text{ cm}^{-1}$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes  $-CH_2$  et à  $2952\text{ cm}^{-1}$  et  $2990\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes  $-CH_3$ . De la même manière, les valeurs pour *PBO5* sont données pour les groupements  $-CH_2$  à  $2846\text{ cm}^{-1}$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$  et pour les groupements  $-CH_3$  à  $2948\text{ cm}^{-1}$  et  $2993\text{ cm}^{-1}$ .

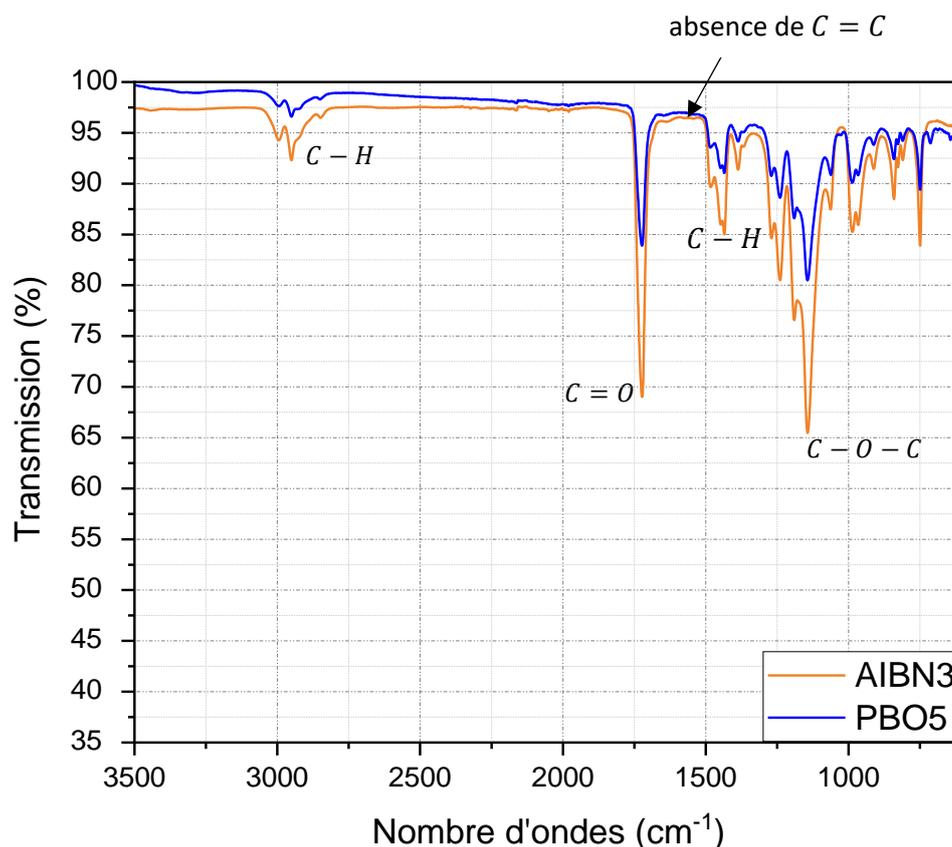


Figure 50 : Spectres ATR-FTIR des filtres optiques AIBN3 et PBO5 – matrice PMMA

#### I.B.2) Matrice thermodurcissable – SR834/CN1964

Comme précédemment pour le *PMMA*, la matrice *SR834/CN1964* (50 wt%/50 wt%), définie dans la partie II.A.2.a) du chapitre 2, que nous allons écrire *SR/CN* dans la suite de ce manuscrit, a été caractérisée. Pour l'ensemble des graphiques présentés, la référence *SR834 – 13* a été analysée et correspond à un filtre optique réalisé avec la matrice *SR/CN*. Le polymère formé étant thermodurcissable, la *Tg* est difficilement observable sur le thermogramme de *DSC*. Une *Tg* a malgré tout été mesurée à 158°C, proche de la valeur théorique calculée via la loi de Fox-Flory<sup>128</sup> à 160°C.

Concernant la conversion de la polymérisation celle-ci est de 100 %, aucun exotherme résiduel de réaction n'est observé indiquant la polymérisation complète du mélange réactionnel. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres filtres optiques analysés.

Par la suite, la transmission est mesurée par utilisation du *CARY 7000* afin de connaître sa valeur à 1064 nm. La figure 51 présente le spectre obtenu pour le filtre optique *SR834 – 13*.

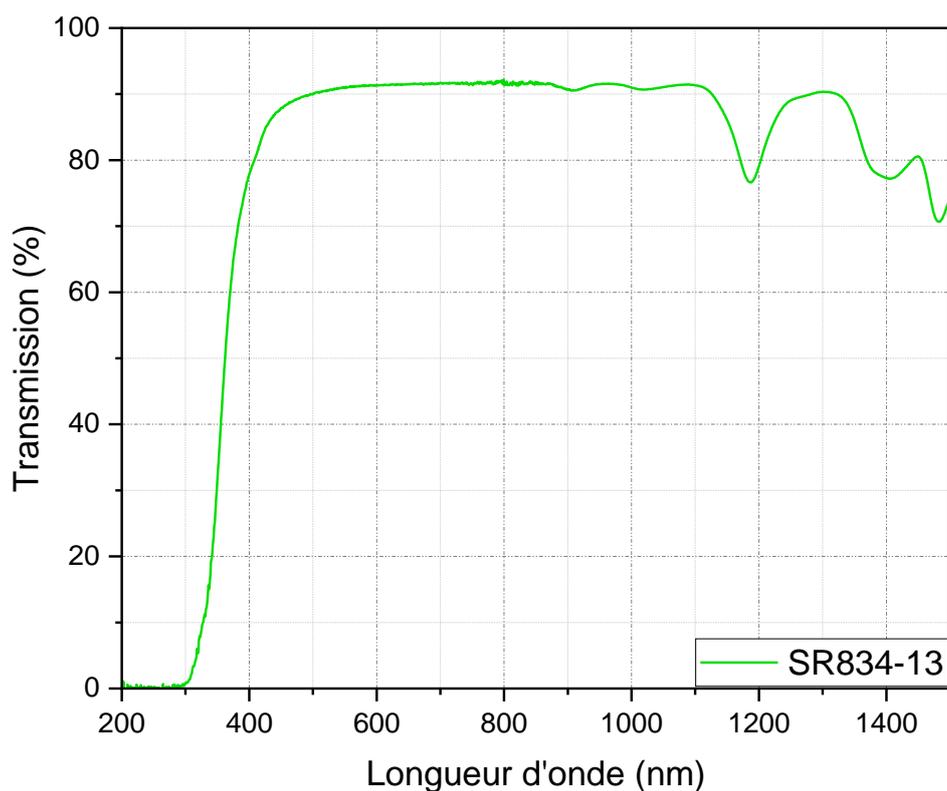


Figure 51 : Spectre de transmission du filtre optique SR834-13 – matrice SR/CN

La valeur de transmission obtenue sur le spectre à 1064 nm est égale à 91%. Cette valeur est en accord avec les spécifications requises, présentées dans l'introduction de ce manuscrit (i.e. une transmission élevée dans les domaines du visible et du proche IR), pour effectuer des manipulations sur banc optique. De plus, la transmission présente un aspect large bande ainsi qu'un régime hors-résonance. A noter pour ce filtre optique une épaisseur de 1,7mm.

Enfin, afin de compléter la caractérisation du filtre optique SR/CN, une analyse ATR est réalisée. Cette analyse met en évidence, comme précédemment les pics caractéristiques du polymère synthétisé et permet ainsi de retrouver les fonctions caractéristiques du composé SR/CN, ici méthacrylate et uréthane. La figure 52 présente le spectre obtenu pour le filtre optique SR834 – 13. Les différentes bandes sont observées suivant les valeurs trouvées dans la littérature<sup>125</sup>.

Les fonctions caractéristiques d'un composé méthacrylate<sup>129,130</sup>  $C=O$  et  $C-O-C$  sont attendues ainsi qu'une fonction uréthane  $N-H$ , provenant de l'oligomère CN1964. Sur le spectre infrarouge, la bande  $C=O$  est clairement définie à  $1714cm^{-1}$ . Les bandes  $C-O-C$  sont respectivement observées à  $1141cm^{-1}$  pour les vibrations de valence symétrique et à  $1235cm^{-1}$  pour les vibrations de valence asymétrique. Les signaux des vibrations  $-C-H$  sont détectés à  $2869cm^{-1}$  et  $2874cm^{-1}$  pour les bandes  $-CH_2$  et à  $2950cm^{-1}$  pour les fonctions  $-CH_3$ . Enfin à  $1530cm^{-1}$  et  $3380cm^{-1}$ , la bande  $-NH$  liée à la fonction uréthane<sup>129,130</sup> du composé CN1964, est observée. L'absence de doubles liaisons résiduelles à  $1600cm^{-1}$  est cohérente avec l'analyse DSC précédente.

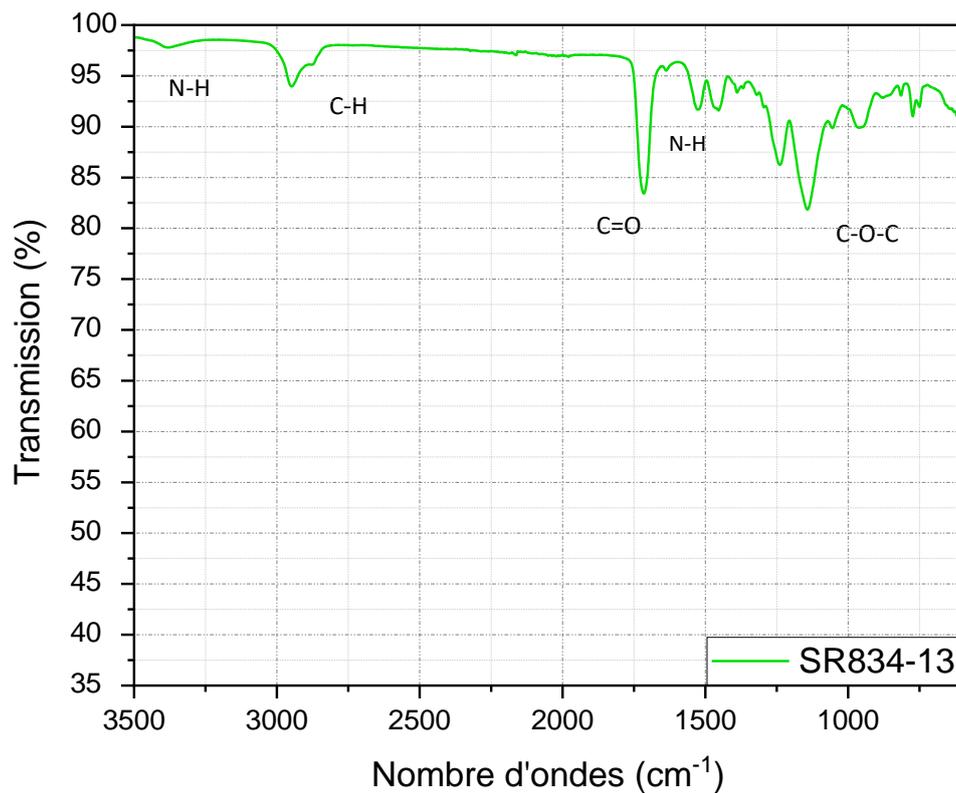


Figure 52 : Spectre ATR-FTIR du filtre SR834-13 – matrice SR/CN

Suite à la caractérisation des matrices *PMMA* et *SR/CN*, notamment pour confirmer le bon déroulement de la polymérisation, les propriétés optiques non-linéaires des systèmes sont mises en avant, dans un premier temps via l'étude de la transmission linéaire et non-linéaire des filtres optiques puis dans un second temps, une étude de la réfraction non-linéaire, phénomène observé dans nos matrices sans additif via la technique du close Z-scan.

### I.C) Propriétés non-linéaires

L'objectif de ce manuscrit est d'étudier le comportement non-linéaire des filtres optiques réalisés afin de déterminer leur efficacité comme limiteur optique. Ainsi, les transmissions linéaires et non-linéaires ont été mesurées puis les coefficients de réfraction non-linéaire calculés grâce à la technique du Z-scan. La comparaison des différentes valeurs ainsi obtenues permet d'identifier la référence de filtre optique (i.e. thermoplastique ou thermodurcissable) la plus propice à l'ajout d'additifs. De plus, les valeurs sont corrélées avec la facilité de mise en œuvre du processus de polymérisation.

### I.C.1) Mesure des transmissions linéaires et non-linéaires

- Généralités – mesures expérimentales

La mesure des transmissions non-linéaires se fait par utilisation du banc décrit dans la partie III.E.1) du chapitre 2. La transmission est tracée en fonction de l'énergie de l'impulsion incidente sur une courbe log-log présentée dans la figure 53. L'énergie incidente varie entre 1 nJ et 3 mJ.

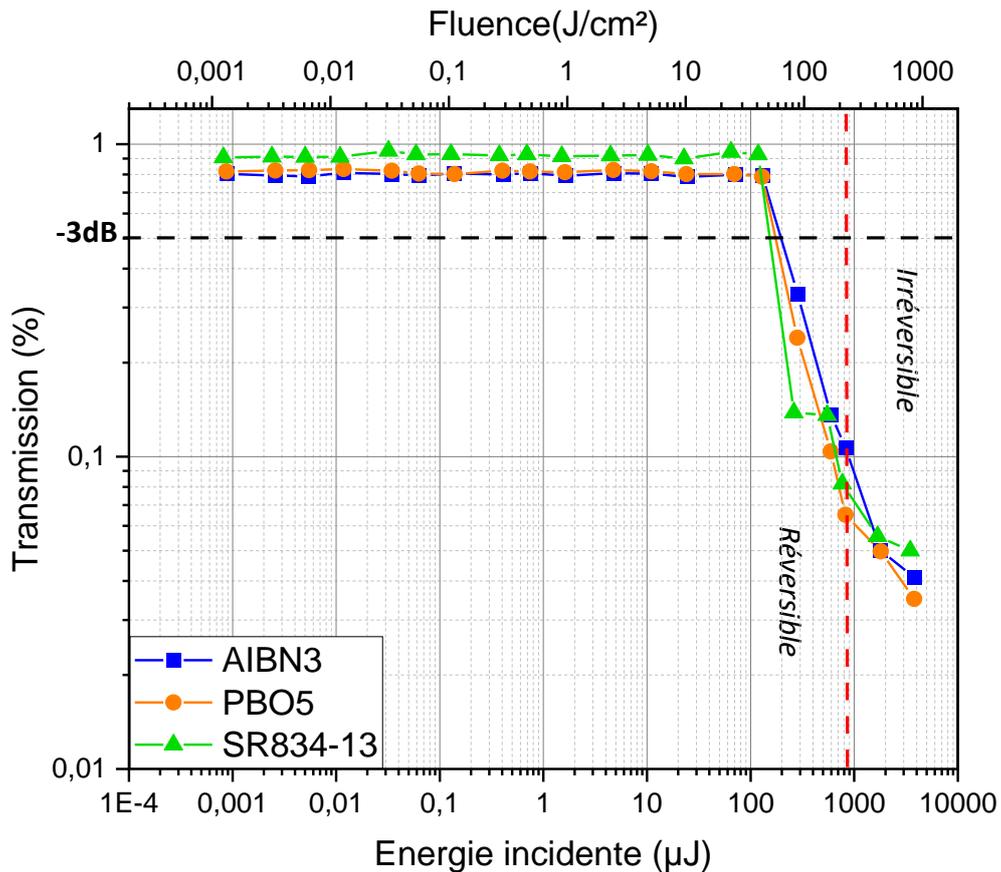


Figure 53 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références AIBN3, PBO5 et SR834-13

Un tel tracé met en évidence la coexistence de deux régimes gouvernés par un comportement linéaire et un comportement non-linéaire. Un spectre type de transmission non-linéaire est représenté par une transmission constante à des énergies incidentes faibles correspondant à un régime linéaire où le plateau est en bonne concordance avec les valeurs de la transmission des filtres optiques précédemment mesurées à 1064 nm. Les valeurs des transmissions à 1064 nm obtenues pour les filtres AIBN3, PBO5 et SR834 – 13 sont rappelées dans le tableau n°10. Pour rappel, les valeurs de transmissions sont suffisantes et répondent aux spécifications requises<sup>11</sup> (présentées dans l'introduction de ce manuscrit) pour permettre la détermination de leurs transmissions non-linéaires. De plus, suite aux différentes analyses réalisés au cours de cette étude, il a été observé que l'épaisseur du filtre optique n'a pas une influence majeure sur la transmission des filtres optiques.

Tableau n°10 : Transmission à 1064nm – matrices *PMMA* et *SR/CN*

Références	AIBN3	PBO5	SR834-13
Transmissions (%)	82	83	91
Epaisseur (mm)	2,6	2,5	4,3

Ce régime linéaire est suivi par un régime non-linéaire caractérisé par la diminution de la transmission des filtres optiques. La transmission non-linéaire est un paramètre crucial car il donne une première information sur la performance du filtre optique. De plus, la valeur des densités optiques permet d'aviser l'utilisateur sur l'efficacité du filtre comme limitant optique.

Le régime non-linéaire peut être divisé en deux parties, le domaine réversible et le domaine irréversible. A partir du domaine irréversible, et avec l'augmentation de l'énergie incidente, des impacts, formés par le laser, sont présents au sein du filtre optique. Ces dommages sont alors considérés comme irréversibles. Par ailleurs, le fait de travailler à 1 Hz permet d'éviter de générer des effets thermiques cumulatifs trop importants et ainsi d'éviter les dommages irréversibles trop tôt, à faible énergie.

Plusieurs définitions existent pour calculer cette transmission non-linéaire, deux définitions sont sélectionnées. Plus la valeur de cette transmission est basse, plus le filtre optique est considéré comme efficace.

- La première définition consiste à lire la valeur de seuil non-linéaire en prenant le dernier point présent sur le plateau linéaire avant la chute en transmission et le passage dans le domaine non-linéaire, le point de chute qui fait la transition entre les deux domaines.
- La seconde définition résulte de la valeur de l'énergie où la transmission chute de 3 dB par rapport à sa valeur initiale, c'est-à-dire la valeur du seuil non-linéaire lorsque la transmission présente une chute de 50 % par rapport à sa valeur initiale.

En outre, la valeur de la densité optique ( $D$ ) peut également être lue. La densité optique est donnée par :  $D = -\log_{10} T$  et est directement liée à la transmission. Dans le cadre de nos recherches, la valeur de la densité optique est prise à l'intersection entre le domaine réversible et irréversible. Ce choix d'effectuer la lecture à cet endroit est déterminé par rapport à la présence de dommages irréversibles. Il est donc plus judicieux de déterminer la densité optique, liée à l'efficacité du filtre optique en tant que limitant optique, avant que celui-ci ne soit irréversiblement endommagé.

- Comparaison des matrices *PMMA* – *SR/CN*

Le tableau n°11 donne les différentes valeurs des seuils non-linéaires conformément aux deux définitions mentionnées précédemment et également la valeur des densités optiques, déterminées sur la figure 53.

Tableau n°11 : Seuils non-linéaires – méthode du point de chute et du  $-3dB$   
– densités optiques – matrice *PMMA* et *SR/CN*

Références	AIBN3 (PMMA)	PBO5 (PMMA)	SR834-13 (SR/CN)
Seuil non-linéaire point de chute	130μJ	129μJ	119μJ
Seuil non-linéaire -3dB	200μJ	175μJ	150μJ
Densité optique	0,9	1,0	1,0

En observant les valeurs de seuil non-linéaire du tableau n°11, nous pouvons mettre en évidence des propriétés de limitation optique semblables, avec des valeurs proches entre les filtres à matrice *PMMA* et à matrice *SR/CN*.

Comme mentionné précédemment, le processus de polymérisation du *MMA* en *PMMA* présente un problème de bullage en cours de synthèse. Afin de s'affranchir de ce problème de bullage, le mélange *SR/CN* est sélectionné comme matrice. De plus, le filtre *SR/CN* présente un seuil non-linéaire intéressant pour l'utiliser comme matrice de base dans ce projet de thèse.

- Comparaison des matrices SR, CN et SR/CN

La figure 54 permet d'observer les courbes log-log de la transmission en fonction de l'énergie incidente des composés seuls sous forme de filtres optiques, *SR834* et *CN1964*, ainsi que du mélange *SR/CN* avec le filtre optique *SR834* – 13.

Les valeurs relatives aux seuils non-linéaires des filtres optiques ainsi que leur densité optique sont présentées dans le tableau n°12.

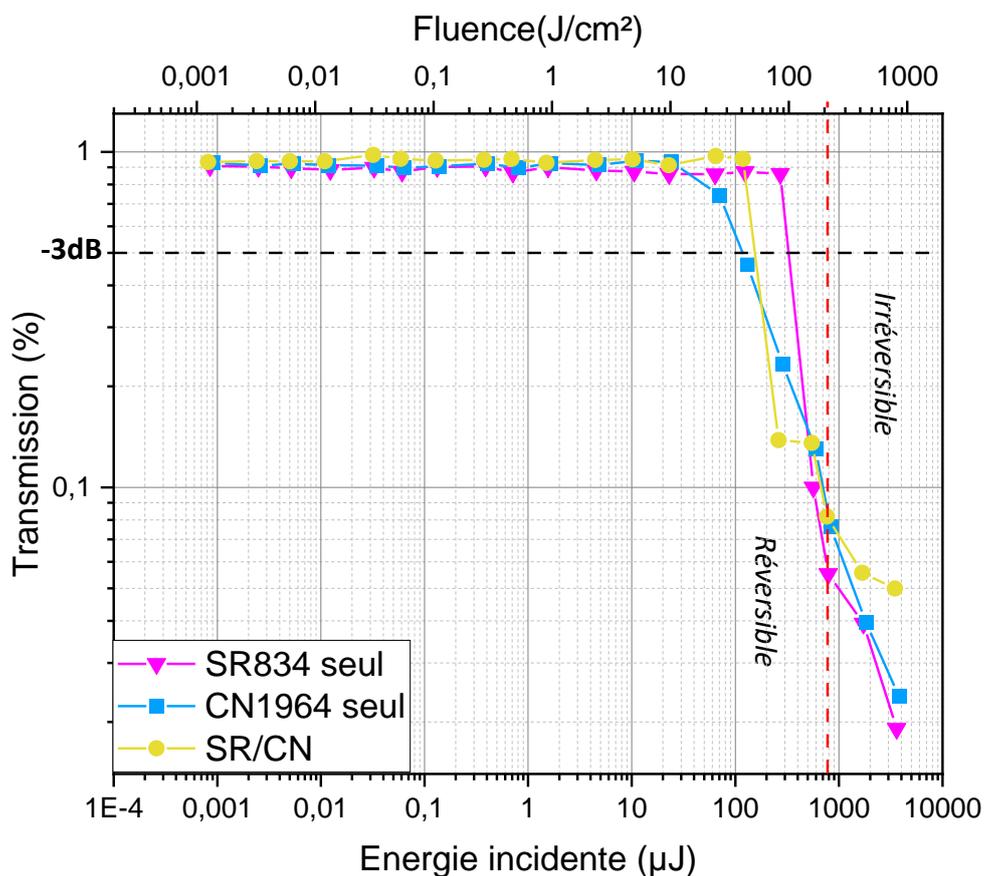


Figure 54 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Filtres optiques SR, CN et SR/CN

Tableau n°12 : Seuils non-linéaires – méthode du point de chute et du  $-3dB$   
– densités optiques – matrice  $SR$ ,  $CN$  et  $SR/CN$

Références	SR834	CN1964	SR834-13 (SR/CN)
Seuil non-linéaire point de chute	272 $\mu$ J	25 $\mu$ J	119 $\mu$ J
Seuil non-linéaire -3dB	320 $\mu$ J	110 $\mu$ J	175 $\mu$ J
Densité optique	1,1	1,0	1,0

Les seuils non-linéaires présentés dans le tableau n°12 montrent la différence entre les trois matrices et témoignent de la concordance entre les valeurs des matrices seules (i.e. 272  $\mu$ J pour  $SR834$  et 25  $\mu$ J pour  $CN1964$ ) qui rejoignent celle de la matrice sous forme du mélange  $SR/CN$  (i.e. 119 $\mu$ J).

En effet, le filtre  $SR834$  présente un seuil assez élevé là où le filtre  $CN1964$  possède un seuil faible. La valeur du seuil  $SR/CN$  démontre ainsi l'effet d'un composé sur le second.

Malgré le bas seuil de l'oligomère  $CN1964$ , sa haute viscosité ne permet pas de l'utiliser en tant que matrice seule, d'où l'ajout du monomère  $SR834$ . Le fait que celui-ci présente un seuil plus élevé entraîne la hausse du seuil du mélange. Toutefois cette hausse est raisonnable et permet l'utilisation du mélange  $SR/CN$  comme matrice de base. De plus, les valeurs de densités optiques montrent que les différents filtres optiques présentent une efficacité de limitant optique similaire.

Afin de caractériser les propriétés non-linéaires du filtre optique  $SR/CN$  mais également celles de la matrice  $PMMA$ , la technique du close z-scan est employée. Cette technique permet d'étudier le phénomène de réfraction non-linéaire. En effet, bien que la lecture des seuils non-linéaires donne une première indication sur l'efficacité des filtres optiques, une étude approfondie par Z-scan permet de mieux comprendre les phénomènes non-linéaires présents au sein des filtres optiques.

### I.C.2) Mesure de la réfraction non-linéaire par le close Z-scan

- Généralités – observation du phénomène de réfraction non-linéaire

Comme mentionné dans la partie I.B.5.b) du chapitre 1, le close Z-scan permet de déterminer l'indice de réfraction non-linéaire,  $n_2$ . En effet, pour ces filtres optiques sans charge, seul un phénomène de réfraction non-linéaire est envisageable, majoritairement d'origine thermique. Un échauffement localisé aura pour conséquence une variation de l'indice de réfraction du milieu. Qualitativement, un effet pic vallée est attendu. En configuration close Z-scan, un diaphragme est placé devant le détecteur et permet d'estimer des effets d'auto-focalisation et d'auto-défocalisation.

La transmission de l'ouverture est définie par  $S = 1 - e^{-2(\frac{r_a}{w_a})^2}$  où  $r_a$  et  $w_a$  correspondent respectivement au rayon d'ouverture équivalent à 200  $\mu$ m et au rayon du faisceau dans le plan de l'ouverture égal à 3,4 mm. Dans le cadre de cette étude,  $S = 0,02$ .

La figure 55 présente les résultats expérimentaux ainsi que les correspondances théoriques à une énergie de  $300 \mu J$  afin de se trouver dans le domaine réversible du régime non-linéaire. Une non-linéarité négative est clairement observée avec l'allure pic vallée qui suggère un effet d'auto-défocalisation. La correspondance théorique sur la figure 55 résulte des équations modélisant la transmission normalisée lorsque l'auto-défocalisation se produit permettant d'en déduire l'indice de réfraction non-linéaire<sup>131</sup>.

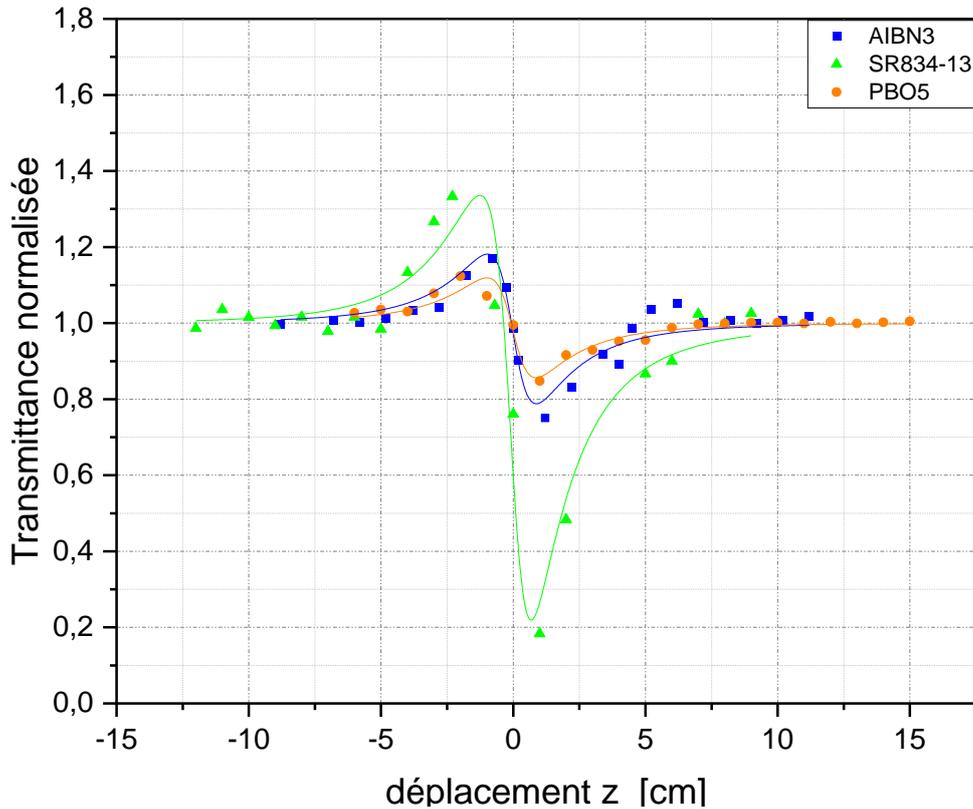


Figure 55 : Réfraction non-linéaire par close Z-scan pour les filtres AIBN6, PBO7 et SR834-13 – Points expérimentaux et leur fit théorique

La figure 55 permet de déterminer les indices de réfraction non-linéaire électronique et thermique, ces indices permettent de mettre en avant le caractère non-linéaire plus ou moins prononcé des filtres optiques testés. Ceux-ci sont déterminés dans la suite de cette étude.

- Réfraction non-linéaire électronique

Pour la réfraction non-linéaire du troisième ordre, l'indice de réfraction  $n$  vaut :

$$n = n_0 + n_2 I = n_0 + \Delta n \quad (1)$$

où  $I$  correspond à l'irradiance en  $W/cm^2$  et  $n_0$  à l'indice de réfraction linéaire. Concernant la différence d'indice de réfraction non-linéaire  $\Delta n$ , son calcul dépend de la détermination de la distorsion de phase  $\Delta\phi_0$ .

En mode close Z-scan, la transmission normalisée selon l'axe de propagation  $z$  s'écrit  $T(z)$  est égale à<sup>40</sup> :

$$T(z) = 1 + \frac{4a}{(a^2 + 9)(a^2 + 1)} \Delta\phi_0 - \frac{2(a^2 + 3)}{(a^2 + 9)(a^2 + 1)} \Delta\psi_0 \quad (2)$$

Où  $\alpha$  correspond au déplacement réduit ( $\alpha = \frac{z}{z_0}$ ) avec  $z$  le déplacement linéaire et  $z_0$  la longueur de diffraction (Rayleigh).  $\Delta\phi_0$  et  $\Delta\psi_0$  sont des paramètres importants qui caractérisent le déphasage de l'onde électromagnétique dans le milieu en conséquence de la distorsion de cette dernière due aux effets de réfraction et d'absorption non-linéaires respectivement<sup>121</sup>.

Ici, la distorsion de l'onde, induite par le phénomène de réfraction non-linéaire étudié peut être définie par<sup>40</sup> :

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (3)$$

Dans la mesure où seul le phénomène de réfraction non-linéaire est observé,  $\Delta\phi_0$  uniquement est utilisé pour le reste des calculs de cette étude. En effet, les filtres qui sont pour l'instant ne présentent pas d'absorption non-linéaire<sup>122</sup> car ces filtres ne possèdent pas d'additifs dans la matrice.

Le tableau n°13 met en évidence les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $L_{eff}$  utilisées lors de la prochaine étape qui consiste au calcul de l'indice de réfraction non-linéaire.  $\alpha$  correspond au coefficient d'absorption linéaire et  $L_{eff}$  à la longueur effective de l'échantillon.  $L_{eff}$  peut être définie par :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (4)$$

Avec  $L$ , la longueur de l'échantillon.

Tableau n°13 : Longueurs effectives et coefficients d'absorption des références AIBN, PBO et SR/CN

Références	AIBN3 - PMMA	PBO5 - PMMA	SR/CN – SR834-13
$L_{eff}$ (cm)	0,050	0,050	0,048
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	20	20	20

Le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  est lié à la transparence du matériau. Ainsi, l'obtention dans le tableau n°13 de valeurs faibles est logique, en effet les filtres optiques obtenus sont transparents. Nous sommes dans un régime d'absorption de volume.

En utilisant les relations (2) et (3), les valeurs de l'indice de réfraction  $n_2$  sont calculées et présentées dans le tableau n°14. La valeur de l'irradiance pic  $I$  est égal dans ce cas à  $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e. correspondant à une énergie de 300  $\mu\text{J}$ ),  $n_2$  est alors défini selon :

$$n_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{I_0} \frac{1}{L_{eff}} \Delta\phi_0 \quad (5)$$

Tableau n°14 : Indices de réfraction non-linéaire des références  
AIBN, PBO et SR/CN

Références	AIBN3 - PMMA	PBO5 - PMMA	SR/CN – SR834-13
$n_2$ (cm <sup>2</sup> /W)	$-4.75 \times 10^{-17}$	$-4.07 \times 10^{-17}$	$-1.29 \times 10^{-16}$

Les valeurs obtenues dans le tableau n°14 sont cohérentes avec les valeurs observées dans la littérature<sup>133</sup>. En effet, des valeurs similaires ont été obtenues pour des matrices à base méthacrylate, par exemple un système *PMMA/WO<sub>3</sub>* avec un indice de réfraction égal à  $-7.1 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/W<sup>121</sup> dont la valeur est plus élevée que celles présentées dans le tableau et ainsi légèrement meilleure, en effet le système de la littérature présente un additif dans la matrice *PMMA* expliquant un meilleur effet non-linéaire.

- Réfraction non-linéaire thermique

Concernant l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$ , une contribution due à un effet thermique est à considérer. En effet, la nature thermique de la non-linéarité est connectée à la chaleur induite par le laser consécutive à l'absorption du faisceau laser étroitement focalisé<sup>40</sup>.

Un tel effet peut être dû à un mélange entre un processus rapide de propagation de l'onde acoustique (initiée par l'effet laser) et un effet cumulatif se traduisant par une variation lente de l'état stationnaire de la densité du milieu due à l'accroissement de la charge thermique de la zone d'absorption<sup>132</sup>.

Ce processus produit des variations de la densité de la matière due à la propagation des ondes acoustiques après un échauffement local. De plus, les effets thermiques ne doivent pas être négligés dans le cas d'un faisceau laser pulsé nanoseconde<sup>133</sup>.

Les variations d'indice de réfraction induites thermiquement peuvent être prises en compte dans le cas où un régime d'état stationnaire est considéré et où les conditions suivantes sont respectées (6).

$$\frac{\tau_p}{\tau_{ac}} \gg 1 \quad (6)$$

Où  $\tau_p$  désigne la largeur du pulse et  $\tau_{ac}$  représente le temps de transition d'une onde acoustique<sup>134</sup>.

$$\tau_{ac} = \frac{\omega_0}{v_s} = 0,4ns \quad (7) \text{ et } \tau_p = 4ns$$

Avec  $\omega_0$  la taille du faisceau et  $v_s$  la vitesse du son dans le milieu.

La condition du régime stationnaire est vérifiée et le changement d'indice de réfraction induit thermiquement suit la formule suivante<sup>40</sup> :

$$n_{2th} = \frac{\Delta n_{th}}{I} = -\frac{dn}{dT} \cdot \frac{1}{2} \frac{\tau_p \alpha}{\rho C_p} \quad (8)$$

Avec,  $\rho$  et  $C_p$  correspondant à la densité et à la capacité thermique spécifique respectivement. Pour le *PMMA* ces valeurs sont respectivement égales à 1,18 g/cm<sup>3</sup> et 1,466 J/g/K.<sup>135</sup>;  $dn/dT$ <sup>136,137</sup> correspond au coefficient thermo-optique avec une valeur de  $10^{-4} K^{-1}$ .

Après calcul, l'indice de réfraction thermique  $n_{2th} = -2,3 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/W$

En considérant que la distribution de l'indice de réfraction non-linéaire dans le matériau a une double contribution, la première émerge des non-linéarités optiques du troisième ordre, à savoir la réfraction non-linéaire électronique et la seconde résulte des effets thermiques induits de l'absorption linéaire. Ainsi, l'indice de réfraction non-linéaire global peut s'exprimer selon l'équation :

$$n_{2tot} = n_2 + n_{2th}(9)$$

L'indice de réfraction d'origine thermique  $n_{2th} = -2,3 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/W$  présente une valeur d'environ 3 ordres de magnitude supérieurs par rapport à l'indice de réfraction d'origine électronique. Toutefois, il ne peut être affirmé une origine du changement d'indice de réfraction non-linéaire dominé par des effets thermiques, en effet, celui-ci a été calculé uniquement en se basant sur des valeurs provenant de la littérature. Là où les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction électronique ont été calculées par l'expérience suite aux mesures réalisées par la méthode du close Z-scan. Ainsi, à ce stade, il peut être conclu une influence similaire des indices de réfraction non-linéaire d'origine thermique et électronique sur la réfraction non-linéaire du matériau.

En l'absence de composants non-linéaires dans la matrice (e.g. un absorbeur à deux photons ou une molécule présentant un effet d'absorbant saturable inverse)<sup>138</sup>, il est à noter qu'uniquement des effets de réfraction non-linéaire (thermique et électronique) sont attendus comme phénomène principal.

Dans le cadre de cette étude, le filtre *SR/CN* présente la plus grande vallée comparativement aux filtres *PMMA* (*AIBN3* et *PBO5*), indiquant des effets non-linéaires plus prononcés se produisant au sein du filtre.

## I.D) Conclusion

Pour pallier un problème de bullage lors de la synthèse du thermoplastique (i.e. *PMMA*), un mélange entre un monomère et un oligomère *SR/CN* est réalisé. Le mélange se base sur une formulation contenant 50% *SR* et 50% *CN* afin de diminuer la *Tg* élevée du *SR* et de diminuer la viscosité trop élevée du *CN*.

En conclusion de cette première partie du chapitre 3, deux types de matrices ont été synthétisés, une matrice thermoplastique (i.e. *PMMA*) et une matrice thermodurcissable (i.e. *SR/CN*).

Tout d'abord, les résultats des seuils non-linéaires obtenus ont démontré une similitude entre les effets non-linéaires des filtres optiques, avec des valeurs semblables. Afin de mettre en avant une différence éventuelle entre les deux types de matrice (i.e. thermoplastique et thermodurcissable), le close Z-scan est utilisé.

Les résultats obtenus par close Z-scan pour les différentes matrices montrent des effets non-linéaires liés à un phénomène de réfraction non-linéaire induit par des effets thermiques provenant de l'échauffement du laser sur le filtre et par des effets électroniques Kerr. La réfraction non-linéaire est plus importante pour le filtre *SR/CN* avec un indice de réfraction  $n_2 = -1.29 \cdot 10^{-16}$ , là où les références *PBO5* et *AIBN3* présentent respectivement des valeurs de  $n_2 = -4.07 \cdot 10^{-17}$  et  $n_2 = -4.75 \cdot 10^{-17}$ . Cela indique une efficacité du filtre *SR/CN* plus intéressante comparée aux filtres *PMMA* en termes de non-linéarité.

Enfin, la matrice définitive pour réaliser l'ensemble des filtres optiques a été sélectionnée (*SR/CN*), pour la facilité de son processus de polymérisation et l'obtention de résultats non-linéaires encourageants pour l'ajout d'additifs au sein de la matrice.

## II. Matrice thermodurcissable en présence d'additifs azobenzènes

Pour poursuivre les recherches sur la non-linéarité des filtres optiques, la matrice thermodurcissable *SR/CN* a été formulée avec deux additifs azobenzènes (i.e. *DR1* et *DR13*) et leurs versions fonctionnalisées (i.e. *DR1 - M* et *DR13 - M*) dont les processus de synthèse sont décrits dans le chapitre 2.

Pour rappel, les additifs azobenzènes employés sont de types pseudo-stilbènes, et présentent un système « push-pull » de part et d'autre des groupements benzéniques rattachés au groupe azo. Les deux molécules sont données dans la figure 56. Les molécules type « push-pull » engendrent des transferts de charges entre groupements donneur et accepteur, donnant lieu à de hautes polarisabilités directement liées à la non-linéarité du matériau final. La présence d'un caractère non-linéaire en fait des additifs intéressants pour un ajout dans la matrice.

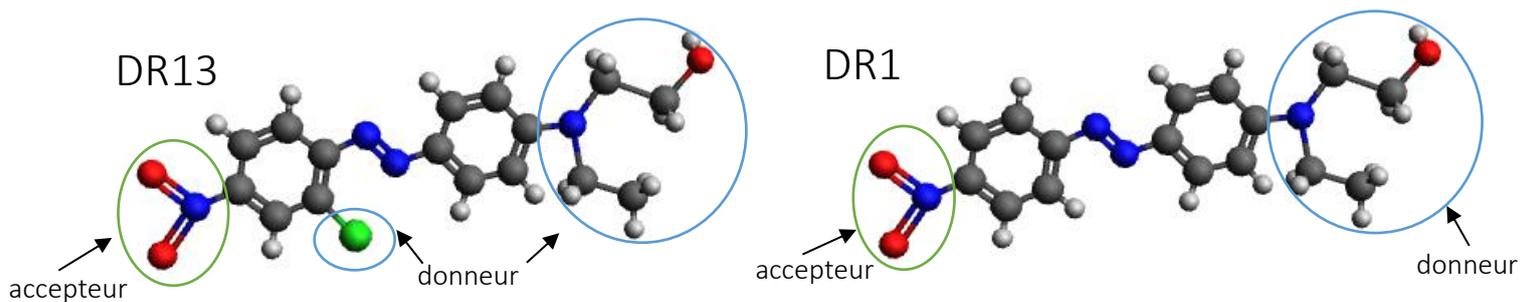


Figure 56 : Additifs azobenzènes *DR13* et *DR1*

Cette partie est divisée en 5 sous-parties, qui correspondent à la caractérisation des matériaux puis à l'étude en optique non-linéaire des 4 systèmes étudiés, *DR13*, *DR13 - M*, *DR1* et *DR1 - M*. Dans un premier temps, les filtres optiques sont caractérisés. Par soucis de clarté, un seul spectre est établi (i.e. correspondant à une concentration donnée) puis un tableau qui met en avant les données des différents filtres optiques pour l'ensemble des concentrations (en masse) 0,01 %, 0,02 %, 0,05 %, 0,10 % et 0,20 % est présenté. Ces concentrations ont été sélectionnées afin d'établir l'évolution de la non-linéarité à différentes teneurs en azobenzène, à valeur très faible et valeur plus élevée, proches de valeurs étudiées dans la littérature et incorporées à des matrices *PMMA* et *PLA*<sup>139</sup>. Dans un second temps, chaque système est étudié, avec une étude Z-scan approfondie pour les filtres *DR13*.

### II.A) Caractérisation des filtres optiques

Les filtres optiques ont été caractérisés via trois analyses, la *DSC*, afin d'attester du bon déroulé de la polymérisation, la spectroscopie *UV/VIS/IR* pour déterminer les transmissions des différents filtres optiques, en amont des études sur banc optique et la spectroscopie *IR* mode *ATR* pour observer les pics caractéristiques des filtres optiques.

Dans un premier temps, une analyse thermique est effectuée par *DSC*, le but étant de vérifier l'absence d'exotherme de réaction indiquant une polymérisation complète. L'analyse d'un filtre *DR13* témoigne de l'absence d'exotherme de réaction sur le premier cycle indiquant une conversion totale.

A noter, l'absence de température de transition vitreuse sur le premier et le second cycle du thermogramme. L'ajout du *DR13*, ou tout autre additif azobenzène, au sein de la matrice n'a pas d'influence sur la polymérisation, et ce quelle que soit la teneur en additif dans le filtre optique *SR/CN*.

Par la suite, des mesures de transmission et d'absorbance ont été effectuées via le *CARY 7000*. La transmission est mesurée entre 200 et 1500 *nm*, cette plage est sélectionnée pour mesurer la transmission des filtres optiques à 1064 *nm*. L'absorbance est enregistrée sur une plage comprise entre 200 et 800 *nm*. Les figures 57 et 58 regroupent respectivement les spectres de transmission et d'absorption des différents filtres *DR* pour une concentration de 0,01 *wt%* en additifs. Le tableau n°15 présente les valeurs de transmission pour les différentes quantités d'additifs ajoutées dans la matrice *SR/CN*.

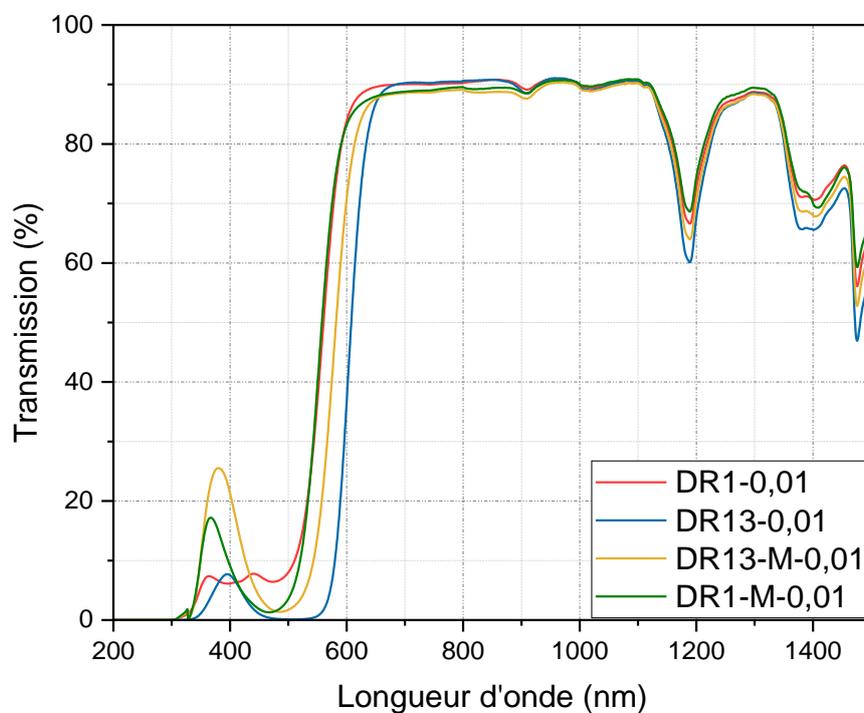


Figure 57 : Spectres de transmission des filtres optiques *DR1*, *DR1-M*, *DR13* et *DR13-M* pour une concentration de 0,01 *wt%*

Les différentes références étudiées présentent des spectres de transmission similaires avec une zone de légère transmission entre 320 et 450 *nm*, valeur importante pour la suite des travaux présentés dans le chapitre 4 concernant l'impression 3D des filtres optiques. Cette zone de transmission est également observable sur le spectre d'absorbance (figure 58) où les filtres optiques voient leur absorbance diminuée sur la zone 320-450 *nm*. Par rapport au spectre de transmission du filtre optique *SR/CN*, la zone ici observée est due à la présence d'un additif azobenzène *DR* au sein du filtre optique. De plus, l'épaisseur des filtres n'influe pas sur la transmission obtenue.

Tableau n°15 : Transmission à 1064 nm pour les filtres *SR/CN* – *DR* – fonction de la quantité d'additifs dans la matrice

Références [Additifs]wt%	DR13 (%)	DR1 (%)	DR13-M (%)	DR1-M (%)
0,01	90	90	90	91
0,02	90	90	90	91
0,05	90	90	89	90
0,10	90	89	88	88
0,20	89	90	86	87

Pour rappel, le filtre *SR/CN* possède une transmission de 91 % à 1064 nm. Ainsi, l'ajout d'un additif dans la matrice influe peu sur la transmission des filtres optiques. Les valeurs de transmission des différents filtres sont dans les spécifications requises à 1064 nm pour permettre des mesures et une étude des propriétés non-linéaires sur les divers bancs optiques. De plus, les filtres optiques présentent un spectre favorable sur une large bande spectrale pouvant permettre leur utilisation à d'autres longueurs d'ondes (à partir de 500-600 nm jusqu'à 2000 nm).

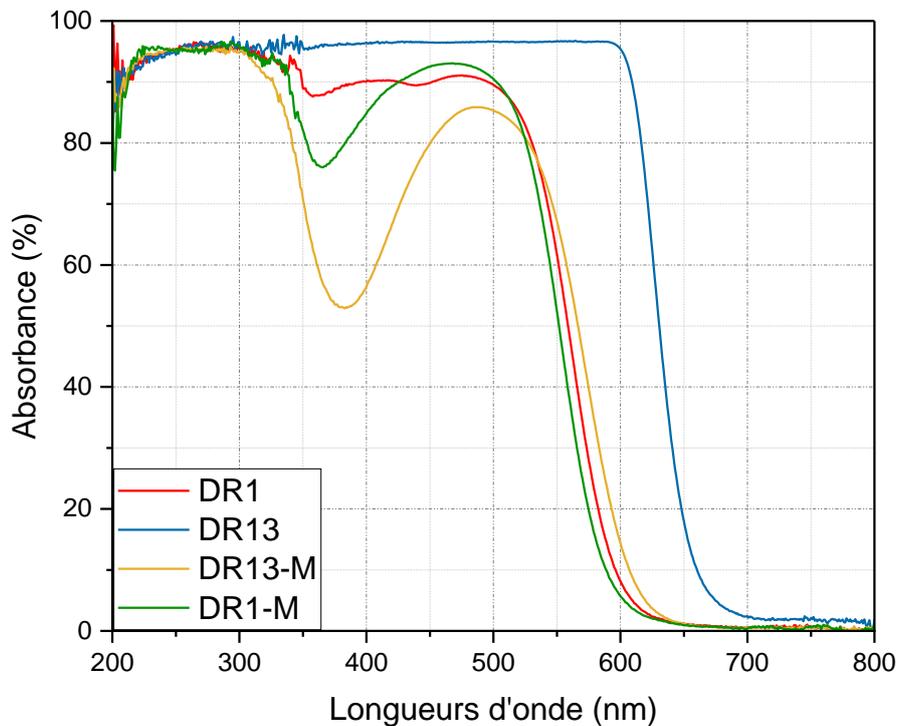


Figure 58 : Spectres d'absorption des filtres optiques *DR1*, *DR1-M*, *DR13* et *DR13-M* pour une concentration de 0,01 %

Pour corrélérer les résultats obtenus par *DSC*, les spectres *IR* caractérisant les fonctions présentes dans les filtres optiques sont obtenus.

Comme dans la partie précédente, concernant la matrice thermodurcissable *SR/CN*, les spectres, présentés sur la figure 59 sont identiques et les pics caractéristiques sont observés pour des valeurs de nombre d'ondes similaires. En effet concernant les fonctions principales, les pics des liaisons  $C = O$ ,  $C - O - C$  et  $N - H$  sont observés. De plus, les fonctions secondaires, c'est à dire les bandes correspondant aux vibrations  $C - H$  des  $-CH_2$  et des  $-CH_3$  sont présentes sur les spectres étudiés.

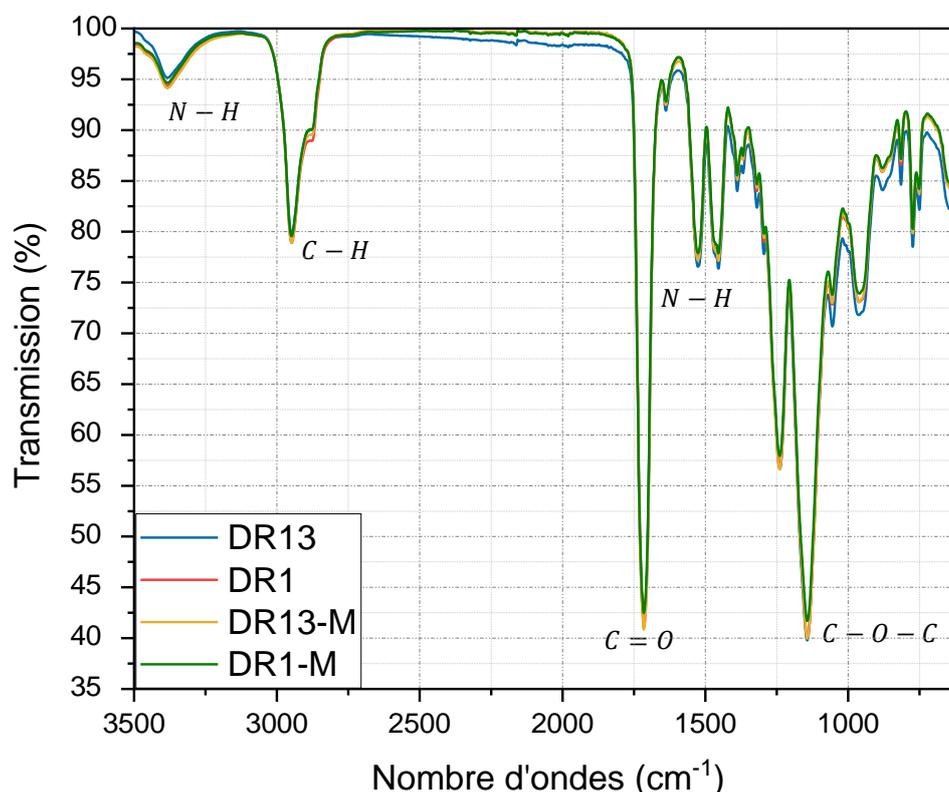


Figure 59 : Spectres ATR-FTIR des filtres DR13, DR1, DR13-M et DR1-M – matrice *SR/CN* (0,01 wt% en additif)

L'infrarouge confirme le fait qu'une polymérisation totale est obtenue avec la disparition des liaisons  $C = C$  vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Cette observation est valable pour l'ensemble des filtres optiques réalisés, quel que soit l'additif ajouté et sa teneur au sein de la matrice.

Afin de déterminer les propriétés non-linéaires des différents filtres optiques, chaque type de filtre optique (i.e. *DR13*, *DR13 - M*, *DR1* et *DR1 - M*) suit une série de mesures sur banc optique. Ainsi, pour les filtres optiques *DR13* et *DR1*, trois types d'analyses sur les bancs optiques précédemment détaillés sont effectuées, des mesures de transmissions linéaires et non-linéaires, la mise en avant des phénomènes d'absorption et de réfraction non-linéaire par la technique du Z-scan et l'observation de l'efficacité des filtres via une étude optronique.

Pour les filtres optiques *DR13 - M* et *DR1 - M*, deux types d'analyses sont effectués, les mesures des seuils non-linéaire couplées à l'étude optronique des filtres. L'étude par Z-scan pour ces filtres optiques n'est pas présentée pour ne pas surcharger le manuscrit.

La première étude qui a été réalisée au cours de ce projet de thèse, sur l'ajout d'additifs au sein de la matrice, concerne le *DR13*. Ainsi, une étude de Z-scan plus approfondie a été effectuée et est présentée dans la partie II.B).

## II.B) Filtres optiques matrice SR/CN + DR13

Les filtres *DR13* correspondent à la matrice *SR/CN* avec l'additif azobenzène *DR13*. La figure 61 présente les filtres obtenus après polymérisation et polissage, avec une quantité en additif azobenzène *DR13* croissante de gauche à droite. Le processus de synthèse est expliqué dans le chapitre 2, partie II.a.2.b).

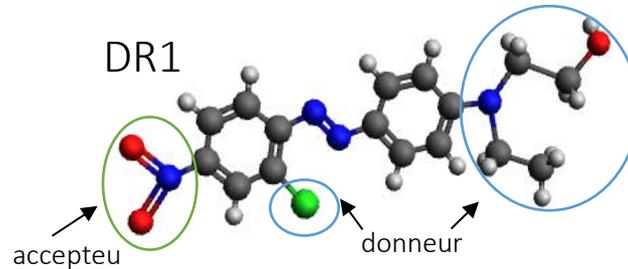


Figure 60 : Additifs azobenzènes *DR13*



Figure 61 : Filtres optiques – matrice *SR/CN* – Disperse Red 13 – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite

### II.B.1) Mesure des seuils non-linéaires des filtres optiques

- Observation des transmissions linéaires et non-linéaires

Dans les mêmes conditions que celles énoncées dans la sous partie I.C.1) les valeurs de seuils non-linéaires ont été mesurées. Puis, les valeurs de densité optique sont déterminées par lecture à l'intersection entre les domaines réversibles et irréversibles. Pour rappel, ces données permettent de donner une indication quant à l'efficacité des filtres optiques.

La figure 62 et le tableau n°16 présentent les résultats obtenus pour la série *DR13*. Les seuils non-linéaires obtenus ont été comparés à la référence *SR/CN* sans additif.

Pour les deux méthodes de lecture employées, la tendance des valeurs de seuil non-linéaire est la même. L'ajout de l'additif azobenzène *DR13* présente un intérêt par rapport à la matrice seule jusqu'à une certaine quantité d'additif. En effet pour des teneurs comprises en 0,01 et 0,05 wt%, les seuils non-linéaires sont inférieurs à la valeur de la référence *SR/CN*. De plus, les densités optiques suivent la même tendance. En revanche, pour des valeurs en additif supérieures, à 0,1 % et 0,2 % en masse, les valeurs sont plus élevées.

Il est intéressant de noter le comportement des filtres *DR13* – 0,05 ; *DR13* – 0,02 et *DR13* – 0,01 où en réduisant la quantité en additifs, le caractère de limitant optique des filtres optiques augmente. De fait, la figure 62 présente l'évolution de ce caractère de limitant optique où un déplacement vers la gauche des courbes de seuils non-linéaires (i.e. blueshift) est observé pour des quantités d'additif plus faibles.

Tableau n°16 : Tableau récapitulatif des seuils non-linéaires par lecture graphique sur la figure 62 - Seuils non linéaire après application d'un modèle théorique – Valeurs des densités optiques – Filtres optiques DR13

Références	SR/CN	DR13-0,01	DR13-0,02	DR13-0,05	DR13-0,10	DR13-0,20
Seuil non-linéaire point de chute expérimental	119 $\mu\text{J}$	23 $\mu\text{J}$	23 $\mu\text{J}$	67 $\mu\text{J}$	262 $\mu\text{J}$	258 $\mu\text{J}$
Seuil non-linéaire - 3dB expérimental	175 $\mu\text{J}$	75 $\mu\text{J}$	85 $\mu\text{J}$	96 $\mu\text{J}$	330 $\mu\text{J}$	320 $\mu\text{J}$
Seuil non-linéaire – fitting théorique	188 $\mu\text{J}$	79 $\mu\text{J}$	79 $\mu\text{J}$	105 $\mu\text{J}$	312 $\mu\text{J}$	450 $\mu\text{J}$
Densité optique	1,0	1,7	1,5	1,4	0,9	0,9

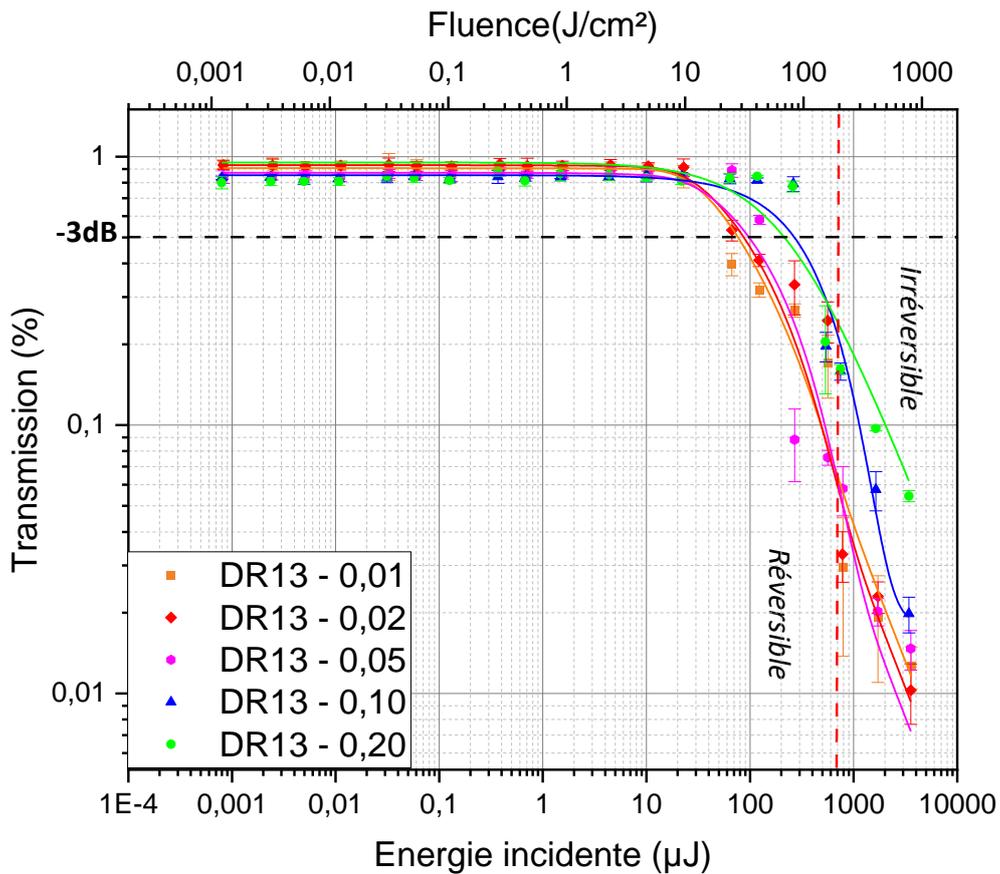


Figure 62 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Filtres optiques SR/CN – DR13 (wt%) – Modèle théorique en trait plein

En s'intéressant aux valeurs de densité optique, il est également possible de constater qu'avec la diminution de la quantité d'additif dans les filtres optiques, les capacités de limitant optique sont augmentées. Là où la référence DR13 – 0,2 présente une  $DO = 0,9$ , la référence DR13 – 0,01 a une  $DO = 1,7$ . Une telle différence peut s'expliquer par la présence éventuelle d'un comportement d'absorbeur saturable (SA) du filtre optique DR13 – 0,2, avec une transition vers un comportement d'absorbeur saturable inverse (RSA). Cet effet d'absorbeur saturable est considéré comme indésirable pour la limitation optique.

Le phénomène d'absorbeur saturable (SA) est observé pour des systèmes dont les électrons  $\pi$  sont largement délocalisés<sup>139</sup>, comme par exemple pour des systèmes avec un autre additif azo, l'azophloxine (figure 63), dont le comportement lors de sa soumission à des radiations laser de haute énergie est décrit dans différents travaux par Parvin et al.<sup>140</sup> et également par Gayathri et al.<sup>141,142</sup>.

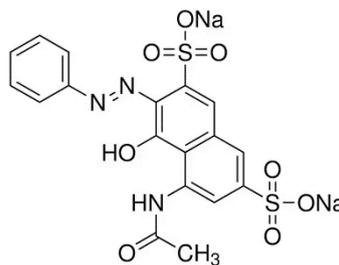


Figure 63 : Molécule d'azophloxine

De plus, ce phénomène est également lié au chaos moléculaire au sein de l'échantillon lorsque la concentration en DR13 au sein du filtre optique augmente. Là où celui-ci, à l'inverse, diminue quand la concentration en DR13 est moindre dans le filtre optique.

- Application de modèles théoriques

Pour vérifier cette hypothèse, un modèle théorique est utilisé, dont la correspondance avec les points expérimentaux est également présentée sur la figure 62, représenté par les lignes de même couleur.

Ce modèle se base sur les états d'absorption excités SA / RSA qui existent, par exemple dans des films PMMA dopés à la phtalocyanine, qui est un composé aromatique macrocyclique<sup>143</sup>. Ce modèle suppose que la section efficace d'absorption est fonction de la densité d'énergie laser  $E$  se déplaçant (selon l'axe  $z$ ) à travers un milieu non-linéaire absorbant tel que<sup>144</sup> :

$$\frac{dE}{dz} = -\sigma_0 E N_0 - \mu_1 E^2 N_0 \quad (1)$$

Où  $\sigma_0$  représente la section efficace d'absorption de l'état fondamental,  $\mu_1$  est la section efficace d'absorption du premier état singulet excité et  $N_0$  la densité de l'état fondamental.  $\sigma_0 N_0$  et  $\mu_1 N_0$  sont respectivement les coefficients d'absorption linéaire et non-linéaire. Par intégration de l'équation (1), la relation suivante est obtenue :

$$E_{out} = \frac{T_0 E_{in}}{\left[ 1 + (1 - T_0) \frac{E_{in}}{E_{th}} \right]} \quad (2)$$

Dans la relation (2),  $E_{in}$ ,  $E_{out}$ ,  $E_{th}$  correspondent respectivement à l'énergie ou la densité d'énergie d'entrée, de sortie et de seuil.  $T_0$  est la transmission linéaire.

L'équation (2) supposant une activité de *SA / RSA* dans le milieu moléculaire a été utilisée comme modèle théorique de la transmission en fonction de l'énergie incidente du laser sur la figure 62. Ce modèle théorique fonctionne pour la référence *DR13 – 0,20 wt%*, cela semble confirmer la différence de comportement entre les filtres optiques en fonction de la quantité d'additif.

Toutefois, pour comprendre le comportement dans les filtres optiques dont la quantité en additif est moindre, un modèle théorique basé sur la théorie d'absorption multi-photonique (*MPA*) est employé<sup>145</sup>. La transmission en fonction de l'énergie incidente s'écrit selon :

$$T = T_0 \left[ C \cdot e^{\left\{ -\left(\frac{E_{in}}{E_{th}}\right)^{1/2} \right\}} + (1 - C) \left( 1 - e^{\left\{ -\left(\frac{E_{in}}{E_{th}}\right)^{1/2} \right\}} \right) \right] \quad (3)$$

Dans l'équation (3), *C* correspond à la constante reliée à l'atténuation non-linéaire du matériau (qui n'est pas forcément seulement de l'absorption non-linéaire).

Comme présenté sur la figure 62, il est intéressant d'observer que le modèle théorique se corrèle relativement bien aux données expérimentales obtenues pour les autres filtres optiques (i.e. *DR13 – 0,01 wt%* à *DR13 – 0,10 wt%*).

Les équations (2) et (3) permettent ainsi d'obtenir les valeurs théoriques des seuils non-linéaire grâce aux paramètres des modèles retenus. Les résultats sont donnés dans le tableau n°16. Il est possible de constater un ordre de grandeur identique entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les différents filtres optiques *DR13*.

Deux modèles ont été employés pour s'approcher des hypothèses émises quant aux comportements non-linéaires des filtres optiques. Après analyse, un modèle pour des comportements *SA/RSA* a été sélectionné avec une correspondance entre points expérimentaux et le fit théorique, pour le filtre optique *DR13 – 0,2 wt%*, dont le seuil non-linéaire élevé suggère un passage d'absorbeur saturable (*SA*) à un absorbeur saturable inverse (*RSA*), toutefois, cette hypothèse ne peut être validée que par une étude approfondie réalisée par open Z-scan et présentée dans la suite de cette partie.

Un second modèle a été choisi pour le reste des filtres optiques (i.e. de *0,01 wt%* à *0,10 wt%*) qui s'inscrit sur la base de la théorie d'absorption multi-photonique (*MPA*) où les filtres alors analysés voient leurs seuils non-linéaires diminuer lorsque la quantité d'additif dans la matrice diminue.

De plus, bien que le filtre optique *DR13 – 0,10wt%* présente un seuil non-linéaire proche de celui du filtre optique *DR13 – 0,20 wt%*, l'utilisation des modèles indique que le filtre optique *DR13 – 0,10wt%* ne se comporte pas de la même manière que le filtre optique *DR13 – 0,20 wt%*.

Ainsi, cela semble démontrer que les systèmes passent d'un régime *SA/RSA* à haute teneur en additif vers un régime d'absorbeur multi-photons (*MPA*) lorsque cette teneur en additif diminue.

- Mesure des énergies de gap optique

Toutefois, pour confirmer la présence d'un régime d'absorbeur multi-photon (*MPA*), les énergies de gap optique ( $E_g$ ) sont déterminées par extrapolation des spectres d'absorption, selon la méthode de  $Tauc$ <sup>146</sup>.

Le tracé de Tauc est réalisé en utilisant les transitions bande à bande indirectes,  $\frac{1}{\lambda}$  est tracé en fonction de  $\left(\frac{A}{\lambda}\right)^{1/m}$ , avec  $A$  l'absorbance,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $m$  un indice dépendant de la nature des transitions électroniques responsables de l'absorption, où un comportement linéaire est attendu dans la région de haute énergie, correspondant à une forte absorption pour les longueurs d'ondes les plus faibles. La figure 64 présente le type de courbes obtenues.

Par une extrapolation de la portion linéaire jusqu'à l'abscisse du graphique, l'énergie de gap optique  $E_g$  du filtre peut être obtenue par une lecture directe de la valeur au croisement avec la barre des abscisses et une multiplication de ladite valeur par 1239,83 (équivalent à une combinaison de la constante de Planck et de la vitesse de la lumière)<sup>147</sup>.

Dans le cas décrit ici, la procédure est réalisée pour une valeur de  $m = 2$ , d'autres coefficients existent (i.e.  $m = \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{3}$  ou 3) utilisés en fonction du cas étudié<sup>148</sup>. Le coefficient  $m = 2$  est employé dans les matériaux amorphes avec des transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  indirectes<sup>139</sup>. Les résultats obtenus pour les filtres optiques DR13 sont présentés dans le tableau n°17.

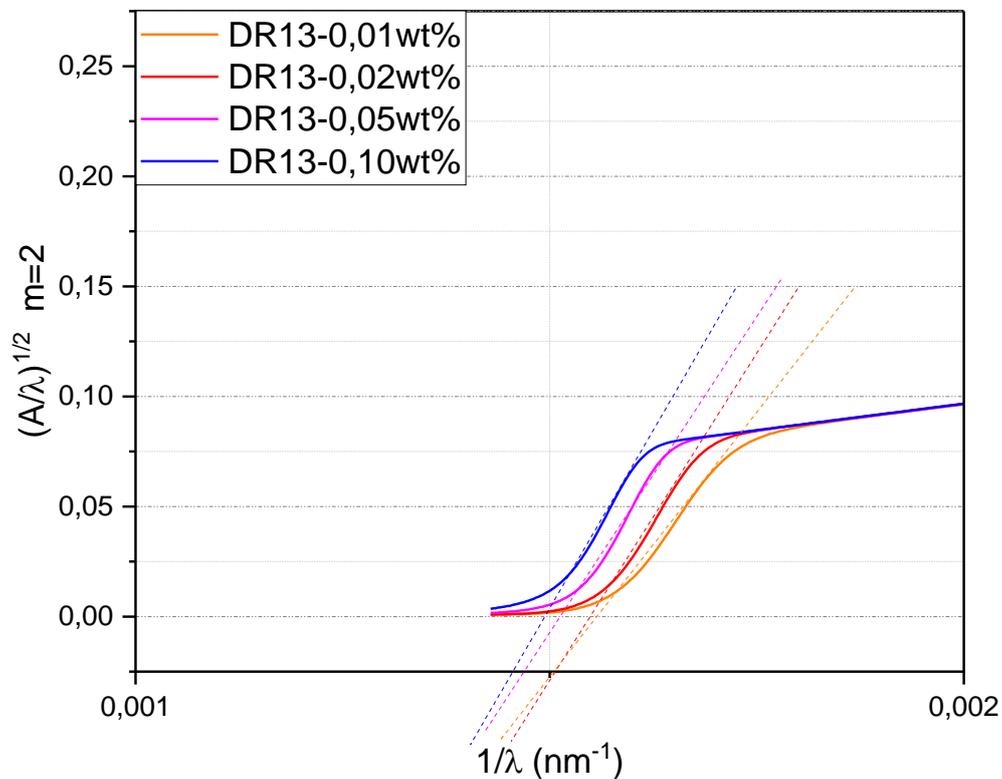


Figure 64 : Courbes caractéristiques de la méthode de Tauc – Mesure des énergies de gap optique – Filtres DR13

Tableau n°17 : Valeurs des énergies de gap optique – filtres optiques  
DR13

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$E_g(eV)$	1,9	1,9	1,9	1,8

Pour une longueur d'onde de  $1064\text{ nm}$ , la valeur de l'énergie incidente des photons est de  $1,1\text{ eV}$ . Cette valeur a une grande importance puisqu'elle permet de comprendre et de mettre en avant quel type d'absorption non-linéaire a lieu dans les filtres optiques. En effet, aux regards des valeurs des bandes d'énergie optique, comprises entre  $1,8$  et  $1,9\text{ eV}$ , il est possible de dire que le régime n'est pas un régime d'absorption multi-photonique (*MPA*) mais un régime d'absorption à deux photons (*2PA* ou *TPA*). Des valeurs de bandes d'énergie ont été trouvées dans la littérature, dans leurs études sur la non-linéarité du 3<sup>ème</sup> ordre dans les colorants azo, Chen et al.<sup>149</sup> étudient la molécule d'azobenzène *DR13* et donnent une valeur de bande d'énergie optique  $E_g = 2,10\text{ eV}$  en utilisant également la méthode de Tauc. La valeur obtenue est dans le même ordre de grandeur que celles présentées dans le tableau n°17 et indique le caractère d'absorbant à deux photons de l'azobenzène *DR13*.

- Conclusion

Comme énoncé précédemment, le modèle mis en place pour établir une concordance avec les points expérimentaux sur le type de régime d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques reste purement théorique. Ainsi, le modèle employé a permis de comprendre que le régime non-linéaire au sein des filtres optiques n'est pas un régime d'absorbant saturable inverse (*RSA*) mais un régime d'absorbant de photons. La détermination des énergies de gap optique a ainsi permis d'établir avec davantage de précision le type d'absorbant de photons. Les filtres présentent un régime d'absorbant à deux photons (*2PA*) et non un système multi-photonique (*MPA*), les bandes d'énergies étant inférieures à  $2,2\text{ eV}$  (i.e. deux fois la valeur de l'énergie incidente à  $1064\text{ nm}$ ,  $1,1\text{ eV}$  ; valeur au-dessus de laquelle le régime est alors multi-photonique).

Par la suite, cette sous-partie a établi l'hypothèse selon laquelle un phénomène d'absorption différent est présent lorsque la quantité en additif au sein de la matrice augmente. Le modèle théorique utilisé a mis en lumière la possible présence d'un passage entre un phénomène d'absorbant saturable (*SA*) à un phénomène d'absorbant saturable inverse (*RSA*). De ce fait, afin de valider l'hypothèse de la présence éventuelle d'un phénomène d'absorbant saturable (*SA*) pour des filtres optiques dont la charge en additif est plus élevée (i.e. dans le cas présent à  $0,20\text{ wt\%}$ ), des mesures par open Z-scan ont été effectuées. De plus, ce mode permet également de mettre en avant les phénomènes d'absorption non-linéaire pour des filtres optiques dont la charge en additif est plus faible (i.e.  $0,10\text{ wt\%}$ ,  $0,05\text{ wt\%}$ ,  $0,02\text{ wt\%}$  et  $0,01\text{ wt\%}$ ) avec le calcul du coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$ .

Dans une même dynamique, des mesures par close Z-scan sont réalisées afin de mettre en évidence des phénomènes de réfraction non-linéaire au sein des filtres optiques, avec la détermination de l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$ . Par corrélation entre les deux modes close et open du Z-scan, les effets non-linéaires plus ou moins prononcés au sein des filtres peuvent être observés en fonction de la quantité en additif avec l'influence de celle-ci sur les propriétés optiques des filtres.

## II.B.2) Etude des filtres optiques par Z-scan

Les phénomènes d'absorption et de réfraction non-linéaire au sein d'un matériau optique peuvent être quantifiés grâce à l'utilisation de la technique du Z-scan, une méthode de caractérisation fiable et sensible. La sensibilité de la mesure dépend du facteur d'ouverture  $S$ , celui-ci est défini avec précision. Pour nos mesures, La transmission de l'ouverture est donnée par la formule<sup>133</sup> :

$$S = 1 - e^{-2\left(\frac{r_a}{w_a}\right)^2}$$

où  $r_a$  et  $w_a$  correspondent respectivement au rayon d'ouverture équivalent à  $200 \mu\text{m}$  et au rayon du faisceau dans le plan de l'ouverture égal à  $3,4 \text{ mm}$ , ainsi, la transmission de l'ouverture est égale à  $0,02$ .

### II.B.2.a) Réponse des échantillons via l'open Z-scan – Etude des régimes SA/RSA

- Généralités - observation du phénomène SA/RSA

Des mesures par open Z-scan ont été mises en place afin d'explorer le phénomène d'absorbant saturable (SA) supposé pour des filtres optiques avec une charge en additif élevée (i.e.  $0,2 \text{ wt}\%$ ).

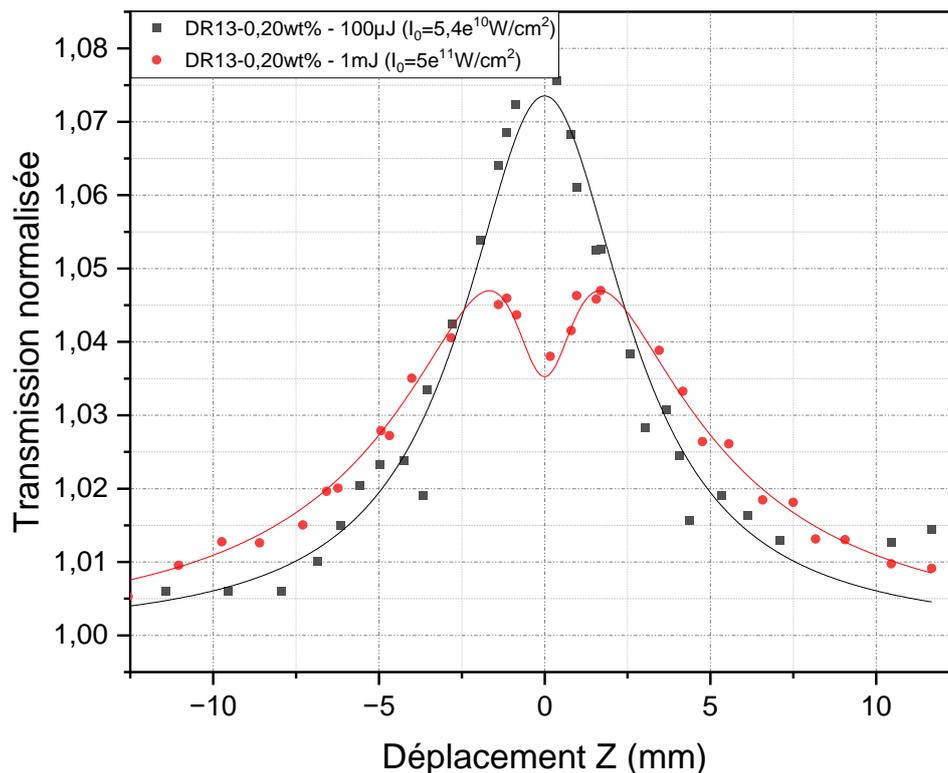


Figure 65 : Transmissions normalisées dans une configuration open Z-scan pour le filtre optique DR13-0,2 wt%. Mise en évidence d'une transition d'un régime SA (carré noir) à  $5,4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$  en régime RSA à  $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (rond rouge) – Modèle théorique de l'équation (8) défini par les traits continus.

Afin de déterminer la présence ou non d'un phénomène d'absorption différent au sein des filtres optiques, la stratégie expérimentale a été réalisée comme suit.

Dans un premier temps, l'ensemble des filtres optiques (i.e. DR13 0,01 wt% à DR13 – 0,20 wt%) a été analysé à une énergie incidente de 1 mJ correspondant à une irradiance laser de  $5.10^{11} \text{ W/cm}^2$ . Dans un second temps, il a été observé une allure de courbe différente des autres pour le filtre optique DR13 – 0,20 wt%, comme observé sur la figure 65 avec le tracé rouge (i.e. allure de vallée pour le reste des filtres). Dans un troisième et dernier temps, l'énergie incidente a été diminuée à 100  $\mu\text{J}$  ce qui correspond à une irradiance laser de  $5,4. 10^{10} \text{ W/cm}^2$  afin d'observer un éventuel changement. Ainsi, un signal, tracé en noir, est observé à 100  $\mu\text{J}$  pour le filtre DR13 – 0,20 wt% confirmant la présence du passage d'un régime SA à un régime RSA.

La coexistence des deux régimes d'absorption est clairement démontrée dans la figure 65, indiquant un comportement évident de SA à une énergie incidente de 100  $\mu\text{J}$  (tracé noir) et un début de régime RSA perceptible à 1 mJ (tracé rouge).

L'augmentation observée de la transmission à 100  $\mu\text{J}$  peut être attribuée à une réduction de la perte d'absorption optique. Cependant, DR13 – 0,20 wt% ne peut être considéré comme un matériau strictement sous régime SA. En effet, contrairement à un matériau strictement SA, à une énergie incidente plus élevée, le matériau passe à un début de régime de RSA qui se distingue par l'apparition d'une baisse de transmission à 1 mJ.

Des observations similaires, où le passage d'un régime SA / RSA dépend de l'intensité, ont été faites dans la littérature. Par exemple, Gao et al. font mention de solutions aqueuses de nanoparticules de platine. En utilisant un laser nanoseconde à 532 nm<sup>150</sup>. Rao et al. ont montré que l'effet d'absorption non-linéaire dans la Rhodamine B change d'un régime SA à RSA quand la concentration ou l'intensité sont augmentées<sup>151</sup>.

Il est à noter également qu'il existe une forte probabilité pour que le matériau possède plus d'un processus d'absorption non-linéaire simultanément sous l'excitation d'une radiation laser intense<sup>152</sup> (i.e. coexistence d'un régime SA et RSA pour le filtre optique DR13 – 0,20 wt%).

- Modèle théorique – méthode de décomposition Adomian

Pour répondre au mieux à l'affirmation émise, la théorie de l'open Z-scan pour le passage du régime SA à un environnement d'absorption non-linéaire multiple développé par Gu et al est utilisée, avec la méthode de décomposition Adomian<sup>153</sup>.

Tout d'abord, les expressions sous forme Adomian de l'intensité laser incidente ( $I_0$ ) et transmise ( $I_{tra}$ ) au travers du filtre sont données dans les équations (4) et (5) respectivement. En assumant une distribution du faisceau Gaussien, cela donne :

$$I_0(a, t) = \left[ \frac{I_0(t)}{(1 + a^2)} \right] e^{\frac{-2r^2}{\omega^2(a)}} \quad (4)$$

où  $\omega^2(a) = \omega_0^2(1 + a^2)$  qui correspond au rayon du faisceau avec  $a = \frac{z}{z_0}$  défini comme la position relative de l'échantillon. ( $z_0$  est la longueur de diffraction précédemment définie).

$$I_{tra} = I_0(a, t) \left[ 1 + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\alpha(I_0)L_{eff})^m}{m+1} \frac{g_m(I_0/I_{sat})}{(1 + I_0/I_{sat})^{2m-1}} \right] \quad (5)$$

Où  $g_m = \frac{I_0}{I_{sat}}$  est une forme polynomiale dépendante du paramètre  $\frac{I_0}{I_{sat}}$  expliqué par Gu et al<sup>152</sup>.  $I_{sat}$  est l'intensité de saturation, aussi appelée intensité de l'état stationnaire.

Dans la relation (6) le coefficient d'absorption  $\alpha(I_0)$  dépendant de l'intensité peut être exprimé selon :

$$\alpha(I_0) = \alpha_0 \frac{1}{1 + \frac{I_0}{I_{sat}}} + \beta I_0 \quad (6)$$

Où  $\beta$  désigne le coefficient d'absorption non-linéaire. En substituant l'équation (4) dans l'équation (5), l'expression finale de la transmission normalisée en fonction du déplacement  $z$  peut être donnée :

$$T_{norm}(a, t) = \frac{\int_0^{\infty} I_{tra}(a, t) r dr}{e^{-\alpha(I_0)L_{eff}} \int_0^{\infty} I_0(a, t) r dr} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \left[ \left( \frac{-\alpha(I_0)L_{eff}}{m+1} \right) m \cdot \frac{\ln \left( 1 + \frac{I_0/I_{sat}}{1+a^2} \right)}{\left( 1 + \frac{I_0/I_{sat}}{1+a^2} \right)} \right] \quad (7)$$

Les valeurs des coefficients d'absorption linéaire et de la longueur efficace sont présentées dans le tableau n°18.

Tableau n°18 : Références du modèle théorique liées à la relation (7) – série SR/CN + DR13-0,20 wt%

Références	DR13-0,20 wt%
$\alpha_0 (cm^{-1})$	16,93
$L_{eff} (cm)$	0,059

Dans le cadre de notre étude et comme décrit sur la figure 65, les modèles théoriques sont en concordance avec les points expérimentaux obtenus suite aux mesures en open Z-scan, de ce fait, dans la relation (7), le développement de la transmission normalisée  $T_{norm}(a, t)$  est limité au terme polynomial du premier ordre en contraste avec le modèle de Gu et al<sup>153</sup>. Le modèle théorique établi par Gu et al. permet d'estimer avec précision les paramètres  $I_{sat}$  et  $\beta$  et est capable d'identifier avec exactitude le changement de régime *SA* à *RSA* comme démontré dans la figure 65.

Le fit a été effectué afin d'obtenir l'intensité de saturation  $I_{sat}$  et le coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  dans le cas du filtre DR13 – 0,20 wt% pour les régimes *SA* et *RSA*. Ces valeurs sont données dans le tableau n°19.

Tableau n°19 : Rendements du fit (8) du SA ( $I_0 = 5,4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ) et du RSA ( $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ) – données expérimentales de la figure n°71 - DR13 – 0,20 wt%

DR13-0,2wt%	SA	RSA
$I_{sat} \text{ (W/cm}^2\text{)}$	$4,0 \times 10^{10}$	$9,5 \times 10^9$
$\beta \text{ (cm/GW)}$	39	50

Bien que peu répandu, le passage du SA en RSA a été mis en évidence principalement pour des matériaux dans des conditions expérimentales proches ou centrées sur la résonance d'absorption (i.e. 532nm), avec un coefficient d'absorption linéaire large<sup>139,140</sup>.

Ainsi, dans la littérature, différentes valeurs ont été observées, Rao et al. ont obtenu une valeur de  $\beta = 5,8 \text{ cm/GW}$  et un  $I_{sat} = 1,9 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$  avec des solutions de Rhodamine B<sup>151</sup>. Liu et al. ont également donné une valeur similaire de  $\beta = 4,6 \text{ cm/GW}$ <sup>154</sup> pour des systèmes composites à base de PCBM (butanoate de méthyle). Plus proche de la valeur obtenue ici pour le DR13 – 0,20 wt%, Gao et al<sup>154</sup>. ont mis en évidence une valeur de  $\beta = 32 \text{ cm/GW}$  et un  $I_{sat} = 1,10 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$  pour des nanoparticules de platine.

A noter toutefois que l'étude réalisée est faite dans des conditions hors-résonance à 1064nm. A ce jour, une seule étude a été réalisée dans les mêmes conditions au sein de notre laboratoire<sup>139</sup>, avec des valeurs similaires de  $I_{sat} = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$  pour le régime SA et  $1,0 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$  pour le régime RSA, dans le cas d'un filtre optique à matrice PMMA avec un autre additif azo, l'azophloxine.

- Conclusion

La méthode de décomposition Adomian utilisée pour lier la théorie aux résultats expérimentaux a permis de confirmer la présence de deux régimes d'absorption non-linéaires au sein du filtre optique DR13 – 0,20 wt%, respectivement le passage d'un régime d'absorbant saturable (SA) à  $100 \mu\text{J}$  ( $I_0 = 5,4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ) à un régime d'absorbant saturable inverse (RSA) à  $1 \text{ mJ}$  ( $I_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ) pour une concentration en additif à 0,20 wt% correspondant à la quantité d'additif ajoutée la plus élevée au sein de la matrice SR/CN. Cela confirme l'hypothèse émise précédemment lors de l'étude de la figure 62 correspondant au tracé de la transmittance en fonction de l'énergie de la pulsation laser incidente où un modèle théorique a été utilisé pour lier les points expérimentaux à la théorie selon laquelle le filtre optique présente un comportement d'absorbant saturable inverse (RSA) comme observé sur la figure 65 à une énergie donnée de  $1 \text{ mJ}$ .

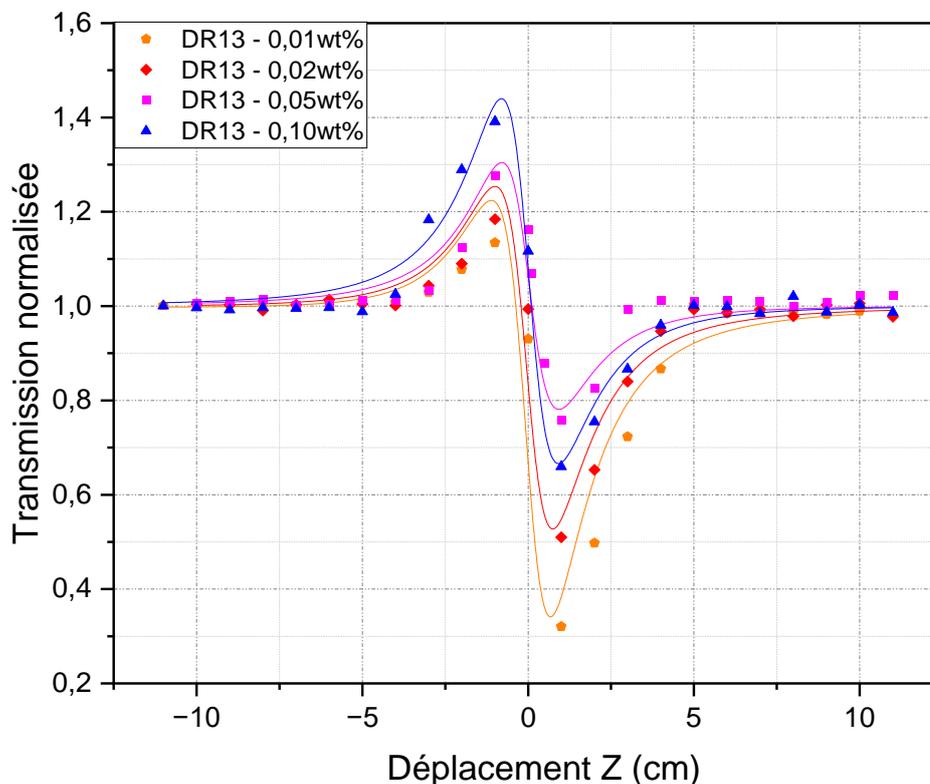
## II.B.2.b) Réponse des filtres optiques via le close Z-scan

- Observation du phénomène de réfraction non-linéaire

L'étude réalisée par close Z-scan permet d'observer les phénomènes de réfraction non-linéaire présents au sein des filtres optiques  $SR/CN + DR13 \text{ wt}\%$ .

La figure 66 met en évidence les points expérimentaux des filtres  $DR13 - 0,01 \text{ wt}\%$  ;  $DR13 - 0,02 \text{ wt}\%$  ;  $DR13 - 0,05 \text{ wt}\%$  et  $DR13 - 0,10 \text{ wt}\%$  pour une irradiance  $I_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e.  $1 \text{ mJ}$ ). Le dernier filtre de notre étude,  $DR13 - 0,20 \text{ wt}\%$  n'est pas présenté sur le graphique de la figure 66 dû à son comportement  $SA - RSA$  mis en évidence précédemment. De plus, sur la figure 66, les modèles théoriques basés sur les équations de la transmission normalisée quand les phénomènes d'auto-focalisation et d'auto-défocalisation se produisent sont corrélés avec les points expérimentaux.

Dans le cas présent et comme observé dans l'étude précédente (partie I.C.2) de ce chapitre), sur les filtres à base  $PMMA$  comparés à la matrice seule  $SR/CN$ , une non-linéarité négative est observée avec une forme de pic-vallée des courbes (figure 66). Cela sous-entend un effet d'auto-défocalisation.



- Modèle théorique

Le modèle théorique utilisé se base sur les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, décrit par Sheik Bahae<sup>40</sup>. Ces parties réelles  $Re\chi^{(3)}$  et imaginaires  $Im\chi^{(3)}$  sont reliées à la réfraction non-linéaire  $n_2$  et au coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  (notamment calculé dans la partie II.B.2)), et sont respectivement exprimées comme suit :

$$Re\chi^{(3)} = 2n_0^2\varepsilon^2cn_2 \quad (9)$$

$$Im\chi^{(3)} = \frac{n_0^2\varepsilon_0c\beta}{k} \quad (10)$$

Où  $n_0$  correspond au coefficient de réfraction linéaire,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $k$  représente le nombre d'ondes.

Dans notre cas, l'expression de la transmission normalisée peut s'écrire<sup>40</sup> :

$$T(z) = 1 + \frac{4a}{(a^2 + 9)(a^2 + 1)}\Delta\phi_0 - \frac{2(a^2 + 3)}{(a^2 + 9)(a^2 + 1)}\Delta\psi_0 \quad (11)$$

Dans la relation (11),  $a = \frac{z}{z_0}$  avec  $z$  le déplacement linéaire.  $\Delta\phi_0$  et  $\Delta\psi_0$  sont des paramètres importants qui correspondent au déphasage autour du point focal résultant de la distorsion d'onde respectivement due à la réfraction non-linéaire et à l'absorption non-linéaire. Consécutivement les deux termes peuvent s'écrire<sup>40</sup> :

$$\Delta\phi_0 = kn_2I_0L_{eff} \quad (12)$$

$$\Delta\psi_0 = \beta I_0 \frac{L_{eff}}{2} \quad (13)$$

Une version simplifiée de la formule (11) peut être exprimée suite à l'introduction d'un facteur de couplage ou de remplissage (i.e. rapport volumique)  $p$ <sup>155</sup> :

$$p = \frac{Im\chi^{(3)}}{Re\chi^{(3)}} = \frac{\beta}{2kn_2} = \frac{\Delta\psi_0}{\Delta\phi_0} \quad (14)$$

Cela permet d'écrire la forme simplifiée de la transmission normalisée selon l'équation suivante :

$$T(z) = 1 + \frac{2(-pa^2 + 2a - 3p)}{(a^2 + 9)(a^2 + 1)}\Delta\phi_0 \quad (15)$$

Sur la figure n°66 la forme de pic en vallée attendue et observée indique, comme précédemment mentionné, un effet d'auto-défocalisation relié à une non-linéarité négative (i.e.  $Re\chi^{(3)} < 0$ ).

- Réfraction non-linéaire thermique

Comme dans la partie I.C.2) de ce chapitre, une contribution due à un effet thermique est à considérer, de ce fait, les indices de réfraction non-linéaire thermiques  $n_{2th}$  sont calculés, et présentés dans le tableau n°20.

Tableau n°20 : Indices de réfraction thermiques des filtres optiques  
DR13-0,01-0,02-0,05 et 0,10 wt%

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$n_{2,th} \text{ (m}^2/\text{W)}$	$-1,15 \cdot 10^{-12}$	$-1,27 \cdot 10^{-12}$	$-1,26 \cdot 10^{-12}$	$-1,18 \cdot 10^{-12}$

- Réfraction non-linéaire électronique

Par l'utilisation de la formule (11), (12) et (15), le terme  $n_2$  est équivalent à :

$$n_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{I_0} \frac{1}{L_{eff}} \Delta\phi_0 \quad (16)$$

Le tableau n°21 met en évidence les valeurs de la constante d'absorption linéaire  $\alpha$  employée pour calculer les valeurs de la longueur effective  $L_{eff}$ , utilisées par la suite pour déterminer la valeur de l'indice de réfraction  $n_2$ .

Tableau n°21 : Constantes du modèle de fit liées à la relation (11) – série SR/CN + DR13

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$\alpha_0 (cm^{-1})$	19,13	21,15	20,95	19,70
$L_{eff} (cm)$	0,052	0,047	0,048	0,051

Les valeurs des indices de réfraction  $n_2$  des différents filtres optiques DR13 wt%, sont données dans le tableau n°22.

Tableau n°22 : Indices de réfraction électroniques des filtres optiques DR13-0,01-0,02-0,05 et 0,10 wt%

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$n_2 (cm^2/W)$	$-9,09 \cdot 10^{-16}$	$-8,48 \cdot 10^{-16}$	$-8,41 \cdot 10^{-16}$	$-6,04 \cdot 10^{-16}$

La nature thermique de la non-linéarité provient d'un échauffement induit par le laser suite à l'absorption du faisceau laser étroitement focalisé. De ce fait, un fort gradient de température se produit, entraînant un changement important de l'indice de réfraction, qui conduit à un effet de lentille thermique ainsi qu'à une distorsion de phase marquée de la propagation de la radiation laser. Comme mentionné dans l'étude de close Z-scan pour les filtres sans additifs (partie I.C.2), un tel effet peut consister en un processus rapide de propagation des ondes acoustiques et une lente variation en régime permanent de la densité du matériau polymère due au chauffage thermique cumulatif de la zone absorbante<sup>156</sup>.

Il est également probable que l'additif azobenzène (i.e. disperse red 13) présent au sein de la matrice absorbe les rayonnements laser incidents pour redistribuer l'énergie sous forme de chaleur dans le milieu.

De plus, des effets moléculaires sur une échelle de temps nanosecondes lente sont possibles et peuvent contribuer aux changements de l'indice de réfraction  $n_2$  par la redistribution de la densité moléculaire des états.

A l'inverse de l'étude en close Z-scan précédente, (partie I.C.2), cette étude s'intéresse aux filtres avec un additif azobenzène au sein de la matrice, cela donne lieu à la présence de phénomènes d'absorption non-linéaire ajoutés aux phénomènes de réfraction non-linéaire précédemment observés dont l'étude par open Z-scan est développée dans la suite de cette partie.

D'après les valeurs obtenues dans le tableau n°22, l'indice de réfraction non-linéaire (valeur absolue) augmente lorsque la teneur en additif dans la matrice est diminuée (e.g.  $n_2 = -9,09.10^{-16} \text{ cm}^2/W$  pour  $DR13 - 0,01wt\%$  alors que  $n_2 = -6,04.10^{-16} \text{ cm}^2/W$  pour  $DR13 - 0,1wt\%$ ).

De plus, en comparant avec les valeurs obtenues précédemment pour les matrices, respectivement PMMA et SR/CN, sans additif, les valeurs de l'indice de réfraction  $n_2$  sont plus faibles (e.g.  $n_2 = -9,09.10^{-16} \text{ cm}^2/W$  pour  $DR13 - 0,01wt\%$ ,  $n_2 = -1,29.10^{-16} \text{ cm}^2/W$  pour la matrice SR/CN sans additifs et  $n_2 = -4,75.10^{-17} \text{ cm}^2/W$  pour la matrice PMMA sans additif également).

Ceci appuie également la théorie selon laquelle, la présence d'un additif dans la matrice pure améliore les propriétés non-linéaires de celle-ci.

Dans la littérature, pour un film hybride avec du DR1 dispersé dans une matrice silane, Li et al.<sup>157</sup> ont mesuré un indice de réfraction  $n_2 = -3,40.10^{-16} \text{ cm}^2/W$ , similaire aux valeurs obtenues dans le tableau n°22.

- Conclusion

Par comparaison des indices de réfraction thermiques et électroniques, il est possible d'établir une origine des phénomènes de réfraction non-linéaire à la fois thermique et électronique. En effet, bien que  $n_{2th}$  soit plus élevé que  $n_2$ , son calcul est purement basé sur des valeurs de la littérature pouvant avoir une influence majeure sur le résultat obtenu. Là où l'indice de réfraction électronique a été calculé directement par des mesures de close Z-scan induisant une précision du résultat plus grande. Par exemple, pour le filtre optique  $DR13 - 0,01 wt\%$ ;  $n_{2th} = -1,15.10^{-12} \text{ cm}^2/W$  et  $n_2 = -9,09.10^{-16} \text{ cm}^2/W$ . Les valeurs sont semblables et dans un même ordre de grandeur pour l'ensemble des filtres optiques étudiés.

Par observation de la figure 66, le fait que la forme vallée pic présente une forme asymétrique avec un pic réduit et une vallée prononcée lorsque la charge en additif diminue dans la matrice indique la contribution, comme précédemment énoncé, d'effets d'absorption non-linéaire en concordance avec les observations de Sheik-Bahae et al<sup>40</sup>. Les auteurs ont ainsi démontré que l'absorption non-linéaire comme l'absorption à deux photons ou l'absorption multi-photonique engendre une suppression du pic et un renforcement de la vallée dans une étude de close Z-scan.

Afin de déterminer les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  et de mettre en évidence les phénomènes d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques DR13, une étude par open Z-scan a été réalisée.

- Phénomène d'absorption non-linéaire

Pour mettre en avant les effets d'absorption non-linéaire dans les filtres qui ne présentent pas de comportement de SA/RSA, la technique de l'open Z-scan est utilisée. Cette technique est décrite dans la partie I.B.5.a) du chapitre 1. Les résultats obtenus par Z-scan sont présentés sur la figure 67.

Les résultats sont en concordance avec ceux présentés sur la figure 66 mettant en avant les résultats du close Z-scan, avec un caractère non-linéaire plus proéminent lorsque la quantité en additif dans les filtres diminue. En effet, il est possible d'observer cette tendance sur la figure 67 où pour le filtre DR13 – 0,10 wt% le fitting, ici en bleu, présente un signal beaucoup plus faible que celui en orange qui correspond au filtre DR13 – 0,01 wt%. En conséquence, une baisse de transmission significative suggère des coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  plus élevés pour des quantités en additifs au sein de la matrice plus faibles.

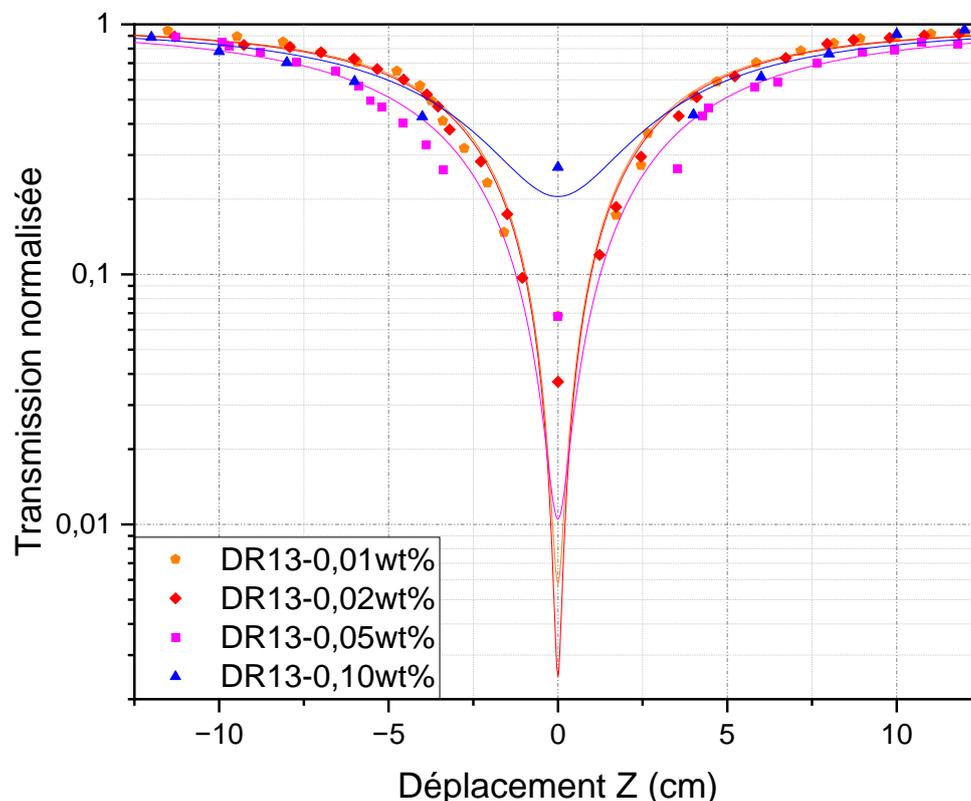


Figure 67 : Transmission normalisée dans une configuration open Z-scan pour les filtres SR/CN + DR13 pour une irradianse laser incidente  $I_0 = 5.10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e. énergie incidente de 1 mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (19).

- Modèle théorique

Par le biais de la théorie développée par Ganeev et al<sup>158</sup>, les valeurs des coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  peuvent être déterminées. L'expression de la transmission normalisée pour l'open Z-scan s'écrit :

$$T_{norm}(z) = \frac{\ln(1 + q_0(z))}{q_0(z)} \quad (17)$$

Où  $q_0(z) = \beta I(z) L_{eff}$  correspond au paramètre du faisceau qui contient le coefficient  $\beta$  à déterminer et  $I(z)$ , l'intensité du faisceau laser Gaussien se déplaçant dans la direction  $+z$ . Sur l'axe de propagation pour  $r = 0$ , cela donne :

$$I(z) = \frac{I_0 e^{-\gamma}}{1 + a^2} \quad (18)$$

Dans l'équation (18), le paramètre  $\gamma^{133}$  donne l'extinction du rayonnement laser dans le milieu de propagation engendrée par des centres de diffusion ou des défauts. Par substitution dans la formule de la transmission normalisée, l'équation suivante est obtenue :

$$T_{norm}(z) = \frac{(1 + a^2)^2}{\beta I_0 L_{eff} e^{-\gamma}} \ln \left( 1 + \frac{\beta I_0 L_{eff} e^{-\gamma}}{(1 + a^2)^2} \right) \quad (19)$$

- Coefficients d'absorption non-linéaire

La relation (19) permet d'obtenir un fitting correct des points expérimentaux, les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  qui en résultent sont présentés dans le tableau n°23.

Tableau n°23 : Coefficients d'absorption non-linéaire des filtres optiques DR13-0,01 wt% ; DR13-0,02 wt% ; DR13-0,05 wt% et DR13-0,10 wt%

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$\beta$ (cm/GW)	470	1396	254	5

Les coefficients d'absorption non-linéaire varient entre 5 cm/GW et 1396 cm/GW pour DR13 – 0,10 wt% et DR13 – 0,02 wt% respectivement. Bien que les fit entre les références DR13 – 0,01 wt% et DR13 – 0,02 wt% soient très proches, le calcul des coefficients non-linéaires  $\beta$  met en évidence un phénomène d'absorption non-linéaire plus prononcé pour 0,02 wt% d'additif. Une telle différence s'explique par les constantes du fit obtenues, liées aux conditions différentes du faisceau lors de l'analyse de chaque filtre optique.

Toutefois, ces deux filtres optiques (i.e. 0,01 wt% et 0,02 wt%) présentent des propriétés d'absorption non-linéaire plus intéressantes et meilleures que celles obtenues lorsque la teneur en additif au sein de la matrice est augmentée, avec une valeur de 5 cm/GW pour 0,10 wt %, valeur très faible comparé aux deux autres.

Des valeurs similaires sont observées dans la littérature, par exemple Li et al.<sup>138</sup> ont mesuré un coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta = 360$  cm/GW pour un film hybride à base silane avec du DR1. De même, Muller et al.<sup>139</sup>, donnent des coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta = 485$  cm/GW et  $\beta = 761$  cm/GW pour des systèmes polylactides/azophloxine. A noter que ces coefficients augmentent quand la quantité en azophloxine dans les filtres optiques PLA diminuent, suivant une tendance identique à celle observée pour le système SR/CN – DR13.

Les valeurs de coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  sont cohérentes avec les données précédemment énoncées indiquant le caractère d'absorbant à deux photons (2PA) des filtres optiques par corrélation avec les valeurs d'énergie de gap optique d' $E_g$  comprises entre 1,1 eV et 2,2 eV.

- Susceptibilité électronique du 3<sup>ème</sup> ordre  $\chi^{(3)}$

Comme les filtres sont dans un régime d'absorbant à deux photons, il est possible de calculer les valeurs des parties réelles et imaginaires  $Re\chi^{(3)}$  et  $Im\chi^{(3)}$ , afin de donner les valeurs dans les unités *esu* (unité de charge électrostatique) ; les équations suivantes sont utilisées<sup>141</sup>.

$$Re\chi^{(3)} = \frac{10^{-4} \varepsilon_0 c^2 n_0^2 n_2}{\pi} \quad (20)$$

$$Im\chi^{(3)} = \frac{10^{-2} - \varepsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda \beta}{4\pi^2} \quad (21)$$

$$\chi^{(3)} = \sqrt{(Re(\chi^{(3)}))^2 + (Im(\chi^{(3)}))^2} \quad (22)$$

Au sein des équations,  $\varepsilon_0$  correspond à la permittivité du vide,  $c$  à la vitesse de la lumière,  $n_0$  à l'indice de réfraction linéaire,  $n_2$  à l'indice de réfraction non-linéaire et  $\beta$  au coefficient d'absorption non-linéaire.

Le tableau n°24 présente les valeurs de  $Re\chi^{(3)}$ , de  $Im\chi^{(3)}$  et du  $\chi^{(3)}$ .

Tableau n°24 : Parties réelles et imaginaires du  $\chi^{(3)}$  – calcul de la susceptibilité non-linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre DR13-0,01 wt% ; DR13-0,02 wt% ; DR13-0,05 wt% et DR13-0,10 wt%

Références	DR13-0,01 wt%	DR13-0,02 wt%	DR13-0,05 wt%	DR13-0,10 wt%
$Re\chi^{(3)}$ (esu)	$-5,18.10^{-12}$	$-4,83.10^{-12}$	$-4,79.10^{-12}$	$-3,44.10^{-12}$
$Im\chi^{(3)}$ (esu)	$2,66.10^{-5}$	$-4,20.10^{-4}$	$1,31.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$
$\chi^{(3)}$	$2,66.10^{-5}$	$4,20.10^{-4}$	$1,31.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$

#### II.B.2.d) Conclusion sur les mesures réalisées par Z-scan (open et close)

- Phénomène SA/RSA

Dans un premier temps, la technique de l'open Z-scan, réalisée sur des filtres optiques *SR/CN + DR13* a permis de mettre en évidence un phénomène d'absorbeur saturable (SA). L'hypothèse émise dans la partie II.B.1), avec une différence de seuils non-linéaires entre les faibles quantités en additifs au sein de la matrice et les quantités plus élevées (i.e. 0,20 wt%) est à l'origine d'un effet indésirable en limitation optique, celui d'absorbeur saturable. Le passage d'un effet d'absorbeur saturable (SA) pour une énergie à 100  $\mu\text{J}$  ce qui correspond à une irradiance laser maximale de  $5,4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$  à un effet d'absorbeur saturable inverse (RSA) à 1 mJ correspondant à une irradiance laser maximale de  $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  est ainsi mis en relief.

- Phénomène de réfraction non-linéaire

Dans un second temps, la technique du close Z-scan est utilisée afin d'observer les phénomènes de réfraction non-linéaire au sein des filtres optiques. Suite aux calculs des indices de réfraction thermique et électronique, il est possible d'établir une origine similaire entre effets thermiques et effets électronique Kerr sur l'indice de réfraction non. Par comparaison des différentes valeurs obtenues, les indices de réfractons thermiques ont toutefois un ordre de magnitude 3 fois plus important que les indices de réfractons électroniques. (e.g.  $n_{2,ther} = -1,15 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$  et  $n_2 = -9,09 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ) Ceci peut s'expliquer par des calculs réalisés sur des valeurs provenant uniquement de la littérature. Contrairement aux valeurs d'indice de réfraction électronique calculés par close Z-scan.

De plus lorsque la quantité de *DR13* ajoutée au sein du filtre optique diminue, l'indice de réfraction non-linéaire (valeur absolue) augmente et avec celui-ci la réfraction non-linéaire au sein du filtre optique. Ainsi, d'après les valeurs obtenues, le filtre optique *DR13 – 0,01 wt%* avec un indice de réfraction  $n_2 = -9,09 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$  présente l'effet de réfraction non-linéaire le plus proéminent.

Par ailleurs, les fit des courbes obtenus par close Z-scan mettent également en évidence la présence d'une forme vallée pic asymétrique où la forme pic se réduit avec une augmentation de la forme vallée lorsque la teneur en additif au sein de la matrice diminue. Cela est lié à la présence d'effets d'absorption non-linéaire dans les filtres optiques. De plus, cette tendance semble plus prononcée pour des teneurs en additif plus faibles, pouvant indiquer un effet d'absorption non-linéaire plus important lorsque les filtres optiques sont plus faiblement additivés.

- Phénomène d'absorption non-linéaire

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, la technique de l'open Z-scan est ré-utilisée dans un troisième et dernier temps. La détermination des coefficients d'absorption non-linéaires  $\beta$  est réalisée afin d'observer la variation de ce coefficient et son influence sur l'absorption non-linéaire des filtres optiques en fonction de la quantité de *DR13* dans la matrice. Il est ainsi possible de constater que ce coefficient est plus élevé pour des quantités de *DR13* plus faibles. Par exemple la référence *DR13 – 0,02 wt%* présente un coefficient non-linéaire  $\beta = 1396 \text{ cm/GW}$  là où la référence *DR13 – 0,10 wt%* a un coefficient non-linéaire  $\beta = 5 \text{ cm/GW}$ . Une telle différence s'explique notamment par des effets d'absorption non-linéaire qui sont plus ou moins prononcés au sein des filtres optiques.

Comme confirmé précédemment avec la méthode Tauc, les filtres présentent un régime d'absorbant à deux photons, avec des valeurs d'énergies de gap optique comprises entre 1,84 et 1,92 eV. Cela permet de calculer la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(3)}$  après obtention des valeurs des parties réelles et imaginaires, respectivement  $Re\chi^{(3)}$  et  $Im\chi^{(3)}$  qui le constituent.

- Caractère non-linéaire

Les tendances observées lors des mesures par open et close Z-scan ont mis en évidence un caractère non-linéaire plus prononcé lorsque la quantité en additifs au sein de la matrice diminue. En effet, par observation des indices de réfraction non-linéaire d'une part puis des coefficients d'absorption non-linéaire d'autre part, il est clair que les deux phénomènes non-linéaires présents au sein des filtres optiques sont davantage présents avec une quantité d'additifs moindre.

La partie suivante met en valeur l'efficacité qu'un filtre optique peut avoir lorsque celui-ci est placé dans des conditions plus extrêmes et proche de la réalité souhaitée. Les filtres optiques à basse et haute teneur en additif sont étudiés afin de confirmer à nouveau l'influence de la quantité d'additif sur l'efficacité dudit filtre optique.

### II.B.3) Mesure optronique

Le banc optronique décrit dans le chapitre 2, partie III.E.3) est utilisé dans le cadre de cette étude. La différence avec le banc optique utilisé pour les mesures de seuil non-linéaire réside dans la fréquence de répétition, bien plus élevée, qui passe de 1 Hz à 20 Hz. Ainsi, une comparaison stricte ne peut être effectuée entre les deux analyses.

Afin d'observer les effets non-linéaires au sein des filtres, deux valeurs d'énergie par impulsion ont été utilisées, à 280  $\mu J$  et 1,22 mJ. Le choix de ces énergies se fait par rapport au régime non-linéaire étudié, 280  $\mu J$  correspond à une énergie située au seuil non-linéaire, 1,22 mJ correspond à une énergie se situant dans le domaine irréversible. Les figures 68, 69, 70 et 71 présentent la scène de référence puis les scènes observées pour deux filtres optiques, DR13 – 0,01 wt% et DR13 – 0,20 wt%.

Le pourcentage de pixels éblouis est indiqué par le nombre en jaune sur les différentes images observées.

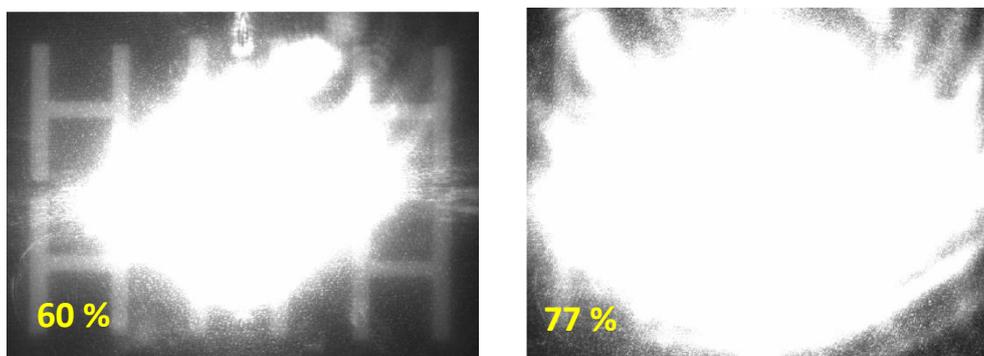


Figure 68 : Scène éblouie – sans filtre optique – 280  $\mu J$  (gauche) 1,22 mJ (droite)

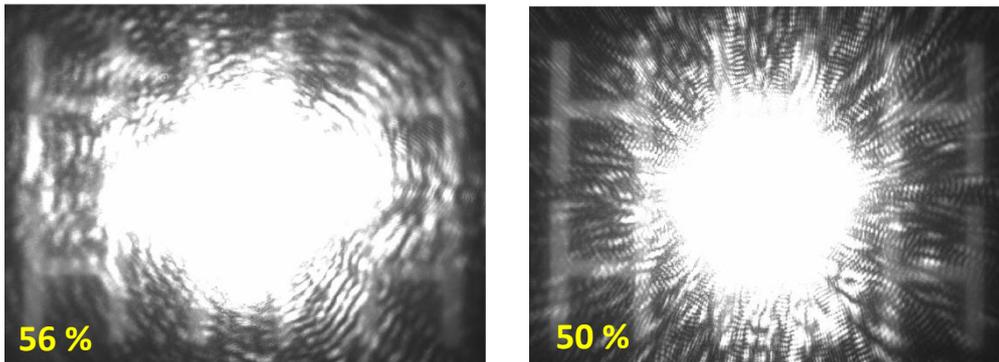


Figure 69 : Scène éblouie - filtre optique *SR/CN* – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

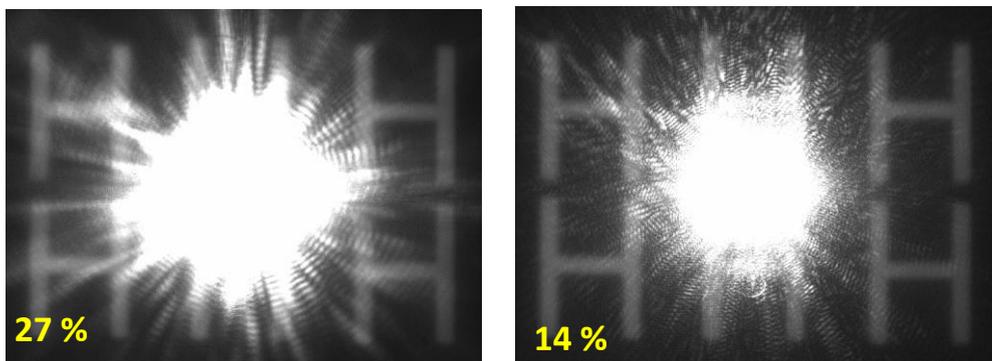


Figure 70 : Scène éblouie – filtre *DR13-0,01 wt%* – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

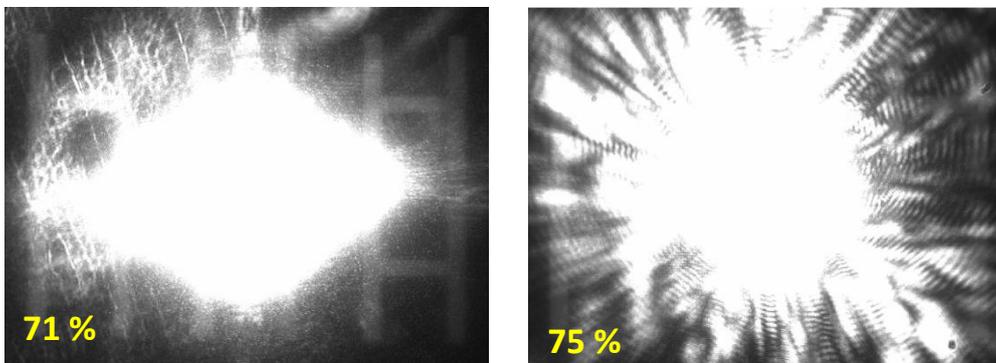


Figure 71 : Scène éblouie – filtre *DR13-0,20 wt%* – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

La scène sans filtre sur la figure 68 totalise 60 % de pixels éblouis (i.e. saturés + perturbés) à 280  $\mu$ J et 77 % de pixels éblouis à 1,22 mJ. De plus, en l'absence de filtre optique, un éblouissement croissant est observé quand l'énergie incidente augmente, la zone saturée est d'autant plus large.

La figure 69 montre les résultats obtenus avec le filtre optique *SR/CN*, où 56 % des pixels sont éblouis à 280  $\mu$ J et 50 % des pixels sont éblouis à 1,22 mJ. La baisse du pourcentage de pixels éblouis avec l'augmentation de l'énergie indique un comportement non-linéaire du filtre optique.

Sur la figure 70, le filtre optique *DR13 – 0,01 wt%* a un total de pixels éblouis égal à 27 % à 280  $\mu$ J et 14 % à 1,22 mJ, le total de pixels diminue. Le filtre optique agit comme limitant optique et un comportement non-linéaire est observé, à une plus haute énergie incidente, le nombre de pixels

endommagés diminue. Ce comportement non-linéaire a été précédemment observé par l'étude de la transmission non-linéaire du filtre optique.

Pour le filtre optique *DR13* – 0,20 wt% dont l'effet sur le capteur *CMOS* est observé sur la figure 71, totalise 71 % et 75 % de pixels éblouis, respectivement à 280  $\mu\text{J}$  et 1,22 mJ.

Contrairement au comportement non-linéaire observé pour le filtre optique *DR13* – 0,01 wt%, le filtre optique agit dans cette situation différemment, en effet, comme mentionné précédemment, le filtre optique *DR13* – 0,20 wt% présente un régime d'absorbeur saturable (*SA*) à plus faible énergie, phénomène inverse de la limitation optique et considéré comme indésirable pour un limitant optique. Toutefois, la différence reste faible, il a été constaté qu'avec l'augmentation de l'énergie, le filtre optique passe d'un état d'absorbeur saturable (*SA*) à un état d'absorbeur saturable inverse (*RSA*), où le filtre optique agit alors comme un limitant optique.

La présence d'un filtre optique engendre une diminution du nombre de pixels éblouis sur l'image prise par la caméra *CMOS* à plus haute énergie, en effet pour le filtre optique à plus haute teneur en additif, la présence du filtre n'améliore pas la scène observée. Plus l'agression laser est élevée (i.e. augmentation de l'énergie incidente), plus le niveau de protection du capteur augmente. Le caractère de limitant optique, lié à sa non-linéarité, permet cette protection.

L'observation des séquences d'images obtenues permet la mise en évidence d'un comportement linéaire observé lorsque le capteur *CMOS* n'est pas protégé par un filtre optique. Quand l'énergie augmente, le nombre de pixels éblouis augmente lui-aussi. Pour pallier cela, un filtre optique est placé devant la caméra *CMOS* afin de protéger celle-ci de la radiation laser incidente.

#### II.B.4) Conclusion sur les filtres optiques *SR/CN* + *DR13*

Pour conclure sur les filtres optiques *SR/CN* additivés *DR13*. Les filtres optiques proposés ont été réalisés avec des quantités croissantes en additif. Le but de notre étude a été de mettre en évidence l'impact de l'additif sur les résultats d'optique non-linéaire, en confirmant le caractère de limitant optique des filtres optiques. De plus, une éventuelle influence de la quantité d'additif sur les résultats peut être mise en évidence. Pour rappel, chaque référence a été réalisé sous forme de trois filtres optiques donnant lieu à des résultats similaires permettant d'attester de la reproductibilité des filtres optiques.

- Transmission non-linéaire

Dans un premier temps, l'étude des seuils non-linéaires a permis d'établir une première tendance claire, la quantité d'additif a un impact sur la non-linéarité jusqu'à une certaine teneur dans la matrice. En effet, par exemple, pour une quantité en *DR13* de 0,20 wt%, le seuil vaut 320  $\mu\text{J}$  où la matrice sans additif a un seuil de 175  $\mu\text{J}$ .

En parallèle, un modèle théorique a été élaboré afin d'observer le type de régime d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques. Cette interrogation s'est posée lorsque constatation a été faite de deux valeurs de seuils relativement élevées et différentes des autres (e.g. *DR13* – 0,10 wt% et *DR13* – 0,20 wt%). Après utilisation de deux modèles, deux régimes pouvant correspondre aux filtres optiques ont été décelés, un régime d'absorbeur saturable inverse (*RSA*) pour le filtre optique *DR13* – 0,20wt% et un régime d'absorbeur multi-photons (*MPA*) pour les autres filtres optiques.

- Energies de gap optique

Concernant la théorie sur un éventuel régime multi-photonique (*MPA*) au sein des filtres optiques, le calcul des bandes d'énergie optique a été réalisé, par l'utilisation du modèle de Tauc et des spectres d'absorption des filtres optiques. Ces valeurs ont démontré que les filtres optiques *DR13 – 0,01 wt%* à *DR13 – 0,10 wt%* présentent un régime d'absorbeur saturable à deux photons (*2PA*). Cela est directement connecté aux valeurs des bandes d'énergie comprises entre 1,8 et 1,9 eV, en connaissant la valeur de l'énergie émise par un photon à 1064 nm, i.e. 1,1 eV, il est nécessaire de donner cette énergie par deux fois, soit deux photons, pour permettre le passage à l'état excité. In fine, l'hypothèse *MPA* émise est raisonnable.

- Open Z-scan – Phénomène SA/RSA – Absorption non-linéaire

Afin de confirmer le modèle théorique mettant en jeu le passage d'un régime d'absorbeur saturable (*SA*) à un régime d'absorbeur saturable inverse (*RSA*), la technique du Z-scan a été employée. L'étude par open Z-scan a permis de confirmer le passage d'un régime d'absorbeur saturable (*SA*) à un absorbeur saturable inverse (*RSA*) d'une basse à une haute énergie. Le comportement de d'absorbeur saturable (*SA*) étant indésirable en limitation optique, cela explique ainsi la différence observée au niveau des seuils non-linéaires (e.g. entre *DR13 – 0,20 wt%* et *DR13 – 0,01 wt%*). En parallèle, l'open Z-scan est également utilisé pour obtenir les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  afin de conclure sur la présence d'un régime d'absorbeur à deux photons (*2PA*) au sein des autres filtres optiques du système étudié.

- Close Z-scan – Réfraction non-linéaire

Le close Z-scan est employé pour déterminer les indices de réfraction non-linéaire  $n_2$ , l'analyse de ces indices a permis de mettre en évidence une réfraction non-linéaire plus prononcée lorsque la quantité en additif au sein de la matrice est diminuée. Cela rejoint la conclusion émise sur les seuils non-linéaires et l'open Z-scan.

- Etude optronique

Pour conclure l'étude des filtres optiques *SR/CN + DR13*, un banc optronique est utilisé, contrairement au banc optique utilisé jusqu'alors, sa fréquence de répétition passe ainsi de 1 Hz à 20 Hz, et se rapproche des conditions réelles auxquelles les filtres peuvent être amenés à être utilisés.

Concernant le filtre optique *DR13 – 0,01 wt%*, un comportement non-linéaire est observé, le nombre de pixels éblouis diminue quand l'énergie augmente. De plus, il protège le capteur car le nombre de pixels éblouis, à basse et haute énergie, est inférieur à celui donné pour la scène éblouie, sans filtre optique.

Suite à l'étude sur les filtres optiques *SR/CN + DR13*, une seconde étude est réalisée afin d'observer l'impact éventuel d'un changement d'additif sur les résultats et la non-linéarité des filtres optiques.

## II.C) Filtres optiques DR1

Afin de comparer les deux additifs azobenzène type pseudo-stilbène, une étude est réalisée avec l'utilisation du *DR1*, dont la molécule est observée sur la figure 72, solubilisé dans la matrice *SR/CN*, comme décrit précédemment dans le chapitre 2. Les filtres obtenus sont présentés dans la figure 73.

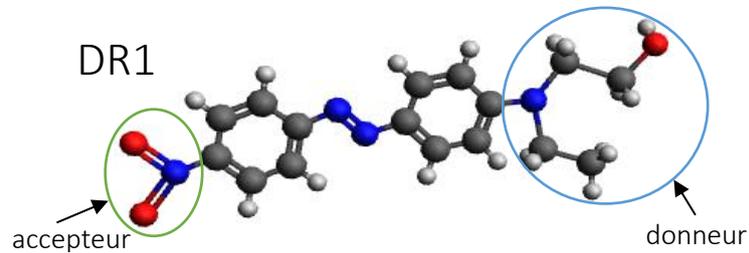


Figure 72 : Molécule de Disperse Red 1 (DR1)

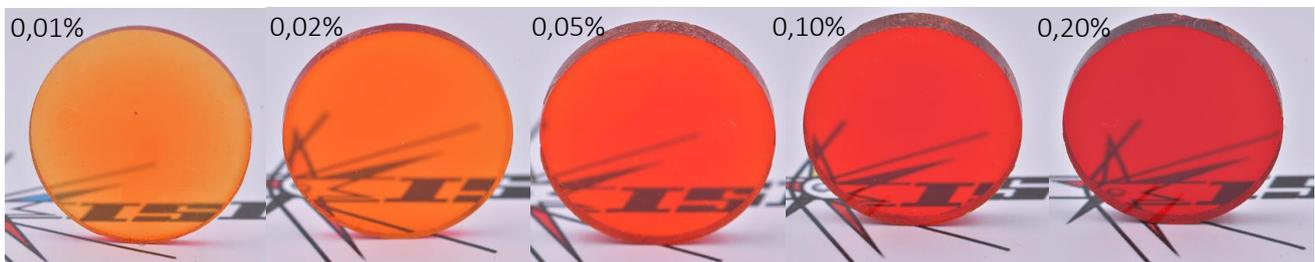


Figure 73 : Filtres optiques – matrice *SR/CN* – Disperse Red 1 – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite

L'étude des filtres optiques *DR1* suit le même cheminement que celle des filtres optiques *DR13*. Suite à l'étude des filtres optiques *DR1* une comparaison avec la série précédente *DR13* a été effectuée. Pour rappel, l'azobenzène *DR13* a une fonction chlore sur un groupe benzénique, non présente dans l'azobenzène *DR1*.

### II.C.1) Etude des seuils non-linéaires

- Observation des transmissions linéaires et non-linéaires

Dans un premier temps, les seuils non-linéaires et les densités optiques des filtres optiques sont mesurés dans les mêmes conditions que pour les filtres optiques *DR13*. Le graphique présentant la transmission en fonction de l'énergie incidente sous forme log-log est présenté dans la figure 74.

Les valeurs des seuils non-linéaires et des densités optiques sont données dans le tableau n°25. Ces valeurs sont obtenues par lecture graphique comme définie dans la partie I.C.1).

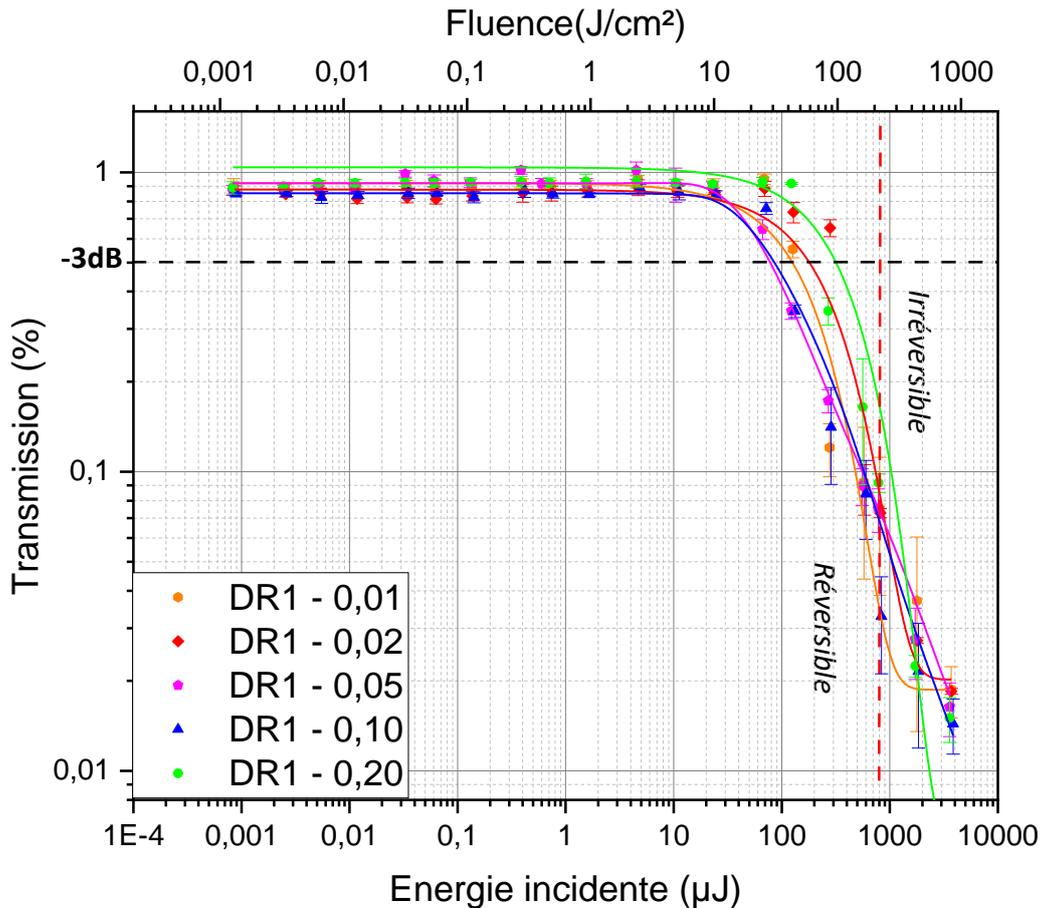


Figure 74 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références SR/CN – DR1 (wt%)

Par comparaison des valeurs obtenues suite aux lectures graphiques une tendance similaire entre les deux valeurs obtenues expérimentalement, selon la quantité d'additif incorporée au sein du filtre optique, est observée. Ainsi, il est possible de mettre en avant un seuil plus élevé pour une quantité d'additif de 0,20 wt% par rapport aux quantités d'additif plus faibles.

Pour mieux attester de l'efficacité des filtres optiques, les valeurs de densité optique montrent que lorsque la quantité en additif au sein de la matrice SR/CN est diminuée, le filtre présente un meilleur potentiel de limitant optique, en effet, le filtre DR1 – 0,20 wt% a une  $D = 0,9$  là où le filtre DR1 – 0,01 wt% présente une  $D = 1,7$ . Cette hypothèse sera étudiée par la suite dans une étude Z-scan, toutefois, cela semble cohérent avec les conclusions précédemment données pour le DR13 quant à l'influence de la diminution de la quantité en additif sur la non-linéarité des filtres optiques.

Tableau n°25 : Tableau récapitulatif des seuils non-linéaires par lecture graphique sur la figure 74 - Seuils non linéaires après application d'un modèle théorique – Valeurs des densités optiques – Filtres DR1 wt%

Références	SR/CN	DR1-0,01 wt%	DR1-0,02 wt%	DR1-0,05 wt%	DR1-0,10 wt%	DR1-0,20 wt%
Seuil non-linéaire point de chute expérimental	119 $\mu\text{J}$	68 $\mu\text{J}$	69 $\mu\text{J}$	23 $\mu\text{J}$	25 $\mu\text{J}$	123 $\mu\text{J}$
Seuil non-linéaire - 3dB expérimental	175 $\mu\text{J}$	122 $\mu\text{J}$	172 $\mu\text{J}$	76 $\mu\text{J}$	85 $\mu\text{J}$	300 $\mu\text{J}$
Seuil non-linéaire – fitting théorique	/	99 $\mu\text{J}$	155 $\mu\text{J}$	76 $\mu\text{J}$	84 $\mu\text{J}$	214 $\mu\text{J}$
Densité optique	1,0	1,7	1,3	1,2	1,2	0,9

- Application d'un modèle théorique

Afin d'étudier le comportement des filtres optiques non-linéaires, des modèles théoriques peuvent, comme dans l'étude du système DR13, être utilisés pour déterminer le type de régime d'absorption non-linéaire qui peut être présent dans les filtres optiques.

Après une étude des deux modèles énoncés par les équations (2) et (3) dans la partie II.1.B), l'ensemble des échantillons DR1 ont montré une concordance entre les points expérimentaux et le modèle d'absorption multi-photons (MPA). De ce fait, l'équation (3) est reprise et permet la réalisation des fit sur la figure 74 avec le tracé des courbes du modèle en fonction des points expérimentaux. Les valeurs des seuils non-linéaires du modèle utilisé sont données dans le tableau n°25.

Il est possible de constater, une nouvelle fois, la similitude des valeurs entre théorie et expérience. Dans l'ensemble, les seuils sont relativement proches pour les références comprises entre 0,01wt% et 0,10 wt% d'additif au sein de la matrice, avec une valeur de seuil légèrement plus élevée pour le filtre optique DR1 – 0,20 wt%.

Cependant, le même modèle (MPA) a été appliqué pour tous les filtres, en effet, une étude par open Z-scan a été utilisée pour confirmer l'absence d'un régime SA/RSA pour le filtre optique DR1 – 0,20 wt% contrairement à ce qui a été décrit pour le filtre optique DR13 – 0,20 wt%. Celle-ci est présentée par la suite.

- Mesure des énergies de gap optique

Pour valider le modèle (MPA), le modèle de Tauc est utilisé pour calculer les énergies de gap optique des filtres. Sur la figure 75, le graphique de  $\left(\frac{A}{\lambda}\right)^{1/m}$  en fonction de  $1/\lambda$  est tracé, pour  $m=2^{148}$ , à partir des spectres d'absorption des filtres optiques. Par extrapolation, la valeur obtenue sur l'axe des abscisses permet, par calcul via un facteur de  $1239,83^{147}$ , de déterminer l'énergie de gap optique  $E_g$  pour chaque filtre optique. Le tableau n°26 présente les énergies obtenues.

Tableau n°26 : Energies de gap optique obtenues suite à l'application du modèle de Tauc sur le spectre d'absorption des filtres entre 200 et 700 nm – Filtres optiques DR1-0,01 wt% à 0,20 wt%

Références	DR1-0,01 wt%	DR1-0,02 wt%	DR1-0,05 wt%	DR1-0,10 wt%	DR1-0,20 wt%
$E_g (Ev)$	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9

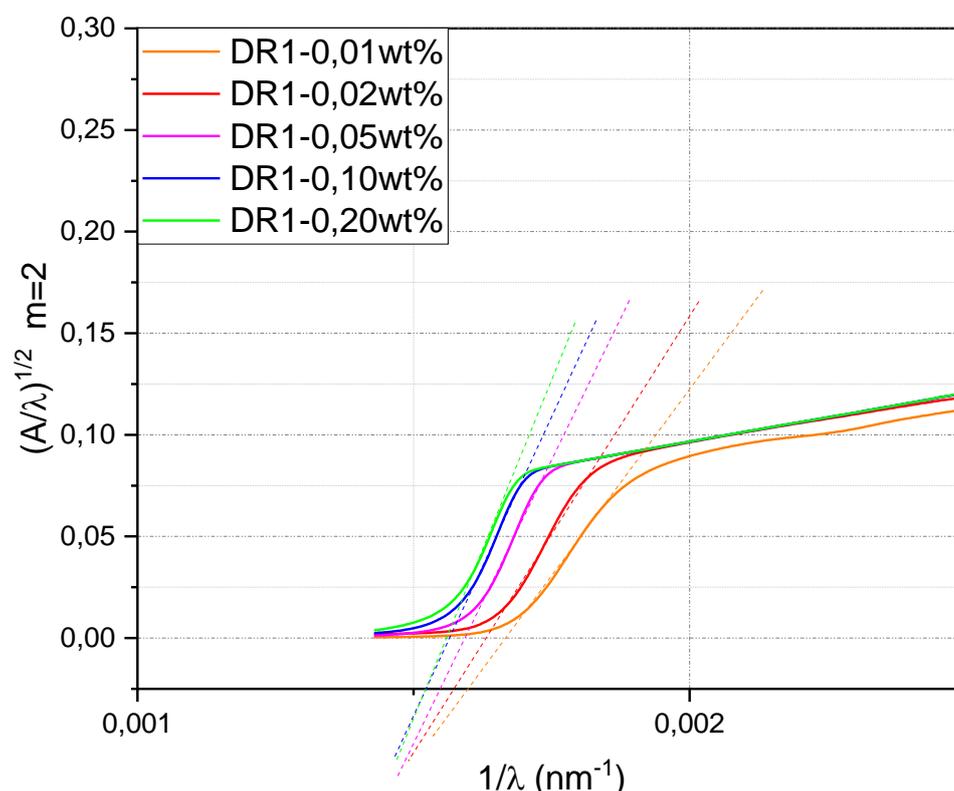


Figure 75 : Courbes caractéristiques de la méthode de Tauc – Mesure des énergies de gap optique – Filtres DR1 wt%

Par analyse de la figure 75 et étude des résultats obtenus dans le tableau n°26, les valeurs obtenues sont similaires aux valeurs des énergies de gap optique des filtres optiques DR13. Comme énoncé précédemment, l'utilisation de la méthode de Tauc permet de mettre en évidence la présence, non pas d'un régime d'absorbant multi-photonique (MPA) mais celui d'un absorbant à deux photons (2PA).

Pour poursuivre sur la compréhension des phénomènes non-linéaires au sein des filtres optiques, la technique du Z-scan, en mode open et close, est utilisée afin de déterminer les indices de réfraction non-linéaire  $n_2$  et les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$ .

## II.C.2) Etude Z-scan (mode open et close)

Contrairement à l'étude réalisée précédemment sur le disperse red 13 (DR13), aucun échantillon ne présente un comportement d'absorbeur saturable (SA) à faible énergie, effet indésirable pour la limitation optique, puis d'absorbeur saturable inverse (RSA) à haute énergie. De ce fait, la première étude porte sur du close Z-scan puis une seconde étude est faite sur de l'open Z-scan.

Les résultats présentent les références DR1 – 0,01 wt% ; DR1 – 0,10 wt% et DR1 – 0,20 wt%, ces références sont choisies pour montrer l'influence qu'apporte l'ajout de l'additif au sein de la matrice. Les références DR1 – 0,02 wt% et DR1 – 0,05 wt% sont mises de côté car leurs résultats sont proches de la référence DR1 – 0,01 wt% comme démontré avec les résultats des seuils non-linéaires.

Comme dans l'étude précédente, la transmission de l'ouverture vaut  $S = 0,02$ .

### II.C.2.a) Réponse des échantillons par close Z-scan

- Observation du phénomène de réfraction non-linéaire

Le graphique présenté sur la figure 76 met en avant les points expérimentaux obtenus ainsi que leur fit théorique pour des mesures de transmissions réalisées à une irradiances  $I_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e. 1 mJ).

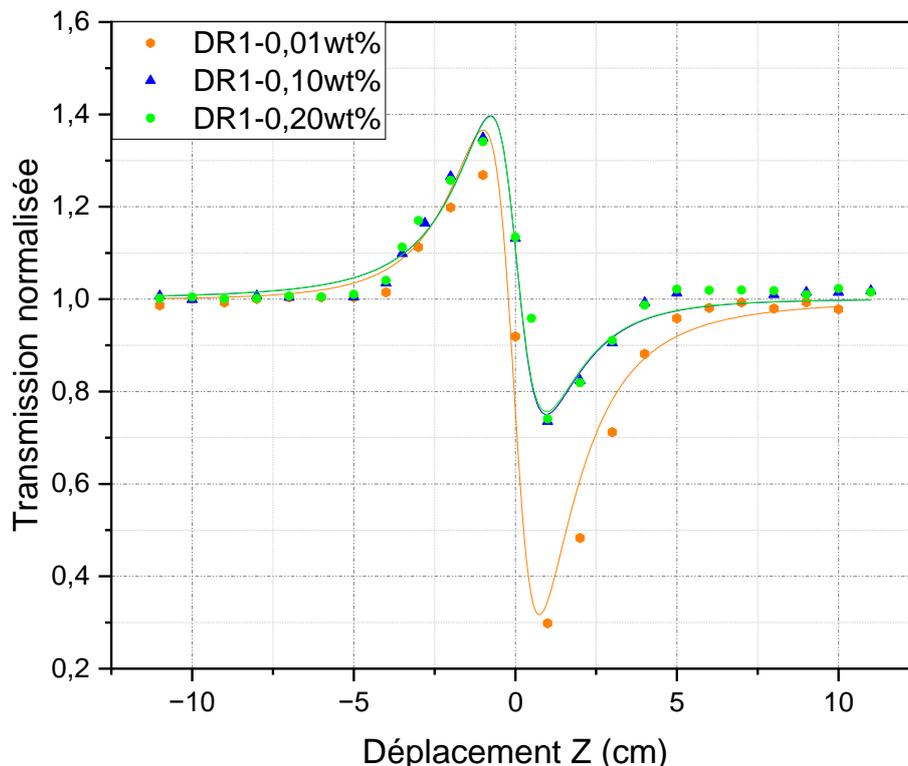


Figure 76 : Transmission normalisée dans une configuration close Z-scan pour les filtres SR/CN + DR1 pour une irradiances laser incidente  $I_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e. énergie incidente de 1mJ) – Les traits continus correspondent au modèle théorique de l'équation (15).

Comme pour l'ensemble des filtres optiques étudiés au sein de ce manuscrit, le graphique montre des courbes de forme pic-vallée indiquant une non-linéarité négative et un effet d'auto-défocalisation (*i.e.*  $Re\chi^{(3)} < 0$ ).

Les équations (11) et (15) posées dans la partie II.B.2.b) précédente sur l'analyse par close Z-scan des filtres optiques DR13 sont également utilisées dans cette sous-partie. En effet, les observations sur la figure 76 sont identiques et l'explication sur l'origine de la réfraction non-linéaire est similaire.

- Réfraction non-linéaire thermique

Les indices de réfraction non-linéaire thermiques sont donnés dans le tableau n°27.

Tableau n°27 : Indices de réfraction thermique des filtres optiques DR1-0,01-0,10 et 0,20 wt%

Références	DR1-0,01wt%	DR1-0,10wt%	DR1-0,20wt%
$n_2$ (cm <sup>2</sup> /W)	$-3,07 \cdot 10^{-12}$	$-2,94 \cdot 10^{-12}$	$-2,79 \cdot 10^{-12}$

Dans le tableau n°28, les paramètres  $\alpha$  (*i.e.* le coefficient d'absorption linéaire qui permet de calculer  $L_{eff}$ ) et  $L_{eff}$  (*i.e.* la longueur effective) sont donnés. La longueur effective est par la suite utilisée pour déterminer l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$ .

Tableau n°28 : Constantes du modèle de fit liées à la relation (11) – série SR/CN + DR1

Références	DR13-0,01wt%	DR13-0,10wt%	DR13-0,20wt%
$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	25,41	24,35	23,07
$L_{eff}$ (cm)	0,039	0,041	0,043

- Réfraction non-linéaire électronique

Les valeurs des indices de réfraction  $n_2$  sont regroupées dans le tableau n°29.

Tableau n°29 : Indices de réfraction des filtres optiques DR1-0,01-0,10 et 0,20 wt%

Références	DR1-0,01wt%	DR1-0,10wt%	DR1-0,20wt%
$n_2$ (cm <sup>2</sup> /W)	$-1,47 \cdot 10^{-15}$	$-9,15 \cdot 10^{-16}$	$-9,03 \cdot 10^{-16}$

La mise en place des équations (11) et (15) précédentes sous-entend une réfraction non-linéaire influencée par la température induite lors de l'échauffement laser sur le filtre au point focal.

La même tendance que celle obtenue pour les filtres optiques DR13 se dessine ici, l'indice de réfraction  $n_2$  diminue lorsque la quantité en additif au sein du filtre optique augmente. En effet, la référence DR1 – 0,01 wt% présente un  $n_2 = -1,47.10^{-15} \text{ cm}^2/W$  là où la référence DR1 – 0,20wt% a un  $n_2 = -9,03.10^{-16} \text{ cm}^2/W$ .

Pour rappel, la matrice sans additif SR/CN a un  $n_2 = -1,29.10^{-16} \text{ cm}^2/W$ , une matrice PMMA pure donne un  $n_2 = -4,75.10^{-17} \text{ cm}^2/W$ . Les deux valeurs indiquent l'influence de l'additif sur les propriétés de réfraction non-linéaire des filtres optiques.

- Conclusion

Après comparaison des valeurs des indices de réfraction non-linéaire thermique et électronique, le phénomène de réfraction non-linéaire est d'origine thermique et électronique.

Comme sur l'étude précédente en close Z-scan des DR13, la tendance observée sur la figure 66 est également observée sur la figure 76. La forme pic-vallée a une forme asymétrique avec une vallée davantage prononcée qui suit une quantité en additif moindre au sein de la matrice. Cet effet est concordant avec la présence d'absorption non-linéaire.

Dans ce sens, l'étude en open Z-scan est réalisée, l'obtention des coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$  permet de constater la différence en termes d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques. Cette étude est présentée dans la sous-partie suivante.

#### *II.C.2.b) Réponse des échantillons par open Z-scan*

- Observation du phénomène d'absorption non-linéaire

Les mesures réalisées en open Z-scan sont présentées sur la figure 77. Par analyse de ces courbes, une étude du phénomène d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques peut être effectuée. Le modèle théorique employé sur la figure 77 provient de l'équation (19).

L'observation de la figure 77 montre que la tendance émise sur le close Z-scan, d'une augmentation du caractère d'absorption non-linéaire avec la diminution de la quantité d'additif au sein de la matrice, est avérée. En effet la courbe DR1 – 0,01 wt% a un signal plus prononcé que DR1 – 0,20 wt%. De ce fait, cela engendre une chute de la transmission normalisée plus importante indiquant un coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  plus important.

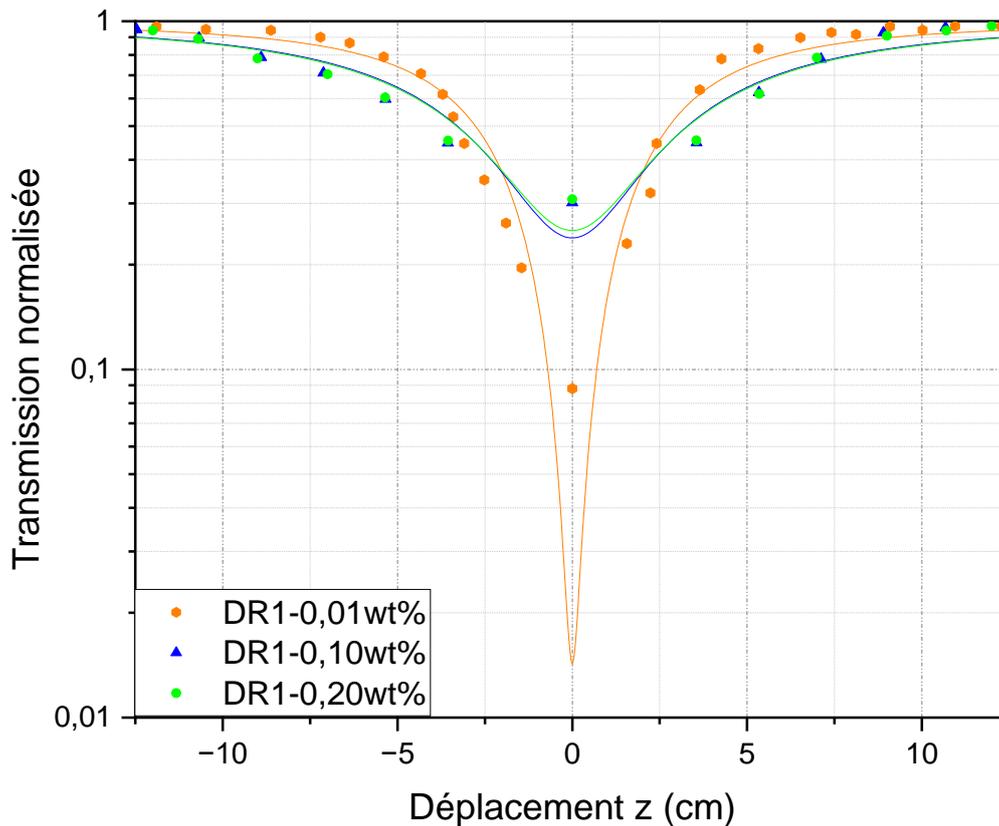


Figure 77 : Transmission normalisée dans une configuration open Z-scan des filtres SR/CN + DR13 pour une irradiance laser incidente  $I_0 = 5.10^{11} \text{ W/cm}^2$  (i.e. énergie incidente de 1 mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (19).

- Coefficients d'absorption non-linéaire

Le tableau n°30 présente les résultats obtenus après calcul des coefficients d'absorption non-linéaire.

Tableau n°30 : Coefficients d'absorption non-linéaire des filtres optiques DR1-0,01 wt% ; DR1-0,10 wt% et DR1-0,20 wt%

Références	DR1-0,01 wt%	DR1-0,10 wt%	DR1-0,20 wt%
$\beta \text{ (cm/GW)}$	216	5	4

L'analyse des résultats du tableau n°30 met en évidence un plus fort phénomène d'absorption non-linéaire pour le filtre optique DR1 – 0,01 wt% avec un coefficient  $\beta = 216 \text{ cm/GW}$  par rapport aux deux filtres optiques DR1 – 0,10 wt% et DR1 – 0,20 wt% avec des valeurs assez similaires de  $\beta = 4 \text{ cm/GW}$  et  $\beta = 5 \text{ cm/GW}$  respectivement, qui indiquent une absorption non-linéaire plus faible.

Par rapport aux valeurs obtenues des énergies de gap optique, le type d'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques est considéré comme de l'absorption non-linéaire à deux photons (2PA).

- Susceptibilité électronique du 3<sup>ème</sup> ordre

Considérant un régime d'absorption à deux photons (2PA), la détermination de la susceptibilité électronique du 3<sup>ème</sup> ordre,  $\chi^{(3)}$  ainsi que de ses parties réelles et imaginaires, respectivement  $Re\chi^{(3)}$  et  $Im\chi^{(3)}$ , est alors possible. Les formules (20), (21) et (22), identiques à celles utilisées dans la partie précédente, sont employées pour les calculs (tableau 31).

Tableau n°31 : Susceptibilité du 3<sup>ème</sup> ordre ; parties réelles et imaginaires – filtres optiques DR1 wt%

Références	DR1-0,01 wt%	DR1-0,10 wt%	DR1-0,20 wt%
$Re\chi^{(3)}$ (esu)	$-8,38.10^{-12}$	$-5,21.10^{-12}$	$-5,15.10^{-12}$
$Im\chi^{(3)}$ (esu)	$1,49.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$
$\chi^{(3)}$ (esu)	$1,49.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$	$2,51.10^{-4}$

### II.C.2.c) Conclusion sur les mesures par Z-scan (mode open et close)

- Phénomène de réfraction non-linéaire

Suite à la détermination des seuils non-linéaires et à la mesure des énergies de gap optique, une étude par Z-scan a été réalisée afin de déterminer respectivement les paramètres régissant la réfraction non-linéaire et l'absorption non-linéaire au sein des filtres optiques.

Ainsi, l'étude par close Z-scan a permis de mettre en avant la même conclusion que celle donnée pour les filtres optiques DR13, à savoir une réfraction non-linéaire d'origine thermique et électronique, liée à deux phénomènes, un processus rapide de propagation des ondes acoustiques et une lente variation en régime permanent de la densité de la suspension due au chauffage thermique cumulatif de la zone absorbante, au point focal du filtre. En effet, c'est au point focal que l'échauffement induit par le laser se produit.

Les indices de réfraction non-linéaire  $n_2$  montrent une claire tendance de l'augmentation de cet indice avec une diminution de la quantité d'additif dans la matrice, pour DR1 – 0,01 wt%  $n_2 = -1,47.10^{-15} \text{ cm}^2/W$  alors que pour DR1 – 0,20 wt%  $n_2 = -9,03.10^{-16} \text{ cm}^2/W$ . Ainsi, la réfraction non-linéaire au sein des filtres est plus importante avec une plus faible quantité d'additif.

- Phénomène d'absorption non-linéaire

Par la suite l'étude par open Z-scan a été utilisée afin de déterminer les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$ . Les résultats obtenus montrent un phénomène d'absorption non-linéaire plus important lorsque le filtre optique présente moins d'additif dans la matrice, les valeurs permettent de le confirmer, avec  $\beta = 216 \text{ cm/GW}$  pour DR1 – 0,01 wt% où  $\beta = 4 \text{ cm/GW}$  pour DR1 – 0,20 wt%.

- Caractère non-linéaire

De ce fait, les régimes de réfraction et d'absorption non-linéaire, liés respectivement à l'échauffement thermique de l'environnement laser et au phénomène d'absorption à deux photons (2PA), sont plus importants quand la quantité en additif au sein de la matrice est plus faible. Cela montre l'impact positif d'une diminution de la masse du composé azobenzène au sein de la matrice SR/CN initiale.

De plus, il a également été montré que l'additif, de manière générale, a un impact positif sur les résultats obtenus via Z-scan par rapport à ceux de la matrice seule, notamment la présence d'absorption non-linéaire, la matrice étant limitée à la présence unique de réfraction non-linéaire.

Pour poursuivre sur l'étude de la non-linéarité des filtres optiques, une étude optronique a été effectuée. Cette étude permet d'observer l'efficacité d'un filtre optique lorsque celui-ci est placé dans des conditions proches de la réalité.

### II.C.3) Etude optronique

Afin d'observer l'efficacité des filtres à protéger une caméra CMOS, un banc optronique est utilisé. Comme mentionné précédemment, la fréquence du laser est plus élevée que celle employée sur l'autre banc optique (20 Hz vs. 1 Hz), cela applique des conditions plus extrêmes (cumule des effets d'impulsion successives) sur les filtres que celles utilisées lors de l'analyse des seuils non-linéaires. Les figures 78, 79 et 80 présentent les différentes scènes observées avec ou sans filtre optique.

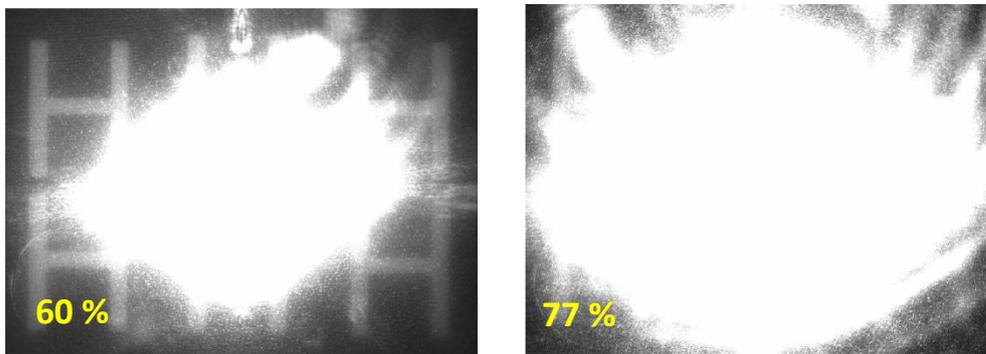


Figure 78 : Scène éblouie –sans filtre optique – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

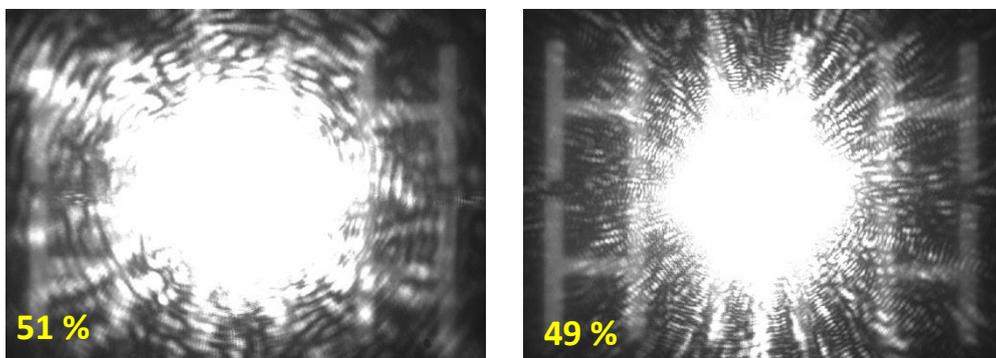


Figure 79 : Scène éblouie –filtre DR1-0,01 wt% – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

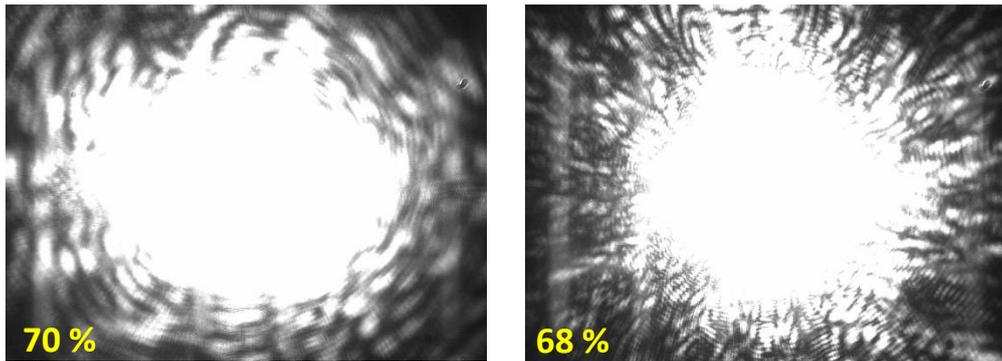


Figure 80 : Scène éblouie – filtre DR1-0,20 wt% – 280  $\mu$ J (gauche) 1,22 mJ (droite)

La figure 78 correspond à la scène sans filtre optique (identique à celle présentée précédemment) puis les scènes observées pour deux filtres optiques, DR1 – 0,01 wt% et DR1 – 0,20 wt%. Deux énergies ont été étudiées, 280  $\mu$ J et 1,22 mJ.

La scène sans filtre comporte 60 % pixels éblouis (i.e. saturés + perturbés) à 280  $\mu$ J et 77 % pixels éblouis à 1,22 mJ. En comparant ces valeurs avec les deux filtres optiques placés pour protéger le capteur de la caméra CMOS, il est possible de constater l'efficacité du filtre optique qui permet de diminuer le nombre de pixels éblouis à une énergie plus élevée (i.e. 1,22 mJ)

Ainsi, à l'énergie la plus élevée, le filtre optique DR1 – 0,10 wt% présente 49 % de pixels éblouis et DR1 – 0,20 wt% engendre 68 % de pixels éblouis. Ces valeurs, inférieures à celle obtenue en l'absence de filtre optique confirment l'efficacité de l'ajout d'un filtre optique pour protéger le capteur.

A nouveau, pour une teneur en DR1 plus élevée (i.e. 0,20 wt% de DR1), un résultat proche de celui obtenu pour le filtre optique DR13 à 0,20 wt% est observé, à savoir un pourcentage de pixels éblouis élevés à 280  $\mu$ J. Le filtre optique DR1 – 0,20 wt% ne présente pourtant pas de comportement d'absorbeur saturable, toutefois la teneur en additif élevée modifie directement l'efficacité du filtre optique comme limitant optique.

De plus, pour les deux filtres analysés, un comportement non-linéaire est observé (quand l'énergie augmente, le nombre de pixels éblouis diminue), en concordance avec les faits émis ci-dessus sur le caractère non-linéaire des filtres optiques, lié à la fois à de la réfraction et à l'absorption non-linéaire. Enfin, comme attendu, le filtre optique DR1 – 0,01 wt% présente une protection plus intéressante que le filtre optique DR1 – 0,20 wt%.

#### II.C.4) Conclusion sur le système DR1

Comme pour le système DR13, le système DR1 a été étudié à travers trois types d'analyses et deux bancs optiques.

- Transmission non-linéaire

Tout d'abord, les seuils non-linéaires ont été mesurés sur un banc optique à 1064 nm. Les valeurs de seuil obtenues, tant expérimentales que théoriques, ont montré des similitudes avec les filtres optiques DR13, avec une tendance à l'augmentation du seuil non-linéaire, et une diminution de la densité optique, lorsque la teneur en additif au sein de la matrice est augmentée.

Pour observer les régimes d'absorption non-linéaire présents au sein des filtres optiques, deux modèles théoriques ont été utilisés, celui de l'absorbant saturable inverse (*RSA*) et celui de l'absorbant multi-photon (*MPA*).

Après analyse, les filtres ont tous montré une meilleure correspondance pour le modèle d'absorbant saturable multi-photon. Ajoutons à cela le fait qu'aucun filtre optique n'indique un éventuel régime d'absorbant saturable (*SA*).

- Energies de gap optique

Suite à l'utilisation de ces modèles, les énergies de gap optique ( $E_g$ ) ont été déterminées pour obtenir précisément le type de régime d'absorption non-linéaire des filtres optiques. Les valeurs obtenues, comprises entre 1,9 et 2,0 eV, témoignent aussi majoritairement d'un régime d'absorbant à deux photons (*2PA*).

- Open et close Z-scan

De plus, l'étude par open et close Z-scan, a été utilisée pour déterminer les indices de réfraction non-linéaire  $n_2$  et les coefficients d'absorption non-linéaire  $\beta$ . Cela a également permis de montrer l'influence de l'échauffement du laser sur la réfraction non-linéaire (au point focal). Concernant les valeurs obtenues, elles sont concordantes avec celles calculées dans le système *DR13* avec une réfraction non-linéaire et une absorption non-linéaire plus importante pour des filtres optiques présentant une quantité en additif plus faible dans la matrice *SR/CN*.

- Etude optronique

Finalement l'étude optronique ne fait que confirmer les faits énoncés ci-dessus, avec une efficacité du filtre optique pour protéger le capteur de la caméra accrue lorsque le filtre optique est à 0,01 wt% d'additif plutôt que 0,20 wt%.

## II.C.5) Comparaison des filtres *DR13* et *DR1*

Les deux systèmes étudiés jusqu'à présent ont montré de nombreuses similitudes et peu de différences. En revenant sur les deux molécules *DR13* et *DR1*, la seule différence entre les deux composants réside dans la fonction chlore supplémentaire sur le *DR13* (figure 81).

- Similitudes entre les systèmes *DR13* et *DR1*

Les filtres optiques des deux systèmes dessinent une tendance similaire, une diminution de la quantité en additif au sein de la matrice permet l'obtention de meilleures propriétés non-linéaires au sein des filtres optiques, tant en réfraction non-linéaire qu'en absorption non-linéaire. De plus, la comparaison des indices de réfraction non-linéaire et des coefficients d'absorption non-linéaire, indiquent une grande similitude entre chaque filtre optique en fonction de la quantité d'additif (i.e. une plus grande quantité en additif conduisant à de plus faibles valeurs pour les paramètres  $n_2$  et  $\beta$ ).

- Différences entre les systèmes DR13 et DR1

Concernant les différences, le filtre optique DR13 – 0,20 wt% présente un comportement d'absorbeur saturable (SA) à basse énergie passant à un absorbeur saturable inverse (RSA) à haute énergie.

Sachant que la différence entre les deux additifs azobenzènes provient de la fonction chlore présente sur le DR13, cette fonction a un impact non-souhaité sur le système DR13 lorsque la concentration en additif au sein du filtre est plus importante, induisant un caractère d'absorbeur saturable (SA) non désiré au sein du filtre optique DR13 – 0,20 wt%. L'explication la plus sensée est liée au système push-pull de la molécule. En effet, il est fait mention dans la littérature de l'influence des propriétés optiques en fonction des groupements fonctionnels rattachés aux molécules d'azobenzènes<sup>159</sup>.

Les deux molécules azobenzènes, type pseudo-stilbènes, présentent un groupement accepteur  $-NO_2$  et un groupement donneur  $-NR_2$ . Toutefois, pour le système DR13, la fonction chlore  $-Cl$ , groupement donneur présent du côté du groupement accepteur  $-NO_2$  semble rentrer en conflit avec celui-ci. De ce fait, la présence de la fonction chlore réduit les propriétés optiques au sein du système. Par ailleurs cette observation n'a été faite que pour le filtre optique DR13 – 0,20 wt% comportant une teneur en additif élevée, or il a également été observé qu'une quantité en additif élevée réduit le comportement non-linéaire du filtre optique. Ainsi, les deux faits ici énoncés, donnent lieu à un comportement d'absorbeur saturable (SA) / absorbeur saturable inverse (RSA) pour un seul filtre optique.

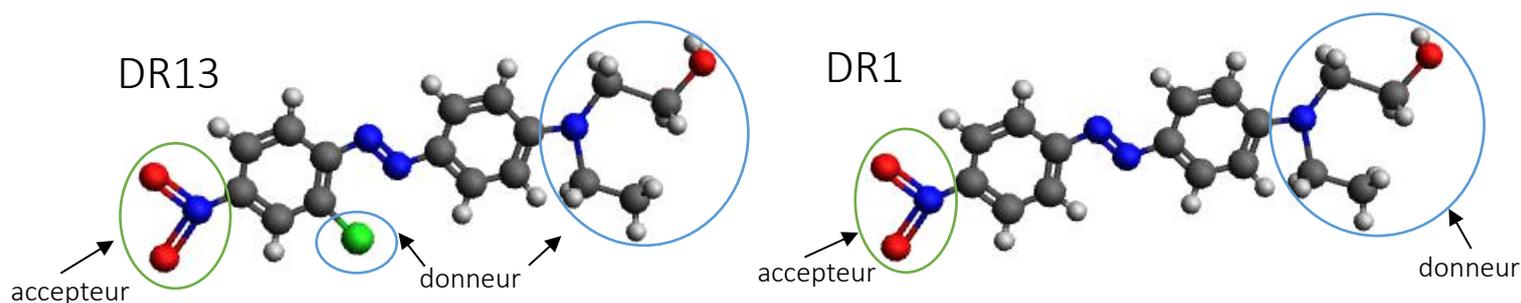


Figure 81 : Molécules pseudo-stilbènes - DR13 et DR1 - groupements accepteurs et donneurs

- Conclusion

De manière générale, la présence de la fonction chlore ne semble pas avoir d'impact sur le comportement non-linéaire des filtres optiques, pour des concentrations en additif dans la matrice inférieure à 0,20 wt% pour laquelle un phénomène d'absorption non-linéaire différent est observée.

Les filtres optiques ont été réalisés avec différentes quantités en additif au sein de la matrice. Une étude secondaire serait à effectuer pour définir la quantité limite minimale en additif à partir de laquelle le filtre optique présente un comportement non-linéaire différent.

Pour s'affranchir d'un éventuel comportement négatif lié à cette fonction chlore, le système DR1 est à prioriser lors de la synthèse de filtres optiques non-linéaires pour la limitation optique, ces filtres optiques n'ayant montré aucun régime indésirable pour un bon fonctionnement du système.

Ces types de filtres optiques n'ont jamais été réalisés dans la littérature, à notre connaissance.

## II.D) Filtres DR13-M et DR1-M

Comme mentionné dans le chapitre 2, partie II.a.2.c) les fonctionnalisations du *DR13* et du *DR1* avec une fonction méthacrylate ont été réalisées afin d'observer l'impact de l'additif azobenzène ancré chimiquement dans la matrice sur les propriétés non-linéaires des filtres optiques.

Les formules des deux azobenzènes sont données sur les figures 82 et 83.

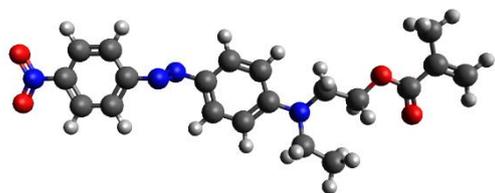


Figure 82 : Disperse red 1 - méthacrylate

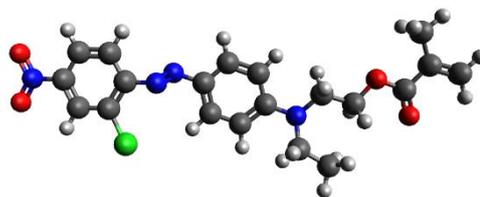


Figure 83 : Disperse red 13 - méthacrylate

Ici, des études des seuils non-linéaires et optiques sont effectuées, d'une part pour déterminer quantitativement et qualitativement les effets non-linéaires au sein des filtres optiques *DR13 - M* et *DR1 - M*, d'autre part afin de déterminer l'impact de la fonctionnalisation et de son ancrage chimique à la matrice du *DR13* / du *DR1* sur les propriétés non-linéaires.

Les figures 84 et 85 présentent les filtres en fonction de la teneur en additif *DR13 - M* et *DR1-M* respectivement.

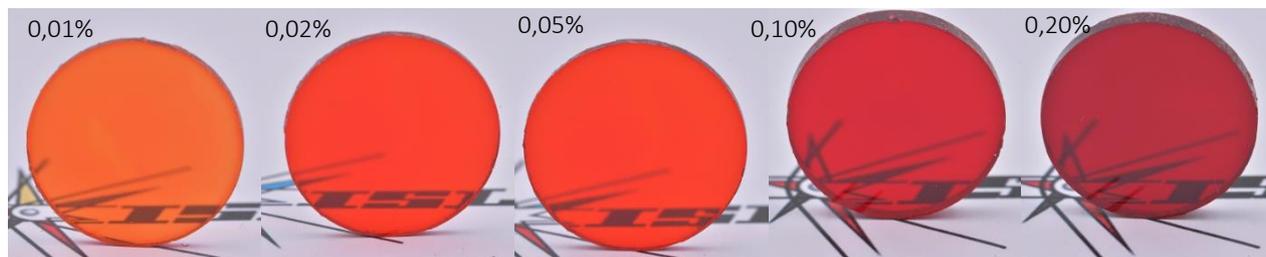


Figure 84 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 13 méthacrylate – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite

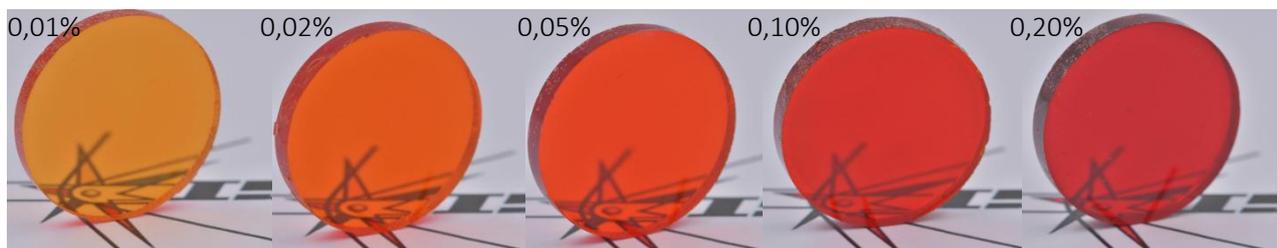


Figure 85 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 1 méthacrylate – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite

## II.D.1) Cas du disperse red 13 – méthacrylate

Dans le cadre de cette étude, le *DR13 – M* (partie II.A.2.b) du chapitre 2) a été synthétisé par fonctionnalisation du disperse red 13 avec une fonction méthacrylate afin d'observer l'impact de l'ancrage chimique de l'additif azobenzène à la matrice sur les propriétés non-linéaires des filtres optiques.

- Observation des transmissions linéaires et non-linéaires

Afin de connaître les seuils non-linéaires des filtres *DR13 – M* réalisés, les filtres optiques sont testés sur le banc optique afin d'obtenir le graphique de la transmittance en fonction de l'énergie incidente.

Le tableau n°32 réunit les différentes lectures des seuils non-linéaires et de la densité optique des différents filtres optiques.

Tableau n°32 : Tableau récapitulatif des seuils non-linéaires par lecture graphique -  
Seuils non linéaires après application d'un modèle théorique (MPA) – Valeurs des densités optiques – Filtres DR13-M wt%

Références	SR/CN	DR13-M-0,01	DR13-M-0,02	DR13-M-0,05	DR13-M-0,10	DR13-M-0,20
Seuil non-linéaire point de chute – valeur expérimentale	119 $\mu$ J	117 $\mu$ J	69 $\mu$ J	21 $\mu$ J	69 $\mu$ J	67 $\mu$ J
Seuil non-linéaire - 3dB – valeur expérimentale	175 $\mu$ J	128 $\mu$ J	156 $\mu$ J	136 $\mu$ J	129 $\mu$ J	222 $\mu$ J
Seuil non-linéaire – valeur théorique	/	128 $\mu$ J	158 $\mu$ J	108 $\mu$ J	116 $\mu$ J	174 $\mu$ J
Densité optique	1,0	1,2	1,1	1,7	1,6	1,0

Comme il a été décrit précédemment, 3 valeurs sont obtenues, deux valeurs expérimentales directement obtenues par une lecture graphique et une valeur théorique obtenue par la mise en place d'un modèle théorique (*MPA*) par utilisation de la formule (3), partie II.B.1).

Concernant les valeurs expérimentales, celles-ci sont similaires aux précédentes valeurs obtenues sur la série *DR13*. En s'intéressant aux valeurs de lecture à  $-3$  dB et théoriques, une valeur se détache des autres, celle dont le filtre présente la quantité d'additif la plus élevée (i.e. 0,20 wt%). Cela montre que, quel que soit le système mis en place, une teneur trop importante en additif nuit aux propriétés non-linéaires du filtre optique.

Par rapport aux valeurs observées pour la série *DR13*, la série *DR13 – M* présente des résultats proches, exception faite ici du système à 0,10 wt% qui montre une valeur de densité optique plus élevée  $D = 1,6$  où le filtre optique *DR13 – 0,10 wt%* présente une  $D = 0,9$ .

La seule différence entre les deux systèmes se situe dans la manière dont l'additif azobenzène *DR13* a été ajouté à la matrice.

Une étude par Z-scan, non présentée ici pour ne pas surcharger le manuscrit, a été réalisée en parallèle, afin d'étudier le système avec plus de précision. En effet, par utilisation du close Z-scan, il a été constaté un comportement similaire à celui établi précédemment pour le système *DR13*, considérant qu'un filtre optique est plus performant quand la quantité d'additif au sein de celui-ci diminue, présenté comme le comportement récurrent observé dans la littérature<sup>139,143,144</sup>. De ce fait, l'étude par close Z-scan permet de compléter les résultats obtenus et démontre que le système *DR13 – M* agit de la même manière quant à l'évolution de la non-linéarité par rapport à la quantité d'additif ajoutée dans la matrice (i.e. quantité en additif de 0,01 wt% - équivaut à une meilleure non-linéarité).

- Energies de gap optique

Pour confirmer ou non le modèle *MPA*, la méthode de Tauc a été utilisée afin de calculer les bandes d'énergie optique  $E_g$ , indiquant directement l'énergie alors requise pour observer l'absorption d'un photon. Le tableau n°33 présente les valeurs obtenues après calcul par utilisation du facteur de multiplication<sup>147</sup> 1239,83. Les résultats indiquent que le régime d'absorption non-linéaire présent au sein des filtres est un régime d'absorbant à deux photons (*2PA*).

Tableau n°33 : Valeurs des bandes interdites d'énergie optique – filtres  
DR13-Mwt%

Références	DR13-M- 0,01wt%	DR13-M- 0,02wt%	DR13-M- 0,05wt%	DR13-M- 0,10wt%	DR13-M- 0,20wt%
$E_g(Ev)$	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9

Pour compléter les résultats obtenus via le banc optique et l'étude des seuils non-linéaires, le banc optronique est employé afin d'observer le comportement des filtres optiques à plus haute énergie, cela permet de mettre en avant la non-linéarité des filtres optiques et de corréler les résultats.

- Etude optronique

Afin de comparer les différents systèmes, comme précédemment, la scène éblouie est reprise ici, sans filtre optique protégeant le capteur, puis les filtres optiques *DR13 – M – 0,01 wt%* et *DR13 – M – 0,20 wt%* sont étudiés. Deux cas sont mis en avant pour des énergies de 280  $\mu J$  et 1,22  $mJ$  permettant d'observer l'éventuel caractère non-linéaire des filtres optiques. Les figures 86, 87 et 88 présentent les différentes scènes observées avec ou sans filtre optique.

Après comparaison, la scène sans filtre optique témoigne d'un nombre de pixels éblouis supérieurs quel que soit le filtre optique placé devant le capteur à haute énergie (i.e. 1,22  $mJ$ ). Avec des valeurs, pour l'énergie la plus haute, de 40% et 54 % de pixels éblouis pour les filtres *DR13 – M – 0,01 wt%* et *DR13 – M – 0,20 wt%* respectivement.

La scène sans filtre optique présente un nombre de pixels éblouis de 77 %, valeur plus élevée qu'avec la protection du capteur *CMOS* par un filtre optique. Toutefois comme précédemment, à plus faible énergie, le filtre optique à plus haute teneur en additif n'est pas efficace comparativement à la mesure sans filtre optique.

Dans le cas présent, les deux filtres optiques étudiés présentent un comportement non-linéaire puisque le nombre de pixels endommagés est inférieur lorsque l'énergie augmente, de ce fait plus l'énergie incidente est forte, meilleure est la protection, ce qui est attendu d'un limiteur optique.

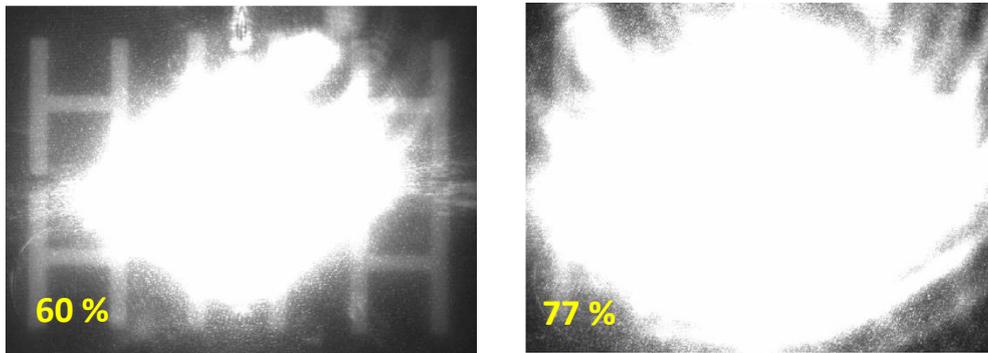


Figure 86 : Scène éblouie – sans filtre optique – 280  $\mu\text{J}$  (gauche) 1,22 mJ (droite)

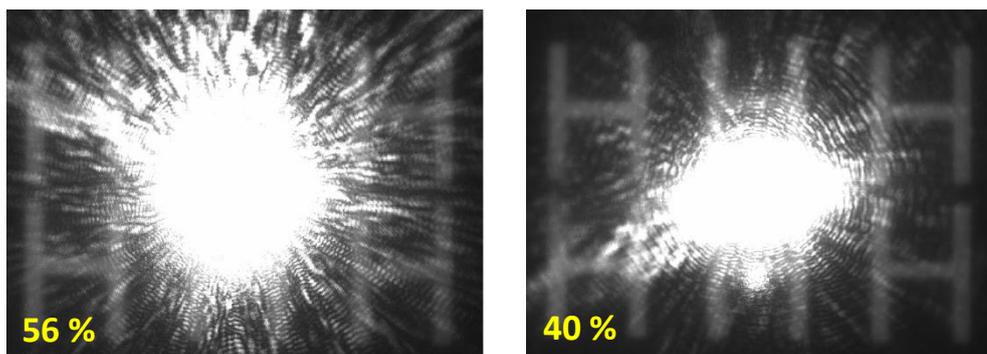


Figure 87 : Scène éblouie – filtre optique DR13-M-0,01 wt% – 280  $\mu\text{J}$  (gauche) 1,22 mJ (droite)

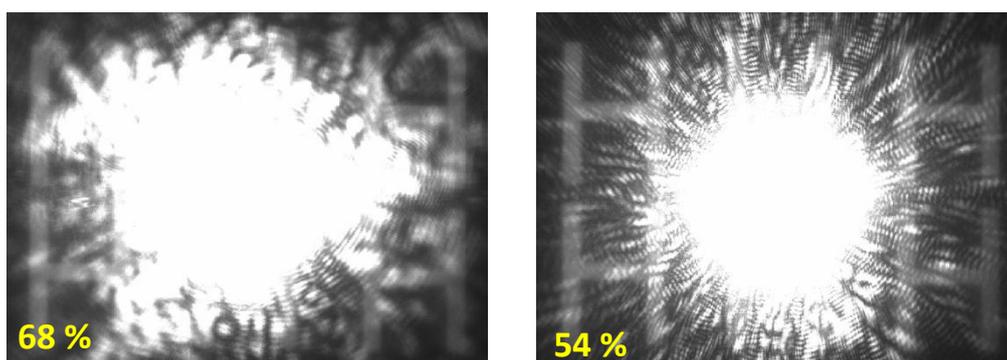


Figure 88 : Scène éblouie – filtre optique DR13-M-0,20 wt% – 280  $\mu\text{J}$  (gauche) 1,22 mJ (droite)

Par rapport à l'étude optronique réalisée sur les filtres *DR13*, en comparant les résultats obtenus, le filtre *DR13 – 0,01 wt%* présente une meilleure efficacité comme limitant optique par rapport au filtre *DR13 – M – 0,01 wt%*. Le filtre *DR13 – M – 0,20 wt%*, contrairement au filtre *DR13 – 0,20 wt%* présente un comportement non-linéaire du fait de son régime d'absorbant à deux photons (*2PA*). Ainsi, le nombre de pixels éblouis est plus faible aux deux énergies étudiées et diminue lorsque l'énergie augmente.

## II.D.2) Cas du disperse red 1 - méthacrylate

La série de filtres *DR1 – M* a été réalisée afin d’observer, comme précédemment pour le système *DR13 – M*, la valeur de l’ajout du disperse red 1 fonctionnalisé par une fonction méthacrylate dans la matrice *SR/CN*. Contrairement au système *DR13 – M*, le *DR1 – M* est un produit commercial directement acheté chez Sigma-Aldrich.

- Observation des transmissions linéaires et non-linéaires

L’étude réalisée pour déterminer les seuils non-linéaires se fait dans les conditions précédemment énoncées dans la partie I.C.1), avec la lecture des seuils non-linéaires expérimentaux. De plus, la méthode théorique, démontrée dans la partie II.B.1) est ici appliquée avec l’équation (3), qui s’appuie sur la théorie d’absorption multi-photons (*MPA*). Le tableau n°34 présente les valeurs de transmissions non-linéaires et de densité optique.

Tableau n°34 : Tableau récapitulatif des seuils non-linéaires par lecture graphique- Seuils non linéaires après application d’un modèle théorique – Valeurs des densités optiques – Filtres DR1-Mwt%

Références	SR/CN	DR1-M- 0,01wt%	DR1-M- 0,02wt%	DR1-M- 0,05wt%	DR1-M- 0,10wt%	DR1-M- 0,20wt%
Seuil non-linéaire point de chute expérimental	119µJ	10µJ	119µJ	119µJ	22µJ	22µJ
Seuil non-linéaire - 3dB expérimental	175µJ	56µJ	184µJ	229µJ	46µJ	49µJ
Seuil non-linéaire – fitting théorique	/	52µJ	146µJ	128µJ	84µJ	92µJ
Densité optique	1,0	1,5	1,0	0,9	1,3	1,3

Les valeurs présentées dans le tableau n°34 montrent une tendance similaire à celles des autres systèmes, avec une meilleure non-linéarité pour une plus faible teneur en additif (i.e. 0,01 wt%). En effet les densités optiques des différents filtres optiques sont quasiment identiques.

- Mesure des énergies de gap optique

Par la suite, comme dans nos précédentes études, les énergies de gap optique sont déterminées par la méthode de Tauc pour conclure sur le régime d’absorption non-linéaire présent au sein des filtres optiques. Le tableau n°35 présente les valeurs d’énergies obtenues.

Tableau n°35 : Valeurs des énergies de gap optique obtenues suite à l'application du modèle de Tauc sur le spectre d'absorption des filtres entre 200 et 700 nm – Filtres optiques DR1-0,01 wt% à 0,20 wt%

Références	DR1M-0,01wt%	DR1M-0,02wt%	DR1M-0,05wt%	DR1M-0,10wt%	DR1M-0,20wt%
$E_g (eV)$	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9

Les énergies ici présentées concordent avec une absorption à deux photons (*TPA*), le passage d'un état à l'autre supposant une énergie requise comprise entre 1,9 et 2,0 eV, là où un photon incident à 1064 nm a une énergie de 1,1 eV, deux photons sont nécessaires. L'étude optronique faite par la suite, permet de mettre en relief l'efficacité d'un filtre lorsque celui-ci est soumis à un rayonnement laser incident plus puissant.

- Etude optronique

Les figures 89 à 91 présentent la scène éblouie sans filtre optique, avec un filtre optique DR1 – M – 0,01 wt% et un filtre optique DR1 – M – 0,20 wt% pour deux énergies, 280 µJ et 1,22 mJ. Ces images sont obtenues grâce au banc optronique décrit dans la partie III.E.3) du chapitre 2.

Les observations des scènes éblouies ont montré des tendances identiques à celles précédemment émises :

- La scène éblouie sans filtre présente un comportement linéaire car plus de pixels sont éblouis lorsque l'énergie augmente,
- Ce comportement s'inverse avec un filtre optique où les pixels éblouis diminuent avec l'énergie incidente, le comportement des filtres optiques est non-linéaire,
- A plus haute énergie (i.e. 1,22 mJ), les pixels éblouis sont diminués lorsqu'un filtre est placé devant le capteur CMOS,
- A plus basse énergie, le filtre de plus haute teneur en additif (i.e. 0,20 wt%) montre les limites du système où le nombre de pixels éblouis est supérieur à ceux d'une scène observée sans filtre optique.

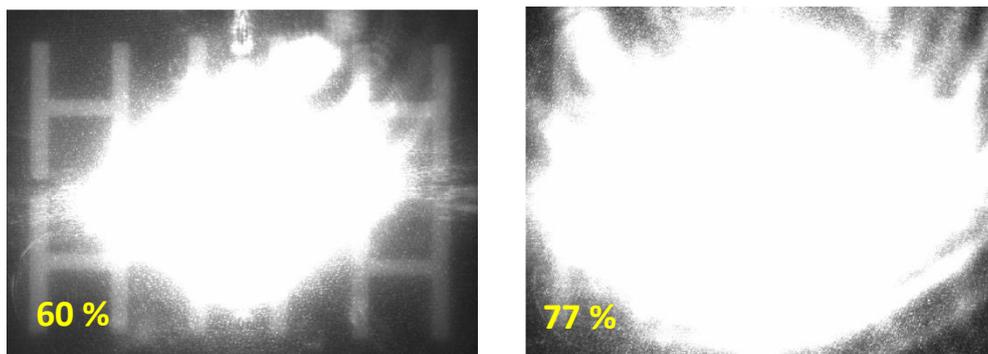


Figure 89 : Scène éblouie – référence sans filtre optique – 280µJ (gauche) 1,22mJ (droite)

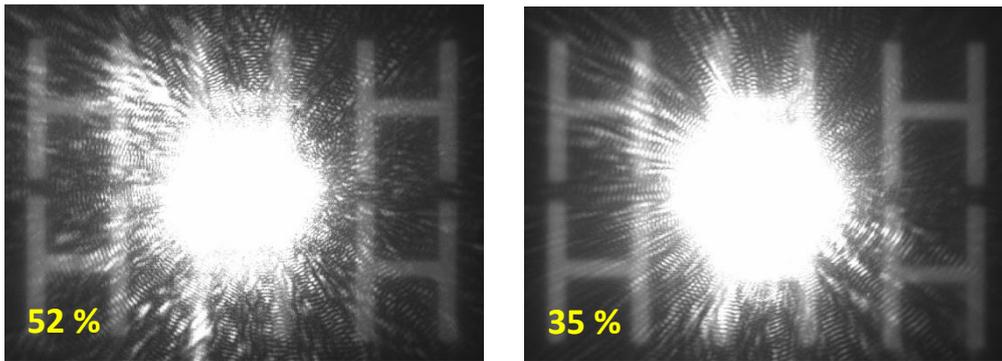


Figure 90 : Scène éblouie - filtre DR1-M-0,01wt% - 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite)

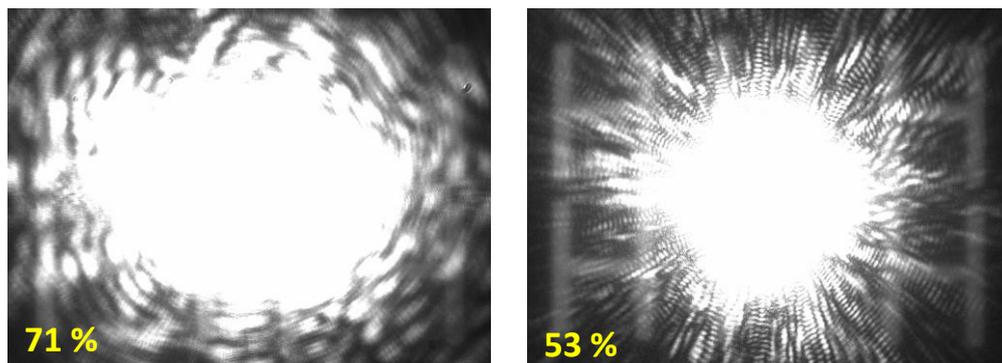


Figure 91 : Scène éblouie - filtre DR1-M-0,20wt% - 280 $\mu$ J (gauche), 1,22mJ (droite)

### II.D.3) Conclusion sur les systèmes fonctionnalisés

#### II.D.3.a) Système disperse red 13 – méthacrylate

Pour conclure sur le système DR13 – M, celui-ci a été réalisé dans le but d'observer l'impact de l'ajout de l'additif azobenzène fonctionnalisé à l'aide d'une fonction méthacrylate au sein de la matrice SR/CN et donc sur les filtres optiques et leurs propriétés non-linéaires.

- Transmission non-linéaire

L'analyse des seuils non-linéaires a montré une similarité dans les résultats obtenus, exception faites des filtres à haute teneur en additif, où les valeurs sont plus faibles dans le cas des filtres optiques DR13 – M par rapport aux filtres optiques DR13. Toutefois, une étude parallèle réalisée par close Z-scan a montré une tendance identique concernant la réfraction non-linéaire, à savoir un indice de réfraction plus élevé pour DR13 – M – 0,01 wt% qui devient plus faible pour DR13 – M – 0,20 wt%, ce qui tend à indiquer une conclusion identique à celle émise pour le système DR13.

- Energies de gap optique

Un régime d'absorption à deux photons (2PA) est confirmé pour le système DR13 – M suite aux calculs des énergies de gap optique, régime se répétant dans la quasi-totalité des filtres optiques confectionnés. Le filtre optique DR13 – 0,20 wt% présente un régime d'absorbeur saturable (SA), une explication plausible quant à la différence entre les deux filtres optiques peut être due par un encombrement stérique des molécules qui contribuent à empêcher la dégradation des propriétés non-linéaires du polymère<sup>160</sup>.

- Etude optronique

Enfin l'observation des images obtenues sur le banc optronique met en évidence et confirme la non-linéarité des filtres par le biais d'une diminution du nombre de pixels éblouis (e.g. 40 % à 1,22 mJ contre 56 % à 280 µJ) lorsque l'énergie augmente. Ainsi, la fonctionnalisation du DR13 et son ancrage dans la matrice n'apporte pas d'effet positif sur l'efficacité des filtres optiques. De plus, il a également été observé par comparaison avec les filtres optiques DR13, une efficacité moindre comme limitant optique des filtres optiques DR13 – M.

#### *II.D.3.b) Système disperse red 1 - méthacrylate*

- Transmission non-linéaire

Pour le dernier système étudié, DR1 – M, les seuils non-linéaires et les densités optiques sont relativement similaires à celles des systèmes étudiés précédemment, DR13 ; DR1 et DR13 – M.

Par ailleurs, la comparaison des systèmes DR1 et DR1 – M ne montre aucune différence notable entre les deux systèmes, comme pour les systèmes DR13 et DR13 – M, le fait de fonctionnaliser l'additif n'engendre pas d'amélioration majeure des propriétés non-linéaires, ce qui pourrait suggérer de sélectionner un système avec additif non fonctionnalisé comme système définitif.

- Energies de gap optique

De même que pour l'ensemble des systèmes, l'utilisation des énergies de gap optique, calculées via la méthode de Tauc, a mis en évidence la présence d'un régime d'absorbeur à deux photons (2PA), avec des valeurs similaires à celles obtenues pour les autres systèmes, ici comprises entre 1,9 et 2,0 eV.

- Etude optronique

Suite à cela, l'étude par l'utilisation d'un banc optronique, a permis de confirmer la tendance qui relie l'ensemble des systèmes étudiés, à savoir un comportement non-linéaire plus intéressant lorsque la teneur en additif au sein du filtre optique diminue.

### III. Etude de polarisabilité

Le calcul des polarisabilités a été réalisé avec le logiciel de mécanique quantique Gaussian 16 au mésocentre de Strasbourg. Pour faire ces calculs, les molécules, dont la liste est présentée dans le tableau n°, ont été géométriquement optimisées en phase gazeuse par utilisation du modèle théorique *B3LYP/6 – 31G \** de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Puis, le calcul de la polarisabilité est effectué sur cette géométrie optimisée par utilisation du modèle théorique *M062X/6 – 3111 + +G \*\** en incluant un calcul de fréquence. Dans la ligne de commande des calculs, deux mots clés ont été employés, le mot « *verytight* » indiquant une optimisation particulièrement poussée et le mot « *superfinegrid* » lié à un calcul des valeurs d'intégrales avec un haut niveau de précision. La polarisabilité moyenne est ensuite obtenue à partir de la trace du tenseur correspondant à :

$$\alpha = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})$$

Dans le tableau n°36, les molécules utilisées et les valeurs de leur polarisabilité  $\alpha$  sont présentées.

Tableau n°36 : Valeurs des polarisabilités obtenues suite à l'application de la théorie *DFT* sur les conformations les plus stables des molécules étudiées

Molécule	$\alpha$ ( $10^{-40} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$ )
SR834	38,4
CN1964	52,0
Disperse red 13 (DR13)	52,8
Disperse red 1 (DR1)	49,9
Disperse red 13 méthacrylate (DR13-M)	61,1
Disperse red 1 méthacrylate (DR1-M)	58,2

A noter, la structure du *SR834* a été choisie arbitrairement, ne connaissant pas la position de substituants des cycles.

Ce calcul de polarisabilité a été effectué afin de comparer les valeurs obtenues pour les différentes molécules utilisées dans ce manuscrit et de voir l'impact de la polarisabilité sur les propriétés non-linéaires obtenues. Toutefois, il est bien noté ici que les calculs ont été faits pour une molécule donnée et non un système complet. Ainsi, les valeurs sont comparées dans l'optique de voir si une molécule peut influencer sur les résultats finaux.

Tout d'abord, les composés de la matrice, *SR834* et *CN1964*, sont étudiés. Il a été fait dans la partie II.B.1) de ce chapitre, une étude sur les transmissions non-linéaires obtenues en fonction du composé utilisé, à savoir, une comparaison entre *SR834*, *CN1964* et le système *SR/CN*. Les résultats ont ainsi montré une tendance claire, le monomère *SR834* présente une transmission non-linéaire bien plus élevée ( $272 \mu\text{J}$ ) que l'oligomère *CN1964* ( $25 \mu\text{J}$ ). De plus, la matrice *SR/CN* présente une transmission non-linéaire qui se situe entre les deux valeurs précédentes (i.e.  $119 \mu\text{J}$ ), indiquant l'impact du monomère sur l'oligomère et inversement. Ces résultats sont appuyés par les calculs de polarisabilité, par *DFT* en phase gazeuse et sur la conformation la plus stable, où  $\alpha_{SR834} < \alpha_{CN1964}$ .

Or il a été mentionné dans ce manuscrit qu'une polarisabilité plus élevée est à l'origine d'une non-linéarité plus importante. Il est ainsi possible ici de rapprocher la théorie avec le calcul de polarisabilité à la pratique avec les mesures des transmissions non-linéaires des filtres optiques *SR834* et *CN1964*. La théorie *DFT* ici employée permet de confirmer la tendance observée sur les transmissions non-linéaires des filtres optiques.

Par la suite, dans les parties II.B) à II.D), différents systèmes, se basant sur la matrice *SR/CN*, dont le choix est expliqué au début de ce chapitre 3, ont été réalisés avec l'ajout dans la matrice initiale d'additifs azobenzènes, fonctionnalisés ou non, ayant pour objectif d'améliorer les propriétés non-linéaires des filtres optiques.

Ainsi, concernant les systèmes *DR13* et *DR1* (non fonctionnalisés), une non-linéarité similaire a été obtenue, avec une amélioration de celle-ci lorsque la quantité en additif au sein du système est diminuée. Les deux valeurs de polarisabilité calculées à l'aide du modèle *DFT* sur les conformations les plus stables en phase gazeuse sont relativement proches (i.e. 52,8 vs. 49,9). La conformation la plus stable de *DR13* et *DR1* est la forme *trans*, celle-ci est présentée selon l'axe *y* sur la figure 92. Cependant, le calcul des polarisabilités a permis de lier la théorie avec les valeurs mesurées, et d'ainsi mettre en évidence une ressemblance des deux systèmes étudiés, *DR13* et *DR1*, sans qu'un système ne présente des résultats plus intéressants qu'un autre.

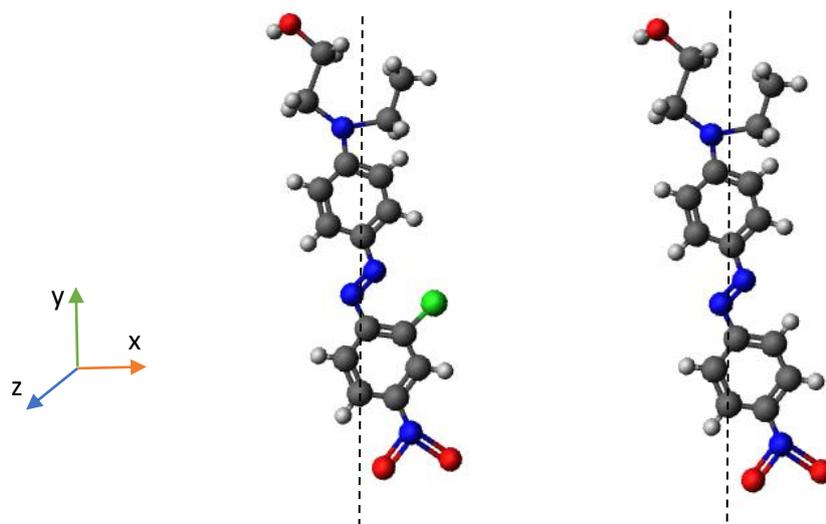


Figure 92 : Molécules *DR13* et *DR1* selon l'axe *y*

La seule irrégularité observée dans cette étude est celle du *DR13* – 0,20 wt% qui présente un comportement de *SA*. Ce comportement non souhaité en limitation optique a été expliqué par la présence d'une fonction chlore, qui de par sa position au sein de la molécule et son caractère donneur (en opposition au groupement accepteur situé du même côté de la molécule), peut engendrer une non-linéarité plus faible dans le système. Ajouté à une concentration en additif élevée au sein de la matrice contribuant également à une diminution des propriétés non-linéaires. Toutefois, cette observation par la mesure, peut être confondu avec la théorie *DFT* effectuée et les valeurs de polarisabilité qui en découlent. Les polarisabilités des molécules *DR1* – *M* et *DR13* – *M* sont mesurées par utilisation du modèle *DFT* sur les conformations les plus stables (forme *trans*) présentées en figure 93, en phase gazeuse.

En effet, dans le tableau n°36, constatation est faite d'une valeur de polarisabilité plus élevée pour la molécule *DR13 – M*, se faisant, un comportement non-linéaire globale plus élevé au sein de la molécule. Or cette valeur de polarisabilité élevée permet également de s'affranchir du comportement d'absorbant saturable présent pour le système *SR/CN* avec la molécule *DR13* à haute concentration en additif.

En liant la théorie *DFT* du calcul des polarisabilités avec les résultats obtenus par les mesures effectuées sur la non-linéarité des systèmes, il est possible de mettre en évidence une explication permettant de comprendre pourquoi le filtre optique *DR13 – M* à haute concentration en additif (i.e. 0,20 wt%) ne présente pas un comportement d'absorbant saturable (*SA*) contrairement au filtre optique *DR13 – 0,20 wt%*. Cette différence de comportement s'explique par une polarisabilité supérieure pour la molécule *DR13 – M*, avec  $\alpha_{DR13} < \alpha_{DR13-M}$ .

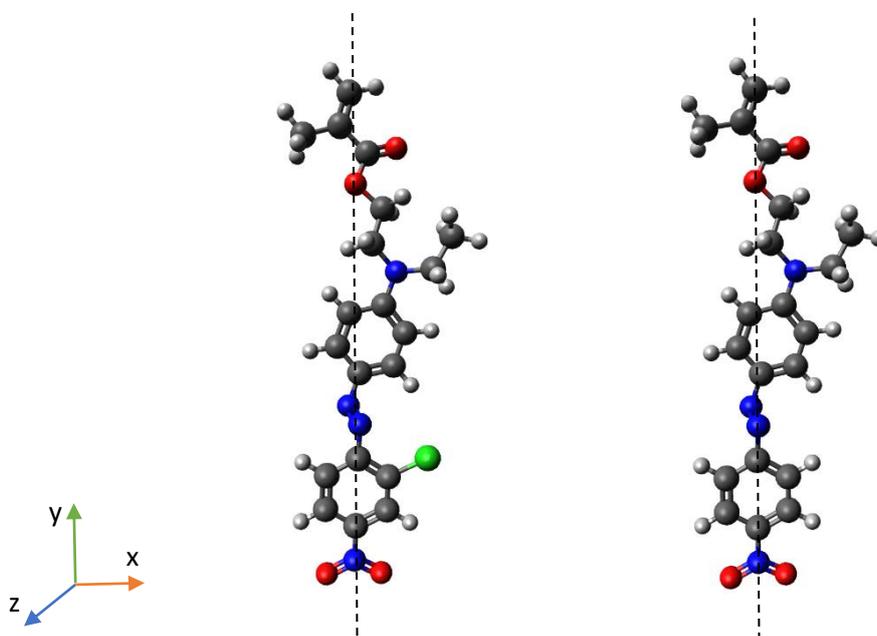


Figure 93 : Molécules *DR13-M* et *DR1-M* selon l'axe *y*

Concernant les systèmes *DR1 – M* et *DR13 – M*, la comparaison établie plus tôt dans ce chapitre se confirme grâce à la théorie *DFT* employée pour le calcul de polarisabilité. Avec des valeurs semblables de la polarisabilité des deux molécules *DR13 – M* et *DR1 – M* (i.e. 61,1 vs. 58,2), il est raisonnable de mettre en avant une similarité entre les deux systèmes et de ce fait des résultats en termes de non-linéarité très proches.

Par ailleurs, afin d'avoir une comparaison plus précise au sein des différents systèmes, à savoir comparer les filtres optiques en fonction de la concentration en additif, une étude complète par *DFT* est à réaliser, avec une observation des orbitales *HOMO* et *LUMO* et le calcul des énergies de transitions, ou un calcul des polarisabilités des systèmes et pas seulement des molécules par exemple.

## IV. Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, une matrice thermoplastique à base *PMMA* a été réalisée, par des soucis de praticité du processus, l'étude s'est par la suite portée sur une matrice thermodurcissable réalisée à l'aide d'un monomère *SR* et d'un oligomère *CN*.

Afin de confirmer les résultats non-linéaires obtenus, une étude de polarisabilité a été effectuée en utilisant la théorie *DFT* sur les molécules constituant les systèmes. Il a ainsi pu être mis en évidence une concordance entre les résultats de transmission non-linéaire et les polarisabilités pour les molécules *SR* et *CN*, avec une polarisabilité plus élevée pour *CN* liée à une meilleure transmission non-linéaire. Toutefois, afin de réaliser la polymérisation plus facilement, le système sélectionné est composé de 50 % *SR* et 50 % *CN*.

Suite aux études sur les matrices et la sélection de la matrice *SR/CN*, quatre systèmes ont été étudiés, avec deux additifs azobenzène, le disperse red 13 (*DR13*) et le disperse red 1 (*DR1*) dont la seule différence réside dans la présence d'une fonction chlore pour le *DR13*. Les systèmes *DR13* et *DR1* sont constitués de la matrice seule à laquelle les additifs ont été directement solubilisés. Les systèmes *DR13 – M* et *DR1 – M* en sont les versions fonctionnalisées et ancrées chimiquement dans la matrice *SR/CN*. L'ensemble de ces systèmes ont donné une série de filtres optiques réalisée par voie thermique, via un processus de polymérisation radicalaire en masse.

Le but lié à l'étude de ces systèmes a été de comprendre comment l'ajout d'additif a un impact au sein de la matrice. Et de comprendre si la manière dont l'additif a été ajouté à la matrice joue un rôle sur les propriétés non-linéaires. Au fil des diverses conclusions établies sur les systèmes, l'influence de la quantité d'additif au sein des filtres optiques sur leurs propriétés non-linéaires a été démontrée. En effet, lorsque la teneur en additif est réduite au sein de la matrice (i.e. 0,01wt%) alors les propriétés non-linéaires du filtre optique s'en trouvent améliorées.

La fonctionnalisation des azobenzènes afin de les ancrer à la matrice n'a pas montré d'effets probants sur les propriétés non-linéaires des filtres optiques. L'étape de fonctionnalisation rajoute soit du temps, lié à la durée du procédé de fonctionnalisation, soit un coût additionnel, le produit fonctionnalisé ayant un coût plus important que sa version classique.

Enfin, une différence entre les systèmes *DR13* et *DR1* a lieu pour le filtre optique au taux en additif le plus élevé (0,20 wt%), où le *DR13 – 0,20 wt%* présente un régime d'absorbeur saturable (*SA*) / absorbeur saturable réversible (*RSA*) et le *DR1 – 0,20 wt%* un régime d'absorbeur à deux photons (*2PA*). Cette différence s'explique par la présence de la fonction chlore sur le *DR13* dans un système chargé (e.g. 0,20wt%). La fonction chlore est en conflit avec la fonction nitro située du même côté du groupement benzénique, entraînant une probable réduction de la polarisabilité globale de la molécule, influencée par la haute teneur en additif (i.e. 0,20 wt%) dans le filtre optique.

Dans une même optique, une étude de polarisabilité a été effectuée sur les additifs azobenzènes (*DR13*, *DR1*, *DR13 – M* et *DR1 – M*), permettant de lier les résultats non-linéaires obtenus aux valeurs théoriques du modèle *DFT*. Ainsi, par comparaison des valeurs *DR13* et *DR13 – M*, il est possible d'expliquer la présence d'un comportement d'absorption non-linéaire différent pour l'échantillon *DR13 – 0,20 wt%* avec une polarisabilité plus élevée pour la molécule *DR13 – M* (reliée à une non-linéarité globale plus importante. De plus, les valeurs entre les molécules *DR13* et *DR1* sont proches, ainsi, la différence de comportement non-linéaire est reliée à la présence de la fonction chlore. Par ailleurs, une étude plus complexe mettant en jeu le système complet, permettrait de pouvoir comparer la polarisabilité en fonction de la concentration en additif au sein de celui-ci.

Ainsi, le choix le plus judicieux lors de la sélection du système de référence se porte sur le système *DR1* qui présente une tendance intéressante quant à l'évolution des propriétés non-linéaires des filtres optiques. Cela correspond à un système où plus la quantité en additif diminue, plus le caractère de limitant optique du filtre optique s'améliore. De plus, les additifs fonctionnalisés, n'apportant pas de différence en termes de non-linéarité ne sont pas les plus probants, une étape pour fonctionnaliser l'additif étant à rajouter, sachant que le coup de la molécule fonctionnalisée a un coût élevé.

Suite à ce chapitre 3, un dernier chapitre est présenté afin d'avoir une voie de synthèse des filtres optiques alternative, la voie photochimique, avec l'utilisation d'une imprimante 3D.

## CHAPITRE 4 : Développement et étude des filtres méthacrylates obtenus par voie photochimique

Suite au développement de filtres optiques par polymérisation radicalaire par voie thermique et à l'étude de leurs propriétés non-linéaires, il a été choisi de réaliser ces filtres par le biais d'une seconde voie de polymérisation, la voie photochimique par utilisation d'un processus d'impression 3D.

Deux types de filtres sont développés ; une première formulation contient la matrice retenue précédemment pour l'ajout d'un additif, la matrice *SR/CN* étudiée dans le chapitre 3. En effet, de par ses propriétés non-linéaires encourageantes, le choix de reproduire des filtres par un processus différent permet d'observer l'impact du processus sur les résultats obtenus.

La seconde formulation, déclinée en plusieurs versions, contient la matrice de base *SR/CN*, avec les quatre additifs étudiés dans le chapitre précédent, i.e. *DR13* ; *DR1* ; *DR13 – M* et *DR1 – M*.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en relief la possibilité d'utiliser l'impression 3D comme processus pour la réalisation des filtres optiques pour éventuellement remplacer le processus par voie thermique, long et coûteux énergétiquement.

### I. Étude préliminaire

Afin de déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation des impressions des filtres optiques, une étude préliminaire est effectuée. Cette étude repose sur une analyse par *RT – FTIR* (cf. partie III.C chapitre 2) permettant un suivi de la cinétique de réaction liée à la synthèse des filtres optiques sous lumière *UV* (385 nm) à une irradiancie  $I = 9,8 \text{ W/cm}^2$  et de déterminer la conversion de la résine en fonction du temps. Puis grâce à une étude au profilomètre, (dont le fonctionnement est présenté dans le chapitre 2, partie II.B.1), les paramètres *Ec* (énergie critique) et *Dp* (profondeur de pénétration) sont déterminés.

Pour les formulations n°1 et 2, la figure 94 présente les spectres IR avant et après photopolymérisation. Les spectres des formulations n°1 et 2 sont semblables car la matrice utilisée est la même, de ce fait, seuls les spectres de la formulation 2 sont présentés. L'ajout de 0,01 wt% d'additif (*DR13* pour ce spectre) n'a pas d'impact sur l'allure des spectres, un constat similaire est observé quel que soit l'additif utilisé. Chaque formulation contient 3 wt% de *TPO – L*.

Le tableau n°37 présente les compositions des deux formulations étudiées dans ce chapitre.

Tableau n°37 : Compositions des formulations n°1 et 2

Compositions Références	Monomère	Oligomère	Additif
Formulation 1 – <i>SR/CN</i>	50%wt <i>SR834</i>	50%wt <i>CN1964</i>	/
Formulation 2 – <i>SR/CN</i> + additif	50%wt <i>SR834</i>	50%wt <i>CN1964</i>	0,01%wt <i>DR13/DR1/DR13- M/DR1-M</i>

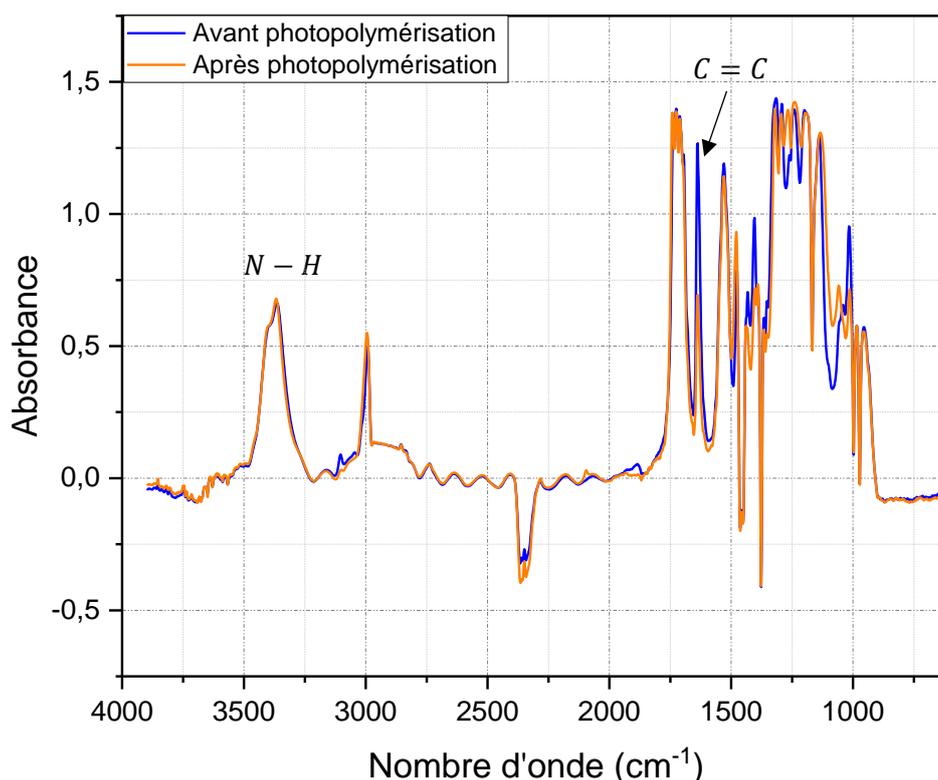


Figure 94 : Spectre d'absorbance en fonction du nombre d'onde – avant et après photopolymérisation – formulation n°2 – 0,01wt% DR13

L'analyse de ces spectres (non normalisés) permet de sélectionner une fonction de référence, dont le signal reste le même avant et après photopolymérisation, qui va être utilisée pour déterminer la conversion de la réaction. L'équation de base du calcul de la conversion s'exprime selon :

$$C = 100 * \left( 1 - \frac{A_{\text{méthacrylate},t}}{A_{\text{méthacrylate},0}} * \frac{A_{\text{ref},0}}{A_{\text{ref},t}} \right) \quad (1)$$

Avec  $A_{\text{méthacrylate},t}$  et  $A_{\text{ref},t}$  les absorbances des doubles liaisons liées au groupement méthacrylate et de la fonction de référence à l'instant  $t$  ; et  $A_{\text{méthacrylate},0}$  et  $A_{\text{ref},0}$  au temps  $t = 0$ . La fonction de référence sélectionnée est la fonction uréthane ( $R - NH - (C = O)O - R'$ ) avec le signal de la fonction  $N - H$  :  $3380 \text{ cm}^{-1}$ .

Suite à l'étude des spectres de la figure 94 et à la sélection de la fonction de référence, un suivi cinétique par  $RT - FTIR$  de la photopolymérisation est effectué sur une durée  $t = 218s$ , permettant d'établir les valeurs d'absorbances en fonction du temps. Grâce aux valeurs d'absorbances, la conversion est déterminée par utilisation de la formule (1). Les courbes représentant la conversion de la résine en fonction du temps sont présentées dans la figure 95.

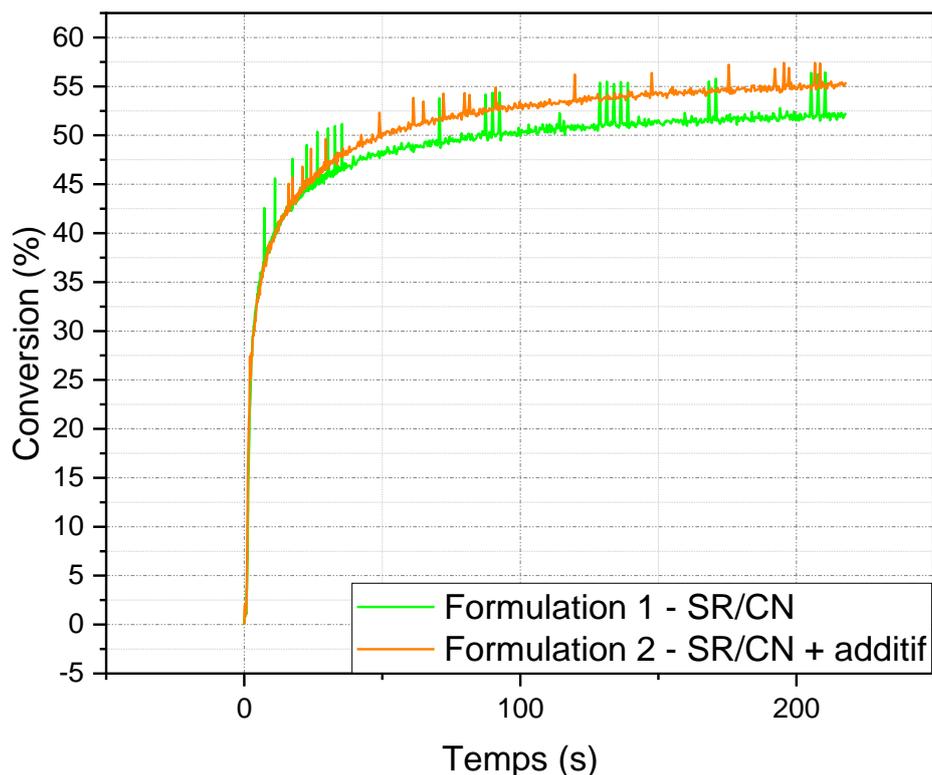


Figure 95 : Conversion en fonction du temps déterminée par suivi IR – Formulations n°1 (SR/CN) et 2 (SR/CN + 0,01 wt% DR13)

Les conversions des formulations n°1 et 2 ont été déterminées par l'équation (1). Chaque formulation est analysée trois fois par *RT – FTIR* afin d'avoir une répétabilité entre les échantillons. Ainsi, il a pu être établi les conversions maximales suivantes et leurs incertitudes, déterminées grâce à la reproductibilité des mesures, réunies dans le tableau n°38.

Tableau n°38 : Conversions maximales obtenues par RT-FTIR pour les formulations n°1 et 2

Références	Formulation n°1 : SR/CN	Formulation n°2 : SR/CN + 0,01wt%DR13
Conversion (%)	51,0 ± 4,3	53,3 ± 2,7

Constatation est faite d'une similitude entre les différentes valeurs à 51 et 53 %. De plus, cela donne une indication sur la réactivité des formulations pour la suite du processus. Une étape de post-cuisson sera nécessaire pour atteindre une conversion totale. Concernant les autres additifs étudiés, les valeurs de conversion obtenues sont similaires indiquant que l'additif n'impacte pas la photopolymérisation.

Cette première étape permet d'obtenir des informations sur la faisabilité de la photopolymérisation pour les deux formulations étudiées. Les conversions obtenues sont suffisantes pour envisager une réalisation des filtres par impression 3D. Toutefois, une seconde étape est nécessaire afin de déterminer certains paramètres clés liés au processus d'impression.

La seconde étape consiste en une étude réalisée au profilomètre pour déterminer deux paramètres cruciaux pour la suite,  $E_c$  (énergie critique) et  $D_p$  (profondeur de pénétration). Deux plaques sont réalisées, une par formulation (sans et avec additif, ici le DR13), sur lesquelles la résine est déposée puis photopolymérisée à différents temps, afin de déterminer par profilométrie l'épaisseur de couche, également notée profondeur de durcissement ( $Cd$ ) des différentes couches à chaque temps  $t$  donné. La figure 96 présente les plaques observées pour la formulation n°1 (SR/CN) et la formulation n°2 (SR/CN + %DR13).

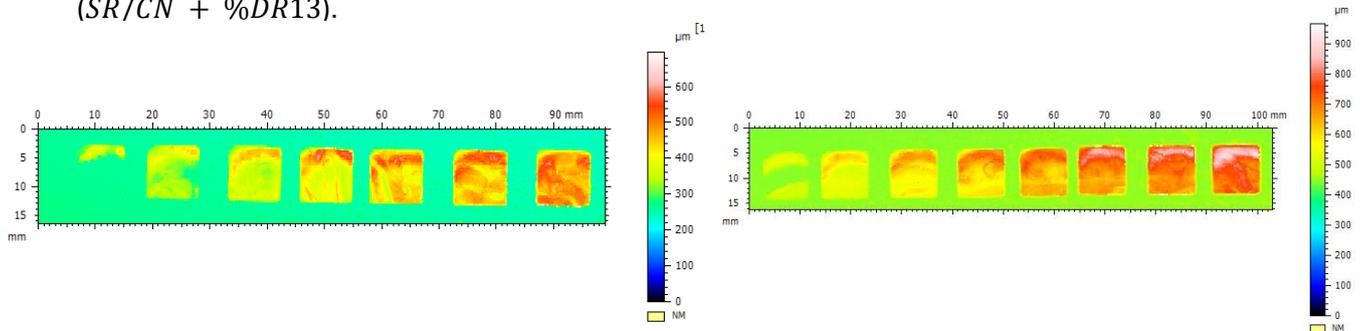


Figure 96 : Observation des plaques – formulation n°1 (SR/CN) et formulation n°2 (SR/CN + additif -0,01%wt DR13) – profilomètre

L'épaisseur maximale de chaque couche est mesurée ( $Cd$ ), un tableau est réalisé pour établir la courbe  $Cd = f(\ln(E))$  (2). Les valeurs pour les deux formulations sont données dans les tableaux n°39 et 40 respectivement.

L'ensemble des paramètres mentionnés ici ( $E, E_c, D_p, Cd$  et  $t$ ) sont présentés dans le chapitre 2, partie II.B.1) et sont établis via la loi de Jacobs<sup>116</sup>.

Tableau n°39 : Epaisseurs de couche ou profondeur de durcissement  $Cd$ , en fonction du temps  $t$  et de l'exposition lumineuse  $E$  – Formulation n°1 - Système SR/CN

t (s)	E (mJ/cm <sup>2</sup> )	Ln E	Cd (μm)	Cd (mm)
1	9,8	2,28	133	0,133
1,5	14,7	2,68	168	0,168
2	19,6	2,97	208	0,208
2,5	24,5	3,19	284	0,284
3	29,4	3,38	292	0,292
3,5	34,3	3,53	325	0,325
4	39,2	3,66	327	0,327

Tableau n°40 : Epaisseurs de couche ou profondeur de durcissement  $Cd$ , en fonction du temps  $t$  et de l'exposition lumineuse  $E$  – Formulation n°2 - Système  $SR/CN$  + additif (0,01wt%  $DR13$ )

$t$ (s)	$E$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	Ln E	$Cd$ (μm)	$Cd$ (mm)
1	9,8	2,28	99	0,099
1,5	14,7	2,68	199	0,199
2	19,6	2,97	237	0,237
2,5	24,5	3,19	247	0,247
3	29,4	3,38	299	0,299
3,5	34,3	3,53	402	0,402
4	39,2	3,66	403	0,403

Concernant les résultats obtenus pour la formulation n°2,  $SR/CN$  +  $DR13$ , des résultats similaires sont obtenus pour les autres formulations étudiées avec les différents additifs ( $DR1$ ,  $DR13 - M$  et  $DR1 - M$ ).

L'exposition lumineuse se note :  $E = t * I$  (mJ/cm<sup>2</sup>) (3)

Où  $I$  correspond à l'irradiance et vaut 9,8 W/cm<sup>2</sup> et  $t$  le temps d'exposition en secondes. Par utilisation des valeurs obtenues dans le tableau n°39, une droite donnant l'épaisseur de couche  $Cd$  en fonction de l'exposition lumineuse  $E$  est obtenue (figure 97).

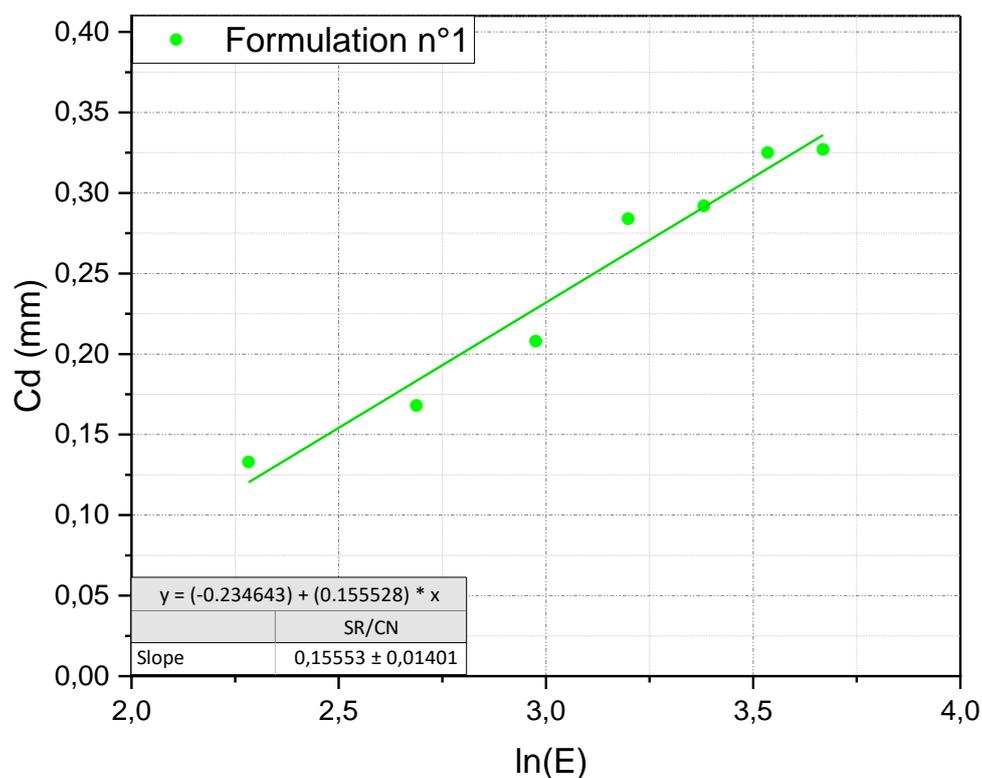


Figure 97 :  $Cd = f(\ln E)$  – Extrapolation linéaire des points – Formulation n°1  $SR/CN$

L'équation de droite obtenue, de type  $y = ax + b$  est  $y = 0,156x - 0,235$  permet de déterminer la valeur de la profondeur de pénétration  $Dp = 0,156 \text{ mm} = 156 \mu\text{m}$  et la valeur de l'énergie critique  $E_c = e^{b/Dp} = 4,49 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ .

De même, les paramètres  $E_c$  et  $Dp$  ont été déterminés pour la formulation n°2. Les valeurs du tableau n°40 sont utilisées afin de réaliser la droite correspondante présentée sur la figure 98.

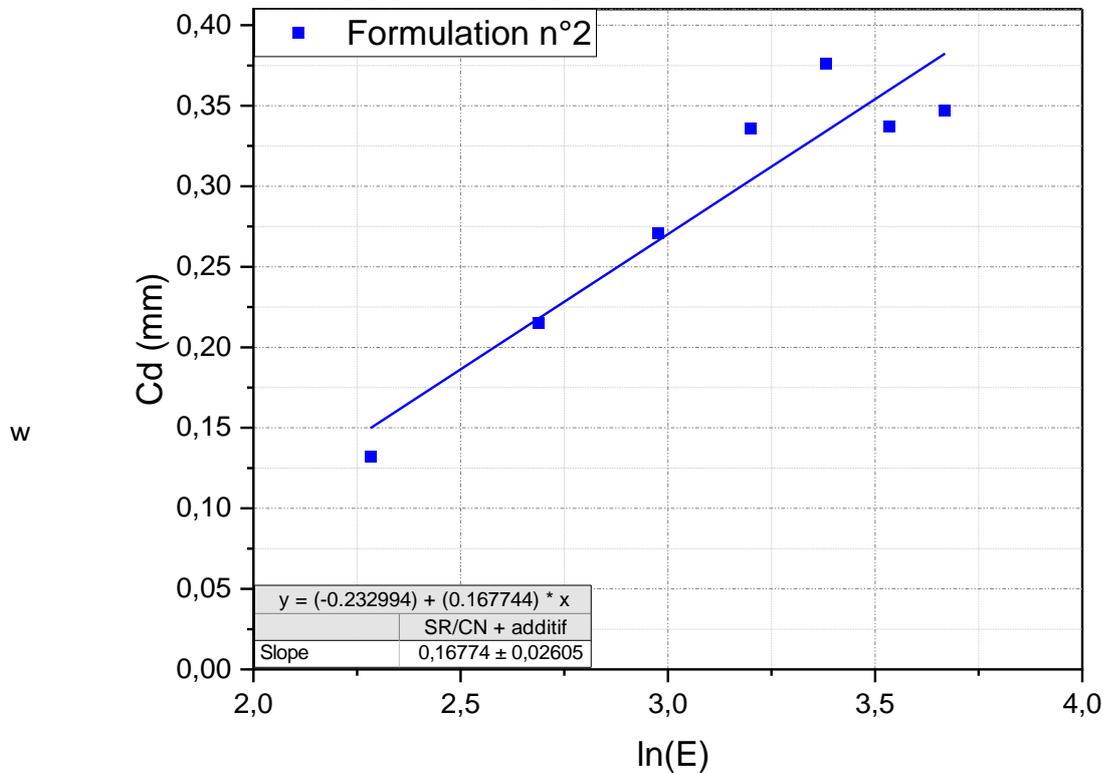


Figure 98 :  $Cd = f(\ln E)$  – Extrapolation linéaire des points – Formulation n°2 SR/CN + additif (0,01wt% DR13)

De la même manière, les paramètres  $E_c$  et  $Dp$  sont déterminés par utilisation de l'équation de droite ( $y = ax + b$ ) établie, soit  $y = 0,167x - 0,233$ , donnant une profondeur de pénétration  $Dp = 0,167 \text{ mm} = 167 \mu\text{m}$  et une énergie critique  $E_c = e^{b/Dp} = 4,01 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ .

Pour les différents additifs utilisés dans les filtres optiques synthétisés, des résultats semblables sont obtenus, permettant de conclure sur le fait que la photopolymérisation n'est pas influencée par le choix de l'additif. En faisant varier les données obtenues (i.e.  $E_c$  et  $Dp$ ) il est possible par la suite de faire varier l'épaisseur de couche  $Cd$  souhaitée pour le filtre à synthétiser et de calculer l'énergie associée afin de connaître le temps d'exposition  $t$  requis pour photopolymériser ladite couche.

Comme il a été mentionné précédemment (partie II.B.1) du chapitre 2), la détermination de l'énergie ou exposition lumineuse  $E$  et du temps d'exposition d'une couche  $t$  dépend des deux équations suivantes<sup>115</sup> :

$$Cd = Dp \ln \frac{E}{E_c} \leftrightarrow E = E_c \cdot e^{Cd/Dp} \quad (4)$$

$$E = t * I \leftrightarrow t = \frac{E}{I} \quad (5)$$

Ainsi, la détermination des paramètres d'impression que l'opérateur souhaite donner au logiciel d'impression 3D pour réaliser l'impression des filtres (i.e. l'épaisseur de couche et le temps d'exposition) est possible.

La prochaine partie présente la réalisation de filtres optiques par utilisation de la formulation *SR/CN*, les résultats obtenus et les difficultés rencontrées.

## II. Impression 3D des filtres optiques *SR/CN*

La réalisation de filtres optiques à base de la matrice *SR/CN* par photopolymérisation via l'impression 3D est présentée dans ce paragraphe.

Le tableau n°41 présente les trois filtres optiques réalisés en faisant varier l'épaisseur de couche *Cd* et le temps d'exposition *t* d'une couche. La caractérisation des filtres optiques est dans un premier temps effectuée puis les propriétés non-linéaires sont observées avant de discuter des paramètres d'impression optimaux afin de lancer la synthèse de filtres optiques avec ajout d'additif. Le temps d'impression est dépendant du nombre de couches de l'échantillon, lui-même dépendant de l'épaisseur de couche *Cd* donnée à l'imprimante. Ici, le temps varie entre 6min et 13min. L'épaisseur des filtres est de 8mm, choisie pour faciliter l'étape de polissage précédent les tests optiques.

Tableau n°41 : Paramètres d'impression des filtres F1 – formulation n°1 –  
Filtres optiques *SR/CN*

Références	F1-1	F1-2	F1-3
Epaisseur de couche <i>Cd</i> (μm)	75	600	480
Temps d'exposition couche 1 (μs)	150	700	600
Temps d'exposition autres couches (μs)	150	600	480

### II.A) Caractérisations des filtres

- Analyse de DSC

Les filtres optiques ont dans un premier temps été analysés par *DSC* afin de déterminer la conversion après l'impression 3D des échantillons par photopolymérisation. Le thermogramme obtenu pour la référence *F1 – 1* avant recuit est présenté sur la figure 99. Le thermogramme montre un exotherme résiduel lié à une fin de polymérisation à partir de 125°C. Un recuit d'1h à 175°C, température supérieure à la *Tg* théorique du matériau égale à 160°C, permet la disparition complète de

l'exotherme de réaction et une conversion totale, observation faite suite à l'analyse des thermogrammes de DSC après recuit.

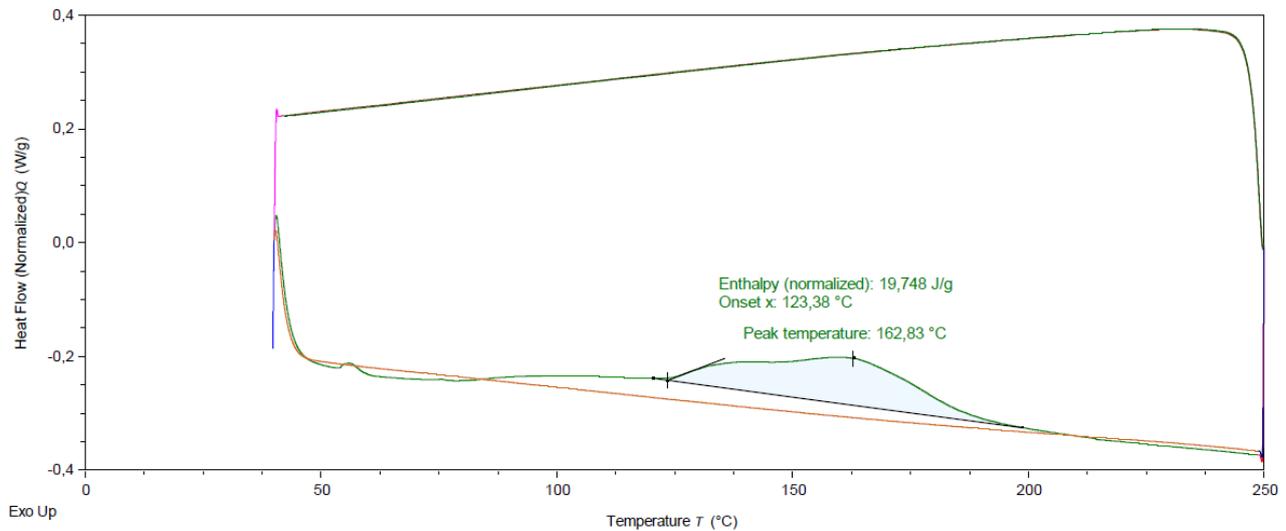


Figure 99 : Thermogramme de DSC référence F1-1-1 – avant recuit – vert (première rampe) – orange (seconde rampe)

A noter que l'ensemble des thermogrammes des différentes références F1 donnent des résultats similaires, avant et après recuit, c'est-à-dire une conversion partielle avant recuit puis une conversion totale après recuit d'une heure à 175°C.

Les filtres réalisés avec la formulation n°1 ne présentent pas de perte de masse à la température du recuit. Ceci a été validé par réalisation d'une analyse *ATG* sous azote. L'analyse *ATG* a ainsi permis de mettre en évidence le début de la perte de masse de l'échantillon aux alentours de 219°C, avec environ 1,3 % de perte à ce stade de l'analyse. Cette température est bien supérieure à la température à laquelle le recuit est effectué (i.e. 175°C).

- Analyse des spectres IR

Les filtres ont par la suite été analysés par spectroscopie infrarouge *ATR – FTIR* puis par utilisation du *CARY 7000* pour mesurer les transmissions des échantillons, avant et après recuit.

Les figures 99 et 100 présentent les spectres *IR* obtenus, seul le filtre F1 – 1 – 2 est présenté, correspondant au filtre optique après recuit. Les spectres obtenus pour l'ensemble des filtres optiques synthétisés donnent des résultats similaires. Le tableau n°42 présente les différentes valeurs de transmission mesurées pour les différents filtres. (Avant recuit noté -1, après recuit -2)

Les transmissions indiquées dans le tableau n°42, mesurées à 1064 nm, correspondent aux spécifications requises, mentionnées dans l'introduction de ce manuscrit, pour réaliser des tests sur banc optique. Aucune différence n'est observée entre les filtres optiques.

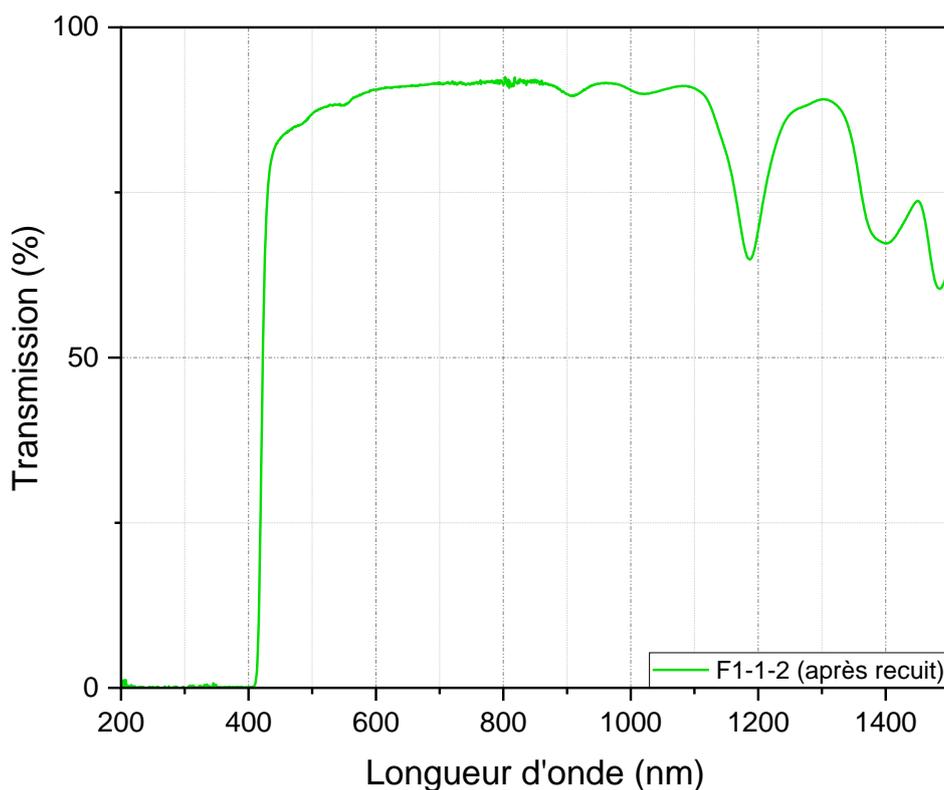


Figure 100 : Spectre IR en transmission du filtre F1-1-2 – matrice SR/CN

Tableau n°42 : Valeurs de transmission à 1064 nm – formulation n°1– filtres optiques SR/CN

Références	F1-1-1	F1-1-2	F1-2-1	F1-2-2	F1-3-2
Transmission (%)	87	91	90	90	90

La figure 101 met en relief les différentes bandes caractéristiques de la matrice SR/CN étudiée, à savoir les groupements  $C = O$  et  $C - O - C$  liés à la fonction méthacrylate ainsi les méthyles et éthyles du groupe méthacrylate ; la fonction uréthane appartenant au composé CN1964 dans la matrice SR/CN.

Les pics caractéristiques attendus sont observés pour le groupement  $C = O$  à  $1712\text{ cm}^{-1}$  et  $1148\text{ cm}^{-1}$  pour la fonction  $C - O - C$ . Les bandes de vibration sont respectivement mesurées à  $2872\text{ cm}^{-1}$  pour le groupe  $CH_2$  et  $2949\text{ cm}^{-1}$  pour le groupe  $CH_3$ . La fonction uréthane  $N - H$  est visible à deux signaux, à  $1522\text{ cm}^{-1}$  et  $3382\text{ cm}^{-1}$ .

De plus, l'absence de la double liaison vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  est en accord avec les thermogrammes obtenus par DSC après recuit d'une heure à  $175^\circ\text{C}$ , permettant une polymérisation totale de la résine.

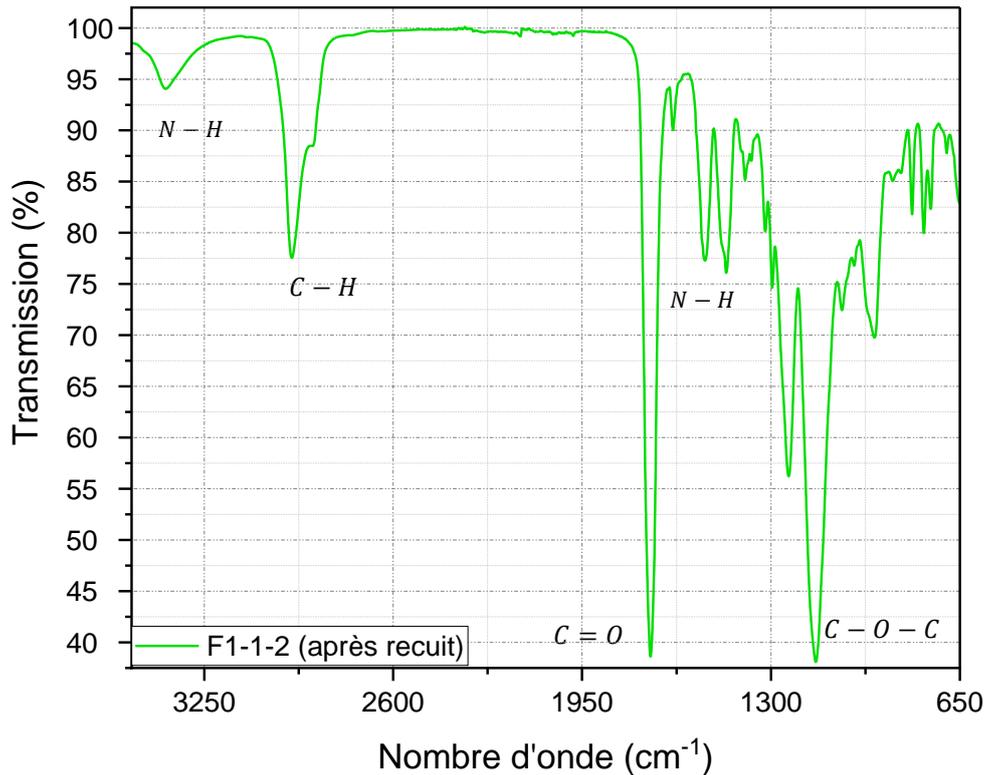


Figure 101 : Spectre IR du filtre F2-1-2 – matrice SR/CN

## II.B) Influence des paramètres d'impression – sélection des paramètres optimaux

Suite à la caractérisation des filtres optiques, ceux-ci ont été photographiés et ont montré, pour certains, des aspects visuels différents de ce qui a pu être observé jusqu'à présent par voie thermique. En effet, contrairement à la voie thermique où les filtres obtenus après la polymérisation donnent lieu à des échantillons avec une conversion totale, les filtres optiques réalisés par voie photochimique ne présentent pas une conversion totale et nécessitent une étape de recuit. De ce fait, la principale différence qui explique l'aspect trouble des filtres optiques est l'absence de recuit à ce stade. La figure 102 présente les photos prises suite au recuit des filtres optiques (1h à 175°C), qui montrent la transparence des échantillons.

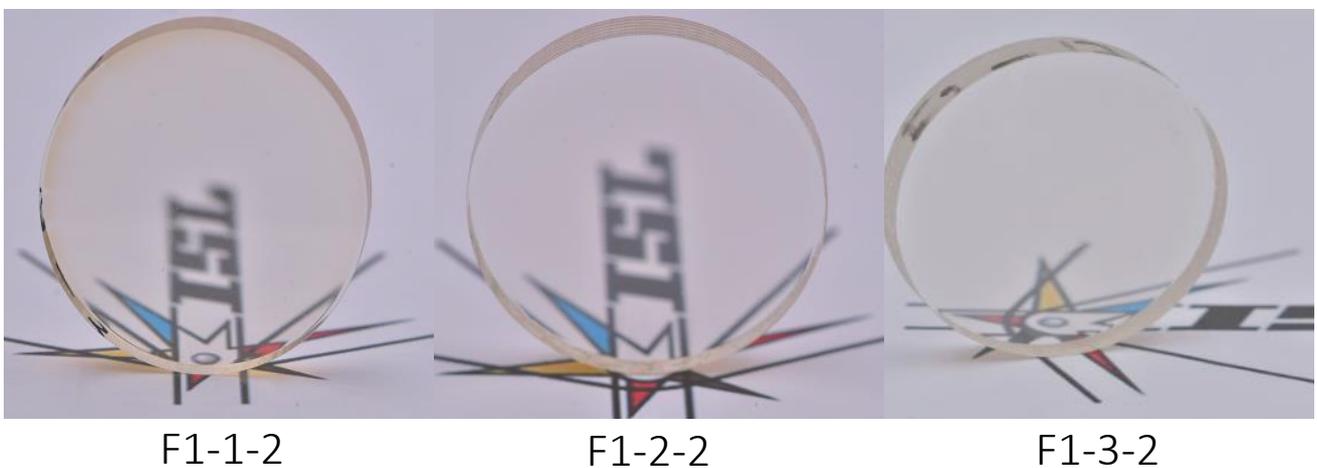


Figure 102 : Photographies des différents filtres optiques – Formulation n°1 – Aspect visuel des échantillons après polissage – après recuit (175°C)

Pour compléter les photographies des filtres optiques, des observations sont faites par microscopie optique (figures 103 et 104) pour observer plus en détails l'aspect des filtres optiques, et l'impact du recuit sur celui-ci.

Les clichés observés sur les figures 103 et 104 montrent une différence liée à l'influence de deux paramètres. Mention a été faite précédemment dans le tableau n°42, des paramètres choisis pour l'impression 3D des filtres. Au niveau des paramètres mentionnés, celui qui influe sur l'aspect final des filtres est l'épaisseur de couche (le temps d'exposition étant dépendant du paramètre  $Cd$  ; cf. équations (4) et (5)). Le second paramètre qui diffère entre les filtres optiques provient de la présence du recuit (i.e. 1 h à 175°C) ou l'absence de celui-ci.

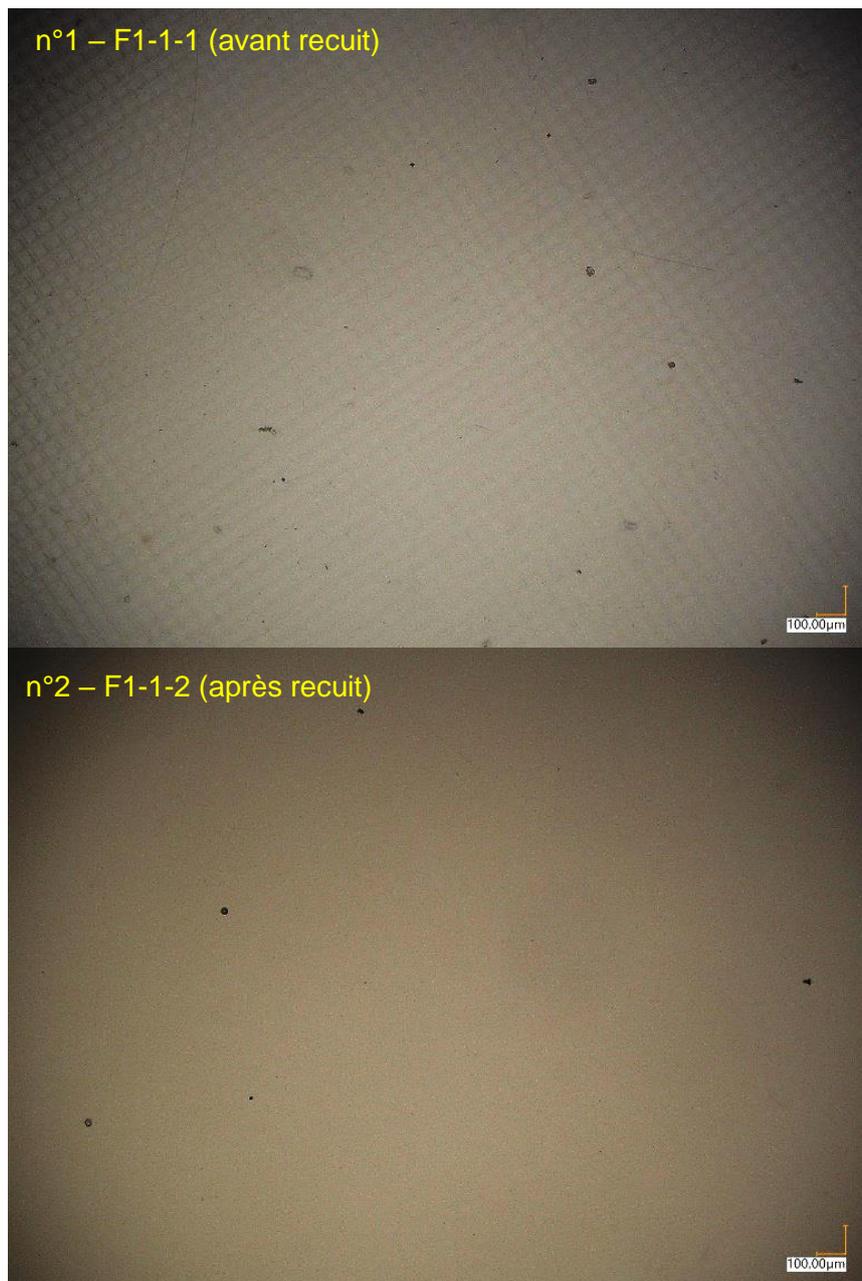


Figure 103 : Observation au microscope optique des filtres F1-1 après polissage (avant et après recuit 1h – 175°C) – Echelle 100  $\mu\text{m}$  = 0,5 cm



Figure 104 : Observation au microscope optique des filtres F1-2 après polissage (avant et après recuit 1h – 175°C) – Echelle 100 µm = 0,5 cm

Ainsi, en comparant les clichés obtenus, tout d’abord, les clichés avant recuit n°1 et n°3, démontrent l’influence de l’épaisseur de couche ( $Cd$ ), en effet, pour la référence F1 – 1 – 1, l’épaisseur de couche vaut 75 µm, là où la référence F1 – 2 – 1 a une épaisseur de couche de 600 µm. L’augmentation de l’épaisseur de couche permet l’obtention d’un meilleur aspect de l’échantillon, avec l’observation d’une structure quadrillée sur l’échantillon (cliché n°1) contre l’observation de légères stries et l’absence de structure périodique (cliché n°3).

L’observation des clichés n°2 et n°4, par rapport aux clichés n°1 et n°3 respectivement, montre l’impact du recuit sur l’aspect de surface de l’échantillon. En effet, effectuer un recuit permet d’obtenir un filtre optique davantage transparent, cette observation est encore plus notable lorsque l’épaisseur de couche du filtre optique est plus faible (i.e. clichés n°1 vs. n°2). Une explication plausible quant à l’incidence du recuit est liée à l’hétérogénéité au sein du matériau avec une incompatibilité entre la résine non polymérisée et la résine polymérisée.

Des analyses sur banc optique, non présentées ici, ont permis de confirmer les faits énoncés ci-dessus concernant l'impact du recuit et de l'épaisseur de couche sur les transmissions non-linéaires des filtres optiques.

En effet, en l'absence de recuit, aucun signal n'a pu être observé, avec un recuit, des résultats sont obtenus exprimant la tendance selon laquelle une meilleure transmission non-linéaire est mesurée lorsque l'épaisseur de couche répond aux conditions imposées par la loi de Jacobs (i.e.  $Dp < Cd < 4Dp$ ), soit dans le cas présent :  $156 \mu m < Cd < 624 \mu m$ . Ceci explique notamment la différence observée au microscope optique entre le filtre optique  $F1 - 1$  avec  $Cd = 75 \mu m$  et  $F1 - 2$  dont  $Cd = 600 \mu m$ .

Par ailleurs, des résultats de transmission non-linéaires légèrement plus intéressants ont été obtenus pour  $Cd = 480 \mu m$  par rapport aux filtres optiques où  $Cd = 600 \mu m$ , pouvant être liés au fait que cette valeur se trouve proche de la limite haute ici déterminée par la loi de Jacobs.

De plus, les résultats de transmission non-linéaire sont comparables bien que légèrement plus faibles aux valeurs mesurées pour les filtres optiques  $SR/CN$  réalisés par voie thermique (i.e.  $SR/CN$  par voie thermique :  $119 \mu J$  là où  $SR/CN$  par voie photochimique  $75 \mu J$ ) pouvant s'expliquer par un processus de synthèse différent.

## II.C) Conclusion

Le développement de filtres optiques autour de la matrice  $SR/CN$  par impression 3D a été réalisé dans le but d'optimiser les paramètres d'impression pour réaliser des filtres optiques avec la matrice  $SR/CN$  et l'ajout d'additifs.

Dans cette optique, une série de filtres optiques a été réalisée et caractérisée. Deux critères principaux ressortent pour optimiser le filtre optique avant passage sur le banc optique, la réalisation d'une étape de post-cuisson après photopolymérisation (1h à  $175^\circ C$ ) et la sélection d'une épaisseur de couche répondant aux limites imposées par la loi de Jacobs<sup>116</sup>.

De ce fait, une épaisseur de couche de  $480 \mu m$  a été sélectionnée pour l'ensemble des impressions 3D, qui mettent en œuvre la matrice  $SR/CN$  et ses versions avec les additifs azobenzènes, dont les paramètres  $Ec$  et  $Dp$ , précédemment établis, sont similaires et présentés dans le tableau n°43. La présence d'un additif au sein de la matrice n'a pas d'effet sur les paramètres  $Ec$  et  $Dp$  et ainsi, sur les paramètres d'impression choisis.

Tableau n°43 : Paramètres  $Ec$  et  $Dp$  des filtres optiques – épaisseur de couche de  $480 \mu m$

Paramètres	$Ec (mJ/cm^2)$	$Dp (\mu m)$
Références		
SR/CN	4,49	156
SR/CN + DR13	4,01	167

### III. Impression 3D des filtres optiques SR/CN + DR

Faisant suite aux impressions des filtres réalisées avec la matrice *SR/CN*, des filtres ont été réalisés avec cette même matrice *SR/CN*, à laquelle les différents additifs azobenzènes précédemment mentionnés ont été ajoutés, i.e. *DR13* ; *DR1* ; *DR13 – M* et *DR1 – M*. Ici, les filtres présentent une quantité d'additif de 0,01 wt%, quantité ayant été déterminée comme la plus intéressante pour la limitation optique. En effet, suite aux études présentées dans le chapitre 3, il a été démontré qu'avec une quantité en additif au sein du filtre optique faible, les propriétés non-linéaires sont améliorées.

Dans un premier temps, les filtres optiques ont été caractérisés par *DSC*, par spectroscopie *IR* et les transmissions des filtres optiques ont été mesurées. Dans un second temps, les propriétés non-linéaires des quatre filtres optiques optimisés ont été étudiées.

Les différents filtres optiques ont été imprimés avec une épaisseur initiale de 8 mm, sélectionnée pour une facilité de polissage. De même l'ensemble des paramètres d'impression, précédemment optimisés, est identique, le tableau n°44 résume les paramètres choisis. Avec ces paramètres, une impression dure environ 7 minutes. Pour chaque additif, trois filtres sont réalisés avec une étape de post-cuisson à 175°C pendant une heure afin de compléter la polymérisation. Sur la figure 105, les filtres optiques après polissage sont présentés.

Tableau n°44 : Paramètres d'impression des filtres F2 – *SR/CN* + 0,01wt% d'additif (*DR13*, *DR1*, *DR13 – M* et *DR1 – M*)

Références	F2
Epaisseur de couche Cd ( $\mu\text{m}$ )	480
Temps d'exposition couche 1 ( $\mu\text{s}$ )	600
Temps d'exposition autres couches ( $\mu\text{s}$ )	480



Figure 105 : Filtres obtenus par impression 3D après polissage – *DR13*, *DR13-M*, *DR1* et *DR1-M* à 0.01%wt d'additif

### III.A) Caractérisations des filtres optiques

- Analyse DSC

Une analyse DSC a été réalisée sur un filtre *SR/CN + 0,01 wt%* d'additif après l'étape de recuit à 175°C pendant 1 heure. Les thermogrammes montrent l'absence d'enthalpie résiduelle indiquant une conversion totale de la résine. La *T<sub>g</sub>* n'est pas visible, comme pour les filtres synthétisés par voie thermique, la température de transition vitreuse théorique, déterminée par la loi de Fox-Flory, est de 160°C.

- Analyse des spectres IR

L'utilisation de la spectroscopie IR en mode *ATR – FTIR* confirme la conversion totale de la résine du fait de l'absence de doubles liaisons résiduelles, non observables à environ 1600  $cm^{-1}$ .

La figure 106 présente les spectres (non normalisés) caractéristiques obtenus pour chaque formulation, *F2 – DR13* ; *F2 – DR1* ; *F2 – DR13 – M* et *F2 – DR1 – M* à 0,01 wt%. La différence d'intensité entre les signaux est liée à la force appliquée par l'instrument de mesure sur l'échantillon lors de l'analyse, n'impactant pas les résultats obtenus.

Enfin, pour compléter la caractérisation des filtres, la figure 107 présente les spectres obtenus sur une plage comprise entre 200 et 1500 nm, plage sélectionnée car la longueur d'onde du laser employée pour les tests sur banc optique se situe à 1064 nm. Le tableau n°44 recense les valeurs de transmission des différents filtres à 1064 nm, en mode dit non-résonant. A noter, l'aspect large bande du spectre de transmission obtenu, directement lié aux filtres optiques étudiés. De plus, de par la faible quantité en additif ajoutée au sein de la matrice, les composés azobenzènes (*DR13*, *DR1*, *DR13 – M* et *DR1 – M*) ne sont pas observables sur les spectres IR.

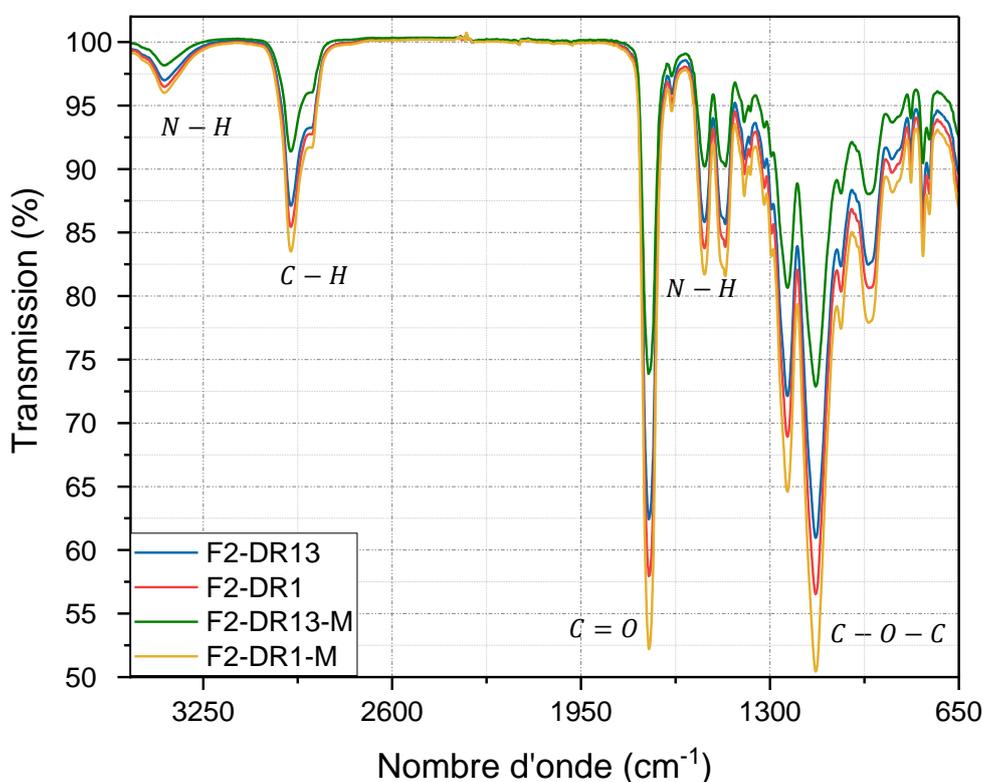


Figure 106 : Spectre IR des bandes caractéristiques pour les filtres F2 – matrice SR/CN + 0,01 wt% additifs

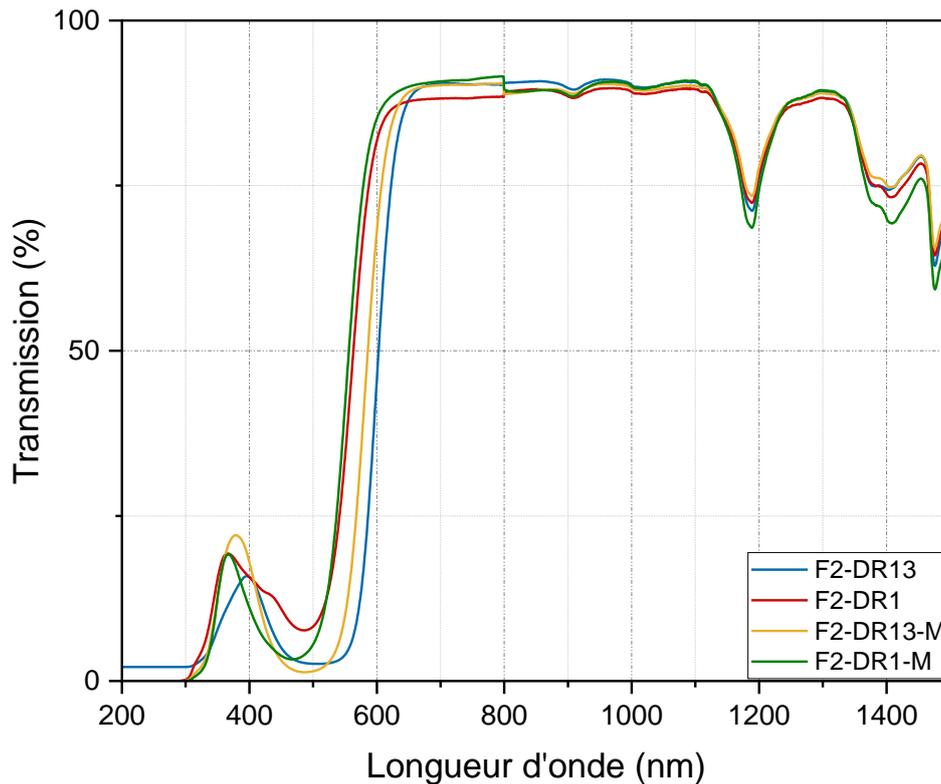


Figure 107 : Spectres de transmission des références F2- matrice SR/CN + 0,01wt% additifs

Tableau n°44 : Valeurs de transmission à 1064 nm – Filtres optiques issus des formulations n°2 - matrice SR/CN + additifs

Références	F2-DR13	F2-DR1	F2-DR13-M	F2-DR1-M
Transmission (%)	90	90	90	90

Les valeurs des transmissions linéaires obtenues présentent les spécifications nécessaires afin de lancer les analyses des seuils non-linéaires sur le banc optique.

### III.B) Propriétés non-linéaires

L'étude des propriétés non-linéaires des filtres optiques issus de la formulation n°2 vient conclure le cheminement réalisé jusqu'ici.

L'analyse de la figure 108, présentant la transmission en fonction de l'énergie incidente sous un format log-log, est similaire à celle présentée dans la partie I.C.1). Les seuils non-linéaires sont déterminés et présentés dans le tableau n°45, avec la valeur de la densité optique. Comme indiqué précédemment, le choix de lire la densité optique à la limite entre domaines réversible et irréversible (trait rouge) se fait afin de déterminer le comportement de limitant optique du filtre avant que celui-ci ne soit irréversiblement endommagé.

Tableau n°45 : Seuils non-linéaires – méthode du point de chute et du  $-3\text{ dB}$  – densités optiques – matrice SR/CN + 0,01 wt% additifs – Formulation F2

Références	F2-DR13	F2-DR1	F2-DR13-M	F2-DR1-M
Seuil non-linéaire point de chute	11 $\mu\text{J}$	4 $\mu\text{J}$	11 $\mu\text{J}$	4 $\mu\text{J}$
Seuil non-linéaire -3dB	36 $\mu\text{J}$	64 $\mu\text{J}$	27 $\mu\text{J}$	30 $\mu\text{J}$
Densité optique	1,7	1,5	1,6	1,5

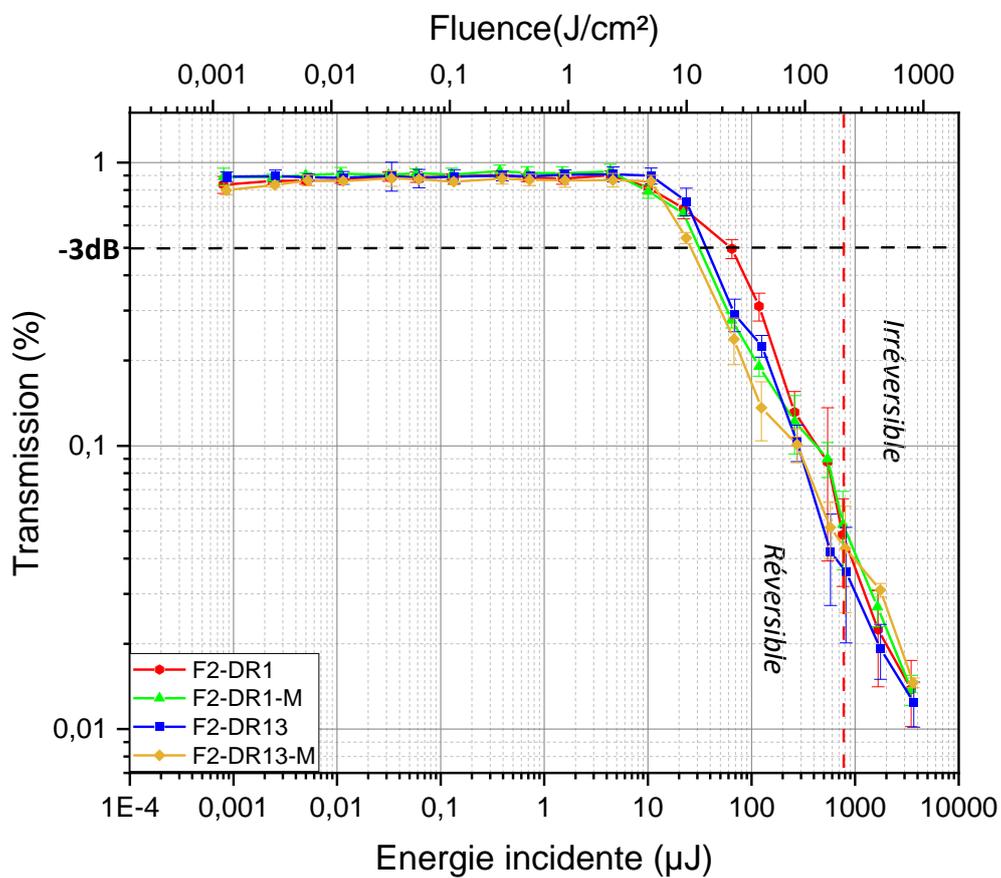


Figure 108 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références F2-DR1, F2-DR1-M, F2-DR13 et F2-DR13-M

Concernant les seuils non-linéaires, les valeurs sont dans l'ensemble relativement faibles et aucun filtre ne se détache d'un autre. De la même manière, les densités optiques tendent également vers une valeur similaire.

Comme mentionné ci-dessus, trois filtres sont réalisés pour chaque additif, les résultats non-linéaires obtenus sont reproductibles entre les différents filtres optiques, pour une référence donnée (i.e.  $DR13$ ,  $DR1$ ,  $DR13 - M$  et  $DR1 - M$ ).

Ces résultats sont toutefois logiques et attendus, puisque la teneur en additif a ici été choisie et maintenue à 0,01 wt% pour les différents filtres imprimés. Cette quantité a été conservée comme premier choix car les résultats obtenus précédemment par voie thermique ont mis en lumière l'amélioration des propriétés non-linéaires des filtres avec une quantité en additif faible.

De plus, il a été mis en avant par voie thermique, des résultats proches pour une quantité d'additif qui est identique entre les systèmes, comme c'est le cas dans le cadre de cette étude.

Comme il a pu être également constaté dans les autres études (e.g. par voie thermique), l'ajout des additifs a un impact positif en termes de résultats non-linéaires, en effet les valeurs de transmission non-linéaire sont inférieures à ce qui a pu être mesuré pour la matrice seule.

### III.C) Conclusion

Pour conclure sur les filtres optiques imprimés en 3D par un processus de photopolymérisation suite à l'ajout d'additifs au sein de la matrice  $SR/CN$  et suite à l'optimisation des paramètres d'impression, l'objectif était de mettre en avant des résultats en termes de non-linéarité optique encourageant pour permettre l'utilisation du processus photochimique en remplacement du processus thermique. Les seuils non-linéaires et les densités optiques sont relativement similaires à ceux obtenus pour les filtres optiques élaborés par voie thermique.

Pour confirmer cette tendance, une étude plus poussée par open et close Z-scan permettrait de déterminer les paramètres d'absorption et de réfraction non-linéaire respectivement. Également la réalisation d'une étude en optronique pour observer l'attitude des filtres dans des conditions proches de la réalité, similaire aux études présentées pour les filtres réalisés par voie thermique, donnerait une comparaison plus poussée entre voie thermique et voie photochimique.

Pour rappel, le tableau n°46 fait mention des valeurs de densité optique obtenues pour l'ensemble des références à 0,01 wt% en additif par voie thermique et par voie photochimique. Cette valeur de densité optique étant un des critères de comparaison des plus simples pour établir l'efficacité d'un filtre optique comme limitant optique. Pour rappel, cette valeur doit être supérieure à 2 pour que le filtre soit suffisamment efficace en protection d'un capteur.

Tableau n°46 : Densités optiques – Filtres avec 0,01 wt% en additif – voie thermique et photochimique

Références	DR13	DR1	DR13-M	DR1-M	F2-DR13	F2-DR1	F2-DR13-M	F2-DR1-M
Densité optique	1,7	1,7	1,2	1,5	1,7	1,5	1,6	1,5

Ainsi, de par l'observation des valeurs présentées dans le tableau n°46, il est possible de dire qu'en termes d'efficacité comme limitant optique, l'ensemble des filtres présente un comportement non-linéaire (indication uniquement basée sur l'étude des seuils non-linéaires et de la densité optique) et ce quel que soit le mode de synthèse, par voie thermique ou par voie photochimique, mis en place.

Par ailleurs, en se basant sur la littérature, une densité optique optimale pour protéger l'œil humain se situe pour une valeur minimale de 3, une telle densité optique n'a toutefois jamais été obtenue pour des filtres optiques solides. Par ailleurs, pour envisager une augmentation de la densité optique des filtres optiques réalisés, il faut s'intéresser à la matrice et aux additifs employés pour faire les filtres optiques. Toutefois, la littérature ne fait pas mention d'autres filtres optiques solides et similaires à ceux développés dans ce manuscrit ayant une densité supérieure à 2.

Les densités optiques obtenues sont semblables entre nos différents filtres optiques témoignant d'une efficacité relativement identique de chaque filtre optique. Toutefois, en se basant sur les faits énoncés ci-dessus, l'impression 3D semble plus à même de respecter certains critères, notamment par le biais d'un processus plus rapide pour produire une quantité d'échantillons plus importante, dans le cadre d'une évolution du processus de laboratoire à l'échelle de scale-up.

#### IV. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre a été de mettre en place un processus d'impression 3D par voie photochimique dont le but est d'avoir une technique de synthèse alternative et innovante par rapport au processus de polymérisation radicalaire conventionnel par voie thermique. Les raisons principales de ce changement sont liées d'une part au caractère novateur de l'impression 3D, aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines et laissant place également à de nombreuses possibilités. D'autre part la technique présente de nombreux avantages, à savoir un temps de polymérisation bien plus court, moins d'une dizaine de minutes d'impression auquel s'ajoute une heure de recuit contre 24 heures de synthèse par voie thermique, l'économie de temps est considérable. Sachant que le processus d'impression permet la réalisation de 8 échantillons toutes les 10 minutes. De plus, les résultats sont reproductibles pour chaque échantillon imprimé.

Les filtres optiques d'intérêt comportent un additif azobenzène. Ces filtres possèdent de l'absorption et de la réfraction non-linéaire, contrairement aux filtres optiques sans additif, où seule la réfraction non-linéaire est présente, comme mentionné dans le chapitre 3.

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre ont mis en évidence une similitude des résultats par voie thermique et photochimique par comparaison des valeurs de seuils non-linéaires et de densités optiques. En effet, l'obtention de valeurs proches indique la possibilité de passer d'un procédé de polymérisation au second puisque les résultats n'en sont pas impactés et sont même, dans le cas de la photopolymérisation, plus intéressants pour réaliser des échantillons par impression 3D, avec des valeurs de seuils non-linéaires faibles.

Enfin, pour considérer l'utilisation de l'impression 3D par voie photochimique en alternative définitive à la polymérisation par voie thermique, une étude supplémentaire par Z-scan des filtres optiques F2 est à réaliser afin de déterminer les paramètres qui régissent l'absorption et la réfraction non-linéaire, i.e. le coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  et l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$ ; dont l'étude comparative avec les résultats précédemment observés pour les filtres DR13 et DR1 notamment, permettra d'établir plus précisément la non-linéarité globale des filtres.

## Conclusion générale

Ce projet de thèse a pour but de réaliser un filtre optique aux propriétés non-linéaires d'intérêt pour la limitation optique. L'objectif étant, dans le futur, d'incorporer les filtres optiques, à des systèmes portatifs pour permettre leur utilisation en environnement militaire en tant que limitant optique pour la protection d'appareils de détection contre les radiations lasers incidentes du domaine du proche infrarouge à moyenne énergie.

L'ensemble des résultats présentés au cours de ce manuscrit concerne des filtres optiques méthacryliques donnant lieu à des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. La majorité des résultats présentés, une fois la matrice de référence sélectionnée, s'intéresse à une matrice thermodurcissable dans laquelle différents additifs, solubles ou réactifs, sont introduits au sein de la matrice.

Afin d'observer et de déterminer la non-linéarité au sein des filtres, des mesures d'effets non-linéaires ont été réalisées dans le domaine du proche infrarouge (bande I, 1064 nm) par utilisation de deux bancs optiques développés pour ces études.

Concernant la sélection de la matrice de référence, le choix a été fait selon deux points. Le premier par rapport au processus de polymérisation. En effet, la réalisation, au début de ce manuscrit, d'une matrice thermoplastique à base de *MMA* a rapidement montré des limites du fait de l'exothermie de la réaction, engendrant des bulles au sein des filtres et le rendant inutilisable pour toutes étapes supplémentaires de l'étude. Le second point lorsque le filtre thermoplastique a été synthétisé et poli, il montre des résultats non-linéaires moins intéressants. L'étude par close Z-scan du phénomène de réfraction non-linéaire au sein des filtres montre une réfraction non-linéaire moins importante pour un filtre thermoplastique à base *MMA*, la meilleure référence a un indice de réfraction non-linéaire  $n_2 = -4.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{W}$ ; un filtre thermodurcissable correspondant à la matrice de référence *SR/CN* présente un indice  $n_2 = -1.29 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Il a été démontré au cours du chapitre 3 qu'un indice de réfraction non-linéaire plus élevé (valeur absolue) est synonyme d'une réfraction non-linéaire plus importante au sein du matériau.

Ainsi, la matrice retenue pour l'ajout d'additifs est la matrice thermodurcissable *SR/CN* dont les résultats non-linéaires sont prometteurs pour y ajouter des additifs. Par la suite, l'incidence d'additifs azobenzènes, fonctionnalisés ou non, dans la matrice et l'influence de la voie de synthèse (thermique ou photochimique) sur l'efficacité des filtres optiques obtenus a été étudiée.

Le chapitre 3 met en évidence les résultats liés à l'étude des filtres non-linéaires, synthétisés par voie thermique pour des teneurs en additif au sein des échantillons comprises entre 0,01 wt% et 0,20 wt%. Chaque système a été étudié afin de mettre en relief l'influence de l'additif sur les propriétés non-linéaires des filtres optiques.

Tout d'abord, un premier système a été étudié, le système *SR/CN* avec l'additif *DR13*. Cette première étude a permis d'observer l'influence de l'additif sur la matrice de référence et de voir également si la quantité en additif ajouté a un rôle sur les propriétés de réfraction et d'absorption non-linéaire du matériau. Ainsi, il a été observé l'influence de la quantité en additif sur les propriétés non-linéaires des filtres optiques. Quand la quantité en additif au sein des filtres optiques est diminuée (0,10 wt% vers 0,01 wt%), leur absorption et réfraction non-linéaire sont plus importantes c'est-à-dire une non-linéarité globale du filtre supérieure.

De plus, lorsque la quantité en additif au sein du filtre optique atteint une valeur supérieure (i.e. 0,20 wt% dans le cas présent), un effet indésirable en limitation optique est observé, celui d'absorbant saturable (SA) avec un passage vers un absorbeur saturable inverse (RSA). Seul ce filtre optique présente un comportement différent, en effet, tous les autres filtres optiques ont un comportement d'absorbant à deux photons.

Trois autres systèmes ont ensuite été synthétisés par voie thermique et étudiés, respectivement les systèmes *SR/CN* avec *DR1* ; *DR13 – M* et *DR1 – M*, les deux derniers systèmes correspondant aux filtres optiques avec l'additif fonctionnalisé. Pour ces systèmes, une observation similaire a été effectuée, lorsque la concentration en additif dans les filtres optiques diminue, les valeurs de l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  et du coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  sont plus importantes, donnant lieu à une non-linéarité globale plus importante des filtres. L'ensemble des filtres optiques développés pour ces trois systèmes présente un comportement d'absorbant à deux photons.

Hormis le filtre *DR13 – 0,20 wt%*, aucun autre filtre optique n'a montré la présence d'un passage de régime absorbant saturable (SA) à un régime d'absorbant saturable inverse (RSA). Comme mentionné dans la partie II.B.1) du chapitre 3, une explication plausible, quant au fait que les filtres optiques soient plus favorables à une diminution de la quantité en additif au sein de la matrice, peut être liée à un état de chaos moléculaire au sein du système<sup>161</sup>. En effet, un enchevêtrement des chaînes polymères peut entraîner les entités de la structure moléculaire dans un état de chaos ayant pour conséquence d'entraver leurs auto-organisation par rapport à l'axe majeur de polarisation. Ainsi, de larges agrégats de molécules azobenzènes peuvent se former et entraîner une diminution de la non-linéarité jusqu'au cas le plus extrême d'un comportement d'absorbant saturable (SA) (i.e. *DR13 – 0,20 wt%*).

Comme mentionné précédemment, le *DR13* présente une fonction  $-Cl$  (donneur d'électrons) située du même côté que la fonction  $-NO_2$  (accepteur d'électrons), ces deux fonctions rentrent en conflit et engendrent une non-linéarité plus faible au sein du filtre optique *DR13 – 0,20 wt%*. En effet, les propriétés optiques sont dépendantes des groupes fonctionnels de l'additif azobenzène<sup>162</sup>. De plus, la teneur en additif dans le filtre optique est liée à ce comportement. Ainsi, la combinaison du *DR13* pour une quantité de 0,20 wt% d'additif dans le filtre optique, donne lieu à un comportement différent des autres filtres optiques réalisés, non désirable pour la limitation optique.

Les deux paragraphes établis précédemment sont complétés par la réalisation d'une étude de polarisabilité sur les additifs *DR*, qui permet de mettre en évidence une valeur de polarisabilité plus élevée pour *DR13 – M* par rapport au *DR13*, se reflétant sur une différence du caractère d'absorption non-linéaire du filtre optique (comportement de *2PA* contre comportement de *SA* vers *RSA*).

Concernant les filtres optiques réalisés en présence des additifs fonctionnalisés, la fonctionnalisation n'apporte pas d'amélioration majeure des résultats non-linéaires. Cela a permis de déterminer la concentration en additif optimale pour réaliser de nouveaux filtres optiques : 0,01 wt%.

Afin de mettre en place un processus innovant et différent de la polymérisation par voie thermique, la technique d'impression 3D, par photopolymérisation a été employée. En amont des impressions 3D, une étude a été réalisée pour déterminer les paramètres optimaux permettant l'impression des filtres optiques. Les paramètres sélectionnés correspondent à l'énergie critique  $E_c$ , la profondeur de pénétration  $D_p$ , l'épaisseur de couche  $C_d$ , le temps d'irradiation  $t$  et l'irradiance  $I$ . La concentration optimale en additif de 0,01 wt% a été sélectionnée pour réaliser les filtres optiques par impression 3D. Des filtres optiques ont été réalisés par utilisation d'une formulation *SR/CN*, précédemment développée et testée, au sein de laquelle 0,01 wt% d'additif a été ajouté (*DR13*, *DR13 – M*, *DR1* et *DR1 – M*).

Les propriétés non-linéaires des filtres optiques obtenus ont montré des similitudes entre les différents additifs utilisés. Comme par voie thermique, les additifs fonctionnalisés n'apportent pas d'amélioration en termes de non-linéarité des filtres optiques.

Concernant la comparaison des filtres optiques réalisés dans ce manuscrit avec la littérature, il n'y pas de système correspondant directement aux systèmes ici développés, à savoir, une matrice thermodurcissable avec des additifs azobenzènes, sous la forme de filtres optiques solides d'une épaisseur comprise entre 2 et 3mm environ. En effet le système le plus proche des filtres optiques développés est une matrice thermoplastique (i.e. *PMMA* ou *PLA*) avec un autre type d'additif azo (l'azophloxine)<sup>143,166</sup>. Les résultats obtenus en termes de transmissions non-linéaires sont moins intéressants et de fait un caractère de limitant optique moindre. De plus, l'étude des propriétés non-linéaires est ici faite à 1064nm, les études observées dans la littérature sont faites à 532 nm<sup>146,147,161</sup>.

Les résultats non-linéaires, les valeurs de seuil non-linéaire et de densité optique, obtenus par voie thermique et voie photochimique ont montré des similitudes, ainsi, la principale différence réside dans la facilité de mise en œuvre du processus d'impression 3D par rapport au processus par voie thermique.

Au terme de ce travail, les résultats obtenus ont permis de mettre en lumière des réponses à certaines interrogations et de mieux comprendre les phénomènes non-linéaires se produisant au sein des filtres optiques pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde à 1064 nm et de dégager les caractères physico-chimiques (dans le cadre de l'impression 3D) et les paramètres de synthèse des matériaux ayant une influence significative sur l'efficacité des filtres optiques en termes de limitation optique.

Ajouté à cela, la compréhension de la non-linéarité des filtres quand ceux-ci présentent des quantités en additif au sein de la matrice différentes, en effet, une réduction de la quantité d'additif au sein de la matrice permet une amélioration des propriétés non-linéaires, en réfraction comme en absorption non-linéaire.

Ces conclusions permettent de mettre en avant la théorie selon laquelle la diminution de la quantité en additif au sein de la matrice, avec une valeur la plus basse à 0,01 wt% d'additif, engendre des propriétés non-linéaires des filtres optiques améliorées. Il est cependant possible d'envisager qu'une baisse de la quantité d'additif (inférieure à 0,01 wt%) puisse mener à des résultats semblables à ceux obtenus pour une quantité de 0,20 wt% d'additif et ainsi montrer la présence de valeurs seuils extrêmes auxquelles le comportement non-linéaire des filtres optiques est indésirable pour la limitation optique.

## Perspectives

Bien que les filtres optiques réalisés au cours de ce manuscrit représentent une amélioration en termes de non-linéarité obtenue pour une étude à  $1064\text{ nm}$  sur une échelle nanoseconde<sup>143,166</sup>, cette non-linéarité n'est pas suffisante pour envisager l'incorporation de ces filtres dans un système portable pour une protection complète d'un appareil de détection ou de protection de l'œil humain. En effet, la densité optique mesurée doit être supérieure ou égale à 2, cette valeur ne provient pas de la littérature mais d'informations provenant de la Direction Générale des Armées (*DGA*). Une des applications existantes pour les filtres optiques à cette densité optique est celle de valves optiques, mais le temps de réponse des filtres optiques développés n'est pas assez rapide pour permettre une telle utilisation.

Dans le cadre des études effectuées, la densité optique maximale obtenue a pour valeur 1,7. Ainsi, bien que la valeur de densité optique soit proche de la valeur minimale requise pour la protection d'un système embarqué, une amélioration des propriétés non-linéaires du filtre est requise. Diverses solutions peuvent être envisagées. Une optimisation de la matrice initiale est possible en travaillant sur les résines mises en jeu. Toutefois, de plus grandes possibilités de variation sont présentes avec le changement de l'additif dispersé dans la matrice.

En effet, il existe une multitude d'additifs, azobenzènes (*DR11* ou *DR17* par exemple) ou autres, qui présentent des propriétés non-linéaires et qui pourraient potentiellement donner lieu à une meilleure non-linéarité au sein des filtres optiques, ainsi qu'une densité optique plus élevée. Par ailleurs, la littérature ne fait mention d'aucun système de limitant optique solide présentant une densité optique supérieure ou égale à 2 comparable aux filtres optiques développés dans ce manuscrit.

A noter également que les études menées dans ce manuscrit ont permis de réaliser un système jusqu'alors non observé dans la littérature : une matrice thermodurcissable méthacrylique, dont une variation des propriétés est réalisée par l'ajout d'additifs azobenzènes.

En parallèle, ces études ont mis en évidence la présence de deux régimes distincts au sein du domaine non-linéaire des filtres optiques. Le régime réversible, où le filtre optique ne subit aucune modification et le régime irréversible où le filtre optique subit des dommages, causés par le laser, sous forme d'impacts alors ancrés définitivement dans le filtre optique. A noter, que le filtre optique est soumis à six impulsions pour une mesure donnée. De ce fait, lorsque l'énergie incidente augmente, le fait d'avoir six impulsions, engendre des impacts sur le filtre optique.

Au cours de ce manuscrit, il n'a pas été réalisé une étude approfondie de ces impacts mais pour permettre une mise en place des filtres optiques à une échelle industrielle, celle-ci devient nécessaire, afin de mettre en évidence les conditions qui mènent à plus ou moins d'impacts au sein d'un filtre. Ainsi, une étude par microscopies optique et à balayage est envisageable pour déterminer avec précision le nombre d'impacts, leurs formes et leurs tailles (largeur et profondeur) notamment en fonction de l'énergie incidente du laser au moment dudit impact. De plus, il est possible d'identifier si la matrice du filtre optique a une incidence sur les impacts laser observés. Après une étude des impacts, une possibilité est de se diriger vers l'utilisation de matériaux polymères autocicatrisants dont les propriétés pourraient conduire à une réduction des impacts ou une auto-réparation de ceux-ci suite à, soit une action extérieure, soit directement induit par le test optique réalisé (suite à l'échauffement laser par exemple).

Pour compléter l'étude de polarisabilité établie précédemment, une étude *DFT* plus poussée sur les systèmes complets (i.e. *SR/CN* + *DR*) aurait pour but d'établir les différences de polarisabilité entre chaque système à chaque concentration en additif.

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Différentes applications dans le domaine de l'optique non-linéaire .....	1
Figure 2 : Spectre électromagnétique .....	4
Figure 3 : Spectre de transmission d'une tranche d'air d'un kilomètre – Bandes spectrales I, II et III respectivement bleue, jaune et verte <sup>18</sup> .....	5
Figure 4 : Schéma d'un système de mesure optronique – Principe <sup>7</sup> .....	6
Figure 5 : Schéma d'un système de contre-mesure optronique après endommagement par un faisceau incident puissant <sup>7</sup> .....	7
Figure 6 : Système de protection des dispositifs optroniques contre les CMO <sup>7</sup> .....	9
Figure 7 : Principe d'un limiteur optique – énergie transmise (gauche) et transmission (droite) fonction de la fluence incidente <sup>18</sup> .....	10
Figure 8 : Phénomènes du 3ème ordre – limitation optique <sup>7</sup> .....	12
Figure 9 : Modèle absorbeur à deux photons .....	13
Figure 10 : Absorbeur saturable inverse à 3 niveaux <sup>7</sup> .....	14
Figure 11 : Absorbeur saturable inverse à 5 niveaux <sup>7</sup> .....	15
Figure 12 : Représentation du profil de la transmission en fonction de la position du limiteur et du signe de gamma $\gamma$ <sup>18</sup> .....	16
Figure 13 : Limiteur après le point focal – défocalisation <sup>7</sup> .....	16
Figure 14 : Limiteur avant le point focal – auto-focalisation <sup>7</sup> .....	16
Figure 15 : Principe de la limitation optique par diffusion non-linéaire <sup>18</sup> .....	17
Figure 16 : Répartition spatiale de l'énergie dans les modes principaux d'un laser .....	19
Figure 17 : Principe du mode open Z-scan <sup>7</sup> .....	20
Figure 18 : Courbes types – phénomènes d'absorption non-linéaire – a) absorption saturable inverse – b) absorption saturable .....	20
Figure 19 : Principe du mode close Z-scan <sup>7</sup> .....	21
Figure 20 : Courbes types – phénomènes de réfraction non-linéaire .....	21
Figure 21 : Transmission normalisée avec diaphragme ( $n_2 < 0$ ) .....	22
Figure 22 : Schéma représentant les étapes de la polymérisation radicalaire : l'amorçage (1a et 1b), la propagation (2) et la terminaison (par couplage (3a) / par dismutation (3b)) .....	23
Figure 23 : Consommation en énergie (qualitative) d'une réaction de polymérisation selon la voie d'amorçage choisie <sup>61</sup> .....	25
Figure 24 : Mécanismes de dissociation du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (1) et du peroxyde de benzoyle (PBO) (2) .....	26
Figure 25 : Description simplifiée d'un photoamorçage direct (1) et d'un amorçage photoinduit (2). .....	27
Figure 26 : Réactions de formation des radicaux peroxydes (1) ; des peroxydes (2) et des hydroperoxydes (3) à partir d'un radical R• formé pendant la polymérisation <sup>58</sup> .....	29
Figure 27 : Processus d'impression 3D .....	30
Figure 28 : Molécule d'azobenzène .....	34
Figure 29 : Classification des molécules de type azobenzène .....	34
Figure 30 : Isomérisation réversible de l'azobenzène .....	35
Figure 31 : Schéma molécule type « push-pull » .....	36
Figure 32 : Molécule d'azobenzène : type pseudo-stilbène .....	36
Figure 33 : Filtres optiques – système MMA / PBO – DMA .....	40
Figure 34 : Filtres optiques – système MMA / AIBN .....	40
Figure 35 : Différentes étapes de synthèse des filtres PMMA .....	40
Figure 36 : Filtres optiques – système SR/CN – MEKP (référence 13 – gauche ; référence 15 – droite) .....	41

Figure 37 : Différentes étapes de synthèse des filtres SR/CN .....	42
Figure 38 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit obtenu par fonctionnalisation du disperse red 13 – Molécule du disperse-red 13 – méthacrylate – Fonctions caractéristiques H <sub>d</sub> , H <sub>e</sub> et H <sub>f</sub> .....	43
Figure 39 : Filtres optiques – système SR/CN – MEKP-DR13 .....	44
Figure 40 : Plaque réalisée pour une étude par profilométrie – Exposition de la résine pendant différents temps d'irradiation – lampe de 385nm – vue d'en haut / vue de profil .....	46
Figure 41 : Plaque obtenue suite à l'exposition de la résine pendant différents temps croissants (gauche --> droite 1ère ligne – 0,5s à 4s / droite --> gauche 2nd ligne – 4,5s à 8s).....	46
Figure 42 : Profil obtenu suite à l'analyse d'une plaque recouverte de résine pour des temps d'exposition différents (0,5s à 3,5s de gauche à droite) .....	47
Figure 43 : Imprimante ASIGA MAX 385 – capot fermé / ouvert.....	48
Figure 44 : Filtres obtenus par voie photochimique – DR13, DR13-M, DR1 et DR1-M à 0,01%wt d'additif .....	49
Figure 45 : Montage optique mis en place pour réaliser la mesure des seuils non-linéaires des filtres optiques.....	51
Figure 46 : Montage expérimental de mesures par Z-scan – étude des propriétés non-linéaires des filtres – diaphragme pour le mode fermé .....	53
Figure 47 : Banc optique utilisé pour investiguer la protection de la caméra CMOS contre l'éblouissement par laser pulsé – via l'utilisation des filtres optiques.....	54
Figure 48 : Scène de référence – sans filtre et avec filtre devant le capteur et sans éblouissement par le laser .....	55
Figure 49 : Spectre de transmission des références AIBN3 et PBO5.....	58
Figure 50 : Spectres ATR-FTIR des filtres optiques AIBN3 et PBO5 – matrice PMMA.....	59
Figure 51 : Spectre de transmission du filtre optique SR834-13 – matrice SR/CN .....	60
Figure 52 : Spectre ATR-FTIR du filtre SR834-13 – matrice SR/CN .....	61
Figure 53 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références AIBN3, PBO5 et SR834-13 .....	62
Figure 54 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Filtres optiques SR, CN et SR/CN.....	64
Figure 55 : Réfraction non-linéaire par close Z-scan pour les filtres AIBN6, PBO7 et SR834-13 – Points expérimentaux et leur fit théorique.....	66
Figure 56 : Additifs azobenzènes DR13 et DR1 .....	70
Figure 57 : Spectres de transmission des filtres optiques DR1, DR1-M, DR13 et DR13-M pour une concentration de 0,01wt% .....	71
Figure 58 : Spectres d'absorption des filtres optiques DR1, DR1-M, DR13 et DR13-M pour une concentration de 0,01% .....	72
Figure 59 : Spectres ATR-FTIR des filtres DR13, DR1, DR13-M et DR1-M – matrice SR/CN (0,01%wt en additif) .....	73
Figure 60 : Additifs azobenzènes DR13 .....	74
Figure 61 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 13 – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite .....	74
Figure 62 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Filtres optiques SR/CN – DR13 (wt%).....	75
Figure 63 : Molécule d'azophloxine.....	76
Figure 64 : Courbes caractéristiques de la méthode de Tauc – Mesure des énergies de gap optique – Filtres DR13 .....	78
Figure 65 : Transmissions normalisées dans une configuration open Z-scan pour le filtre optique DR13-0,2wt%. Mise en évidence d'une transition d'un régime SA (carré noir) à $5,4 \cdot 10^{10} \text{W/cm}^2$ en	

régime RSA à $5.10^{11}W/cm^2$ (rouge) – Modèle théorique de l'équation (8) défini par les traits continus.....	80
Figure 66 : Transmission normalisée dans une configuration close Z-scan pour les filtres SR/CN + DR13 pour une irradiance laser incidente $I_0 = 5.10^{11}W/cm^2$ (i.e. énergie incidente de 1mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (15). .....	84
Figure 67 : Transmission normalisée dans une configuration open Z-scan pour les filtres SR/CN + DR13 pour une irradiance laser incidente $I_0 = 5.10^{11}W/cm^2$ (i.e. énergie incidente de 1mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (19). .....	88
Figure 68 : Scène éblouie – sans filtre optique – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	92
Figure 69 : Scène éblouie - filtre optique SR/CN - 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite).....	93
Figure 70 : Scène éblouie – filtre DR13-0,01wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	93
Figure 71 : Scène éblouie – filtre DR13-0,20wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	93
Figure 72 : Molécule de disperse red 1 (DR1) .....	96
Figure 73 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 1 – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite .....	96
Figure 74 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références SR/CN – DR1 (wt%).....	97
Figure 75 : Courbes caractéristiques de la méthode de Tauc – Mesure des énergies de gap optique – Filtres DR1wt% .....	99
Figure 76 : Transmission normalisée dans une configuration close Z-scan pour les filtres SR/CN + DR1 pour une irradiance laser incidente $I_0 = 5.10^{11}$ (i.e. énergie incidente de 1mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (15). .....	100
Figure 77 : Transmission normalisée dans une configuration open Z-scan des filtres SR/CN + DR13 pour une irradiance laser incidente $I_0 = 5.10^{11}W/cm^2$ (i.e. énergie incidente de 1mJ) – Les traits continus correspondent au fitting théorique de l'équation (19). .....	103
Figure 78 : Scène éblouie –sans filtre optique – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ.....	105
Figure 79 : Scène éblouie – filtre DR1-0,01wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	105
Figure 80 : Scène éblouie – filtre DR1-0,20wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	106
Figure 81 : Molécules pseudo-stilbènes - DR13 et DR1 - groupements accepteurs et donneurs.....	108
Figure 82 : Disperse red 1 - méthacrylate .....	109
Figure 83 : Disperse red 13 - méthacrylate .....	109
Figure 84 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 13 méthacrylate – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite.....	109
Figure 85 : Filtres optiques – matrice SR/CN – Disperse Red 1 méthacrylate – [wt%] 0,01 à 0,20 de gauche à droite.....	109
Figure 86 : Scène éblouie – sans filtre optique – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	112
Figure 87 : Scène éblouie – filtre optique DR13-M-0,01wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite).....	112
Figure 88 : Scène éblouie – filtre optique DR13-M-0,20wt% – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite).....	112
Figure 89 : Scène éblouie – référence sans filtre optique – 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	114
Figure 90 : Scène éblouie - filtre DR1-M-0,01wt% - 280 $\mu$ J (gauche) 1,22mJ (droite) .....	115
Figure 91 : Scène éblouie - filtre DR1-M-0,20wt% - 280 $\mu$ J (gauche), 1,22mJ (droite) .....	115
Figure 92 : Molécules DR13 et DR1 selon l'axe y .....	118
Figure 93 : Molécules DR13-M et DR1-M selon l'axe y .....	119
Figure 94 : Spectre d'absorbance en fonction du nombre d'ondes – avant et après photopolymérisation – formulation n°2 – 0,01wt% DR13 .....	123
Figure 95 : Conversion en fonction du temps déterminée par suivi IR – Formulations n°1 (SR/CN) et 2 (SR/CN + 0,01wt% DR13).....	124

Figure 96 : Observation des plaques – formulation n°1 (SR/CN) et formulation n°2 (SR/CN + additif - 0,01%wt DR13) – profilomètre.....	125
Figure 97 : $Cd = f(\ln E)$ – Extrapolation linéaire des points – Formulation n°1 SR/CN .....	126
Figure 98 : $Cd = f(\ln E)$ – Extrapolation linéaire des points – Formulation n°2 SR/CN + additif (0,01wt% DR13) .....	127
Figure 99 : Thermogramme DSC référence F1-1-1 – avant recuit – vert (première rampe) – orange (seconde rampe) .....	129
Figure 100 : Spectre IR en transmission du filtre F1-1-2 – matrice SR/CN.....	130
Figure 101 : Spectre IR du filtre F2-1-2 – matrice SR/CN .....	131
Figure 102 : Photographies des différents filtres optiques – Formulation n°1 – Aspect visuel des échantillons après polissage – après recuit (175°C).....	131
Figure 103 : Observation au microscope optique des filtres F1-1 après polissage (avant et après recuit 1h – 175°C) – Echelle 100µm = 0,5cm .....	132
Figure 104 : Observation au microscope optique des filtres F1-2 après polissage (avant et après recuit 1h – 175°C) – Echelle 100µm = 0,5cm .....	133
Figure 105 : Filtres obtenus par impression 3D après polissage – DR13, DR13-M, DR1 et DR1-M à 0.01%wt d’additif .....	135
Figure 106 : Spectre IR des bandes caractéristiques pour les filtres F2 – matrice SR/CN + 0,01wt% additifs.....	136
Figure 107 : Spectres de transmission des références F2– matrice SR/CN + 0,01wt% additifs.....	137
Figure 108 : Comportement de limitant optique et seuils non-linéaires – domaine non-linéaire réversible et irréversible – Références F2-DR1, F2-DR1-M, F2-DR13 et F2-DR13-M.....	138

## Bibliographie

- <sup>1</sup> T. Maiman; *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature Vol.187, **1960**, 493-494
- <sup>2</sup> J.V. Moloney, *Nonlinear Optical Materials*, Springer, New York, **1998**
- <sup>3</sup> H. A. Abdeldayem and D. O. Frazier, *Nonlinear optics and applications*, Nasa Technical Reports Server, **2007**.
- <sup>4</sup> M. Hanack, D. Dini, M. Barthel, S. Vagin, *Conjugated Macrocycles as Active Materials in Nonlinear Optical Processes: Optical limiting effect with phthalocyanines and related compounds*, Chem. Record Vol.2 **2002**, 129–148.
- <sup>5</sup> *La technologie IR*, Alpha-Cure - <https://www.alpha-cure-france.fr/lampes-ir/technologie-ir/>, **2020**.
- <sup>6</sup> G. Gaussorgues, *Systèmes optroniques passifs – l’œil et la vision*, Technique de l’ingénieur, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-optique-photonique-tiaop/archive-1/systemes-optroniques-passifs-e4100/>, **1996**.
- <sup>7</sup> A. Teissier, *Synthèse de matériaux à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone pour la limitation optique dans l’infrarouge*, Université de Strasbourg, thèse, **2009**.
- <sup>8</sup> P. Bourdon, *Technologies laser pour application militaires*, **2016**
- <sup>9</sup> *Contre-Mesure Infrarouge*, Cailabs - <https://www.cailabs.com/application/contre-mesure-infra-rouge/> - **2023**
- <sup>10</sup> Norme NF EN 60825-1, Afnor Editions, **2017**.
- <sup>11</sup> J. W. Strohbehm, S. F. Clifford, M. E. Gracheva, A. S. Gurvich, S. S. Kashkarov, V. V. Pokasov, A. Ishimaru, J. H. Shapiro, J. L. Walsh, and P. B. Ulrich, *Laser Beam Propagation in the Atmosphere*, Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, Vol. 25, **1978**.
- <sup>12</sup> N. Izard, *Nanotubes de Carbone : Systèmes pour la limitation optique*, thèse, **2004**.
- <sup>13</sup> P. A. Franken, A. E. Hill, C. Peters, and G. Weinreich, *Generation of Optical Harmonics*, Physical Review Letters, Vol.7, N°4, **1961**, 118-120.
- <sup>14</sup> **G.N. Lewis**, D. Lipkin, T.T. Magel, *Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State*, Journal of the American Chemical Society, Vol.63, N°11, **1941**, 3005-3018.
- <sup>15</sup> D. Guichaoua, *Modulation des propriétés non-linéaires de polymères photo actifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand iminopyridine azobenzène*, thèse UMR CNRS 6200 Angers, **2018**.
- <sup>16</sup> H. Ouazzani, *Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull*, thèse, **2012**
- <sup>17</sup> J.Y. Courtois, *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Collection SFO 4, **1996**, 87-172.
- <sup>18</sup> W. Ubachs, *Nonlinear optics*, Lect. Note laser Cent. vrije Univ. amsterdam, **2001**, 1-83.
- <sup>19</sup> B. Cao, *Systèmes performants pour la limitation optique large bande dans le visible et le proche infrarouge*, Thèse, **2009**.
- <sup>20</sup> M. Göppert-Mayer, *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*, Ann. Phys., **1931**, 273–294.
- <sup>21</sup> W. Kaiser and C.G.B. Garrett, Two-photon excitation in CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Phys. Rev. Lett. Vol.7, N°6, **1961**, 229.
- <sup>22</sup> R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, *Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>*, Optics Communications 231, **2004**, 431–436.
- <sup>23</sup> N. Ripoche, *Triphenylmethylum-Based Multitopic Two-Photon Absorbers: Synthesis and Characterization*, these Université de Rennes, **2015**.
- <sup>24</sup> G.S. He, G.C. Xu, P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, J.C. Bhatt, R. McKellar et A.G. Dillard, *Two-photon absorption and optical-limiting properties of novel organic compounds*, Optics Letters, Vol.20, N°5, **1995**, 435–437.
- <sup>25</sup> P.-A. Chollet, V. Dumarchet, J.-M. Nunzi, P. Feneyrou et P. Baldek. *Dispersion of optical-power limiting in stilbene-3 solutions*, Nonlinear Optics, Vol.21, **1999**, 299–308.
- <sup>26</sup> Hass, *L’absorption Saturable Inverse*
- <sup>27</sup> M. Brunel, *Etude de matériaux solide sol-gelprésentant la propriété de transmission saturable*, **1996**.
- <sup>28</sup> D.J. Harter, M.L. Shand and Y.B. Band, *Power/energy limiter using reverse saturable absorption*, Journal of Applied Physics 56, **1984**, 865–868.
- <sup>29</sup> A. A. Said, C. Wamsley, D. J. Hagan, E. W. Stryland, B. A. Reinhardt, P. Roderer, and A. G. Dillard. *Third and fourth order nonlinearities in organic materials*, Chem. Phys. Lett, 228, **1994**, 646-650.
- <sup>30</sup> R.C. Hoffman, K.A. Stetyick, R.S. Potember and D.G. McLean, *Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives*, J. Opt. Soc. A. B 6, **1989**, 772-777.
- <sup>31</sup> L. Tutt, A. Kost, *Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions*, Nature Vol.356, **1992**, 225-226.
- <sup>32</sup> W. Blau, H. Byrne, W.M. Dennis and J.M. Kelly, *Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins*, Optics Communications Vol.56, N°1, **1985**, 25-29.

- <sup>33</sup> D.R. Coulter, V.M. Miskowski, J. Perry, T.H. Wei, E.W. Van Stryland and D.J. Hagan, *Optical limiting in solutions of metallo-phtalocyanines and naphthalocyanines*, SPIE Vol. 1105, Materials for Optical Switches, Isolators and Limiters, **1989**, 42-51.
- <sup>34</sup> J.S. Shirk, R.G.S. Pong, S.R. Flom, M.E. Boyle and A.W. Snow, *Wavelength dependence of reverse-saturable-absorption optical limiters*, CLEO Vol.15, **1995**, 334.
- <sup>35</sup> J.W. Perry, L.R. Khundkar, D.R. Coulter, D. Alvarez, S.R. Marder, T.H. Wei, M.J. Sence, E.W. Van Stryland and D.J. Hagan, *Excited state absorption and optical limiting in solutions of metallophthalocyanines*, Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics – Eds J. Messier et al., **1991**, 369-382.
- <sup>36</sup> H. Fei, L. Han, X. Ai, R. Yin and J. Shen, *Reverse saturable absorption and third-order nonlinearity in porphyrin*, Chinese Science Bulletin Vol.37, N°4, **1992**, 298-301.
- <sup>37</sup> A.A. Said, A. Dogariu, T. Xia, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, J.F. Roach, M. Nakahima and D.M. Alabran, *Nonlinear characterization of zinc tetra(p-methoxyphenyl)tetrabenzporphyrin*, CLEO Vol.15, **1995**, 333
- <sup>38</sup> A.Kost, L. Tutt, M.B. Klein, T.K. Dougherty and W.E. Elias, *Optical limiting with C<sub>60</sub> in polymethyl methacrylate*, Optics Letters Vol.18, N°5, **1993**, 858-860.
- <sup>39</sup> C. Li, L. Zhang, R. Wang, Y. Song and Y. Wang, *Dynamics of reverse saturable absorption and all-optical switching in C<sub>60</sub>*, J. Opt. Soc. Am. B Vol.11, N°8, **1994**, 1356-1360.
- <sup>40</sup> M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T-H. Wei, D.J. Hagan and E.W. Van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*, IEEE Journal of quantum electronics, Vol.26, N°4, **1990**, 760-769
- <sup>41</sup> V. Joudrier, *Etude de la diffusion non-linéaire et de sa contribution à la limitation optique*, **1998**.
- <sup>42</sup> S. A. Asher, S. Y. Chang, A. Tse, L. Liu, G. Pan, Z. Wu, and P. Li, *optically nonlinear crystalline colloidal self-assembled submicron periodic structures for optical limiters*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol.374, **1994**, 196-201.
- <sup>43</sup> K Mansour, M. J. Solleau. E W Van Stryland. Proc SPIE. 1307, **1990**, 167
- <sup>44</sup> K. Mansour and E. W. Van. Stryland, *Nonlinear optical properties of carbon black suspension*, J. Opt. Soc. Am. B, Vol.9, N°7, **1992**
- <sup>45</sup> T. Xia, A. Dogariu, K. Mansour, D. J. Hagan, A. A. Said, E. W. Stryland, and S. Shi, *Nonlinear response and optical limiting in inorganic metal cluster Mo<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(Pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> solutions*. J. Opt. Soc. Am. B, Vol.15, **1998**, 1497-1501.
- <sup>46</sup> L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, and F. Hache, *Singlewall carbon nanotubes for optical limiting*, Chem. Phys. Lett, Vol.307, **1999**, 317-319.
- <sup>47</sup> C. Christiansen, Ann. Phys. Chem., Vol.23, **1884**, 298.
- <sup>48</sup> G. L. Fischer, R. W. Boyd, T. R. Moore, J.E Sipe, *Nonlinear-optical Christiansen filter as an optical power limiter*, Opt. Lett. 21, **1996**.
- <sup>49</sup> V. Joudrier, P. Bourdon, F. Hache, C. Flytzanis, *Nonlinear light scattering in a two-component medium: optical limiting application*, Applied Physics B: Lasers and Optics, Vol. 67, **1998**.
- <sup>50</sup> S.Forget, *Optique des lasers et faisceaux Gaussiens*, Lasers et optique non-linéaire, site : optique-ingénieur, **2007**
- <sup>51</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *High-sensitivity single-beam n<sub>2</sub> measurements*, Opt. Lett., Vol.14, **1989**
- <sup>52</sup> X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, *Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption*, Optics Communications, **2001**, 197
- <sup>53</sup> S.L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, *Nonlinear optical properties of liquid crystals probed by Z-scan technique*, Brazilian Journal of Physics, **2003**, 33
- <sup>54</sup> S. Couris, E. Koudoumas, A.A. Ruth, S. Leach, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **1995**, 28, 4537.
- <sup>55</sup> M. Dupeux, *Aide-mémoire Science des matériaux*, Editions Dunod, **2004**.
- <sup>56</sup> C. Paris, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, Université de Toulouse, **2011**.
- <sup>57</sup> L. Huang, "Thermoset vs. thermoplastic: definition, processes and differences", RapidDirect. **2022**. <https://www.rapidirect.com/blog/thermoset-vs-thermoplastic-differences/>
- <sup>58</sup> A. Caron, *Nouvelles stratégies de photopolymérisation et modifications des polymères pour des applications en impression 3d/4d*, thèse université de haute-alsace, **2022**.
- <sup>59</sup> J.-C. Andre, A. L. Mehaute, O. D Witte, *Dispositif pour réaliser un modele de piece industrielle*, FR2567668A1, **1986**.
- <sup>60</sup> P.Garra.; C. Dietlin; F. Morlet-Savary; F. Dumur; D. Gigmes ; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J., *Redox Two-Component Initiated Free Radical and Cationic Polymerizations: Concepts, Reactions and Applications*, Prog. Polym. Sci., **94**, **2019**, 33–56.
- <sup>61</sup> K. Matyjaszewski; T.P. Davis; *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley & Sons, **2002**.

- <sup>62</sup> F. Potier, Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides autoréparants et thermoformables, thèse université Pierre et Marie Curie -Paris VI, **2015**.
- <sup>63</sup> G. Odian; *Radical Chain Polymerization*; Principles of Polymerization; John Wiley & Sons, Ltd, **2004**,198–349.
- <sup>64</sup> J.P. Fouassier and J. Lalevée; *Photoinitiators for Polymer Synthesis Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley, **2012**.
- <sup>65</sup> S.C. Ligon; B. Husár; H. Wutzel; R. Holman; R. Liska; *Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization*; Chem. Rev., **114** (1), **2014**, 557–589.
- <sup>66</sup> P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes, J-P. Fouassier, J.-P., J. Lalevée, *Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites*, Polym. Chem., Vol.8, **2017**, 7088–7101.
- <sup>67</sup> E. Andrzejewska; “Free-Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers”; *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Second Edition)*; Micro and Nano Technologies; William Andrew Publishing, Chapter 2.1, **2020**, 77–99.
- <sup>68</sup> J. Lalevée and J.P. Fouassier; *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley; **2015**.
- <sup>69</sup> A.K. O’Brien; C.N. Bowman; *Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure*; Macromolecules, Vol.39, **2006**, 2501–2506.
- <sup>70</sup> J. Shao; Y. Huang; Q. Fan; *Visible Light Initiating Systems for Photopolymerization: Status, Development and Challenges*, Polym. Chem, Vol.5, **2014**, 4195–4210.
- <sup>71</sup> A. Su, S.J. Al’Aref, *Chapter 1 - History of 3D Printing*, 3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine, Eds Academic Press: Boston, **2018**, 1–10.
- <sup>72</sup> J.C. Andre, A.L. Mehaute, O.D. Witte, *Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle*, FR2567668A1, **1986**.
- <sup>73</sup> A.Gebhardt; J.Kessler, L.Thurn, *3D Printing - Understanding Additive Manufacturing*, Hanser Fachbuchverlag.**2018**.
- <sup>74</sup> D. Vincent, S. Petit, S. Leang Chin, *Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses*, Appl. Optics., Vol. 41, No. 15, **2002**, 2944-2946.
- <sup>75</sup> L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, *Single-wall carbon nanotubes for optical limiting*, Chemical Physics Letters, Vol.307, N°5, **1999**, 317-319.
- <sup>76</sup> R. C. Hollins, *Materials for optical limiters*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol.4, **1999**, 189-196.
- <sup>77</sup> H.M. Shanshool, M. Yahaya, W. Yunus et I. Abdullah, *Influence of polymer matrix on nonlinear optical properties and optical limiting threshold of polymer-ZnO nanocomposites*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, **2016**, 9503–9513
- <sup>78</sup> C. Liang, E. Wang, H. Huang, J. Wang, Y. Liu et X. Peng, *Deviation of optical limiting performances from the polymer matrix in the polymer based solid samples*, Optik Vol. 250, **2022**, 168330
- <sup>79</sup> K.N. Sharafudeen, K.N.A. Adithya, et al., *Multiphoton absorption process and self-focusing effect in coumarin derivative doped PMMA films by z-scan and optical limiting studies*, Curr. Appl. Phys. 11, **2011**, 1089–1093.
- <sup>80</sup> Sreeja, R., John, J., Aneesh, P. M. and Jayaraj, M. K., *Linear and Nonlinear Optical Properties of Luminescent ZnO Nanoparticles Embedded in PMMA Matrix*, Opt. Comm., Vol.283, N°14, **2010**, 2908–2913.
- <sup>81</sup> Hussein Al-Saidi, I. D. and Abdulkareem, S. D., *Nonlinear optical properties and optical power limiting effect of Giemsa dye*, Optics & Laser Technology, **82**, **2016**, 150-156.
- <sup>82</sup> Aerospace and Defense, Omega Optical LLC. **2014-2022**.  
<https://www.omegafilters.com/applications/aerospace-defense-applications>
- <sup>83</sup> C. Perrin, *Polyacryliques. Poly (méthacrylate de méthyle)*, Techniques de L’Ingénieur, A3350, **1981**.
- <sup>84</sup> L. Mascia, *Polymers in industry from A to Z*, Wiley-VCH, **2012**.
- <sup>85</sup> Y. Chen, Y. Lin, Y. Liu, J. Doyle, N. He, X. Zhuang, J. Bai et W. J. Blau, *Carbon nanotube-based functional materials for optical limiting*, J Nanosci Nanotechnol. Vol.7, N°4-5, **2007**, 1268-1283
- <sup>86</sup> K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. Chen, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, and A. T. S. Wee. Chem. Phys. Lett, Vol. **409**, **2005**
- <sup>87</sup> X. Zhang, X. Yu, Y. Sun, Y. Wu, Y. Feng, X. Tao, and M. Jiang. *Synthesis and nonlinear optical properties of a new d-p-a two-photon photopolymerization initiator*. Mat. Lett, Vol.59, **2005**, 3485-3488.
- <sup>88</sup> R. B. Martin, H. Li, L. Gu, S. Kumar, C. M. Sanders, and Y. Sun. *Superior optical limiting performance of simple metalloporphyrin derivatives*, Optical Materials Vol.27, **2005**, 1340-1345.
- <sup>89</sup> Y. Hongan, C. Qing, W. Yiqun, H. Chunying, Z. Xia, Z. Jianhong, W. Yuxiao, and S. Yinglin. *Optical limiting of metallic naphthalocyanine compound*. Mat. Lett, Vol.57, **2003**, 3302-3333.
- <sup>90</sup> Z. Tian, C. He, C. Liu, W. Yang, J. Yao, Y. Nie, Q. Gong, and Y. Liu. *Optical limiting properties of nanoparticules from a copper phthalocyanine-fullerene dyad*, Mat. Chem.Phys, Vol.94, **2005**, 444-448.

- <sup>91</sup> E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, *Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting*, Chemical Physics Letters, Vol.357, **2002**, 336–340.
- <sup>92</sup> J. Qin, D. Liu, C. Dai, C. Chen, B. Wu, C. Yang, and C. Zhan, *Influence of the molecular configuration on second-order nonlinear optical properties of coordination compounds*, Coordination Chemistry Reviews, Vol.65, **1999**, 188.
- <sup>93</sup> S. Di Bella and I. Fragala, *Synthesis and second-order nonlinear optical properties of bis(salicylaldiminato)m(ii) metalloorganic materials*, Synthetic Metals, Vol.115, **2000**, 191-196.
- <sup>94</sup> I. S. Lee, D. S. Choi, D. M. Shin, Y. K. Chung, and C. H. Choi, *Preparation of thiophenecoordinated ruthenium complexes for nonlinear optics*, Organometallics, 23, **2004**, 1875-1879.
- <sup>95</sup> K. Senechal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, and J. Zyss, *Zinc(ii) as a versatile template for the design of dipolar and octupolar nlo-phores*, Journal of the American Chemical Society, 124, **2002**, 4560-4561.
- <sup>96</sup> R. Durand, *Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques*, Université de Rennes, **2018**, 26.
- <sup>97</sup> L.Brzowoski and E.H.Sargent, *Azobenzenes for photonic network applications: third order nonlinear optical properties*, Journal of Materials Science in Electronics, Vol.12, **2001**, 483-489
- <sup>98</sup> C. Gayathri, A. Ramalingam, *Studies of third-order optical nonlinearities and optical limiting properties of azo dyes*, Spectroc. Acta A Vol.69, **2008**, 980–984.
- <sup>99</sup> E. Mitscherlich, Ann. Pharm., 12, **1834**, 311-314.
- <sup>100</sup> A. Nobel, Liebigs Ann. Chem., 98, **1856**, 253-256.
- <sup>101</sup> T. Kaino, *Waveguide fabrication using organic nonlinear optical materials*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. Vol.2, N°4, **2000**, R1
- <sup>102</sup> F. Kaneko, T. Kato, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, R. C. Advincula, *Photo-induced fabrication of surface relief gratings in alternate self-assembled films containing azo dye and alignments of LC molecules*, Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 198–200, **2002**, 805-810.
- <sup>103</sup> L. Rocha, V. Dumarcher, E. Malcor, C. Fiorini, C. Denis, P. Raimond, B.Geffroy and J-M. Nunzi, Synt. Met. Vol.75, **2002**, 127
- <sup>104</sup> G.S. Hartley, The Cis-Form of Azobenzene, 140 (3537), **1937**, 281.
- <sup>105</sup> H. Rau, E. Lueddecke, *On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes – Experimental Proof of Inversion*, Journal of the American Chemical Society, 104 (6), **1982**, 1616-1620
- <sup>106</sup> H. Rau, *Photochromism: Molecules and Systems*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **1990**, 165–192.
- <sup>107</sup> C.J. Barrett, A.L. Natansohn and P.L. Rochon, *Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films*, J. Phys. Chem., Vol.100, N°21, **1996**, 8836-8842.
- <sup>108</sup> M.Sato, T. Kinoshita, A. Takizawa and Y. Tsujita, *Photoinduced conformational transition of polypeptides containing azobenzenesulfonate in the side chains*, Macromolecules, Vol.21, N°6, **1988**, 1612–1616.
- <sup>109</sup> S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Recent development in aromatic azo polymers research*, Chem. Mater. Vol.5, **1993**, 403-411.
- <sup>110</sup> K. Sakamoto, K. Usami, T. Kanayama, M. Kikegawa and S. Ushioda, *Photoinduced inclination of polyimide molecules containing azobenzene in the backbone structure*, Journal of Applied Physics Vol.94, **2003**, 2302–2307.
- <sup>111</sup> M.D. Burland, R.D. Miller and A.C. Walsh, *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*, Chem. Rev., Vol.94, **1994**, 31
- <sup>112</sup> M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swaien, R. Twieg, D. Y. Yoon, *Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer*, Journal of Applied Physics, Vol.66, No. 6, **1989**, 2559-2567.
- <sup>113</sup> J. Ojanen and T. T. Rantala, *Electronic Structure and Absorption Spectrum of Disperse Red 1: Comparison of Computational Approaches*, The Open Chemical Physics Journal, Vol.2, **2009**, 37-46.
- <sup>114</sup> T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. **1956**, 1, 123.
- <sup>115</sup> L. De Smet, G. Vancoillie, P. Minshall, K. Lava, I. Steyaert et al., *Plasma Dye Coating as Straightforward and Widely Applicable Procedure for Dye Immobilization on Polymeric Materials*, Nature Communications, Vol.9, Supplementary Note 3: Dye Modifications, **2018**.
- <sup>116</sup> P. F. Jacobs, *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of StereoLithography*, Journal of Manufacturing Systems, 12, 1993, 430-433.

- <sup>117</sup> B. Reig et S. Vivies, *Protocole d'utilisation du calorimètre différentiel à balayage (DSC)*, Rapport LAAS n°18273, **2018**, 4-5.
- <sup>118</sup> M. Gueye, *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosilicés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane*, Thèse Université de Lorraine, **2016**, 52.
- <sup>119</sup> M.F. Kepler, "Optical device having a light separation element" PCT/US2015/036836, WO 2015/196178 A2, Int. Pat. Classif. **2015**, F41G 1/38 (2006.01).
- <sup>120</sup> E. Sutter, "Schutz vor optischer strahlung", Band 104. **2008**, e-Book ISBN 978-3-8007-3708-6, VDE Verlag.
- <sup>121</sup> O. Muller et al., *Optical limiting and nonlinear optical properties of Cr2O3 and WO3 based polymer nanocomposites*, Opt. Continuum. **2022**, 2389, vol 1. N°11.
- <sup>122</sup> O. Muller and P. Gibot, *Optical limiting properties of templated Cr2O3 and WO3 nanoparticles*, Opt. Mater. **2019**, 95, 109220.
- <sup>123</sup> P. Zhan, J. Chen, A. Zheng et al., *The Trommsdorff effect under shear and bulk polymerization of methyl methacrylate via reactive extrusion*, European Polymer Journal, Vol.122, **2020**.
- <sup>124</sup> Glass transition temperatures, Polymer database **2015-2022**.  
<https://www.polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tg%20C.html>
- <sup>125</sup> "Infrared spectroscopy correlation table" Wikipedia **2020**, August 3.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy\\_correlation\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy_correlation_table)
- <sup>126</sup> S. Sain, D. Ray, A. Mukhopadhyay et al., "Synthesis and characterization of PMMA-cellulose nanocomposites by In Situ polymerization technique", Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 126, 127-134.
- <sup>127</sup> S. Ahmad, S. Ahmad and S. A. Agnihotry, "Synthesis and characterization of in situ prepared poly(methyl methacrylate) nanocomposites", Bulletin of materials science, **2007**, 30, 31-35.
- <sup>128</sup> T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. **1956**, 1, 123.
- <sup>129</sup> S. Caddeo, F. Baino, S. Sartori and A. M. Ferreira, "Collagen/Polyurethane-Coated Bioactive Glass: Early Achievements Towards the Modelling of Healthy and Osteoporotic Bone", Key Engineering Materials, **2015**, 631, 184-189.
- <sup>130</sup> Boulaouche, T., Kherroub, D.E., Khimeche, K. et al. *Green strategy for the synthesis of polyurethane by a heterogeneous catalyst based on activated clay*, Res Chem Intermed, Vol.45, **2019**, 3585–3600.
- <sup>131</sup> R.A.Ganeev, A. I. Rysanyansky, M.Baba et al., *Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>*, Applied physics B. **2004**, 78, 433-438.
- <sup>132</sup> P. Brochard and V. Grolier-Mazza, *Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime*, J. Opt. Soc. Am. B., Vol n°14, **1997**, 405-414.
- <sup>133</sup> R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, V. I.Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, and T. Usmanov, *Variations of nonlinear optical characteristics of C60 thin films at 532 nm*, Opt. Commun. **2003**, 225, 131–139.
- <sup>134</sup> Z. Liu, W. Zhou, J. Tian, S. Chen, W. Zang, F. Song and C. Zhang, *Characteristics of co-existence of third-order and transient thermally induced optical nonlinearities in nanosecond regime*, Optics Communications Vol. 245, **2005**, 377–382
- <sup>135</sup> *Material Properties of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Microspheres*, Bangs Laboratories Inc, Tech Support **2001** (28/01/2015)
- <sup>136</sup> *Chapter 3 – Thermo-Optic Coefficients*, Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. V, **1997**, 115-261
- <sup>137</sup> H. Bednarski, B. Hajduk, *Dispersion of thermo-optic coefficient of optical polymers*, Polymer, Vol. 230, **2021**, 124074
- <sup>138</sup> J. Li, P. Jiang, C. Wei, J. Shi, *Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film*, Dyes Pigment Vol.78, **2008**, 219–224.
- <sup>139</sup> O.Muller, C. Hege, M. Guerchoux, L.Merlat, *Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of polylactide and PMMA based azophloxine nanocomposites for optical limiting applications*, Materials Science and Engineering B Vol.276, **2022**, 115524
- <sup>140</sup> M. Parvin, B. Ahamed, *Investigation of Optical limiting properties of Azophloxine dye using nanosecond Z- scan technique*, Int. J. ChemTech Res., Vol.6 N°4, **2014**, 2493–2498
- <sup>141</sup> C. Gayathri, A. Ramalingam, *Single-beam Z-scan measurement of the third-order optical nonlinearities of azo dyes*, Spectroc. Acta A Vol.68, **2007**, 578–582.
- <sup>142</sup> C. Gayathri, A. Ramalingam, *Studies of third-order optical nonlinearities and optical limiting properties of azo dyes*, Spectroc. Acta A Vol.69, **2008**, 980–984.
- <sup>143</sup> M. Yuksek, E.C. Kaya, N. Karabulutlu, A.A. Kaya, M. Karabulut, A. Elmali, *Enhancing of the nonlinear absorption and optical limiting performances of the phthalocyanine thin films by adding of the single walled carbon nanotubes in poly(methyl methacrylate) host*, Opt. Mater. Vol.91, **2019**, 326–332.

- 
- <sup>144</sup> V. V. Golovlev, W. R. Garrett, and C. H. Chen, *Reverse saturable absorption of C60 in liquids irradiated by picosecond and nanosecond laser pulses*, J. Opt. Soc. Am. B, Vol.13, **1996**, 2801-2806
- <sup>145</sup> Private Communication
- <sup>146</sup> T. Altalhi, A. A. Gobouri, M. S. Refat, M. M. El-Nahass, A. M. Hassanien, A. A. Atta, S. Al Otaibi, and A. M. Kamal, *Optical spectroscopic studies on poly(methyl methacrylate) doped by charge transfer complex*, Opt. Mater. Vol.117, **2021**, 111152.
- <sup>147</sup> N.Ghobadi, *Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure*, International Nano Letters Vol.3, **2013**, 1-4.
- <sup>148</sup> Neena Chopra; Abhai Mansingh; G.K. Chadha, *Electrical, optical and structural properties of amorphous V2O5/TeO2 blown films*, Vol.126, **1990**, 194–201
- <sup>149</sup> B. Chen, S. Ni, L. Sun, X. Luo, Q. Zhang et al., *Intramolecular charge transfer tuning of azo dyes: Spectroscopic characteristic and third-order nonlinear optical properties*, Vol.158, **2018**, 474-481.
- <sup>150</sup> Y. Gao, X. Zhang, Y. Li, H. Liu, Y. Wang, Q. Chang, W. Jiao, Y. Song, *Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles*, Opt. Commun Vol.251, **2005**, 429–433.
- <sup>151</sup> S.V. Rao, N.K.M.N. Srinivas, D.N. Rao, *Nonlinear absorption and excited state dynamics in Rhodamine B studied using Z-scan and degenerate four wave mixing techniques*, Chem. Phys. Lett. Vol.361, **2002**, 439.
- <sup>152</sup> J. Wang, B. Gu, H.-T. Wang, X.-W. Ni, *Z-scan analytical theory for material with saturable absorption and two-photon absorption*, Opt. Commun. Vol.283, **2010**, 3525–3528
- <sup>153</sup> B. Gu, Y.-X. Fan, J. Wang, J. Chen, J. Ding, H.-T. Wang, B. Guo, *Characterization of saturable absorbers using an open-aperture Gaussian-beam Z scan*, Phys. Rev. A 73, **2006**, 065803 1-4.
- <sup>154</sup> Y. Liu, B. Chen, J. Zhao, Q. Liu, *Photosensitizer PCBM tuning of azo dyes-based composites: Third-order nonlinear optical properties*, Opt. Mater. Vol.108, **2020**, 110187.
- <sup>155</sup> R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Rysanyansky, M. Suzuki, A. Kuroda, *Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids*, Opt. Commun. Vol.240, **2004**, 437–448.
- <sup>156</sup> C. Babeela, T.C. Sabari Girisun, *Low temperature phase barium borate: A new optical limiter in continuous wave and nano pulsed regime*, Opt. Mater. Vol.49, **2015**, 190–195.
- <sup>157</sup> J. Li, P. Jiang, C. Wei, J. Shi, *Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film*, Dyes Pigment, Vol.78, **2008**, 219–224.
- <sup>158</sup> R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, S. R. Kamalov, M. K. Kodirov, and T. Usmanov, *Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals*, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.34 N°11, **2001**, 1602–1611.
- <sup>159</sup> L.Brzowoski and E.H. Sargent, *Azobenzene for photonic network applications: third order nonlinear optical properties*, Journal of Materials Science in Electronics, Vol.12, **2001**, 483-489.
- <sup>160</sup> Q. Pan, W. Shi, Q. Gu, X. Wu, C. Fang, *Investigation of the new guest-host polyetherketone poled polymer*, Journal of Materials Science Letters, Vol.20, **2001**, 981– 982.
- <sup>161</sup> O. Muller, C. Hege, M. Guerchoux, M. Dandois, P. Trendel et al., *Optical limiting properties of polymerdye nanohybrids: a comparison between polylactide and PMMA hosts*, Proc. SPIE 11165, Optical Materials and Biomaterials in Security and Defence Systems Technology XVI, **2019**, 1116505