

Chapitre I
Caractéristiques physiques des
matériaux xérogels

Ce chapitre se compose de quatre parties. La première partie décrit le processus sol-gel permettant la fabrication de verres de silice amorphe à basse température. La deuxième et troisième partie traitent de quelques propriétés physiques et photo-physiques des matrices xérogels. En complément des mesures effectuées sur des matrices xérogels, synthétisées à PMC (X), nous présentons des résultats obtenus avec des matrices polymères synthétisées à Thomson-CSF-LCR. La quatrième partie décrit une expérience de pompe-sonde à deux faisceaux permettant la mesure de la vitesse de propagation acoustique dans une matrice xérogel.

I.1. Élaboration des matériaux : la synthèse sol-gel.

I.1.A. La synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel fut découvert en 1845 par Ebelmen [Ebelmen 1845]. Bien que les premières synthèses de gels de silice furent élaborées par Pott [Pott 1746] en 1746, un grand nombre d'applications récentes dans le domaine de l'optique (capteurs, lasers, lasers à fibres, mémoires optiques, optique non linéaire, limitation optique...) [Canva 1994, Bentivegna 1994, Gvishi 1996, Riehl 1995] tirent profit des atouts de la synthèse sol-gel.

L'obtention traditionnelle de verres inorganiques nécessite d'atteindre les hautes températures de fusion qui sont de l'ordre de 1800°C, ce qui élimine toute possibilité d'insérer une molécule organique puisqu'elle serait irrémédiablement détruite sous l'effet de la température. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans l'élaboration du matériau à basse température puisque les phases de condensation du gel et d'évaporation du solvant s'effectuent pour des températures maximales avoisinant 100°C.

Le procédé sol-gel consiste à mélanger un ensemble de précurseurs alkoxyde $M(OR)_n$ en solution aqueuse (où M est un atome souvent métallique, R est un groupement organique alkyl et n est la valence de l'élément considéré). Une réaction chimique de polymérisation inorganique [Brinker 1990] transforme le liquide en un solide. Après séchage, le solide est macroscopiquement homogène, transparent et poreux. Désigné sous le nom de xérogel, il peut être obtenu sous différentes formes (monolithe, film [Brinker 1990; Gvishi 1996]) et utilisé comme matrice pour piéger des molécules introduites dans le liquide initial. C'est en 1985, que Avnir et al. [Avnir 1985] a proposé l'incorporation des molécules organiques actives dans la solution de départ. En effet, le domaine de stabilité des composants organiques est compatible avec la température d'élaboration de la matrice xérogel. Il est par conséquent possible d'encager des molécules organiques dans une matrice hôte inorganique.

Parmi les avantages du procédé sol-gel, on peut citer :

- la grande pureté inhérente à la qualité des produits chimiques utilisés dans le sol,
- la grande homogénéité des matériaux obtenus,
- la possibilité de synthétiser des verres ou des céramiques difficiles à élaborer par d'autres techniques (pour des raisons de faisabilité, de viscosité, de faible réactivité des constituants, d'évaporation...),
- la faible température nécessitée par la réaction de gélification,
- le traitement thermique, nécessitant des températures moyennes bien inférieures à celles utilisées pour la fusion ou le frittage des matériaux équivalents,
- la possibilité d'obtenir des matériaux de même composition chimique mais très différents en densité car plus ou moins poreux, permettant la réalisation de structures hôtes facilement configurables. La figure I.1 donne un résumé des différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel.

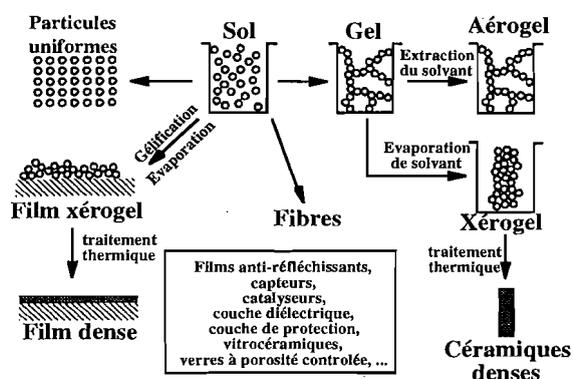


Figure I.1 : Les différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel

La polymérisation inorganique permettant la transformation du sol (solution liquide de départ) en gel est décomposée en quatre phases successives [Chaput 1988, Boilot 1996]: hydrolyse, condensation, agrégation et gélification. Chacune de ces phases peut être suivie par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN), de diffusion des rayons X et de viscoélasticité [Brinker 1990, Devreux 1993, Malier 1992]. L'étude du précurseur tétraéthoxysilane ($\text{Si}(\text{OEt})_4$ ou TEOS) a fourni un modèle de référence pour la polymérisation inorganique. Nos échantillons ont été préparés à partir de précurseurs modifiés du **silicium** du type $\text{R-Si}(\text{OEt})_4$ où R est le groupe $-\text{CH}_3$ (matrice MTEOS) ou $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (matrice VTEOS). Le caractère hydrophobe du groupe R favorise le séchage et améliore les propriétés mécaniques des matrices.

D'autres précurseurs du type alkoxyde fonctionnalisé de formule $F-R'Si(OEt)_3$, où F est une fonction chimique, par exemple un groupe amine ou isocyanate, et R' un groupe alkyl, ont été utilisés. Ces précurseurs permettent un greffage à la matrice par liaison covalente de molécules organiques M , en permettant de créer des précurseurs du type $M-R'-Si(OEt)_3$. Un des avantages apporté par ce type de greffage est l'augmentation très importante de la concentration en espèces moléculaires M par rapport aux systèmes simplement dissous dans le gel.

Nous décrivons les différentes phases apparaissant dans le procédé sol-gel.

I.1.A.1. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Elle est activée par catalyse acide ou basique et présente une vitesse minimale à pH 7.

Nous représentons sur la figure I.2 la réaction chimique dans le cas d'un alkoxyde de silicium tétrafonctionnel. Cette réaction conduit à la formation de groupes silanols ($Si-OH$) et au relâchement de molécules d'alcool.

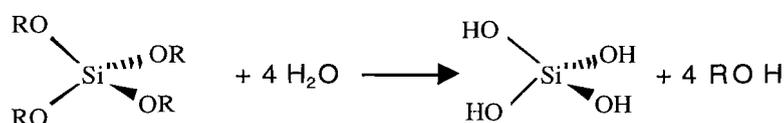


Figure I.2 : Réaction d'hydrolyse sur un alkoxyde de silicium tétrafonctionnel.

I.1.A.2. Réaction de condensation

La phase de condensation (figure I.3) consiste à former de petites unités polyédriques d'une dizaine d'atomes de silicium liés par des ponts siloxanes [$\equiv Si-O-Si \equiv$]. Ces ponts siloxanes constituent l'unité de base du polymère inorganique.

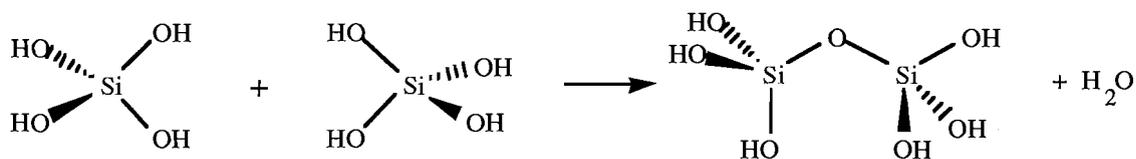


Figure I.3 : Réaction de condensation des groupes silanols.

Les deux réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées et sont généralement incomplètes. La plupart des précurseurs organo-métalliques et en particulier les alkoxydes de silicium, sont non miscibles avec l'eau, c'est pourquoi la présence d'un solvant commun est

souvent nécessaire. Le choix de ce solvant se porte généralement sur l'alcool produit par la réaction d'hydrolyse.

I.1.A.3. Agrégation et gélification

Après la phase de condensation succède une phase d'agrégation avec croissance d'amas fractals. Des études de diffusion centrale en rayons X et en neutrons sur des particules de silice en formation ont permis de classer les gels parmi les objets fractals.

Les petites particules formées par condensation vont former des amas de faible densité, la viscosité du milieu devient alors importante, le liquide finit par se figer et la gélification se produit par percolation des amas lacunaires lorsque ceux-ci occupent l'ensemble du volume disponible. Un xérogel microporeux est obtenu après séchage du gel à basse température (20-60°C).

I.1.B. Séchage

L'obtention d'un matériau solide sec implique l'évacuation totale du solvant ayant servi à la synthèse en dehors des pores du réseau polymérique. Le plus souvent il s'effectue par évaporation à basse température (< 100°C) et à pression ordinaire.

Le départ du solvant entraîne une diminution du volume du gel en raison des forces capillaires qui sont également à l'origine de contraintes dans le matériau pouvant conduire à sa fragmentation.

Un ralentissement de la vitesse d'évaporation du solvant préserve le gel de la fissuration. Le séchage constitue donc une étape essentielle dans la préparation de matériaux monolithiques par procédé sol-gel. Toutefois, l'utilisation d'additifs chimiques de contrôle du séchage (Drying Control Chemical Additives : DCCA) telle la formamide a permis d'accroître considérablement la vitesse de séchage et de préserver la monolithicité des échantillons.

I.1.C. Caractérisation par RMN ^{29}Si des sols utilisés pour la dispersion de molécules organiques présentant la propriété d'absorbant saturable inverse (précurseur MTEOS).

Cette méthode permet de contrôler la nature des liaisons chimiques des atomes de silicium au cours de la synthèse sol-gel et est présentée ici avec l'exemple d'une matrice MTEOS.

La figure I.4 montre le spectre de deux types de sol MTEOS dans leur état d'utilisation (juste avant dopage). La répartition en T^1 (un pont siloxane), T^2 (deux ponts siloxanes) et T^3 (trois ponts siloxanes) donne des taux de condensation (fraction de ponts) de 0,64 pour le sol A et de 0,80 pour le sol B. Le sol A est donc moins condensé et plus polaire (plus de groupes silanols) que le sol B.

Nous voyons aussi que les bandes T^2 et T^3 du sol A présentent des structures "fines" plus marquées que pour le sol B. C'est une conséquence de la petite taille des oligomères dans le sol A. Dans un même massif les pics à déplacement chimique plus élevés (plus à gauche) correspondent à des atomes de silicium plus contraints donc à des espèces plutôt cycliques (dans le cas des T^2) ou plutôt polyédriques (pour les T^3).

Nous pouvons voir finalement que l'hydrolyse n'est pas totale dans le sol A. Les pics T_1^1 et T_1^2 correspondent aux atomes de silicium qui ont formé un ou deux ponts siloxanes et sur lesquels il reste un groupe éthyloxy (OEt). En fait 1 Si sur 7 ou 8 possède 1 éthyloxy résiduel.

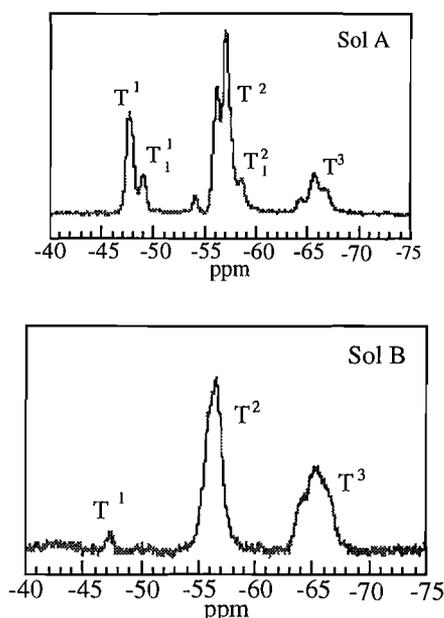


Figure I.4 : Spectres RMN de deux sols MTEOS avant dopage correspondant à des taux de condensation de 0,64 (sol A) et 0,8 (sol B).

I.1.D. Le dopage organique

Les molécules organiques sont alors disposées dans le sol initial et sont présentes durant toute la durée de la synthèse.

Les basses températures de préparation des matériaux par le procédé sol-gel rendent possible l'introduction de n'importe quel type de molécule organique dans le réseau minéral, à partir du moment où les interactions des atomes constituant la molécule avec l'environnement sont faibles. Effectivement, la taille de la molécule ne semble pas être la principale cause d'échec (des fullerènes ont été assimilés avec succès), mais plutôt la nature des atomes présents dans la molécule. L'expérience a montré que la nature des composés présents dans la synthèse sol-gel est à l'origine des modifications. Car, le chromophore, une fois inséré dans la matrice, voit ses propriétés optiques demeurer quasiment invariantes dans le temps. Pendant les différentes étapes de la synthèse, l'acidité du milieu, les effets d'oxydation à l'air, les contraintes dues au rétreint de la matrice peuvent être à l'origine de changements.

En solution, les propriétés photophysiques (spectres, solubilité,...) d'une molécule sont plus ou moins sensibles à la nature du solvant environnant. La nature du solvant (en particulier sa polarité) peut provoquer un déplacement des pics d'absorption de quelques dizaines de nanomètres.

Parfois, la solubilité des molécules peut être diminuée dans le cas de piégeage en matrice sol-gel. La recherche de fortes concentrations en dopant reste alors une limitation dans le cas du piégeage. Mais de façon similaire à ce que l'on observe avec les solvants, la nature du chromophore contribue beaucoup au succès du piégeage. Afin d'augmenter la concentration en dopant, la technique du greffage est mieux adaptée mais elle nécessite une synthèse préliminaire du dopant pour qu'il puisse être accueilli dans la matrice hôte.

La figure I.5 résume le protocole suivi pour la préparation de nos échantillons.

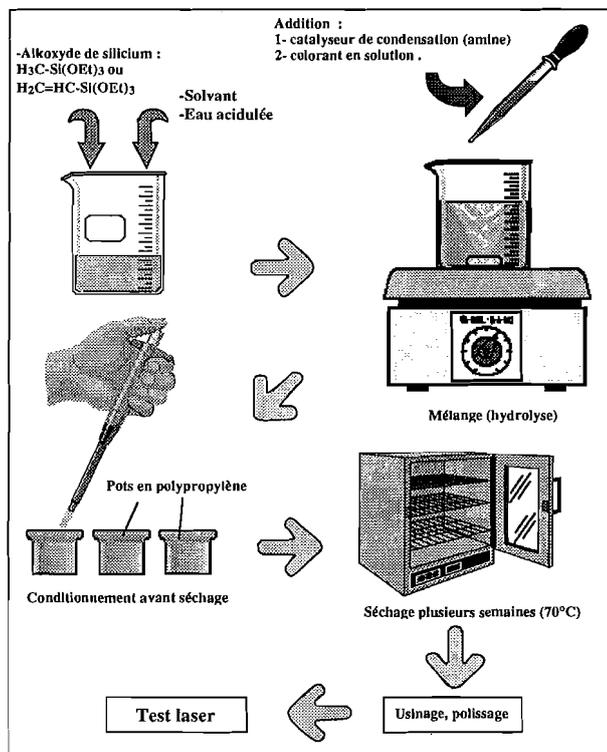


Figure I.5 : Protocole suivi pour la préparation de nos échantillons.

La photographie I.1 illustre la diversité de matériaux xérogels dopés réalisables.



Photographie I.1 : Exemples de matériaux xérogels dopés.
 Le diamètre moyen est de l'ordre du centimètre

I.2. Étude des propriétés mécaniques des matrices xérogels.

Cette deuxième partie traite des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'agression chimique et tenue au flux laser) sur des matrices xérogels (dopées et/ou non dopées).

Par nature, la composition en SiO_2 d'une matrice xérogel lui confère des propriétés optiques proches de celles de verres de silice (excellente transmission dans le spectre visible) et des propriétés mécaniques comparables puisqu'il est possible de les polir.

La première approche de cette étude est de quantifier certaines constantes statiques intrinsèques au matériau xérogel qui interviendront en tant que paramètres dans nos simulations présentées plus loin. Nous recherchons plus précisément les valeurs des constantes thermiques telles que la capacité thermique C_p , la variation d'indice en fonction de la température dn/dT ou bien la densité volumique ρ , ou encore la vitesse de propagation d'une onde acoustique v_s .

Une seconde approche consiste à savoir si le matériau xérogel répond aux critères imposés dans le cadre d'une utilisation concrète en limitation optique. Les critères sont essentiellement basés sur les propriétés mécaniques : par exemple la tenue au flux laser, la dureté, la qualité optique de surface, l'homogénéité en volume. La résistance à l'agression chimique est aussi déterminante pour une utilisation pratique et durable. Les propriétés photophysiques telles que la résistance au rayonnement ultraviolet sont étudiées dans la partie I.3 de ce chapitre.

I.2.A. Dureté de la matrice xérogel

Nous déterminons les propriétés mécaniques d'un échantillon xérogel de faible épaisseur (0,5 mm) à l'aide d'un banc d'indentation. Une matrice polymère a subi le même type d'expérience.

Les essais d'indentation permettent d'accéder aux constantes mécaniques du matériau tels que la dureté et les coefficients d'élasticité. Cette méthode consiste à projeter avec une certaine vitesse une pointe de forme connue sur la surface du matériau. Une mesure de l'empreinte laissée par l'indenteur nous renseigne sur la dureté du matériau. La pointe est constituée d'un diamant de type Bergovich. La dureté plastique mesurée est d'environ 140 MPa pour le xérogel. Par comparaison, une mesure effectuée sur un film polymère donne 85 MPa. Des analyses complémentaires permettent de calculer les modules d'élasticité longitudinale (ou modules

d'Young). La valeur du module d'Young réduit en prenant en compte le coefficient de Poisson ($\nu = 0,35$) est 2,23 GPa (1,71 GPa pour le polymère). Par comparaison, le module d'Young du verre BK7 est d'environ 82 GPa et celui du composé verre-céramique zerodur 90 GPa (catalogue Melles Griot). Les matrices xérogels sont moins élastiques et par conséquent moins dures que les verres obtenus par fusion, mais sont plus dures que les matrices polymères.

I.2.B. Résistance à l'agression chimique.

Les matrices xérogels ont été mises en contact avec des solvants organiques tels que l'éthanol, le méthanol et l'acétone. Nous avons déposé une goutte de chacune de ces solutions sur la surface des xérogels. Aucune variation ou modification de l'état de surface n'a été observée à l'oeil après évaporation à l'air libre. L'expérience a également été effectuée sur une matrice dopée. Nous n'observons pas la moindre variation de teinte après évaporation du solvant. **Ces solvants ne diffusent pas dans les pores.** Ces polymères sont, quant à eux, par nature sensibles à l'agression chimique. L'acétone dissout, par exemple les chaînes polymères.

I.2.C. Polissage de xérogels de faible épaisseur

Nous avons testé nos échantillons dans un banc expérimental orienté système (ouverture F/5). Il a été nécessaire d'adapter l'épaisseur de nos échantillons à un cahier des charges précis. Nous avons donc travaillé avec des échantillons de faibles épaisseurs (0,5 ou 1 mm). Bien que la synthèse sol-gel permet d'obtenir des matériaux bruts massifs (de quelques centaines de micromètres à quelques centimètres), ceux-ci doivent également posséder une qualité optique satisfaisante. Pendant la phase de séchage, les contraintes mécaniques dues aux effets de bord ont tendance à cintrer le matériau xérogel. Ce phénomène physique ne nous permet pas d'obtenir immédiatement un matériau d'épaisseur 0,5 mm possédant la qualité optique imposée par le cahier des charges. C'est pourquoi, nous avons élaboré des matériaux massifs que nous avons ensuite réduit à la bonne épaisseur par la technique du polissage.

L'étape du polissage des échantillons de xérogel a été rendue délicate par la faible épaisseur finale souhaitée : 0,5 ou 1 mm (il existait déjà un savoir-faire pour le polissage de xérogels d'épaisseur proche de 1 cm). La mise au point des techniques de maintien des échantillons ainsi que du polissage a été réalisée en collaboration avec l'atelier du verre de l'Institut d'Optique. Les premiers essais, infructueux, ont été faits en collant les disques sur le

plateau de polissage à l'aide d'une cire dont le point de fusion était proche de 80°C. Cette opération de collage, même si elle est conduite dans de bonnes conditions (temps de montée et de descente en température lents), engendre des contraintes importantes au sein des matériaux qui conduisent à une forte déformation de ces derniers (cintrage). Le temps de préparation de cette technique est très long pour les raisons évoquées ci-dessus. En outre l'opération de décollage s'effectue dans des solvants qui peuvent altérer les propriétés mécaniques des xérogels. La seconde technique mise au point fait appel à un support de polissage muni d'une chambre à dépression (figure I.6) qui permet de maintenir l'échantillon au support par succion. Un tuyau souple connecté à la pompe à vide est fixé à l'ensemble de polissage sur un volant monté fou pour permettre la rotation du plateau de polissage pendant l'étape d'usinage. L'optimisation du montage a conduit à la conception d'un dispositif original dont le schéma est représenté ci-dessous.

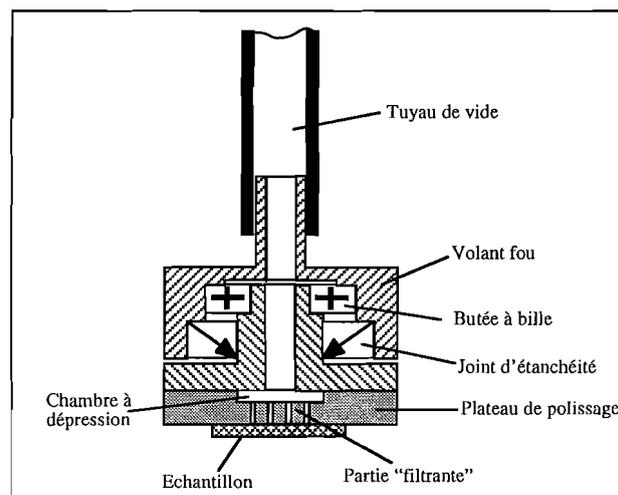


Figure I.6 : Vue en coupe du dispositif de maintien de l'échantillon par succion.

Le point clé dans ce montage est la partie filtrante en contact de l'échantillon. Cette partie assure la tenue de l'échantillon. La qualité de surface de cette partie avant et pendant l'usinage fixe la qualité de planéité finale de l'échantillon. La première version consista en une série de 3 gorges concentriques de 0,5 mm de large. Cette version conduit à des échantillons déformés à l'emplacement des gorges. La largeur des gorges ainsi que leur espacement important sont à l'origine des défauts de planéité. La deuxième version consista en une pastille de bronze fritté, frettée dans le plateau de polissage. L'avantage d'un tel système est de garantir une succion uniforme de l'échantillon sur le plateau de polissage. Cependant l'opération de frettage engendre des contraintes mécaniques importantes dans la partie frettée interdisant un dressage correct de cette partie. Bien évidemment les échantillons polis présentent (sous interféromètre) un léger

mais perfectible défaut de cintrage. La troisième version testée consista en un plateau de polissage percé d'une multitude de petits trous (diamètre de 0,5 mm) répartis de façon uniforme sur une surface correspondant à celle de l'échantillon. Si les résultats obtenus sont corrects, un léger défaut de cintrage reste observable. Deux causes sont à l'origine de ce défaut, tout d'abord l'infiltration de l'abrasif sous l'échantillon au moment du polissage et la déformation légère sous vide de la partie percée. La solution optimale pour le plateau de polissage semble donc être une pastille en bronze fritté suffisamment épaisse tenue dans le plateau autrement que par frottement. Cette solution est actuellement à l'étude.

I.2.D. La qualité optique des échantillons

Une des meilleures spécifications d'un composant optique est la mesure de la déformation subie par un front d'onde optique traversant un composant. Le principe de mesure de cette distorsion du front d'onde est basé sur la méthode de la variation de phase. Elle consiste à utiliser un interféromètre à deux ondes dont le plan de référence peut être translaté de quelques fractions de longueur d'onde de manière contrôlée (par l'utilisation d'une cale piezo-électrique). Le dispositif de fonctionnement est illustré sur la figure I.7.

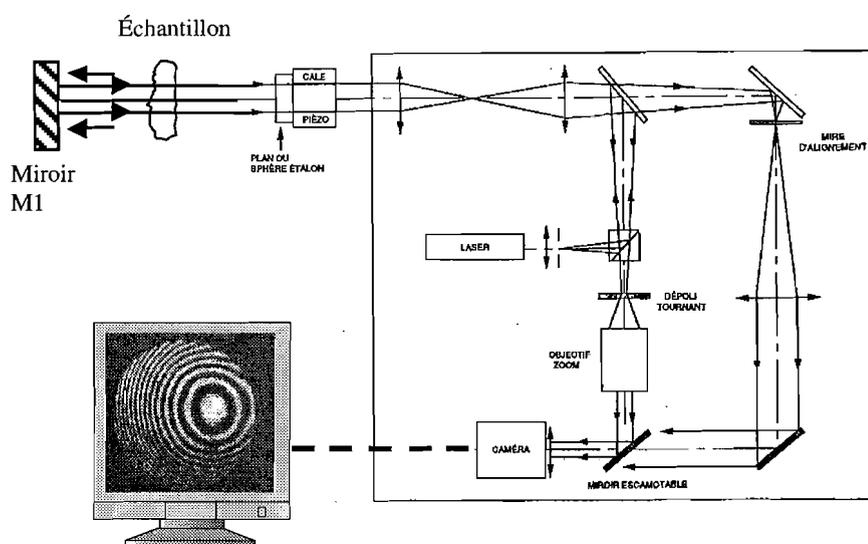


Figure I.7 : Principe de la mesure interférométrique par double passage à travers l'échantillon.

La précision de la mesure de phase peut atteindre $\lambda/50$ en pic-vallée. Les déformations du front d'onde incident sont provoquées par des défauts de planéité des deux surfaces de l'échantillon, ainsi que par les inhomogénéités d'indice de réfraction rencontrées lors de la propagation dans le milieu. Les mesures sont effectuées avec un laser HeNe de longueur d'onde 633 nm. Étendu, puis séparé en deux voies par transmission à travers un plan étalon semi-

réfléchissant d'excellente qualité ($\lambda/1000$), le premier front d'onde réfléchi constitue une référence. Le front d'onde transmis constitue le front de mesure. Il est totalement réfléchi par un miroir plan M1 de très bonne qualité. Un réglage préliminaire consiste à obtenir la teinte plate en orientant correctement le miroir plan M1. Après interposition de l'échantillon dans le bras de mesure, nous visualisons l'interférence de l'onde plane référence avec l'onde plane perturbée par un double-passage dans l'échantillon. L'interférogramme nous renseigne sur les variations de phase issues du produit $n \times e$ (indice de réfraction \times épaisseur) mais ne nous permet pas de distinguer les contributions de chaque grandeur. Cette méthode de mesure nous renseigne sur le signe de la déformation et permet de tracer le profil de phase de l'échantillon.

Une déformation du front de $\lambda/10$ est une spécification relativement standard pour des composants optiques dans les applications industrielles.

Les aires de mesures correspondent à des cercles de diamètre 15 à 20 mm.

Les figures d'interférence mettent en évidence des déformations importantes dans les matrices xérogels puisque dans le meilleur cas, le xérogel poli de 1 mm d'épaisseur présente une déformation de 4λ . Dans le cas d'un xérogel d'épaisseur 0,5 mm, il n'a pas été possible de faire une mesure en raison d'un nombre de franges trop élevé. Il est normal de trouver une déformation plus importante dans le second cas en raison du rapport épaisseur/diamètre qui est deux fois plus faible.

Pour résumer, les résultats sont présentés dans le tableau I.1.

Épaisseur du xérogel poli	Nombre de franges sur un diamètre de 20 mm
0,5 mm	$> 20 \lambda$
1 mm	4λ

Tableau I.1 : Nombre de franges mesuré avec les xérogels dopés

Par comparaison, nous avons testé une cuve en quartz (QZS) d'épaisseur 0,5 mm. Celle-ci présente également beaucoup de franges ($> 20 \lambda$).

Voici typiquement les interférogrammes (figures I.8.a et I.8.b) que l'on observe pour les deux matériaux (xérogel et cuve).

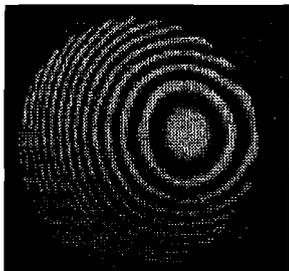


Figure I.8.a : Xérogel poli dopé
épaisseur 1 mm.

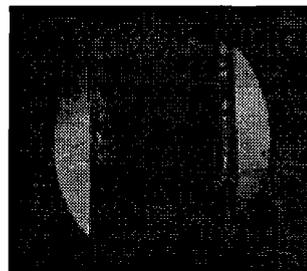


Figure I.8.b : Cuve en quartz (QZS),
épaisseur optique 0,5 mm.

I.2.E. Étude de la tenue au flux

Il est intéressant de connaître le seuil à partir duquel les propriétés optiques du matériau sont irréversibles. Il existe différentes manières de traiter le sujet suivant que l'on travaille avec des sources continues ou impulsionnelles. La cadence des tirs est aussi un paramètre important puisque les dommages peuvent être induits par des effets cumulatifs.

En raison de la complexité des mécanismes mis en jeu dans les processus de photodégradation, nous présentons les résultats obtenus dans des configurations optiques simples sans prétendre à une interprétation exacte des interactions laser-matière. Une étude beaucoup plus exhaustive serait nécessaire à une meilleure interprétation.

L'état de surface du matériau est un facteur non négligeable et peut induire de fortes variations sur les seuils de dommage, c'est pourquoi nous avons caractérisé un xérogel poli, afin d'augmenter la reproductibilité des acquisitions.

Nous avons mené différents types d'expérience en modifiant les paramètres expérimentaux tels que l'énergie incidente ou la fréquence de répétition. Nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus avec des matériaux xérogels. Les études sur les matrices polymères ne sont pas traitées.

I.2.E.1. Xérogel non dopé poli

Nous avons étudié la résistance au flux laser d'une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. Cet échantillon est complètement transparent à la longueur d'onde de 532 nm. Celui-ci est placé au foyer d'une lentille de sorte que le diamètre du faisceau est égal à environ 84 μm (diamètre à $1/e^2$ du maximum) dans toute l'épaisseur du matériau. Le laser impulsionnel Nd :Yag délivre une énergie maximale de 5,5 mJ à la longueur d'onde 532 nm. La fréquence de répétition maximale

est de 20 Hz. Des expériences préliminaires dans lesquelles nous avons modifié la cadence des tirs (de 1 Hz à 20 Hz) ont montré des résultats identiques : les seuils de dommage ne dépendent pas de la fréquence. Nous avons donc caractérisé nos échantillons à la cadence de 20 Hz. Dans ce cas, l'intervalle de temps entre deux impulsions (environ 50 ms) est suffisamment long pour négliger les effets cumulatifs thermiques.

Nous représentons sur la figure I.9 l'évolution de la transmission de l'échantillon en fonction du nombre de tirs avec différentes densités d'énergie incidentes. Pour la même densité d'énergie incidente de 10 J/cm^2 , nous avons reproduit trois fois la même expérience en illuminant différentes zones. Nous remarquons qu'il y a des fluctuations sur les seuils de dommage. Elles peuvent provenir des variations d'intensité du laser qui sont ici inférieures à 10 %. Ou bien elles peuvent s'expliquer par la présence aléatoire de défauts de surface.

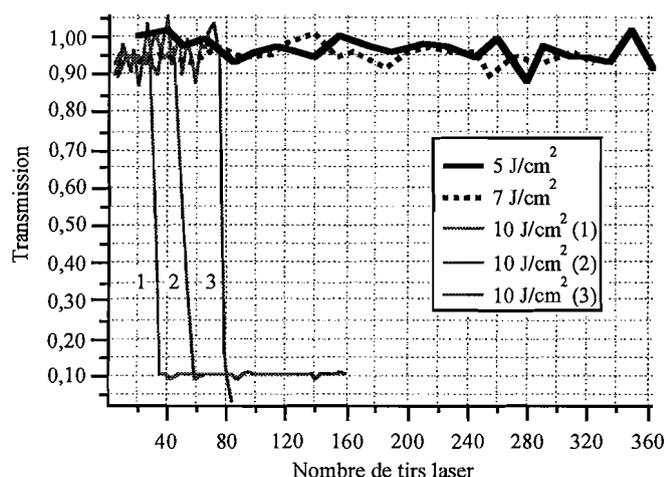


Figure I.9 : Évolution de la transmission d'une matrice xérogel polie non dopée d'épaisseur 0,5 mm en fonction du nombre de tirs laser incidents. Chaque courbe correspond à une valeur de la densité d'énergie incidente sur la face avant de l'échantillon. Les courbes 1, 2 et 3 ont été obtenues avec la même densité d'énergie pour des zones d'illumination différentes.

Jusqu'à une densité d'énergie de 7 J/cm^2 , la matrice ne subit aucune dégradation apparente pendant au moins 350 tirs. À 10 J/cm^2 , le dommage apparaît après 40 à 80 tirs.

Dans une autre géométrie de faisceau (où le diamètre de spot du faisceau est égal à $34 \mu\text{m}$), nous avons testé la tenue au flux d'une matrice xérogel non dopée polie d'épaisseur 2 mm. L'expérience consiste à envoyer une impulsion laser sur la matrice et à mesurer l'énergie transmise à l'aide d'une photodiode. Entre chaque acquisition, nous augmentons l'énergie incidente du laser et nous changeons la position de l'échantillon transversalement afin

d'illuminer une zone encore vierge. Nous montrons sur la figure I.10 que la matrice est détériorée pour une densité d'énergie supérieure à 30 J/cm². À titre de comparaison, dans la plupart des verres de silice fondue, les seuils sont compris entre 100 et 200 J/cm² et peuvent atteindre 420 J/cm² [Said 1995].

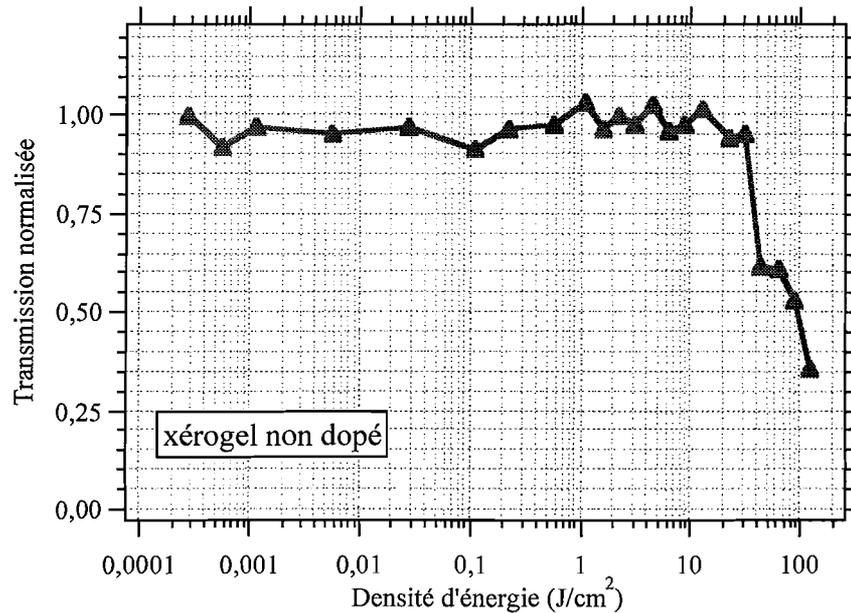
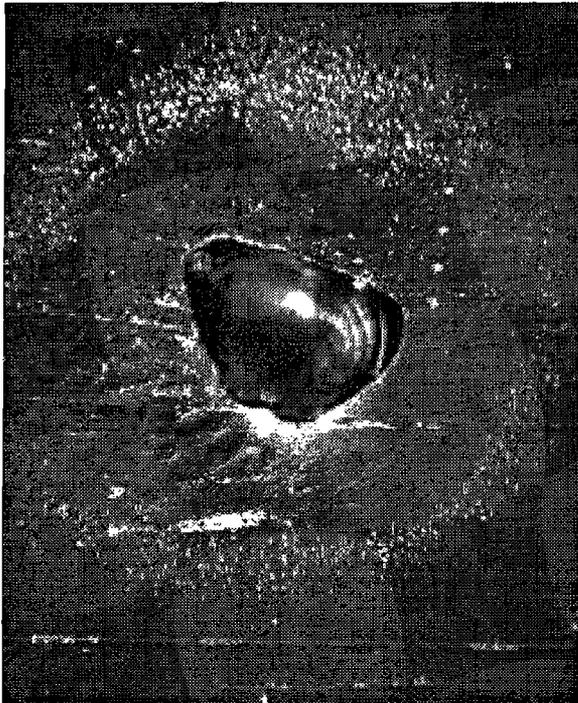


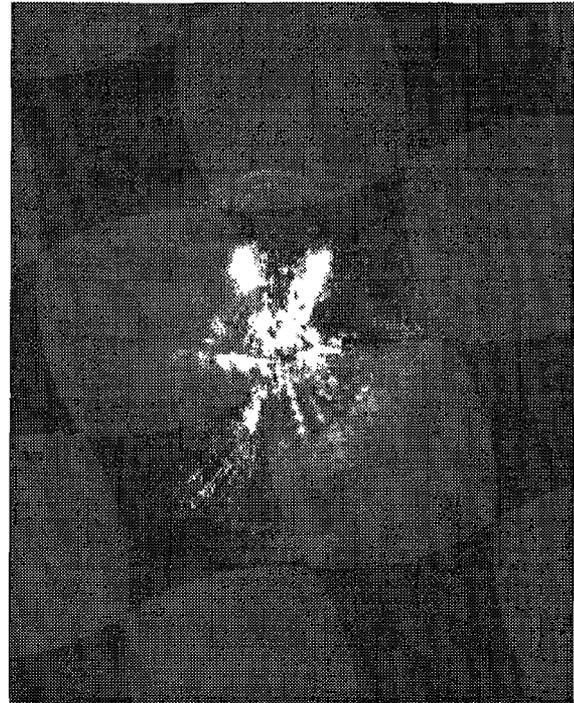
Figure I.10 : Mesure du seuil de dommage d'une matrice xérogel non dopée polie

La matrice xérogel ne se dégrade qu'à partir d'un certain seuil. Nous n'avons pas observé de destruction progressive.

La chute brutale de la transmission (ou du flux recueilli sur le détecteur) est la conséquence d'une modification des propriétés optiques du matériau. Il apparaît une très forte diffusion qui est une conséquence d'une déformation mécanique du matériau. Une observation au microscope optique met en évidence la présence de cratères au niveau de la surface (photographie I.3), mais aussi dans certains cas dans le volume (photographie I.4). Les cratères semblent posséder une forme communément conique, qui s'explique par la distribution d'intensité radiale de l'impulsion lumineuse. En examinant une plus grande surface (photographie I.5), il apparaît aléatoirement des petits défauts à l'échelle du micromètre qui peuvent être à l'origine de la dégradation. L'absorption de ces défauts provoque un échauffement local entraînant des processus de vaporisation. Les températures atteintes dépassent ainsi aisément les températures critiques de changement de phase et engendrent de profonds changements d'état de la matière. Des défauts en volume peuvent aussi expliquer la dégradation à l'intérieur du matériau.



Photographie 1.3 : Vue (110 μm x 160 μm) au microscope optique d'un impact laser sur la surface d'une matrice xérogel. De fines particules de silice ont été éjectées et déposées autour du cratère.



Photographie 1.4 : Vue (250 μm x 250 μm) au microscope optique d'un impact laser dans le volume d'une matrice xérogel.



Photographie 1.5 : État de surface d'un xérogel poli (2 mm x 2 mm). Des rayures provoquées par le polissage sont visibles. Ainsi que de petits défauts localisés (poussières, inhomogénéités, etc...).

Un autre mécanisme tel que l'effet d'autofocalisation (effet Kerr) peut engendrer la formation d'un plasma aboutissant à un dommage filamentaire. Dans le cas du verre, pour un faisceau laser de durée d'impulsion 30 ns, la densité d'énergie suffisante pour atteindre des effets d'autofocalisation est comprise entre 50 et 100 J/cm² [Handbook of lasers]. Il nous est difficile d'affirmer si ce processus est bien à l'origine du dommage observé en volume.

Dans le cas de faisceaux très brillants, l'éclairement du champ électrique est suffisant pour briser les liaisons inter-atomiques et induire un changement quasi-instantané et irréversible de la matrice.

Nous définissons le seuil de dommage comme étant la valeur de la densité d'énergie (ou éclairement) suffisante pour provoquer une modification irréversible des propriétés optiques de la matrice. En l'occurrence, il apparaît ici un mécanisme de diffusion. Remarquons que le matériau agit comme un limiteur optique après apparition du dommage, puisque la lumière sortante est fortement diffractée. Des figures de "speckle" en champ lointain ont été observées et correspondent à des phénomènes d'interférences du faisceau en interaction avec le cratère. Les dimensions du cratère sont de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres. Ces observations sont par définition liées à la grande cohérence spatiale du faisceau laser [Theocarlis 1997].

I.2.E.2. Xérogel dopé poli

Nous avons étudié la dégradation d'une matrice non polie dopée avec des molécules de phthalocyanines d'étain (SnPc). Cette molécule possède des propriétés actives d'absorption saturable inverse (ASI) et sera très largement étudiée dans le chapitre III du mémoire. L'épaisseur de l'échantillon est de 0,5 mm et sa transmission linéaire est égale à 75 %. Des expériences similaires menées à Thomson-LCR avec des xérogels polis tendent à montrer qu'une meilleure qualité de surface (surface polie) augmente les seuils de dommage. Bien que l'échantillon choisi ne possède pas une excellente qualité optique, toutes ces expériences sont suffisantes pour comprendre les processus de photodégradation.

Nous présentons donc plusieurs expériences associées à des géométries de faisceau différentes.

I.2.E.2.a. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre 84 μm.

Nous présentons des résultats (figure I.11) obtenus avec un banc expérimental où le diamètre du faisceau est égal à 84 μm, nous mesurons l'évolution de la transmission non linéaire

en fonction du nombre de tirs. La fréquence des tirs laser est de 20 Hz, les expériences ont été réalisées sur environ 10^4 tirs.

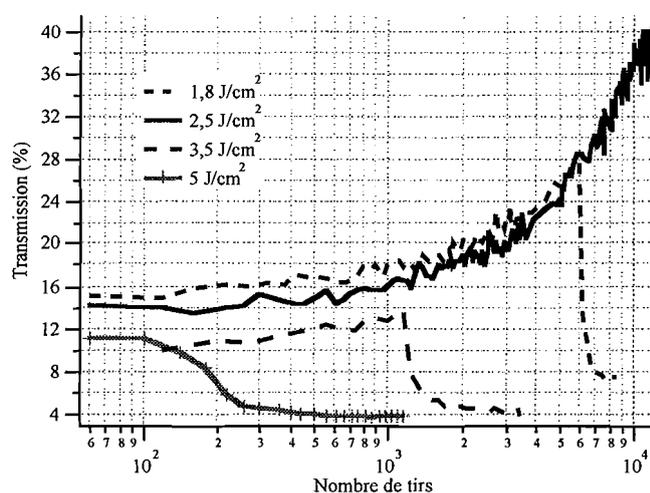


Figure 1.11 : Évolution, en fonction du nombre de tirs laser, de la transmission d'une matrice xérogel dopée avec le chromophore SnPc. Chaque courbe correspond à une densité d'énergie incidente.

Les densités d'énergies expérimentales sont toutes supérieures à 1 J/cm^2 . Nous remarquons que la transmission de l'échantillon (plateau de départ) commence à une valeur de plus en plus faible quand on augmente la densité d'énergie incidente. Ceci révèle l'efficacité du fonctionnement ASI. D'autre part, à l'exception de la courbe obtenue avec 5 J/cm^2 , nous observons une élévation de la transmission correspondant à la photodégradation de la molécule. Les propriétés d'absorption saturable inverse de la molécule se dégradent tirs après tir. Ce photoblanchiment lent et progressif est suivi par un régime de diffusion qui est associé à l'altération brutale de la matrice (voir le cas de la matrice non dopée). En raison de l'absorption du chromophore, l'échauffement dans le milieu est plus important que dans le cas d'une matrice non dopée. Les molécules organiques résistent beaucoup moins à la chaleur que la matrice qui est elle-même composée d'éléments hybrides inorganique-organiques [Dubois^{1,2} 1996]. Cette observation est importante si un dispositif doit pouvoir fonctionner très longtemps. Il faut alors étudier très profondément les problèmes de photodégradation et de thermodégradation.

1.2.E.2.b. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre $13,5 \mu\text{m}$.

Dans une autre géométrie de faisceau incidente, une expérience complémentaire a été effectuée à faible cadence (inférieure à $0,1 \text{ Hz}$) à 532 nm en illuminant toujours la même zone. Le diamètre de spot laser est ici égal à $13,5 \mu\text{m}$ et la longueur de Rayleigh associée est de 1 mm .

La gamme d'énergie incidente est choisie de sorte que l'on couvre le régime linéaire et non linéaire. Mais à l'inverse du paragraphe précédent, ici le nombre de tirs enregistrés reste inférieur à 80 et la transmission est normalisée à la valeur de la transmission linéaire proche de 75 % (figures I.12).

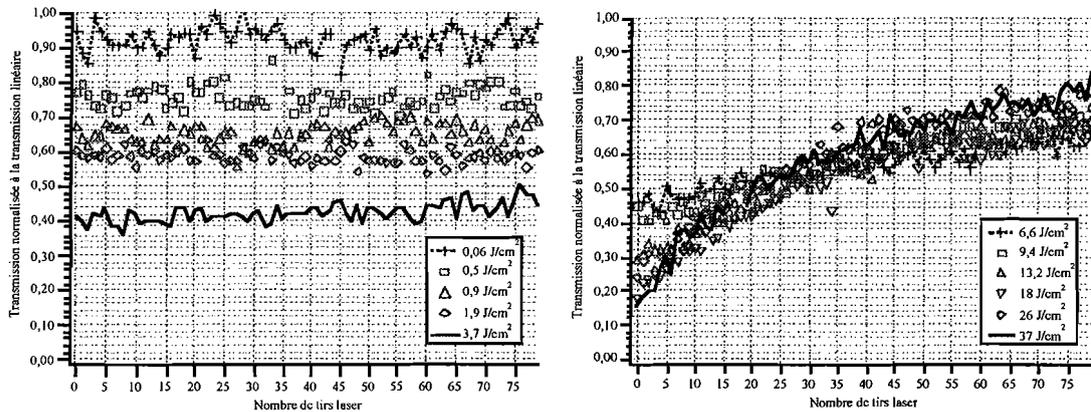


Figure I.12.a et I.12.b : Processus de photodégradation d'une matrice xérogel dopée avec une phthalocyanine d'étain pour diverses densités d'énergie incidente.
a) de $0,06 \text{ J/cm}^2$ à $3,7 \text{ J/cm}^2$; b) de $6,6 \text{ J/cm}^2$ à 37 J/cm^2 .

À l'échelle de 80 tirs en monocoup, nous n'observons pas de dégradation significative des molécules pour une densité d'énergie incidente inférieure à $3,7 \text{ J/cm}^2$. Au-delà, la dégradation est d'autant plus rapide que la densité d'énergie est importante. Pour 37 J/cm^2 , au bout de 80 tirs la transmission est multipliée par cinq ce qui nuit fortement à la fonction de limitation optique. La transmission non linéaire finale reste tout de même inférieure à la transmission linéaire initiale.

I.2.E.2.c. Expérience de tenue au flux avec un banc orienté système ouvert à F/5.

L'énergie disponible est $1,1 \text{ mJ}$, le waist w_0 vaut $2,8 \mu\text{m}$. Au plan focal très précisément, la densité d'énergie avoisine 9000 J/cm^2 . À une cadence de répétition de 20 Hz , en travaillant avec des densités d'énergie de 8 et 16 J/cm^2 , nous n'observons pas de photodégradation durant les 400 premiers tirs (figure I.13). Pour ces deux séries de mesures, la transmission est multipliée par deux au bout de 6000 tirs. Dans cette configuration, les longueurs d'interaction sont très faibles ($50 \mu\text{m}$) par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Au niveau de la face d'entrée, la densité d'énergie est au moins 5 fois plus faible qu'au foyer. Ce qui peut expliquer que la matrice n'est pas détériorée après 6000 tirs. De plus, en raison de l'absorption pendant la propagation dans le milieu, la densité d'énergie réelle dans le matériau est certainement inférieure à celle que l'on aurait sans échantillon.

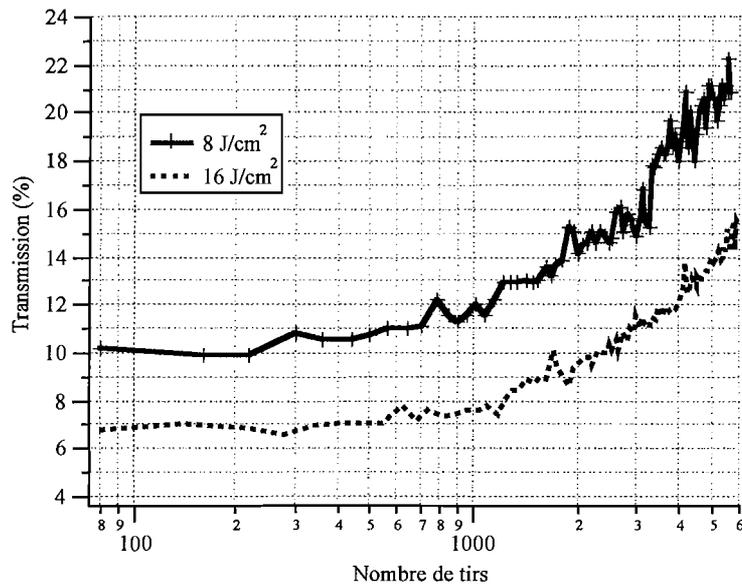


Figure I.13 : Mesure de la photodégradation d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine d'étain.

I.2.E.3. Conclusion.

Les expériences menées au cours de cette étude nous permettent de d'analyser le comportement des matrices xérogels face à l'agression laser. Dans ces expériences de tenue au flux, la matrice hybride inorganique-organique présente des propriétés mécaniques relativement semblables à celles obtenues avec des verres de silice: le dommage n'apparaît qu'à partir d'un certain seuil correspondant à des valeurs voisines de 40 J/cm^2 . Comparativement aux verres de silice fondue, les valeurs de seuils de dommage dans les matrices xérogels sont trois fois plus petites. Alors que la dureté des xérogels est 40 fois moins forte.

Les seuils de dommage des matrices dopées sont similaires à ceux des matrices non dopées. Mais bien avant d'atteindre la destruction de l'échantillon, les chromophores subissent une photodégradation en raison de leur nature chimique plus fragile. Il faut noter qu'au cours des différentes phases de dégradation, la transmission non linéaire des échantillons reste toujours inférieure à la transmission linéaire initiale.

I.3. Expériences de vieillissement accéléré des matrices xérogels dopées et non dopées

Après avoir testé la résistance mécanique et la tenue au flux laser, nous étudions maintenant le comportement des matériaux xérogels soumis à des contraintes passives, telles que l'irradiation UV et les effets thermiques. Ces contraintes naturelles agissent de manière prolongée dans le temps et peuvent détériorer les propriétés actives des chromophores encagés dans la matrice. Ces nouveaux matériaux doivent conserver leurs propriétés non linéaires et être efficaces longtemps après leur fabrication. C'est pourquoi, parmi les critères de choix d'un matériau, la photostabilité chimique et la neutralité des molécules quant à l'environnement extérieur, ne sont pas à négliger. Nous avons choisi de ne pas présenter les résultats obtenus avec les matrices polymères équivalentes.

I.3.A. Expériences de photodégradation aux rayonnements ultraviolets (UV)

Bien qu'absorbée à 98 % par les atomes d'oxygène stratosphériques ou par les molécules d'ozone, la lumière UV représente un danger certain pour les composés organiques. Nous connaissons tous les effets nocifs sur la peau ou sur l'oeil d'une exposition prolongée à la lumière UV. Aussi, un excès d'absorption de la lumière UV par la cornée peut former une cataracte. Les matrices xérogels absorbent fortement la lumière UV jusqu'à 200-280 nm. Au-delà, la transmission est excellente sur la bande spectrale visible.

L'expérience a été menée sur deux échantillons xérogels d'épaisseur 0,5 mm. Le premier n'est pas dopé, alors que le second est dopé avec une molécule de phtalocyanine d'étain. L'expérience consiste à irradier de manière uniforme et constante pendant plusieurs jours ces échantillons. Le spectre d'émission de la lampe possède un maximum à 365 nm et l'éclairement au niveau de l'échantillon est égal à 2 mW/cm². Les spectres de transmission sont enregistrés à cadence régulière. Leur évolution sur un temps d'irradiation de plusieurs jours peut être observée sur les figures I.14 et I.15. Dans le xérogel dopé, la dégradation des molécules semble assez lente. Seule la partie UV du spectre est altérée de manière significative.

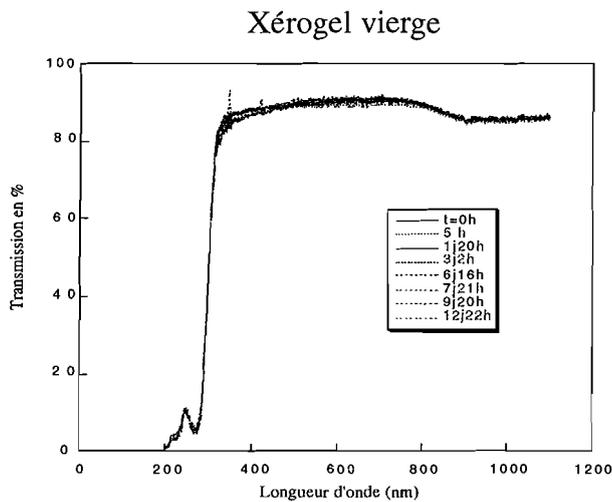


Figure 1.14 : Évolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel non dopée pour différentes durées d'exposition (plusieurs jours) à une irradiation UV.

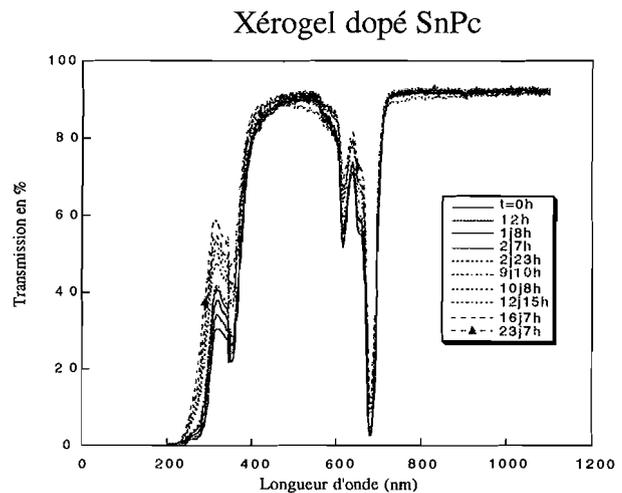


Figure 1.15 : Évolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine d'étain pour différentes durées d'exposition (plusieurs jours) à une irradiation UV.

La matrice xérogel est insensible à l'agression ultraviolette sur une période d'au moins 12 jours.

Que les matrices xérogels soient dopées ou non, le spectre du xérogel n'est pas modifié. Les liaisons chimiques de la matrice résistent bien à l'agression ultraviolette.

Ce sont plutôt les liaisons chimiques de la molécule dopante qui se fragilisent.

I.3.B. Expérience de thermodégradation avec une matrice dopée.

L'expérience de thermodégradation que nous présentons a été menée sur un xérogel dopé avec une phtalocyanine de silicium (SiPc). L'objectif ici est d'observer l'évolution du spectre de transmission lorsque l'échantillon subit un séjour prolongé dans une atmosphère à 70°C.

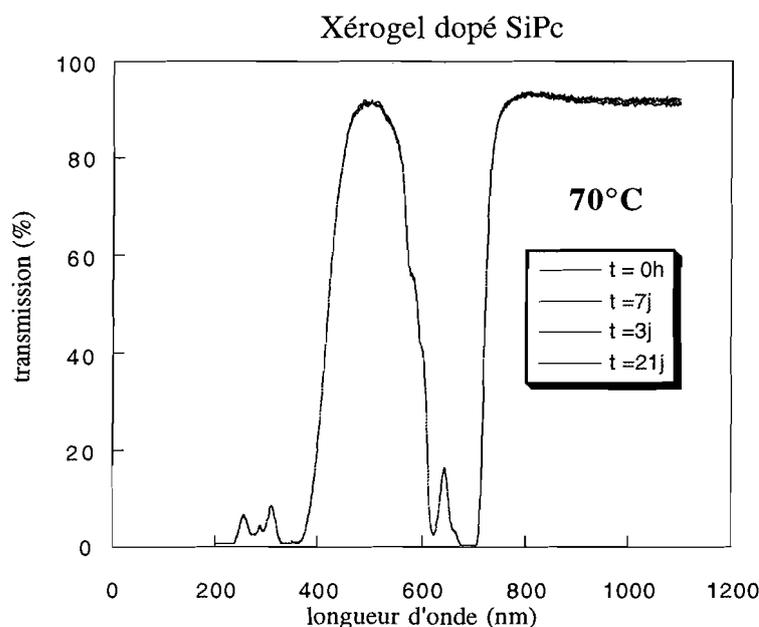


Figure I.16 : Evolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine de silicium stockée dans une enceinte maintenue à une température de 70°C pour des durées pouvant atteindre plusieurs jours.

Ces quatre courbes sont superposées : la molécule ne subit aucune dégradation au cours de cette expérience.

I.4. Détermination de la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans une matrice xérogel et mesure du coefficient de diffusion thermique.

Les résultats de cette expérience nous seront utiles dans le cadre de l'étude de la réfraction non linéaire en régime transitoire nanoseconde. Nous choisissons de la présenter maintenant car elle fournit une donnée quantitative qui s'ajoute aux propriétés intrinsèques de la matrice xérogel. La vitesse de propagation acoustique est une constante qui nous est utile pour déterminer le temps de réponse des effets de lentille induits par une impulsion laser. L'onde acoustique se propage par compressions et dilatations successives du milieu créant ainsi une variation dynamique de la densité volumique $\partial\rho_0$ qui engendre une variation d'indice Δn : $\Delta n = (\partial n / \partial \rho) \times \partial \rho_0$.

Le procédé expérimental est basé sur une expérience de pompe-sonde. Le faisceau sonde est un laser continu et le faisceau pompe est un laser impulsionnel. Le principe consiste à visualiser la variation de l'énergie du faisceau sonde qui passe à travers un iris de petit diamètre

(0,5 mm) provoquée par l'impulsion de pompe. Cette variation d'énergie est la conséquence de la déviation du faisceau sonde provoquée par le passage de l'onde acoustique transverse induite par l'impulsion de pompe. Si l'on éloigne la pompe de la sonde d'une distance Δx (figure I.17), le temps mis par l'onde acoustique pour perturber le faisceau sonde est rallongé d'une durée Δt . La variation d'énergie mesurée à travers l'iris est donc décalée temporellement de Δt par rapport à une première mesure obtenue pour une distance Δx_0 arbitraire séparant la sonde de la pompe. On détermine alors la vitesse acoustique $v_s = \Delta x / \Delta t$.

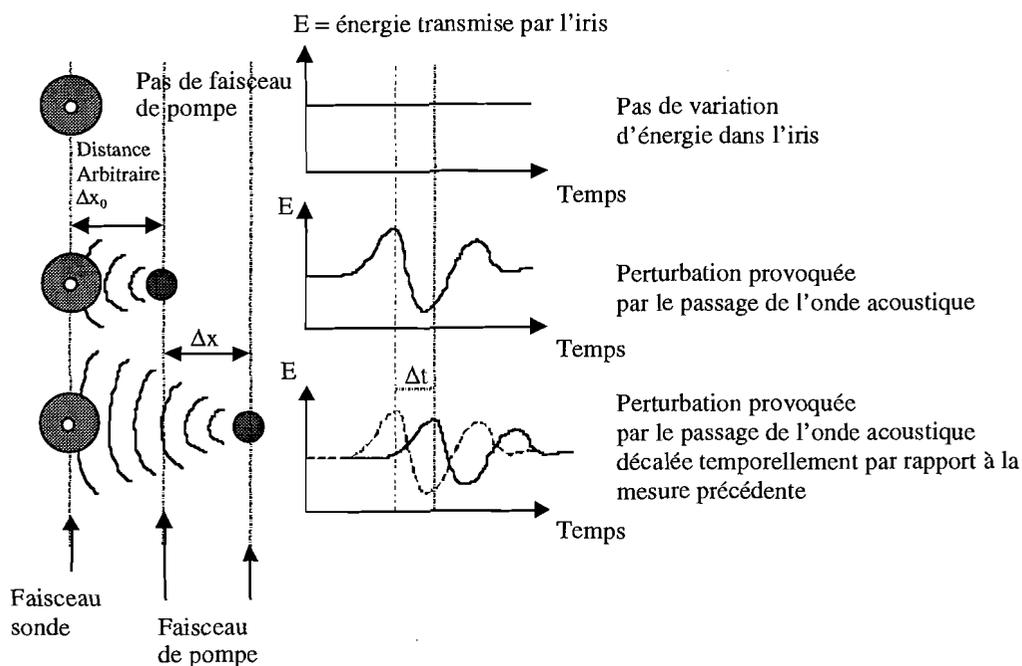


Figure I.17 : La partie centrale du faisceau sonde (représentée par le grand cercle) est recueillie par un iris (cercle blanc). En l'absence d'impulsion excitatrice (cercle foncé), aucune variation d'énergie n'est détectée en aval de l'iris. L'application de l'impulsion excitatrice provoque une variation d'énergie du faisceau de sonde à travers l'iris. En éloignant l'impulsion excitatrice d'une distance Δx , la variation d'énergie est décalée temporellement de Δt par rapport à la mesure précédente.

L'équation de propagation transverse de l'onde, décrite dans le mémoire de thèse de P. Brochard [Brochard 1995], est rappelée dans le chapitre IV de ce présent mémoire. Les variations d'indice sont proportionnelles aux variations de pression photoinduites.

Il existe différentes méthodes expérimentales pour déterminer les vitesses acoustiques dans un matériau. La technique que nous avons employée a l'avantage d'être tout optique, mais nécessite toutefois un étalonnage préliminaire. Une autre technique de mesure telle la méthode d'inspection ultrasonique, consistant à mesurer le temps de vol de l'onde entre deux transducteurs, n'a pas été envisagée mais pourrait confirmer les résultats mesurés.

I.4.A. Présentation du banc expérimental

La principale difficulté dans cette expérience est de connaître avec une bonne précision les positions relatives des deux faisceaux. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental permettant de décaler transversalement le faisceau pompe par rapport au faisceau sonde (figure I.18). La position du faisceau de pompe vis à vis de la sonde est ajustable par rotation d'une lame séparatrice épaisse S_2 positionnée en amont du montage. Précisons tout de même que dans le plan de focalisation du faisceau pompe, la rotation de la lame n'a aucun effet sur le déplacement transverse du faisceau. Le déplacement transverse dx est proportionnel à l'éloignement dz du plan de focalisation par la relation $dx = \theta dz$.

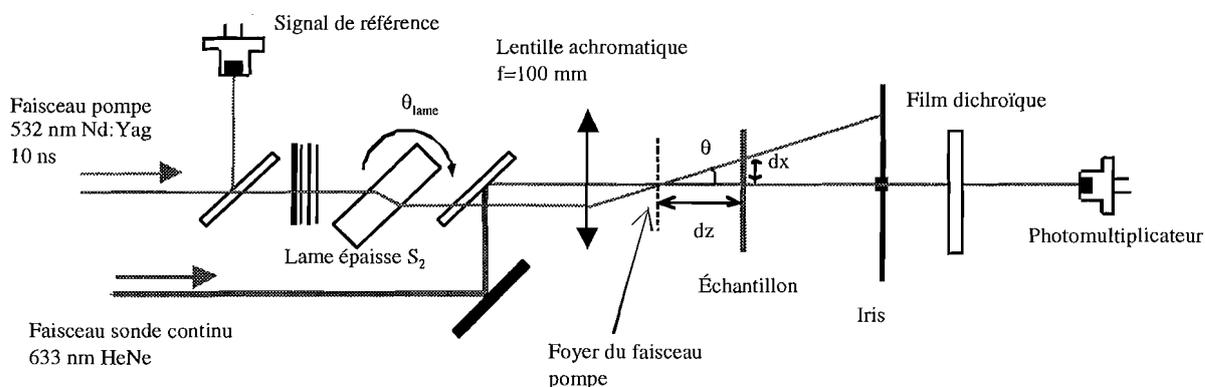


Figure I.18 : Représentation schématique du montage expérimental pour l'expérience pompe-sonde.

Le faisceau de pompe est un laser impulsionnel Nd :Yag de durée 5 ns émettant à 532 nm et le faisceau de sonde est un laser HeNe continu émettant à 633 nm. Ces deux faisceaux sont colinéaires en amont de la lentille de focalisation. Compte-tenu des divergences naturelles et des dimensions des spots laser différents des faisceaux, la focalisation ne s'effectue pas à la même position longitudinale Z . Nous avons mesuré un écart de 9 mm entre les deux foyers. Cette remarque n'a aucune influence sur la qualité des mesures. Le plus important ici est de connaître la position du plan de focalisation du laser de pompe. Dans leurs plans de focalisation respectifs, les rayons des spots laser sont $17 \mu\text{m}$ (pompe) et $30 \mu\text{m}$ (sonde).

Nous avons fait en sorte que le faisceau sonde soit confondu avec l'axe optique pendant toute la durée de l'expérience. En champ lointain, une partie du faisceau sonde est récoltée à travers un iris de petit diamètre (0,5 mm). Le rôle de l'iris est de permettre la détection de la

moindre variation spatiale du faisceau de sonde. Les variations d'énergie transmises à travers l'iris sont mesurées avec un photomultiplicateur. Un film dichroïque élimine facilement la lumière parasite issue du faisceau pompe.

I.4.B. Courbe d'étalonnage

Nous avons besoin de connaître la relation qui existe entre l'angle de rotation de la lame épaisse θ_{lame} et l'angle de déviation θ du faisceau pompe.

La figure I.19 décrit le tracé géométrique d'un rayon lumineux colinéaire à l'axe optique et translaté par la lame épaisse. La lentille a pour fonction de dévier le rayon d'un angle θ .

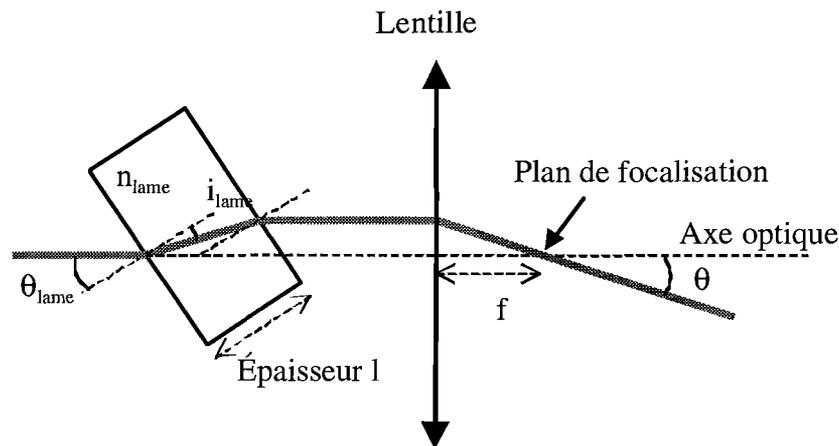


Figure I.19 : Schéma du dispositif permettant de décaler le faisceau pompe par rapport au faisceau sonde (confondu avec l'axe optique).

Soit f la focale de la lentille ($f = 100$ mm) et l l'épaisseur de la lame épaisse ($l = 10$ mm). En supposant que la lentille est mince et en prenant pour indice de réfraction de la lame épaisse n_{lame} une valeur égale à 1,5, nous déterminons l'expression de l'angle de déviation θ en fonction de l'angle de rotation de la lame (équation (I.1)).

$$\theta = \frac{l}{f} \sin(\theta_{lame}) \left(1 - \frac{\cos(\theta_{lame})}{\cos(i_{lame})} \frac{1}{n_{lame}} \right)$$

avec

$$\sin(\theta_{lame}) = n_{lame} \sin(i_{lame}),$$
(I.1)

i_{lame} est l'angle de réfraction dans la lame épaisse.

Nous avons mesuré le déplacement transverse dx du faisceau de pompe en fonction de l'angle de rotation de la lame épaisse θ_{lame} à l'aide d'une caméra CCD. Nous l'avons positionné à une distance dz du plan focal du faisceau de pompe. Le calcul du rapport dx/dz nous donne la valeur de l'angle θ .

La taille du pixel de la caméra nous impose une incertitude $\Delta x'$ de $27 \mu\text{m}$ sur la valeur de dx . La position longitudinale de la caméra est estimée avec une précision $\Delta z'$ de $100 \mu\text{m}$. L'incertitude absolue $\Delta\theta$ est donnée par l'expression (I.2).

$$\Delta\theta = \theta \left[\frac{\Delta x'}{dx} + \frac{\Delta z'}{dz} \right]. \quad (\text{I.2})$$

Nous reportons sur la figure I.20 les mesures expérimentales de l'angle de déviation θ du faisceau pompe en fonction de l'angle de rotation θ_{lame} de la lame. Ces points expérimentaux sont comparés à une courbe théorique dont l'expression est décrite par l'équation (I.1). La prédiction est en bon accord avec nos points expérimentaux.

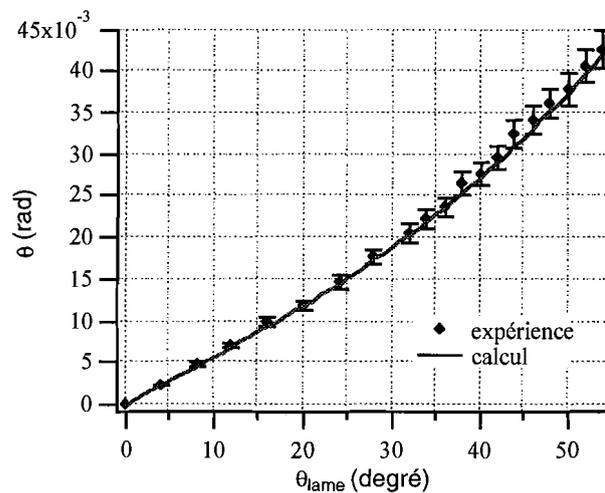


Figure I.20: Variation de l'angle de déviation θ du faisceau pompe par rapport à l'axe optique en fonction de l'angle de rotation θ_{lame} de la lame épaisse S_2 .

Pour une position dz donnée, nous connaissons maintenant le déplacement transverse dx provoqué par une rotation d'angle θ_{lame} de la lame épaisse. Nous pouvons alors envisager les mesures de la vitesse acoustique v_s .

I.4.C. Résultats expérimentaux

I.4.C.1. Mesure de la vitesse de propagation acoustique dans un xérogel dopé.

Nous cherchons à mesurer la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans divers milieux. L'onde acoustique est engendrée localement à l'aide d'une impulsion laser. La création de cette onde acoustique est facilitée lorsque le milieu en question absorbe à la longueur d'onde du faisceau de pompe. C'est pourquoi, nous dopons nos échantillons avec un colorant organique (molécules de nigrosine).

Nous avons donc mesuré la vitesse de propagation acoustique dans une solution de méthanol dopée avec de la nigrosine puis dans divers xérogels dopés avec de la nigrosine.

Nous plaçons notre échantillon à une distance dz (quelques cm) séparant le milieu de l'échantillon du plan focal du faisceau de pompe (figure I.21) puis nous faisons varier la position du faisceau de pompe dans l'échantillon par rotation θ_{lame} de la lame épaisse S_2 . Les échantillons testés possèdent une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm. Pour les plus épais, les erreurs de mesures sont plus importantes en raison de l'incertitude sur le positionnement. Nous avons enregistré un grand nombre d'acquisitions afin de moyennner les résultats.

De plus, les mesures ont été enregistrées pour plusieurs positions longitudinales dz . Nous avons vérifié que les vitesses mesurées sont indépendantes du choix de cette position.

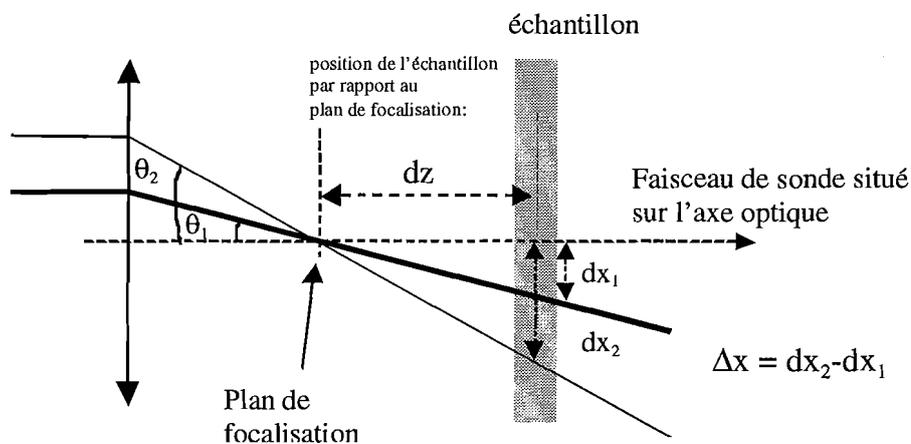


Figure I.21 : L'échantillon est placé à une distance dz par rapport au plan de focalisation du faisceau de pompe. En faisant varier l'angle de rotation de la lame épaisse, nous connaissons le déplacement Δx du faisceau de pompe à la distance dz .

Sous l'effet de la variation dynamique de l'indice de réfraction Δn par l'onde acoustique, la sonde est légèrement déviée de sa trajectoire originale. Un iris de petit diamètre (0,5 mm) récolte une partie du faisceau sonde et permet ainsi de détecter la moindre perturbation spatiale. La courbe 1 (sur la figure I.22) correspond à une mesure de la perturbation obtenue pour un angle θ_1 (donc une position dx_1 , définie sur la figure I.21). Cette courbe est alors prise comme référence temporelle. L'allure du signal est caractérisée par variation temporelle de l'énergie à travers l'iris. En décalant transversalement le faisceau pompe à une nouvelle position dx_2 (figure I.21) distant de dx_1 de la quantité Δx , nous obtenons une nouvelle courbe (courbe 2) décalée temporellement d'une valeur Δt par rapport à la première. La mesure de Δt est instantanée sur l'écran de l'oscilloscope. La vitesse de propagation v_s de l'onde acoustique est alors donnée par le rapport $\Delta x/\Delta t$.

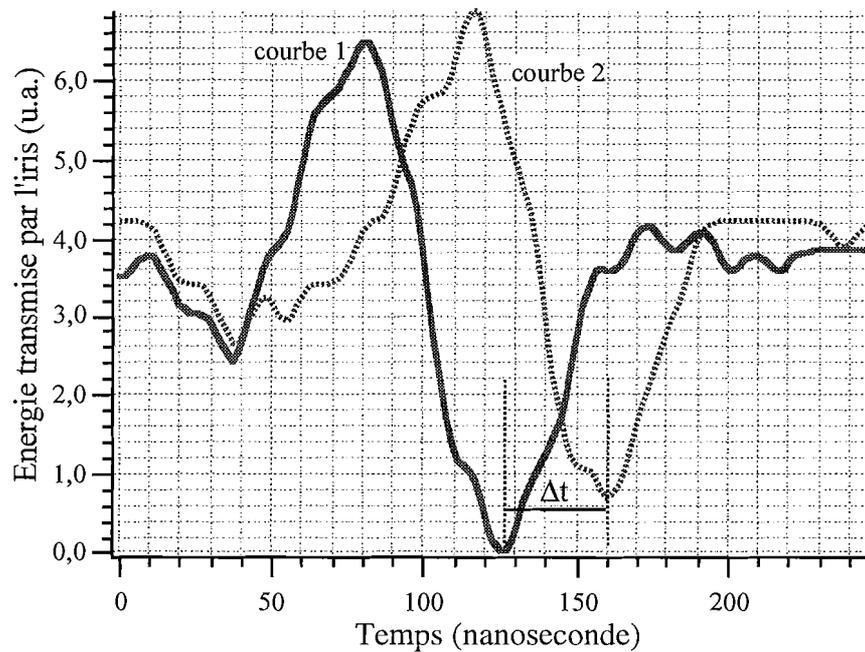


Figure I.22 : Observation des variations temporelles d'énergie du faisceau sonde transmise à travers l'iris provoquées par le passage de l'onde acoustique. Le milieu considéré est un xérogel dopé avec de la nigrosine. Le décalage temporel Δt des courbes est causé par l'éloignement de la pompe par rapport à la sonde.

Nous trouvons que la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le méthanol est comprise entre 800 et 1100 m/s. Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature (1000 et 1210 m/s) [Brochard 1995].

Dans un xérogel, en utilisant le même procédé expérimental, nous trouvons une valeur comprise entre 1700 et 2300 m/s. Cette valeur est beaucoup plus faible que dans la silice fondue (5900 m/s). La densité étant plus petite que dans le verre, il est normal d'obtenir une valeur plus faible. Mais il est toutefois surprenant de trouver que cette valeur est plus proche de celle d'un solvant plutôt que celle d'un solide, car le xérogel est un milieu solide.

Un autre paramètre intéressant pour l'étude des effets thermique dans les xérogels est le coefficient de diffusion thermique D , nous allons déterminer sa valeur.

I.4.C.2. Mesure du temps de diffusion thermique.

Le coefficient de diffusion thermique D est relié au temps de diffusion thermique τ_d par l'expression (I.3) [Brochard 1997]. Il est utile de savoir en combien de temps un milieu est capable d'éliminer la chaleur accumulée. Le temps de diffusion thermique caractérise ainsi le temps de retour à l'équilibre du milieu. Nous mesurons le temps de vie de la lentille induite thermiquement en utilisant le même montage expérimental que celui présenté ci-dessus.

$$\tau_d = \frac{w_0^2}{4D}, \quad (\text{I.3})$$

où w_0 est le rayon du faisceau de pompe.

Ces expériences sont effectuées avec un xérogel dopé avec de la nigrosine. Toujours dans les mêmes conditions expérimentales (expérience de pompe-sonde), nous observons les variations d'énergie du faisceau sonde transmises à travers l'iris pour des temps compris entre quelques centaines de nanosecondes à quelques millisecondes. Afin de visualiser un effet maximal, nous avons superposé le faisceau pompe et le faisceau sonde ($\theta = 0$). Nous visualisons ces variations d'énergies pour différentes échelles de temps sur la figure I.23. La figure I.23.a montre que le signal est composé d'un fort rebond transitoire (qui est la signature de l'onde acoustique), puis d'un régime stationnaire sur l'échelle temporelle d'observation d'une microseconde. Ce régime stationnaire est atteint en une centaine de nanosecondes et dure quelques dizaines de microsecondes (non visible sur la courbe mais mesuré par ailleurs). La figure I.23.b montre la relaxation de l'effet thermique (ou la disparition de la lentille thermique). Le temps de diffusion est ici typiquement 3 millisecondes. La diminution de l'énergie passant à travers l'iris s'explique par la présence d'une lentille photo-induite divergente ($\Delta n < 0$). Le

faisceau est défocalisé. Cette lentille est induite thermiquement sous l'effet de l'échauffement du milieu ($dn/dT < 0$). Nous remarquons qu'au début du régime transitoire, il y a une augmentation de l'énergie. Cela met en évidence la présence d'une lentille convergente ($\Delta n > 0$). Cette observation est en parfaite corrélation avec une courbe théorique présentée sur la figure I.24. Cette courbe provient d'un modèle [Brochard 1995] présenté dans le chapitre IV. Elle décrit l'évolution de la variation d'indice Δn induite par l'onde acoustique au centre du faisceau. Le changement de signe de Δn explique le rebond observé dans la partie transitoire du signal sur la figure I.23.a.

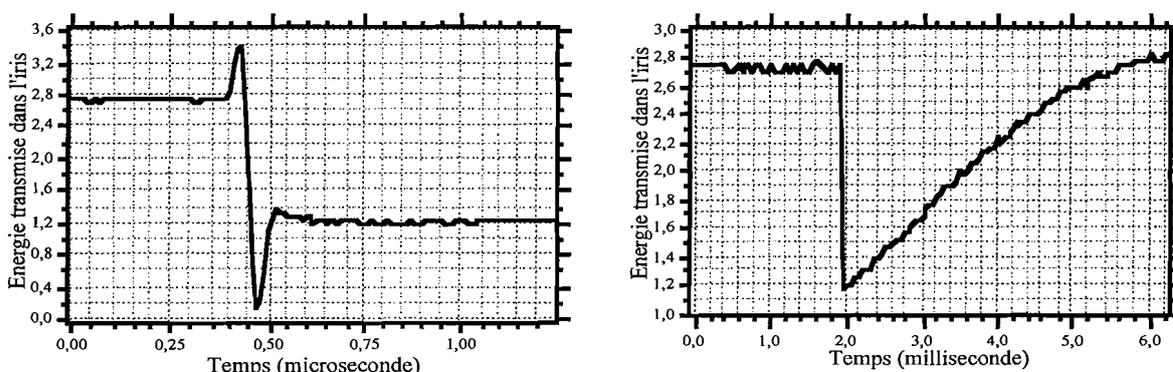


Figure I.23.a et I.23.b : Évolution de la lentille induite en régime transitoire et en régime de relaxation.

À l'endroit de la mesure, le spot de focalisation du faisceau de pompe est d'environ $70 \mu\text{m}$, une application numérique nous donne une valeur **du coefficient de diffusion thermique D égale à $6.10^{-7} \pm 3 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$** . L'incertitude relativement élevée provient des erreurs sur l'évaluation de la taille du spot laser, mais aussi sur le temps de diffusion. Cette valeur est très comparable à celle de la silice fondue ($8.10^{-7}\text{m}^2\text{s}^{-1}$). [Handbook of Chemistry and Physics]

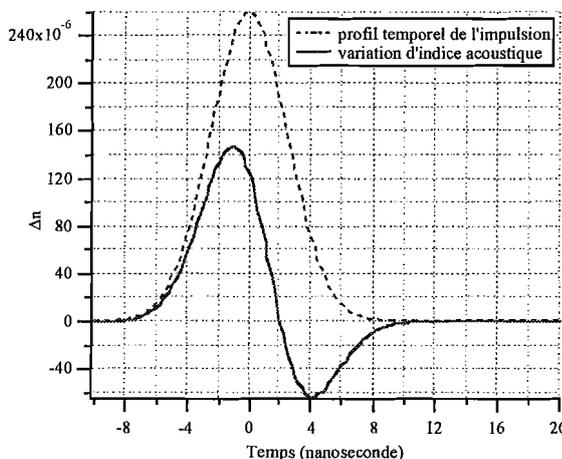


Figure I.24 : Courbe théorique d'une variation d'indice dynamique causée par le passage d'une onde acoustique (trait plein). En tiret est représenté le profil temporel de l'impulsion de pompe.

I.5. Conclusion.

Les matrices xérogels à base de précurseurs MTEOS présentent des propriétés mécaniques favorables pour une utilisation dans un système de protection. Bien que nous n'ayons pu évaluer le nombre de jours équivalent dans des conditions normales d'exposition à la dose d'UV reçue lors du test, le xérogel semble très résistant aux UV. Des expériences du même type ont été effectuées sur des matrices polymères. Elles ont mis en évidence des modifications des spectres de la matrice et de la molécule dopante.

Bien que moins dure que la silice fondue, la matrice xérogel possède des propriétés "cassantes" proches de celles du verre. Le dommage laser apparaît pour des fluences supérieures à 30 J/cm^2 . De manière surprenante, la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans une matrice xérogel est plus proche de celle d'un liquide plutôt que de celle d'un solide. Le coefficient de diffusion D de la matrice xérogel est très comparable à celui de la silice fondue.

Après avoir étudié quelques propriétés intrinsèques des matrices xérogels, nous présentons dans le chapitre suivant les bancs expérimentaux qui nous ont permis d'étudier les propriétés optiques non linéaires des matrices xérogels dopées et non dopées.