

Fonctionnaliser le verre pour de nouvelles propriétés optiques

Thierry Cardinal⁽¹⁾ (thierry.cardinal@icmcb-bordeaux.cnrs.fr), **Matthieu Lancry**⁽²⁾,
Lionel Canioni⁽³⁾, **Bertrand Pommellec**⁽²⁾ et **Wilfried Blanc**⁽⁴⁾ (wilfried.blanc@unice.fr)

(1) Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UMR5026 CNRS, Université de Bordeaux et Bordeaux INP), 87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac

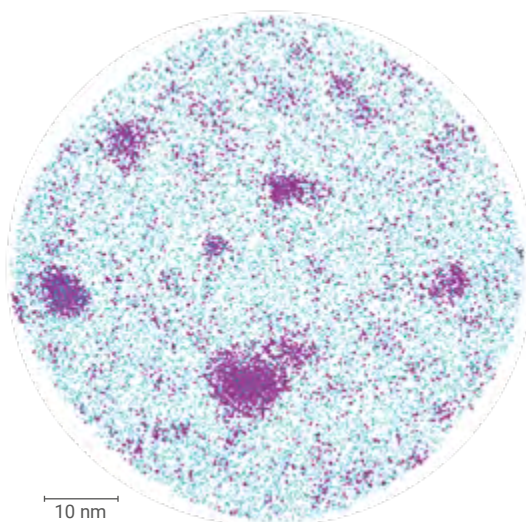
(2) Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR8182 CNRS et Université Paris-Saclay), Rue du doyen Georges Poitou, 91405 Orsay Cedex

(3) Centre Lasers intenses et Applications (CELIA, UMR5107 CNRS, Université de Bordeaux et CEA), 43 Avenue Pierre Noailles, Domaine du Haut Carré, 33405 Talence Cedex

(4) Institut de Physique de Nice (UMR7010 CNRS et Université Côte d'Azur), Avenue Joseph Vallot, 06108 Nice Cedex

Si le verre possède de nombreux atouts, ses propriétés optiques sont parmi les plus remarquables. Sa transparence et son indice de réfraction ont longtemps été reliés exclusivement à sa composition globale. Cependant, la structuration des propriétés optiques en surface ou au cœur du verre, à l'échelle micro ou nanométrique, connaît un engouement particulier ces dernières années.

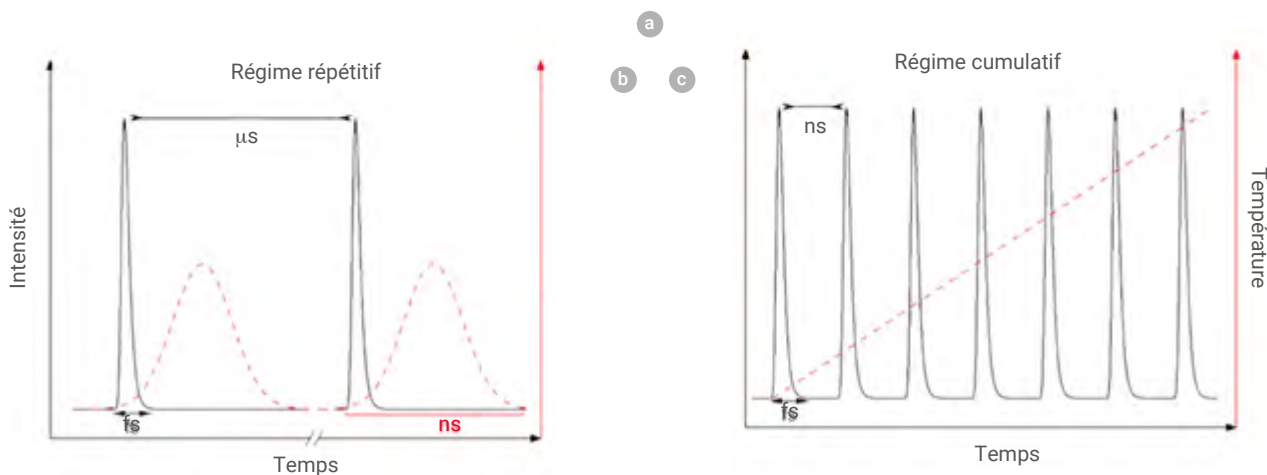
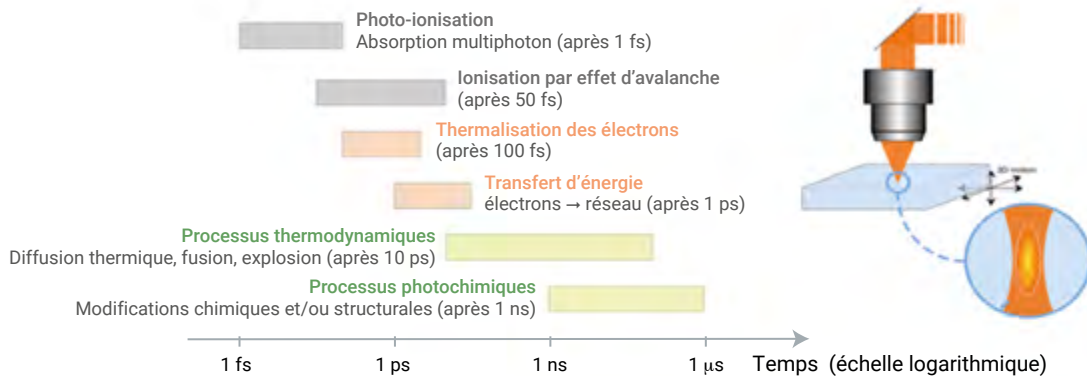
Nous nous intéressons dans cet article à la structuration multidimensionnelle des verres par des impulsions lasers ultracourtes ou par l'insertion de nanoparticules au sein de fibres optiques. Cette approche mène à de nouvelles applications en photonique, mais aussi en optofluidique, optomécanique, micromoulage d'optiques ou encore pour le stockage optique pérenne d'informations.



Mise en évidence par sonde atomique tomographique de nanoparticules de silicate de magnésium dans une fibre optique. Le magnésium est représenté en rose.

Le verre, (étymologiquement « ce qui fait voir »), est intimement lié à son comportement face à la lumière. D'abord réservé à un usage domestique et décoratif, il est devenu un matériau primordial pour l'optique. La lunette astronomique de Galilée ou le prisme dispersant les couleurs de Sir Isaac Newton sont deux exemples d'expériences cruciales reposant sur les propriétés optiques du verre. Au fil des siècles, les compositions verrières ont évolué pour diversifier les propriétés optiques, longtemps sur la base d'essais empiriques. À la fin du 19^e siècle, Otto Schott, Ernst Abbe et Carl Zeiss ont

pour la première fois développé une approche raisonnée capable d'anticiper l'indice de réfraction d'un verre à partir de sa composition. La fenêtre de transmission a été élargie du visible (pour les silicates) à l'infrarouge, avec les verres fluorés ou à base d'anions chalcogènes. Les procédés de fabrication ont progressé pour améliorer la transparence des verres et atteindre des performances difficilement éga- lables par d'autres types de matériau. L'exemple paradigmatique est la fibre optique, dont la capacité à trans- mettre 1% du signal est passée de 20 m à 100 km au cours des années 1970.



Tous ces travaux se sont concentrés sur les propriétés du verre massif. Dans cet article, nous nous intéressons à des approches récentes visant à fonctionnaliser le verre à différentes échelles, micro ou nanométrique, pour créer des propriétés optiques locales à l'échelle de la longueur d'onde ou bien en deçà, pour des applications photoniques.

Micro et nanostructuration par laser

La photosensibilité de certains verres à des rayonnements laser continus ou impulsions a été considérée dans les années 1990 comme un outil de fonctionnalisation de ces matériaux transparents. Cela a conduit par exemple au succès commercial des composants à réseaux de Bragg dédiés aux télécommunications par fibre optique. La chimie y prend toute son importance, puisque cette photosensibilité dépend fortement de la compo-

sition chimique du verre (*e.g.* dopage par GeO_2) et de son histoire thermique. L'arrivée du laser femtoseconde (avec des durées d'impulsion typiquement de 30 fs à quelques ps), en ouvrant la voie vers la micro et la nanostructuration 3D, a complètement transformé ce point de vue.

Les modifications locales d'un verre observées à l'issue de l'interaction avec ces impulsions laser ultrabrèves découlent d'une suite de phénomènes. Une large palette de possibilités, directement dépendantes du train d'impulsions, s'offre ainsi à l'expérimentateur. Dans les premières dizaines de femtosecondes, se produit le phénomène d'ionisation multiphoton résultant d'une absorption conjointe de plusieurs photons, permettant d'amener des électrons excités dans la bande de conduction et même au-delà du potentiel d'ionisation. Plusieurs processus vont alors se succéder. Une fois les électrons considérés comme quasi libres après l'ionisation (sur une

1. Mécanismes de transfert d'énergie mis en jeu dans l'interaction entre un laser femtoseconde et un verre.

- (a) Échelle de temps des phénomènes intervenant lors de l'interaction.
- (b) Régime impulsif répétitif (sans élévation « persistante » de température, impulsion après impulsion), avec un temps de relaxation inférieur à l'intervalle entre deux impulsions laser.
- (c) Régime cumulatif (avec élévation progressive de la température selon le nombre d'impulsions), lorsque le temps de relaxation est supérieur à l'intervalle entre deux impulsions.

échelle de temps t comprise entre 1 et 100 fs), ils se thermalisent ($t > 100$ fs) puis transfèrent leur énergie cinétique au réseau vitreux ($t > 1$ à 10 ps). Ainsi, le matériau permet la relaxation de cette énergie par élévation de la température ou par explosion coulombienne^(a) ($t < 1$ ns). Au-delà, des processus photochimiques tels que l'oxydo-réduction ou la diffusion ionique peuvent apparaître. Les temps caractéristiques de ces phénomènes sont répertoriés sur la figure 1. La nature de la modification dépend de la fluence et de la durée d'impulsion, mais aussi du taux de répétition. Un

>>>

“ Au-delà d'un simple apport d'énergie localisé, [...] la matière et la lumière en interaction produisent une nanostructuration 3D du plasma d'électrons. [...] Cette distribution de densité électronique est « imprimée » en piégeant des électrons dans le solide.”

>>>

taux supérieur à quelques 100 kHz est susceptible de provoquer, selon les caractéristiques du matériau, une élévation contrôlée de la température moyenne, impulsion après impulsion (fig. 1c), et donc de favoriser les processus de migration et/ou de transition de phase. Il en résulte que les impulsions femtoseconde sont devenues l'outil privilégié pour modifier les propriétés optiques des verres et, de surcroît, en trois dimensions.

De la chimie des verres à l'impression de modifications structurales

Un effort de recherche récent s'est orienté vers la conception de verres spécifiquement destinés aux procédés de chimie des solides assistés par laser femtoseconde. Les études vont de l'introduction d'ions de transition pour l'obtention d'inclusions cristallines avec des propriétés optiques hautement non linéaires telle que LiNbO_3 , à l'introduction d'ions photosensibles dans des matrices vitreuses variées. Il est ainsi possible de contrôler des mécanismes d'oxydoréduction localisés conduisant à modifier la forme et la taille de nanoparticules métalliques,

afin d'ajuster en longueur d'onde les résonances plasmon [2]. Des compositions de verre correspondantes ou proches de celles de phases cristallines d'intérêt comme LiNbO_3 , LaBGeO_5 ou $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), ont permis d'obtenir une cristallisation localisée ou la formation de structures 3D monocristallines non centrosymétriques pour le doublement de fréquence [3].

Il est également possible d'agir directement sur les états d'oxydation de différents éléments et d'induire des phénomènes d'agrégation d'objets de très petite taille, comme des ions de configuration électronique d^{10} (*i. e.* Cu^+ , Ag^+ ou Au^+) ou Bi^{3+} . Alors que l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 adopte préférentiellement le degré d'oxydation 3, le laser femtoseconde induit la réduction des ions bismuth et une fluorescence infrarouge combinée à une variation de l'indice de réfraction. Dans le cas de verres contenant des ions de configuration électronique d^{10} , il est possible d'inscrire en 3D de forts contrastes optiques linéaires ou non linéaires. Les verres à l'argent, en particulier, permettent de mettre en évidence la succession des phénomènes intervenant lors de l'interaction avec un laser haute cadence d'une énergie de quelques nJ. Ainsi les ions argent se comportent comme des pièges, avec formation de centres Ag^0 et Ag^{2+} par capture des paires électron/trou. Cette séparation de charges s'accompagne rapidement de l'apparition d'un champ électrique statique qui rompt la centrosymétrie du milieu et qui est détectable par la présence d'un effet non linéaire optique de second ordre. Au travers d'effets cumulatifs, le train d'impulsions permet l'activation thermique des processus de migration et la formation d'amas ("clusters") d'argent par l'association d'ions argent et d'atomes d'argent sur le pourtour du « voxel » d'interaction. Ces amas se caractérisent par une forte luminescence couvrant le visible et sont responsables d'une augmentation de l'indice de réfraction. Le phénomène s'accompagne également d'une variation des propriétés optiques non linéaires d'ordre trois.

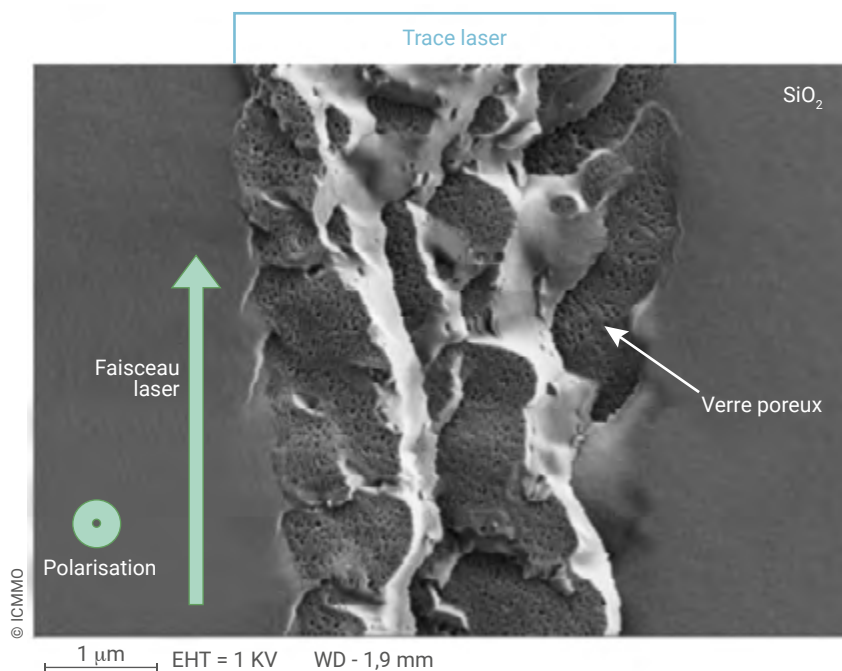
Mais, au-delà d'un simple apport d'énergie localisé, certains aspects de l'interaction lumière-matière sont fondamentalement nouveaux. Ici, la

matière et la lumière en interaction produisent une nanostructuration 3D du plasma d'électrons, en cohérence avec le faisceau laser et ses propriétés vectorielles. Après l'impulsion, cette distribution de densité électronique est « imprimée » en piégeant des électrons dans le solide, et un champ de contraintes local peut même être stocké. Dans cette opération, le verre est restructuré par le champ de force créé par le laser. C'est une nouvelle physique. Mais de nouveaux aspects existent aussi pour la chimie, car les processus font passer le milieu par des états fortement excités, largement hors équilibre, ou impliquent des effets thermiques suivis d'une trempe ultra-rapide. Les résultats récents montrent la possibilité d'orienter des modifications structurales telles que la décomposition d'oxydes solidifiés directionnellement, la formation de nanocristaux orientés ou la création de structures chirales.

De nombreuses potentialités et applications

Des modifications d'indice exploitables en photonique

Lors de l'irradiation par un laser de basse énergie, une modification de l'indice de réfraction est observée dans la plupart des verres. Dans une vision simpliste, on peut dire que le transfert d'énergie des électrons excités au réseau vitreux conduit à de fortes élévations locales de température (et à des pressions élevées), jusqu'à la fusion locale du verre, induisant une densification ou une expansion (selon la composition du verre) lors de la « microtrempe », dont la durée est de l'ordre de quelques millisecondes. Une part des variations d'indice est aussi liée à la création de défauts, ou centres colorés, résultant de la rupture homolytique^(b) de liaisons et/ou du piégeage d'un trou ou d'un électron, autorisant ainsi des réorganisations structurales. L'ajout d'ions de configuration électronique d^{10} permet également de photo-induire des variations d'indice de réfraction en extrême surface pour des énergies très inférieures au seuil d'endommagement, permettant par exemple la conception de capteurs par onde évanescence. Cela a conduit



2. Image obtenue par microscopie électronique en électrons secondaires de la section transverse d'une trace laser dans un verre de silice, montrant la formation d'une silice nanoporeuse qui révèle la décomposition de l'oxyde en 160 fs [4]. La direction de polarisation du laser est orientée hors du plan de la figure, ce qui aligne les nanopores.

au développement de différents composants photoniques aujourd'hui commerciaux tels que des guides d'ondes pour l'optique intégrée, l'imagerie ou les capteurs, des lames de phase^(c) à façon, mais aussi plus récemment des prototypes de lentilles "free-form"^(d), des micro-optiques pour l'imagerie ou l'implémentation de fonctions dans des verres organiques pour la vision.

Une décomposition ultrarapide du verre, à l'origine d'une forte biréfringence

Des fluences modérées d'irradiation par un laser femtoseconde mènent à la formation spontanée de nanoréseaux auto-assemblés, causée par une interférence à ondes multiples générées par des nanofluctuations (des défauts ponctuels, du volume libre) de la constante diélectrique. On vient ainsi structurer la densité du plasma électronique à une échelle inférieure à la longueur d'onde. Ces nanoréseaux se comportent comme des cristaux uniaxes négatifs^(e), avec les axes optiques lents et rapides, respectivement parallèles et perpendiculaires à « l'ondulation du réseau ». Ils sont formés par une décomposition de l'oxyde considéré [4], comme dans la formation de silice nanoporeuse due à un

chauffage électronique conduisant à une nanocavitation dans le fluide visqueux montrée sur la figure 2. Parmi les dispositifs photoniques actuellement commercialisés, il devient alors possible de fabriquer des faisceaux structurés en polarisation, et des microlames d'onde pour l'imagerie polarimétrique. En outre, ces modifications peuvent survivre pendant plusieurs dizaines d'années à 800°C, ouvrant ainsi la porte à de nouveaux produits tels que des capteurs optiques dédiés aux environnements sévères, comme en sidérurgie, en aéronautique (turboréacteurs, suivi de combustion...), en chimie (suivi de réactions fortement exothermiques et/ou à hautes températures), dans le secteur pétrolier (réactions de raffinage), et également des prototypes de capteurs pour l'instrumentation des réacteurs nucléaires de quatrième génération.

Du contraste optique à des solutions innovantes pour le stockage pérenne de données

L'inscription par laser femtoseconde, par essence localisée dans le volume focal, offre aussi de nouvelles perspectives de modification locale à très petite échelle d'un contraste optique pour le stockage ou l'archivage de

données haute densité, tout en garantissant une pérennité des supports. Parmi les prototypages récents, les verres à l'argent permettent l'enregistrement 3D d'une non-linéarité du troisième ordre lisible par génération de troisième harmonique ou de fluorescence avec des sources de type *Bluray*. Dans ce dernier cas, l'intensité de fluorescence des *clusters* photo-induits est contrôlée par les conditions d'exposition. Elle peut être codée en niveaux de gris correspondant à un stockage 4D qui approcherait des centaines de térabits/cm³, parfaitement adapté à l'archivage des données sur plusieurs centaines d'années. Dans une approche différente et plus industrielle, l'inscription de biréfringence orientable dans la silice permet un archivage de données pérenne 5D (au-delà du 3D, les informations sont aussi codées dans l'amplitude et la direction de la biréfringence), à l'image du « projet Silica » de Microsoft qui propose/prévoit une solution tout optique pour l'ère du stockage zetta-octets (10²¹ octets).

Une cristallisation orientée permettant des futurs circuits photoniques intégrés

Il existe un domaine de paramètres laser dans lequel le contrôle de la nucléation et de la croissance de nanocristaux est possible. Dans cet espace, l'action de la polarisation du laser permet même d'orienter les nanocristaux formés. Ainsi, les axes polaires des cristaux se placent perpendiculairement à la direction de polarisation, conduisant au contrôle de la réponse angulaire des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux (*e.g.* doublage de fréquence) [3]. Le caractère original de ces effets réside dans le fait que l'on dépasse l'effet thermique et qu'il est possible d'utiliser les propriétés vectorielles de la lumière, ici sa polarisation, afin d'orienter les propriétés optiques.

Ces résultats sont très prometteurs pour l'impression de modificateurs de fréquence, d'interrupteurs optiques ou même d'isolateurs optiques intégrés. Le développement de ces futurs composants requiert de créer des propriétés non linéaires du deuxième ordre et des pouvoirs rotatoires, mais aussi de maîtriser l'état de polarisation de la lumière.

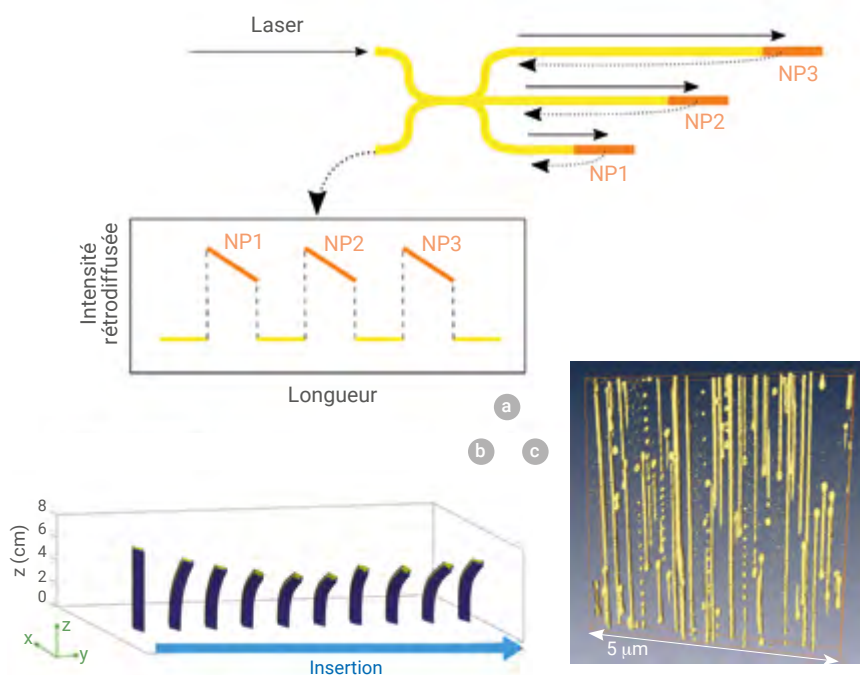
>>>

>>>

... et même l'impression d'une chiralité optique

Des travaux récents établissent qu'un faisceau laser femtoseconde polarisé linéairement et focalisé dans un verre sous une géométrie axialement symétrique est capable de briser la symétrie chirale [5]. Ici, le verre de silice SiO_2 est achiral, mais l'irradiation laser femtoseconde donne lieu à une propriété optique chirale : un pouvoir rotatoire pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés par mm, ainsi que du dichroïsme circulaire. À ce jour, il est possible de réaliser des prototypes de dispositifs optiques analogues aux cristaux liquides cholestériques en imprimant des spirales micrométriques de verre inorganique, c'est-à-dire du verre de silice « twisté » ou « torsadé ».

Ces propriétés optiques circulaires pourraient jouer un rôle crucial dans les futurs dispositifs optoélectroniques, la détection biologique et la chimie analytique.



3. Nanoparticules dans les fibres optiques.

(a) Schéma de principe des capteurs basés sur la détection SLMux. Les lignes jaunes correspondent aux fibres télécoms dont les longueurs sont ajustées pour retarder les signaux, les lignes oranges (NP1, NP2, NP3) sont les fibres rétrodiffusantes (contenant les nanoparticules) dans lesquelles se fait la détection.

(b) Suivi en temps réel de la déformation d'une aiguille autour de laquelle quatre fibres rétrodiffusantes sont collées.

(c) Reconstruction 3D du cœur d'une fibre contenant des particules de silicate de magnésium allongées verticalement dans le plan de l'image [7].



(a) **Explosion coulombienne** : elle se produit après une accumulation de charges électriques suffisamment forte pour briser les liaisons moléculaires et provoquer une fracture du réseau à partir du champ électrique extrêmement élevé des impulsions laser ultracourtes.

(b) **Rupture homolytique** : rupture d'une liaison covalente en deux fragments, chacun retenant l'un des deux électrons du doublet d'électrons liants.

(c) **Lame de phase** : lame cristalline à faces parallèles capable de modifier la polarisation de la lumière la traversant. L'état de polarisation de la lumière à la sortie de la lame dépend de son état à l'entrée.

(d) **Lentille free-form** : verre optique progressif obtenu par une nouvelle technique d'usinage et de surfacage, dans laquelle la face frontale est sphérique et la face arrière est à la fois torique et progressive.

(e) **Cristal uniaxe négatif** : cristal dont l'ellipsoïde des indices est de révolution autour de l'axe optique, et dont l'indice correspondant à une vibration parallèle à l'axe optique est inférieur à celui correspondant à une vibration perpendiculaire à cet axe.

Des nanoparticules dans les fibres optiques

Une autre façon de structurer le verre à petite échelle est l'introduction de nanoparticules. L'idée d'insérer des nanoparticules dans le cœur des fibres optiques a émergé il y a une vingtaine d'années pour développer de nouvelles propriétés de luminescence. En encapsulant des ions luminescents (de terres rares ou de métaux de transition) dans des nanoparticules de composition différente de celle du verre hôte, il est possible d'obtenir de nouvelles propriétés d'émission de lumière, d'intérêt pour des applications lasers ou amplificateurs [6]. Cependant, de telles particules, même réduites à des tailles nanométriques, induisent des pertes optiques par diffusion de la lumière, ce qui limite les performances des composants.

Plus récemment, cette diffusion de lumière a au contraire été exploitée pour développer des capteurs à fibre

optique distribués [6]. Ces capteurs interrogent, grâce à une source laser accordable, les multiples réflexions exacerbées par la présence des nanoparticules, se produisant en chaque point d'une fibre optique, grâce aux techniques de réflectométrie optique dans le domaine fréquentiel ("Optical Frequency Domain Reflectometry", OFDR). Un nouveau domaine de multiplexage, appelé multiplexage des intensités rétrodiffusées ("Scattering-Level Multiplexing", SLMux), a été créé, permettant une détection simultanée à partir de plusieurs fibres. La conception générale d'un tel réseau de détection est représentée sur la figure 3a. Alors que l'OFDR est généralement utilisée pour détecter une seule fibre, dans cette architecture le système est organisé, grâce à un multiplexeur, en un réseau de N fibres analysées simultanément, chacune étant interrogée comme capteur distribué. Le principe clé pour transformer l'OFDR en un réseau de détection est l'utilisation du

SLMux, qui code le multiplexage en variations spatiales à partir des propriétés de rétrodiffusion de chaque fibre. Pour réaliser une détection simultanée des différentes fibres, un retard différent est appliqué à chacune d'entre elles, par le soudage d'une fibre « télécom » dont le rôle de ligne à retard est assuré par sa longueur, de sorte que chaque contribution des fibres rétrodiffusantes est située à un emplacement spatial différent. Le principe de la détection repose sur une mesure d'autocorrélation entre le signal de référence (fibre non perturbée) et le signal de la fibre testée. Une perturbation appliquée à la fibre conduit à une modification locale de la permittivité et donc de l'intensité du signal rétrodiffusé. Basés sur ce principe, des capteurs ont été développés pour mesurer des variations de température en 3D, réaliser le suivi de déformation d'objets en temps réel (fig. 3b) [6], détecter des biomolécules ou des irradiations de rayons X. Les recherches portent actuellement sur les procédés de fabrication permettant de contrôler les caractéristiques des nanoparticules, afin d'adapter les pertes optiques à la longueur utile pour les capteurs.

Comment former des nanoparticules dans une fibre optique ?

La préparation de fibres optiques à base de verre de silice repose sur l'étrépage à chaud d'une préforme préparée

par un procédé de dépôt sous vide en phase vapeur ("Modified Chemical Vapor Deposition", MCVD), couramment utilisé dans l'industrie. La première étape de ce procédé consiste à faire réagir, grâce à un chalumeau, des précurseurs gazeux chlorés (SiCl_4 , par exemple) et de l'oxygène pour former des suies (SiO_2) qui se déposent en une couche poreuse à l'intérieur d'un tube de silice. Cette couche est ensuite imbibée d'une solution pour être dopée avec les ions d'intérêt. Après densification de la couche, le tube est rétreint ($2000\text{ }^\circ\text{C}$) pour former une préforme (diamètre $\sim 1\text{ cm}$, longueur $\sim 40\text{ cm}$). Pour obtenir des nanoparticules, la couche poreuse est dopée avec des éléments tels que les ions alcalino-terreux (Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++}), qui initient des mécanismes de séparation de phase liés aux traitements thermiques appliqués lors de la densification et du rétreint.

L'introduction de nanoparticules au cours du dopage en solution est aussi explorée, la difficulté étant de maintenir leur intégrité tout au long du procédé. Au cours de l'étrépage, le verre s'écoule et les particules subissent des contraintes visqueuses conduisant à leur allongement, voire à leur fragmentation. Une particule, sphérique dans la préforme, peut ainsi évoluer dans la fibre en une particule allongée ou en un chapelet de particules (fig. 3c) [7]. Ces transformations mettent en jeu les différences de viscosité entre les

particules et le verre hôte, ainsi que la tension de surface entre ces deux milieux. L'étrépage (réalisé vers $2000\text{ }^\circ\text{C}$) se révèle une étape clé dans l'ingénierie de la forme et de la taille finale des nanoparticules, donc des propriétés de rétrodiffusion de la lumière et des pertes optiques.

Conclusion

Le verre est un matériau incontournable pour la photonique. Longtemps conçues à l'échelle macroscopique, ses propriétés optiques doivent maintenant être structurées à des échelles allant du micromètre au nanomètre. Les perspectives incluent le contrôle spatial de la composition chimique et de la structure, mais aussi l'obtention de phases exotiques, de nanoparticules semi-conductrices ou métalliques dans un volume microscopique. Depuis deux décennies, le procédé d'écriture directe par impulsions laser ultracourtes s'est largement développé, ouvrant aujourd'hui la porte à de nombreuses applications qui apparaissent en photonique, mais aussi dans des domaines connexes tels que l'optofluidique pour la conception de capteurs, le marquage ou encore l'archivage optique de l'information. Ces nouvelles approches, combinées au développement de vitesses d'écriture élevées et des techniques de parallélisme, révolutionneront différents domaines allant du stockage de données à hautes densités ($> 100\text{ téraoctets/cm}^3$) aux systèmes optiques 3D avec la conception d'optiques plates à la demande, de sources intégrées ou de circuits photoniques pour les technologies quantiques. L'insertion de nanoparticules dans les fibres optiques ouvre de nouvelles perspectives d'applications, en particulier dans le domaine des capteurs (de température, de contraintes, en dosimétrie, etc.).

Nous pouvons nous attendre à repousser les limites de l'utilisation des verres en photonique, pour développer de nouvelles familles de composants et de systèmes qui alimenteront à l'avenir la santé, la sécurité ou les technologies de communication. Ces derniers développements montrent que le verre n'a pas fini de nous en faire voir ! ■

- 1• Y. Petit *et al.*, "On the femtosecond laser-induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related optical and physico-chemical properties, and technological applications", *Adv. Opt. Technol.* **7** (2018) 291.
- 2• P. Zijlstra *et al.*, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods", *Nature* **459** (2009) 410.
- 3• A. Stone *et al.*, "Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics", *Sci. Rep.* **5** (2015) 1.
- 4• M. Lancry *et al.*, "Ultrafast nanoporous silica formation driven by femtosecond laser irradiation", *Laser Photonics Rev.* **7** (2013) 953.
- 5• B. Poumellec *et al.*, "Parity violation in chiral structure creation under femtosecond laser irradiation in silica glass?", *Light Sci. Appl.* **5** (2016) e16178.
- 6• W. Blanc *et al.*, "Nanoparticles in optical fiber, issue and opportunity of light scattering", *Opt. Mat. Express* **12** (2022) 2635.
- 7• M. Vermillac *et al.*, "Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber", *J. Am. Ceram. Soc.* **100** (2017) 1814.