

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

**L'écriture laser femtoseconde comme vecteur d'intégration de la photonique
au téléphone intelligent**

JEAN-SÉBASTIEN BOISVERT

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie physique

Septembre 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

L'écriture laser femtoseconde comme vecteur d'intégration de la photonique sur téléphone intelligent

présentée par **Jean-Sébastien BOISVERT**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Frédéric LEBLOND, président

Raman KASHYAP, membre et directeur de recherche

Yves-Alain PETER, membre

François LÉGARÉ, membre externe

DÉDICACE

‘Je me souviens’

Inspirée de ma mère Francine Boulanger et de mon père René Boisvert

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon superviseur Raman Kashyap pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette aventure aux cycles supérieurs ainsi que pour la liberté de recherche octroyer lors de ce doctorat. Merci pour le support et l'accompagnement au travers des différentes étapes du doctorat.

Un merci spécial à Prof. Sébastien Loranger, Dr. Victor Lambin Iezzi et Dr. Jérôme Lapointe qui sont à l'essence même du chercheur que je suis devenu. J'ai beaucoup appris en travaillant avec vous et j'espère pouvoir continuer à collaborer avec vous dans ma future carrière.

Merci à tous mes collègues de laboratoire qui ont été impliqués dans cette aventure, Elton Soares de Lima Filho, François Parent, Frédérique Monet, Pierre Lorre, Jyothis Thomas, Antsarr Hlil, Yalina Garcia Puente, Qingtao Chen, Anthony Roberge, Yannick Cuerno, Foroogh Jafari. Antoine Drouin, Amir Tehranchi, Michael Mayerhofer, Benoit Brizard.

Merci à toute l'équipe technique du Poly-Grame et de génie physique, Jules Gauthier, Steve Dube, Jean-Paul Lévesque, Mikael Leduc, Jean-Sébastien Décarie, Traian Antonescu et Émile Jetzer.

Merci à l'association de diplômé et l'association des anciens de Shawinigan pour leur support financier.

Merci à tous les collaborateurs qui ont bien voulu tester les idées folles au nom de la science. François Daoust, Samuel Castonguay, Cédric Lemieux-Leduc, Tom Crouzal, Xavier Attendu.

Merci aux bénévoles du chapitre étudiant de l'OSA-SPIE, de la Montréal Photonique Networking Event ainsi que de canPOM pour toutes ces années magnifiques d'implications et d'organisation d'évènements.

Finalement, un merci spécial à ma famille pour m'avoir supporté pendant toutes ces années. Merci à ma mère Francine Boulanger, à mon père René Boisvert, mon frère Simon Boisvert et sa compagne Ophélie Drevet ainsi que mes nièces Florence et Alice, mes grands-parents Gilles, Fernande et Hortense et mon oncle André Boulanger.

RÉSUMÉ

L'intégration de structure photonique au téléphone intelligent au moyen de l'écriture au laser femtoseconde dans le verre de l'écran est une avenue afin de développer le potentiel de cette plateforme technologique. La couche de verre formée de Gorilla glass® possède pour fonction primaire la protection de l'écran contre les intempéries et donc toute modification de son intégrité physique soulève la question à savoir si la fonction primaire se trouve compromise par la modification au laser femtoseconde (fs) du verre. Ainsi, la contrainte en rupture fut mesurée pour des échantillons sains et inscrits au laser fs pour plusieurs paramètres d'écriture (vitesse de 1 à 30 mm/s, énergie par impulsion de 0.495 à 1.32 μ J, profondeur de l'inscription de 20 à 200 μ m et densité d'inscription par échantillon jusqu'à 50). Aucun changement significatif ne fut rapporté entre les échantillons vierges et inscrits du point de vue de l'analyse de Weibull et du test à deux paramètres de Kolmogorov-Smirnov.

Parallèlement, dans l'espoir d'augmenter la valeur du changement d'indice de réfraction, un changement de régime d'écriture passant de 4 à 2 photons en doublant la fréquence du laser centré à 1030 nm, a été étudié. Une augmentation de 2 ordres de grandeur passant de $\Delta n = 3 \times 10^{-5}$ à $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ est rapporté. Deux régimes d'écritures produisant des profils caractéristiques de changements d'indice ont été identifiés et sont respectivement régis par la présence d'accumulation thermique et la fluence. Plusieurs stratégies d'écriture de guide d'onde sont rapportées soit par inscription directe hors accumulation thermique, inscription directe avec accumulation thermique contrôlée, inscription de gaine et recouvrement dans le régime thermique.

Le profil élancé des inscriptions causées par la filamentation est mis à contribution pour la production de volume de Raman-Nath (VRNG). Les paramètres d'écriture quant à la production de ces VRNG sont discutés en détail pour le verre des écrans, mais aussi dans une couche amovible d'aluminosilicate de verre protecteur d'écran. Afin de générer un spectromètre, un faible VRNG a été inscrit dans la couche amovible d'aluminosilicate placée devant la caméra frontale d'un téléphone Samsung Galaxy S21 FE. Une résolution optique de 3 nm et une résolution du détecteur de 0.4 nm/pixel ont été atteintes en utilisant le 2^{ième} ordre de diffraction du VRNG de 3 μ m de pas. La limite de détection en concentration de la rhodamine 6G en solution aqueuse fut mesurée à 0.5 mg/L $\pm$ 0.4 mg/L à titre démonstratif.

Afin de pallier aux limitations liées à la faiblesse du changement d'indice de réfraction induit dans le verre, un polymère photosensibilisé fut développé. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) fût sélectionné pour ces nombreuses qualités étant sa durabilité, sa transparence dans le visible, son faible coût, sa disponibilité et sa biocompatibilité. Un dérivé de Germanium fut premièrement étudié comme agent photosensibilisant afin de déterminer les paramètres d'écriture de ce système. Un changement d'indice maximal de $\Delta n = 4 \times 10^{-3}$ fut observé. Un guide d'onde ayant des pertes de 0.6 dB/cm ainsi qu'un VRNG ajustable jusqu'à 60% en étirement fut démontré en introduisant le concept d'optiques ultra-accordable.

Suite à cette démonstration dans le PDMS, une étude s'adressant à la question du choix de l'agent photosensible en comparant plusieurs candidats potentiels répertoriés dans la littérature fut réalisée. Une cartographie du profil de changement d'indice par rapport aux paramètres d'écriture fut réalisée pour chaque agent. Parmi les 9 agents investigués, 3 se démarques du lot par la production d'un changement d'indice dans l'ordre du $\Delta n = 10^{-2}$ soit respectivement le benzophénone (Bp), l'Irgacure-184 et l'Irgacure-500. Utilisant cette nouvelle plate-forme d'écriture de PDMS-Bp, un guide d'onde ayant des pertes de propagation de 0.48 dB/cm à 633 nm fut observé. Un coupleur accordable avec un ratio de puissance entre les 2 ports passants de 20-80% à 95-5% soumis à une elongation de 15 μm fut réalisé afin de démontrer le potentiel qu'offre cette nouvelle plate-forme d'écriture pour la génération de composantes optiques ajustables ou reprogrammables sur demande.

ABSTRACT

The integration of photonic structures in the smartphone glass by means of femtosecond laser writing is an avenue to develop the potential of this technological platform. The glass layer formed from Gorilla glass® has as its primary function, the protection of the screen against the environment and therefore any modification of its physical integrity raises the question of whether the primary function is compromised by the femtosecond laser modification (fs) of glass. Thus, the breaking stress was measured for pristine samples and inscribed with the fs laser with several writing parameters (speed from 1 to 30 mm/s, energy per pulse from 0.495 to 1.32 μJ , depth of the inscription from 20 to 200 μm and writing density per sample of up to 50). No significant changes were reported between the pristine and written samples in terms of Weibull analysis and the Kolmogorov-Smirnov two-parameter test.

At the same time, in the hope of increasing the value of the refractive index change, a different writing regime from 4 to 2 photons by doubling the frequency of the 1030 nm laser was studied. An increase in the refractive index modification of 2 orders of magnitude from $\Delta n = 3 \times 10^{-5}$ to $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ is reported. Two writing regimes producing characteristic profiles of refractive index changes have been identified and are respectively governed by the presence of thermal accumulation and fluence. Several waveguide writing strategies are reported either by direct writing outside thermal accumulation, direct writing with controlled thermal accumulation, cladding writing and recovery in the thermal regime.

The narrow profile of the inscriptions caused by the filamentation is put to use for the production of volume Raman-Nath grating (VRNG). The writing parameters, resulting in the production of these VRNGs, are discussed in detail for the screen glass, but also in a removable layer of aluminosilicate glass screen protector. In order to demonstrate a spectrometer, a weak VRNG was written into the removable layer of aluminosilicate and placed in contact with the front camera of a Samsung Galaxy S21 FE phone. An optical resolution of 3 nm and a detector resolution of 0.4 nm/pixel were achieved using the 2nd order VRNG diffraction of a 3 μm pitch grating. The concentration detection limit of rhodamine 6G in aqueous solution was measured at 0.5 mg/L $\pm$ 0.4 mg/L as a demonstration.

To overcome the limitations related to the low refractive index change induced in the glass, a photosensitized polymer was developed. Polydimethylsiloxane (PDMS) was selected for these many qualities being its durability, its transparency in the visible, its low cost, its availability and its biocompatibility. A Germanium derivative was first studied as a photosensitizing agent in order to determine the writing parameters of this system. A maximum index change of $\Delta n = 4 \times 10^{-3}$ was observed. A waveguide with losses of 0.6 dB/cm as well as a tunable VRNG up to 60% by stretching was demonstrated, introducing the concept of ultra-tunable optics.

Following this demonstration in the PDMS, a study addressing the question of the choice of the photosensitive agent by comparing several potential candidates listed in the literature was carried out. A mapping of the index change profile in relation to the writing parameters was carried out for each agent. Among the 9 agents investigated, 3 stands out from the rest by producing an index change in the order of $\Delta n = 10^{-2}$, i.e. benzophenone (Bp), Irgacure-184 and Irgacure-500 respectively. Using this new PDMS-Bp writing platform, a waveguide with propagation losses of 0.48 dB/cm at 633 nm was observed. A tunable coupler with a power ratio between the 2 output ports of 20-80% to 95-5% subjected to an elongation of 15 μm , was produced in order to demonstrate the potential of this new writing platform for the generation of on demand adjustable or reprogrammable optical components.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 La photonique comme vecteur de développement.....	3
1.2 Problématique.....	10
1.3 Organisation de la thèse	12
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	14
2.1 Conceptualisation d'une impulsion laser fs	14
2.2 Mécanisme d'ionisation par laser fs.....	18
2.2.1 Chronologies des évènements menant au transfert d'énergie entre l'impulsion fs et le matériau	26
2.3 Paramètres et conditions d'écritures	27
2.3.1 La longueur d'onde d'écriture (λ_c)	28
2.3.2 L'énergie par impulsion (E_{Ip})	31
2.3.3 Le taux de répétition du laser (Tr).....	32
2.3.4 La vitesse d'écriture (v).....	33

2.3.5	La largeur temporelle de l'impulsion (Δt_{FWHM}).....	34
2.3.6	L'ouverture numérique de la lentille utilisée (NA).....	35
2.3.7	La polarisation (P).....	35
2.3.8	Le profil du faisceau.....	36
2.3.9	Le nombre d'impulsions(s) ou passage(s) (N_p).....	36
2.4	Origine du changement d'indice de réfraction.....	37
2.4.1	Centre de couleur	38
2.4.2	Changements structuraux	39
2.4.3	Effet thermique.....	39
2.5	Profils de changements d'indice de réfraction répertoriés	40
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE		43
3.1	Station d'écriture au laser fs.....	43
3.2	Systèmes d'analyses.....	44
3.3	Verres utilisés.....	49
3.4	Propriété du polymère	49
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: EFFECT OF FS LASER EXPOSURE ON THE STRENGTH OF TOUGHENED MULTIMEDIA GLASS.....		51
4.1	Abstract	51
4.2	Introduction	52
4.3	Experimental method	54
4.4	Results and discussion.....	57
4.5	Conclusion.....	62
4.6	Additional informations	63

CHAPITRE 5	ARTICLE 2: FS LASER WRITTEN VOLUME RAMAN-NATH GRATING FOR INTEGRATED SPECTROMETER ON SMARTPHONE.....	70
5.1	Abstract	70
5.2	Introduction	71
5.3	Methodology	73
5.4	Result and discussion	74
5.5	Conclusion.....	82
5.6	Additional informations	84
CHAPITRE 6	ARTICLE 3: PHOTSENSITISED PDMS FOR FEMTOSECOND LASER WRITING.....	86
6.1	Article 3: Photosensitised PDMS for femtosecond laser writing.....	86
6.1.1	Abstract	86
6.1.2	Introduction	87
6.1.3	Photosensitisation of PDMS.....	88
6.1.4	Fs written devices.....	98
6.1.5	Conclusion.....	103
6.2	Travail subséquent sur l'alternative PDMS. Résumé de l'article Co-premier auteur: Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS.....	104
6.2.1	Résumé de l'article.....	104
CHAPITRE 7	DISCUSSION GÉNÉRALES	110
7.1	515 versus 1030 nm.....	110
7.2	Régimes d'écriture	111
7.3	Composantes optiques générées.....	112
7.4	Possibles stratégies d'intégrations.....	115

7.5	Le PDMS comme plate-forme d'écriture fs	117
CHAPITRE 8	CONCLUSION (ET RECOMMANDATIONS)	122
RÉFÉRENCES		126
ANNEXES		134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Résumé des applications photoniques sur téléphones intelligents	9
Table 2 Breaking force and associated probability for each sample of glass relative to the number of inscriptions into the sample.	64
Table 3 Breaking force and associated probability for each sample of glass as a function of the writing speeds used during inscription.	65
Table 4 Breaking force and associate probability for each sample of glass as a function of the energy of the pulse used during the writing.	66
Table 5 Breaking force and associated probability for each sample of glass as a function of the depth of the writing relative to the surface.	67
Tableau 6 Agent de photosensibilisation sous investigation (tiré de [34])	105
Tableau 7 Résumé quantitatif pour chaque agent photosensibilisant indiquant le changement maximal d'indice de réfraction et la zone d'écriture pondérée (WWA).	108
Tableau 8 Résumé des performances selon le type de stratégie d'incorporation de structure photonique.	117

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Capteurs intégrés au téléphone intelligent	2
Figure 2 Vue de haut et coupe transversale a) du guide d'onde multimode ayant le moins de perte et b) vue de haut, coupe transversale et profil du mode supporté par la structure monomode. Reproduit avec autorisation [27]	7
Figure 3 Dispositif sensible à l'indice de réfraction. a) Profil transversal d'un guide d'onde inscrit près de la surface, b) schéma de fonctionnement du dispositif et c) résultats obtenus prouvant le fonctionnement du système autour de l'indice de réfraction du verre. Adapté avec autorisation [28, 29]	8
Figure 4 a) Représentation d'une impulsion laser fs montrant la porteuse et l'enveloppe où les différentes longueurs d'onde interfèrent de manière constructive à un instant donné pour donner naissance à l'impulsion localiser dans le temps. b) Représentation graphique de l'évolution du contenu spectral nécessaire pour obtenir un temps d'impulsion limiter en transformée de Fourier pour différentes longueurs d'onde centrales.	16
Figure 5 Processus conduisant à l'ionisation d'un matériau diélectrique sous irradiation laser fs. Les processus de générateurs s'entretiennent eux-mêmes, ils n'ont pas besoin d'une densité d'électrons libres. L'ionisation multiphotonique a) est l'absorption de plusieurs photons par un électron lui permettant d'atteindre la bande de conduction. L'absorption est proportionnelle à l'intensité à la k photons nécessaires pour atteindre la bande de conduction. L'ionisation tunnel b) est la promotion d'un électron dans la bande de conduction causée par l'intensité du champ électrique. L'ionisation par impact traditionnel c) est le transfert d'énergie par collision entre les électrons libérés et les atomes, ionisant ces derniers en générant d'autres électrons libérés. L'ionisation d'impact assisté est une variante du cas traditionnel où l'intense champ électrique perturbe le puit de potentiel et permet aux électrons liés excités par impact de rejoindre la bande de conduction par effet tunnel.	19
Figure 6 Coefficient d'absorption multiphotonique en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour un verre de chalcogénure. Les barres d'erreurs pour les coefficients sont cachées par la grosseur des points [46]. Reproduit avec la permission.	21

Figure 7 Taux d'ionisation en fonction de l'intensité laser selon la théorie de Keldysh (ligne continue). L'approximation multiphotonique est exprimée en ligne pointillée et l'approximation tunnel en ligne pointillée pointée [49]. Reproduit avec permission	23
Figure 8 Perspective dans le temps de l'interaction laser-matière montrant les multiples processus que subies le matériau soumis au rayonnement laser fs. Inspirée de [53] et [54].	27
Figure 9 Principe de l'écriture au laser fs où le laser pulsé est focalisé à l'intérieur d'un matériau transparent afin d'y générer un changement d'indice de réfraction. A) Schéma de principe avec les multiples paramètres d'écritures et b) photo où l'on voit la lumière diffusée au point focal dans le matériau.	28
Figure 10 Représentation d'un faisceau gaussien au plan focal où la résolution d'écriture est plus faible que la limite de diffraction à cause du seuil en intensité imposée par l'absorption non linéaire.	30
Figure 13 Indice de réfraction induit en fonction de l'énergie de l'impulsion. La courbe pointillée est une approximation de la température si toute l'énergie de l'impulsion est absorbée. Adaptée avec permission [56].	31
Figure 14 Modélisation de l'accumulation thermique en fonction de la quantité d'impulsions N pour un taux de répétition de 0.1, 0.5 et 1 MHz. La température est mesurée à 2 μm du centre de l'impulsion laser. Reproduit avec la permission [58]	32
Figure 15 Changement d'indice de réfraction induit en fonction de la vitesse d'écriture pour du verre de silice pure. Reproduit avec la permission [56]	34
Figure 16 a) Effet du nombre d'impulsions sur le κ d'un réseau de Bragg en fonction de l'énergie de l'impulsion. B) Pertes associées au réseau inscrit en fonction de l'énergie de l'impulsion et du nombre d'impulsions. Reproduit avec permission [57].	37
Figure 17 a) Exemple de cellules à 4 et 6 atomes de la matrice structurale de la silice. b-c-d-e-f-g et h sont les défauts électroniques possibles répertoriés pour le verre silice pure.	38
Figure 18 Différents régimes d'écriture laser fs selon l'intensité et la fluence. Profil en coupe a) du régime d'écriture isotrope, b) vue de dessus montrant la formation de nanoréseaux ; adapté de	

Liang et al. [83] c) vue de dessus des bulles générées à haute fluence/intensité ; extrait de *Bellouard et al.* [84] et d) vu en coupe d'une inscription en régime d'accumulation thermique. 42

Figure 19 Représentation schématique du système d'écriture au laser fs. Le laser est doublé en fréquence à l'aide de l'amplificateur paramétrique optique (OPA) en utilisant la sortie de seconde harmonique et est aussi doublé en taille à l'aide d'un système expandeur de faisceau composé de deux lentilles. Le logo de Polytechnique est inscrit à l'intérieur d'un diamant. 44

Figure 20 Possibles configurations du système d'analyse tout dépendant de l'observable désirée. L'encadré a) représente les possibilités d'injection dans le guide d'onde soit avec une fibre optique où en espace libre. Le profil transverse (Plan X-Y) est obtenu avec la configuration présentée en b). La collection en c) peut se faire par une fibre optique ou avec un objectif couplé avec d) un puissance mètre ou une caméra tout dépendant de la mesure désirée. 46

Figure 21 Mesure typique à l'OBR montrant le signal Rayleigh rétrodiffusée en fonction de la position dans l'espace permettant ainsi de mesurer les pertes de propagation d'un guide d'onde de 12 cm. La différence d'indice entre l'interface fibre-air-guide d'onde à l'injection et guide d'onde-air à la sortie donne naissance à deux piques intenses dus à la réflexion de Fresnel ayant un effet de queue démontrée en rouge venant ombrager les données de sorte que seulement 3 cm du 12 cm de guide d'onde est utilisable. L'intensité et donc la portée des réflexions peuvent être réduites en utilisant un gel d'indice à l'entrée et la sortie. 48

Figure 22 Schéma montrant la procédure menant à la création de la chaîne de polymère à partir de l'agent liant et de l'agent de bases résultant en la bandelette de PDMS en b). 50

Figure 23 Setup used a) to apply the force with a steel ball a) at the center of a sample where an inscription is inscribed near the surface of applied force. Unless otherwise stated, inscriptions are inscribed at a depth of 200 μm under the surface in the bulk of the material far from the K^+ stress layer. Depending on the position relative to the middle plane of the glass sample, the inscriptions will be exposed to a compressive, or a tensile shear stress that increases as the inscription moves away from the middle plane. 55

- Figure 24 Cross-section view of a) a waveguide written by a single inscription, b) a cladding inscription where multiples negative RI change inscriptions form a cladding around the guiding region. The insets show the near-field Gaussian mode profile at 1550 nm. 56
- Figure 25 Cross-section view of, white light near-field and cumulative RI change of inscriptions written at a) 300 mm/s b) 10 mm/s and c) 1 mm/s. As observed in b) the structure begins to become heterogenous while in c) a three-layer structure is seen. Those structures were written 200 μm below the surface with a pulse energy of 0.495 μJ 58
- Figure 26 Cross-section view of inscription at a pulse energy of a) 0.495 μJ b) 0.908 μJ and c) 1.32 μJ . Inscription were made at 200 μm below the surface using a writing speed of 300 mm/s. Contrary to what we observed in Fig. 3, no heterogeneous structure appears with an increase in the pulse energy. 59
- Figure 27 Three-dimensional bar graphs of failure strength of each population comprising 30 samples for a) different number of inscriptions inside the glass, b) different writing speeds, c) different writing energies and d) different depths of inscription relative to the surface. The average (μ) is indicated by the gray plane as well as standard deviation (STD) by the dashed box. 60
- Figure 28 Cumulative density function (CDF), Weibull and two-parameters K-S, values for a) different number of inscriptions inside the glass, b) different writing speeds, c) different writing energies and d) different depths of inscription relative to the surface. The D_{stat} is calculated between the pristine distributions and the altered distributions. 61
- Figure 29 Weibull analysis for a) the numbers of inscriptions inside glass, a) different writing speeds used during the writing process, a) different pulse energy used during the writing process and d) different writing depth relatively to the surface. In each graph, one can relate the linear equation used to determine Weibull modulus m and the characteristic strength σ_0 68
- Figure 30 Schematic of principle of the spectrometer on smartphone. Here the grating is written on the removable tempered glass add-on protective layer, but it could also be integrated into the Gorilla glass itself. A loading chamber composed of PDMS can be added on top of the system

to measure liquid absorption. In b) we show the spectrum of the halogen lamp without the sample and with the calibration bandpass filters in front of the grating to calibrate the spectrometer. 74

Figure 31 Integrated RI profile tomography and cross-section picture showing the transition and the contribution of thermal accumulation on the RI profile after fs exposure for Gorilla and tempered glass at a writing speed of 50 mm/s. In both cases, the structure is narrower outside of the heat accumulation regime. The white arrows on the cross-section pictures indicate the laser direction. Bigger pictures of the cross-section inset are provided in supplementary material. 75

Figure 32 Evolution of the induced integrated RI profile tomography change under fs exposure for different writings speeds at a repetition rate of 101 kHz in Corning Gorilla a)-c) and tempered aluminosilicate glass e). b)-d)-f) are bright-field images of the inscribed cross-sections for different writing speeds, while the colored inset is the output transmission field under white light illumination showing either single-mode or multi-mode propagation or no propagation at all. The illumination scale goes from blue (low light) to red (high brightness) relative to the surrounding. 76

Figure 33 a) Phase changes for the best recipes from the parameter grid presented in b), which shows diffraction patterns in transmission for the 3 μm pitch VRNGs written at high and low fluence in Gorilla and tempered glass for various number of passes. The depth of the inscription increases with the number of passes which explains the increase in phase change. The scan parameters used were from 0.1 mm/s to 4 mms, 1 to 8 passes, 125 to 865 nJ of pulse energy and repetition rates set with a pulse picker of 5 kHz and 80 kHz. Bigger pictures of the cross-section inset are provided into supplementary material. 78

Figure 34 a) VRNG inscribed into tempered glass and placed in front of the smartphone camera. b) The grating does not affect the day-light picture quality taken with the camera if no bright sources are present, but the diffraction spectra does appear if a bright light is brought close to it or in a low light environment. In c), we show the 2nd diffraction order spectrum recorded by the camera generated by the VRNG from the halogen lamp and with the calibration filter in front of it d). Each spectrum recorded is averaged over 3-pixel line to reduce the noise. 80

- Figure 35 a) Raw absorption spectrum data produced by different concentrations of rhodamine 6G in water. The recorded spectrum from each concentration is shown in the inset. Raw data is displayed to show physical device performance and limitations. b) The intensity at $\lambda = 522$ nm for all the concentrations used normalized to the water spectrum. The signal variation at 500 nm comes from different gains parameters between the RGB bands, which is performed internally in the firmware of the camera. 81
- Figure 36 DSC heating thermograms of pristine PDMS and Ge-doped PDMS in comparison to Soda-lime and Gorilla glasses. To erase thermal history a 2nd heating ramp (10 K/min) was undertaken after a cooling ramp. 89
- Figure 37 Thermogravimetric analysis of pristine PDMS and Ge-doped PDMS realize under nitrogen at a temperature ramp of 10°C per min. The 1 % weight loss limit which is the temperature where material degradation starts to occur, is reached at a temperature of 265 °C. 91
- Figure 38 Transmission spectrum of pristine and unexposed Ge-doped PDMS including both writing wavelengths (515 and 1030 nm) used for fs laser writing. 92
- Figure 39 Evolution of the refractive index depending on the number of passes for pristine and Ge-loaded PDMS. Burnt areas, characteristic by their black appearance indicating decomposition of the polymer chain through oxidation process to carbon-carbon and silicon-oxygen-carbon bonds are observed after 34 passes. Top view [a-1), b-1)] and white light transmission side view [a-2), b- 2)] of a waveguide written at 34 and 36 showing the profile of the waveguide. 95
- Figure 40 Raman spectrum at 633 nm of pristine (bleu), unexposed (orange) and exposed PDMS (red), and a table of the intensity ratio change for each of the peaks between the unexposed and exposed PDMS. 4 new peaks are observed in the spectrum by adding the Ge derivative compound. 97
- Figure 41 Waveguide written inside the PDMS. a) View under the microscope showing scattering from the waveguide. b) The position of the waveguide inside the PDMS layers. c) and d) shows two different modes supported by this waveguide. e) The refractive index profile of the

waveguide. f) The light was butt coupled using an SMF-28 fiber into a 4 cm long waveguide sample.....99

Figure 42 Fs written grating in the bulk PDMS. a) Scanning electron microscopy (SEM) showing the transverse view of the 2 μm pitch grating. The transverse view is visible in the SEM because of the formation of a relief grating at the broken surface. The reasons for the formation of this relief grating is still under investigation but is presumably due to the conformational changes in the molecular structure induced by the fs laser. b) Diffraction of white light by a 3 μm and 4 μm pitch grating, respectively. 100

Figure 43 a) Diffraction angle and efficiency of a grating under stretching condition for the first order. b) Diffraction orders. c) Diffraction efficiency of the orders at higher strains on the RHS axis.....101

Figure 44 Angular position of the first diffraction order before and after elongation of 20 cycles each in steps of 10 % (the dots at the end of the stretch shows the scatter in the data for the different repeated stretch cycles). Mean value (μ), standard deviation (std) and p value of an ANOVA test between the 10 % strain population and the others one, are presented on the table for this 1.5 μm pitch grating. One can observe that the angle of diffraction after stretching does not evolve linearly with the strain. This is due to the fact that the grating is inscribed inside the material and the first order will undergo a refraction at the PDMS-air interface resulting in this behavior. 102

Figure 45 a), b), c), d), e et f) Changement d'indice de réfraction induit par laser fs dans le PDMS Sylgard-184 pour différentes vitesses d'écriture et nombre de passage à un taux de répétition donné. f) Évolution du changement d'indice de réfraction par rapport à la fluence pour un passage en faisant varier la vitesse d'écriture et/ou le taux de répétition de façon incrémentale. Ici, les points rouges représentent l'apparition de dommage caractéristique par un noircissement de la zone, les points verts comme un changement d'indice de réfraction et les points blancs comme une non-détection. Tiré de [34]. 106

Figure 46 Changements d'indice de réfraction induits par laser fs dans PDMS-Bp-Ge pour diverses vitesses d'écriture et nombre de passage à a) 606 kHz. b) Évolution du changement d'indice

de réfraction par rapport à la fluence pour un passage unique en faisant varier la vitesse d'écriture et/ou le taux de répétition de façon incrémentale.....109

Figure 47 Différents régimes d'écriture produisant un profil d'indice de réfraction unique identifié pour le Gorilla glass®. Deux régimes principaux sont identifiés soit à haute ou basse fluence, caractéristique d'une transition d'un indice de réfraction négatif à positif, et un régime régi par la présence ou non d'accumulation thermique entre les impulsions caractéristiques par une modification de l'indice de réfraction hors focale. 112

Figure 48 Représentation schématique et section transverse avec le profil du mode à 1550 nm pour différentes stratégies d'écriture de guide d'onde. En a), le guide d'onde est généré en écrivant une gaine autour du cœur en utilisant le régime d'écriture à basse fluence. En b) le régime à haute fluence hors accumulation thermique permet l'inscription du guide en une simple passe. En c) une faible accumulation thermique est introduite afin de changer les dimensions du guide. Finalement en d)*, 2 inscriptions séparées de 6 μm sont réalisées dans le régime thermique assurant un fort recouvrement entre les zones affectées (un autre type de verre fut utilisé pour démontrer cette stratégie, mais le comportement général reste similaire) (*tirer avec permission de [133]). 113

Figure 49 Guide d'onde inscrit au laser fs dans le PDMS dopé au Benzophénone. En a), les pertes par diffusions à 633 nm permettent l'observation du guide d'onde et l'objectif de collection projette sur un écran d'observation l'image à la sortie du guide montrant la position du guide dans la couche de PDMS. Le profil d'indice de réfraction ainsi que la section transverse du guide est illustrée en c). Les pertes de propagation d) et de courbure sont mesurées sur 10 guides e). 119

Figure 50 Coupleurs inscrits dans le PDMS dopé au Bp à 0.8% wt. de concentration. En a) les ports A et B sont séparée de 300 μm à l'injection et la collection. Les deux guides sont progressivement rapprochés en utilisant un rayon de courbure de 30 mm pour former une section de couplage de 20 mm de long séparés de 5 μm b). L'élongation est réalisée transversalement en appliquant une force F . Le ratio de puissance en fonction de l'élongation dans les deux ports à 633 nm est présenté en c). En d), une isolation de 17 dB entre les canaux

sur une plage de travail de 250 nm est rapporté en injectant un laser supercontinuum au port	
A.	120

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ADN	Acide désoxyribonucléique
ANOVA	‘Analyses of variance’
ARN	Acide ribonucléique
ATEG	Allyltriethylgermane
Bp	Benzophénone
CDF	<i>‘cumulated density functions’</i>
CMOS	<i>‘Complementary Metal-Oxide-Semiconductor’</i>
DEL	Diode électroluminescente
DMGCl	Dimethylgermanium dichloride
DSC	<i>‘Differential Scanning Calorimetry’</i>
FDA	<i>‘Food and Drug Administration’</i>
Fs	Femtoseconde
FWHM	<i>‘Full width half maximun’</i>
Ge	Germanium
GPS	<i>‘Global Positioning System’</i>
LiDAR	<i>‘Light Detection and Ranging’</i>
LOC	<i>‘Lab-on-Chip application’</i>
MACMTG	Methacryloxymethyltrimethylgermane
MPI	Ionisation multi-photons
NA	Ouverture numérique
NFC	<i>‘Near Field Communication’</i>
OBR	<i>‘Optical backscatter reflectometer’</i>

OPA	<i>‘Optical parametric amplifier’</i>
PCG	Phonocardiographie
PDMS	Polydimethylsiloxane
pH	Potentiel d’hydrogène
PPG	Photoplétysmographe
RGB	<i>‘Red Green Blue’</i>
RI	<i>‘refractive index’</i>
RIU	<i>‘Refractive index units’</i>
SCG	Seismocardiographie
SEM	<i>‘Scanning electron microscopy’</i>
TAG	Tetraallylgermane
TG	<i>‘toughened glass’</i>
TI	Ionisation tunnel
TOF	<i>Time Of Flight</i>
UV	Ultraviolet
VBG	Volume de Bragg
VRNG	Volume de Raman-Nath
WWA	<i>‘Weighted Writing Area’</i>

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Liste des publications et distinctions	135
---	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Avec plus de la moitié de la population mondiale qui possède un téléphone intelligent en 2021 et une tendance à la hausse [1], il ne fait aucun doute que cette plate-forme technologique a révolutionné notre quotidien depuis son introduction 28 ans auparavant, en 1993 [2]. Outre sa principale fonction étant la communication sans fil sur demande, cet appareil a déjà intégré et remplacé certains dispositifs de notre quotidien tel le réveille-matin, la calculatrice, la lampe de poche, le calendrier, le navigateur GPS (*‘Global Positioning System’*), l’appareil photo, la caméra vidéo pour n’en nommer que quelques-uns. Maintenant comparable à un mini-ordinateur portable connecté au réseau internet ayant une capacité de calcul pouvant soutenir des applications complexes, le téléphone intelligent est devenu une plate-forme multidisciplinaire de développement technologique ayant un potentiel d’impact à grande échelle. Il suffit de penser à la récente pandémie de Covid-19 de 2019 où les gouvernements ont bénéficié du potentiel de cette technologie pour générer et distribuer des applications sécurisées. Ainsi, le VaxiCode a facilité la vérification de la vaccination entre individus, alors que l’application Alerte Covid permettait à l’utilisateur d’être informé d’un risque d’exposition au virus anonymement ou bien l’application ArriveCAN qui a amélioré le processus entourant le contrôle frontalier. Le téléphone intelligent est devenu bien plus qu’un appareil permettant la communication à distance entre deux individus.

Au fil du temps, une multitude de capteurs lui furent intégrés lui donnant son qualificatif d’intelligent (Figure 1). Par exemple, des accéléromètres 3-axes couplés avec un gyroscope permettent de détecter le mouvement du téléphone dans l’espace. Un microphone permet l’enregistrement de signal sonore. Des caméras RGB (*‘Red Green Blue’*) CMOS (*‘Complementary Metal-Oxide-Semiconductor’*) permettent la prise de photo et de vidéo. La majorité des modèles possèdent plusieurs caméras, dont une frontale. Un capteur de proximité permet de désactiver l’écran du téléphone intelligent lors d’un appel téléphonique afin d’éviter l’activation involontaire d’application durant l’appel. Un capteur de luminosité permet d’adapter l’intensité de l’écran en fonction de la luminosité ambiante. Une diode électroluminescente (DEL) blanche sert de lampe de poche ou de flash lors de la prise de photo. Un capteur de température permet de surveiller l’état du téléphone afin d’éviter les surchauffes pouvant endommager l’appareil. Un capteur d’humidité permet de protéger le téléphone contre les dommages causés par l’eau en empêchant le téléphone de se charger en présence d’eau dans le port de charge par exemple. Un baromètre permet d’obtenir

la pression atmosphérique locale, utile pour estimer l'altitude du téléphone en comparant avec la mesure de la station météo la plus proche. Un détecteur tactile capacitif composé de deux grilles en configuration diamants séparées par un polymère placé derrière le verre protecteur permet l'utilisation interactive de l'écran ainsi que la reconnaissance digitale. Un récepteur GPS permet d'avoir accès à la géolocalisation du téléphone, outil hautement pratique pour la navigation. Le magnétomètre permet de mesurer l'orientation du téléphone par rapport au champ magnétique terrestre afin d'obtenir une boussole numérique. Un capteur de communication en champ proche (*'Near Field Communication'*) permet le transfert de données à courte distance seulement (≈ 10 cm) et est le pilier derrière le fonctionnement du paiement mobile. Relativement récemment, un oxymètre de pouls a été intégré sur certains modèles afin de mesurer des signes vitaux tels, le battement cardiaque et le taux d'oxygénation sanguin. Les Lidar ou capteur TOF pour *'Time Of Flight'* ont aussi débuté leur entrée sur le marché afin de réaliser des balayages 3D pour des applications de réalité augmentée ou améliorer la qualité photographique.

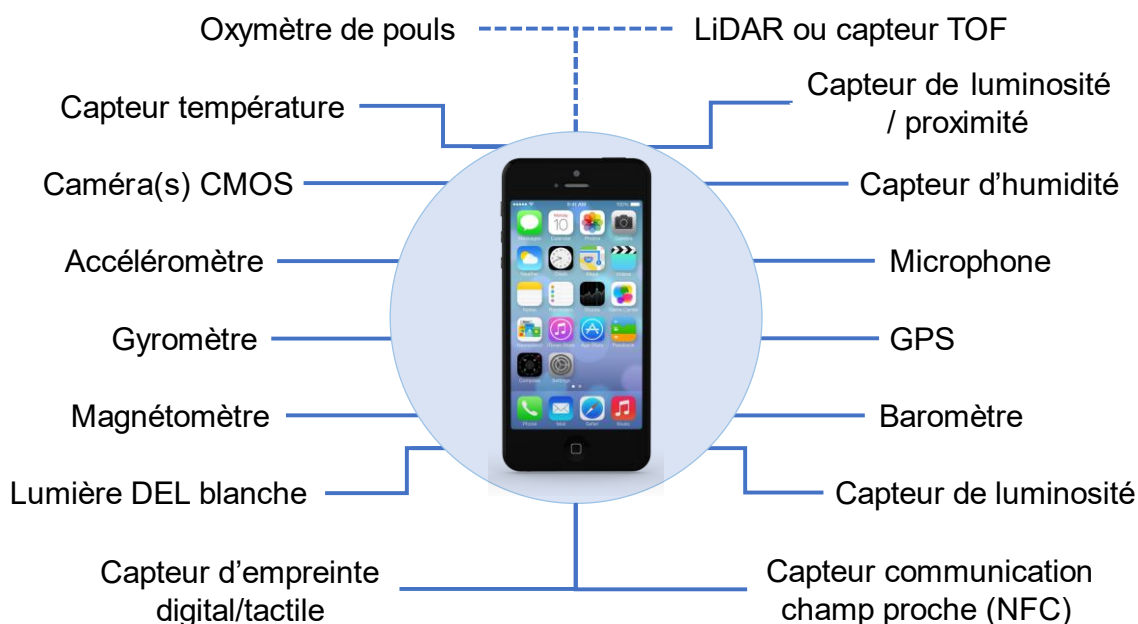


Figure 1 Capteurs intégrés au téléphone intelligent

Le succès qu'a connu cette plate-forme centralisatrice au cours des dernières années ainsi que la présence de tous ces capteurs (Figure 1) déjà intégrés aux systèmes couplés avec une amélioration

continue des performances, fait de cet appareil un choix stratégique quant à l'élaboration de nouveau capteur permettant la prise de mesure sur site. Une acquisition rapide d'informations sur le terrain peut s'avérer utile afin d'établir un processus de décision plus éclairé pour répondre à un problème, dans un espoir de minimiser les risques ainsi que les coûts. Dans cette optique, cet appareil s'intègre bien à l'idée émergente du développement de la téléanalyse telle la télémedecine où un prédiagnostic/diagnostic est effectué à distance par un professionnel de la santé. Le téléphone intelligent peut ainsi agir non seulement de moyen de communication entre les deux parties, mais pourrait éventuellement agir à titre d'outil afin d'acquérir de l'information sur le terrain. L'information prise sur place peut ainsi être transmise à distance à un professionnel de la santé afin que celui-ci évalue la situation. Ainsi, ce processus facilite l'acquisition de données fiables et pourrait permettre de construire un historique médical plus représentatif du patient, un outil crucial pour la prise de diagnostic. Le fait même d'avoir accès à cet historique pave la voie au développement d'algorithmes intelligents pouvant assister le professionnel de la santé dans sa prise de décision. Samsung offre déjà une multitude d'outils pouvant aider les usagers aux quotidiens soit dans le suivi des habitudes de sommeil, des performances lors d'activité sportive, de la gestion de l'alimentation, etc.

1.1 La photonique comme vecteur de développement

Dans cette optique, la photonique peut être mise à contribution afin de générer de nouveaux capteurs offrant de nouvelles opportunités. Par exemple tel qu'illustré à la Figure 1, un oxymètre de pouls est déjà intégré sur certains modèles de cellulaire permettant la mesure du taux d'oxygénation sanguin ainsi que le battement cardiaque. Outre l'utilisation d'un oxymètre dédié, il a aussi été démontré dans la littérature qu'une lecture du pouls cardiaque peut être obtenue en utilisant la caméra et la source de lumière déjà intégrée au téléphone intelligent [3-5]. Cette mesure peut être couplée à un algorithme permettant d'évaluer la qualité du signal dépendant de la position du doigt, de la pression exercée pouvant altérer la circulation sanguine ainsi que du mouvement du doigt pendant la mesure, afin d'en assurer la qualité [6]. Utilisant la même configuration expérimentale, il a aussi été démontré qu'il est possible de mesurer le taux de saturation d'oxygène dans le sang en comparant le niveau d'intensité du rouge et du bleu dans le temps, générant ainsi un photoplétysmographe (PPG), ayant préalablement effectué une calibration sur un appareil

commercial [5]. Couplé à un réseau de neurones convolué, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir une erreur moyenne absolue de 2.02 % sur une plage d'oxygénation allant de 84 % à 100 % [7] ce qui est inférieur à la norme demandée par la '*Food and Drug Administration*' (FDA) de 3.5 % [8]. Cependant, la norme stipule que l'erreur doit être mesurée sur une plage de taux d'oxygénation allant de 70 à 100 % et il fut rapporté que l'erreur moyenne absolue augmente pour de faibles concentrations pour atteindre 5 % si l'on couvre l'entièreté de cette plage [9]. Dans le même ordre d'idée, la pression artérielle peut aussi être mesurée à l'aide du téléphone intelligent. *Frey et al.* présentent une revue de littérature comprenant 333 articles publiés entre novembre 2011 et 2021 démontrant plusieurs moyens de venir estimer la pression sanguine. En outre, on y retrouve l'acquisition et l'analyse au moyen d'apprentissage machine du PPG, l'imagerie optique transcutanée, la phonocardiographie (PCG) ou la seismocardiographie (SCG) [10].

Le développement incessant de la caméra CMOS RGB visant l'amélioration de la qualité d'image permet au téléphone intelligent d'être utilisée dans des systèmes de microscopie portative à faibles coûts, atteignant des résolutions spatiales de l'ordre du micron [11]. Ainsi, des systèmes portatifs d'analyse sanguine se basant sur la prise d'image jumelée à un algorithme de classification qui permet le compte, soit de globule blanc ou rouge selon le montage, furent démontrés [12]. Un système identifiant la présence de parasite causant la malaria dans des frottis sanguins a aussi été développé avec une précision (pourcentage de candidats correctement classés) de 91.8 % [13]. Dans un même ordre d'idée, des systèmes identifiant la présence de bactéries pathogènes telle des *cronobacters* spp. [14] la salmonellose ou *E. coli* [15] par exemple, ont été aussi développés. *Priye et al.* ont démontré qu'il est possible d'utiliser le téléphone intelligent pour venir détecter la présence de virus tels le Zika, la Dengue et le Chikungunya par transcription inverse d'amplification isotherme médiée par boucle de transcription inverse (technique d'amplification de l'ADN permettant la détection de l'ARN) jumelée à l'intégration d'une particule fluorescente qui est désactivée, lorsque non liées [16].

En utilisant à son plein potentiel le détecteur RGB, *Dantu et al.* ont démontré qu'il est possible d'établir une corrélation linéaire entre le taux de sucre dans le sang et le ratio du flux de lumière bleu sur lumière verte collectée démontrant un système d'analyse non invasif du taux de sucre sanguin [17]. Une panoplie de techniques différentes ont été proposées concernant cette mesure orbitant autour de l'incorporation de puce microfluidique, couplée à des marqueurs fluorescents,

rendant possible une mesure colorimétrique. La transpiration, les larmes, l'urine, la salive, le liquide interstitiel (liquide entre les cellules et le capillaire comme la lymphe si dans le système lymphatique) et le sang ont démontré un potentiel concernant la mesure du taux de glycémie. Les systèmes de mesures évoluent tranquillement vers des méthodes non invasives et conviviales, déployables à grande échelle [18].

Le téléphone intelligent peut aussi être mis à contribution dans le secteur environnemental comme instrument de mesure. Par exemple, le potentiel d'hydrogène (pH) de l'eau peut être déterminé par spectroscopie en transmission, ayant ajouté au préalable un colorant indicateur de pH, se soldant par un système capable de discriminer entre une variation de 0.02 unité de pH et ayant une résolution spectral du détecteur de 0.305 nm/pixel [19]. La même résolution a aussi été obtenue pour un système de spectroscopie par onde évanescence où la lumière interagit avec un analyte présent à la surface d'un prisme de verre [20]. Complémentairement, des systèmes ciblant la présence de contaminant dans l'eau tel que le cuivre, chrome, fluore, plomb, mercure, antibiotiques, pesticides, etc., ont été investigués [21]. Le niveau de turbidité d'un liquide peut aussi être mesuré en utilisant le capteur de luminosité et une DEL infrarouge placée à angle droit par rapport au capteur. Les particules présentes dans le liquide vont diffuser la lumière (diffusion de Mie) générant un flux de lumière au capteur de proximité, tout dépendant de la concentration de particule diffusante [22]. Dans [23], *Jagüey et al.* ont démontré qu'il est possible de détecter la teneur en eau du sol à partir d'une simple image, et ce pour différents types de sol, ouvrant ainsi la possibilité de surveillée et optimisée l'usage de l'eau en agriculture. *Yue et al.* ont démontré qu'il était possible de mesurer la surface de tension d'un liquide à partir de la mesure de la longueur d'onde des vagues capillaires générées à la surface d'un petit contenant remplie de liquide (verre à café en carton) à partir de la caméra et de la vibration du téléphone [24]. Utilisant cette technique, ils ont non seulement été capable de discréditer entre une eau contaminée et seine, mais aussi de mesurer la concentration en alcool d'une solution ainsi que suivre le taux de protéine dans l'urine, indicateur de dysfonctionnement des reins.

Il peut être avantageux d'utiliser la résonance de plasmons de surface afin d'acquérir le spectre d'un analyte qui serait autrement transparent à la réponse de la caméra. Cette technique repose sur la mesure de l'impact de l'interaction de la lumière avec les électrons libres présents à une interface diélectrique métal. Il est possible de classer les observables possibles résultant de l'interaction

plasmon-lumière en trois grandes familles soit, en mesurant la fréquence ou le changement de fréquence de la résonance, en mesurant le changement angulaire de la lumière en réflexion due au changement d'indice de réfraction ou en regardant le changement d'intensité du spectre [25]. Cette technique peut être appliquée en réflexion avec une couche de métal (généralement de l'or, argent ou d'aluminium) ou bien en transmission en utilisant des nanoparticules. Afin d'obtenir une sélectivité, une fonctionnalisation de la couche de métal est nécessaire avec des ligands permettant de cibler l'analyte voulu. Cette technique s'applique bien à la détection d'agent chimique autant qu'à la détection de matériel biologique et offre une excellente sensibilité pouvant mesurer un changement d'indice de réfraction de l'ordre de $\Delta n \approx 1 \times 10^{-6}$ ce qui équivaut à détecter une concentration de 100 picogrammes/mL d'un agent biologique (entérotoxine B staphylococcique) [26].

La plupart des dispositifs discutés jusqu'à présent nécessitent l'ajout significatif de composantes tel un système de lentille, réseau de diffraction, source de lumière, filtre optique, couche fonctionnalisée, etc. Or relativement récemment, l'idée de se servir de la couche de verre recouvrant l'écran du téléphone intelligent afin d'y intégrer des composantes optiques fut proposée par *Lapointe et al.* [27], issue de notre groupe de recherche. Il démontra qu'il est possible de modifier localement le verre des écrans de téléphones intelligents afin d'y générer des guides d'ondes. Utilisant deux différents lasers, soit à 1030 nm ayant une durée d'impulsion de 250 fs et l'autre à 1064 nm ayant une durée d'impulsion de 500 fs, il étudia la modification d'indice de réfraction de ce verre sous l'effet d'un rayonnement laser. Plusieurs paramètres furent investigués telles la vitesse d'écriture variant de 0.1 mm/s à 300 mm/s, la puissance moyenne d'écriture de 200 à 1000 mW, le taux de répétition de 300 à 1000 kHz et l'ouverture numérique (NA) de la lentille d'écriture de 0.55 et 0.65. Il démontra l'inscription de guide d'onde multimode Figure 2-a) ayant des pertes de 0.027 dB/cm et monomode Figure 2-b) ayant des pertes de 0.053 dB/cm [27].

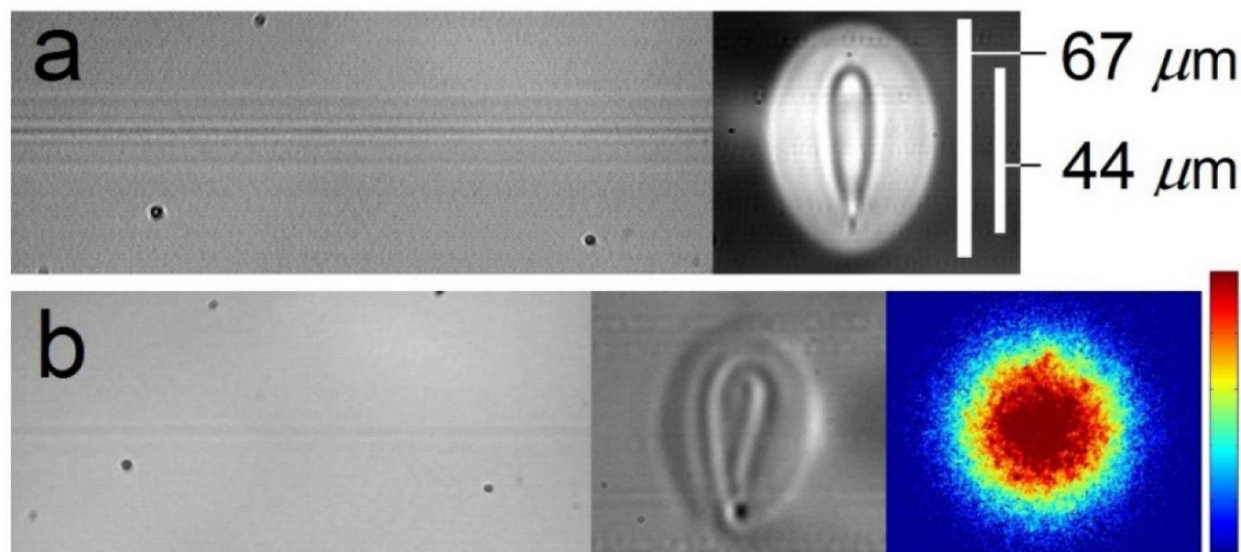


Figure 2 Vue de haut et coupe transversale a) du guide d'onde multimode ayant le moins de perte et b) vue de haut, coupe transversale et profil du mode supporté par la structure monomode. Reproduit avec autorisation [27]

La modification de l'indice réfraction induite par laser fs pour le guide d'onde monomode à 1550 nm présenté à la Figure 2-b) se situe dans l'ordre des $\Delta n \approx 2 \times 10^{-5}$ générant un guide d'onde d'ouverture numérique de 0.008 mesurée à 633 nm. Lapointe démontra qu'il est possible d'inscrire des guides d'ondes près de la surface du verre (Figure 3-a)) permettant ainsi l'interaction entre la lumière guidée et le monde extérieur. Il démontra ainsi un capteur sensible au changement d'indice de réfraction engendré par la présence d'un liquide à la surface du verre. Le capteur est constitué d'un simple guide d'onde inscrit dans le volume du matériau avec une section rabattue à la surface tel que représenté sur la Figure 3-b). La lumière présente dans le guide d'onde à la surface, couplera plus au moins avec le liquide en fonction de son indice de réfraction, engendrant des pertes supplémentaires. Ces dernières peuvent être corrélées avec l'indice de réfraction tel que présenté à la Figure 3-c). Cependant, on peut observer que la sensibilité du capteur à une fonction complexe et évolue en fonction de l'indice de réfraction. De plus, ce capteur est sensible qu'autour de l'indice de réfraction du verre hôte (1.52), ce qui est un inconvénient majeur, car la plupart des liquides d'intérêt habituel se situent autour de l'indice de réfraction de l'eau (1.33). Malgré cela, cette démonstration nous donne un exemple simple de ce qui peut être réalisé en utilisant l'écriture laser fs.

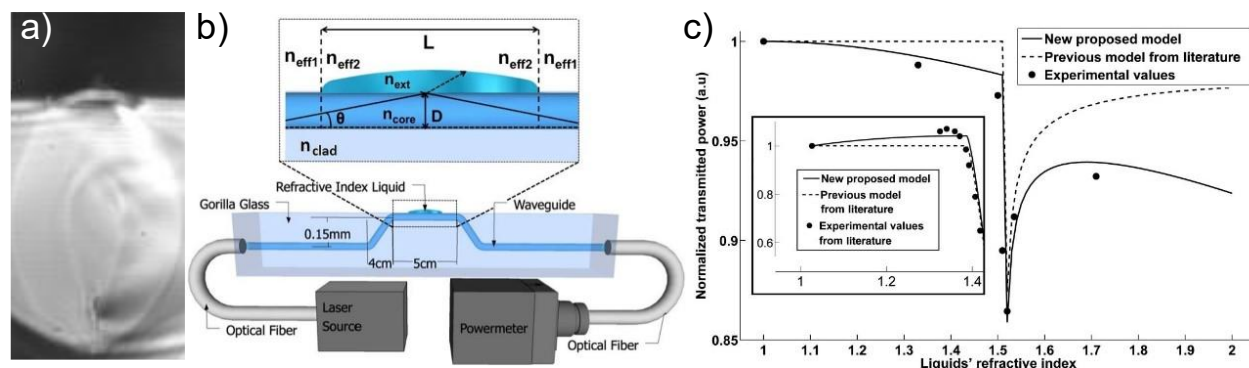


Figure 3 Dispositif sensible à l'indice de réfraction. a) Profil transversal d'un guide d'onde inscrit près de la surface, b) schéma de fonctionnement du dispositif et c) résultats obtenus prouvant le fonctionnement du système autour de l'indice de réfraction du verre. Adapté avec autorisation [28, 29]

Le Tableau 1 offre un récapitulatif des applications impliquant la photonique ayant déjà été démontrées sur téléphones intelligents. Il est possible de regrouper ces applications selon différentes familles de techniques d'analyse qui peuvent se recouper ensemble. En premier lieu, il y a la microscopie directe où l'on analyse la forme physique d'une image afin d'en retirer de l'information dans l'espace, mais aussi dans le temps, grâce à la capacité vidéo. Le changement d'émissivité ou la diffusion causée par des objets peuvent être captés en regardant la variation du flux lumineux. Le détecteur RGB de la caméra permet d'effectuer de la colorimétrie afin de quantifier un changement de couleur. Complémentairement, un agent liant fluorescent peut être incorporé pour faire de la microscopie par fluorescence permettant de quantifier la présence d'un analyte en fonction de l'intensité lumineuse. Un réseau de diffraction peut être employé devant la caméra afin de la transformer, après calibration, en un spectromètre. Ce système peut opérer en transmission où la lumière traverse l'observable ou par interaction évanescente guidée ou non. La spectroscopie peut être couplée avec les méthodes de résonance de plasmons de surface afin d'identifier des analytes autrement invisibles à la caméra avec une excellente précision. Comme il est souvent question d'analyse de fluide, la fluidique est omniprésente et ouvre des possibilités. Ces méthodes sont souvent combinées avec des réseaux de neurones afin de traiter les données ou bien d'établir des corrélations menant à l'obtention de l'information voulue.

Tableau 1 Résumé des applications photoniques sur téléphones intelligents

Applications	Auteurs	Description	Commentaires
Fréquence cardiaque	[3-6]	Mesure de la fréquence cardiaque à l'aide de la caméra et de la diode	Complètement intégré
Oxymètre de pouls	[5, 7, 9]	Mesure le taux d'oxygénation sanguin à l'aide du ratio de pixel rouge et bleu	Complètement intégré Nécessite une calibration Battement cardiaque incluse
Pression artérielle	[10]	Estime la pression sanguine à l'aide du PPG, PCG ou SCG	Complètement intégré Manque de précision
Taux globule rouge/blanc	[12]	Mesure par microscopie du taux de globule blanc ou rouge	Compacte Invasif et lourd en manipulation Nécessite module additionnel
Présence de bactéries, virus, parasites	[14-16]	Mesure à l'aide d'un agent fluorescent préalablement lié et d'un système optique ajouté à la caméra. Utilisation d'apprentissage machine	Mesure rapide Bonne sélectivité Montage complexe et besoin agent fluorescent spécifique
Taux sucre dans le sang	[17, 18]	Mesure colorimétrique à l'aide d'une puce fluidique et de marqueur	Possibilité complètement intégrée, montage portable
Capteur du pH de l'eau	[19]	Mesure du spectre de transmission de la solution après ajout d'un colorant indicateur	Simple, portatif Non intégré, nécessite calibration spectre
Contamination eau	[21]	Mesure présence et quantité d'un analyte dans l'eau	Non intégré
Capteur d'irrigation	[23]	Mesure de l'émissivité du sol en fonction de la teneur en eau	Simple, rapide
Tension de surface liquide	[24]	Mesure de la longueur d'onde de la vague capillaire à la surface	Entièrement intégré Non sélectif
Spectroscopie par onde évanescente	[20]	Mesure du spectre optique d'un analyte à l'aide d'une source large bande, d'un prisme et de la caméra	Portatif Résolution 0.305 nm/pixel Non intégré
Turbidité	[22]	Mesure de la turbidité d'un liquide à partir de la diffusion de Mie	Simple, relation linéaire Non intégré Non sélectif
Résonance plasmonique	[25, 26]	Mesure du spectre d'absorption causée par le plasmon de surface	Sensible, versatile Non intégré
Indice de réfraction	[28, 29]	Mesure l'indice de réfraction selon les pertes de guidage	Utilise le verre déjà intégré, mais modifie ces propriétés Capteur non linéaire Sensible autour indice du verre

1.2 Problématique

Cette thèse s'inscrit dans la continuation du travail de Dr Jérôme Lapointe afin d'évaluer la possibilité d'intégrer des structures photoniques à l'écran des téléphones intelligents. Il démontra dans son travail [29] qu'il est possible de fonctionnaliser le verre des écrans de téléphones intelligents grâce à l'écriture laser fs en y inscrivant des guides d'ondes. Il démontra également un capteur d'indice de réfraction basé sur le couplage évanescent entre un guide d'onde présent à la surface du verre et un liquide à identifier produisant la première preuve de concept de fonctionnalisation photonique du verre des écrans de cellulaire. Cependant, le changement d'indice de réfraction généré par l'écriture au laser fs est faible ($\Delta n \approx 10^{-5}$) ce qui implique que le mode n'est pas bien confiné au guide d'onde et que ce dernier sera sujet à de lourdes pertes pour de faible courbure. Typiquement, pour une fibre optique SMF-28 ayant un saut d'indice de $\Delta n \approx 5 \times 10^{-3}$ à 1550 nm, les pertes commencent à être significative (~ 1.5 dB/cm) pour un rayon de courbure inférieur à 10 mm [30]. De plus, la faiblesse du changement d'indice induit peut s'avérer être désavantageuse dans la conception de certaines structures photoniques tels que les réseaux de Bragg et volume de Bragg. Le changement des conditions d'écritures, donc du régime d'écriture, ainsi que l'adoption d'une stratégie de multipassages sont envisagés pour augmenter l'indice de réfraction induit.

Bien que l'idée d'intégrer les capteurs directement dans le verre des écrans est pratique, elle peut comporter certaines limitations, outre la faiblesse du changement d'indice expliqué précédemment. Dans un premier lieu, l'intégrité de la couche de verre protectrice devient essentielle dans cette configuration. Une fissure du verre à l'endroit de la structure photonique rend inopérable cette dernière. De plus, certaine(s) technique(s) d'analyse nécessite l'ajout de matériel à l'interface verre-air tel la résonance de plasmons de surface. Une couche de métal doit être ajoutée à la surface du verre étant soumis aux conditions usuelles environnementales d'un téléphone intelligent (poche de pantalon, sac à main, poussière). Or, afin d'assurer le bon fonctionnement du capteur, cette section devra être protégée contre les intempéries tout en restant accessible sur demande. Enfin, l'intégration des structures photoniques directement à l'écran du téléphone intelligent limite la modularité des détecteurs intégrés puisque la modification est permanente contrairement à une

approche où les composantes optiques sont externes au téléphone. Ainsi, toujours visant l'intégration de la photonique au téléphone intelligent, il est possible d'envisager l'inscription des structures dans une couche additive au verre de l'écran. Il existe déjà des couches protectrices retirables en verre trempé disponible à faible coût sur le marché sous la dénomination de 'protecteur d'écran'. Ainsi, cette couche peut être ajoutée et enlever au téléphone intelligent à volonté offrant de la modularité au téléphone et permettant d'adapter les fonctionnalités du téléphone au besoin de la situation ou du client. De plus, cette idée se libère de la contrainte d'inscription dans le verre, car la couche ajoutée peut être d'une autre nature telle un polymère. Il serait alors possible d'ajuster les propriétés de la couche ajoutée, telle la photosensibilité, afin d'obtenir le détecteur voulu.

Enfin, la couche de verre recouvrant l'écran du téléphone a pour but de protéger ce dernier contre les intempéries extérieures et toute atteinte à son intégrité mécanique est critique. Or, l'inscription d'un guide d'onde dans le verre s'effectue en changeant localement la structure du verre, ce qui peut être interprété comme l'inclusion d'un défaut structurel. Si l'inclusion de ce défaut diminue significativement la résistance de ce dernier, alors la fonction première du verre est compromise rendant l'idée d'intégrer des structures photoniques dans le verre des téléphones intelligents invalide. Dans le même ordre d'idée, l'inscription ne doit pas impacter significativement le fonctionnement des autres fonctions du téléphone intelligent déjà implémentées tel le fonctionnement de l'écran tactile capacitif situé directement sous la couche de verre.

Il est possible de résumer la problématique en quelques questions présentée ci-dessous :

- 1- Est-ce que l'intégrité mécanique du verre est affectée significativement par l'inscription au laser fs et impacte-t-elle d'autres fonctions du téléphone intelligent?
- 2- Est-ce que le changement d'indice de réfraction induit peut être augmenté et jusqu'à quelle valeur maximal?
- 3- Peut-on démontrer une application résultant de l'intégration de structures photoniques au téléphone intelligent?
- 4- Est-ce que l'intégration permanente des structures photoniques directement dans le verre des écrans du téléphone intelligent est la bonne approche et quelles pourraient être d'autres approches tout en respectant l'objectif d'intégration?

1.3 Organisation de la thèse

Dans un premier ordre d'idée afin de bien comprendre la technique de fonctionnalisation des écrans de téléphone cellulaire, une revue de littérature sur l'écriture laser fs sera présentée. Les principes de base entourant la formation d'une impulsion fs ainsi que les caractéristiques fondamentales entourant la focalisation d'une impulsion gaussienne seront abordées. Ensuite, les différents mécanismes d'ionisation possibles seront discutés en détail ainsi que la chronologie des événements menant aux transferts d'énergie entre l'impulsion et le matériau. Par la suite, l'impact des principaux paramètres d'écritures tels, la longueur d'onde centrale, l'énergie par impulsion, le taux de répétition du laser, la vitesse d'écriture, la largeur temporelle de l'impulsion, l'ouverture numérique de la lentille d'écriture, la polarisation et le nombre de passages/impulsions, seront étudiés. Les possibles origines du changement d'indice de réfraction seront présentées. Enfin, les profils possibles de changements d'indice de réfraction observés dans la littérature seront exposés ainsi que les conditions entourant ce changement d'indice.

Le chapitre 3 est consacré à la méthodologie employée lors de ce travail. Il sera question des paramètres d'écritures offerts par le système utilisé. Les méthodes d'analyses et de caractérisation utilisés pour mesurer le profil d'indice de réfraction, le profil spatial ainsi que les techniques de mesure de perte γ sont présentés. Les verres et polymères (PDMS) utilisés γ sont aussi présentés.

Dans le chapitre 4, nous aborderons la première question présentée dans la section 1.2 problématique pourtant sur l'intégrité du verre des écrans de cellulaire après écriture, selon différents paramètres. Une étude comparative en rupture entre une population d'échantillon vierge et des populations ayant des inscriptions fs sera présentée. Cet article [31] couvre aussi une partie de la 2^{ième} question de la section 1.2 à savoir s'il est possible d'augmenter le changement d'indice de réfraction du verre en changeant les paramètres d'écritures. Les premières observations sur l'introduction d'une ligne d'écriture à 515 nm γ sont présentées.

Dans le chapitre 5, il sera question de l'évaluation des paramètres d'écritures avec le nouveau régime d'écriture à 2 photons[32]. Le point de transition entre le régime d'accumulation thermique γ est déterminé. Un nouveau régime de changement d'indice dépendant de la fluence est introduit. La 3^{ième} question pourtant sur la réalisation de capteurs de la section 1.2 est aussi abordée par la

démonstration de l'intégration d'un spectromètre permettant la mesure de la concentration d'un analyte dans l'eau.

Le chapitre 6 est dédié à la 4^{ème} question portant sur les autres avenues possibles, outre l'intégration des structures dans le verre directement. Il sera question notamment du développement d'un matériau polymère photosensible qui peut être déposé et enlevé au besoin, de la surface du téléphone intelligent. Cette section comporte deux articles, un comme premier auteur[33] et l'autre en co-premier- auteur [34] et apporte une autre perspective au problème.

Par la suite, une discussion générale du travail effectué dans cette thèse sera présentée. Le nouveau régime d'écriture à 515 nm sera comparé à 1030 nm. Il sera aussi question des différents profils d'écritures répertoriés pour le verre de Gorilla et un verre trempé d'aluminosilicate ainsi que des possibilités offertes pour la formation de composantes optiques. Les différentes stratégies d'intégration possibles seront aussi discutées et comparées entre elles. Le potentiel comme plateforme d'écriture de composantes optiques ultra-ajustables offert par le PDMS sera aussi démontré. Finalement, une conclusion relatant les réalisations et opportunités de continuité du travail sera présentée.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La possibilité de changer localement l'indice de réfraction d'un matériau diélectrique dans son volume (inscription tridimensionnelle) avec une précision pouvant être inférieure au micron est un avantage phare de l'écriture laser fs. Ainsi, cette technique introduite par K.M. Davis et K. Hirao en 1996 [35], offre la possibilité de fonctionnaliser des matériaux en y inscrivant des structures photoniques formant des capteurs. Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser fs à l'intérieur du matériau transparent à la longueur d'onde du laser d'écriture et à le déplacer relativement à la tache focale, générant ainsi la structure désirée. Le transfert d'énergie entre l'impulsion et le matériau est possible grâce à une interaction non linéaire se produisant seulement à haute intensité, donc à la région focale. La polyvalence de l'écriture laser fs a été clairement démontrée depuis l'étude antérieure sur la décomposition optique de matériau diélectrique [36] jusqu'à l'inscription de structures photoniques telles que des guides d'ondes [37], des éléments optiques diffractifs [38], des réseaux de Bragg [39], etc.

2.1 Conceptualisation d'une impulsion laser fs

Bien qu'en apparence simple, la complexité de l'écriture au laser fs réside dans les détails. Avant de plonger dans l'interaction laser-matière, commençons par définir les caractéristiques d'une impulsion fs. Il s'agit d'une impulsion de lumière ayant une durée comprise entre 1 fs et 1000 fs. Une impulsion inférieure à 1 fs est considéré appartenir au régime attoseconde alors que s'il est supérieur à 1000 fs, il est considéré appartenant au régime picoseconde. Une impulsion est décrit par son enveloppe défini par l'oscillation du champ électrique appeler la porteuse tel que représenté à la Figure 4-a). Pour une impulsion se propageant selon la direction z et ayant un profil gaussien, le champ électrique peut être exprimé séparément selon sa composante spatiale et temporelle (2.1)

$$E(r, z, t) = E(r, z) \times E(t) \quad (2.1)$$

Où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. La composante spatiale prend la forme [40] :

$$E_s(r, z) = A_{0s} \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \exp\left(-ikz - \frac{ikr^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right) \quad (2.2)$$

Où A_{0s} est l'amplitude maximale, k est le nombre d'onde définie comme $2\pi / \lambda$ et :

$$w_z = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (2.3)$$

Où la composant w_0 est le rayon à la taille minimale du faisceau définie comme :

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}} \quad (2.4)$$

Et

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right) \quad (2.5)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (2.6)$$

La composante z_0 est la longueur de Rayleigh définie comme la distance à laquelle la taille minimale du faisceau double en surface le long de l'axe de propagation. Elle est donc intimement liée à la divergence du faisceau. L'équation (2.7) nous donne une bonne approximation de z_0 pour un faisceau gaussien focaliser par une lentille d'ouverture numérique (NA) dans un matériau d'indice de réfraction n avec un paramètre de qualité de faisceau M^2 tel qu'illustré à la Figure 9.

$$z_0 = \frac{M^2 n \lambda}{\pi NA^2} \quad (2.7)$$

Complémentairement w_0 prendra alors la forme :

$$w_0 = \frac{M^2 \lambda}{\pi NA} \quad (2.8)$$

La zone focale ainsi générée est de forme elliptique avec w_0 et z_0 comme paramètre de l'ellipse. Pour ce qui est de la composante temporelle, elle prendra la forme de :

$$E(t) = A_{0t} \exp\left(-\left(\frac{t}{\Delta t_{FWHM}}\right)^2\right) \exp(i\phi(t)) \quad (2.9)$$

Où Δt_{FWHM} est la durée de l'impulsion à la mi-hauteur et $\phi(t) = \omega_0 t - \delta(t)$ est le terme de phase. L'enveloppe de l'impulsion représentée à la Figure 4-a) est définie par la partie temporelle de l'équation (2.9) sans tenir compte du facteur de phase. L'introduction de la partie réelle de ce dernier produit la porteuse.

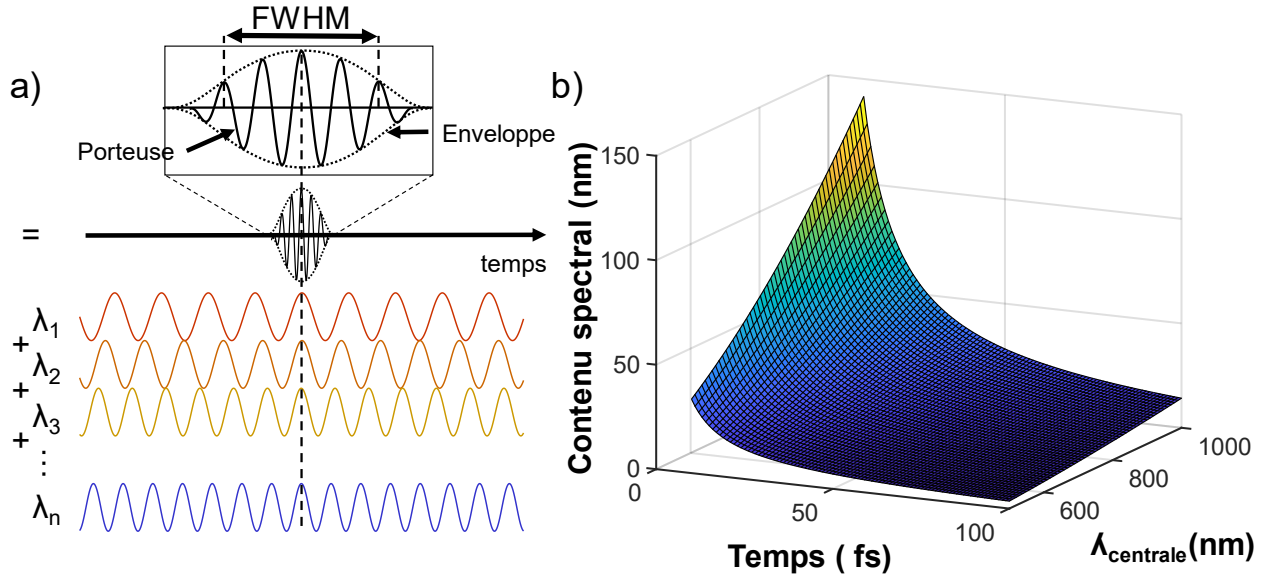


Figure 4 a) Représentation d'une impulsion laser fs montrant la porteuse et l'enveloppe où les différentes longueurs d'onde interfèrent de manière constructive à un instant donné pour donner naissance à l'impulsion localiser dans le temps. b) Représentation graphique de l'évolution du contenu spectral nécessaire pour obtenir un temps d'impulsion limiter en transformée de Fourier pour différentes longueurs d'onde centrales.

Pour une durée d'impulsion extrêmement courte (quelques fs), le nombre d'oscillations (cycles) de la porteuse diminue jusqu'à atteindre l'extrême limite du cycle unique défini pour une impulsion individuelle sans influence d'un champs électrique externe [41]. Pour produire une impulsion aussi courte, deux conditions fondamentales doivent être remplies. Premièrement, plus la durée d'impulsion est courte, plus la largeur de bande de l'impulsion sera grande, comme le montre l'équation (2.10).

$$\Delta T_{FWHM} = \frac{\lambda_c^2}{c \times \Delta \lambda_{FWHM}} \quad (2.10)$$

Où ΔT_{FWHM} est la largeur à mi-hauteur de l'impulsion, λ_c la longueur d'onde centrale, c la vitesse de la lumière et $\Delta \lambda_{FWHM}$ la largeur à mi-hauteur de la bande passante. L'impulsion théorique la plus courte pouvant être obtenue en fonction de la bande passante et de la longueur d'onde, est présentée sur la Figure 4-b). On peut observer que la relation entre la largeur de l'impulsion et la bande passante est directement proportionnelle donc qu'il nécessite un très grand contenu spectral pour obtenir une impulsion courte pour une longueur d'onde fixe. Cependant, la relation est quadratique par rapport à la longueur d'onde centrale, ce qui se traduit par le besoin d'une moins grande plage spectrale en longueur d'onde pour obtenir une impulsion plus courte, pour des longueurs d'onde centrale plus courte. La deuxième condition impose que ces longueurs d'onde soient liées par une relation de phase pour générer l'impulsion temporelle. L'idée est d'obtenir la disposition où les différentes longueurs d'ondes supportées par la cavité vont interférer ensemble de manière constructive à un moment précis donnée, générant ainsi le pulse. Comme cela est démontré sur la Figure 4-a). Ce n'est qu'à cet instant que toutes les longueurs d'onde composantes l'impulsion laser fs oscillent collectivement donnant naissance à l'impulsion.

Une autre caractéristique importante d'une impulsion est qu'il offre une puissance de crête plus élevée par rapport à un laser continu pour la même puissance moyenne d'opération. L'énergie est entièrement concentrée dans le temps de l'impulsion et ainsi l'intensité résultante est de plus ample importance. Comme on peut l'observer à l'équation (2.11), cette relation entre la largeur d'impulsion et la puissance de crête est proportionnelle.

$$P_{crête} = \frac{P_{moy}}{T_r \times \Delta T_{FWHM}} = \frac{E_{1p}}{\Delta T_{FWHM}} \quad (2.11)$$

Où P_{moy} est la puissance moyenne, T_r est le taux de répétition du laser, ΔT_{FWHM} la largeur temporelle à mi-hauteur de l'impulsion et E_{1p} est l'énergie par impulsion. Cette quantité est fondamentale pour les mécanismes dépendants en intensité tels que les effets non linéaires.

2.2 Mécanisme d'ionisation par laser fs

Le développement du premier laser pulsé a révélé des observations intrigantes. Lorsque ce dernier est focalisé dans un gaz [42] ou sur un matériau solide [43], un plasma est généré même si l'énergie d'ionisation du matériau est supérieure à l'énergie d'un photon unique. L'accumulation thermique peut expliquer la formation de plasma pour une cible absorbante, mais pas pour un diélectrique transparent où le photon possède une énergie inférieure à la bande interdite du matériau. Il ne devrait pas y avoir d'absorption du point de vue de l'optique en régime linéaire. En fait, ce plasma est créé via un processus non linéaire. Pour bien comprendre l'origine de cette non-linéarité, il faut s'intéresser au comportement du matériau soumis au champ électrique de la lumière. La polarisabilité dans un matériau diélectrique peut être exprimée par l'équation. (2.12)

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots \quad (2.12)$$

Où $P(t)$ est la polarisabilité, ϵ_0 la permittivité, χ la susceptibilité du matériau et E le champ électrique. Le tenseur de susceptibilité décroît rapidement pour chaque terme de cette expression ce qui signifie que pour un champ électrique faible, seul le premier terme contribue. C'est le domaine linéaire où la polarisabilité dépend linéairement du champ électrique. Cependant, pour un champ électrique plus fort, les deuxième et troisième terme commenceront à devenir significatifs, générant une réponse non linéaire de la polarisabilité avec le champ électrique. Il est important de noter que les termes pairs ne peuvent être présents que pour des matériaux dont la maille du réseau ne possède pas de symétrie d'inversion donc qui est non-centrosymétrique, ce qui n'est pas le cas pour une majorité de matériaux tels les verres et polymères. Dans ce cas, le terme d'ordre deux sera nul et le premier terme qui contribuera au vecteur de polarisabilité est le troisième terme.

Si l'état quantique du matériau ne change pas, alors le processus sera appelé un processus paramétrique où il n'y a pas de transfert d'énergie vers le matériau hôte [44]. En contrepartie, les processus seront qualifiés de non paramétriques, ce qui est le cas pour ceux intervenant dans l'écriture laser fs. Ils produiront une ionisation du matériau soumis au rayonnement laser. Il existe quatre processus d'ionisations conduisant au transfert d'énergie pouvant être séparé en deux familles tout dépendant si le processus est générateur d'électron ou utilisateur-générateur. L'ionisation multiphotonique (MPI) et l'ionisation tunnel (TI), présentées à la Figure 5-a) et b),

sont ainsi des processus générateurs, car ils génèrent des électrons contrairement au processus de type utilisateur/générateur, telle l'ionisation par impact traditionnel et assisté Figure 5-c) et d), qui nécessite une certaine densité électronique. Dans certaines conditions, ces processus peuvent conduire à un effet d'avalanche.

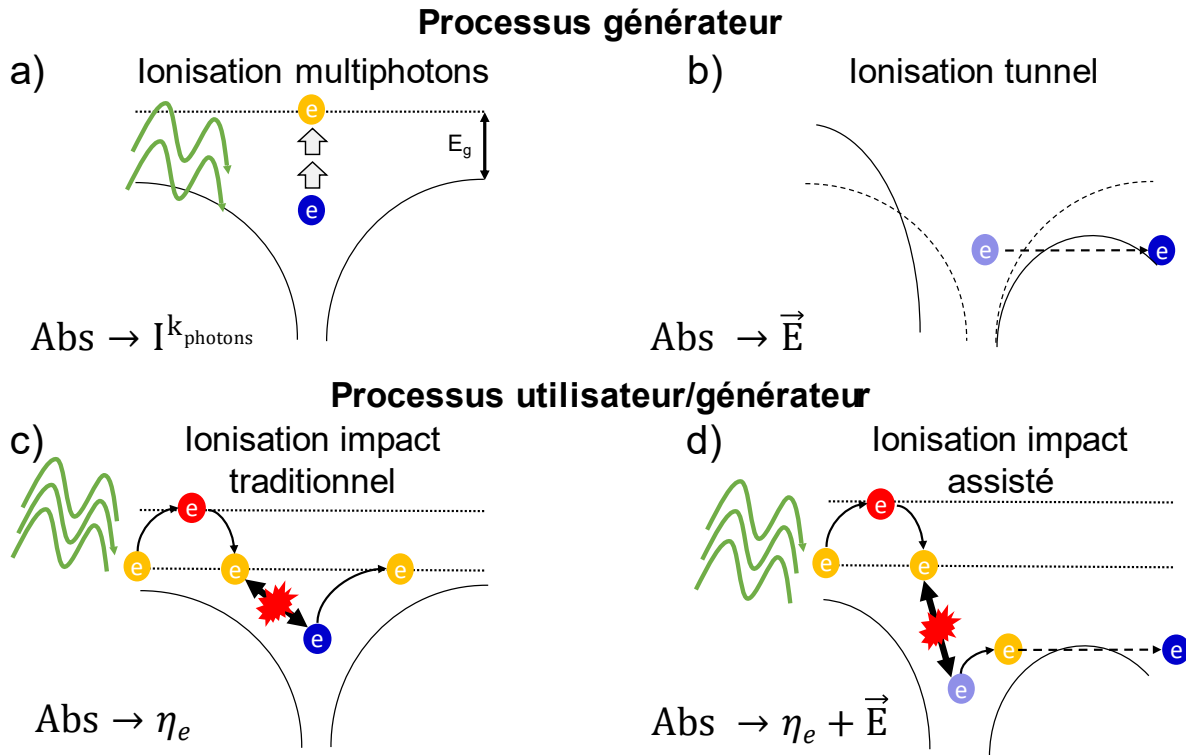


Figure 5 Processus conduisant à l'ionisation d'un matériau diélectrique sous irradiation laser fs. Les processus de générateurs s'entretiennent eux-mêmes, ils n'ont pas besoin d'une densité d'électrons libres. L'ionisation multiphotonique a) est l'absorption de plusieurs photons par un électron lui permettant d'atteindre la bande de conduction. L'absorption est proportionnelle à l'intensité à la k photons nécessaires pour atteindre la bande de conduction. L'ionisation tunnel b) est la promotion d'un électron dans la bande de conduction causée par l'intensité du champ électrique. L'ionisation par impact traditionnel c) est le transfert d'énergie par collision entre les électrons libérés et les atomes, ionisant ces derniers en générant d'autres électrons libérés. L'ionisation d'impact assisté est une variante du cas traditionnel où l'intense champ électrique perturbe le puit de potentiel et permet aux électrons liés excités par impact de rejoindre la bande de conduction par effet tunnel.

Le premier processus illustré sur la Figure 5-a) repose sur l'absorption de plusieurs photons (k) quasi simultanément pour promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Pour qu'il y est absorption, l'énergie des photons combinée doit être égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite ($n_{ph} \hbar\omega \geq E_g$). Le taux d'ionisation multiphotonique est donné par l'équation (2.13) et repose sur le nombre de photons k nécessaires pour traverser la bande interdite d'énergie du système [45].

$$\frac{dn_{mp}(t)}{dt} = \sigma_k I(t)^k \quad (2.13)$$

Où n_{mp} est le nombre de porteurs, σ_k est la section efficace d'absorption pour k photons. La dépendance en intensité de cette équation suit une loi de puissance de degré k ce qui signifie que ce taux d'ionisation ne sera significatif qu'à haute intensité. Cette caractéristique est fondamentale pour l'écriture laser fs, car elle permet de s'appuyer sur ce critère en intensité pour modifier la matière en focalisant spatialement l'impulsion de sorte que l'intensité nécessaire pour que ce processus se produise n'est atteinte qu'au point focal. À la Figure 6, il est possible d'observer l'évolution de la section efficace d'absorption σ_k en fonction du nombre de photons k mesuré pour un verre de chalcogénure à l'aide d'un 'z-scan' [46]. Il est possible de constater que la section efficace diminue drastiquement avec le changement de régime d'absorption (de k à $k+1$ photons). À titre d'exemple, l'absorption à 3 photons à une section efficace de l'ordre de $10^{-21} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ alors que pour 4 photons elle est de l'ordre de $10^{-31} \text{ cm}^5/\text{W}^3$ soit 10 ordres de grandeur plus bas. Il est possible de constater que pour le même régime d'absorption à k photons, la variation de la longueur d'onde d'excitation sur cette bande n'a pas un impact majeur sur la section efficace d'absorption.

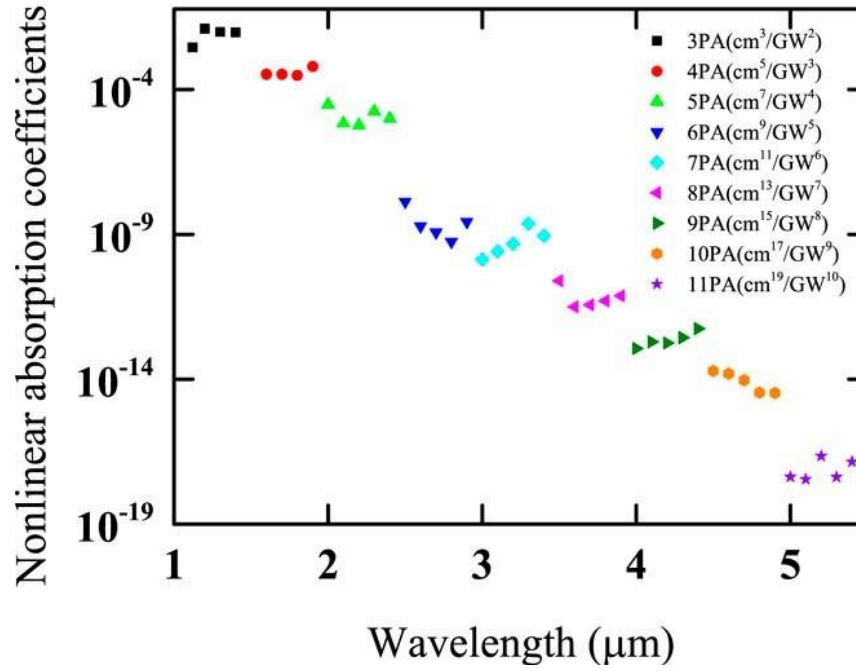


Figure 6 Coefficient d'absorption multiphotonique en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour un verre de chalcogénure. Les barres d'erreurs pour les coefficients sont cachées par la grosseur des points [46]. Reproduit avec la permission.

Pour une intensité encore plus élevée, le champ électrique généré devient suffisamment important pour venir perturber le potentiel coulombien de l'électron de valence afin de le promouvoir à la bande de conduction par effet tunnel comme le montre la Figure 5-b) [47]. Ce phénomène appelé ionisation tunnel (TI) requiert une intensité de champ électrique significatif du point de vue du champ électrique atomique. À titre comparatif, le champ électrique atomique est de l'ordre des 5×10^{11} V/m, ce qui à l'aide de l'équation (2.14) nous donne une intensité de champ électrique I_{at} de l'ordre de 5×10^{16} W/cm² [44]. Un champ électrique plus intense que le champ électrique atomique conduit à une photo-ionisation directe du matériau.

$$I_{at} = \frac{1}{2} n c \epsilon_0 E_{at}^2 \quad (2.14)$$

Ou n est l'indice de réfraction, c la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ_0 est la permittivité du vide et E_{at} est le champ électrique atomique.

Le taux d'ionisation tunnel est décrit par l'équation (2.15) tel qu'exposé par Keldysh [47].

$$\frac{dn_{\text{tunnel}}(t)}{dt} = \frac{\sqrt{6\pi}}{4} \frac{E_g}{\hbar} \left(\frac{eE\hbar}{m_e^{1/2} I_0^{3/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m_e} E_g^{3/2}}{3e\hbar E} \left(1 - \frac{m\omega^2 E_g}{5e^2 E^2} \right) \right) \quad (2.15)$$

Où E_g est l'énergie de la barrière de potentiel à franchir, e la charge élémentaire de l'électron, m_e la masse d'un électron, $\hbar$ la constante de Planck normalisée, ω la fréquence angulaire et E le champ électrique en V/cm.

Le taux d'ionisation multiphotonique ainsi que tunnel sont des cas limites de la résolution de l'équation plus générale, mais complexe du taux d'ionisation qui est décrite par (2.16) [47]

$$\frac{dn(t)}{dt} = \sqrt{\frac{2E_g}{\hbar}} \omega \left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)^{3/2} S \left(\gamma, \frac{E_g}{\hbar\omega} \right) \exp \left(-\frac{2E_g}{\hbar\omega} (\sinh^{-1} \gamma - \gamma \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{1+2\gamma^2}) \right) \quad (2.16)$$

Où,

$$E_g = E_g \left(1 + \frac{1}{2\gamma^2} \right) \quad (2.17)$$

Et γ , dénommé paramètre de Keldysh :

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2m_e E_g}}{eE} \quad (2.18)$$

Et la fonction $S(\gamma, x)$,

$$S(\gamma, x)_{x=\frac{E_0}{\hbar\omega}} = \sum_0^{\infty} \exp \left(-2 \left((x+1) - x + n \right) \left(\sinh^{-1} \gamma - \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) \right) \times \Phi \left(\left(\frac{2\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \left((x+1) - x + n \right) \right)^{1/2} \right) \quad (2.19)$$

Où $\Phi(z)$ est la fonction de Dawson [48] définie comme :

$$\Phi(z) = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy \quad (2.20)$$

Le paramètre γ défini à l'équation (2.18), est nommé le paramètre de Keldysh et est très utile à calculer afin de déterminer le régime d'ionisation. Pour γ très inférieur à < 1 , le processus est dominé par l'ionisation tunnel et pour une valeur très supérieure à > 1 , le processus est dominé par l'ionisation multiphotonique. Pour une valeur de l'ordre de 1, les deux phénomènes sont présents et significatifs. *Sudrie et al.* [49] ont calculé le taux d'ionisation en fonction de l'intensité laser pour une impulsion de 160 fs, centrée à 800 nm pour du verre de silice pure ('fused silica', $E_g = 9$ eV).

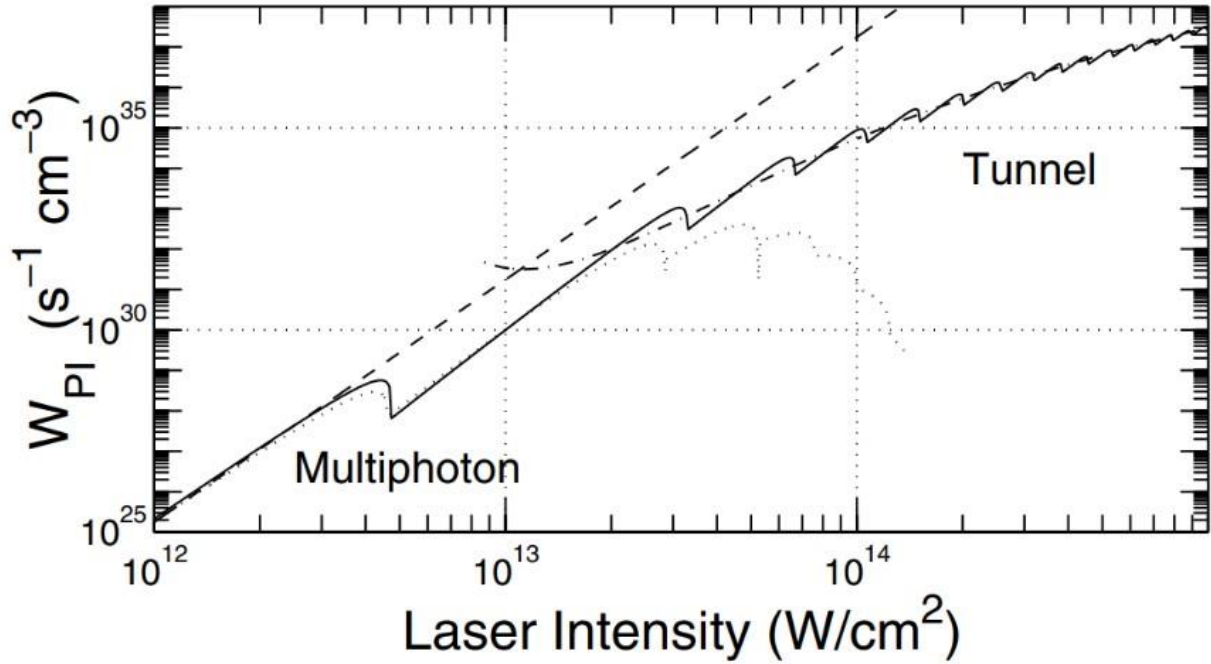


Figure 7 Taux d'ionisation en fonction de l'intensité laser selon la théorie de Keldysh (ligne continue). L'approximation multiphotonique est exprimée en ligne pointillée et l'approximation tunnel en ligne pointillée pointée [49]. Reproduit avec permission

Comme il est possible de le remarquer sur la Figure 7, le taux d'ionisation W_{PI} suit l'approximation multiphotonique avec $k = 6$ défini à l'équation (2.13) pour de faibles intensités laser

$< 4 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2$. À l'autre extrême, pour des intensités au-delà de $> 4 \times 10^{-13} \text{ W/cm}^2$ le taux d'ionisation suit l'approximation tunnel défini en (2.15).

Le MPI et TI sont tous deux des processus qui ne reposent pas sur la présence d'électrons dans la bande de conduction, mais en génèrent. Ces électrons nouvellement promus ne sont plus soumis aux mêmes conditions d'absorptions de la bande interdite ($\hbar\omega \geq E_g$) et peuvent acquérir de l'énergie par absorption directe, acquérant ainsi de l'énergie cinétique. Alors, ils peuvent entrer en collision avec d'autres électrons de valence et les exciter. Si suffisamment d'énergie est transférée, ils seront alors promus à la bande de conduction à leur tour. Ce processus se répétera et s'accélérera à mesure que davantage d'électrons seront transférés dans la bande de conduction par le MPI et TI, jusqu'à générer un effet d'avalanche qui deviendra éventuellement le processus d'ionisation dominant. Ce processus est appelé ionisation par avalanche traditionnelle (TAI) comme le montre la Figure 5-c). Le taux de génération d'électrons est intimement lié à la densité électronique de la bande de conduction, étant généré soit par excitation thermique d'une impureté ou par photo-ionisation (MPI ou TI). Il a été rapporté que le phénomène d'ionisation avalanche devient le processus dominant pour des impulsions supérieures à $>100 \text{ fs}$ dans le cas d'un matériau diélectrique [50, 51]. Ainsi, assumant un régime préalablement dominé par l'ionisation multiphotonique, la densité électronique ρ s'exprime sous la forme donnée par l'équation (2.21).

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \sigma_k I(t)^k + \sigma \rho I - \frac{\rho}{\tau_r} \quad (2.21)$$

Où σ la section efficace d'ionisation avalanche et τ_r le temps de recombinaison caractéristique des électrons pour le matériau. Le 1^{er} terme correspond à l'ionisation multiphotonique présentée à l'équation (2.13), le 2^{ième} terme est le terme d'ionisation avalanche et le dernier est le processus de recombinaison des électrons.

L'ionisation par avalanche a également été rapportée pour une longueur d'impulsion inférieure à $<100 \text{ fs}$ [50] via un mécanisme différent. Un électron de la bande de conduction peut transférer par collision une quantité d'énergie légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite afin de l'exciter dans son potentiel. Ce dernier pourra, par effet tunnel, être promu à la bande de conduction grâce à la perturbation du potentiel par l'intense champ électrique de l'impulsion [51]. Ce mécanisme de collision assistée par le champ électrique Figure 5-d), appelé ionisation par

avalanche froide, a été théoriquement proposé comme étant responsable de l'ionisation par avalanche pour une impulsion ultra-courte (<50 fs) [52]. Plus le champ électrique est intense, moins l'électron doit acquérir d'énergie cinétique pour promouvoir un autre électron. Cependant, le processus par ionisation avalanche traditionnel reste dominant pour des impulsions plus longues [51]. Ainsi, l'équation du taux d'ionisation peut être réécrite pour inclure le terme d'ionisation par avalanche traditionnelle et froide (2.22).

$$\frac{d\rho}{dt} = \sigma_k I(t)^k + \alpha_0 I \rho \left(1 + \sum_j^{k-1} \beta_j I^j \right) - \frac{\rho}{\tau_r} \quad (2.22)$$

Où α_0 est le taux d'ionisation par avalanche traditionnelle et β le taux d'ionisation froide. L'entier j dépend de l'intensité du laser et de l'énergie cinétique de l'électron. Il peut être interprété comme le nombre de photons présents lors du temps de vie de l'interaction du complexe électron-atome [51]. Plus l'électron est froid, plus l'ordre multiphotonique j sera élevé. Le taux d'ionisation avalanche α_0 est le rapport entre le taux d'excitation des électrons de conduction divisée par le seuil d'ionisation et s'exprime par la relation (2.23).

$$\alpha_0 = \frac{2p}{\varepsilon_0 c \int_0^{E_g} \frac{1}{\sigma(\varepsilon)} d\varepsilon} \quad (2.23)$$

Où p à une valeur entre 0.5 et 1 et $\sigma(\varepsilon)$ est la conductivité des électrons d'énergie ε définie selon le modèle de Drude comme :

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{\omega m^*} \left(\frac{\tau_c(\varepsilon) \omega}{1 + \tau_c(\varepsilon)^2 \omega^2} \right) \quad (2.24)$$

Où m^* est la masse réduite de l'électron et τ_c est le taux de collision entre l'électron-phonon. Ainsi, il est possible de constater que le taux d'ionisation dépend de la valeur de bande interdite E_g qui se trouve perturbée par la présence du champ électrique.

2.2.1 Chronologies des événements menant au transfert d'énergie entre l'impulsion fs et le matériau

Pour bien comprendre la dynamique de transfert d'énergie entre l'impulsion et le système résultant en la modification permanente de l'indice de réfraction, il est utile de mettre en perspective les processus dans le domaine temporel comme l'illustre la Figure 8. Ils peuvent être regroupés en trois grandes familles selon leur nature propre, soit les processus d'ionisation, de transfert d'énergie vers la matrice et thermodynamique. Le premier processus à se produire est soit l'absorption multiphotonique, l'ionisation tunnel ou un mélange des deux dépendamment de la force du champ électrique générée. Ces processus de photo-ionisation débiteront dans l'ordre de la fs après l'arrivée du début du front de l'impulsion et continueront de promouvoir des électrons à la bande de conduction jusqu'à la fin de l'impulsion fs. Comme discuté précédemment, l'ionisation par avalanche traditionnelle deviendra dominante pour des impulsions plus longues que >100 fs, car ce processus nécessite une certaine densité électronique générée par MPI ou TI pour exister. Les électrons seront promus à la bande de conduction par ce processus tout au long de l'impulsion et décroîtront rapidement après la fin de l'impulsion. Ensuite, les processus de transfert d'énergie vers la matrice se manifesteront. Il est important de noter que le transfert d'énergie des électrons aux phonons débutera dans l'ordre de la picoseconde suivant le début d'arrivée de l'impulsion. À ce stade, il y a un transfert d'énergie aux phonons donc l'élévation de la température locale du matériau. Cette élévation rapide de la température peut permettre l'activation thermique des impuretés générant des électrons dans la bande de conduction ou même modifier localement l'indice de réfraction liée au changement de température. Cet effet est découplé dans le temps pour les impulsions inférieures à 1 ps et donc la propagation de l'impulsion ne sera pas significativement affectée par ce processus. Il en résulte une augmentation de la précision de la zone où l'énergie est déposée. Pour des impulsions au-delà de 10 ps, il y a émission d'une onde de choc affectant la zone focale en raison du transfert rapide de l'énergie vers le réseau pouvant perturber le trajet optique.

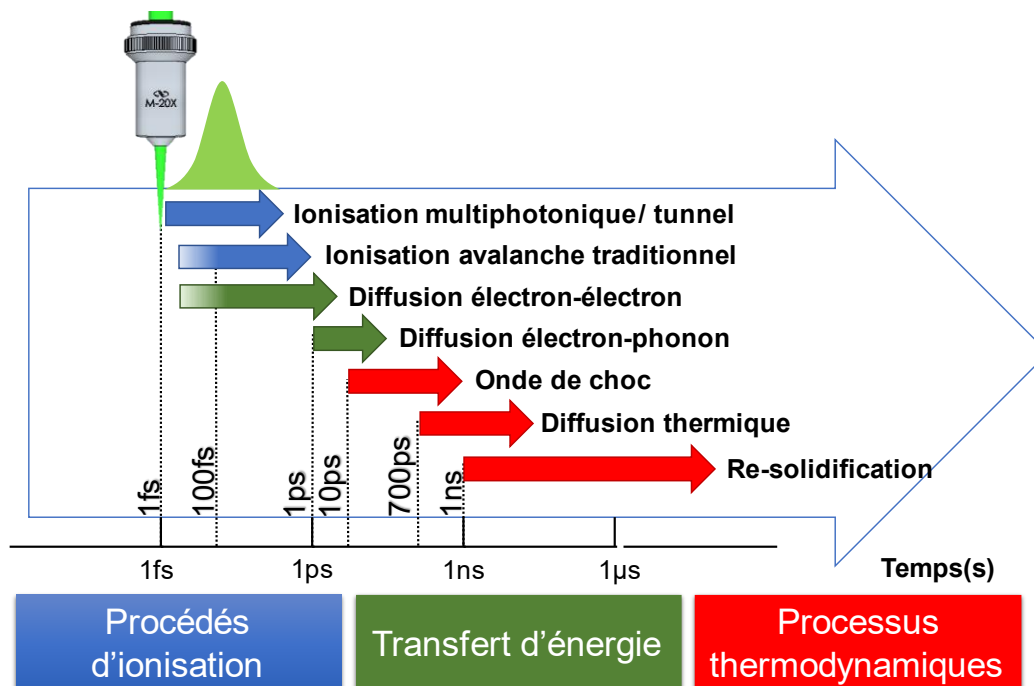


Figure 8 Perspective dans le temps de l'interaction laser-matière montrant les multiples processus que subies le matériau soumis au rayonnement laser fs. Inspirée de [53] et [54].

Tel qu'observé à la Figure 8, le matériau chauffera localement très rapidement avant de se refroidir, donnant naissance à un phénomène de trempe pouvant affecter les propriétés du matériau. De plus tout dépendant de la quantité d'énergie déposée, certains matériaux comme le verre peuvent avoir une transition visqueuse où la stabilité thermique sera atteinte dans l'ordre des microsecondes, en fonction des propriétés du matériau. C'est deux observations peuvent avoir un impact sur le profil et la nature du changement d'indice de réfraction induit et sera discuté dans la section 2.5.

2.3 Paramètres et conditions d'écritures

Bien qu'en apparence simple, la technique de fonctionnalisation du verre qu'est l'écriture au laser fs révèle sa complexité dans les multiples paramètres d'écritures possibles qui interviennent dans

le processus. Ces paramètres peuvent influencer l'intensité de l'impulsion, le processus d'ionisation dominant, le degré d'accumulation thermique, etc. Il est important de noter que certains paramètres peuvent être liés et difficiles à évaluer individuellement. La Figure 9-a) illustre le schéma de principe regroupant les différents paramètres d'écritures qui seront décrits subséquemment.

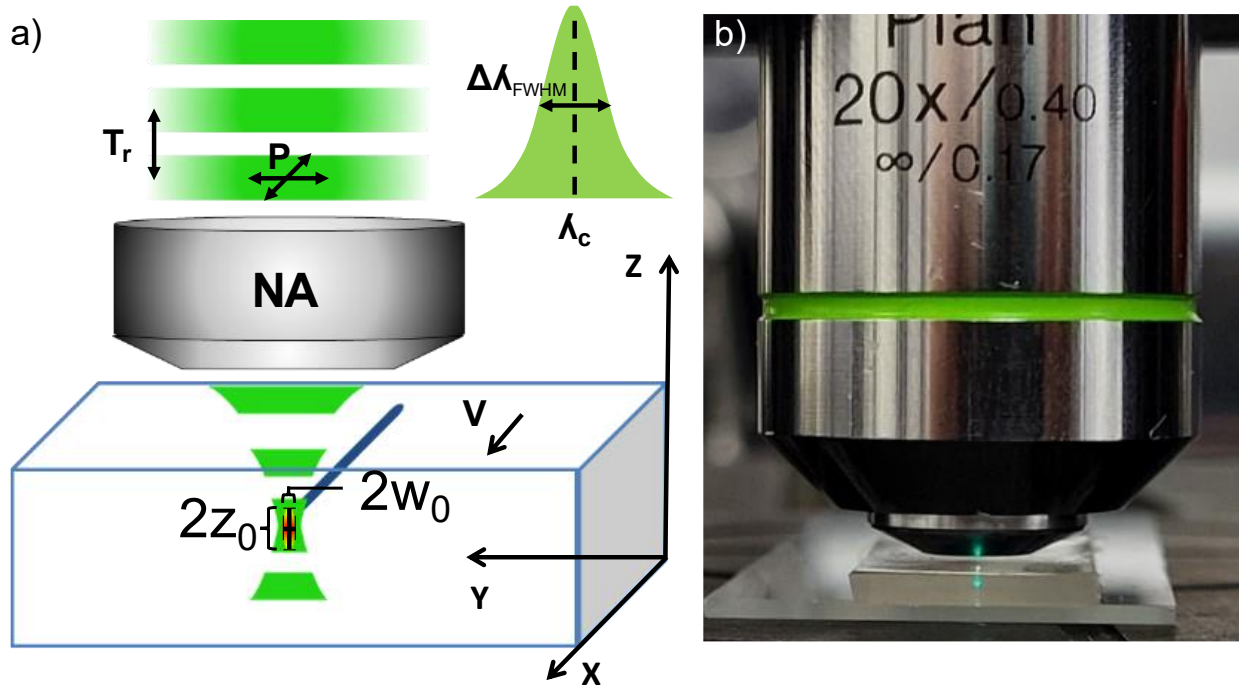


Figure 9 Principe de l'écriture au laser fs où le laser pulsé est focalisé à l'intérieur d'un matériau transparent afin d'y générer un changement d'indice de réfraction. A) Schéma de principe avec les multiples paramètres d'écritures et b) photo où l'on voit la lumière diffusée au point focal dans le matériau.

2.3.1 La longueur d'onde d'écriture (λ_c)

Tel que mentionné au chapitre 2.2 sur les mécanismes d'ionisation, la longueur d'onde centrale λ_c Figure 9 peut avoir un impact majeur sur l'écriture laser fs puisque dans le régime d'absorption multiphotons, elle dicte le nombre de photons k nécessaire pour franchir la bande interdite E_g . Comme présenté à la Figure 6, la section efficace d'absorption est beaucoup plus élevée à mesure que le nombre de photons nécessaire pour franchir la bande diminue, rendant le processus plus

efficace et nécessitant donc une moins grande intensité. Cet aspect peut être bénéfique dans certaines configurations d'écriture où l'on voudrait réduire l'énergie thermique déposée dans le système. Cependant, cette décroissance rapide de la section efficace peut aussi être un avantage permettant d'améliorer la résolution d'écriture. En première approximation, la résolution d'écriture est limitée par la tache focale pour un faisceau gaussien à une longueur d'onde donnée. Cependant à cause de la condition non linéaire sur l'intensité, il est possible de se situer dans un régime d'écriture où la condition sur l'intensité n'est pas atteinte sur l'entièreté de la tache focale [55] comme représentée à la Figure 10. Ce régime d'écriture sous résolution est accessible indépendamment du nombre de photons ($k=2,3,4,\dots$) nécessaire pour franchir la bande interdite et la partie contributive dépend de l'intensité de l'impulsion par rapport à celle du seuil ($I(r,z) > I_{th}$) telle qu'illustrée à la Figure 10. L'intensité en fonction du profil d'une impulsion gaussien est donnée par la relation (2.25).

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \exp \left(-2 \left(\frac{r}{w(z)} \right)^2 \right) \quad (2.25)$$

Où $w_{z=0} = w_0$ et I_0 pour une impulsion gaussienne à la focale est donnée par l'équation (2.26).

$$I_0 = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{E_{1p}}{\Delta t_{FWHM} \pi w_0^2} \quad (2.26)$$

Cependant, l'intensité requise I_{th} augmente avec le nombre de photons k à l'avantage du processus d'ionisation avalanche qui dépend directement de l'intensité favorisant ainsi ce processus comme démontré à l'équation (2.21).

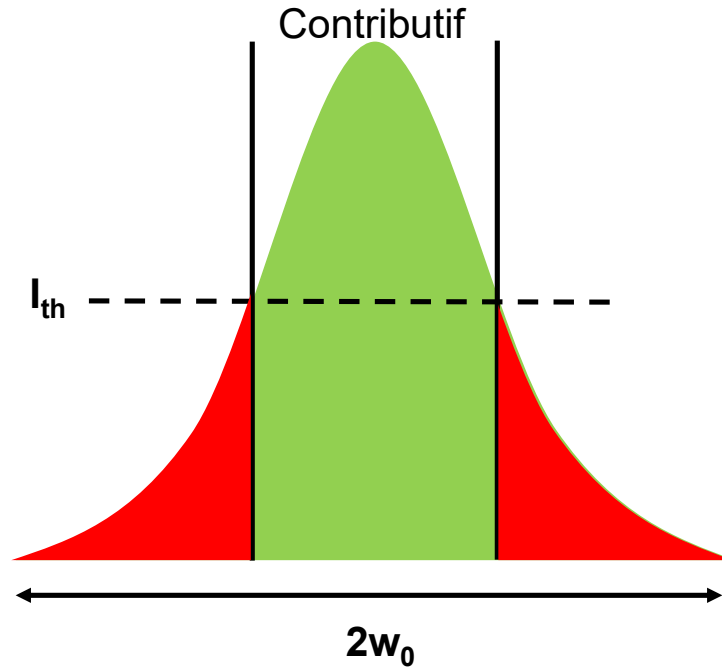


Figure 10 Représentation d'un faisceau gaussien au plan focal où la résolution d'écriture est plus faible que la limite de diffraction à cause du seuil en intensité imposée par l'absorption non linéaire.

Outre cet aspect fondamental, la longueur d'onde d'écriture intervient directement dans la taille minimale théorique de la focale d'un faisceau gaussien comme présenté à l'équation (2.8). Ainsi, une longueur d'onde plus courte permet d'obtenir une tache focale plus petite faisant accroître l'intensité selon une loi de puissance au carré.

De plus, selon l'équation (2.10) et la Figure 4-b), une longueur d'onde centrale λ_c plus courtes permet aussi de diminuer la bande passante nécessaire $\Delta\lambda_{FWHM}$ pour obtenir la même durée d'impulsion. Ceci peut permettre de mitiger, tout dépendant de la courbe de dispersion du matériau, les effets de distorsion à la focale générée par l'aberration chromatique, pouvant être compensée par l'optique utilisée. Dans le même ordre d'idée, la longueur d'onde d'opération dictera les requis nécessaires concernant l'instrumentation optique et certaines bandes optiques comme le visible, sont plus avantageuses que d'autres en termes de rapport qualité/prix des composantes du système.

2.3.2 L'énergie par impulsion (E_{1p})

L'énergie de l'impulsion intervient directement dans le calcul de l'intensité comme démontré à l'équation (2.26) et est un paramètre d'écriture pratique, car facilement ajustable. Il suffit de mesurer la puissance moyenne avec un puissance-mètre en connaissance du taux de répétition. *Streltsov et al* [56] ont étudié l'impact de l'énergie de l'impulsion sur l'indice de réfraction induit pour de la silice pure à 800 nm, 40 fs, pour une vitesse d'écriture de 10 $\mu\text{m/s}$, un taux de répétition de 20 kHz et une lentille de 0.28 de NA.

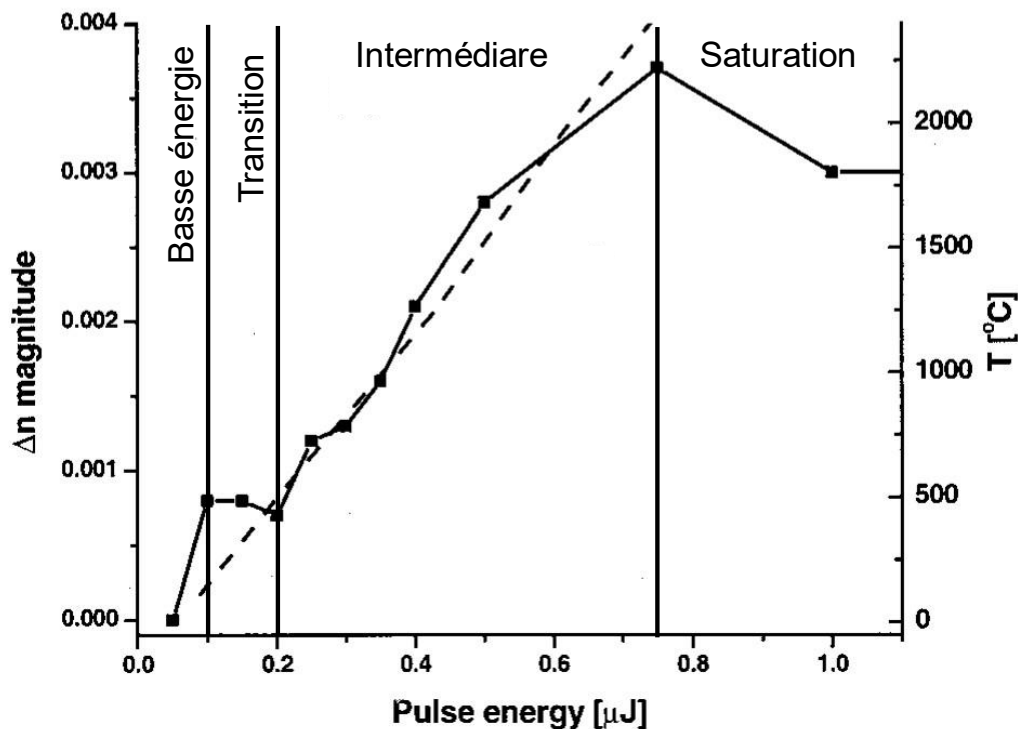


Figure 11 Indice de réfraction induit en fonction de l'énergie de l'impulsion. La courbe pointillée est une approximation de la température si toute l'énergie de l'impulsion est absorbée. Adaptée avec permission [56].

Il est possible de remarquer que l'indice de réfraction semble atteindre un premier plateau pour des impulsions d'énergie entre 0.1 et 0.2 μJ pour ainsi croître jusqu'à atteindre un deuxième plateau pour une impulsion de 0.8 μJ générant ainsi un régime à basse énergie, une zone de transition et un régime intermédiaire jusqu'à saturation. La présence d'une zone de transition où l'indice de

réfraction résultant est stable ou diminue pour ensuite continuer son ascension peut être un indicateur d'un changement dans la nature du défaut majoritaire induit par l'écriture [57]. Somme toute, l'évolution du changement d'indice de réfraction est en première approximation assez linéaire avec l'énergie de l'impulsion sous la saturation.

2.3.3 Le taux de répétition du laser (Tr)

Comme discuté précédemment à la section 2.2.1, plusieurs processus prendront place dans le temps à la suite de l'absorption d'une impulsion fs. Or si l'impulsion précédent arrive avant le retour à l'équilibre thermodynamique, il y aura alors possibilité d'accumulation thermique entre les impulsions. *Eaton et al.* [58] ont montré qu'une accumulation thermique peut se produire entraînant une augmentation drastique de la température locale comme démontré à la Figure 12.

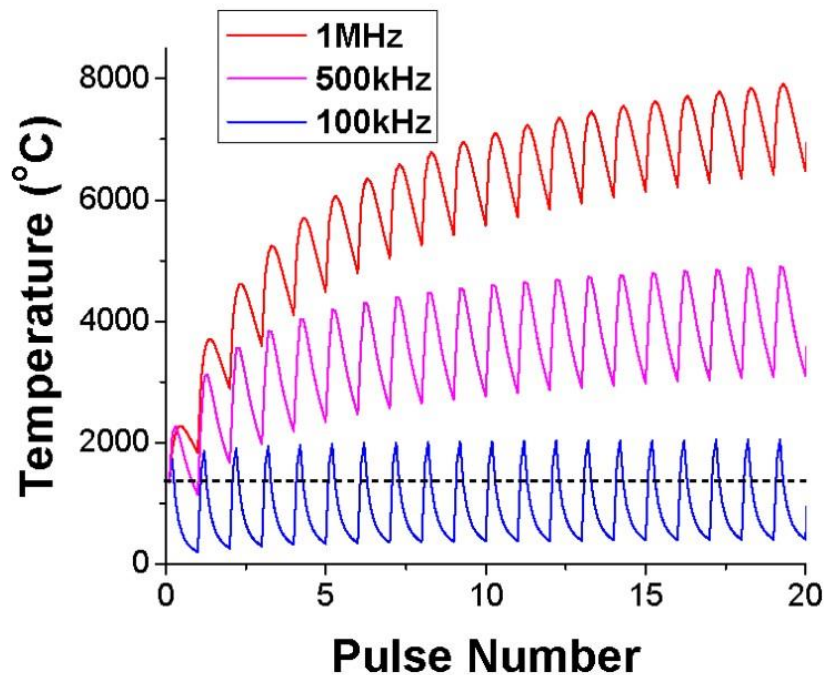


Figure 12 Modélisation de l'accumulation thermique en fonction de la quantité d'impulsions N pour un taux de répétition de 0.1, 0.5 et 1 MHz. La température est mesurée à 2 μm du centre de l'impulsion laser. Reproduit avec la permission [58]

Ce phénomène vient définir son propre régime d'écriture appelée régime d'accumulation thermique, où une accumulation importante de chaleur va impacter significativement l'indice et le profil de la zone affectée. L'accumulation de chaleur se produit lorsqu'il y a un chevauchement entre la

nouvelle impulsion et l'énergie résiduelle de la précédente. Si l'énergie est bien diffusée par le matériau avant l'arrivée de l'impulsion suivante, alors il n'y aura pas de recouvrement. Pour les verres, l'équilibre est typiquement atteint dans le domaine de la microseconde après l'arrivée de l'impulsion tel qu'illustré à la Figure 8. Ainsi, si notre taux de répétition est plus élevé ou dans le même ordre de grandeur, il y aura possibilité d'accumulation thermique. En effet, comme le montre la Figure 12 il semble que cette transition se produise entre 100 kHz et 500 kHz pour les verres, nous donnant ainsi une idée de l'ordre de grandeur où l'on peut observer ce phénomène. La simulation présentée à la Figure 12 est réalisée pour une exposition statique. Pour une exposition en mouvement, le chevauchement spatial est également critique. S'il n'y a pas assez de chevauchement spatial entre les impulsions, en raison d'une vitesse d'écriture élevée, aucun événement d'accumulation de chaleur ne se produira même si le taux de répétition est supérieur à 100 kHz. De plus, le dépôt de chaleur d'une impulsion simple se diffusera à partir de la focale et peut contribuer à chauffer la zone adjacente excitée par l'impulsion. Il en résulte donc une compétition entre le paramètre de diffusion thermique du matériau, la vitesse d'écriture et la fréquence de répétition du laser.

2.3.4 La vitesse d'écriture (v)

La vitesse d'écriture est aussi un paramètre pratique qui est généralement assez facile à contrôler et à un impact sur le recouvrement spatial entre les impulsions. À ce stade, il est utile de définir un paramètre de doses reçues par le matériau, soit la fluence F en J/m^2 .

$$F = \left(1 - \frac{v}{T_r w_0}\right) \frac{E_{1p}}{\pi w_0^2} \quad (2.27)$$

Le premier terme entre parenthèses est un facteur de recouvrement entre impulsions qui dépend de la vitesse v , du taux de répétition T_r et du rayon de la tache focal w_0 [59]. Le second terme est le terme de fluence classique définie par l'énergie par unité de surface. Ainsi, la vitesse d'écriture va venir directement influencer la fluence et donc l'accumulation thermique pouvant mener à la modification du verre. À la Figure 13, *Streltsov et al* ont démontré que la vitesse d'écriture peut avoir un impact significatif sur le changement d'indice induit et que la dynamique suit une loi non linéaire.

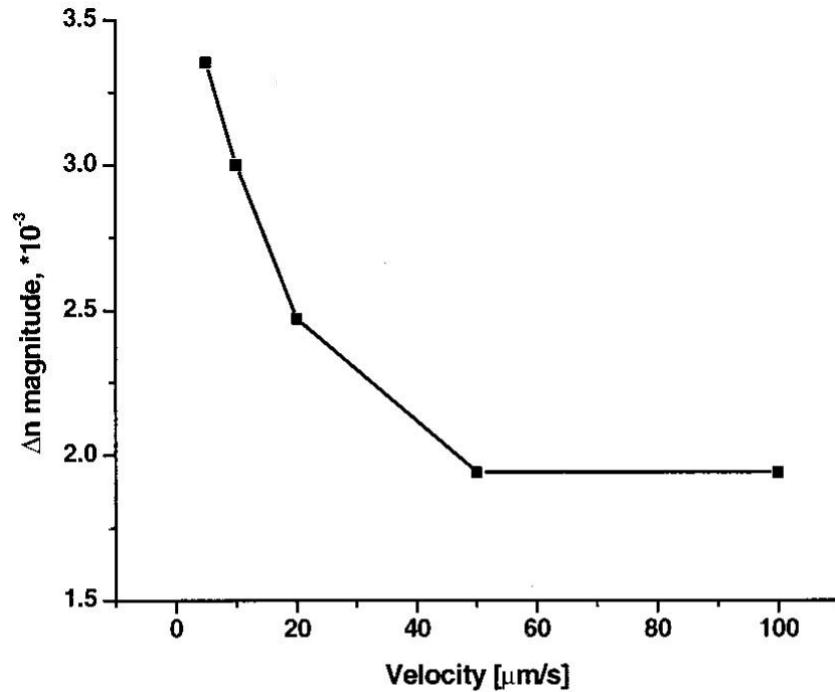


Figure 13 Changement d'indice de réfraction induit en fonction de la vitesse d'écriture pour du verre de silice pure. Reproduit avec la permission [56]

2.3.5 La largeur temporelle de l'impulsion (Δt_{FWHM})

La largeur temporelle de l'impulsion aura un impact sur l'intensité produite à la focale comme démontré à l'équation (2.26), mais aussi sur les processus d'ionisation possible comme discuté dans la section 2.2.1. Le processus d'avalanche ionisation perd en importance pour des impulsions très courts (< 100 fs). Pour des impulsions plus longues allant jusqu'aux picosecondes, la possibilité de perturbation du front de l'impulsion par les mécanismes de transfert d'énergie devient de plus en plus possible. Aussi, comme démontré à l'équation (2.10), plus une impulsion est courte, plus la bande passante est grande. Ceci peut être problématique pour certaines optiques à cause de l'aberration chromatique, mais aussi à cause de la dispersion que ces optiques vont induire. Ainsi, pour des impulsions ultra-courtes, il sera essentiel de contrer la dispersion causée par les objectifs de microscope afin de conserver une impulsion femtoseconde où d'utiliser des systèmes en réflexion au lieu de transmission.

2.3.6 L'ouverture numérique de la lentille utilisée (NA)

L'ouverture numérique de la lentille choisie va avoir un impact direct sur la grosseur de la tache focale ($2w_0$) et donc sur l'intensité de l'impulsion. Pour le cas d'une impulsion gaussienne, elle va aussi avoir un impact sur l'excentricité de la zone focale générée telle qu'il est possible de le constater par l'équation de w_0 (2.8) qui est linéairement inverse et z_0 (2.7) étant quadratiquement inverse. Ainsi, plus le NA est faible, plus la tache focale sera asymétrique et ressemblera à une ligne. Finalement, le NA est de manière générale lié à la distance focale par rapport à la lentille, donc à la zone de travail possible. Plus le NA est élevé, plus cette zone de travail accessible en termes d'épaisseur de matériau est réduite. Cette situation peut être évitée, moyennant un certain coût, en utilisant des objectifs à longue distance de travail.

2.3.7 La polarisation (P)

Il a été démontré que la section efficace d'ionisation multiphotonique est différente pour le type de polarisation et serait dépendante du nombre de photons k nécessaire pour franchir la bande interdite. Reiss [60] a identifié trois régimes possibles concernant la polarisation. Le premier régime est celui où $k = 1$ ou 2 photons où l'état de polarisation n'a pas d'impact significatif. Si $k = 3$ ou 4 photons alors la polarisation circulaire devrait générer de plus grande variation d'indice de réfraction. Finalement, pour 5 photons et plus, la polarisation linéaire devrait prendre le dessus [61]. Cependant, *Tan et al.* [62] ont démontrés que pour une écriture à $k=4$ photons (515 nm) dans la silice pure, le profil du mode d'un guide d'onde inscrit est influencé par la polarisation et est plus symétrique (excentricité de 0.991) pour une polarisation perpendiculaire que pour une polarisation parallèle (0.931) ou circulaire (0.977) à l'axe de déplacement. Il explique ce phénomène par le fait que le phénomène de photo-ionisation est plus efficace dans la direction d'oscillation de la polarisation causant donc une différence dans le profil transverse d'indice de réfraction induit. Pour des impulsions ayant une densité d'énergie plus élevée, il fut rapporté l'apparition de nanostructure périodique perpendiculaire à l'axe de polarisation linéaire [63] et pouvant ainsi influencer l'indice de réfraction mesurée. En effet, ils ont observé qu'une polarisation circulaire induit un plus grand changement d'indice de réfraction (1.7×10^{-3}), qu'une polarisation perpendiculaire (1.2×10^{-3}) ou parallèle (0.9×10^{-3}) au déplacement [64].

2.3.8 Le profil du faisceau

Le profil du faisceau laser entre directement dans le calcul de l'intensité crête et influence la zone focale affectée par le faisceau. Des techniques de modelage de faisceau (*'beam shaping'*) peuvent être employées afin de produire la forme désirée pour l'application voulue. Le profil gaussien est généralement le profil conventionnel et produit une focale en forme d'ellipse comme mentionné précédemment. Or, il est possible de modifier les paramètres du faisceau avant la lentille d'écriture afin de produire une zone focale plus symétrique. Pour ce faire, il suffit de modifier la forme du faisceau soit à l'aide de lentilles cylindriques ou d'une fente. La largeur du faisceau nécessaire ($2W_y$) pour obtenir une section transverse circulaire est donnée par la relation (2.28) [65].

$$W_y = W_x \frac{NA}{n} \sqrt{\frac{\ln 2}{3}} \rightarrow W_x \geq 3W_y \quad (2.28)$$

Où W_x est le rayon du faisceau laser.

2.3.9 Le nombre d'impulsions(s) ou passage(s) (N_p)

K.M. Davis et K. Hirao [35] ont rapporté dans leur article en 1996 que l'indice de réfraction induit par une impulsion laser (120 fs, 200 kHz, à 810 nm, 470 mW, avec une vitesse de déplacement de 100 $\mu\text{m/s}$) peut être augmenté en fonction du nombre de passage pour un verre de silice dopée au germanium. Un indice induit de 0.01 RIU (*'refractive index units'*) après 1 passage, augmente pour atteindre 0.035 après 10 passages. *Bélanger et al.* [66] ont démontré le même phénomène pour un verre de type Eagle2000 où l'indice de réfraction passe de 0.6×10^{-3} à 2.8×10^{-3} RIU pour respectivement 1 et 20 passes. Ils ont aussi observé qu'ils pouvaient atteindre des variations d'indices de réfraction plus élevés pour des puissances d'impulsions modérées, car la diffusion thermique hors zone focale est limitée, confinant la zone affectée à la focale elle-même. *Rajeev et al.* ont observé dans [67] que le seuil d'ionisation diminue jusqu'à 20 % du seuil initial pour un verre préalablement inscrit. Il attribue cette mémoire du verre par une diminution de la bande interdite causée par un changement chimique de l'organisation de la silice amorphe ou par la génération de défauts électroniques. Récemment, *Roberge et al.* [57] ont démontré qu'il est possible d'atteindre un changement d'indice de réfraction dans la fibre optique plus élevée en utilisant une approche multi-impulsions où la dose totale est la même, mais l'énergie est distribuée

entre N impulsions Figure 14-a). Le profil d'augmentation du changement d'indice est similaire à celui présenté à la Figure 11 par [56] où il existe une région à faible énergie d'impulsion, une zone de transition marquée par une diminution de l'indice de réfraction suivi d'une reprise de l'augmentation jusqu'à saturation. Il est possible de constater à la Figure 14-b) que les pertes générées par l'inscription dans la 2^{ème} zone d'augmentation sont significativement plus élevées que dans la 1^{ère} zone à basse énergie.

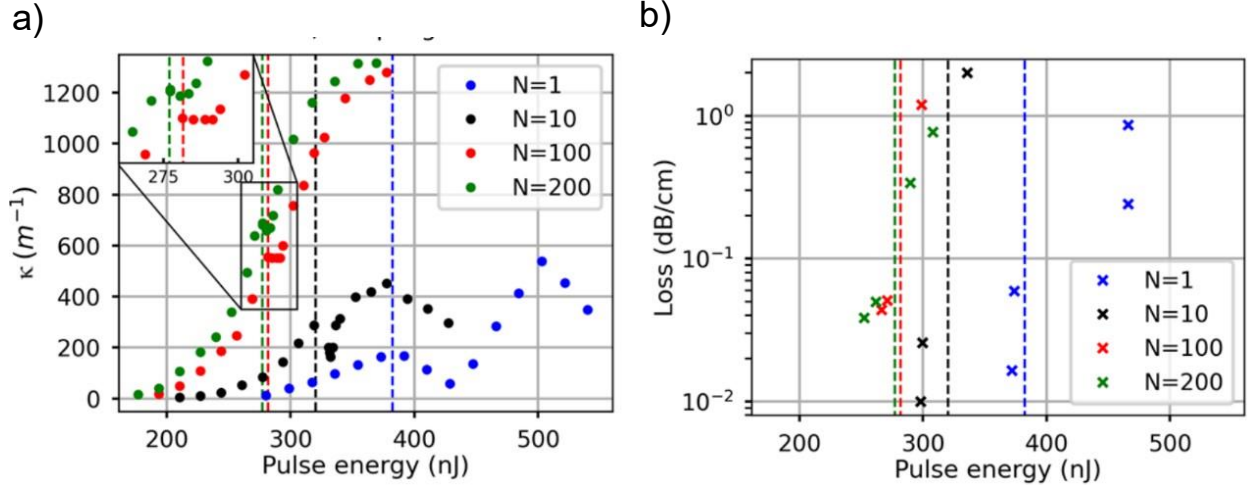


Figure 14 a) Effet du nombre d'impulsions sur le kappa κ d'un réseau de Bragg en fonction de l'énergie de l'impulsion. B) Pertes associées au réseau inscrit en fonction de l'énergie de l'impulsion et du nombre d'impulsions. Reproduit avec permission [57].

Ici κ se rapporte au réseau de Bragg uniforme et est relié à l'indice de réfraction par la relation

$$\kappa = \frac{\pi}{\lambda} V \overline{\delta n_{eff}} \quad (2.29)$$

Où V est la visibilité du changement d'indice induit $\overline{\delta n_{eff}}$ Est l'indice de réfraction moyen induit sur une période [68].

2.4 Origine du changement d'indice de réfraction

En raison de la complexité du système en termes de nombre de paramètres et de mécanismes d'écriture, il est difficile d'attribuer le changement d'indice de réfraction à un phénomène unique. Bien que dans certains cas il est possible d'identifier un processus ayant une contribution

majoritaire, de nombreux processus doivent être combinés pour expliquer le changement d'indice de réfraction. Il est possible de les classer en différentes familles soient les centres de couleur, les changements structuraux et l'effet thermique.

2.4.1 Centre de couleur

Les processus de photo-ionisation sont sujets à créer des défauts électroniques dans la matrice du verre tel que représenté à la Figure 15.

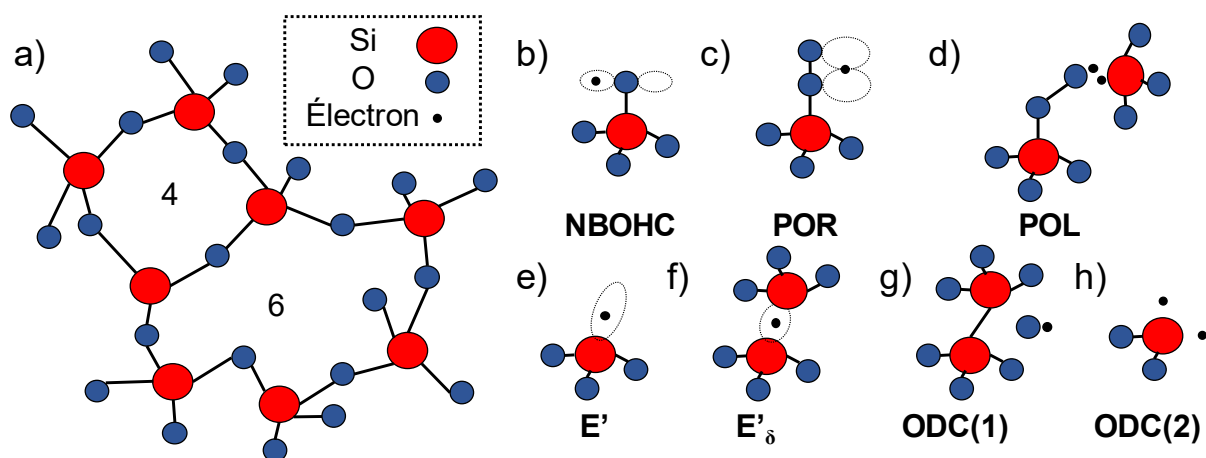


Figure 15 a) Exemple de cellules à 4 et 6 atomes de la matrice structurale de la silice. b-c-d-e-f-g et h sont les défauts électroniques possibles répertoriés pour le verre silice pure.

Un exemple typique de la matrice de verre est donné à la Figure 15-a) où des cellules de 4 et 6 atomes sont représentées à titre d'exemple. Suite à l'écriture au laser fs, *K.Hirao et al.* [69] ont mesuré la présence de 'Non-Bridging Oxygen Hole Center' (NBOHC), un défaut où un lien oxygène est réorienté et avec un électron non apparié sur l'orbital 2p [70] tel qu'illustré à la Figure 15-b). Ils ont aussi mesuré la présence de 'peroxy-radical' (POR), un défaut où un lien oxygène est aussi réorienté, mais avec un électron non apparié sur l'orbital π entre les 2 atomes d'oxygène Figure 15-c) [70]. Une dissociation de type Si-O-O telle qu'illustrée à la Figure 15-d) générera un défaut appelé 'Peroxy linkage' (POL) introduisant ainsi une bande d'absorption à 6.4 eV. Une dissociation Si-O-Si crée un défaut appelé E' et est l'un des défauts les plus communs pour le verre de silice et génère une bande d'absorption à 5.78 eV. Cette dissociation peut être influencée par son environnement immédiat afin de générer une variante du défaut E' appelée E'_δ qui aura une

bande d'absorption autour de 5 eV et une bande de photoluminescence à 2.2 eV. Ce type de défaut a aussi été observé dans la silice par *K.Hirao et al.* [69]. Il est aussi possible de complètement dissocier l'oxygène et de former soit des liaisons Si-Si Figure 15-g) ou bien d'obtenir un atome de silicium avec deux électrons non appariés Figure 15-h). Ces défauts électroniques créent des bandes d'absorption dans la bande interdite d'où leur nom centre de couleur. *Streltsov et al.* ont estimé à partir de la mesure de la concentration des centres de couleurs générés, que ce processus est à l'origine d'un changement d'indice pouvant aller jusque dans l'ordre des 10^{-3} RIU [56]. La concentration de centre de couleur générée et donc le changement d'indice de réfraction induit semble dépendre du matériau et est thermiquement réversible.

2.4.2 Changements structuraux

De concert avec la génération de centre de couleur, *Streltsov et al.* [56] ont aussi rapporté que la région inscrite est biréfringente ce qui implique une densification du matériel. Une analyse de la zone inscrite par spectroscopie Raman confirme cette densification et l'explique par l'augmentation des cellules à 3 ou 4 atomes [71] pour un verre de silice pure. Complémentairement dans [72], *Ponader et al.* rapportent aussi un déplacement vers les nombres d'onde plus courts des bandes Raman à 1060 et 1200 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement attribuées dans la littérature à l'augmentation de la longueur du lien Si-O et à la diminution de l'angle entre les liens Si-O-Si [73]. Ces modifications semblent intimement liées à la dose d'énergie reçue et sont présentes même pour de plus faible énergie où le changement d'indice est isotrope (pas de dommage structurel visible au microscope). Dans ce régime d'écriture, la densification est estimée à 0.1% ce qui correspond à un changement d'indice de réfraction de l'ordre de $< 10^{-3}$ RIU [71]. Moyennant une certaine quantité d'énergie nécessaire pour que le processus prenne place, il est aussi possible de dissocier et/ou générer des liaisons chimiques pouvant générer de nouvelles espèces chimiques. En effet tel que démontrée à la Figure 15-g) et -h) pour le verre de silice pure, une dissociation des liens oxygène de la silice afin de former du dioxygène (O_2) gazeux a été observée [74-76].

2.4.3 Effet thermique

Comme discuté préalablement à la section 2.2, l'écriture au laser fs nécessite des intensités d'énergie relativement importante, ce qui implique que le matériau sera susceptible à une hausse

soudaine et localisée en température. Tel qu'illustré à la Figure 12, une simple impulsion peut provoquer un grand changement de température, mais il est aussi possible d'avoir une accumulation thermique entre les impulsions, résultant en une élévation encore plus importante de la température. Cet effet d'élévation et de refroidissement soudain aura comme impact de figer le verre dans un état 'perturbé'. Bien que le verre ne soit pas un matériau ordonné comme un cristal, il est possible d'associer une structure au matériau avec une certaine température d'équilibre telle qu'illustrée à la Figure 15-a) où des cellules à 4 et 6 atomes sont représentées à titre d'exemple. Or en changeant la température, la matrice du matériau sera perturbée et si le refroidissement est assez rapide, le système n'aura pas le temps de revenir à l'équilibre. Il est alors possible d'associer cet état perturbé à une température générant ainsi le concept de température fictive (T_f) dans lequel le verre est figé. Chaque température du verre sera associée à une densité. Il est important de rappeler que la vitrification est un processus où l'on fige un matériel dans un état désordonné et peut nécessiter l'utilisation de haute température. Cet historique thermique du verre aura une importance sur le changement d'indice de réfraction à savoir si la densité et donc l'indice de réfraction diminuent ou augmente [77]. Néanmoins, les effets thermiques sont responsables d'un changement d'indice de réfraction dans l'ordre de $\Delta n = 10^{-3}$ [71, 77].

2.5 Profils de changements d'indice de réfraction répertoriés

Dépendamment des conditions d'écritures et des phénomènes en jeux discutés précédemment, de nombreux changements structuraux ont été signalés et catégorisés selon l'intensité et la dose reçue (fluence). Pour de faible valeur de fluence et d'intensité, un régime de modification isotrope de l'indice de réfraction a été rapporté [71] tel que présenté à la Figure 16 pour un verre de type Gorilla glass® [31]. Le changement d'indice de réfraction dans ce régime est parfait pour la génération de guide d'onde ou de structure photonique, car il est plus lisse et continue. La valeur du changement d'indice est intimement liée au matériau et peut être positive ou négative. Ce régime est caractérisé par une modification de l'indice de réfraction de manière isotrope localisée autour du volume défini par la focale. Si l'on augmente l'intensité tout en restant à fluence faible, on peut observer un régime d'écriture où il y a réorganisation structurale de la matière de manière à former des nanostructures telle que démontrer à la Figure 16-b). Il y a plusieurs mécanismes à l'étude quant à la mécanique de formation de ces zones, mais elles semblent être causées par un effet interférentiel entre

l'impulsion laser et le plasma générant des zones successives de concentration et déplétion en oxygène. Cette réorganisation est influencée par la polarisation du faisceau et si elle est linéaire, alors les nanostructures s'orienteront perpendiculairement à la polarisation [76]. En augmentant encore l'intensité, il est possible de générer des bulles de dioxygène [74, 75] entourées d'une zone de densification causée par l'onde de choc émise lors des processus de relaxation thermiques du matériau [78, 79] telle qu'illustrée à la Figure 16-c).

En accointance à l'intensité de l'impulsion, le niveau de fluence va aussi être un facteur déterminant dans l'écriture laser fs, car comme discuté dans la section 2.3.4, il peut y avoir accumulation thermique entre les impulsions. Cette accumulation thermique peut élever drastiquement la température locale du matériau, telle qu'illustrée à la Figure 12, et être à l'origine des régimes (isotrope, nanoréseau, bulle) de modifications d'indices décrits précédemment. Comme expliqué dans la section précédente 2.3.3, le régime est dépendant du recouvrement spatio-temporel entre les impulsions. Expérimentalement, il existe trois régimes associés à ce phénomène pour le verre, < 100 kHz, entre 100 kHz et 1 MHz et > 1 MHz [80, 81]. Pour le 1^{er} régime, il n'y a pas d'accumulation thermique significative, la chaleur est entièrement diffusée avant l'avènement de la prochaine impulsion. C'est le régime de changement isotrope de l'indice de réfraction. Cependant, il a été observé qu'en fonction de l'énergie de l'impulsion, la diffusion thermique permet une expansion hors focale de la zone affectée, influençant la largeur des inscriptions des structures. Dans le cas de la zone intermédiaire, la diffusion thermique et l'accumulation thermique sont présentes. Ainsi, il y aura une augmentation de la température près de la région focale, ce qui affectera l'indice de réfraction de la structure en fonction de la fluence. Pour le régime > 1 MHz, le changement structurel est clairement hors de la zone focale et la structure caractéristique est composée de plusieurs couches d'indice de réfractions [82] différentes tel qu'illustré à la Figure 16-d).

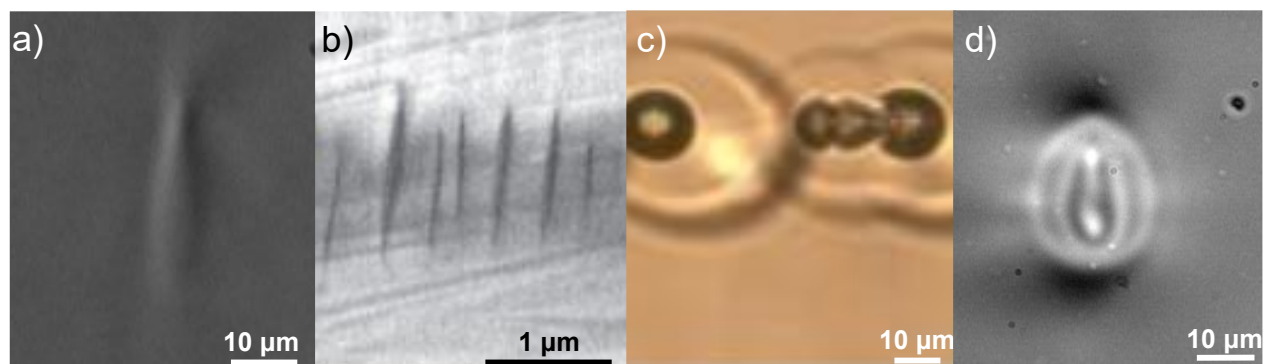


Figure 16 Différents régimes d'écriture laser fs selon l'intensité et la fluence. Profil en coupe a) du régime d'écriture isotrope, b) vue de dessus montrant la formation de nanoréseaux ; adapté de *Liang et al.* [83] c) vue de dessus des bulles générées à haute fluence/intensité ; extrait de *Bellouard et al.* [84] et d) vu en coupe d'une inscription en régime d'accumulation thermique.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Station d'écriture au laser fs

Le laser utilisé est un Pharos, un système produit par la compagnie *Light Conversion*, délivrant une impulsion de 250 fs limité en transformateur de Fourier, centré à 1030 nm (Figure 17), avec un taux de répétition et une puissance moyenne maximale de respectivement 606 kHz et 8 W. Le système inclut une paire de prismes ajustables permettant d'obtenir une longueur d'impulsion pouvant aller jusqu'à 10 ps. Le taux de répétition interne de la cavité laser peut-être diminuée jusqu'à 50 kHz en conservant la pleine puissance moyenne (8 W). Un '*pulse picker*' intégré permet de changer le taux de répétition du laser sans modifier l'énergie de l'impulsion qui est calculé avec le taux de répétition interne. Cette source laser est couplée à un '*optical parametric amplifier*' (OPA), dénommée Orpheus. Ce système offre trois configurations optiques possibles soit, la sortie de la pompe directement à 1030 nm, une sortie doublée en fréquence afin de générer 515 nm et une sortie OPA ajustable en longueur d'onde. La seconde configuration à 515 nm sera celle utilisée pour notre expérience. L'impulsion laser sera également doublé en taille tel qu'illustré à la Figure 17 afin de s'ajuster à la pleine grandeur de l'objectif de microscope. Des objectifs de marques Olympus PLAN ayant une ouverture numérique de 0.25, 0.4, 0.55 ou 0.65 ont été utilisés tout dépendants du résultat souhaité. Le calcul du paramètre de Keldysh tel qu'exprimé à l'équation (2.18) présentée à la section 2.2 donne une valeur de $\gamma = 1.23$ pour une impulsion de 300 mW, 606 kHz, avec un objectif de 0.55 de NA, indiquant que le processus d'ionisation est un mélange d'ionisation multiphotonique et tunnel. L'échantillon est placé sur une station mobile en deux dimensions (X,Y) ayant une portée de 30 cm sur 30 cm. L'objectif de microscope est placé sur une station mobile linéaire afin d'assurer le mouvement en Z. Le tout est contrôlé par un contrôleur de moteur Aerotech 3200 qui est relié à un ordinateur. La programmation des mouvements de la machine s'effectue à l'aide du langage de programmation G-code. Pour des structures complexes tel le logo de Polytechnique Montréal présenté à la Figure 17, il est aussi possible de réaliser une vectorisation à l'aide du logiciel *Inkscape* pour générer le code à partir d'une image.

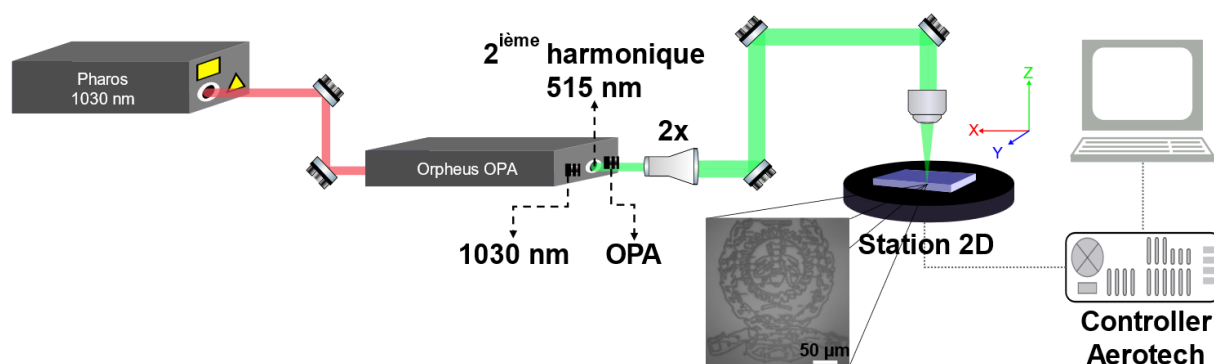


Figure 17 Représentation schématique du système d'écriture au laser fs. Le laser est doublé en fréquence à l'aide de l'amplificateur paramétrique optique (OPA) en utilisant la sortie de seconde harmonique et est aussi doublé en taille à l'aide d'un système expandeur de faisceau composé de deux lentilles. Le logo de Polytechnique est inscrit à l'intérieur d'un diamant.

3.2 Systèmes d'analyses

Il existe plusieurs configurations possibles afin d'analyser l'échantillon à la suite de l'écriture au laser fs. L'analyse la plus simple et rapide est l'observation au microscope de la structure inscrite comme présenter à la Figure 18 par la configuration b). Un miroir peut être placé sous l'échantillon pour augmenter le contraste généré par l'inscription. Cette configuration nous permet de vérifier s'il y a eu inscription ou non, nous donne de l'information sur la structure globale inscrite dans le plan (X,Y) et permet d'obtenir de l'information sur la qualité de l'inscription. Comme présenté dans la section b), la structure inscrite peut apparaître lisse ou rugueuse, transparente ou foncée. Une inscription rugueuse est généralement mauvais signe pour des guides d'onde, mais cette observation doit être complétée avec d'autres observations avant de tirer une conclusion. Pour le cas de polymères où le matériau subit un photo-noircissement, la zone inscrite sera foncée, mais encore une fois, cette observation doit être couplée avec une autre afin de la valider.

Une méthode complémentaire est l'analyse de la coupe transverse où les deux surfaces de l'échantillon ont préalablement été polies. Ainsi, une polisseuse Ultrapol de Ultra Tec Manufacturing, Inc a été utilisée avec une série de papier de polissage au diamant appliqué successivement, du plus gros grain au plus petit (30/5/1/0.5 et 0.1 μm). Pour des échantillons ayant une largeur plus petite que 4 cm, les papiers furent alternés au 5 minutes sauf pour le papier de

finition ($0.1\ \mu\text{m}$), qui lui fut utilisé pour 10 minutes. Pour des échantillons plus larges, un temps plus important est requis dépendamment de la largeur de l'échantillon. Tout dépendant de l'information recherchée, le système d'analyse transversal peut prendre différentes formes. Comme illustré à la Figure 18-a), une source blanche en espace libre peut être employée tout comme une fibre optique couplée bout à bout (*'butt coupling'*) avec le guide d'onde. La source en espace libre est utilisée pour avoir une idée de la structure de l'inscription dans le plan (Y,Z) ainsi que des endroits où la lumière est guidée. Une absence de lumière peut être un indicateur d'un indice de réfraction plus faible par rapport à son environnement immédiat, d'un endroit qui diffuse la lumière ou d'une absorption de la lumière. La source couplée bout à bout est utilisée pour la mesure des modes optiques, des pertes et du spectre en transmission ou réflexion. A la sortie du guide d'onde, il est possible de coupler la lumière dans une fibre bout à bout, ou bien de venir capter le mode guidé avec un objectif de microscope c) afin de le projeter sur un détecteur d) (Caméra ou puissance mètre).

L'autre technique afin de mesurer les pertes consiste en l'utilisation d'un réflectomètre à rétrodiffusion optique (OBR) de type Luna 4600. La Figure 19 démontre une mesure typique d'un guide d'onde de 12 cm réalisée par cette méthode. Cet appareil évalue le taux de diffusion Rayleigh rétrodiffusée par le guide en fonction de la longueur. Bien que possédant une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de microns, cet appareil a certaines limitations dans son application. Premièrement, il fonctionne dans la bande de 1525 à 1610 nm pour un guide monomode. Deuxièmement, cet appareil est très sensible aux réflexions de Fresnel provenant du changement d'interface, fibre-air-guide à l'injection et à la sortie. Ces réflexions vont générer des pics intenses ayant des queues évanescences éclipsant le signal Rayleigh sur une certaine plage spatiale pouvant aller jusqu'à quelques centimètres comme démontré par les courbes en rouge à la Figure 19 où seulement 3 cm du guide d'onde de 12 cm est utilisable pour la mesure. Ainsi, pour des longueurs d'échantillons dans cet ordre de grandeur, il est impératif de réduire ces pics soit en ajoutant un liquide ou gel d'indice à la surface d'injection et de sortie afin de réduire voire éliminer les pics de Fresnel. La mesure de pertes est réalisée en effectuant la pente moyenne du signal sur la longueur utilisable du signal telle que représentée en blanc. Troisièmement, cette mesure repose sur les pertes relativement à une certaine longueur et devient rapidement limitée pour de faibles longueurs de guide d'onde. La précision sur la mesure est de l'ordre de 0.1 dB ce qui implique que les pertes sur toute la longueur doivent être plus hautes que cette mesure. Or, ceci impose une limite stricte pour de courts guides d'onde à faible perte où cet appareil n'aura pas la précision requise pour la mesure.

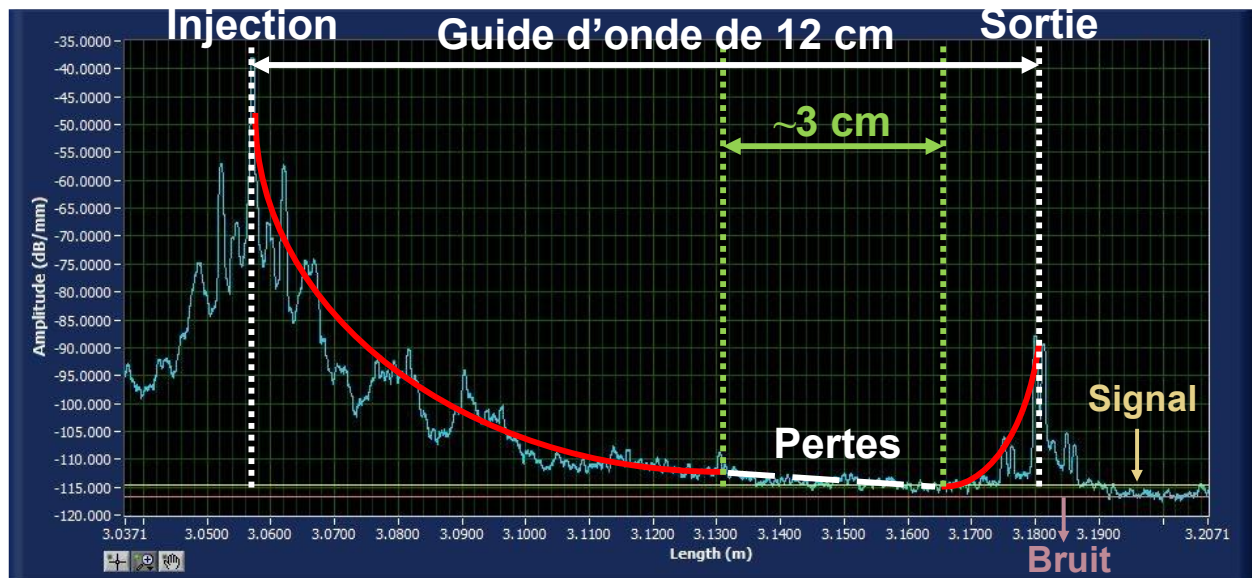


Figure 19 Mesure typique à l'OBR montrant le signal Rayleigh rétrodiffusée en fonction de la position dans l'espace permettant ainsi de mesurer les pertes de propagation d'un guide d'onde de 12 cm. La différence d'indice entre l'interface fibre-air-guide d'onde à l'injection et guide d'onde-air à la sortie donne naissance à deux pics intenses dus à la réflexion de Fresnel ayant un effet de queue démontrée en rouge venant ombrager les données de sorte que seulement 3 cm du 12 cm de guide d'onde est utilisable. L'intensité et donc la portée des réflexions peuvent être réduites en utilisant un gel d'indice à l'entrée et la sortie.

Le changement d'indice de réfraction maximal induit par l'écriture laser fs est mesuré à l'aide d'un système de microscopie en changement de phase, le Ripper, fournit par *photonova.inc*. Ce système permet d'obtenir le profil du changement de phase à 633 nm induit par l'inscription fs. En connaissance des dimensions de l'inscription pouvant être recueillie par analyse de la coupe transversale et pour un changement de phase isotrope (Figure 16-a), il est possible de simplement calculer le changement d'indice de réfraction induite par la relation (3.1)

$$\Delta n = \frac{\Delta \phi \lambda}{2\pi h} \quad (3.1)$$

Où $\Delta \phi$ est le changement de phase mesurée, λ la longueur d'onde du laser de mesure (633 nm), et h la hauteur en z de l'inscription. Ce système possède un bruit en phase de 10 mrad ce qui correspond à un changement d'indice de réfraction de $\Delta n = 6 \times 10^{-5}$. Pour des modifications d'indice plus complexe avec différentes couches tel que représenté à la Figure 16-d), un algorithme

génétique a été développé [82] où l'utilisateur doit fournir en entrée un modèle de la forme extirpée de mesure prise de la coupe transversale et la mesure du changement de phase. L'algorithme reconstruit le profil du changement d'indice à partir de ces deux entrées afin de trouver le profil réel.

3.3 Verres utilisés

Le projet consiste à inscrire des structures photoniques soit dans le verre de l'écran de type Gorilla glass® produit par Corning ou bien dans la couche protectrice amovible ajoutée au téléphone intelligent disponible commercialement produit par Bodyguardz ®. Dans les deux cas, il s'agit de verre trempé composé respectivement d'alcali-aluminosilicate et d'aluminosilicate. Pour les deux verres, le procédé implique une trempe thermique et chimique. La trempe chimique s'effectue au moyen d'un processus d'échange ionique consistant à remplacer les ions de sodium Na^+ par des ions de potassium K^+ sur une couche de 50 μm d'épaisseur près des surfaces dans le cas du Gorilla glass®. Le fait que les ions de K^+ occupent plus d'espace que les ions de Na^+ crée une zone de compression à la surface améliorant ainsi la résistance du verre.

3.4 Propriété du polymère

Une autre stratégie envisagée menant à l'inclusion de structures photoniques au téléphone intelligent est le développement d'une couche amovible sous forme de bandelette pouvant être déployée à la surface de l'écran. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) de type Sylgard-184 de Dow Corning semble être un polymère adéquat pour cette tâche, car il est facile à travailler, modifiable, accessible, transparent dans le visible, durable, inerte et à faible coût. De plus ce polymère présente aussi d'autres caractéristiques intéressantes comme sa biocompatibilité ou son élasticité élargissant ainsi ces possibilités d'utilisations à d'autres domaines d'applications. Ce polymère est formé du mélange de deux composés liquide soit un agent liant et un agent de base selon un ratio recommandé de respectivement 1:10 tel qu'illustré à la Figure 20-a). Le mélange est par la suite grossièrement mélangé à la main pendant 2 minutes pour ensuite être placé dans un sonicateur pendant 20 minutes. Par la suite, il sera placé dans une chambre à vide pour retirer les bulles d'air pendant 30 minutes. Le mélange sera alors placé dans un moule de 10 cm sur 3 cm par 1 mm et puis mis au four à 70 °C pendant 90 minutes pour finalement former une bandelette comme

présentée à la Figure 20-b). Le polymère ainsi formé est constitué d'une chaîne de Si-O avec des terminaisons de groupe méthyle CH_3 . Il est important de noter que les paramètres de polymérisation utilisés ont un impact sur les propriétés du matériau. Ainsi, la température du processus de durcissement influencera les propriétés mécaniques du matériau telle la limite d'élasticité plastique, qui sera plus grande ou bien le module de Young ainsi que l'indice de réfraction qui seront plus faible pour de faible température de polymérisation comme démontré en [85]. Le ratio d'agent liant versus celui de base est aussi important et influencera de la même manière que la température les propriétés du matériau comme démontré en [86].

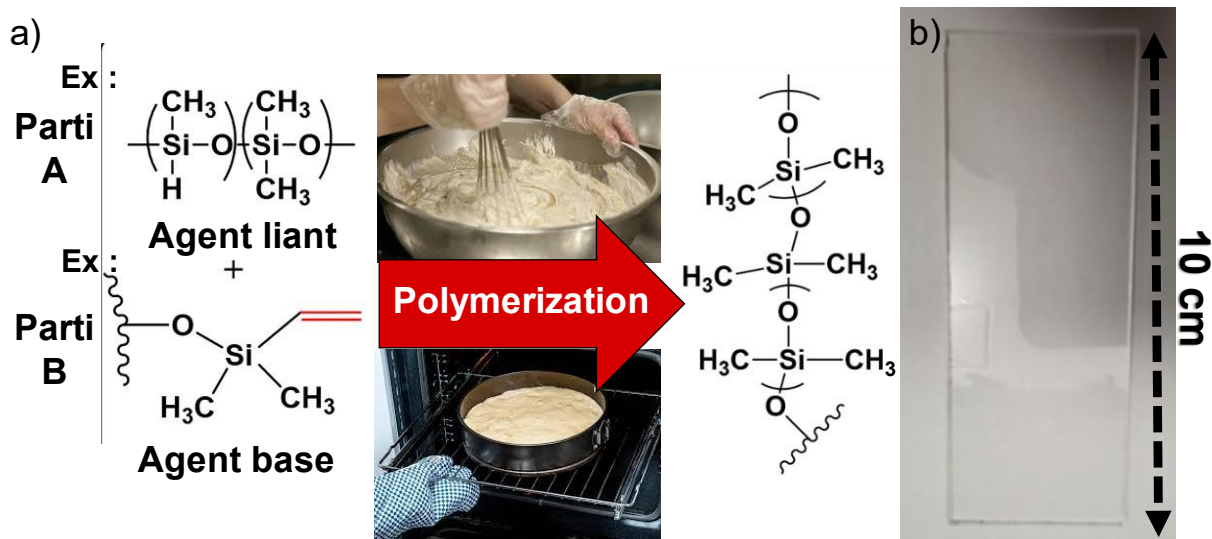


Figure 20 Schéma montrant la procédure menant à la création de la chaîne de polymère à partir de l'agent liant et de l'agent de bases résultant en la bandelette de PDMS en b).

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: EFFECT OF FS LASER EXPOSURE ON THE STRENGTH OF TOUGHENED MULTIMEDIA GLASS

Auteur : Jean-Sébastien Boisvert, Sébastien Loranger, Pierre Lorre, Victor Lambin Iezzi et Raman Kashyap

Contributions des auteurs : Jean-Sébastien Boisvert a réalisé les écritures au laser fs, réalisé les expériences de rupture, mesuré et compilé les résultats, réalisé l'analyse statistique de Weibull et de Kolmogorov-Smirnov à deux paramètres et écrit le manuscrit. Sébastien Loranger a aidé avec la mesure du changement d'indice de réfraction et l'établissement des analyses statistiques. Pierre Lorre a contribué à l'élaboration du montage expérimental et à la mesure du profil d'indice de réfraction. Victor Lambin Iezzi à réaliser le dessin 3D à la figure Figure 21-a) et à contribuer à son élaboration. Tous les auteurs ont participé à la révision du manuscrit. Raman Kashyap est responsable du financement et de la supervision.

Aperçu dans le contexte de la thèse

Cet article s'adresse aux deux premières questions de recherche présentées dans cette thèse à savoir si l'intégrité mécanique du verre est affectée par l'inscription au laser fs et si le changement d'indice de réfraction peut être augmenté en changeant les paramètres d'écritures. Pour ce faire, une ligne d'écriture à 515 nm par rapport à 1030 nm utilisée lors du travail subséquent par Dr. Lapointe [29], fut établie passant ainsi d'un régime d'absorption de 4 à 2 photons. Cet article fut publié dans la revue '*Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 521, 1 October 2019, 119467*'.

4.1 Abstract

Femtosecond laser written waveguides have been previously proposed as potential compact photonic devices in multimedia glass covers. The structural modification induced by laser irradiation may however affect the mechanical strength of this protective glass layer. Therefore, the impact of such femtosecond laser radiation on the mechanical strength of toughened multimedia to determine if inclusion of photonics structures into this glass is suitable, is investigated in this work. Inscriptions written using a 250 fs laser center at 515 nm at different writing speeds (1–300 mm/s), pulse energy (0.495 to 1.32 μ J), density (number) of inscriptions (up to 50) and depth

of the inscriptions (20 to 200 μm) from the surface, were submitted to Weibull analysis and the two parameters Kolmogorov-Smirnov (K-S) test. No degradation between a set of pristine and fs inscribed samples were observed showing that femtosecond laser inscription inside this type of glass does not alter its mechanical properties significantly.

4.2 Introduction

Intense energy density provided by focusing femtosecond laser radiation into the bulk of the glass enables the local modification of the refractive index (RI). From the study of the optical breakdown in pure SiO_2 [36] to the writing of optical devices [37] such as waveguides [87, 88], gratings [39], memory storage [89], many applications have been reported to date. Recently, photonic devices inside smartphone glasses were demonstrated [27, 28]. This concept could open the possibilities of adding new functionality in smartphones, hence improving their versatility. However, the toughened glass (TG) is designed to protect the screen of the cellphone and any modification of the glass could potentially lead to degradation of its mechanical properties, making it more susceptible to breakage, which would not be acceptable for the intended application in the long term. Since femtosecond laser writing inside TG induces a local modification of the glass, it can be treated as a flaw and the impact of written devices on the mechanical strength of the glass becomes a major preoccupation that could compromise the integration of photonics circuits for smartphone application. Hence the need to study the impact of fs inscription on the mechanical strength.

Glass is a material subject to brittle fracture, i.e. it is not a ductile material where the deformation contributes to the even distribution of the applied stress and there is no plastic deformation capable of absorbing excess energy before a fracture appears. Therefore, any microscopic flaw present before or after fs laser exposure, can become a seed for fracture propagation. The weakest flaw, which may lie in the microscopic structure, will produce a chain mechanism which will result in a rupture of the material on the macroscopic scale. The nature, size and location relative to the pressure point of these flaws can severely change the maximal stress the material can sustain before failure, introducing a scatter in the value of failure strength. Hence, a probabilistic approach is required to evaluate this situation. The Weibull distribution, introduced by Waloddi Weibull [90], is commonly used to analyze such distributions [91-93] where a scatter in the fracture strength of

specimen of identical volume under the same loading conditions can be found. This distribution analyzes the probability of rupture of a material under a stress condition and is based on the weakest link theory which states that the glass will break if the applied strength matches the critical strength of the weakest flaw [94]. The cumulative probability function of the Weibull distribution, known as the three-parameters Weibull distribution, represents the probability of failure with the applied strength (from 0 to 1, where 1 indicates that a stress σ has a 100% chance of breaking the material) and can be described by Eq. (4.1).

$$P = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (4.1)$$

Where σ is the applied stress at the moment of failure, σ_0 is the stress corresponding to a 63.2% probability of failure referred to as the characteristic strength, σ_u corresponds to a known lower strength boundary and m is the Weibull modulus representing the scatter of the distribution. Since no information about the distribution is known, σ_u must be set to zero and then Eq. (4.2) can be simplified to a two-parameters Weibull distribution which is a common distribution used to analyse the strength of brittle material [95-97].

$$P = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (4.2)$$

A higher modulus m is desirable and is associated with a narrower distribution leading to a better prediction of the failure of the sample. A higher characteristic strength is associated with a stronger set of samples.

The probability P is given for various stress, σ , by performing a statistical study of N samples. The Least-Mean Square (LMS) is the least biased method [95-98] for a sampling higher than 20. This method consists of establishing a ranking order j from the lowest value to the highest and divided by the number of sample N . A value of 0.5 is subtracted to the ranking to get rid of boundary value problems. The probability of failure for each sample j of stress-at-failure σ_j , where $\sigma_j < \sigma_{(j+1)}$, is then given by Eq. (4.3).

$$P_j = \frac{j - 0.5}{N} \quad (4.3)$$

Besides using Weibull statistics, the data are analyzed with the two-parameters Kolmogorov-Smirnov (K-S) test which is a non-parametric test that requires no-assumption on the distribution [99]. This test compares two empirical distributions to determine if they are related to the same population. The null hypothesis is that there is no significant change between those two distributions. To reject the null hypothesis, one needs to examine D_{stat} , which is the comparison between the maximum difference of two cumulated density functions (C.D.F.), and D_{crit} which is the maximum tolerated difference between the two C.D.F.s. D_{crit} is a function of the size of the tested sample distribution and the confidence level α .

$$D_{stat} = \max |F_{pristine}(x_i) - F_{test}(x_i)| \quad (4.4)$$

$$D_{crit} = n(\alpha) \sqrt{\frac{n_{pristine} + n_i}{n_{pristine} n_i}} \quad (4.5)$$

Where $n_{pristine}$ is the number of pristine samples tested and n_i is the number of samples for the tested population. The null hypothesis is then rejected if the $D_{stat} > D_{crit}$ at $1-\alpha$ confidence level. The number $n(\alpha)$ of 1.36 comes from the literature [99, 100] for a given α of 0.05%. By presenting our population to this test, it is possible to determine if the difference between our distributions is significant enough to state whether they come from two different populations and therefore investigate whether or not inscribing waveguides in TG changes the glass toughness significantly.

4.3 Experimental method

The TG glass use in this experiment is the Corning Gorilla Glass ® 3 [101] which is an alkali-aluminosilicate glass. This glass is 750 μm thick and is chemically strengthened by the exchange of K^+ ions creating two stress layers of approximately 50 μm on both surfaces. Stress pressure was then applied to the samples to determine their stress breaking point. The samples were inserted on top of a metal ring of 4 cm and 4.5 cm inner and outer diameters, respectively. The force was applied at a constant rate with a steel ball in the center of each 6 cm by 6 cm sample of glass until failure. The system used to apply the force, shown in Figure 21-a), consists of a lever arm system with a multiplication factor of 5. The stress was measured with a scale at the point of application

of the force. There is an angle of 20° between the glass plate and the arm supporting the steel ball. The inscriptions were oriented in the direction of the applied stress as represented in Figure 21-a). They were inscribed near the surface on which the pressure is applied so that the inscriptions would be submitted to compressive stress. Each test was performed 30 times to collect sufficient statistical data which was compared with a pristine set of samples in which no inscriptions were inscribed.

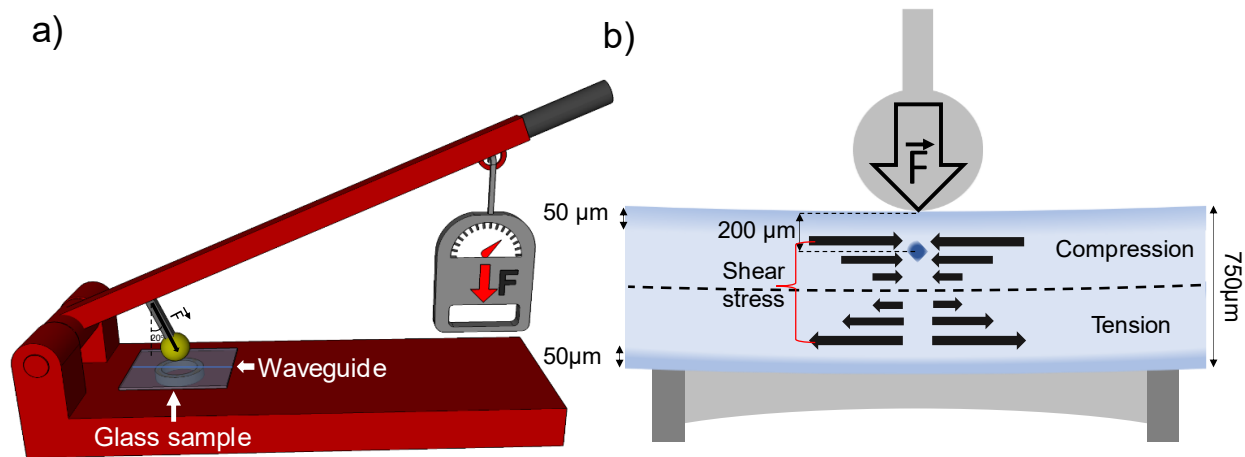


Figure 21 Setup used a) to apply the force with a steel ball a) at the center of a sample where an inscription is inscribed near the surface of applied force. Unless otherwise stated, inscriptions are inscribed at a depth of 200 μm under the surface in the bulk of the material far from the K^+ stress layer. Depending on the position relative to the middle plane of the glass sample, the inscriptions will be exposed to a compressive, or a tensile shear stress that increases as the inscription moves away from the middle plane.

Structures were written in the center of each sample of glass using a laser wavelength of 515 nm, a repetition rate of 606 kHz, with a writing lens of 0.65 numerical aperture (NA) and a pulse width of 250 fs. 515 nm writing wavelength was chosen because it provides a more efficient writing process which result in higher refractive index change compared to a three or more photons absorptions process since only two-photon are needed to cross the bandgap of the material. The pulse energy was varied from 0.495 μJ to 1.32 μJ and the writing speed was varied from 1 mm/s

to 300 mm/s. For the influence of depth of the writing, inscriptions were written at a depth of 200 μm , 60 μm and 20 μm . Depending on the writing speed, the RI change observed appears to be negative or positive. In both cases, waveguides supporting a single mode Gaussian field were inscribed by respectively direct writing (positive RI change) or cladding writing (negative RI change) [102], shown in Figure 22-a). Cladding writing involves the writing of several negative RI change channels around the guiding channel as shown in Figure 22-b).

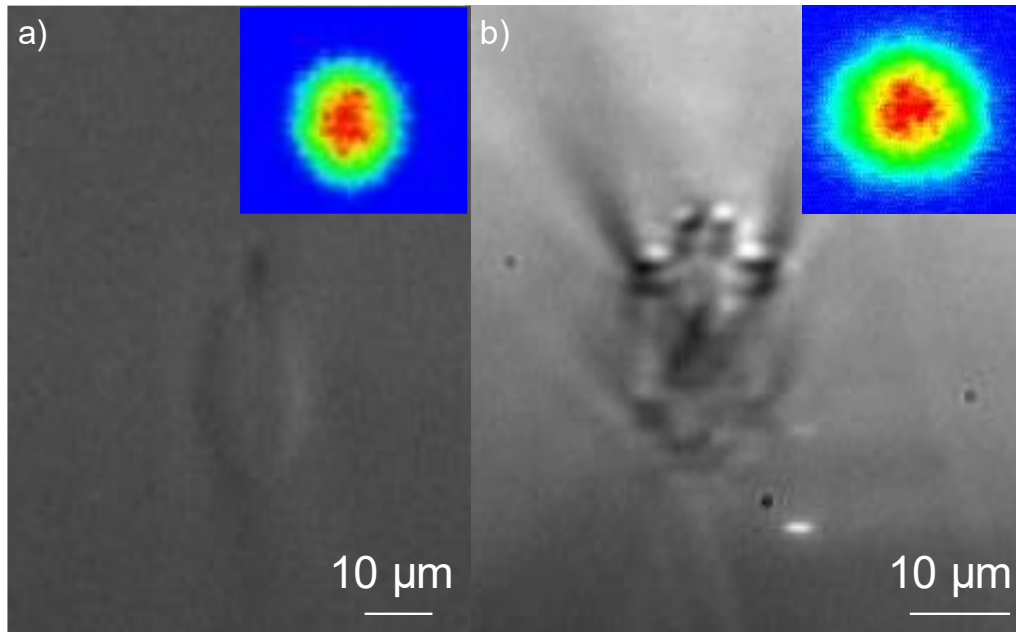


Figure 22 Cross-section view of a) a waveguide written by a single inscription, b) a cladding inscription where multiples negative RI change inscriptions form a cladding around the guiding region. The insets show the near-field Gaussian mode profile at 1550 nm.

Each of the waveguides were made inside a 10 cm long sample of Corning Gorilla Glass [®]. The numerical aperture of the single pass waveguide Figure 22-a) was 0.016 with a measured loss of 0.3 dB/cm. For the cladding written waveguide Figure 22-b), the numerical aperture was of 0.023 with a measured loss of 0.5 dB/cm. The numerical aperture was measured by the angle of the beam exiting the waveguide. The loss was measured using an optical back reflectometer OBR measuring the decrease in Rayleigh scatter with propagation distance in our waveguides.

4.4 Results and discussion

To investigate the impact on the mechanical strength for the implementation of photonic structures inside glass, crucial parameters must be considered. First, photonic devices in multimedia glass could require multiple waveguides, therefore the influence of the number of inscriptions within a single glass plate was tested. Set of samples with a single, 10 and 50 inscriptions inside the glass at a depth of 200 μm below the surface spaced by 300 μm were tested. Also, implementation of waveguides near the surface is desirable for making sensors that interact directly with the outside world. The TG glass, mostly used in smartphones, is a glass with a specific structure in which a stress layer is present at the top and the bottom surfaces as shown in Figure 21. The compressive stress layers strengthen the glass, however investigation of the potential weakening of the glass by waveguide inscription in the stress region must be addressed. Furthermore, the inscription will be also subject to a stronger shear-compressive force in the region near the surface which could prove to be detrimental to the TG. Therefore, inscriptions were written at a depth of 20 μm (in the stress layer), 60 μm (near the stress layer) and 200 μm (in the bulk of the glass). These inscriptions were single negative RI change direct writing like the ones used to form claddings for waveguides.

In addition, depending on the writing speed, the nature of the material change will be different. Indeed, as shown in, a high speed of writing produces a homogenous recess-like structure while lower speeds produce a heterogenous drop-like structure formed of many layers. Both homogenous and heterogenous structures shown in Figure 23 are achieved by changing the writing speed from low (1 mm/s) to high speed (300 mm/s). One can achieve similar result by also changing the repetition frequency, but we decided to focus on the speed as it is a more interesting metric from a process engineering point of view since it determines production time. Similar structures were reported in Schott AF45 borosilicate glass by *Eaton et al.* [58] and *Nolte et al.* [103]. Thus, the induced stress depends on the speed of writing. The RI changes were characterized using waveguiding analysis and transverse phase delay measurements [66]. The RI profile is reconstructed using the phase profile induced by the inscription and a genetic algorithm coupled with an image of the cross-section of the inscription. The RI changes in Figure 23-a) (high speed, low fluence) is negative and in the order of 0.8×10^{-4} . Two small bumps of positive RI variation on the side of the inscription can be observed on the RI profile which correlate with the near field

of the guided mode. The RI change is relative to the refractive index of the medium. For the transition state of Figure 23-b), an heterogenous structure begins to appear. The RI change is positive and non-uniform with the maximum variation in the center of the order of 0.4×10^{-4} . For the low speed (high fluence) regime of Figure 23-c), there is a multilayers structure of positive RI change. The maximum variation is observed surrounding the center region with a maximum RI change of 1×10^{-3} .

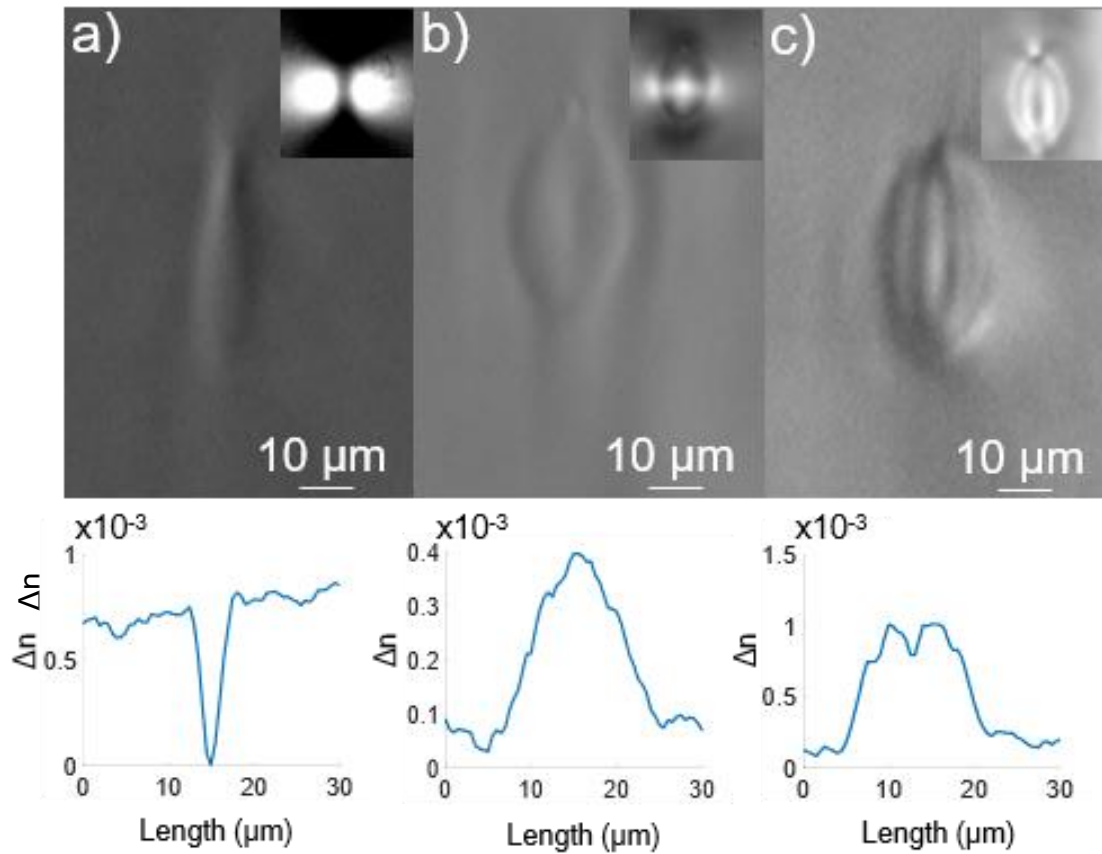


Figure 23 Cross-section view of, white light near-field and cumulative RI change of inscriptions written at a) 300 mm/s b) 10 mm/s and c) 1 mm/s. As observed in b) the structure begins to become heterogeneous while in c) a three-layer structure is seen. Those structures were written 200 μm below the surface with a pulse energy of 0.495 μJ.

Finally, the pulse energy is directly linked to the type and the strength of the flaws induced in the glass [37]. Depending on the intensity at the focal volume, many processes can occur and modify the affected region. Inscriptions were made using different pulse energy from 0.495 μJ to 1.32 μJ

corresponding to an average power of respectively, 300 mW to 800 mW. As shown in Figure 24, the writing energy used did not create a multilayer structure as it was the case for lower writing speeds presented in Figure 23. Change of writing energy seems to enlarge the affected zone.

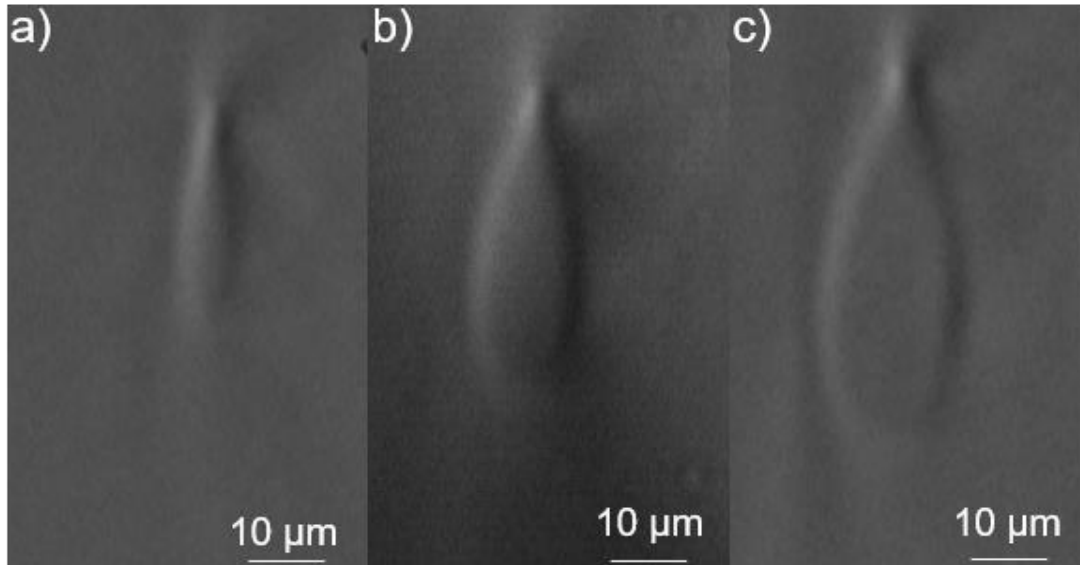


Figure 24 Cross-section view of inscription at a pulse energy of a) 0.495 μJ b) 0.908 μJ and c) 1.32 μJ . Inscription were made at 200 μm below the surface using a writing speed of 300 mm/s. Contrary to what we observed in Fig. 3, no heterogeneous structure appears with an increase in the pulse energy.

Each population is then compared to a pristine set of 30 samples without alteration. Except for the investigated parameters in each case, the inscription was at 200 μm below the surface, using a pulse energy of 0.495 μJ at a speed of 300 mm/s. Only simple one pass inscriptions were made using different recipes and concerning the number of inscriptions, they were all separated by 300 μm .

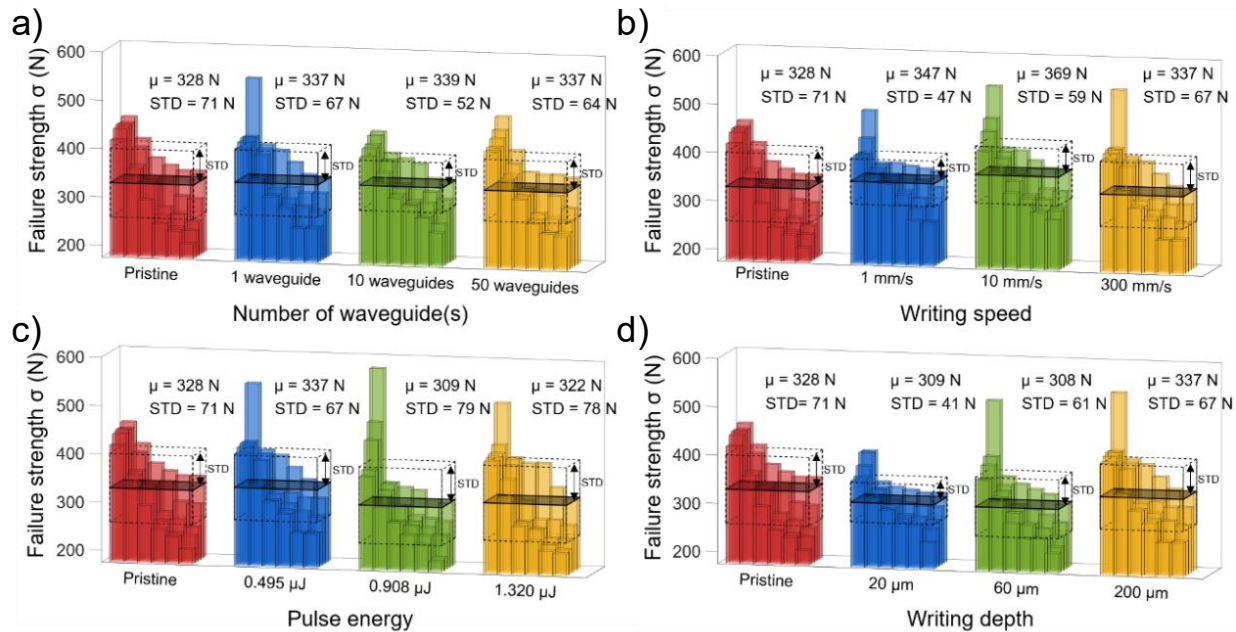


Figure 25 Three-dimensional bar graphs of failure strength of each population comprising 30 samples for a) different number of inscriptions inside the glass, b) different writing speeds, c) different writing energies and d) different depths of inscription relative to the surface. The average (μ) is indicated by the gray plane as well as standard deviation (STD) by the dashed box.

From the population distributions in Figure 25, one observes that in each case, the zone covered by the standard deviation overlaps every other population. In fact, for the number of inscriptions in Figure 25-a), the writing speeds in Figure 25-b) and the pulse energy in Figure 25-c), there is no evidence of a trend showing an impact on the mechanical strength of the glass. However, for the depth of the inscription Figure 25-d), there seems to be a trend by looking at the mean value μ , which decreases with depth. As shown in Figure 21, the shear-force will be higher as the inscription moves away from the middle plane of the sample in the compression region resulting in a higher stress experienced by the inscription. On the other hand, the standard deviation (STD) is also reduced making this glass more predictable in terms of failure strength. Then, it is a matter of the mean strength μ and predictability, and the meaningfulness of the difference between altered and pristine populations.

For each population in Figure 26, the D_{stat} used is at a confidence level of 95 %. From Figure 26-a), the Weibull analysis shows that the characteristic strength σ_0 of each test is slightly higher for the

samples with inscription(s) than the pristine one, although this small increase is well inside the first standard deviation limit. An increase in the Weibull modulus m can be also noted for inscribed inscriptions, which signifies a smaller distribution. The D_{stat} between the pristine population and each test is always below the critical value of 0.35 defined in [100] for K-S two sample test. The null hypothesis is not rejected, thus there is no observable difference between the pristine population and inscribed glass population according to the K-S test. Thus, the integration of many inscriptions using these writing parameters do not weaken the strength of the material.

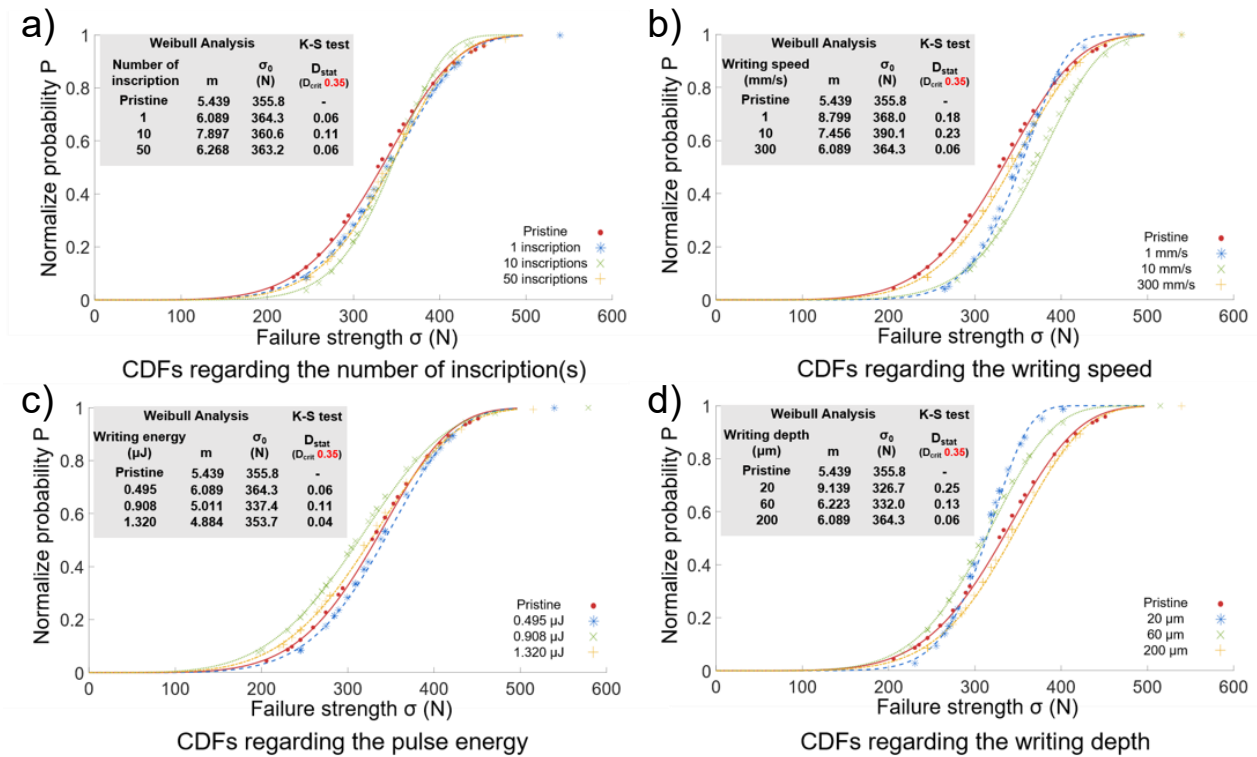


Figure 26 Cumulative density function (CDF), Weibull and two-parameters K-S, values for a) different number of inscriptions inside the glass, b) different writing speeds, c) different writing energies and d) different depths of inscription relative to the surface. The D_{stat} is calculated between the pristine distributions and the altered distributions.

From the Weibull analysis for different writing speeds shown in Figure 26-b), both the Weibull modulus and characteristic strength are slightly higher for the sample submitted to the femtosecond radiation than the pristine distribution, although no clear tendency can be observed. The K-S test for every speed used confirms the null hypothesis stating that there is no observable difference, at

a confidence level of 95%, between the failure distribution of a pristine sample and the distributions with inscription written at different speed. According to those tests, no weakening of the glass was found either at high speed where we have a homogenous inscription or at low speed where we have a heterogenous structure.

Once again, the K-S test shown in Figure 26-c) tends to demonstrate that for each pulse energy used, it fails to reject the null hypothesis, meaning that there is no significant change between the pristine distributions and the distributions with inscription at different pulse energy inside the glass. From the Weibull analysis, no clear tendency can be observed in the characteristic strength. However, the Weibull modulus does seem to get weaker as the pulse energy is increased. The scatter in the distribution is then higher meaning that the breaking point is less predictable. However, no significant observable change is measured, and it can be concluded that the inscriptions introduce an insignificant amount of weakening in the glass for all the regimes tested.

As observed from the Weibull analysis of Figure 26-d), a slight reduction in the characteristic strength is observed as the inscriptions come closer to the surface. Interestingly, the Weibull modulus once again gets higher with fs inscription as we get closer to the surface. The scatter in values is then lower, making the failure more predictable. The decrease in the characteristic strength as waveguides are inscribed closer and into the stress layer is not surprising, since the stress layer plays an important role in the structural integrity of the glass sheet. It can be expected that any defects inside or near this stress layer can reduce the overall failure strength of the material. The same tendency can be observed with the K-S test where the D_{stat} is increasing toward D_{crit} as the inscriptions come closer to the surface but never get higher than D_{crit} . Thus, we can conclude that the decrease in failure strength remains very small and within the acceptable margins as confirmed by the K-S test at a confidence level of 95%.

4.5 Conclusion

Glass modification with the view to making photonic structures such as waveguides using femtosecond laser inscription at a wavelength of 515 nm inside toughened glass [TG] was studied using Weibull analysis and the Kolmogorov-Smirnov test. Demonstration of waveguides supporting a single-mode Gaussian field were achieved by direct inscription, where the refractive

index increases in the exposed region, and by cladding writing in a regime in which the refractive index is reduced. Using the two-parameters Kolmogorov-Smirnov test and Weibull analysis, we have shown that there is no significant sign of weakening of TG strength caused by the femtosecond laser inscription with respect to the parameter used in this study. Several inscriptions (up to 50, written 300 μm apart) did not alter the strength of glass significantly. A slight tendency to weakening seems to appear when inscriptions are written near the surface, but the difference remains well within acceptable margins, giving the opportunity to inscribe photonic structures that can interact with the outside world as they can be placed close to the surface of the glass. Pulse energy was varied from 0.495 μJ to 1.32 μJ for inscription and no weakening of the glass was observed. Homogenous and heterogenous structures were observed when structures were written by varying the writing speed, yet again no sign of abated strength of glass is observed. Effect on the strength of the glass when the flaws are submitted to a tensile strain rather than a compressive stress is left for future work.

4.6 Additional informations

The initial data for each test is presented in Tables 1 to 4. As stated in the article, the normalized probability is given using the Least-Mean Square method (LMS).

$$P_j = \frac{j - 0.5}{N} \quad (4.6)$$

Table 2 Breaking force and associated probability for each sample of glass relative to the number of inscriptions into the sample.

Ranking	Normalized Probability %	Breaking force depending on the number of waveguide (N)			
		Pristine	1 waveguide	10 waveguides	50 waveguides
1	1.7	206	245	245	245
2	5.0	231	245	260	250
3	8.3	231	245	275	250
4	11.7	235	245	275	250
5	15.0	245	275	284	270
6	18.3	245	284	299	270
7	21.7	260	284	299	275
8	25.0	260	289	299	275
9	28.3	275	299	304	284
10	31.7	289	309	304	294
11	35.0	294	309	314	319
12	38.3	294	309	319	319
13	41.7	329	309	319	324
14	45.0	334	319	324	329
15	48.3	334	319	329	334
16	51.7	334	324	334	334
17	55.0	343	338	338	353
18	58.3	343	343	343	358
19	61.7	343	343	343	358
20	65.0	353	343	363	358
21	68.3	353	368	373	358
22	71.7	358	387	383	363
23	75.0	368	392	383	363
24	78.3	392	397	383	383
25	81.7	407	402	392	407
26	85.0	417	407	397	417
27	88.3	437	417	412	422
28	91.7	441	422	417	437
29	95.0	441	422	432	451
30	98.3	451	540	437	476

Table 3 Breaking force and associated probability for each sample of glass as a function of the writing speeds used during inscription.

Ranking	Probability %	Breaking force depending on the writing speed used (mm/s)			
		Pristine	1	10	300
1	1.7	206	265	280	245
2	5.0	231	265	294	245
3	8.3	231	270	294	245
4	11.7	235	289	294	245
5	15.0	245	294	299	275
6	18.3	245	299	309	284
7	21.7	260	309	314	284
8	25.0	260	319	319	289
9	28.3	275	324	324	299
10	31.7	289	329	329	309
11	35.0	294	343	334	309
12	38.3	294	343	334	309
13	41.7	329	343	353	309
14	45.0	334	348	358	319
15	48.3	334	353	363	319
16	51.7	334	353	368	324
17	55.0	343	358	368	338
18	58.3	343	358	373	343
19	61.7	343	363	373	343
20	65.0	353	363	383	343
21	68.3	353	368	387	368
22	71.7	358	368	397	387
23	75.0	368	373	407	392
24	78.3	392	373	407	397
25	81.7	407	373	412	402
26	85.0	206	265	280	245
27	88.3	437	397	422	417
28	91.7	441	397	451	422
29	95.0	441	427	476	422
30	98.3	451	481	540	540

Table 4 Breaking force and associate probability for each sample of glass as a function of the energy of the pulse used during the writing.

Ranking	Probability %	Breaking force depending on the pulse energy (μJ)			
		Pristine	0.495	0.908	1.320
1	1.7	206	245	196	221
2	5.0	231	245	201	226
3	8.3	231	245	231	226
4	11.7	235	245	245	235
5	15.0	245	275	245	245
6	18.3	245	284	250	245
7	21.7	260	284	260	245
8	25.0	260	289	265	265
9	28.3	275	299	270	265
10	31.7	289	309	270	270
11	35.0	294	309	275	275
12	38.3	294	309	275	280
13	41.7	329	309	275	280
14	45.0	334	319	280	280
15	48.3	334	319	299	280
16	51.7	334	324	299	319
17	55.0	343	338	304	319
18	58.3	343	343	304	334
19	61.7	343	343	309	343
20	65.0	353	343	324	368
21	68.3	353	368	329	392
22	71.7	358	387	334	392
23	75.0	368	392	334	392
24	78.3	392	397	343	402
25	81.7	407	402	343	402
26	85.0	417	407	368	407
27	88.3	437	417	378	412
28	91.7	441	422	437	417
29	95.0	441	422	471	432
30	98.3	451	540	579	515

Table 5 Breaking force and associated probability for each sample of glass as a function of the depth of the writing relative to the surface.

Ranking	Probability %	Breaking force depending on depth (μm)			
		Pristine	20	60	200
1	1.7	206	231	216	245
2	5.0	231	255	226	245
3	8.3	231	265	245	245
4	11.7	235	265	245	245
5	15.0	245	270	245	275
6	18.3	245	270	245	284
7	21.7	260	275	260	284
8	25.0	260	275	270	289
9	28.3	275	280	270	299
10	31.7	289	294	270	309
11	35.0	294	294	275	309
12	38.3	294	294	284	309
13	41.7	329	294	294	309
14	45.0	334	299	294	319
15	48.3	334	299	294	319
16	51.7	334	309	304	324
17	55.0	343	319	304	338
18	58.3	343	319	319	343
19	61.7	343	319	324	343
20	65.0	353	319	324	343
21	68.3	353	324	334	368
22	71.7	358	329	334	387
23	75.0	368	329	343	392
24	78.3	392	329	343	397
25	81.7	407	338	358	402
26	85.0	417	353	363	407
27	88.3	437	358	363	417
28	91.7	441	378	387	422
29	95.0	441	402	402	422
30	98.3	451	402	515	540

The Weibull parameters are found by performing a linearization of the two-parameter Weibull distributions Eq. (4.2)

$$P = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (4.7)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (4.8)$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right) = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad (4.9)$$

We then obtain a linear equation from which we can extract the Weibull modulus m and the characteristic strength σ_0 .

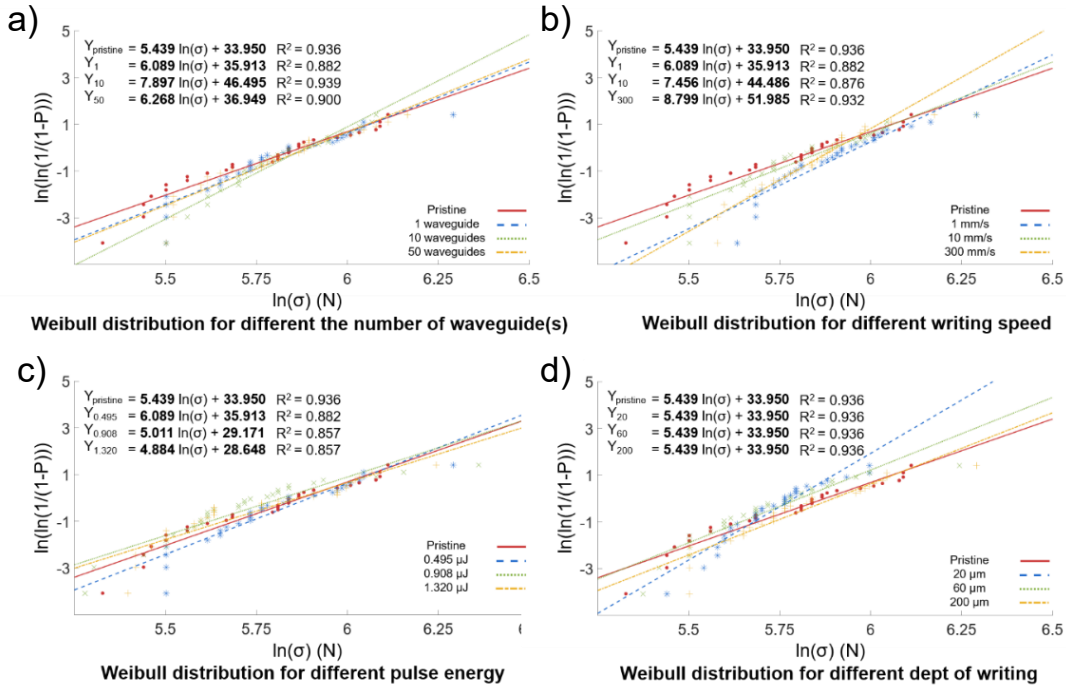


Figure 27 Weibull analysis for a) the numbers of inscriptions inside glass, a) different writing speeds used during the writing process, a) different pulse energy used during the writing process and d) different writing depth relatively to the surface. In each graph, one can relate the linear equation used to determine Weibull modulus m and the characteristic strength σ_0 .

To determine the critical value D_{crit} , for a two-parameters Kolmogorov-Smirnov test and a confidence level of 95% ($\alpha = 0.05$), the equation used was:

$$D_{crit} = 1.36 \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} = 0.35 \quad (4.10)$$

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: FS LASER WRITTEN VOLUME RAMAN-NATH GRATING FOR INTEGRATED SPECTROMETER ON SMARTPHONE

Auteur : Jean-Sébastien Boisvert, Sébastien Loranger et Raman Kashyap

Contributions des auteurs : Jean-Sébastien Boisvert a réalisé et analysé les écritures au laser fs, identifié les régimes d'inscription, réalisé la calibration et le traitement de données de la caméra RGB et écrit le manuscrit. Sébastien Loranger a aidé sur l'analyse et l'interprétation des données de la caméra RGB. Tous les auteurs ont participé à la révision du manuscrit. Raman Kashyap est responsable du financement et de la supervision.

Aperçu dans le contexte de la thèse

Cet article s'adresse à la deuxième et troisième question de recherche présentée dans cette thèse portant respectivement sur la valeur maximale de changement d'indice de réfraction induit et sur la capacité d'utiliser cette modification pour démontrer une application. Cet article fut publié dans la revue '*Scientific Reports*, 2023. **13**(1): p. 13717'. Accepté le 18 août 2023.

5.1 Abstract

In this work we demonstrate the integration of a spectrometer directly into smartphone screen by femtosecond laser inscription of a weak Raman-Nath volume grating either into the Corning Gorilla glass screen layer or in the tempered aluminosilicate glass protector screen placed in front of the phone camera. Outside the thermal accumulation regime, a new writing regime yielding positive refractive index change was found for both glasses which is fluence dependent. The upper-bound threshold for this thermal-accumulation-less writing regime was found for both glasses and were, respectively at a repetition rate less than 150 kHz and 101 kHz for fluence of $8.7 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ and $1.4 \times 10^7 \text{ J/m}^2$. A weak volume Raman-Nath grating of dimension 0.5 by 3 mm and 3 μm pitch was placed in front of a Samsung Galaxy S21 FE cellphone to record the spectrum using the 2nd diffraction order. This spectrometer covers the visible band from 401 to 700 nm with a 0.4 nm/pixel detector resolution and 3 nm optical resolution. It was used to determine the concentration detection limit of Rhodamine 6G in water which was found to be 0.5 mg/L. This proof of concept paves the way to in-the-field absorption spectroscopy for quick information gathering.

5.2 Introduction

Since their introduction in 1993 [2], smartphones have become devices that are widely used and integrated into our daily life all around the world. This integrated platform has evolved over the years by the increase of its computing power capabilities and the addition of new sensors and features. It has already replaced common commodity items such as the video or photographic cameras, alarm clocks, watches, Global Positioning Systems (GPS), calendars, the calculator, flash lamps, just to name a few becoming as powerful as a small computer with access to the web. The recent Covid pandemic has highlighted the potential of this tool to rapidly implement and distribute applications to a vast population in record time.

Photonics can be an interesting avenue to increase the capabilities and thus the potential of these devices. Manufacturers already have integrated new photonics sensors such as Lidars for augmented reality applications or pulse oximeter to acquire on field blood oxygen level and cardiac frequency to some recent model of smartphones. Simultaneously, many research groups are actively working to create new functionalities on this device using the already on-board sensors or developing new ones. Microscopy systems using smartphone cameras coupled with an algorithm have been demonstrated to count white or red blood cell [12] for blood sample analysis as well as detection of parasites [13], bacteria [14, 15] and viruses [16]. Blood sugar level can be detected by evaluating the ratio of the blue and green spectral components at the RGB camera [17]. Turbidity level of water using Mie diffusion can be also measured as shown in [22]. An optical breathalyzer based on the difference in evaporation rate with alcohol content of the fog generated in breath, was as well demonstrated [104]. Spectroscopy systems capable of measuring the water pH level have been also demonstrated with a resolution of 0.305 nm/pixel [19]. Detection of water contaminant like copper, chrome, fluor, lead, mercury or pesticides [21] was also investigated. Plasmonic resonance systems can be coupled with spectroscopy to detect agents that are transparent to the optical bandwidth of the camera and offer low concentration detection level of analyte in water (100 picogram/mL) of staphylococcal enterotoxin B as reported in [26].

However, these new functionalities often need additions of component as an add-on which consumes space. The space limitation problem is of concern in conditions when optimized devices are required. To tackle this issue, the idea of using the 750 μm thick protecting layers made of

Corning Gorilla glass in front of the screen to inscribe photonics devices was proposed by Lapointe *et al.* in [27]. With the help of femtosecond (fs) laser writing at 1030 nm, they demonstrated low loss single mode waveguide of 0.053 dB/cm at 1550 nm. They also demonstrated a refractive index (RI) measurement device based on the evanescent field interaction losses at the surface of the glass [28].

Fs laser functionalization of glassy material was introduced in 1996 by Davis *et al.* [35]. Such process uses non-linear effects such as multiphoton absorption or tunnel ionization[47] to cause permanent changes in the RI. The non-linear dependence on the electric field strength localizes the RI change only at the focal volume which permits the 3D modification into the bulk of the material. The nature of the RI change is highly dependent on the material and writing condition and arises from the sum of many contributions such as color center formation [69], structural changes in the glass matrix [71], or thermal effects leading to a change of density [77], to name a few. There is also a particular regime of thermal accumulation at high repetition rate which gives rise to large out-of-focal RI modification [58].

Following the research of Lapointe *et al.*, the integrity of the mechanical properties of the protective glass layer by such fs laser modification was studied and it was found that fs writing had negligible impact on the strength of the glass [31]. In the same study, it was shown that the RI change can be increased by one order of magnitude by reducing the number of photons needed (reducing the wavelength) involved in the writing.

In this paper, we first demonstrate a new writing regime without heat accumulation, which leads to highly resolved fine writing points with a positive index change. A positive index change is of particular interest for waveguide writing, while small index change region is critical to write grating with fine periods. This regime is not limited to a single glass, as we demonstrate it in two different glasses. Using this novel writing technique, we demonstrate a volume phase grating operating in the Raman-Nath regime[105] (VRNG) in front of the smartphone camera to generate an integrated smartphone spectrometer. The key is to produce a weak VRNG that does not significantly alter the traditional function of the camera but generates a spectrum when exposed to bright light illumination. Therefore, we propose to evaluate the possibility of using fs-written volume gratings in those glasses to realize an integrated spectrum analyzer using the smartphone RGB camera.

5.3 Methodology

The fs laser writing was performed using an 8 W Pharos laser system from Light Conversion featuring a 250 fs pulse length. This laser is coupled to an Orpheus OPA to double the frequency from the original 1030 to 515 nm. The fs laser pulse was focused with a 50 X, Olympus PLAN 0.65 numerical aperture (NA) microscope objective and the sample was put on a 3-axis writing system controlled by an AEROTECH 3200 controller. The repetition rate of the laser was controlled using a pulse picker to conserve the pulse energy. The polarization of the laser was parallel to the writing direction. The writing speed used was varied from 0.1 to 100 mm/s and the pulse energy from 82 to 825 nJ. Two types of glass were used for the writing, Corning Gorilla glass which is an alkali-aluminosilicate glass used for protection of multimedia screen device and tempered aluminosilicate glass which is a generic add-on removable protective layer from Bodyguardz easily available commercially. To measure the RI change induced, the Ripper system on loan from Photonovainc.com was used. This microscopy interferometric systems measure the relative phase change from the surrounding and, providing knowledge about 2D cross section profile of the inscription, could determine the RI change profile by using the following equation (5.1) [82].

$$\Delta n = \frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi h} \quad (5.1)$$

Where, $\Delta\phi$ is the measured phase change, λ the wavelength of measurement, which is 633 nm for that system and h is the height of the structure. The cross-section was measured with a classical microscopy system with a 60 X (0.8 NA) PLAN Olympus objective in the visible.

The cellphone used in this experiment was a Samsung Galaxy S21 FE featuring a 18 MP front camera in front of which the VRNG was placed to acquire the wanted spectrum as represented on Figure 28-a). A loading chamber composed of polymethyl-siloxane (PDMS) of 5 mm thickness and 3x3 mm was put in front of the camera as shown on Figure 28-a). A glass slide was put on the top of the chamber to seal it after the liquid is introduced. PDMS was selected since it sticks well to glass creating a sealed cavity. A small Halogen light source of 10 W was set at a distance of 15 cm from the front camera and the spectrum of the light source was characterized with a CCS100 spectrometer from Thorlabs as shown on Figure 28-b). To calibrate the recorded spectra, a 3-band

bandpass filter was used instead of the sample. Its transmission spectra with a halogen bulb illumination is shown on Figure 28-b).

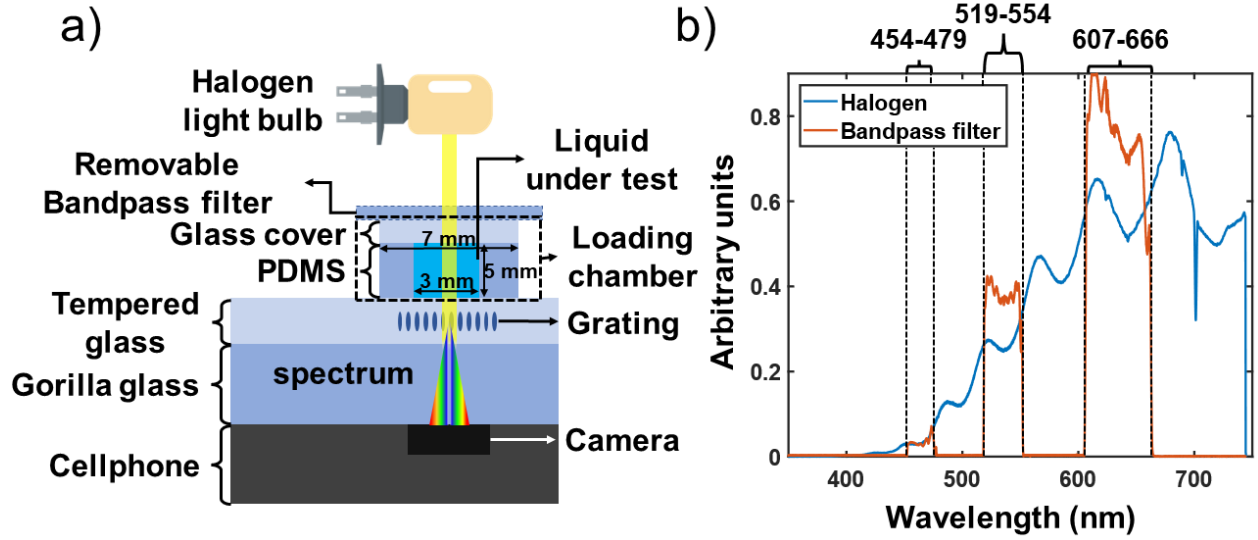


Figure 28 Schematic of principle of the spectrometer on smartphone. Here the grating is written on the removable tempered glass add-on protective layer, but it could also be integrated into the Gorilla glass itself. A loading chamber composed of PDMS can be added on top of the system to measure liquid absorption. In b) we show the spectrum of the halogen lamp without the sample and with the calibration bandpass filters in front of the grating to calibrate the spectrometer.

5.4 Result and discussion

5.4.1.1 Writing regime

In our previous study on fs laser writing into Corning Gorilla Glass [31], we have shown a thermally driven RI change affecting a large area beyond the focal point, thus generating a 20 by 40 μm multilayer structure. Such a structure is too large if one wants to make a grating of a few microns period. Eaton *et al.* [58] have simulated that by lowering the repetition rate below 100 kHz in fused silica, thermal accumulation is significantly reduced between each pulse since heat has time to dissipate before the arrival of the next pulse. In order to characterize the impact of such thermal accumulation in our glasses, we have incrementally reduced the repetition rate of our laser

with a pulse picker while keeping all the other writing parameters constant ($\lambda = 515$ nm, $v = 50$ mm/s, $E_p = 825$ nJ, NA 0.65). The results are shown in Figure 29.

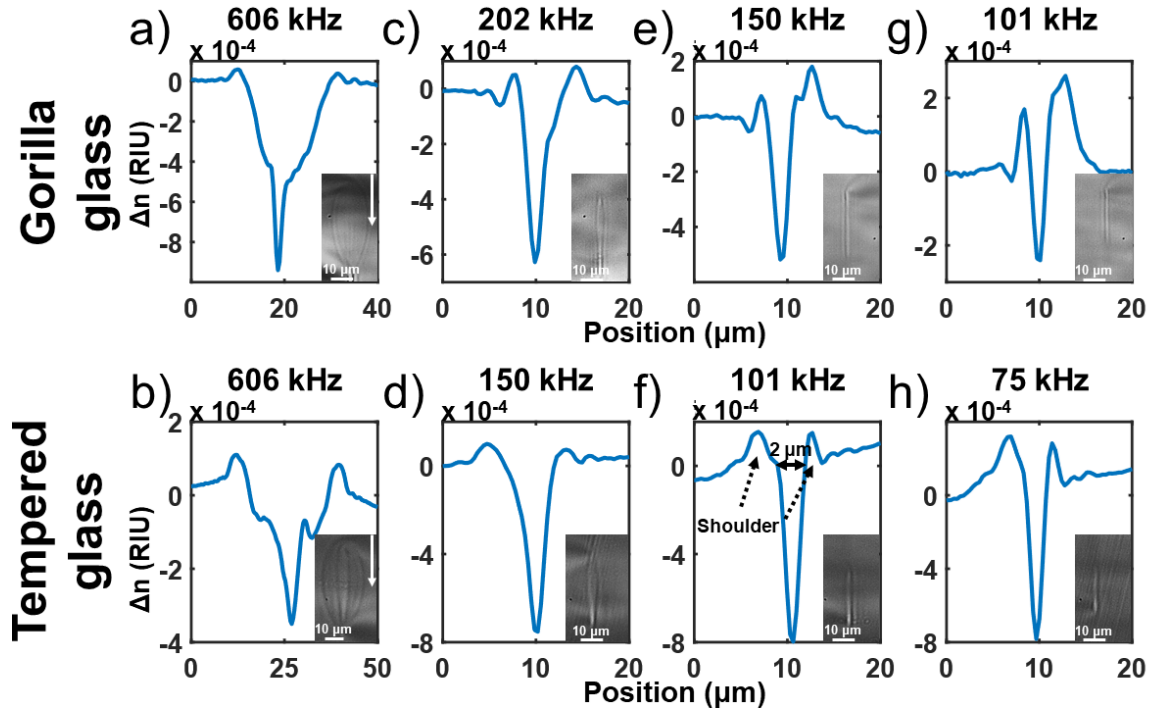


Figure 29 Integrated RI profile tomography and cross-section picture showing the transition and the contribution of thermal accumulation on the RI profile after fs exposure for Gorilla and tempered glass at a writing speed of 50 mm/s. In both cases, the structure is narrower outside of the heat accumulation regime. The white arrows on the cross-section pictures indicate the laser direction. Bigger pictures of the cross-section inset are provided in supplementary material.

As one can observe in Figure 29, when outside of the heat accumulation regime (e, f), narrower and elongated structures are written, with significantly higher eccentricity. This transition to this regime occurs gradually around 150 kHz for Gorilla glass (Fig. 29-e) and 101 kHz for tempered glass (Fig. 29-f), which suggests that Gorilla glass has a slightly higher heat diffusion rate than the tempered glass. Below such frequencies, the RI profile is composed of a narrow peak of negative index (~ 2 μm) with small positive shoulders. Such a narrow structure could come from filamentation since the peak power for a 825 nJ pulse is $P_p = 3300$ kW, which is above the self-focusing power threshold ($P_{th} = 550$ kW) defined by eq.(5.2) [44].

$$P_{th} = \frac{\alpha \lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (5.2)$$

Where α is a constant related for the spatial beam distribution for a Gaussian beam which is equal to 3.77, λ the center wavelength of the pulse, n_0 the linear RI which is 1.523 and n_2 the non-linear RI coefficient which is $4.77 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ for aluminosilicate glass [106]. We then attempted some optimization of this regime by varying the speed from 0.1 mm/s to 50 mm/s and at a constant pulse energy between 165 nJ and 825 nJ at a repetition frequency of 101 kHz for both glasses. The results are shown in Figure 30.

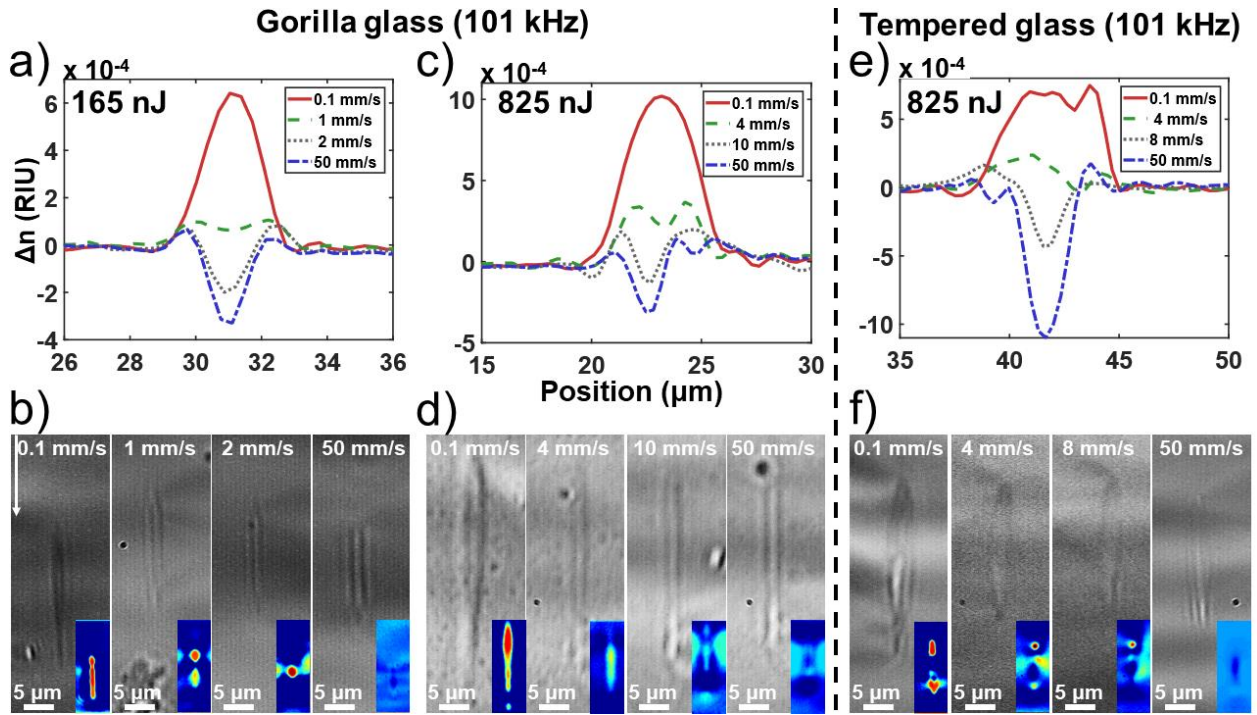


Figure 30 Evolution of the induced integrated RI profile tomography change under fs exposure for different writings speeds at a repetition rate of 101 kHz in Corning Gorilla a)-c) and tempered aluminosilicate glass e). b)-d)-f) are bright-field images of the inscribed cross-sections for different writing speeds, while the colored inset is the output transmission field under white light illumination showing either single-mode or multi-mode propagation or no propagation at all. The illumination scale goes from blue (low light) to red (high brightness) relative to the surrounding.

One can observe in the 3 cases reported in Figure 30 that there is a transition from a negative to positive RI when increasing the fluence, either through writing speed reduction or pulse energy

increase, for the two different types of glass. The negative RI change at low fluence is believed to be attributed to the quenching of the glass at a lower fictive temperature than the glass thermal history thus reducing the local density[77]. The positive RI change could result from accumulation of color centers[69] or from structural restructuration favoring the 3-4 Si-O ring members at the expense of the 5-6 ones[71]. Note that the guidance observed in Fig. 3 b-d-f) in negative index waveguides is not centered on the main index change and is likely due to positive index artifact around the center. Such positive index change is of high interest for waveguide writing. This positive index writing regime does not appear to be specific to one glass, but the transition threshold speed and frequency threshold are dependant on the material. Consequently, the transition appears to be fluence driven with the fluence (F) definition express at eq.(5.3) [107].

$$F = \left(\frac{R_r \omega_0}{v} \right) \frac{E_{1p}}{\pi \omega_0^2} \quad (5.3)$$

Where v is the writing speed, R_r the repetition rate, E_{1p} the pulse energy and ω_0 the waist of the beam for 0.65 NA microscope objective. From our results, positive index change occurs for a fluence above $8.7 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ for Corning Gorilla glass and $1.4 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ for the tempered aluminosilicate glass. On the cross-section view at Figure 30-b-d-f), it can be observed that an increase in fluence elongates the RI change region (increases the eccentricity of the ellipsoid). This elongated feature is likely due to filamentation into the glass. Lower pulse energy for the same fluence generates finer structure. One must be careful when using this writing regime for waveguides, as such waveguides may become multi-mode in the vertical direction.

5.4.1.2 VRNG writing parameters

To inscribe VRNGs, a high RI change in a very thin elongated region is required. The writing regime proposed in the last section is ideal for this. To optimize the writing of VRNG structures, we compare two writing regimes: one at low pulse energy with high fluence and the other at high pulse energy with low fluence. To this end, a grid of small VRNGs composed of 30 lines with a $3 \mu\text{m}$ pitch have been written with different fluences (from 6.5 to $104 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ and from 1.3 to $34 \times 10^6 \text{ J/m}^2$) and different number of passes (1 to 8 passes). A $3 \mu\text{m}$ pitch was selected to ensure the highest line density without overlap between inscription lines. These results are displayed in Figure 31. For a VRNG, the total phase change ($\Delta\phi \propto \Delta n \cdot h$) is more relevant than the RI change

since the efficiency of the grating is determined by the phase change induced. For instance, a π rad phase change minimises power in the 0th order and thus maximises power into diffraction orders.

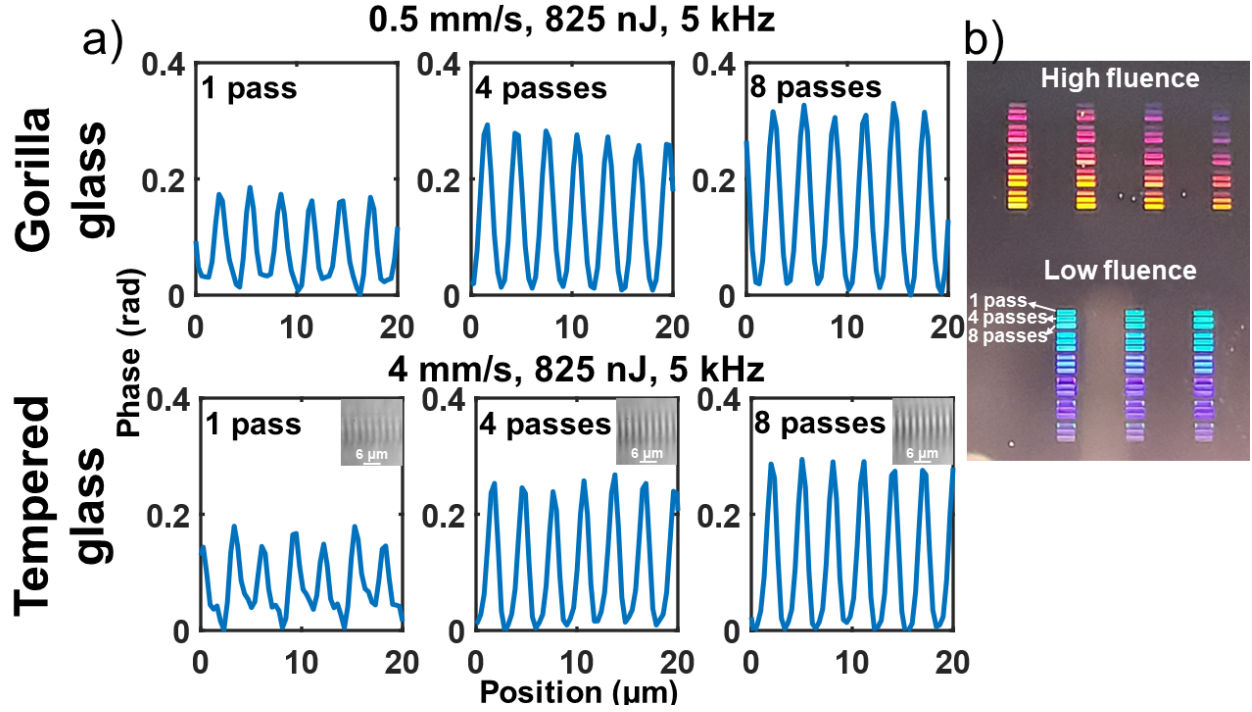


Figure 31 a) Phase changes for the best recipes from the parameter grid presented in b), which shows diffraction patterns in transmission for the 3 μm pitch VRNGs written at high and low fluence in Gorilla and tempered glass for various number of passes. The depth of the inscription increases with the number of passes which explains the increase in phase change. The scan parameters used were from 0.1 mm/s to 4 mm/s, 1 to 8 passes, 125 to 865 nJ of pulse energy and repetition rates set with a pulse picker of 5 kHz and 80 kHz. Bigger pictures of the cross-section inset are provided into supplementary material.

As shown on Figure 31, in both cases the best recipe was found at the higher pulse energy and lower fluence cases which produces a phase change of 0.3 rad. Multiple passes increases the cross-section length by a factor 1.67 yielding the same factor of increase in phase change. Both glasses produce similar maximum phase change but the writing speed in tempered glass is 8 times faster, therefore this glass has been selected for the application demonstration.

5.4.1.3 Cellphone integrated spectrometer

A 3 by 0.5 mm VRNG was inscribed 100 μm under the surface of the tempered glass and placed in front of the smartphone camera as described in Figure 28-a) and shown on Figure 32-a). In normal day light illumination, the grating has no effect on the image taken by the camera as long as there is no bright light point source within the image (for instance, the sun). However, in a low light environment, parasitic spectra will appear in pictures for every light source as shown on Figure 32-b). Hence, the VRNG can be kept on the camera in many situations without impacting the main functionality of the device. To demonstrate its use as a spectrometer, we first calibrated the spectrometer using a bandpass filter as described in Figure 28-b). The calibration filter was placed in front of the glass and illuminated by a 10 W halogen lamp as shown on Figure 28-a). The grating caused a diffracted spectrum to appear on the pixel grid of the camera. The best results were using the 2nd diffraction order. Along this spatially distributed colored pattern, only the red, green or blue (RGB) pixels yielding the maximum signals were used to sample the spectrum. Therefore, the spectrum was divided into 3 bands: red, green and blue. This strategy was used to counteract the possible crosstalk between diffraction orders such as the 2nd (used) and the 3rd (parasitic) orders. The detection band and isolation are shown in supplementary material.

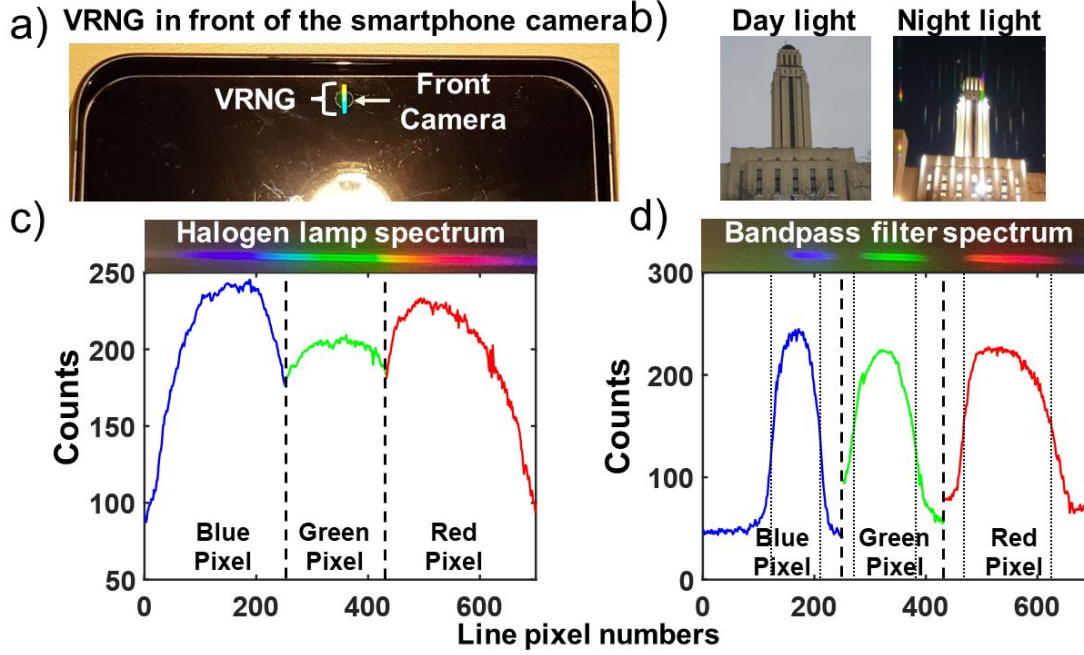


Figure 32 a) VRNG inscribed into tempered glass and placed in front of the smartphone camera. b) The grating does not affect the day-light picture quality taken with the camera if no bright sources are present, but the diffraction spectra does appear if a bright light is brought close to it or in a low light environment. In c), we show the 2nd diffraction order spectrum recorded by the camera generated by the VRNG from the halogen lamp and with the calibration filter in front of it d). Each spectrum recorded is averaged over 3-pixel line to reduce the noise.

One can observe the match between the recorded spectra and the RGB fragmentation detection scheme presented at Figure 32-c) and -d) for the halogen lamp and the calibration filters. The edges at half maximum of each band produced by the calibration filters were used to set 6 wavelength points for calibration. Then a 2nd order polynomial fit was used to find the calibration function as shown in eq.(5.4).

$$\lambda = 0.000012m^2 + 0.4m + 400 \quad (5.4)$$

Where m is the pixel number. Despite the theoretical sinusoidal behavior of the diffraction, the calibration function was found to be quasi-linear with a detector resolution of 0.4 nm/pixel. This linear dispersion comes from the use of the VRNG in the small angle approximation regime. The optical resolution of the detector was measured using a Helium Neon laser line centered at 632.8 nm and was found to cover 9 pixels which represent 3 nm at full width at half maximum.

Using a finer writing pitch would increase the dispersion of the grating and thus the resolution of the spectrometer. However, a fine pitch – if it can be resolved through the writing – brings a higher diffraction angle which may result in the spectrum image outside of the field-of-view of the camera. The 3- μm pitch grating used produces a full 2nd order spectrum that extends up to 90 % of the field of view of the camera. The diffraction power efficiency at the 2nd order was measured to be 0.3 % of the incident light at 632.8 nm. The form factor of the grating is well suited for utilizing the phase mask writing scheme which has the advantage of not only increasing the resolution but most importantly to drastically reduce the production time to allow mass production.

5.4.1.4 Spectrometer testing example

As a proof of concept using this calibrated spectrometer, the absorption spectrum produced by different concentration of rhodamine 6G in water put into the loading chamber presented in Figure 28-a) is shown in Figure 33-a). The initial concentration was taken at 1 g/L.

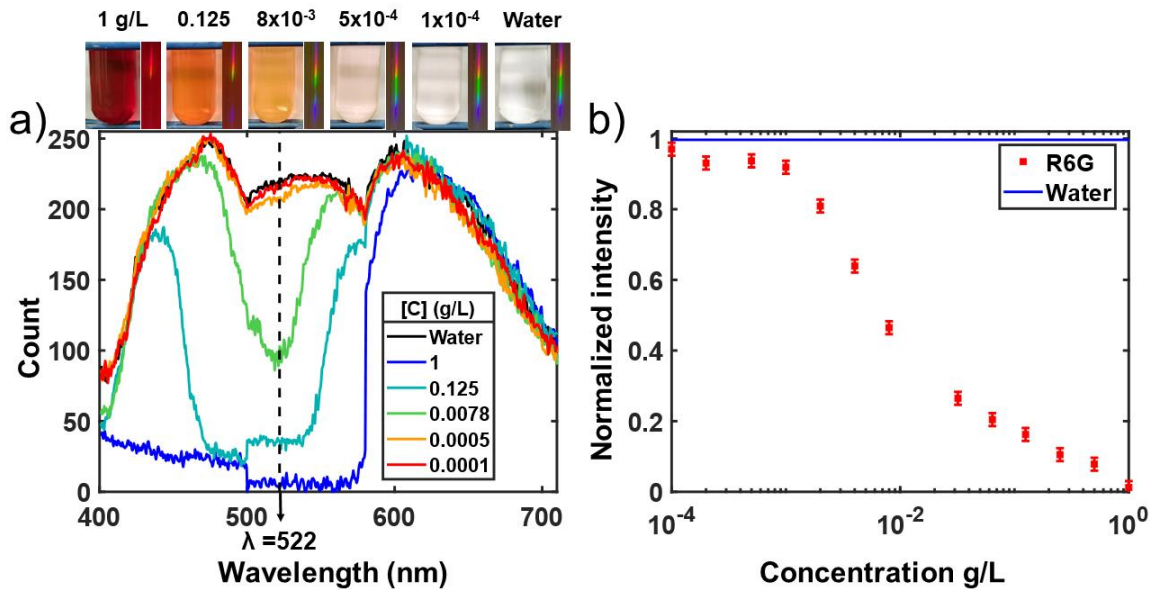


Figure 33 a) Raw absorption spectrum data produced by different concentrations of rhodamine 6G in water. The recorded spectrum from each concentration is shown in the inset. Raw data is displayed to show physical device performance and limitations. b) The intensity at $\lambda = 522$ nm for all the concentrations used normalized to the water spectrum. The signal variation at 500 nm comes from different gains parameters between the RGB bands, which is performed internally in the firmware of the camera.

The spectra presented in Figure 33-a) are the average result of 3 lines of pixels to reduce the noise. The remaining noise was quantified by processing 10 pictures of the water spectrum and was determined to be ± 0.02 units at 2σ (95 % confidence interval) as shown in the error bar of the water point data in Figure 33-b). The upper limits of the concentration error introduced by that noise can be evaluated by linear interpolation of the lowest variation of the curved profile in Figure 33-b) occurring near the concentration detection limits around 0.001 g/L. Doing so, the error is found to be of 0.4 mg/L. One can observe in Figure 33-a) that the 0.1 mg/L spectrum overlaps with the water spectrum, but a small difference is observed for the 0.5 mg/L spectrum. The absorption peak is found near $\lambda=522$ nm which correspond to the expected peaks of rhodamine 6G in water which is slightly shifted from 530 nm in ethanol [108] as reported in [109]. Therefore, the limit of detection of rhodamine 6G is found at 0.5 ± 0.4 mg/L for a 5 mm thick loading chamber. A better control over the cameras acquisition parameters could offer an opportunity to stretch the detection limits, standardize the spectrum across the RGB detectors and linearize the detection.

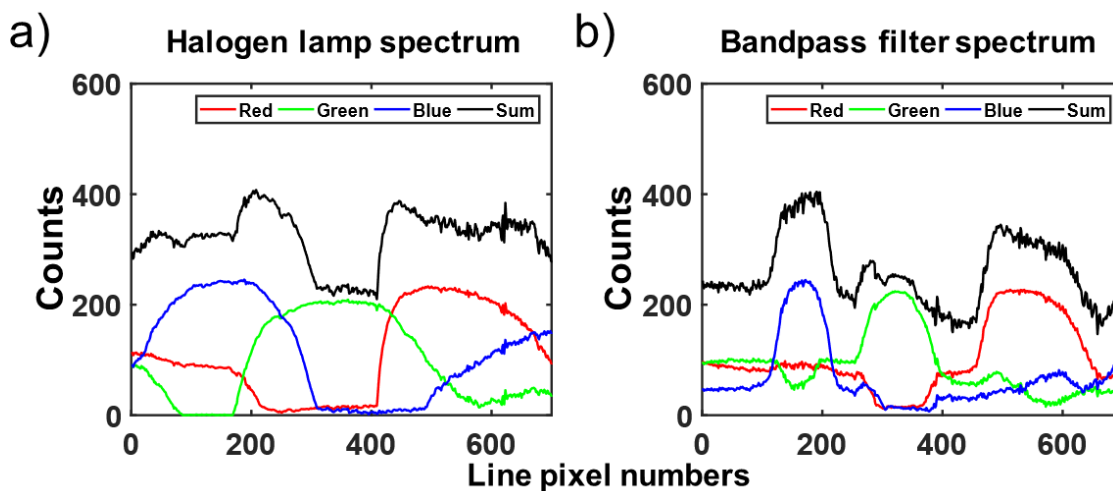
Rhodamine 6G was used in this study since it is a well know dye with a strong absorption band in the visible. Not all analytes of interest have as high a coefficient of absorption which lead to higher limits of detection. This could be problematic for certain applications like water contamination evaluation where concentrations are in the order of the mg/L. To mitigate this difference in efficiency, the thickness of the loading chamber can be increased which will have an exponential impact on the detection limits. However, indirect detection systems could be also evaluated by measuring the impact on an efficient absorber – such as rhodamine – produced by the presence of an analyte. Thereby, a selective Cu^{2+} colorimetric sensor was demonstrated capable of detection concentration in the μg order using rhodamine derivative [109] as well as for lead [110, 111] [111, 112] and cadmium [112] paving the way to useful field spectrometer.

5.5 Conclusion

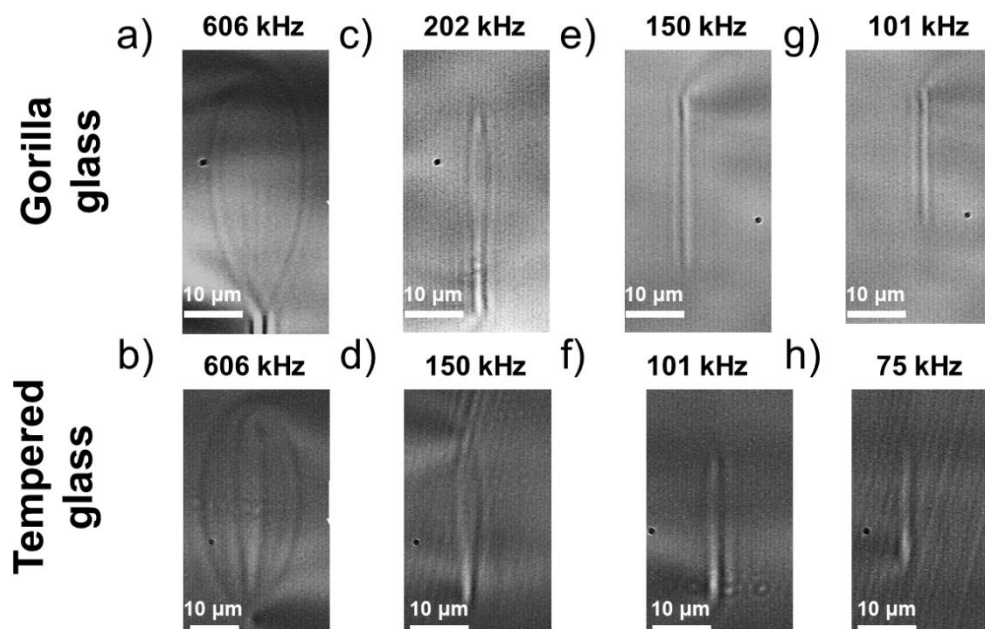
Demonstration of an integrated spectrometer based on the inscription of a small weak VRNG in front of a smartphone camera was reported using a removable protective aluminosilicate tempered glass cover layer. Such VRNGs were also demonstrated in Corning Gorilla glass which opens the possibility of spectrometer integration directly into the smartphone glass layer (no removable device). In an effort to produce optimal RI change by fs writing for VRNGs, a new writing regime

without thermal accumulation was characterized. The thermal accumulation upper-bound thresholds for both glasses were measured at a repetition rate of 150 kHz and 101 kHz for Corning Gorilla glass and aluminosilicate tempered glass, respectively. Below such frequencies, a transition from negative (low fluence) to positive (high fluence) RI change was observed. The fluence required to reach positive index change regime is $8.7 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ and $1.4 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ for each of the respective glasses. Those regimes were investigated for VRNG production where a high phase change in a narrow region is preferred. Such optimization showed that a low fluence and high pulse energy, coupled with a multiple pass strategy, is preferable. Weak VRNGs with phase change of 0.2-0.4 rad were incorporated in front of a smartphone camera. It was shown that such integration does not perturb the camera's main function in high luminosity operation if no bright sources are present. The RGB camera was used as 3-wave-band spectrometer yielding 3 nm optical resolution and 0.4 nm/pixel detector resolution. The spectrometer detection limit was measured using various concentrations of rhodamine 6G in water and was found to be of $0.5 \text{ mg/L} \pm 0.4 \text{ mg/L}$. We can therefore conclude that fs-inscribed structures can be integrated – permanently or in a removable fashion – into the smartphone to incorporate a spectrometer functionality which can be used to detect and quantify the presence of analytes. It could be interesting to evaluate the trade-off between the use of a 2nd and a 1st order grating since the latter one could be theoretically more efficient depending on the overlap between the writing line. This demonstration paves the way for absorption spectroscopy on smartphones and further the integration of photonics.

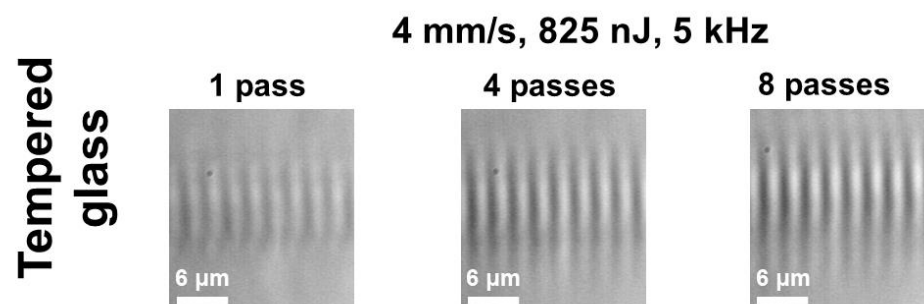
5.6 Additional informations



Supplementary Figure 1 RGB components and their total summation for a) the halogen lamp and b) the bandpass filter. The poor isolation of each component of the RGB detector distorts the spectrum.



Supplementary Figure 2 Zoom on the inlet picture of figure 2 of the main manuscript showing the cross-section of the inscriptions.



Supplementary Figure 3 :Zoom on the inlet picture of figure 3 of the main manuscript showing the cross-section of gratings.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: PHOTSENSITISED PDMS FOR FEMTOSECOND LASER WRITING

6.1 Article 3: Photosensitised PDMS for femtosecond laser writing

Auteur : Jean-Sébastien Boisvert, Antsar Hlil, Iden Hassan, Jyothis Thomas, Pierre Lorre, Wagner Correr, Yannick Ledemi, Younès Messaddeq et Raman Kashyap

Contributions des auteurs : Jean-Sébastien Boisvert a réalisé les écritures au laser fs, l'analyse de la photosensibilité, de la transmission, de la caractérisation des guides d'ondes et réseau de diffraction inscrit et est le principal responsable pour l'écriture du manuscrit. Antsar Hlil est la responsable de l'incorporation de la chimie dans le PDMS avec Iden Hassan, de l'analyse thermogravimétrique (TGA), de l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage avec Jean-Sébastien, de l'analyse de spectroscopie Raman avec Jean-Sébastien et Wagner Correr et a participé à l'écriture du manuscrit. Jyothis Thomas a contribué à l'écriture et correction du manuscrit. Pierre Lorre a contribué à la mesure du profil d'indice de réfraction. Tous les auteurs ont participé à la révision du manuscrit. Younès Messaddeq et Raman Kashyap sont responsables du financement et de la supervision.

Aperçu dans le contexte de la thèse

Cet article porte sur la 4^{ème} question de recherche à savoir s'il n'y a pas d'autre(s) approche(s) possible(s) concernant l'intégration de la photonique au téléphone intelligent tout en respectant l'objectif de minimisation de l'espace consommé. Comme exploré au Chapitre 5, l'idée est d'utiliser une couche externe afin d'y intégrer les structures photoniques. L'utilisation d'un polymère paraît avantageuse puisque ce matériau à faibles coûts est plus facilement photosensibilisable que le verre et pourrait atteindre des changements d'indices plus importants. Cet article fut publié dans la revue '*OSA Continuum* 3, 1334-1345 (2020)' le 14 mai 2020.

6.1.1 Abstract

This work demonstrates a new photosensitive glassy material in the form of poly-di-methylsiloxane (PDMS) loaded with novel Ge-derivatives. A femtosecond laser is used to write directly into the bulk of pristine and Ge-modified PDMS. Raman spectroscopy is used to study the origin of the stable refractive index (RI) change induced by fs laser exposure. Multimode waveguides, as

well as a highly tunable diffraction gratings were written into the bulk of the new material, Ge-PDMS, in order to demonstrate the inclusion of photonics structures embedded inside. Novel photonics functionality may now be incorporated into PDMS, which is a material widely used in the optics industry and for Lab-on-Chip application (LOC).

6.1.2 Introduction

Three-dimensional inscription of structure inside transparent material using femtosecond (fs) laser writing has proved to be a simple and extremely advantageous technique for fabricating photonic devices. This technique consists of focusing a femtosecond laser beam inside the material to locally change the refractive index at the focal spot by a multi photon non-linear process. The versatility of fs laser writing has been clearly demonstrated from the early study on the optical breakdown of dielectric material [113] to inscription of photonics structures such as waveguides [35], diffractive optic elements [114], Bragg gratings [115], etc. This technology allows the possibility of creating cheap optical sensors important for the implementation of rapid test diagnostics at points-of-care intended for the telemedicine market.

Most of these applications have been realized in stiff materials, such as glasses, that do not allow the material to be stretched or compressed for mechanical tunability of the photonic devices and sensing applications. Poly-di-methyl-siloxane (PDMS) is a highly stretchable glassy material which has been widely used in the optics industry and found acceptance as a material of choice in lab-on-a-chip applications [116] due to its biocompatibility, inertness, durability, elasticity, transparency, low cost and wide availability. However, PDMS, is not known to be suitable for femtosecond laser inscription.

UV photosensitivity and the potential tunability of this material has already been demonstrated for phase mask replication by casting, intended for fiber Bragg grating fabrication [117]. These were either stuck to the optical fiber or used as stretchable UV transparent phase masks for grating inscription using 266 nm UV radiation, and demonstrated to be cheap replaceable phase-masks. However, these phase-masks degraded with long-term UV exposure and it was reported that the degradation process altered the refractive index and weakened the material considerably. UV exposure leads to photoinduced degradation of the material which compromises the optical and

mechanical properties. For long term use, it is necessary to avoid degradation [118]. Nevertheless, photoinduced refractive index change in the order ~ -0.14 [119] has been reported in PDMS using ultraviolet (UV) radiation through bleaching reaction which also degrades the material properties.

Enhancing the fs photo-inscription response of the material without significantly changing the mechanical properties is the key to obtaining highly tunable integrated optical devices. We recently reported the photosensitization of PDMS to improve its functionalization [120]. Photosensitivity enhancement has also been reported by Panusa et al. [121] using phenylacetylene as a photo-sensitizing agent. They achieved an index change in the order of $\Delta n \approx 0.06$ and demonstrated waveguiding after inscription. Photosensitization is achieved by permeation until saturation into an already cured PDMS sample with phenylacetylene. The laser exposure is performed, followed by ethanol washing and finally heating. This procedure takes several steps which are time-dependent on the sample size and on the chemical agent. Furthermore, although the authors refer to the induction of optical damage under certain processing parameters, no comments on the mechanical properties of fs exposed PDMS as well as the origin of the refractive index change were presented, which still raises the question on the integrity of the material after inscription. In this article, following our previous work [122], we report in detail the material properties of our novel approach to achieve enhancement of photosensitivity of PDMS by incorporating germanium derivatives before polymerization. This allow the controlled functionalization, and homogenized concentration of photosensitive polymer composite. Using this material, low-loss multimode waveguides were obtained using fs laser writing in Ge-PDMS. In addition, highly tunable diffraction gratings were embedded inside the bulk photosensitised PDMS for the first time to our knowledge. The use of this method allows the ease of material fabrication and processability, necessary for the optics industry and potential LOC applications.

6.1.3 Photosensitisation of PDMS

6.1.3.1 Incorporation of Ge-derivatives into PDMS

Germanium (Ge) doped glasses are well known to be photosensitive [123]. Since PDMS is a easily functionalized glassy material, we incorporate Ge moieties into PDMS (inset of Figure 34), in the form of germanes derivative such as Allyltriethylgermane (ATEG), Tetraallylgermane (TAG),

Methacryloxymethyltrimethylgermane (MACMTG) and Dimethylgermanium dichloride (DMGCl). The goal is to enhance the photosensitivity and study the optical properties of the new blend of PDMS, while avoiding damage to molecular bonds and hence maintaining the strength of the highly elastomeric polymeric glass. Our best results, so far, were obtained using the ATEG derivative which is the one used in this study.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements of pristine and Ge-doped Sylgard PDMS are shown in Figure 34 in order to evaluate if the germanium derivative is well blended inside the PDMS host matrix. Any inhomogeneity of the phase such as crystallization, can jeopardize the mechanical strength and cause local variation of the photo-inscription response of the material.

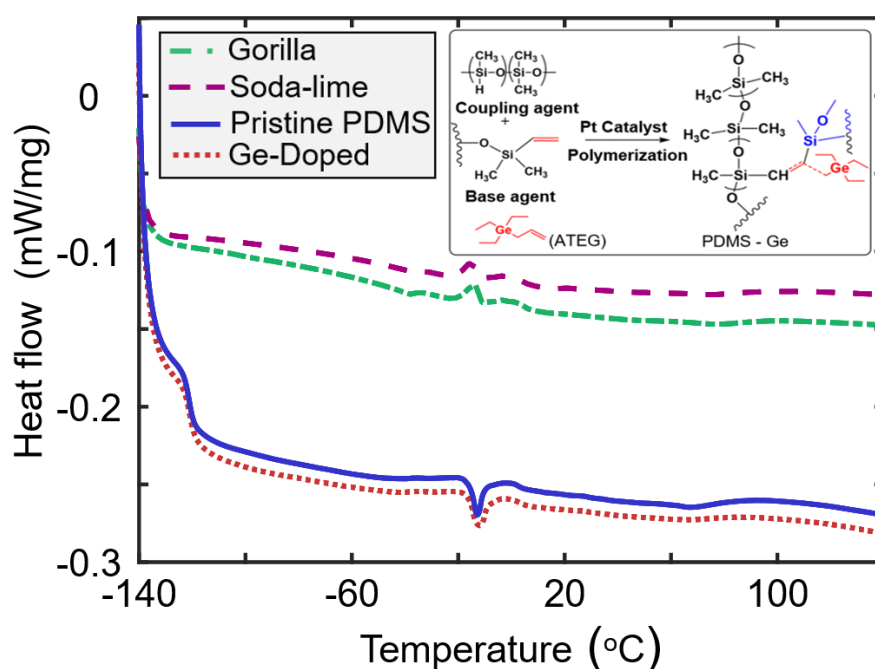


Figure 34 DSC heating thermograms of pristine PDMS and Ge-doped PDMS in comparison to Soda-lime and Gorilla glasses. To erase thermal history a 2nd heating ramp (10 K/min) was undertaken after a cooling ramp.

In Figure 34, DSC measurements show no significant difference (~ 0.1 °C) for the glass transition occurring around -140 °C between pristine and Ge-doped PDMS. One can observe that the heat flow of Ge-doped-PDMS is roughly 3% times higher than the pristine sample which is roughly

twice higher than for the two other typical glasses. The heat flow is directly linked with the thermal resistivity by Fourier's law of heat conduction Eq. (6.1)

$$Q' = \frac{\Delta T}{R} \quad (6.1)$$

Where Q' is the heat flow rate of a sample with respect to heat flow of a reference for a specific temperature ramp, ΔT the temperature difference between the sample and the reference and R the effective thermal resistance of the sample. Therefore, the higher the heat flow, the lower is the effective thermal resistivity. Moreover, no phase change such as crystallization is detected suggesting that the Germanium derivative is well incorporated inside the PDMS. Presence of crystallization would have reduced the stretchability of the material. The degree of incorporation of Germanium derivative is still under investigation using scanning electron microscopy.

Thermal property of the system is also an important factor to monitor. Fs laser writing consist of depositing energy in a small volume which will lead to an increase in the local temperature. To maintain the optical properties of the material, the degradation limit should not be reached. Therefore, thermogravimetric analysis (TGA) of pristine and Ge-doped PDMS under nitrogen heated up to 600 °C using a constant heating ramp of 10°C are shown at Figure 35.

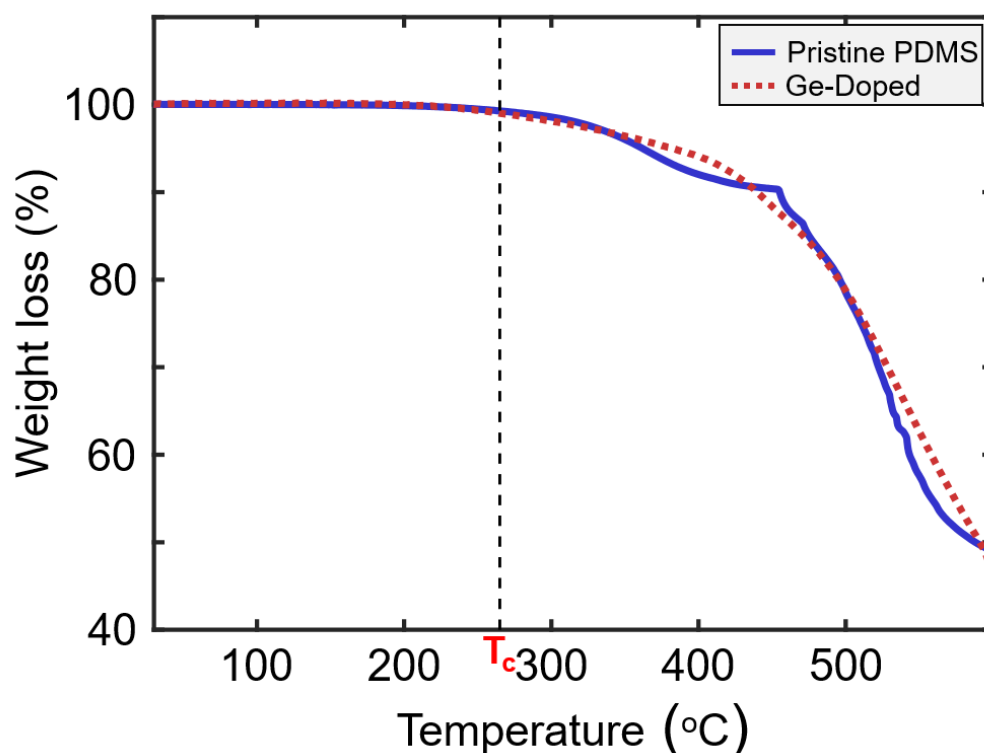


Figure 35 Thermogravimetric analysis of pristine PDMS and Ge-doped PDMS realized under nitrogen at a temperature ramp of 10°C per min. The 1 % weight loss limit which is the temperature where material degradation starts to occur, is reached at a temperature of 265 °C.

As observed in Figure 35 the decomposition losses of pristine and Ge-doped PDMS were mostly at about 500 °C. The 1 % weight loss point (T_c) was found to be around 265 °C in both cases which gives a safe limit to not cross in order to preserve optical quality. For the pristine Sylgard PDMS, decomposition occurred in two steps meaning that there is a chemical transition that can be linked to depolymerization of the PDMS chain [124]. However, for the Ge-doped PDMS, those steps are not observed, which means that the material suffers direct decomposition. This observation would mean that the pristine Sylgard PDMS polymer chains were modified by cross-linking with doped Ge-derivative.

Besides DSC and TGA graphs providing insights on the mechanical and thermal property of the material, the optical properties are also of concern for the intended applications. Therefore, the transmission spectra of pristine PDMS and unexposed Ge-doped PDMS are shown in Figure 36.

The transmission spectra were measured using a simple Ocean Optics USB-4000 spectrometer and a conventional 100 Watts incandescent light bulb. The traces shown in Figure 36 are the mean values of 50 spectra and each sample is compared relative to an original spectrum taken without any sample. Consequently, the transmission values on these spectra include the absorption of the sample, scattering loss and the Fresnel loss from both surfaces. The samples were 1 mm thick.

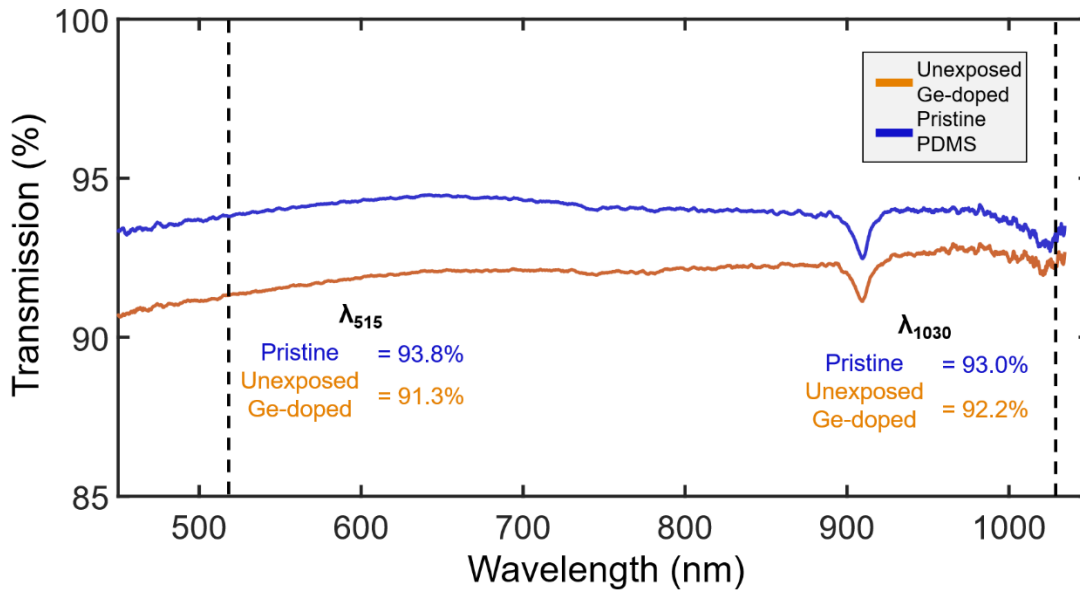


Figure 36 Transmission spectrum of pristine and unexposed Ge-doped PDMS including both writing wavelengths (515 and 1030 nm) used for fs laser writing.

Figure 36 shows the transmission spectra of pristine and Ge-doped PDMS. A slight difference between the two spectra is measured and can be attributed in part to the increase in the general refractive index by the inclusion of Germanium, the purity (presence of dust or microbubbles which scatter light) of the area under investigation or a real increase in absorption due to the presence of Germanium. However, the difference between the two compounds is not significant enough and no new absorption peak due to the introduction of Germanium is observed. Therefore, the optical quality is conserved or at least high enough for our applications.

6.1.3.2 Photosensitivity

The effect of fs laser irradiation on pristine and Ge loaded PDMS was then investigated. A Pharos laser system providing 250 fs pulses centered at a wavelength of 1030 nm was frequency doubled to obtain 515 nm using an Orpheus OPA. 1030 nm and 515 nm wavelengths were tested using a repetition rate varying from 101 kHz to 606 kHz, a pulse energy from 1.65 nJ to 165 nJ, a translation speed from 1 to 50 mm/s and a writing lens with numerical aperture (NA) of 0.1 and 0.25. The repetition rate was changed with a pulse picker in order to conserve the pulse energy.

Contrary to glass, PDMS cannot tolerate heat and tends to burn at much lower energy densities. Therefore, thermal accumulation regime must be avoided. At the same time high energy density at the focal spot is essential for processing PDMS. Hence, 1030 nm irradiation using the range of parameters listed above always resulted in burning of the PDMS. However, 515 nm irradiation, below a pulse energy of 3.3 nJ, with a writing speed of 5 mm/s at a repetition rate of 101 kHz, leads to an isotropic refractive index modification of the PDMS sample. Since single photon absorption in PDMS is near 300 nm, moving from 1030 nm to 515 nm leads to a 2-photon absorption regime which is more effective than a 4-photon regime. Therefore, less intensity was used to write at 515 nm than at 1030 nm. Since the background absorption at both writing wavelengths of interest is similar, as shown in Figure 36, less heat is generated at the shorter wavelength. On the other hand, at 1030 nm, higher intensity is required due to the lower two-photon cross-section, and so more heat is transferred to the host matrix resulting in the characteristic burnt regions. Moreover, heat accumulation regime must be avoided since this material tends to begin decomposing at 265 °C. This result imposes hard limits on the energy per pulse, focal volume and repetition rate. The heating resulting from single pulse cannot exceed this temperature as the heat accumulates from the temporal overlap between the remaining energy at the time of the arrival of the next pulse. A limit can be estimated from the literature for the static temporal overlap for glasses and this regime occurs above a repetition rate of 100 kHz [58]. This limit has been found using a 1045 nm laser, 0.65 NA writing lens and a pulse length of 375 fs and pulse energy of 2.5 μ J. If we consider our writing parameters (515 nm, 0.25 NA, 250 fs and 3.3 nJ), one can compare the intensity at the focal areas by taking into consideration the pulse intensity as a function of $1/\Delta t$ and the area where the radius is given by the waist ($\omega_0 = \lambda/(\pi \times NA)$). We found an intensity difference of 9% in favor of

Eaton's set of parameters, which is almost no change and within experimental error. As shown in Fig. 1, the heat flow of two different glasses, soda-lime and Gorilla, is approximately twice lower than in PDMS which, from Eq. (6.1), means that the thermal resistivity of those two glasses is higher than the PDMS sample. Therefore, strictly from the point of view of the dynamics between heat dissipation and the heat supply, considering a similar photoexcited area at the focal region as well as a similar fluence, the 100 kHz limit on the repetition rate for glass should be appropriate for writing without heat accumulation for the PDMS. This limit, deduced from a comparison with Eaton et al. [58] and supported by our preliminary calculation, is adequate since no burnt areas were observed upon a single pass writing which will occur if the temperature exceeds 265 °C. Furthermore, the width of the writing presented at the Figure 37 is similar to the diameter of our waist which are both around 1.2 μm where thermal effects are well known to induce modification outside of the focal area. Further investigation will be conducted to find this threshold limit, which is beyond the scope of this article.

In order to find the maximum refractive index change produced by fs laser inscription, a multi-pass technique was used until the PDMS showed signs of burning. The recipe used was a repetition rate of 101 kHz, 3.3 nJ, 20 mm/s and the number of passes varied from 1 to 40 as shown on Figure 37.

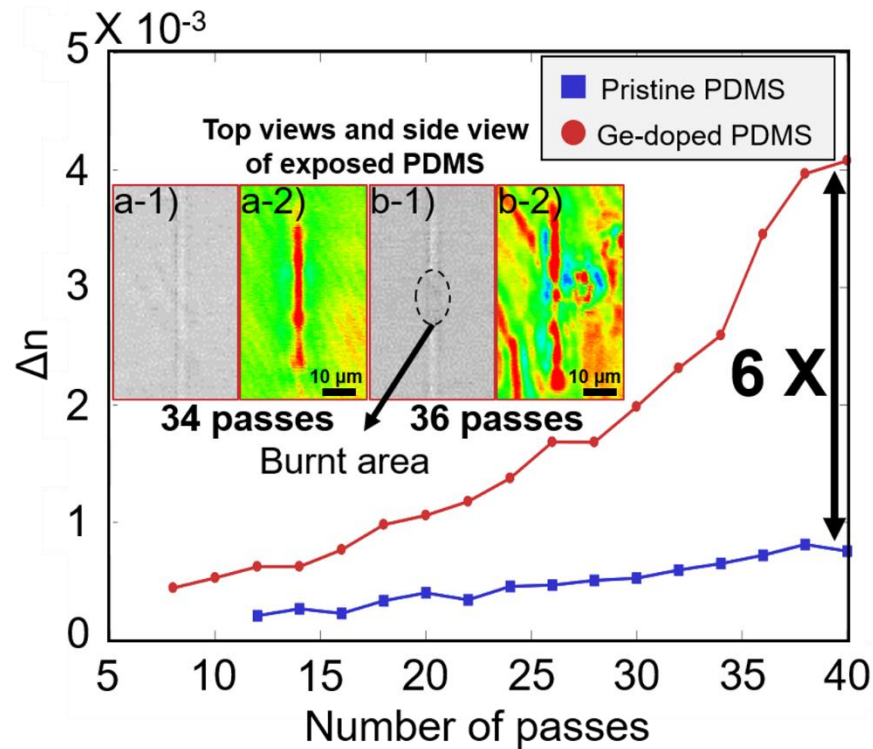


Figure 37 Evolution of the refractive index depending on the number of passes for pristine and Ge-loaded PDMS. Burnt areas, characteristic by their black appearance indicating decomposition of the polymer chain through oxidation process to carbon-carbon and silicon-oxygen-carbon bonds are observed after 34 passes. Top view [a-1), b-1)] and white light transmission side view [a-2), b- 2)] of a waveguide written at 34 and 36 showing the profile of the waveguide.

As observed in Figure 37 (a)-(b) on the top view of the waveguide, inscription in Ge-PDMS shows burning only after 34 passes. The white light side illumination view of inscription in Figure 37 shows the affected region inside the PDMS sample. For 34 passes, the structure supports light all across the inscribed area. For 36 passes, a burnt area can be seen from the top view perspective. One can observe from the side views using white light that the light contrast is less for 36 passes than for 34 passes and that the guiding light intensity is not uniform along the structure, especially for the center region where a huge diminution is observed. The center region is where the material has been subjected to the highest dose of light and therefore is the expected region that should burn first. The structure inscribed is characteristic of a weakly focused Gaussian beam, which creates an elongated elliptical structure. The maximum RI change induced without burning as shown in Figure 37, was in the order of 4×10^{-3} for 40 passes, which is sufficient to write photonics structure in it.

Inscription in pristine PDMS is also demonstrated using the same writing recipe. For this sample, no sign of burning of PDMS was observed even for 40 passes as shown in Figure 37. However, RI change was, at best, of 7×10^{-4} , 6 times lower than the Ge-doped PDMS demonstrating the photosensitization using our ATEG derivative. The low refractive index resulting from inscription of pristine PDMS is a problem when making photonic structures such as curved waveguide in which loss induced by the radius of curvature increases as the refractive index decreases, whilst maintaining the same waveguide aspect ratio. In order to make compact device, higher refractive index change is preferable. Refractive index profile was measured by the phase-shift caused in the inscribed region using a Mach-Zehnder interferometer. A reconstruction algorithm coupled with the structure profile obtained by direct microscopy, is used to fit the phase profile with the refractive index profile [82].

6.1.3.3 Raman spectroscopy of pristine and exposed/unexposed PDMS

To understand where the refractive index change comes from, Raman spectroscopy was performed at 633 nm on pristine, Ge-doped unexposed and exposed samples. As one can observe in Figure 38, there are four new peaks located around 535 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} and 2734 cm^{-1} . These are associated to the introduction of the germanium compound inside PDMS. The peak around 535 cm^{-1} has been reported to belong to the carbon-germanium liaison (Ge-C) [125] and its intensity increases by 20 % after laser exposure. The 1220 cm^{-1} peak can be associated to the CH_2 twisting and CH bending [126] which is present in the germanium compound. The 1602 cm^{-1} peak is attributed to the C-C bond which is found in the original compound [127] and it does not change with fs laser exposure. The 2734 cm^{-1} peak is an overtone of the 1368 cm^{-1} peak which is not observable in Raman spectroscopy for the C- CH_3 symmetric deformation. The intensity of this peak decreases with laser exposure.

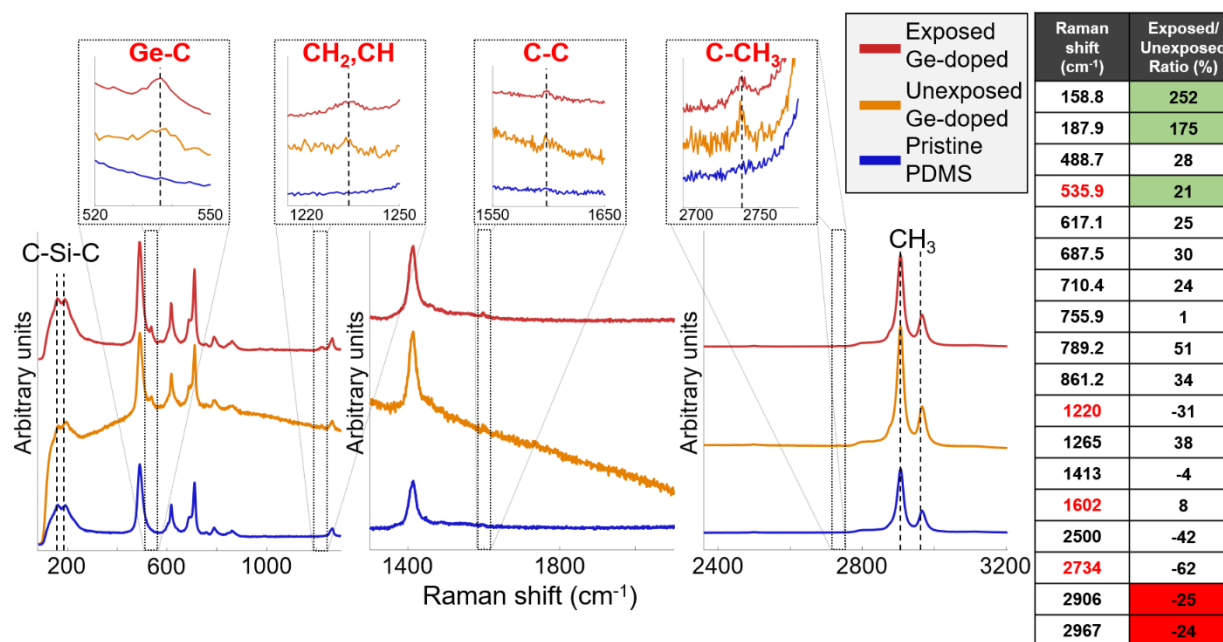


Figure 38 Raman spectrum at 633 nm of pristine (bleu), unexposed (orange) and exposed PDMS (red), and a table of the intensity ratio change for each of the peaks between the unexposed and exposed PDMS. 4 new peaks are observed in the spectrum by adding the Ge derivative compound.

The table shown on Figure 38 summarizes the peaks measured on each Raman spectra and gives the intensity ratio between the exposed and unexposed PDMS samples. As one can observe in the Raman spectrum shown in Figure 38 no peak was detected around 300 cm⁻¹ associated to crystalline germanium (Ge-Ge) [128] and crystalline silicon (Si-Si) at 520 cm⁻¹. [129] before and after laser exposure which agrees with the DSC measurement. Also, no peak showing SiO₂ [130] formation is detected on this Raman spectrum. The peaks at 2906 cm⁻¹ and 2967 cm⁻¹ are respectively attributed to the asymmetric and symmetric stretching of the methyl end group (CH₃) [131], which increase with the introduction of the Ge compound. It is to be noted that this methyl group is also present in the germanium derivative. However, laser exposure seems to affect this group and reduces its intensity by 25 % compared to the intensity of the unexposed Ge-modified compound. Furthermore, if we observe the intensity of the peak associate to the deformation of the backbone structure (C-Si-C) at 158 cm⁻¹ and 187 cm⁻¹ [132], it seems that the laser inscription increases these two peaks. Therefore, more deformation of the backbone structure is reported. Thus, the refractive index modification seems to come from the fixing of the Ge to the carbon

which seems to affect the methyl group and causes a perturbation of the C-Si-C backbone deformation causing a local densification.

6.1.4 Fs written devices

6.1.4.1 Fs laser written waveguide

One can use this refractive index change to write photonics structure inside the modified PDMS. Since a single inscription result in a narrow profile as shown in Figure 37, many side by side inscriptions were made to broaden the cross-section in order to facilitate the coupling of the light from an optical fiber to the waveguiding structure. To do so, 4 inscriptions of 16 passes each, separated by 1 micron written at 515 nm at a speed of 20 mm/s were inscribed in order to create the waveguiding structure presented in Figure 39. To investigate the waveguiding property, a 633 nm He-Ne laser as well as a 1550 nm laser source were coupled to the waveguide. 633 nm was used to observe the mode-field and the scattering of the light along the waveguide. 1550 nm was used to measure the loss of the waveguide by measuring the Rayleigh scatter with an optical backscatter reflectometer OBR-4600 from Luna, all along the waveguide [27].

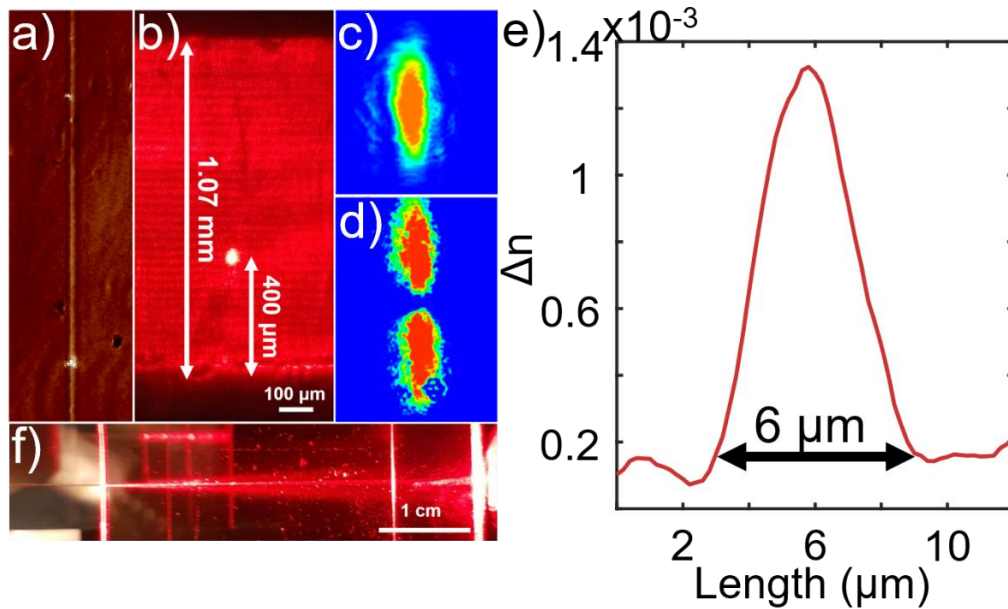


Figure 39 Waveguide written inside the PDMS. a) View under the microscope showing scattering from the waveguide. b) The position of the waveguide inside the PDMS layers. c) and d) shows two different modes supported by this waveguide. e) The refractive index profile of the waveguide. f) The light was butt coupled using an SMF-28 fiber into a 4 cm long waveguide sample.

No sign of burning was seen with this recipe as shown in Figure 39 (a). A 6 microns wide waveguide is then formed with a Gaussian like refractive index profile as seen in Figure 39 (e). The different mode profiles Figure 39 (c)-(d) are obtained by using a 20X, 0.4 NA microscope objective lens. Scattering losses from the waveguide can be observed from the top, Figure 39 (a)-(f) using a 633 nm He-Ne laser. The loss was measured to be of $0.6 \text{ dB/cm} \pm 0.04 \text{ dB/cm}$ (with a 95 % confidence level) at a wavelength of 1550 nm. A near field view of the layer of PDMS indicates that the waveguide is situated $400 \mu\text{m}$ below the surface Figure 39 (b).

6.1.4.2 Fs laser written stretchable grating

The narrow needle form of the inscription is well suited to the inscription of diffraction gratings in our Ge-doped PDMS. Therefore, gratings of 2 (Figure 40 (a)), 3 and $4 \mu\text{m}$ (Figure 40 (b)) pitch were inscribed using direct fs laser writing. Grating were written with 18 passes using 515 nm illumination, at a repetition rate of 101 kHz, writing speed of 20 mm/s, pulse power of 1.65 nJ and

a focusing lens with a numerical aperture of 0.25. Two layers of writing separated by 20 μm were written in order to obtain a more efficient grating by increasing the phase shift difference.

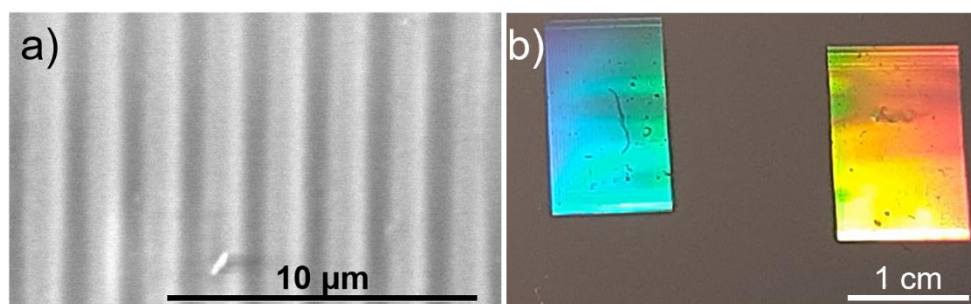


Figure 40 Fs written grating in the bulk PDMS. a) Scanning electron microscopy (SEM) showing the transverse view of the 2 μm pitch grating. The transverse view is visible in the SEM because of the formation of a relief grating at the broken surface. The reasons for the formation of this relief grating is still under investigation but is presumably due to the conformational changes in the molecular structure induced by the fs laser. b) Diffraction of white light by a 3 μm and 4 μm pitch grating, respectively.

One of the advantages of having such a diffraction grating in this material is tunability. In Figure 41 (a), the efficiency of the grating increases with the stretching suggesting that there is overlapping between the writing steps. Therefore, larger steps or better writing resolution defined by the writing parameters, should be used to reduce the pitch. Notwithstanding, an efficiency of 3-4 percent is obtained with an unoptimized recipe showing promising potential. However, when the stretching is too large, a depletion of the diffraction orders is observed. This depletion is probably introduced by the stretching methods which introduces a small curvature in the sample. This problem may be overcome by using a dog bone structure sample, which prevents this behavior. The diffraction in the orthogonal direction (See Figure 41 (c)) under large strains is presently under investigation. Furthermore, stretching to around 50 % of the initial sample was realized without mechanical failure or plastic deformation of the material.

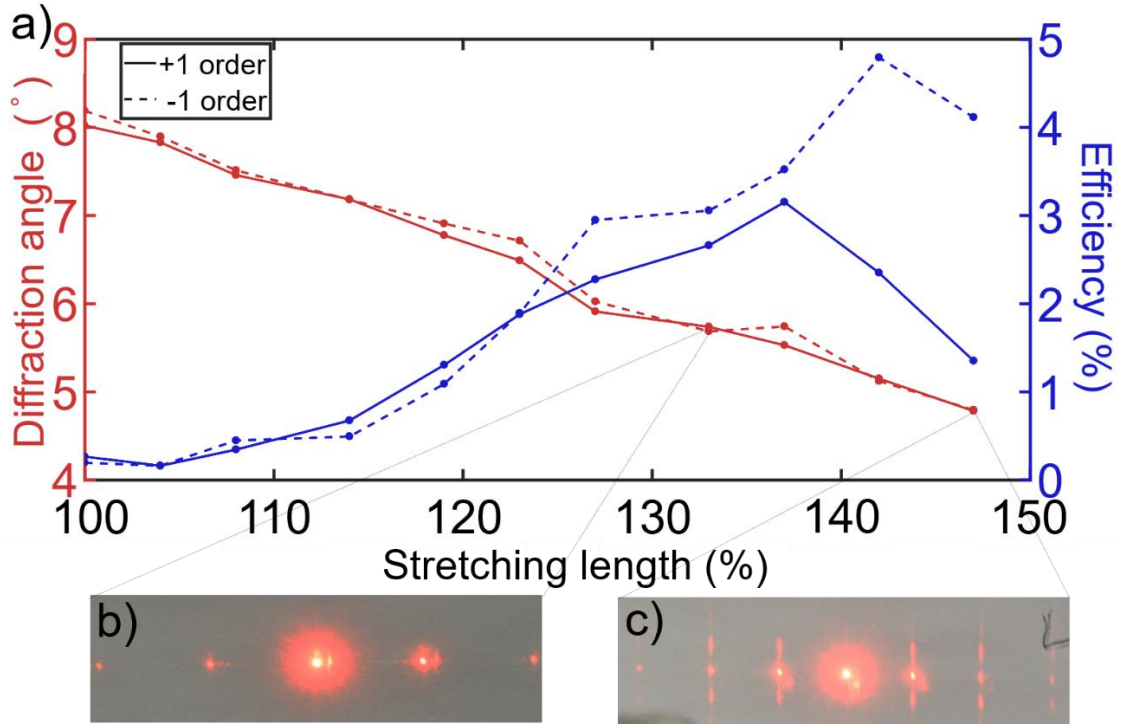


Figure 41 a) Diffraction angle and efficiency of a grating under stretching condition for the first order. b) Diffraction orders. c) Diffraction efficiency of the orders at higher strains on the RHS axis.

Furthermore, to confirm the repeatable tunability behavior of our devices, a $1.5\ \mu\text{m}$ pitch grating was stretched in steps of 10 % of its original length. The position of the first order of diffraction of a He-Ne (632.8 nm) laser was monitored before and after each stretch. The stretching and relaxation were performed 20 times before increasing to the next stretching length. For a high strain value, a permanent shift should be registered which means that the sample transitions from an elastic to a plastic deformation regime. The transition between the elastic and the plastic deformation is our limit of interest since there is a permanent deformation of the structure. When this limit is crossed, the starting angle $\theta_{\epsilon=0\%}$ value changes significantly. Figure 42 shows the evolution of the first order of diffraction for different strains values applied to the grating.

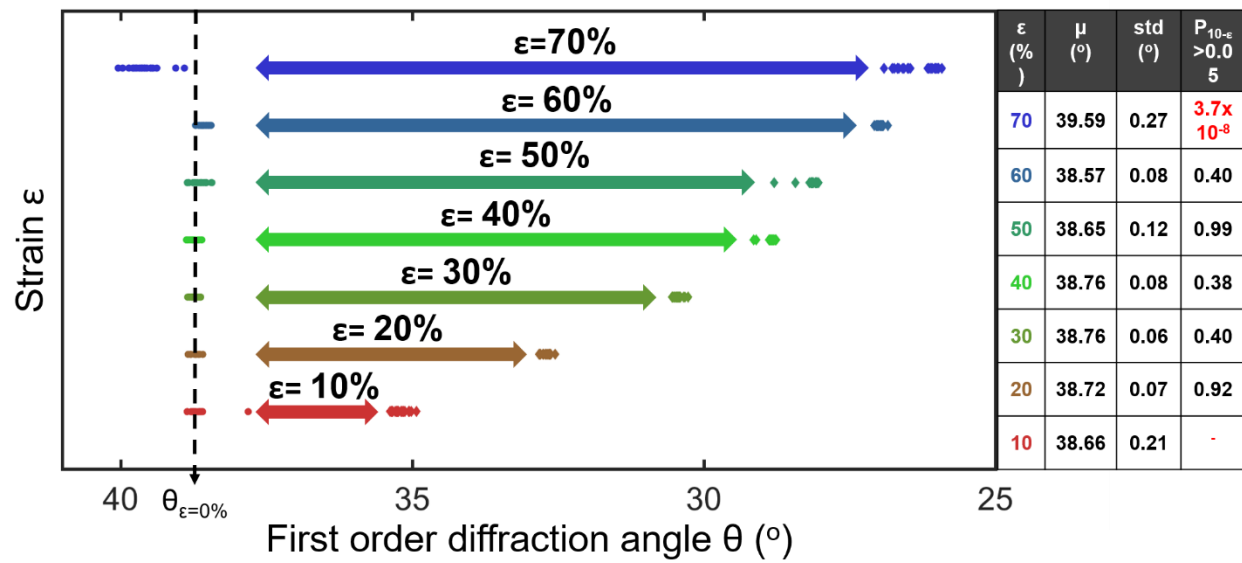


Figure 42 Angular position of the first diffraction order before and after elongation of 20 cycles each in steps of 10 % (the dots at the end of the stretch shows the scatter in the data for the different repeated stretch cycles). Mean value (μ), standard deviation (std) and p value of an ANOVA test between the 10 % strain population and the others one, are presented on the table for this 1.5 μ m pitch grating. One can observe that the angle of diffraction after stretching does not evolve linearly with the strain. This is due to the fact that the grating is inscribed inside the material and the first order will undergo a refraction at the PDMS-air interface resulting in this behavior.

One can see from Figure 42 that the diffraction angle of an unstretched grating ($\theta_{\epsilon=0\%}$) is retrieved after stretching to 140 % of the original length. The mean values (μ) and the standard deviations (std) of each population are presented in Figure 42. For the population $\epsilon=10\%$, the lowest value around $\theta=37^\circ$ is an anomaly and therefore can be excluded from the mean and the standard deviation calculations which gives a mean value of 38.71° and a standard deviation of 0.07° . Therefore, the mean value (μ) and standard deviation (std) are quite similar from the $\epsilon = 10\%$ to $\epsilon = 40\%$. A small shift of the mean value is registered for a strain of 50 % and 60 %. In order to ascertain if the shift is significant or not, an analyses of variance (ANOVA) is performed relative to the $\epsilon = 10\%$ population. The p values are presented in the table in Figure 42. From these values, we can conclude that it is only for the $\epsilon = 70\%$ that the mean value is significantly different from

all other mean value. Therefore, the mean measured from a 10 % up to 60 % strain are not significantly different at a confidence level of 95 %. Considering when $\epsilon = 70$ %, the difference could come from the elastic-plastic transition or from the slippage of the PDMS in the holder. The PDMS was held in between two metal pieces squeezed together. Throughout the stretching process, the PDMS sheet suffers deformation of its thickness rendering the holding of the PDMS less effective and permitting the sample to slip. In order to correct this phenomenon, modification of the way the PDMS is held or how the PDMS sample feature is fabricated is necessary to provide a better grip of the sample. Nevertheless, a repeatable strain up to 60 % does not seem to cause any plastic deformation or mechanical failure proving the high repeatable tunability of our system. More investigations are being performed to correct the slipping of the PDMS

6.1.5 Conclusion

Femtosecond laser inscription in pristine PDMS has been demonstrated and its photosensitivity has been improved by a factor of 6 in our modified PDMS using a germanium based chemical compound. Raman spectroscopy has been performed to understand the enhancement in refractive index change caused by the fs laser writing in germanium modified PDMS samples. Waveguiding structures were successfully written with direct femtosecond laser writing showing losses of 0.6 dB/cm. Highly stretchable diffraction gratings have been imbedded inside a photosensitivity enhanced PDMS sample using a femtosecond laser and their repeatable high tunability have been shown to a strain of 60 %. Many other derivatives are being investigated to enhance the photosensitivity and the laser induced refractive index change to >0.01 and will be reported on in a future publication. Enhanced photosensitivity will improve the integration of photonics directly into the PDMS used for LOC applications.

6.2 Travail subséquent sur l'alternative PDMS. Résumé de l'article Co-premier auteur: Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS

Auteur : Jean-Sébastien Boisvert, Antsar Hlil, Sebastien Loranger, Ali Riaz, Yannick Ledemi, Younès Messaddeq et Raman Kashyap

Contributions des auteurs : Jean-Sébastien Boisvert a réalisé les écritures au laser fs, l'acquisition, l'analyse et le traitement des données ainsi que l'établissement des critères de classement et est le principal responsable pour l'écriture du manuscrit. Antsar Hlil a réalisé l'intégration et la sélection de la chimie ainsi que l'analyse en transmission des échantillons. Sébastien Loranger a aidé à l'analyse des données et l'établissement des critères de classement. Tous les auteurs ont participé à la révision du manuscrit. Younès Messaddeq et Raman Kashyap sont responsables du financement et de la supervision.

Aperçu dans le contexte de la thèse

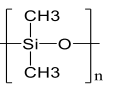
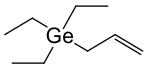
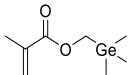
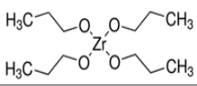
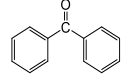
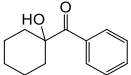
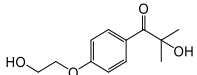
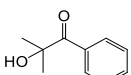
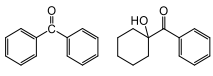
L'article, présenté au chapitre 6.1, démontre la possibilité d'utiliser un polymère photosensible pour l'intégration de structures photoniques. Cet article co-premier auteur se veut la continuité de cette recherche en adressant la question du choix de l'agent photosensible en comparant plusieurs candidats potentiels répertoriés dans la littérature. Un résumé de l'article est présenté ci-dessous. Cet article fut publié dans la revue '*Scientific reports*, 2022. 12(1): p. 1-10' le 31 janvier 2022.

6.2.1 Résumé de l'article

Le chapitre 6.1 confirme qu'il est possible d'augmenter le changement local d'indice de réfraction induit par laser fs en photosensibilisant le PDMS afin d'y intégrer des structures photoniques. L'agent photosensibilisant utilisé dans ce cas fut un composé de Germanium dénommé Allyltriethylgermane (ATEG) étant donné l'historique du Germanium pour la photosensibilisation du verre [123]. Bien que la charpente de la composition chimique du PDMS de type Sylgard-184 soit faite de lien Si-O comme il est possible de le constater à la Figure 34, il n'en reste néanmoins qu'il est question d'un polymère avec des terminaisons méthyle (C-H₃). Il est donc important d'adresser la question à savoir s'il s'agit de l'agent photosensibilisant optimal pour le

PDMS. L'article intitulé '*Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS*', s'adresse directement à cette question. 9 différents agents susceptibles d'augmenter la réponse en photosensibilisation du matériel ont été répertoriés dans la littérature et ont été investigués tels qu'illustrés au Tableau 6.

Tableau 6 Agent de photosensibilisation sous investigation (tiré de [34])

Nom	Appellation commerciale	Nature	Structure chimique
Polydimethylsiloxane	PDMS (Sylgard-184)	-	
Germanium-ATEG	Allytriethylgermane	Organométallique	
Germanium-Acrylate (MACMTG)	Methacryloxymethyltrimethylgermane	Organométallique	
Titanium oxyde	NP-TiO ₂	Inorganique	O=Ti=O
Zirconite	Zirconium (IV) isopropoxide	Organométallique	
Benzophénone (Bp)	Benzophenone	Organique	
IRGACURE-184	Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	Organique	
IRGACURE-1173	Hydroxy-2-methylpropiophenone	Organique	
IRGACURE-2959	2-Hydroxy-4(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone	Organique	
IRGACURE-500	Hydroxycyclohexyl phényl ketone-50% Benzophénone 50%	Organique	

Il est possible de classer ces agents en deux grandes familles selon le mécanisme de photosensibilisation. Le 1^{er} mécanisme, dénommé type I, est le clivage où la molécule est clivée

en deux radicaux cherchant à se recombinaison avec d'autres radicaux libres environnants. Le type II correspond au mécanisme d'abstraction d'hydrogène où un atome d'hydrogène est transféré d'une espèce à une autre. Ce processus nécessite généralement moins d'énergie d'activation que le processus de clivage du type I. Les agents présentés au Tableau 6 sont de type I sauf dans le cas du benzophénone (Bp). Il est aussi possible d'observer au Tableau 6 que le composé Irgacure-500 est en fait un mélange du composé d'Irgacure-184 et de benzophénone.

Afin de tester la photosensibilité du matériel, une grille de paramètres d'écriture a été utilisée afin de produire une cartographie du changement d'indice de réfraction. Ainsi, le taux de répétition du laser fut changé de 101 à 606 kHz à l'aide d'un sélecteur d'impulsion, conservant l'énergie de chaque impulsion. La vitesse d'écriture fut changée de 1 à 40 mm/s ainsi que le nombre de passes de 1 à 8. La longueur d'onde d'écriture a été gardée constante à 515 nm, 250 fs ainsi que l'énergie de l'impulsion à 6.6 nJ pour une lentille d'écriture de 0.4 de NA. Ainsi, il est possible d'obtenir une cartographie du changement d'indice de réfraction pour chaque composé telle que donnée en exemple à la Figure 43 pour le PDMS vierge.

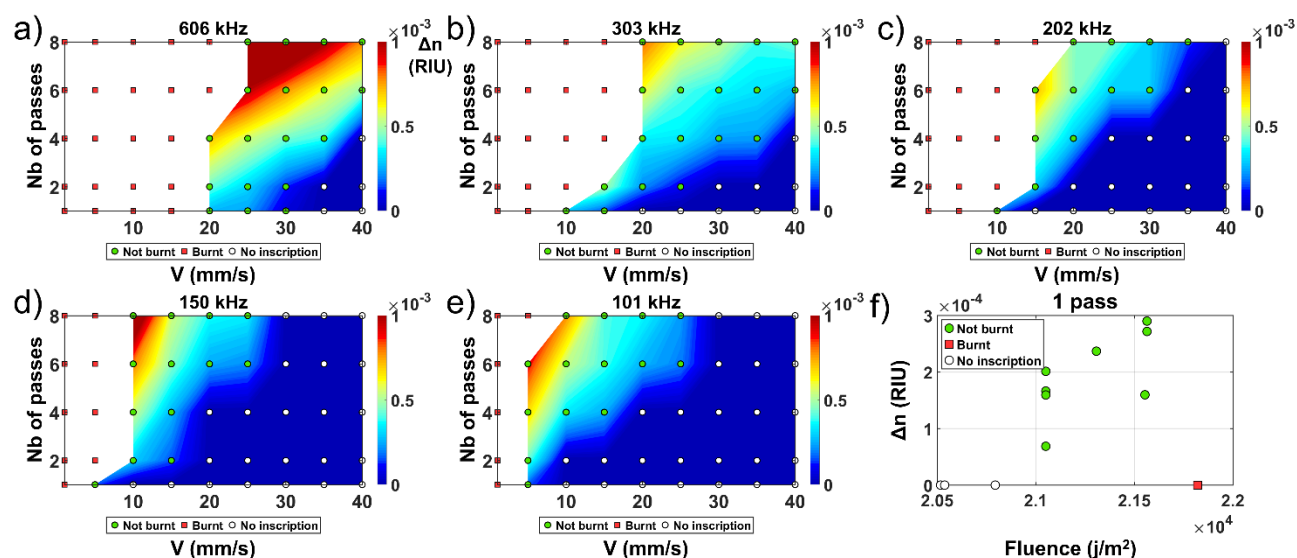


Figure 43 a), b), c), d), e et f) Changement d'indice de réfraction induit par laser fs dans le PDMS Sylgard-184 pour différentes vitesses d'écriture et nombre de passage à un taux de répétition donné. f) Évolution du changement d'indice de réfraction par rapport à la fluence pour un passage en faisant varier la vitesse d'écriture et/ou le taux de répétition de façon incrémentale. Ici, les points rouges représentent l'apparition de dommage caractéristique par un noircissement de la zone, les

points verts comme un changement d'indice de réfraction et les points blancs comme une non-détection. Tiré de [34].

Deux critères furent établis afin de comparer les échantillons entre eux et avec le PDMS vierge à partir des cartographies du changement d'indice de réfraction. Le premier critère est le maximum de changement d'indice de réfraction (Δn) induit. Ce critère donne une bonne approximation de l'ordre de grandeur atteignable, mais est dépendant de la finesse de la grille utilisée qui a été sélectionnée dans ce cas-ci pour couvrir une zone large. Un second critère a été développé afin d'évaluer si le changement d'indice est localisé et afin de tenir compte de son évolution. Il correspond en la somme pondérée, où le poids est le changement d'indice de réfraction induit (Δn_i), divisé par le changement d'indice (Δn_{max}) total fois le nombre total de points dans la grille (x_{Total}) tel que présenté à l'équation (6.2). Ce paramètre est intitulé la zone d'écriture pondérée '*Weighted Writing Area*' (WWA).

$$WWA = \frac{\sum \Delta n_i}{\Delta n_{max} x_{Total}} \quad (6.2)$$

Ce critère donne une mesure de la reproductibilité du changement d'indice de réfraction induit établie sur une échelle allant de 0 (aucun changement d'indice) à 1 (le même changement d'indice enregistré). Une faible valeur indique que le changement d'indice est localisé pour quelques paramètres autour du maximum de changement d'indice enregistré. Une valeur élevée indique une faible variabilité par rapport au paramètre d'écriture choisi. Il est important de noter que ce critère n'est pas lié à l'amplitude de la variation du changement d'indice de réfraction. Le Tableau 7 résume les résultats obtenus pour chaque agent présenté au Tableau 6 ainsi que pour un mélange de Benzophénone et Germanium-ATEG. Les agents ont été incorporés jusqu'au maximum de concentration possible avant l'observation de déposition à l'œil nue.

Tableau 7 Résumé quantitatif pour chaque agent photosensibilisant indiquant le changement maximal d'indice de réfraction et la zone d'écriture pondérée (WWA).

Espèce	Maximum Δn (RIU)	WWA	Concentration (% wt.)
Polydimethylsiloxane (Sylgard-184)	0.001	0.12	-
Irgacure-184	0.015	0.07	3
Benzophenone	0.011	0.15	4
Irgacure-500	0.009	0.12	4
Irgacure-1173	0.003	0.08	3
Irgacure-2959	0.003	0.11	2
Titanium oxide	0.003	0.01	0.11
Germanium ATEG	0.004	0.03	3
Germanium Acrylate (MACMTG)	0.002	0.02	3
Zirconium isopropoxide	0.004	0.04	0.11
Benzophenone and Germanium-ATEG	0.015	0.10	2 - 2

Au Tableau 7, il est possible d'identifier quatre composés qui sortent du lot, soit l'Irgacure-184, l'Irgacure-500, le Benzophénone et le Benzophénone co-mélanger avec le Germanium-ATEG. Dans les trois cas, l'indice de réfraction maximal atteint l'ordre des $\Delta n = 10^{-2}$. Bien que de plus faible concentration que les parties individuelles, le mélange Benzophénone-Germanium ATEG (Bp-Ge) semblent bien performés laissant suggérer une interaction synergétique entre les deux composants ou une sursaturation des agents photosensibilisants. À titre d'exemple, la Figure 44-a), montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du nombre de passages et de la vitesse, à 606 kHz pour le composé de Bp-Ge. Il est possible de constater un léger comportement quadratique en ce qui a trait au nombre de passages suggérant la création de défauts électroniques comme discuté dans la section 2.3.9 et qu'observé par *Rajeev et al.* [67]. Le comportement en vitesse semble quant à lui être caractéristique d'un emballement jusqu'à la limite suggérant la présence d'un certain processus thermique. Cette hypothèse est appuyée par le graphique de la fluence à la Figure 44-b) où ce phénomène est bien représenté.

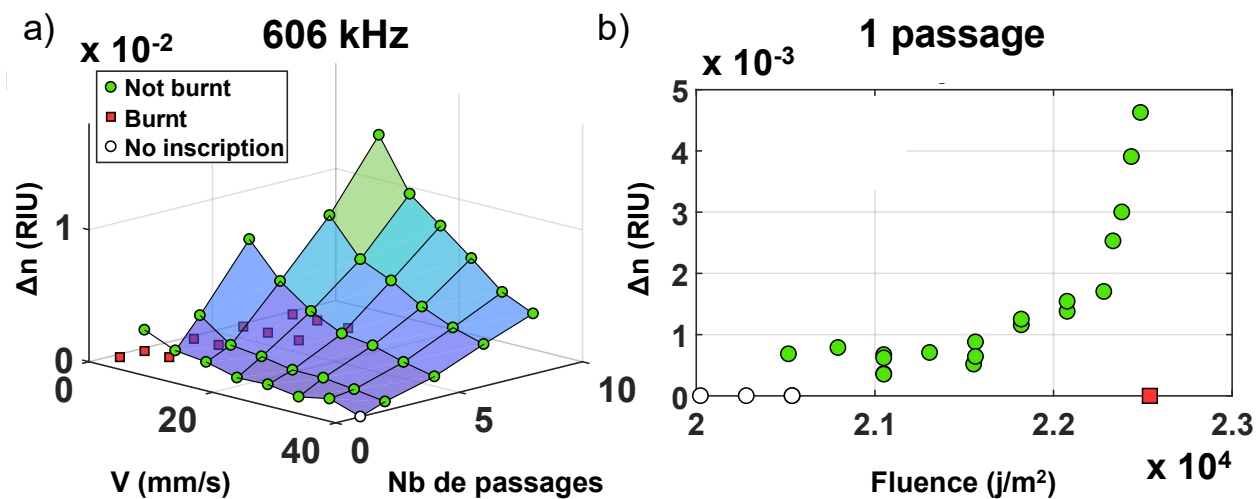


Figure 44 Changements d'indice de réfraction induits par laser fs dans PDMS-Bp-Ge pour diverses vitesses d'écriture et nombre de passage à a) 606 kHz. b) Évolution du changement d'indice de réfraction par rapport à la fluence pour un passage unique en faisant varier la vitesse d'écriture et/ou le taux de répétition de façon incrémentale.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALES

Dans la section 1.2 problématique de cette thèse, quatre questions de recherche furent introduites à savoir (1) si l'intégrité mécanique du verre était significativement affectée par l'inscription fs, (2) si le changement d'indice de réfraction induit pouvait être augmenté, (3) s'il était possible de démontrer une application sur téléphone intelligent et (4) finalement si l'intégration directe dans le verre était la solution idéale et quelles autres approches pouvaient être envisagées. Le premier article présenté au Chapitre 4, répond à la première question en soutenant que l'inscription au laser fs dans le verre de type Gorilla glass® n'affecte pas significativement les propriétés mécaniques du verre du point de vue du test à deux paramètres de Kolmogorov-Smirnov jumelés à une analyse de Weibull. Ce résultat est crucial pour la continuité du projet puisqu'une atteinte à la résistance du verre compromettrait sa fonction principale étant la protection de l'écran. Dans ce même article, il est aussi question de l'impact obtenu en changeant le régime d'écriture de 4 à 2 photons, introduisant ainsi une nouvelle ligne laser à 515 nm. Il nous est dès lors possible de comparer ces deux régimes d'écritures.

7.1 515 versus 1030 nm

Comme mentionné dans le chapitre 2.3.1, le fait de passer d'une absorption de 4 à 2 photons signifie que la section efficace d'absorption est significativement plus élevée, donc qu'une plus faible intensité laser est nécessaire afin de déclencher le processus d'absorption menant à la modification de l'indice de réfraction. De plus faibles intensités laser peuvent s'avérer un atout pour l'écriture au laser fs dans des matériaux prompts au dommage thermique surtout dans le régime d'avalanche ionisation qui dépend directement de l'intensité et de la densité d'électron libre généré par les processus générateurs (ionisation multiphotons ou tunnel) selon l'équation (2.21) du chapitre 2.2. Ainsi, une plus grande intensité requise pour générer les électrons libres signifie un effet d'avalanche plus efficace et donc un plus grand transfert d'énergie entre l'impulsion et le matériau. Ce régime est dominant pour des impulsions supérieures à >100 fs ce qui est notre cas avec une impulsion de 250 fs. Cette différence fut importante lors de l'écriture dans le PDMS, un polymère ayant une tolérance significativement plus faible à l'accumulation thermique comparativement au verre. L'écriture à 1030 nm s'y est avérée plus difficile puisque la plage d'intensité entre non-

inscription et dommage thermique est étroite comparativement à 515 nm pour les paramètres d'écriture utilisés. De plus, l'écriture à 515 nm nous a permis d'aller écrire dans des matériaux à bande interdite plus large telle que le diamant étant à 5.5 eV comparé à 3.5 eV pour le verre comme démontré à la Figure 17. L'utilisation d'un régime à 2 photons nous permet aussi de mitiger l'impact de la polarisation sur l'écriture comme discuté dans la section 2.3.7 sur la polarisation. Ainsi, la ligne d'écriture se retrouve simplifiée comparativement à une écriture à 4 photons où une lame quart d'onde ($\lambda/4$) est nécessaire afin de rendre la polarisation circulaire.

De plus, l'utilisation de plus courte longueur d'onde a pour impact de réduire la taille minimale théorique ($2w_0$) du faisceau tel que définie à (2.8) et donc d'améliorer la résolution d'écriture. Le fait de changer de bande de l'infrarouge au visible est aussi avantageux du point de vue de l'équipement optique puisque les objectifs de microscopes avec correction sont beaucoup plus abordables dans le visible contribuant ainsi à l'obtention d'un meilleur point focal. Bien que théoriquement la transition vers des longueurs d'onde plus courtes chemine vers une meilleure résolution d'écriture, il ne faut pas oublier le caractère non linéaire du processus d'absorption. Le profil spatial gaussien en intensité du faisceau utilisé peut être utilisé afin de générer des résolutions d'écriture sous la limite de diffraction sous certaines conditions d'écritures comme démontré à la Figure 10. Finalement, la transition d'un régime d'écriture de 4 à 2 photons nous a permis d'augmenter la valeur de l'indice de réfraction induit d'approximativement 2 ordres de grandeur passants de respectivement $\Delta n = 3 \times 10^{-5}$ à 1×10^{-3} .

7.2 Régimes d'écriture

Parallèlement à l'implémentation et l'analyse de l'écriture à 515 nm, un système interférométrique de mesure [82] fut établi afin de venir mesurer le profil d'indice de réfraction. Ce système a permis l'identification des régimes d'écriture observés dans le Gorilla glass®. Deux régimes principaux d'écriture ont été identifiés dépendamment de la fluence et de l'accumulation thermique entre les impulsions. Le régime dépendant en fluence est caractérisé par une transition de l'indice de réfraction passant de négatif à basse fluence Figure 45-b), à positif pour la haute fluence Figure 45-d). Comme discuté au Chapitre 5, ce régime de transition d'indice dépendant en fluence est aussi observé pour un autre type de verre d'aluminosilicate, cependant à une valeur de fluence différente. Ceci implique que cette transition n'est pas unique au Gorilla glass® et que le point

d'inflexion dépend du type de verre utilisé. Le régime d'accumulation thermique produit une modification d'indice de réfraction largement hors de la zone focale avec une structure en oignon tel qu'observé à la Figure 45-a)-c). Ce régime d'accumulation thermique est intimement lié à la conduction thermique du matériau et au taux de répétition comme discuté dans la section 2.3.3. Ces deux régimes sont cumulatifs générant ainsi 4 profils d'indice de réfraction distinct comme démontré à la Figure 45.

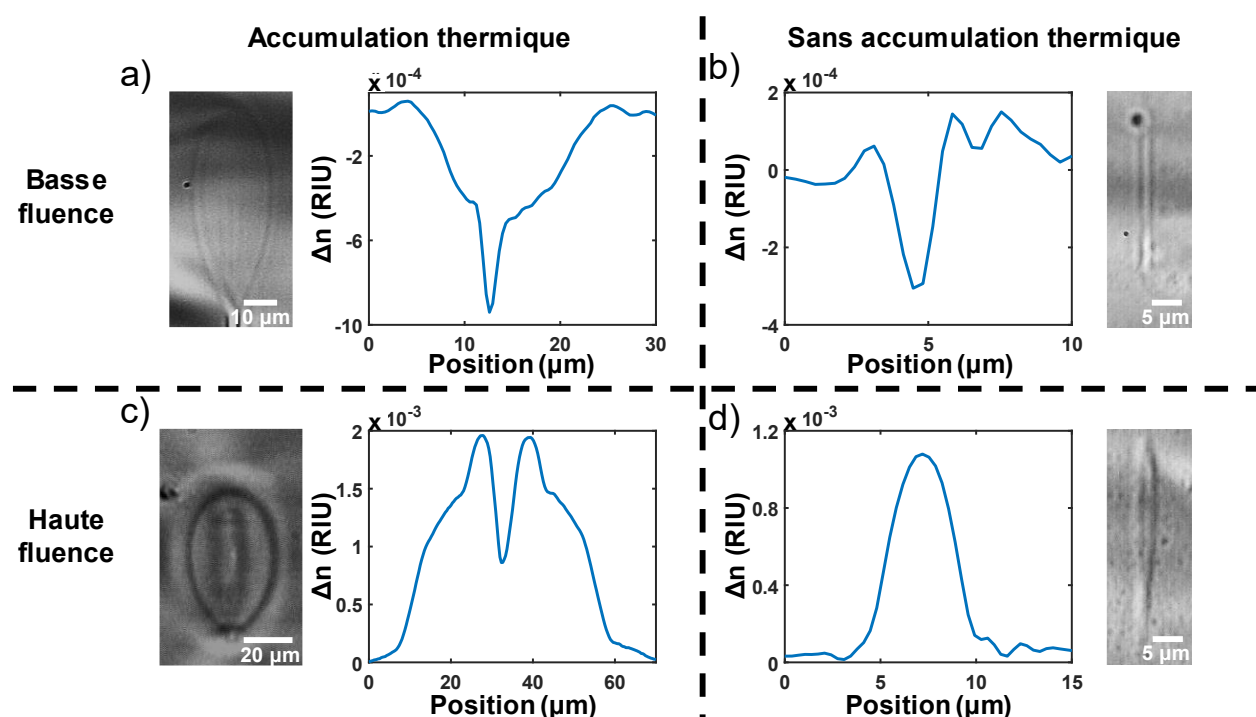


Figure 45 Différents régimes d'écriture produisant un profil d'indice de réfraction unique identifié pour le Gorilla glass®. Deux régimes principaux sont identifiés soit à haute ou basse fluence, caractéristique d'une transition d'un indice de réfraction négatif à positif, et un régime régi par la présence ou non d'accumulation thermique entre les impulsions caractéristiques par une modification de l'indice de réfraction hors focale.

7.3 Composantes optiques générées

Les différents régimes d'écriture identifiés à la Figure 45 permettent l'établissement de stratégies afin de générer des composantes optiques de base essentielle à la formation de capteur photonique

plus complexe. Notre premier objectif fut l'élaboration de guides d'ondes ayant un indice de réfraction assez élevé afin de minimiser les pertes par courbures. De plus, il est important de rappeler que le plan de travail est limité à la taille de l'écran du téléphone intelligent (15,57 sur 7,45 cm par 0,5 mm d'épaisseur) imposant ainsi une limite physique sur le rayon de courbure possible. À titre de référence, le cœur de la fibre optique SMF-28 a un changement d'indice de $\Delta n = 5 \times 10^{-3}$ et subit des pertes de ~ 1.5 dB/cm pour un rayon de courbure de 1 cm. Quatre différents régimes ont été identifiés comme démontré à la Figure 46.

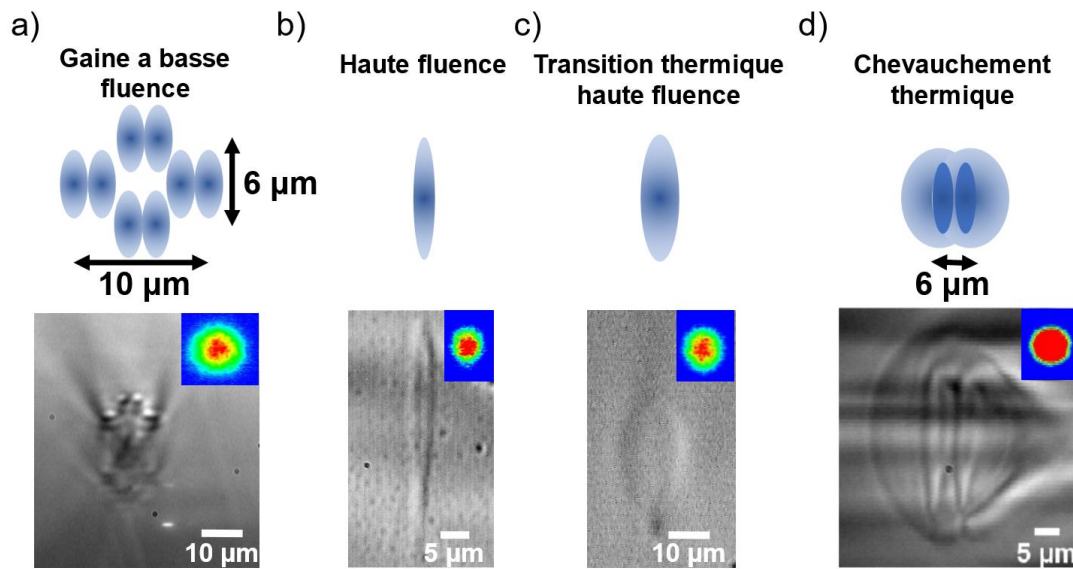


Figure 46 Représentation schématique et section transverse avec le profil du mode à 1550 nm pour différentes stratégies d'écriture de guide d'onde. En a), le guide d'onde est généré en écrivant une gaine autour du cœur en utilisant le régime d'écriture à basse fluence. En b) le régime à haute fluence hors accumulation thermique permet l'inscription du guide en une simple passe. En c) une faible accumulation thermique est introduite afin de changer les dimensions du guide. Finalement en d)*, 2 inscriptions séparées de 6 µm sont réalisées dans le régime thermique assurant un fort recouvrement entre les zones affectées (un autre type de verre fut utilisé pour démontrer cette stratégie, mais le comportement général reste similaire) (*tirer avec permission de [133]).

La première option présentée à la Figure 46-a) est d'utiliser le régime d'écriture à basse fluence où l'indice de réfraction est négatif afin d'inscrire une gaine laissant le centre intact. Cette procédure implique plusieurs passages afin de former la gaine (8 dans le cas démontré à la Figure 46-a)),

cependant le régime à basse fluence peut être obtenu en augmentant la vitesse d'écriture pouvant ainsi compenser en temps pour les 8 passes. Cette technique a pour avantage de pouvoir modifier facilement les dimensions du guide d'onde en jouant sur la position des inscriptions. Un guide d'onde avec une différence d'indice dans les $\Delta n = 2 \times 10^{-4}$ ont été démontrés en utilisant cette stratégie au Chapitre 4.

Il est aussi possible d'utiliser le régime à haute fluence hors de l'accumulation thermique tel que présenté à la Figure 46-b). Ce régime a la particularité d'être simple puisqu'il nécessite qu'un seul passage à défaut d'être plus lent que le régime à faible fluence (0.1 mm/s vs 50 mm/s à titre d'exemple). Cependant, l'augmentation de l'énergie par impulsion peut permettre d'augmenter la vitesse d'écriture tout en conservant la même fluence. Un guide d'onde hautement asymétrique ayant un changement d'indice de $\Delta n = 1.1 \times 10^{-3}$ a été réalisé comme démontré au Chapitre 5.

Il est possible de jouer sur les dimensions du guide d'onde dans un régime à haute fluence en utilisant le régime d'accumulation thermique à notre avantage tel que présenté à la Figure 46-c) et au Chapitre 4. En introduisant une faible accumulation thermique, les dimensions du guide d'onde peuvent être contrôlées afin d'obtenir un guide plus symétrique. Cette option est simple, mais nécessite une connaissance accrue des paramètres d'écritures.

Finalement, il est aussi possible d'utiliser le régime d'accumulation thermique à notre avantage en réalisant deux inscriptions successives séparées de 6 μm afin d'obtenir une fonction de recouvrement entre les 2 inscriptions comme démontré à la Figure 46-d). Le guide d'onde généré par cette méthode est de type double gaine et il est difficile de changer les dimensions du guide. Néanmoins, un guide d'onde ayant un changement d'indice dans les $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ a été réalisé à partir de cette méthode [133].

Le maximum de changement d'indice de réfraction obtenu pour un guide d'onde est de l'ordre du $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ étant 5 fois plus petit que la SMF-28. Ainsi, les rayons de courbure accessibles moyennant un niveau de perte raisonnable limitent le design de circuits optique. Cependant, la forme élancée produite par l'inscription hors régime thermique (Figure 45-b) et d) s'avère adéquate à la formation de volume de Raman-Nath (VRNG) pouvant ainsi être inscrit en face de la caméra du téléphone intelligent afin de générer un spectromètre telle que présentée au Chapitre 5. Cette démonstration répond alors à notre 3^{ième} question de recherche pourtant sur la démonstration de

nouvelles applications sur téléphone intelligent. L'intégration de ce système peut être augmentée en utilisant la lumière blanche de la DEL préalablement couplée à un guide d'onde au lieu d'une source externe comme démontré [134]. De plus, il serait aussi intéressant de jouer avec les paramètres d'acquisitions de la caméra afin de déterminer si la plage de détection peut être augmentée. Finalement, il serait intéressant de développer un algorithme de détection de calibration du spectre sur téléphone et de traitement en temps réel.

7.4 Possibles stratégies d'intégrations

Au Chapitre 5, il a été question d'intégration de structure photonique dans une couche additive protectrice d'écran composée de verre d'aluminosilicate s'adressant ainsi à la 4^{ième} question de recherche. L'idée d'utiliser une couche externe afin d'y intégrer les composantes photoniques a été développée au Chapitre 6 avec la photosensibilisation d'un polymère pouvant être déposée temporairement à la surface du téléphone intelligent sous forme de bandelette générant ainsi 3 avenues possibles quant à l'intégration de senseur photonique.

Premièrement, l'intégration directe dans le verre de l'écran est une solution qualifiée de type permanente puisqu'il est très difficile et onéreux de changer la couche de verre de l'écran. Une bonne proportion des utilisateurs vont choisir d'opérer leurs appareils avec un écran fissurer rendant inutilisable le capteur photonique dans le cas où la fissure l'atteint. L'intégration permanente du capteur photonique permet d'effectuer une calibration à la production de l'appareil sans besoin de recalibration par l'utilisateur. Le capteur devient ainsi facile à utiliser puisque la dépendance sur l'utilisateur est diminuée. Cependant, ce type d'intégration est moins versatile du point de vue l'adaptation continue au développement récent des technologies et des besoins requis. De plus, cette approche reste limitée en termes de potentiel de développement par le changement d'indice de réfraction maximal induit. Cependant, il serait possible d'augmenter l'indice de réfraction du verre en y incorporant des agents photosensibles tel le Germanium ou le Bore couplé avec un chargement en hydrogène pour maximiser l'effet [135]. Cependant, l'impact sur l'intégrité mécanique de ce nouveau système reste à être déterminé.

Deuxièmement, l'incorporation dans une couche de verre additive à l'écran est une solution qualifiée de quasi-permanent puisque la couche est directement ajoutée à l'écran et nécessite un

remplacement que si elle est fracturée. Cette option d'intégration peut nécessiter une calibration manuelle dépendante de l'utilisateur qui peut être guidé par un algorithme augmentant ainsi le niveau de difficulté quant à l'utilisation. Cependant, cette option est très versatile quant à l'évolution des récents progrès scientifiques et des besoins spécifiques de l'utilisateur puisque la couche peut être changée à volonté. De même que pour l'intégration dans les écrans, le potentiel de développement reste limité par le changement d'indice de réfraction induit à l'exception près que l'intégrité mécanique du verre est moins critique puisque la couche est remplaçable.

Finalement, l'utilisation d'une couche externe sous forme de bandelette de polymère est une solution jugée temporaire puisque la couche n'est qu'utilisée le temps de la prise de mesure. Cette solution est plus complexe du point de vue de l'utilisateur, car une calibration est nécessaire à chaque déploiement. Cependant, cette option d'intégration offre plusieurs possibilités quant à l'intégration de capteur photonique, car elle est moins restreinte par le changement d'indice de réfraction maximal induit étant 10 fois supérieur à celui obtenu dans le verre à $\Delta n = 1 \times 10^{-2}$. De plus, ce polymère s'avère facile à doper offrant ainsi un potentiel énorme en termes de fonctionnalisation. Le caractère temporaire de l'utilisation de cette couche permet aussi la protection de l'intégrité du capteur qui ne serait plus soumis aux intempéries usuelles du cellulaire. Ceci permettrait donc la fonctionnalisation de surface, essentiel pour certaines applications comme la résonance de plasmons de surface. De plus, cette utilisation temporaire n'impacte pas les fonctions permanentes du téléphone intelligent telle l'utilisation de la caméra pour la prise de photo, mais accroît son potentiel d'utilisation. La troisième option d'intégration ainsi que la deuxième option peuvent être combinées puisque certaines couches de protection externe de l'écran sont à base de polymère. Il serait alors possible de photosensibiliser cette couche afin d'obtenir un capteur quasi permanent moins limité par le changement d'indice de réfraction induit. Les caractéristiques de chaque méthode d'intégrations sont résumées au Tableau 8.

Tableau 8 Résumé des performances selon le type de stratégie d'incorporation de structure photonique.

	Verre de l'écran	Couche protectrice additive (Verre)	Couche additive (PDMS)
Permanence	Permanent	Quasi permanent	Temporaire
Calibration	Intégré	Manuel	Manuel
Facilité d'utilisation	Facile	Moyen	Difficile
Versatilité	Faible	Élevé	Élevé
Facilité remplacement	Difficile	Facile	Facile
Potentiel de développement	Limité	Limité	Élevé

7.5 Le PDMS comme plate-forme d'écriture fs

Au Chapitre 6 il est question d'écriture au laser fs dans un polymère, le PDMS, photosensibilisé à l'aide de différents agents. Le travail effectué et présenté dans cette section offre un potentiel d'application plus important que l'utilisation sur téléphone intelligent en introduisant une plate-forme d'incorporation de structure photonique ultra-ajustable telle que démontré par le volume de Raman-Nath pouvant être étiré jusqu'à 60 % présenté à la section 6.1.4. Cette innovation permet

la conception de structure photonique reconfigurable et ajustable selon le besoin offrant ainsi de multiples possibilités. Il existe une multitude de candidats pour la photosensibilisation et le chapitre 6.2 porte sur l'établissement d'un classement entre plusieurs de ces agents. Il fut établi dans ce chapitre que 4 agents ressortent du lot, soit le Benzophénone (BP), un mélange de Benzophénone et de Germanium (BP-Ge), l'Irgacure-184 et l'Irgacure-500. Cependant, l'analyse en transmission sur un échantillon de 1 mm d'épaisseur à révéler que le PDMS dopé uniquement au Bp à une meilleure transmission que le composé BP-Ge, Irgacure-184 et Irgacure-500. Ainsi, ce composé fut priorisé pour de plus amples démonstrations.

Le guidage obtenu dans l'article [34] résumé au chapitre 6.2 a été obtenu sur des échantillons d'une longueur de 1 cm. Cette longueur est insuffisante pour la mesure de pertes par *cut-back* ou par OBR et donc des échantillons de 10 cm de long furent produits. Cependant l'incorporation du Benzophénone au PDMS introduit une bande d'absorption autour de 1550 nm rendant l'utilisation de l'OBR obsolète nous laissant avec la méthode de *Cut-Back* à 633 nm. La 1^{ière} observation avec la concentration de 4% de Bp utilisés lors de l'article précédent fut que le guide d'onde diffusait fortement la lumière après les 2 premiers cm indiquant une potentielle surconcentration. En effet, la concentration fut abaissée à 0.8% permettant ainsi de diminuer les pertes de propagation. Ainsi, 10 guides d'ondes de 10 cm furent inscrits afin de déterminer les pertes de propagation telle qu'illustrée Figure 47-d). Les pertes du guide d'onde furent évaluées à 0.48 dB/cm à 633 nm. Parallèlement, les pertes par courbures furent aussi évaluées en moulant la languette de PDMS à une courbure connue telle que présenté à la Figure 47-e). La présence de mode supérieur peu confinée explique le plateau autour de 0.75 dB pour de larges rayons de courbure, néanmoins le mode central peut supporter des rayons de courbure de 20 mm avec de faibles pertes. Cette démonstration illustre le potentiel qu'offre cette plate-forme d'écriture permettant de s'adapter à une surface.

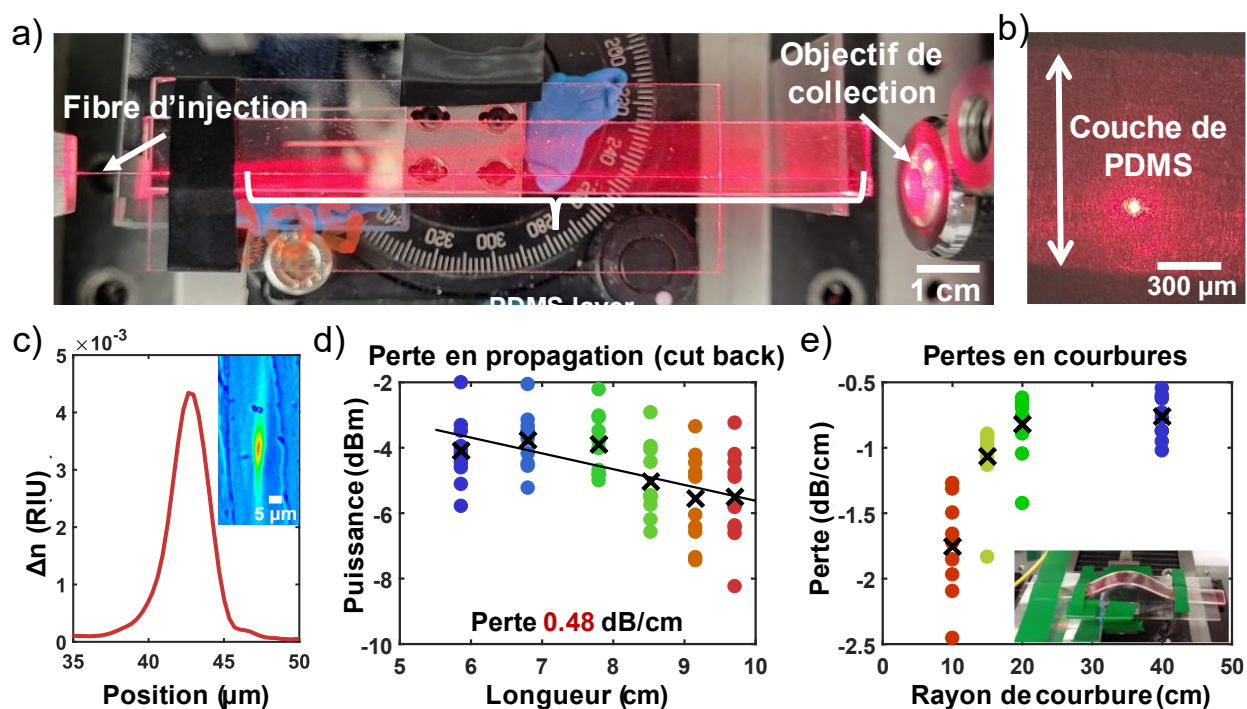


Figure 47 Guide d'onde inscrit au laser fs dans le PDMS dopé au Benzophénone. En a), les pertes part diffusions à 633 nm permettent l'observation du guide d'onde et l'objectif de collection projette sur un écran d'observation l'image à la sortie du guide montrant la position du guide dans la couche de PDMS. Le profil d'indice de réfraction ainsi que la section transverse du guide est illustrée en c). Les pertes de propagation d) et de courbure sont mesurées sur 10 guides e).

Suite à cette démonstration et dans le but de démontré le potentiel offert par cette plate-forme, un coupleur composé de 2 guides d'onde préalablement séparée de 300 μm graduellement rapprocher à 5 μm à l'aide d'un rayon de courbure de 30 mm, fût inscrit dans le PDMS dopé au BP tel qu'illustrer à la Figure 48-a)

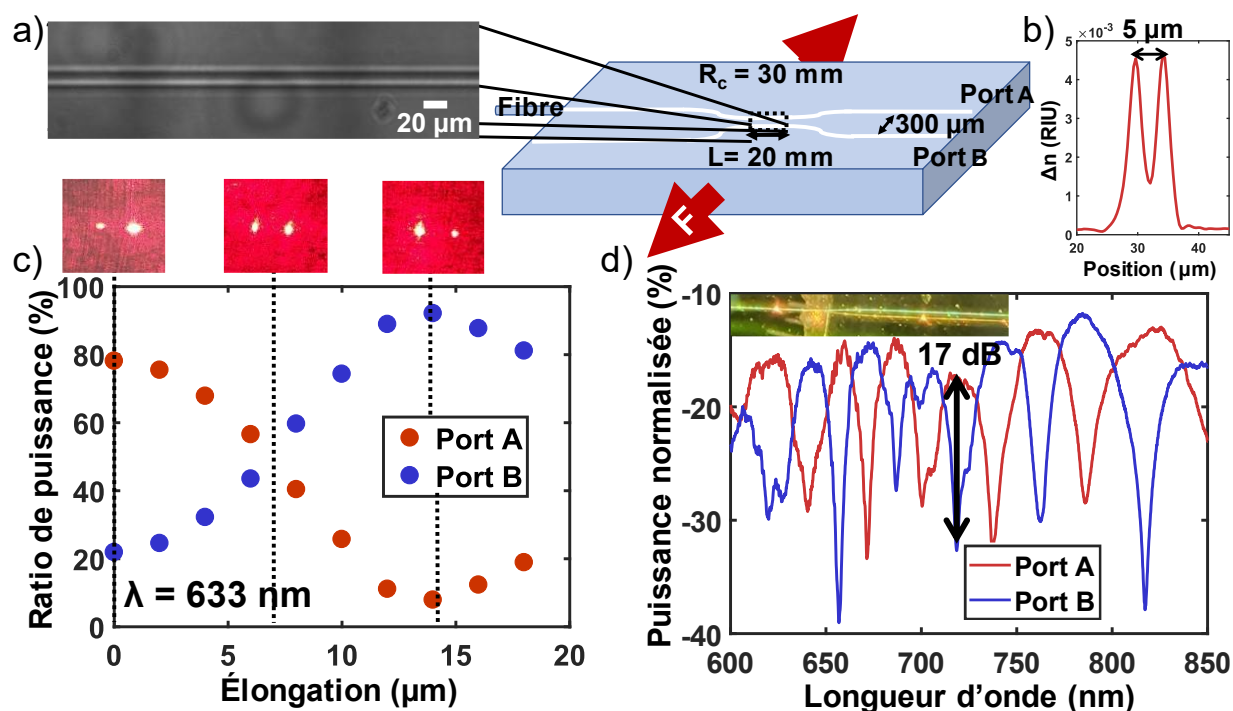


Figure 48 Coupleurs inscrits dans le PDMS dopé au Bp à 0.8% wt. de concentration. En a) les ports A et B sont séparée de $300 \text{ }\mu\text{m}$ à l'injection et la collection. Les deux guides sont progressivement rapprochés en utilisant un rayon de courbure de 30 mm pour former une section de couplage de 20 mm de long séparés de $5 \text{ }\mu\text{m}$ b). L'élongation est réalisée transversalement en appliquant une force F . Le ratio de puissance en fonction de l'élongation dans les deux ports à 633 nm est présenté en c). En d), une isolation de 17 dB entre les canaux sur une plage de travail de 250 nm est rapporté en injectant un laser supercontinuum au port A.

Tel qu'observé à la Figure 48-c), il suffit d'un étirement de $15 \text{ }\mu\text{m}$ afin de passer d'un coupleur avec un ratio entre les ports de respectivement $80\text{-}20 \text{ }\%$ à $5\text{-}95\%$ pour une longueur d'onde de 633 nm . Une isolation de 17 dB entre les canaux sur une plage de travail de 250 nm est mesurée telle qu'illustrée à la Figure 48-d). Cette plage de 250 nm est limitée par la source et le détecteur utilisé. Une plage plus importante est en fait attendue telle que prouvée par le fonctionnement du dispositif à 633 nm . Cette preuve de concept démontre le potentiel qu'offre cette plate-forme d'écriture pour la réalisation de structure photonique reconfigurable et accordable. La reconfiguration induite dans cette démonstration est mécanique (élongation) mais un système

thermique pourrait aussi être utilisé de manière plus locale à cause du haut coefficient d'expansion thermique du PDMS ($310 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [136].

CHAPITRE 8 CONCLUSION (ET RECOMMANDATIONS)

Cette thèse porte sur l'intégration de structure photonique au téléphone intelligent au moyen de l'écriture au laser femtoseconde afin d'y accroître les fonctionnalités. Elle s'inscrit dans la continuation des travaux de recherche amorcée par Dr Jérôme Lapointe pourtant sur le sujet. Ce dernier avait démontré la possibilité de fonctionnaliser le verre des écrans des téléphones intelligents à l'aide de l'écriture au laser fs centrée à 1030 nm et avait démontré l'élaboration d'un capteur sensible au changement d'indice de réfraction à la surface. Cependant, une telle modification structurelle du verre suscite des interrogations quant à son intégrité mécanique puisque son rôle principal est la protection de l'écran et toute atteinte significative à cette fonction est inadmissible. Le 1^{er} article s'adresse majoritairement à cette problématique en comparant la force à la rupture à l'aide de l'analyse de Weibull et du test à deux paramètres de Kolmogorov-Smirnov entre des échantillons vierges et inscrit au laser fs. Plusieurs paramètres d'écritures ont été investigués individuellement allant de la vitesse d'écriture (1 à 300 mm/s), l'énergie de l'impulsion (0.495 à 1.32 μ J), la profondeur de l'inscription (20 to 200 μ m) et la densité d'inscription par échantillons (jusqu'à 50). Aucune différence significative sur la résistance du verre en rupture n'a été observée respectivement à la plage de paramètre utilisé pour une contrainte en compression répondant à notre 1^{er} objectif. Il serait intéressant d'aller vérifier s'il y a une différence observable pour une contrainte en compression et dans le cas d'un essai en chute.

Parallèlement, il fut aussi question de l'impact de l'inscription à $\lambda = 515$ versus 1030 nm pour le verre de type Gorilla glass®. Un nouveau régime d'écriture ayant un changement d'indice de réfraction négatif et produisant des structures homogènes en opposition au régime hétérogène déjà rapporté fut observé. L'accumulation thermique semble être responsable de cette transition. Un régime intermédiaire à faible accumulation thermique fut exploité afin de produire un guide d'onde monomode à 1550 nm ayant un changement d'indice de $\Delta n = 4 \times 10^{-4}$ (NA 0.016) comparativement à $\Delta n = 3 \times 10^{-5}$ (NA 0.008) préalablement observés démontrant qu'il est possible d'accroître le changement d'indice de réfraction en changeant les conditions d'écriture (passage d'absorption de 4 (1030 nm) à 2 (515 nm) photons). En continuation avec le 1^{er} article, le 2^{ième} approfondit l'analyse de l'écriture au laser fs à 515 nm dans le Gorilla glass®, mais aussi dans un verre trempé de type aluminosilicate utilisé pour les couches de protection additive dénommée 'protecteur d'écran'. Les

taux de répétitions limites régissant la présence d'accumulation thermique ont été déterminés à respectivement 150 et 101 kHz. Un autre nouveau régime de changement d'indice de réfraction basée sur la fluence caractériser par la transition d'un indice de réfraction négatif à positif est observée pour les deux verres à respectivement $8.7 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ and $1.4 \times 10^7 \text{ J/m}^2$. Dans ce nouveau régime, un changement d'indice de réfraction positif atteignant les $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ est rapporté. Un changement d'indice de réfraction légèrement supérieur ($> 5 \times 10^{-3}$) serait désirable afin de pouvoir inscrire des structures photoniques plus efficace et plus compacte. L'utilisation d'impulsion plus énergétique couplée avec des méthodes de mises en forme du faisceau afin de réduire la filamentation serait une avenue intéressante à étudier afin de produire un changement d'indice plus important. La photosensibilisation du verre au moyen de dopage au germanium serait aussi une autre avenue intéressante qui peut être couplée avec un processus d'hydrogénation afin de produire un plus grand changement d'indice de réfraction. Cependant, cette avenue ressuscite la question sur l'intégrité mécanique de ce nouveau composé.

Le profil allongé de la section transverse de l'inscription peut être utilisé à notre avantage pour la génération de volume de Raman-Nath (VRNG). Ainsi, une série de VRNG ayant un pas de $3 \mu\text{m}$ furent inscrits dans le Gorilla glass® et dans un verre d'aluminosilicate afin de déterminer les paramètres d'écriture optimaux. Il fut observé qu'une écriture à basse fluence, mais à haute énergie d'impulsion est favorable. Dans l'objectif de démontrer une application, un spectromètre composé d'un faible VRNG (~ 0.3 rad de changement de phase) inscrit devant la caméra frontale fut réalisé. L'utilisation d'un faible VRNG n'affecte pas l'image de la caméra dans des conditions d'illumination usuelle et si aucune source brillante n'est présente dans le champ de vision. Une résolution optique de 3 nm et une résolution du détecteur de 0.4 nm/pixel ont été atteintes en utilisant le 2^{ième} ordre de diffraction du VRNG. Un pas de $3 \mu\text{m}$ fut utilisé afin qu'il n'y est pas de recouvrement significatif entre les inscriptions. Il serait intéressant d'étudier le compromis entre l'efficacité du VRNG et le gain en dispersion d'un pas de réseau plus court. Un ajustement du temps d'intégration de la caméra pourrait pallier la baisse d'efficacité du réseau. Une application de reconnaissance de spectre et de calibration automatique pourrait aussi être développée et implémentée. De plus, afin d'augmenter le niveau d'intégration, il serait intéressant de ce penché sur l'utilisation de la DEL blanche comme source.

À titre de démonstration couvrant ainsi la 3^{ème} question de recherche, ce spectromètre a été utilisé afin de déterminer la limite de détection en concentration d'un analyte dans une solution aqueuse de rhodamine 6G étant de $0.5 \text{ mg/L} \pm 0.4 \text{ mg/L}$. Les limites acceptables des contaminants (plomb, cuivre, fer, zinc, etc.) dans l'eau sont dans l'ordre du $\sim 1 \text{ mg/L}$ générant ainsi la possibilité d'utiliser ce système comme outils de prédiagnostic sur le terrain. Cependant le coefficient d'absorption dans le visible de ces contaminants est inférieur à la rhodamine 6G ce qui implique que la limite de détection sera supérieure. Il est possible de pallier cette différence d'efficacité d'absorption en augmentant le parcours optique dans le liquide. Cependant, il serait envisageable d'utiliser la rhodamine comme intermédiaire en la fonctionnalisant de manière à changer ces propriétés optiques en présence d'un analyte. La fonctionnalisation de cette molécule en combinaison avec ce système serait intéressante à développer afin de former un capteur sélectif de contaminant dans l'eau.

Le 2^{ème} article nous introduit à l'utilisation d'une couche externe additive afin d'y intégrer les structures photoniques. Cette idée est approfondie dans le troisième et quatrième article avec la photosensibilisation d'un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS), pouvant ainsi générer une bandelette amovible pouvant être déposée à la surface du cellulaire. Plusieurs agents photosensibles ont été comparés entre eux à l'aide de la production d'une cartographie du changement d'indice en fonction du taux de répétition du laser (606 à 101 kHz), de la vitesse d'écriture (1 à 40 mm/s) et du nombre de passes (1 à 8). Un changement d'indice de réfraction avoisinant les $\Delta n \sim 10^{-2}$ a été mesuré pour les composés de Benzophénone, d'Irgacure-184 et d'Irgacure-500. Cette nouvelle plate-forme d'écriture ouvre la porte à la réalisation de composante optique ultra-accordable. Ainsi, un volume de Raman-Nath étirable jusqu'à 60 % sans déformation plastique fut démontré dans le PDMS dopé au germanium. Un coupleur optique dont le ratio de puissance est ajustable entre les ports passant d'un coupleur 80-20 % à 5-95% avec $15 \mu\text{m}$ d'élongations, fût aussi démontré à 633 nm. Cette innovation ouvre la voie au développement de l'optique ajustable afin de réaliser des composantes active et reconfigurable pouvant être intégrées à un circuit optique complexe. Il serait dès lors intéressant de continuer à exploiter cette plate-forme afin de réaliser des composantes optiques ultras ajustables pouvant opérer dans la bande de télécommunication.

Finalement, l'utilisation de l'écran de téléphone cellulaire afin de minimiser la consommation d'espace, demeure une avenue potentielle afin d'y intégrer des composantes optiques permettant l'ajout de fonctionnalité au téléphone intelligent. Cependant, une limitation persiste par la faible valeur du changement d'indice de réfraction induit par écriture laser femtoseconde restreignant les possibilités. Néanmoins, certaines composantes optiques, telles des VRNG peuvent y être intégrées avec succès. Outre les couches de protection d'écran en verre tel qu'utilisé dans cette thèse, il existe aussi des couches de protections en polymère. Il serait alors intéressant de photosensibiliser ces derniers avec les agents photosensibilisants identifiés afin de venir y inscrire des structures photoniques. Cette avenue permettrait de se libérer de la limite physique du changement d'indice de réfraction du verre et permettrait l'élaboration de structure et circuit photonique plus complexe et compact.

RÉFÉRENCES

1. Mawston, N., *Half the World Owns a Smartphone*. Strategy Analytics and TechInsights, 2021: p. 5.
2. Singh, M.K.K. and N.A. Samah, *Impact of smartphone: A review on positive and negative effects on students*. Asian Social Science, 2018. **14**(11): p. 83-89.
3. Pelegris, P., et al. *A novel method to detect heart beat rate using a mobile phone*. in *2010 annual international conference of the IEEE engineering in medicine and biology*. 2010. IEEE.
4. Bolkhovskiy, J.B., C.G. Scully, and K.H. Chon. *Statistical analysis of heart rate and heart rate variability monitoring through the use of smart phone cameras*. in *2012 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*. 2012. IEEE.
5. Scully, C.G., et al., *Physiological parameter monitoring from optical recordings with a mobile phone*. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2011. **59**(2): p. 303-306.
6. Pal, A., et al. *A robust heart rate detection using smart-phone video*. in *Proceedings of the 3rd ACM MobiHoc workshop on Pervasive wireless healthcare*. 2013.
7. Ding, X., D. Nassehi, and E.C. Larson, *Measuring oxygen saturation with smartphone cameras using convolutional neural networks*. IEEE journal of biomedical and health informatics, 2018. **23**(6): p. 2603-2610.
8. *Pulse Oximeters - Premarket Notification Submissions [510(k)s] Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff*. March 4, 2013.
9. Hoffman, J.S., et al., *Smartphone camera oximetry in an induced hypoxemia study*. npj Digital Medicine, 2022. **5**(1): p. 146.
10. Frey, L., C. Menon, and M. Elgendi, *Blood pressure measurement using only a smartphone*. NPJ digital medicine, 2022. **5**(1): p. 1-14.
11. Wicks, L.C., et al., *EnLightenment: High resolution smartphone microscopy as an educational and public engagement platform*. Wellcome Open Research, 2017. **2**.
12. Zhu, H., et al., *Cost-effective and rapid blood analysis on a cell-phone*. Lab on a Chip, 2013. **13**(7): p. 1282-1288.
13. Rosado, L., et al., *Automated detection of malaria parasites on thick blood smears via mobile devices*. Procedia Computer Science, 2016. **90**: p. 138-144.
14. Müller, V., et al., *Identification of pathogenic bacteria in complex samples using a smartphone based fluorescence microscope*. RSC advances, 2018. **8**(64): p. 36493-36502.
15. Cheng, N., et al., *Nanozyme-mediated dual immunoassay integrated with smartphone for use in simultaneous detection of pathogens*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(46): p. 40671-40680.
16. Priye, A., et al., *A smartphone-based diagnostic platform for rapid detection of Zika, chikungunya, and dengue viruses*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 1-11.

17. Dantu, V., J. Vempati, and S. Srivilliputhur. *Non-invasive blood glucose monitor based on spectroscopy using a smartphone*. in *2014 36th annual international conference of the IEEE engineering in medicine and biology society*. 2014. IEEE.
18. Kap, Ö., et al., *Smartphone-based colorimetric detection systems for glucose monitoring in the diagnosis and management of diabetes*. Analyst, 2021. **146**(9): p. 2784-2806.
19. Dutta, S., D. Sarma, and P. Nath, *Ground and river water quality monitoring using a smartphone-based pH sensor*. Aip Advances, 2015. **5**(5): p. 057151.
20. Dutta, S., A. Choudhury, and P. Nath, *Evanescent wave coupled spectroscopic sensing using smartphone*. IEEE Photonics Technology Letters, 2014. **26**(6): p. 568-570.
21. Sivakumar, R. and N.Y. Lee, *Recent progress in smartphone-based techniques for food safety and the detection of heavy metal ions in environmental water*. Chemosphere, 2021. **275**: p. 130096.
22. Hussain, I., K. Ahamad, and P. Nath, *Water turbidity sensing using a smartphone*. Rsc Advances, 2016. **6**(27): p. 22374-22382.
23. Jagüey, J.G., et al., *Smartphone irrigation sensor*. IEEE Sensors journal, 2015. **15**(9): p. 5122-5127.
24. Yue, S. and D. Katabi. *Liquid testing with your smartphone*. in *Proceedings of the 17th Annual International Conference on Mobile Systems, Applications, and Services*. 2019.
25. Lertvachirapaiboon, C., et al., *A smartphone-based surface plasmon resonance platform*. Analytical Methods, 2018. **10**(39): p. 4732-4740.
26. Soelberg, S.D., et al., *Surface plasmon resonance detection using antibody-linked magnetic nanoparticles for analyte capture, purification, concentration, and signal amplification*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(6): p. 2357-2363.
27. Lapointe, J., et al., *Making smart phones smarter with photonics*. Optics express, 2014. **22**(13): p. 15473-15483.
28. Lapointe, J., et al., *Toward the integration of optical sensors in smartphone screens using femtosecond laser writing*. Optics Letters, 2015. **40**(23): p. 5654-5657.
29. Lapointe, J., *Fonctionnalisation des écrans de téléphones mobiles: des premiers dispositifs invisibles à l'amélioration de l'écriture par laser*. 2017, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
30. Thompson, A.C., et al. *Bend effects on fibre bragg gratings in standard and low bend loss optical fibres*. in *35th Australian Conference on Optical Fibre Technology*. 2010. IEEE.
31. Boisvert, J.-S., et al., *Effect of fs laser exposure on the strength of toughened multimedia glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019. **521**: p. 119467.
32. Boisvert, J.-S., S. Loranger, and R. Kashyap, *Fs laser written volume Raman–Nath grating for integrated spectrometer on smartphone*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 13717.
33. Boisvert, J.-S., et al., *Photosensitised PDMS for femtosecond laser writing*. OSA Continuum, 2020. **3**(5): p. 1334-1345.

34. Boisvert, J.-S., et al., *Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS*. Scientific Reports, 2022. **12**(1): p. 1-10.
35. Davis, K.M., et al., *Writing waveguides in glass with a femtosecond laser*. Optics Letters, 1996. **21**(21): p. 1729-1731.
36. Du, D., et al., *Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(23): p. 3071-3073.
37. Eaton, S.M. and P.R. Herman, *Passive photonic devices in glass*, in *Femtosecond Laser Micromachining*. 2012, Springer. p. 155-195.
38. Jung-Kyu, P., et al., *Optical diffraction gratings embedded in BK-7 glass by low-density plasma formation using femtosecond laser*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011. **21**: p. s165-s169.
39. Mikutis, M., et al., *High 90% efficiency Bragg gratings formed in fused silica by femtosecond Gauss-Bessel laser beams*. Optical Materials Express, 2013. **3**(11): p. 1862-1871.
40. Saleh, B.E. and M.C. Teich, *Fundamentals of photonics*. 2019: John Wiley & Sons.
41. Morgner, U., *Single-cycle pulse generation*. Nature Photonics, 2010. **4**(1): p. 14-15.
42. Damon, E. and R. Tomlinson, *Observation of ionization of gases by a ruby laser*. Applied Optics, 1963. **2**(5): p. 546-547.
43. Basov, N. and O. Krokhin, *Conditions for heating up of a plasma by the radiation from an optical generator*. Sov. Phys. JETP, 1964. **19**(1): p. 123-126.
44. Boyd, R. and B. Masters, *Nonlinear Optics 3rd edn (New York: Academic)*. 2008.
45. Jones, S.C., et al., *Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials*. Optical Engineering, 1989. **28**(10): p. 1039-1068.
46. Sohn, B.-U., et al., *Observation of very high order multi-photon absorption in GeSbS chalcogenide glass*. APL Photonics, 2019. **4**(3): p. 036102.
47. Keldysh, L., *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, 1965. **20**(5): p. 1307-1314.
48. Boroumand, N., et al., *Keldysh ionization theory of atoms: mathematical details*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2022. **55**(21): p. 213001.
49. Sudrie, L., et al., *Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica*. Physical Review Letters, 2002. **89**(18): p. 186601.
50. Lenzner, M., et al., *Femtosecond optical breakdown in dielectrics*. Physical Review Letters, 1998. **80**(18): p. 4076.
51. Rajeev, P., et al., *Field dependent avalanche ionization rates in dielectrics*. Physical Review Letters, 2009. **102**(8): p. 083001.
52. Yudin, G., et al., *Hole-assisted energy deposition in clusters and dielectrics in multiphoton regime*. LASER PHYSICS-LAWRENCE-, 2004. **14**(1): p. 51-56.

53. Gattass, R.R. and E. Mazur, *Femtosecond laser micromachining in transparent materials*. Nature Photonics, 2008. **2**(4): p. 219-225.
54. Bérubé, J.-P., *Étude des changements structuraux photo-induits dans le verre à l'aide des impulsions femtosecondes et application à l'inscription de composants photoniques*. 2014, Université Laval.
55. Bellec, M., et al., *Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass*. Optics Express, 2009. **17**(12): p. 10304-10318.
56. Streltsov, A.M. and N.F. Borrelli, *Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses*. JOSA B, 2002. **19**(10): p. 2496-2504.
57. Roberge, A., et al., *Femtosecond laser direct-writing of high quality first-order Bragg gratings with arbitrary complex apodization by phase modulation*. Optics Express, 2022. **30**(17): p. 30405-30419.
58. Eaton, S.M., et al., *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Optics Express, 2005. **13**(12): p. 4708-4716.
59. Mohammed, M.K., et al., *Effects of laser fluence and pulse overlap on machining of microchannels in alumina ceramics using an Nd: YAG laser*. Applied Sciences, 2019. **9**(19): p. 3962.
60. Reiss, H.R., *Polarization effects in high-order multiphoton ionization*. Physical Review Letters, 1972. **29**(17): p. 1129.
61. Little, D.J., M. Ams, and M.J. Withford, *Influence of bandgap and polarization on photo-ionization: guidelines for ultrafast laser inscription*. Optical Materials Express, 2011. **1**(4): p. 670-677.
62. Tan, D., X. Sun, and J. Qiu, *Femtosecond laser writing low-loss waveguides in silica glass: highly symmetrical mode field and mechanism of refractive index change*. Optical Materials Express, 2021. **11**(3): p. 848-857.
63. Shimotsuma, Y., et al., *Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses*. Physical Review Letters, 2003. **91**(24): p. 247405.
64. Ams, M., G. Marshall, and M. Withford, *Study of the influence of femtosecond laser polarisation on direct writing of waveguides*. Optics Express, 2006. **14**(26): p. 13158-13163.
65. Ams, M., et al., *Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses*. Optics Express, 2005. **13**(15): p. 5676-5681.
66. Bélanger, E., et al., *Comparative study of quantitative phase imaging techniques for refractometry of optical waveguides*. Optics Express, 2018. **26**(13): p. 17498-17510.
67. Rajeev, P., et al., *Memory in nonlinear ionization of transparent solids*. Physical Review Letters, 2006. **97**(25): p. 253001.
68. Erdogan, T., *Fiber grating spectra*. Journal of Lightwave Technology, 1997. **15**(8): p. 1277-1294.

69. Hirao, K. and K. Miura, *Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **239**(1-3): p. 91-95.
70. Mishchik, K., *Transformation photo-assistée de diélectriques pour l'optique par lasers impulsions ultra-breves: Etudes des mécanismes microscopiques*. 2012, Ph. D. dissertation, Laboratoire H. Curien, Univ. Jean Monnet, Saint Etienne
71. Chan, J.W., et al., *Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses*. Optics Letters, 2001. **26**(21): p. 1726-1728.
72. Ponader, C.W., J.F. Schroeder, and A.M. Streltsov, *Origin of the refractive-index increase in laser-written waveguides in glasses*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(6): p. 063516.
73. Walrafen, G.E. and A.G. Revesz, *Structure and bonding in noncrystalline solids*. 2012: Springer Science & Business Media.
74. Cvecek, K., I. Miyamoto, and M. Schmidt, *Gas bubble formation in fused silica generated by ultra-short laser pulses*. Optics Express, 2014. **22**(13): p. 15877-15893.
75. Bressel, L., et al., *Observation of O₂ inside voids formed in GeO₂ glass by tightly-focused fs-laser pulses*. Optical Materials Express, 2011. **1**(6): p. 1150-1158.
76. Zhang, B., X. Liu, and J. Qiu, *Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media-Mechanisms and applications*. Journal of Materiomics, 2019. **5**(1): p. 1-14.
77. Brueckner, R., *Properties and structure of vitreous silica. I*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1970. **5**(2): p. 123-175.
78. Glezer, E.N. and E. Mazur, *Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(7): p. 882-884.
79. Juodkazis, S., et al., *Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures*. Physical review letters, 2006. **96**(16): p. 166101.
80. Eaton, S.M., et al., *Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides*. Optics Express, 2008. **16**(13): p. 9443-9458.
81. Osellame, R., et al., *Optical waveguide writing with a diode-pumped femtosecond oscillator*. Optics Letters, 2004. **29**(16): p. 1900-1902.
82. Drouin, A., et al., *Spatially resolved cross-sectional refractive index profile of fs laser-written waveguides using a genetic algorithm*. Optics Express, 2019. **27**(3): p. 2488-2498.
83. Liang, F., *Femtosecond laser writing of nanogratings on the surface of fused silica* Feng Liang. 2012.
84. Bellouard, Y. and M.-O. Hongler, *Femtosecond-laser generation of self-organized bubble patterns in fused silica*. Optics Express, 2011. **19**(7): p. 6807-6821.

85. Johnston, I., et al., *Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2014. **24**(3): p. 035017.
86. Santiago-Alvarado, A., et al., *Polynomial fitting techniques applied to opto-mechanical properties of PDMS Sylgard 184 for given curing parameters*. Materials Research Express, 2020. **7**(4): p. 045301.
87. Huang, H., L.-M. Yang, and J. Liu. *Femtosecond fiber laser direct writing of optical waveguide in glasses*. in *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments V*. 2011. SPIE.
88. Shah, L., et al., *Waveguide writing in fused silica with a femtosecond fiber laser at 522 nm and 1 MHz repetition rate*. Optics Express, 2005. **13**(6): p. 1999-2006.
89. Qiu, J., K. Miura, and K. Hirao, *Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-photon absorption process*. Japanese journal of Applied Physics, 1998. **37**(4S): p. 2263.
90. Weibull, W., *A statistical distribution function of wide applicability*. Journal of Applied Mechanics, 1951. **18**(3): p. 293-297.
91. Salamin, E., *Opti 521 Tutorial The Weibull distribution in the strength of glass*. Diamond. **605**(2548): p. 2.8.
92. Jayatilaka, A.d.S. and K. Trustrum, *Statistical approach to brittle fracture*. Journal of Materials Science, 1977. **12**(7): p. 1426-1430.
93. Klein, C.A., *Characteristic strength, Weibull modulus, and failure probability of fused silica glass*. Optical Engineering, 2009. **48**(11): p. 113401.
94. Weibull, W., *A statistical theory of the strength of materials*. Ing. Vet. Ak. Handl., 1939.
95. Trustrum, K. and A.D.S. Jayatilaka, *On estimating the Weibull modulus for a brittle material*. Journal of Materials Science, 1979. **14**(5): p. 1080-1084.
96. Zhang, Y., et al., *Weibull analysis of the tensile behavior of fibers with geometrical irregularities*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(7): p. 1401-1406.
97. Trustrum, K. and A.D.S. Jayatilaka, *Applicability of Weibull analysis for brittle materials*. Journal of Materials Science, 1983. **18**(9): p. 2765-2770.
98. Gong, J., *A new probability index for estimating Weibull modulus for ceramics with the least-square method*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(10): p. 827-829.
99. Massey Jr, F.J., *The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit*. Journal of the American statistical Association, 1951. **46**(253): p. 68-78.
100. Young, I.T., *Proof without prejudice: use of the Kolmogorov-Smirnov test for the analysis of histograms from flow systems and other sources*. Journal of Histochemistry & Cytochemistry, 1977. **25**(7): p. 935-941.
101. Incorporated, C., *Corning Gorilla Glass 3* 2015.

102. Zhang, Q., et al., *Single scan femtosecond laser transverse writing of depressed cladding waveguides enabled by three-dimensional focal field engineering*. Optics Express, 2017. **25**(12): p. 13263-13270.
103. Nolte, S., et al., *Ultrafast laser processing: new options for three-dimensional photonic structures*. Journal of Modern Optics, 2004. **51**(16-18): p. 2533-2542.
104. Lapointe, J., et al., *Smartphone screen integrated optical breathalyzer*. Sensors, 2021. **21**(12): p. 4076.
105. Moharam, M. and L. Young, *Criterion for Bragg and Raman-Nath diffraction regimes*. Applied Optics, 1978. **17**(11): p. 1757-1759.
106. Dragic, P., M. Cavillon, and J. Ballato, *The linear and nonlinear refractive index of amorphous Al₂O₃ deduced from aluminosilicate optical fibers*. International Journal of Applied Glass Science, 2018. **9**(3): p. 421-427.
107. Geremia, R., D. Karnakis, and D.P. Hand, *The role of laser pulse overlap in ultrafast thin film structuring applications*. Applied Physics A, 2018. **124**: p. 1-8.
108. Kaiser, A., et al., *Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*. Physical review B, 2000. **61**(17): p. 11437.
109. Purcar, V., et al., *Nanostructured hybrid systems with Rhodamine 6G*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008. **29**(9): p. 1233-1239.
110. Milindanuth, P. and P. Pisitsak, *A novel colorimetric sensor based on rhodamine-B derivative and bacterial cellulose for the detection of Cu (II) ions in water*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **216**: p. 325-331.
111. Shaopu, L., L. Zhonfan, and L. Yi, *Spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium and lead with iodide and Rhodamine B*. Mikrochim. Acta;(Austria), 1983. **3**(5/6).
112. Talio, M.C., et al., *New solid surface fluorescence methodology for lead traces determination using rhodamine B as fluorophore and coacervation scheme: application to lead quantification in e-cigarette refill liquids*. Talanta, 2015. **143**: p. 315-319.
113. Bliss, E., *Pulse duration dependence of laser damage mechanisms*. Opto-electronics, 1971. **3**(2): p. 99-108.
114. Si, J., et al., *Photoinduced permanent gratings inside bulk azodye-doped polymers by the coherent field of a femtosecond laser*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(3): p. 359-361.
115. Zhang, H., et al., *Femtosecond laser direct writing of multiwavelength Bragg grating waveguides in glass*. Optics Letters, 2006. **31**(23): p. 3495-3497.
116. Abgrall, P. and A. Gue, *Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007. **17**(5): p. R15.
117. Poulin, J. and R. Kashyap, *Novel tuneable on-fiber polymeric phase-mask for fiber and planar waveguide Bragg grating fabrication*. Optics Express, 2005. **13**(12): p. 4414-4419.

118. Mochida, K., et al., *Photodegradation of thin films of polygermanes*. Journal of Organometallic Chemistry, 1997. **542**(1): p. 75-79.
119. Potter Jr, B., et al., *Photoprogrammable molecular hybrid materials for write-as-needed optical devices*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(23-25): p. 2618-2627.
120. Hlil, A., et al. *NOFPHEM: Novel Optical Fibres and Photosensitive Elastomeric Materials*. in *21st International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses*. 2018. Quebec, Canada.
121. Panusa, G., et al., *Photoinitiator-free multi-photon fabrication of compact optical waveguides in polydimethylsiloxane*. Optical Materials Express, 2019. **9**(1): p. 128-138.
122. Boisvert, J.-S., et al., *Novel functionalization of PDMS for photosensitivity*. Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXIII 2019(10921-83).
123. Kashyap, R., *Fiber bragg gratings*. 2009: Academic press.
124. Camino, G., S. Lomakin, and M. Lazzari, *Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects*. Polymer, 2001. **42**(6): p. 2395-2402.
125. Zhu, J., et al., *Optical and electrical properties of nonstoichiometric a-Ge1-xCx films prepared by magnetron co-sputtering*. Applied Surface Science, 2012. **258**(8): p. 3877-3881.
126. Andreassen, E., *Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene*, in *Polypropylene*. 1999, Springer. p. 320-328.
127. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical review B, 2000. **61**(20): p. 14095.
128. Parker Jr, J., D. Feldman, and M. Ashkin, *Raman scattering by silicon and germanium*. Physical Review, 1967. **155**(3): p. 712.
129. Wilhelm, M., F. Beck, and P.J. Wellmann, *Towards the growth of SiGeC epitaxial layers for the application in Si solar cells*. Energy Procedia, 2015. **84**: p. 236-241.
130. Kingma, K.J. and R.J. Hemley, *Raman spectroscopic study of microcrystalline silica*. American Mineralogist, 1994. **79**(3-4): p. 269-273.
131. Bae, S.C., et al., *Chemical imaging in a surface forces apparatus: confocal Raman spectroscopy of confined poly (dimethylsiloxane)*. Langmuir, 2005. **21**(13): p. 5685-5688.
132. Smith, A.L. and D.R. Anderson, *Vibrational spectra of Me₂SiCl₂, Me₃SiCl, Me₃SiOSiMe₃, (Me₂SiO)₃, (Me₂SiO)₄, (Me₂SiO)_x, and their deuterated analogs*. Applied spectroscopy, 1984. **38**(6): p. 822-834.
133. Chen, Q.b., jean-sebastien; Sharawi, Mohammad; Kashyap, Raman, *Femtosecond Laser Tailoring of Waveguides in Low-Iron Glass*. STARaCom Annual General Meeting, 2022.
134. Walter, J.-G., et al., *All-optical planar polymer waveguide-based biosensor chip designed for smartphone-assisted detection of vitamin D*. Sensors, 2020. **20**(23): p. 6771.

135. Smelser, C.W., S.J. Mihailov, and D. Grobnic, *Hydrogen loading for fiber grating writing with a femtosecond laser and a phase mask*. Optics Letters, 2004. **29**(18): p. 2127-2129.
136. Park, C.-s., et al., *A PDMS-coated optical fiber Bragg grating sensor for enhancing temperature sensitivity*. Journal of the Optical Society of Korea, 2011. **15**(4): p. 329-334.

ANNEXE A LISTE DES PUBLICATIONS ET DISTINCTIONS

1. **J.-S.Boisvert**, Loranger, S. and Kashyap, R., "Fs laser written Raman-Nath volume for Integrated spectrometer on smartphone", Scientific Reports, accepté le 18 août 2023
2. Chen, Q. **J.-S.Boisvert**, Sharawi, S. M. and Kashyap, R., (2023) "Femtosecond laser writing of parallel partially-overlapping waveguides with Bragg gratings in bulk glass" Optics Express, soumis le 17 mars 2023
3. Hlil, A., **Boisvert J.-S.**, Hatem T., García-Puente, Y., Wagner C., Loranger S., Thomas J., Riaz A., Messaddeq, Y. and Kashyap R. (2023) "Effect of photoinitiators in femtosecond-laser writing", ACS Omega, accepté le 21 juillet, 2023
4. Roberge, A., S. Loranger, **J.-S. Boisvert**, F. Monet and R. Kashyap (2022). "Femtosecond laser direct-writing of high quality first-order Bragg gratings with arbitrary complex apodization by phase modulation." Optics Express **30**(17): 30405-3041
5. **Boisvert, J.-S.**, A. Hlil, S. Loranger, A. Riaz, Y. Ledemi, Y. Messaddeq and R. Kashyap (2022). "Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS." Scientific Reports 12(1): 1-10.
6. Hlil, A. R., J. Thomas, Y. Garcia-Puente, **J.-S. Boisvert**, B. C. Lima, A. Rakotonandrasana, L. J. Maia, A. Tehranchi, S. Loranger and A. S. Gomes (2021). "Structural and optical properties of Nd: YAB-nanoparticle-doped PDMS elastomers for random lasers." Scientific Reports 11(1): 1-10.
7. Monet, F., **J.-S. Boisvert** and R. Kashyap (2021). "A simple high-speed random number generator with minimal post-processing using a random Raman fiber laser." Scientific Reports 11(1): 1-8.
8. Thomas, J., L. J. Maia, K. V. Krishnaiah, Y. Ledemi, **J.-S. Boisvert**, A. Hlil, D. Seletskiy, Y. Messaddeq and R. Kashyap (2021). "Optical properties of ytterbium doped oxyfluoride glass-ceramics-Concentration and temperature dependence studies for optical refrigeration applications." Journal of Luminescence 238: 118278.
9. **Boisvert, J.-S.**, A. Hlil, I. Hassan, J. Thomas, P. Lorre, W. Correr, Y. Ledemi, Y. Messaddeq and R. Kashyap (2020). "Photosensitised PDMS for femtosecond laser writing." OSA Continuum 3(5): 1334-1345.
10. **Boisvert, J.-S.**, S. Loranger, P. Lorre, V. L. Iezzi and R. Kashyap (2019). "Effect of fs laser exposure on the strength of toughened multimedia glass." Journal of Non-Crystalline Solids 521: 119467.
11. Hlil, A., B. Lima, J. Thomas, **J.-S. Boisvert**, H. Iden, Y. Garcia-Puente, L. Maia, Y. Ledemi, Y. Messaddeq and A. Gomes (2019). "Rare earth doped PDMS elastomeric random lasers." Optical Materials 97: 109387.
12. Drouin, A., P. Lorre, **J.-S. Boisvert**, S. Loranger, V. L. Iezzi and R. Kashyap (2019). "Spatially resolved cross-sectional refractive index profile of fs laser-written waveguides using a genetic algorithm." Optics Express 27(3): 2488-2498.
13. Kimura, W., D. Dhillon, S. Munaretto, E. Strait, D. Du, S. Loranger, **J.-S. Boisvert** and R. Kashyap (2018). "Measurements of DIII-D poloidal field by fiber-optic pulsed polarimetry." Review of Scientific Instruments 89(10): 10J102.

14. Parent, F., S. Loranger, K. K. Mandal, V. L. Iezzi, J. Lapointe, **J.-S. Boisvert**, M. D. Baiad, S. Kadoury and R. Kashyap (2017). "Enhancement of accuracy in shape sensing of surgical needles using optical frequency domain reflectometry in optical fibers." *Biomedical Optics Express* 8(4): 2210-2221.
15. Lapointe, J., **J. Boisvert** and R. Kashyap (2016). "Next generation artificial eyes with dynamic iris." *Int J Ophthalmol Clin Res* 3(3): 1-10.
16. Iezzi, V. L., **J.-S. Boisvert**, S. Loranger and R. Kashyap (2016). "3D printed long period gratings for optical fibers." *Optics Letters* 41(8): 1865-1868.

Papiers de conférences

17. Thomas, J., T. Meyneng, A. Tehranchi, P. Manarazan, F. Monet, **J.-S. Boisvert**, S. Morency, N. Grégoire, D. Seletskiy and Y. Messaddeq (2022). Characteristics of Yb-doped silica fibers containing Y_2O_3 nanoparticles for optical refrigeration. *Photonic Heat Engines: Science and Applications IV*, SPIE.
18. **J. Boisvert**, A. Hlil, Y. Messaddeq, and R. Kashyap, "Femtosecond written waveguide in photosensitive elastomeric PDMS," in *Optica Advanced Photonics Congress 2022*, Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 2022), paper BW2A.3.
19. Posner, M. T., A. Dhillon, M. Zhuldybina, B. Crockett, N. Kohli, **J.-S. Boisvert**, A. Spilkin, D. Nolet and O. Liboiron-Ladouceur (2021). Building an online collaborative environment for graduate researchers' development: the 2020 Montreal Photonics Networking Event. *Education and Training in Optics and Photonics*, Optica Publishing Group.
20. Thomas, J., T. Meyneng, Y. Ledemi, A. Roberge, **J.-S. Biosvert**, A. Hlil, D. Seletskiy, L. J. Maia, Y. Messaddeq and R. Kashyap (2021). Enhanced anti-Stokes emission in oxyfluoride glass ceramics for optical refrigeration. *Photonic Heat Engines: Science and Applications III*, SPIE.
21. **Boisvert, J.-S.**, A. Hlil, J. Thomas, Y. Garcia-Puente, A. Riaz, Y. Ledemi, Y. Messaddeq and R. Kashyap (2020). Photosensitivity functionalization of PDMS for femtosecond laser writing. *Novel Optical Materials and Applications*, Optical Society of America.
22. Hlil, A., J. Thomas, **J. Boisvert**, B. Lima, Y. García-Puente, L. Maia, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, A. Gomes and R. Kashyap (2020). Demonstration of a stable, tunable random laser. *Novel Optical Materials and Applications*, Optical Society of America.
23. Monet, F., V. Lambin-Iezzi, **J.-S. Boisvert**, B. Maubois and R. Kashyap (2020). ROGUE-based, random distributed feedback lasers (Conference Presentation). *Fiber Lasers XVII: Technology and Systems*, SPIE.
24. Monet, F., **J.-S. Boisvert** and R. Kashyap (2020). Ultrafast random Raman solitons for real time Tbps random number generation. *Nonlinear Photonics*, Optical Society of America.
25. Monet, F., P. Lorre, **J.-S. Boisvert**, V. Lambin-Iezzi and R. Kashyap (2019). Towards a better understanding of the ROGUE. *Seventh European Workshop on Optical Fibre Sensors*, SPIE.

26. **J.-S. Boisvert**, F. Monet, A. Hlil, Y. Messaddeq and R. Kashyap, Towards optical spectrum analysis using smartphones, (2019), Photonics North, Québec, Qc, Canada
27. Drouin, A., **J.-S. Boisvert**, P. Lorre and R. Kashyap, (2018). Investigation of femtosecond laser written waveguide refractive index change in toughened glass: Towards integration of photonics device inside cellphone screens (Conference Presentation). Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XXIII, SPIE.
28. Kimura, W.D.*, Dhillon, D.S., Munaretto, S., Strait, E.J., Du, D., Loranger, S., **Boisvert, J-S.**, and Kashyap, R., (2018), Fiber-Optic Pulsed Polarimetry Measurements of DIII-D Poloidal Field, HTPD Conference
29. Iezzi, V. L., **J.-S. Boisvert**, S. Loranger and R. Kashyap (2016). 3D Printed Long Period Grating Filters. Laser Science, Optica Publishing Group.

Affiches

30. Chen, Q. **J-S.Boisvert**, Sharawi, S. M. and Kashyap, R., (2022), *FS Laser Writing of Waveguides with Bragg Gratings*, *Journée du COPL, Juin, Montréal, Qc, Canada*
31. **J.-S. Boisvert**, A. Hlil, J. Thomas, Iden, H., Y. Ledemi, Y. Messaddeq and R. Kashyap, *Femtosecond laser written photonic devices*, (2021), Montreal Photonics Networking Event, Montreal, Qc, Canada
32. Chen, Q. Boisvert, J-S. Sharawi, S. M. and Kashyap, R., (2022), *Femtosecond Laser Tailoring of Waveguides in Low-Iron Glass*, STARaCom Annual Meeting, May, Montréal, Qc, Canada
33. Hlil, A., B. Lima, J. Thomas, **J. Boisvert**, Y. García-Puente, L. Maia, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, A. Gomes and R. Kashyap, (2019), *Widely Tunable Random Laser*, STARaCom winter school and photonic session, Montreal, Canada
34. Hlil, A.*, Maia, L.J.Q., **Boisvert, J-S.**, Iden, H., Garcia-Puente, Y., Ledemi, Y., Messaddeq, Y. and Kashyap, R., (2018), *Optical properties of Nd:YAB and Rhodamine 6G embedded in a polymer matrix*, ICOOPMA , 26-31 août, , Brésil
35. **Boisvert, J-S.***, and Kashyap, R., (2018), *On the strength of toughened multimedia glass exposed to fs laser for inscription of photonics circuits*, 10520-64, SPIE Photonics West
36. Hlil, A., **Boisvert, J-S.**, Thomas, J., Lorre, P., Iden, H., Ledemi, Y., Messaddeq, Y. and Kashyap, R., *Novel functionalization of PDMS for photosensitivity*, SPIE-Photonics West, (2018), Paper number: 10921-83
37. **Boisvert, J-S.*** and Kashyap, R., (2017), *Increasing the numerical aperture of waveguides in Gorilla Glass for smartphone applications*, CLEO/Europe-EQEC
38. **Boisvert, J-S.*** and Kashyap, R., (2016), *Optical waveguides for smartphone applications*, IONS, Québec

Distinctions

- Prix meilleure affiche, Les Ateliers Laser, Novika Solution (2019)
- Bourse, ‘Association des diplômés de Polytechnique’, (2018)

- Bourse de voyage, École d'été, '*International School on Light Sciences and Technologies*', Espagne (2018)
- Bourse, 'Fondations des Anciens de Shawinigan', (2017)
- Bourse de voyage, École d'été, *SPSAS Nanophotonics School/XV Jorge Andre School of Nonlinear and Quantum Optics*", *Gleb wataghin Institute-IFWG/UNICAMP*, Brésil, (2016)
- Prix du meilleur rapport dans la catégorie "*Nonlinear optics in waveguides*", SPSAS, (2016)