Contrôle des propriétés optiques et de chimie de surface de verres par poling thermique

Prix de thèse de l'USTV

Co-tutelle entre l'**Université de Bordeaux** et **University of Central Florida**

Antoine Lepicard

Sous la direction de :

Vincent Rodriguez (UB)

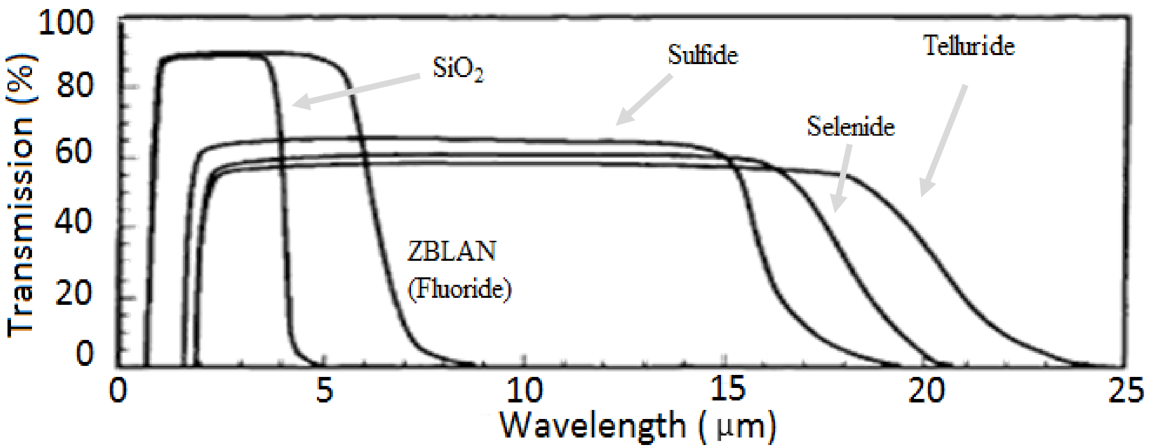
Marc Dussauze (UB)

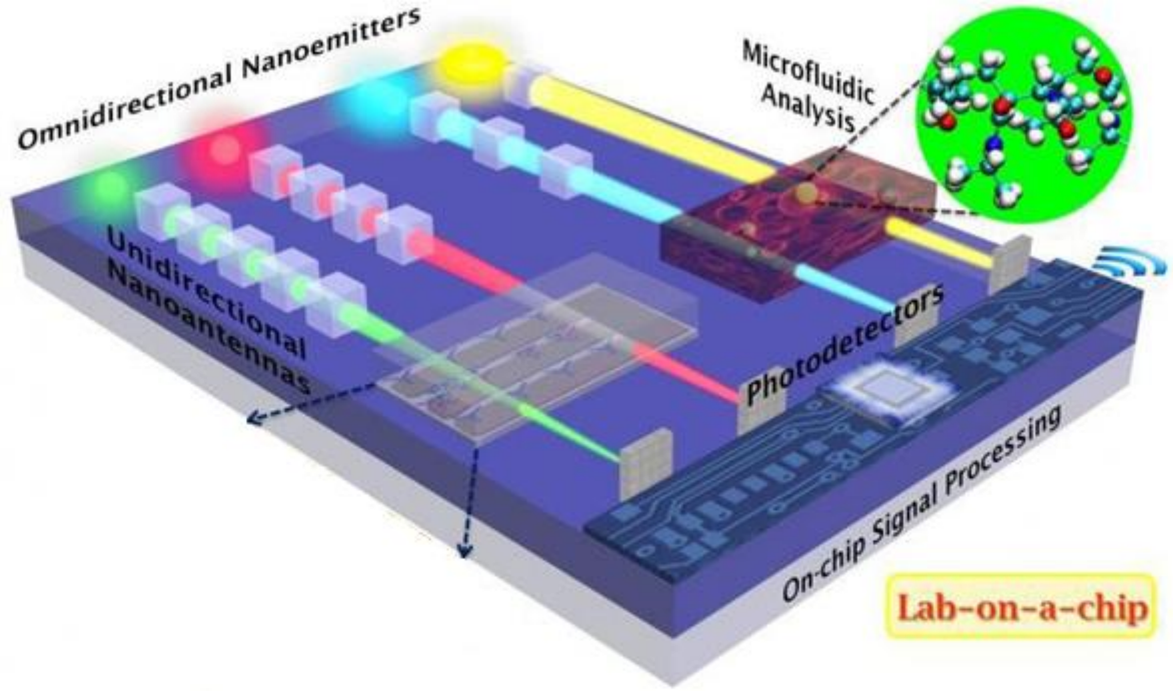
Kathleen Richardson (UCF)

Journées Verre Lille 2017

Microphotonique

Sanghera et al., ***Fiber Integr. Opt.* - 2000.**

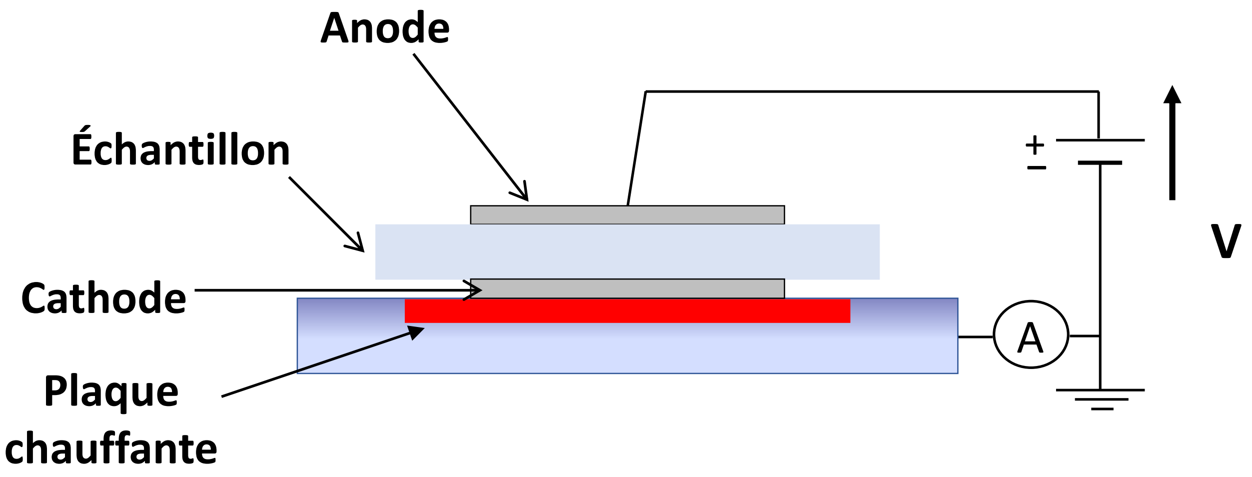


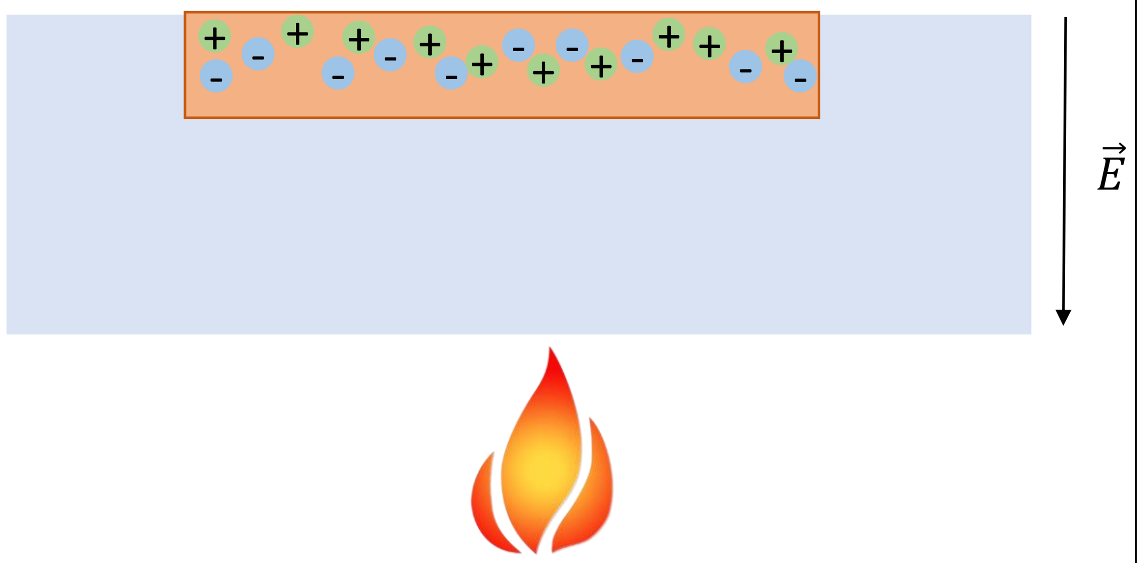


D. Sidkar, Monash University

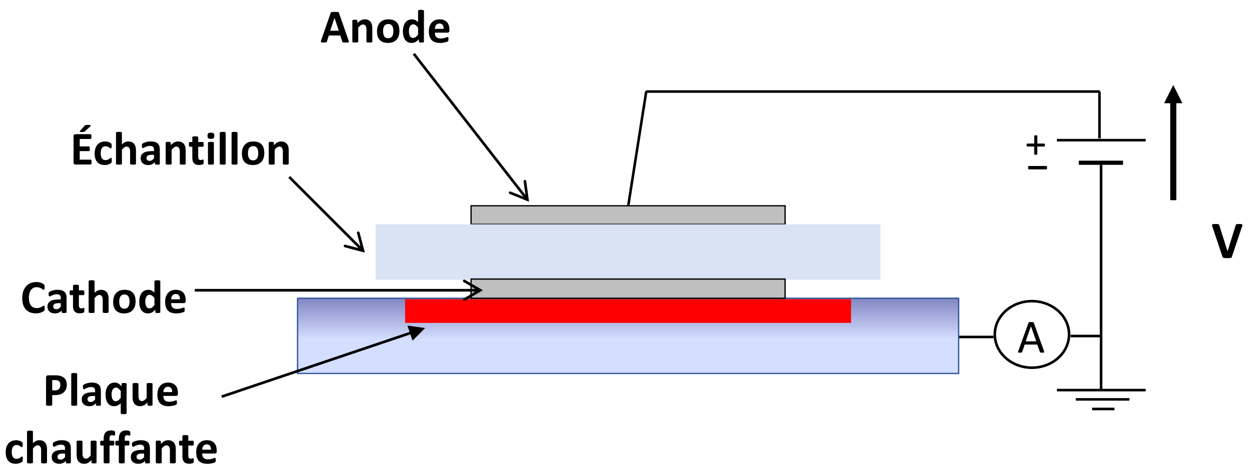
Contrôle multi-échelles des propriétés optiques et chimiques

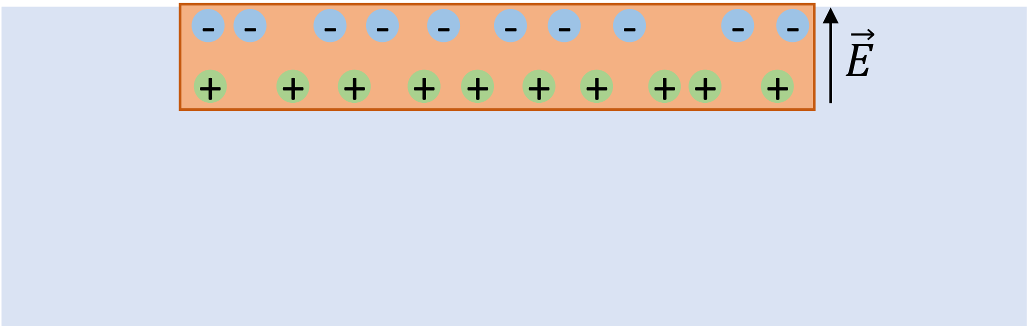
Mécanismes du poling thermique





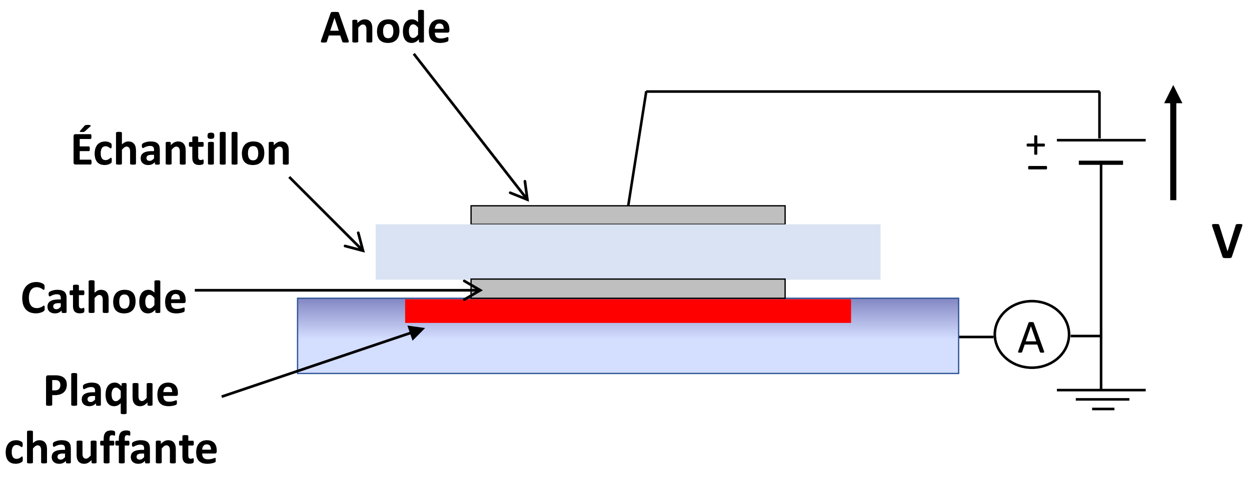
Mécanismes du poling thermique



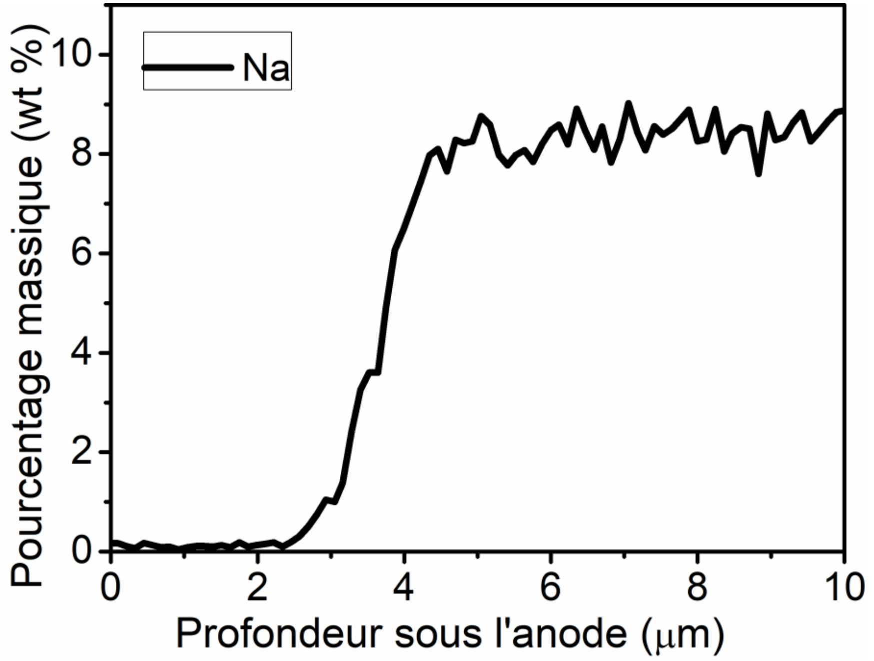


- Champ électrique statique induit

Mécanismes du poling thermique



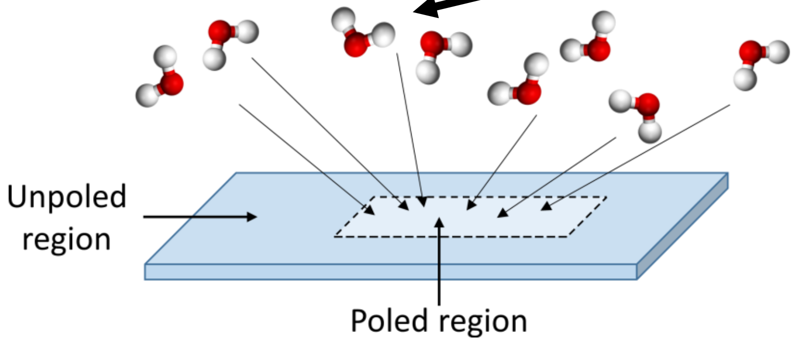
Profile mesuré en microsonde sur un verre sodo-calcique



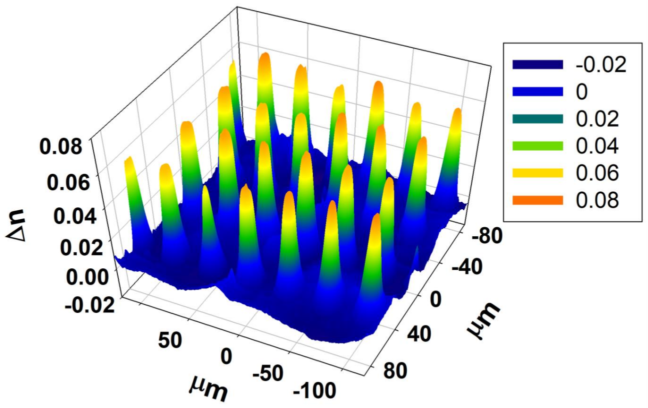
- Champ électrique statique induit
- Changement local de composition
- Changement local de structure

Contexte de la thèse

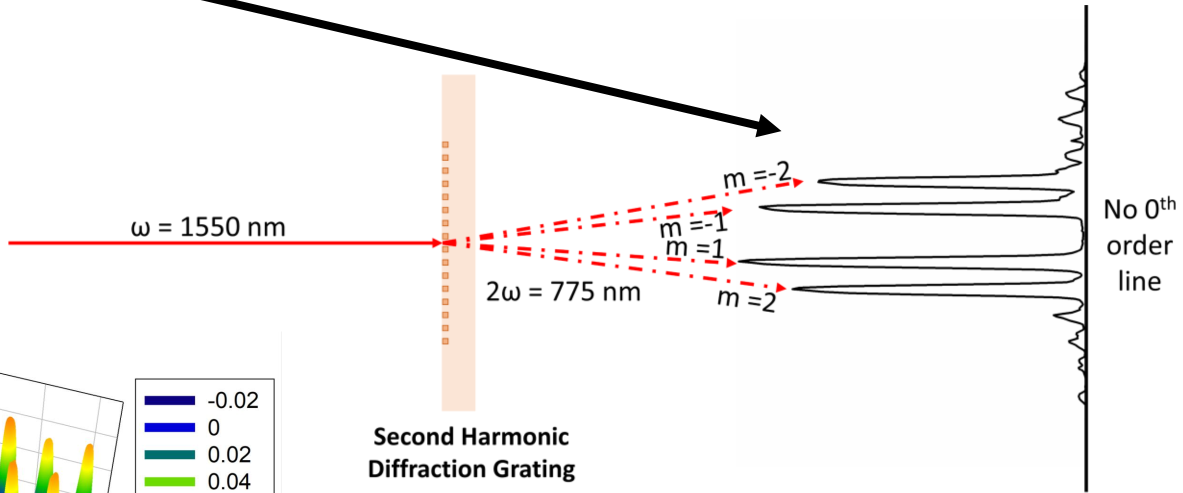
- Changement local de structure
- Changement local de composition
- Champ électrique statique



Contrôle de la chimie de surface dans un borosilicate



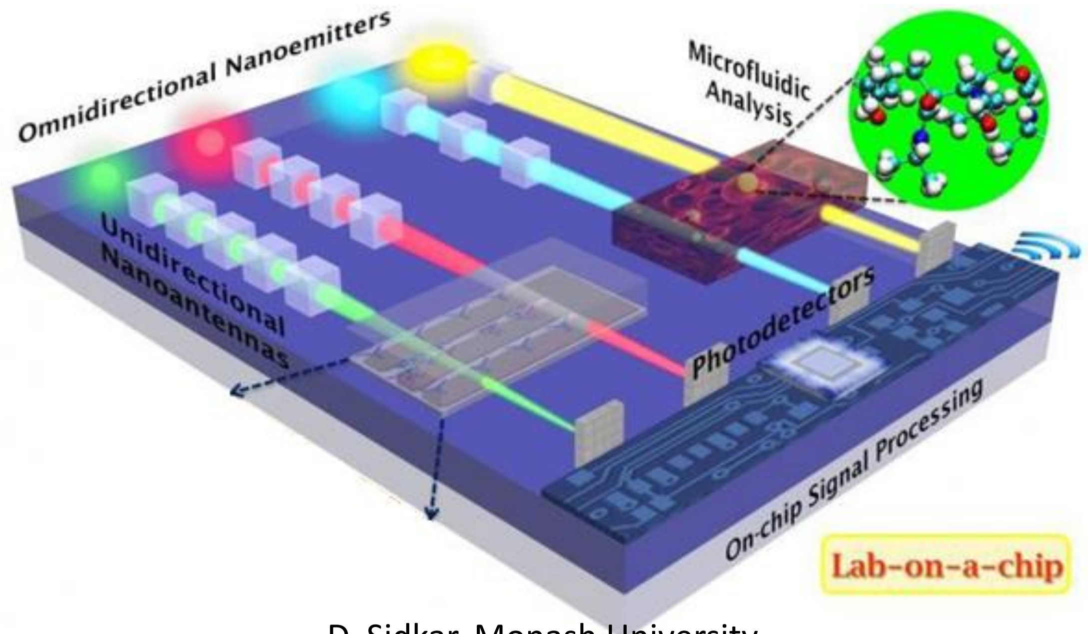
Création d'éléments optiques microstructurés



Stabilisation et contrôle de l'anisotropie à l'échelle micrométrique

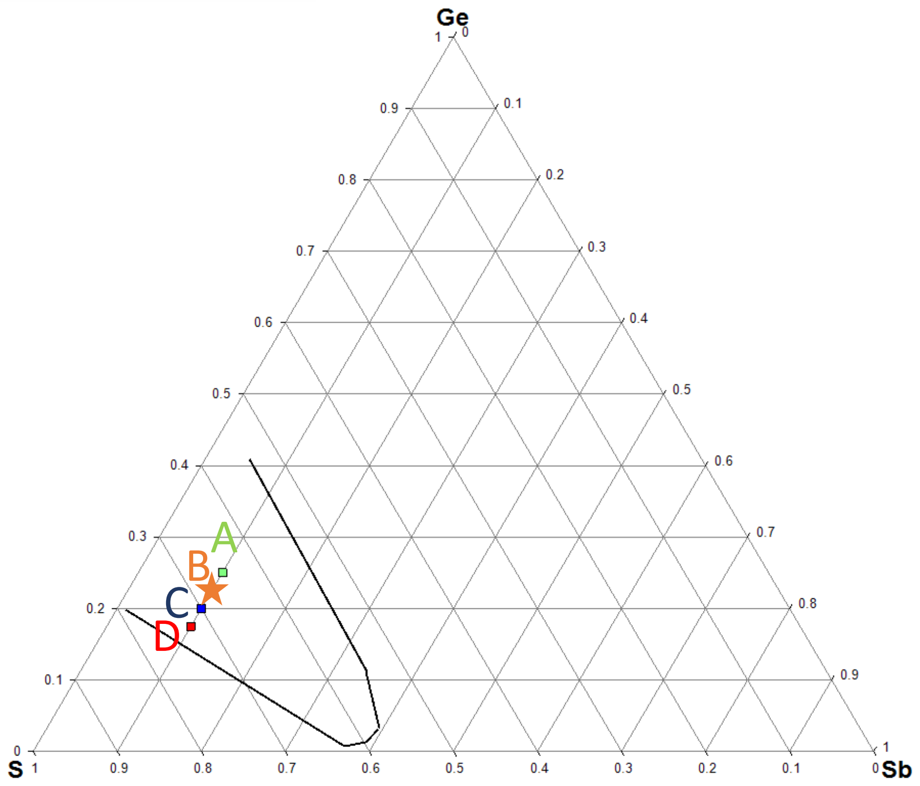
Lepicard, A.et al., J. Phys. Chem. C, **2015**, 119, 22999-23007
Lepicard, A. et al., Chem. Phys. Lett., **2016**

Poling thermique pour la fabrication d'optiques microstructurées dans les verres de chalcogénures



D. Sidkar, Monash University

Méthodologie de travail et choix des compositions



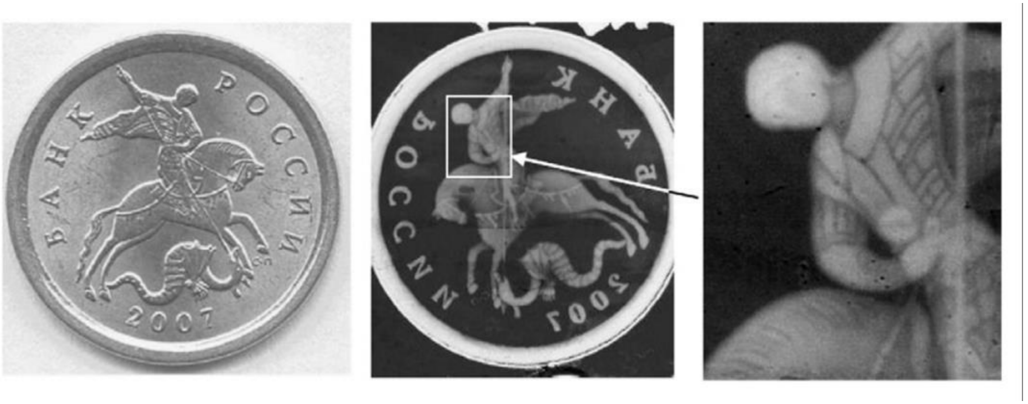
	Compositions
A	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$
B	$Ge_{22.5}Sb_{10}S_{67.5}$
C	$Ge_{20}Sb_{10}S_{70}$
D	$Ge_{17.75}Sb_{10}S_{72.5}$

\+

0
1 mol% Na_2S
3

Poling thermique comme technique d'impression

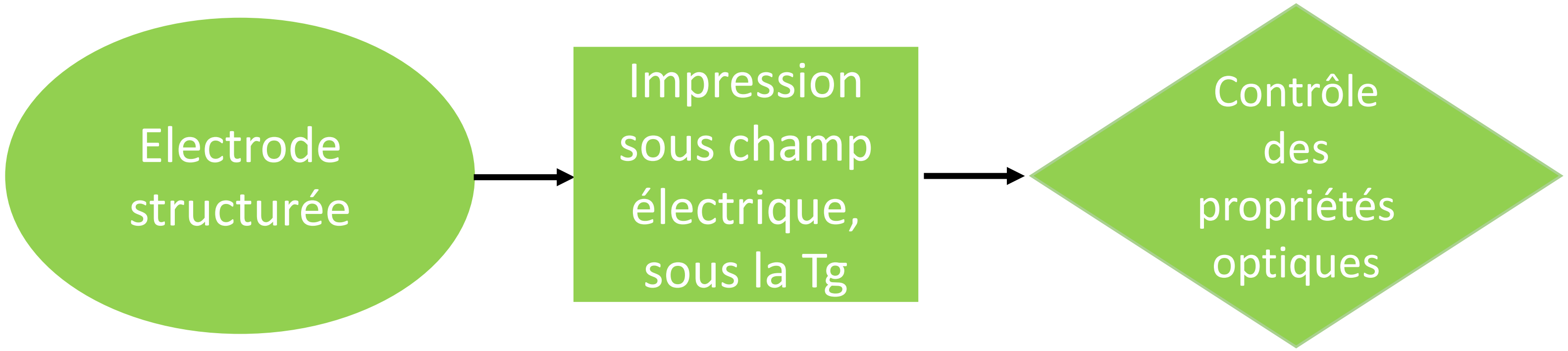
Electrode structurée → Impression sous champ électrique, sous la Tg

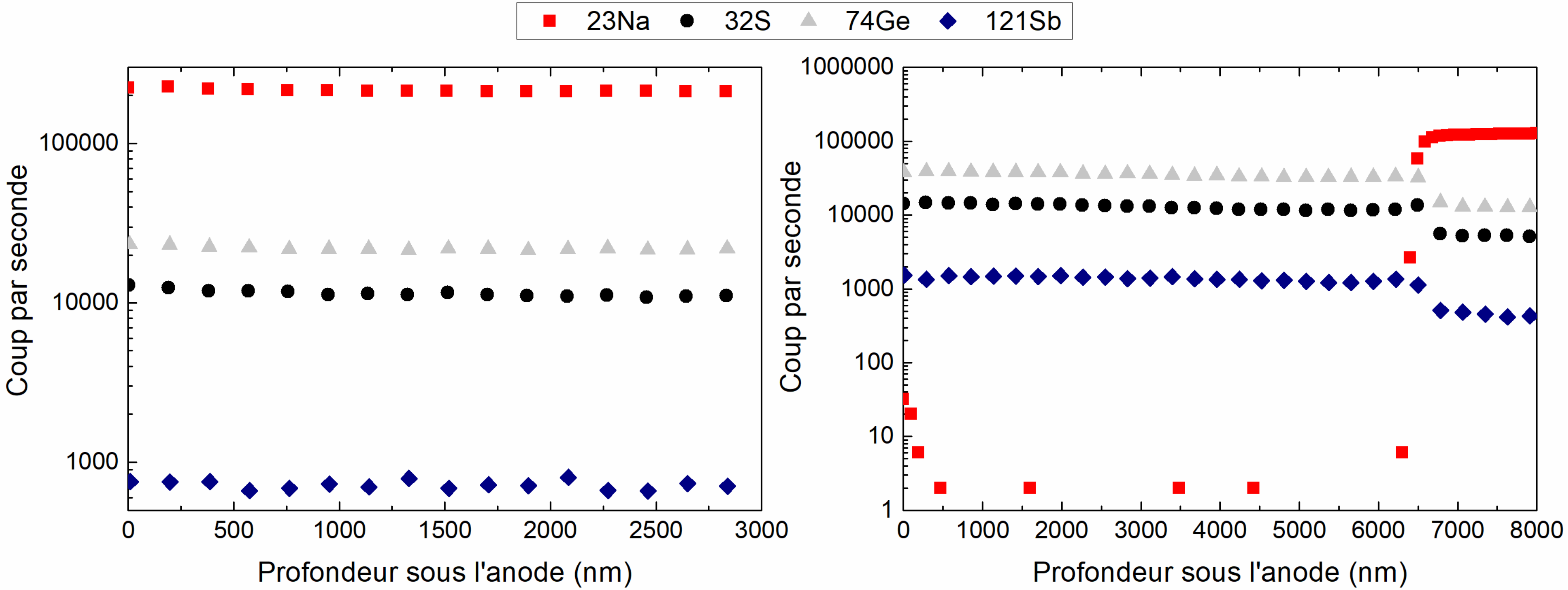


Electrode (gauche), image de phase imprimée sur le verre (centre) et detail (droite)

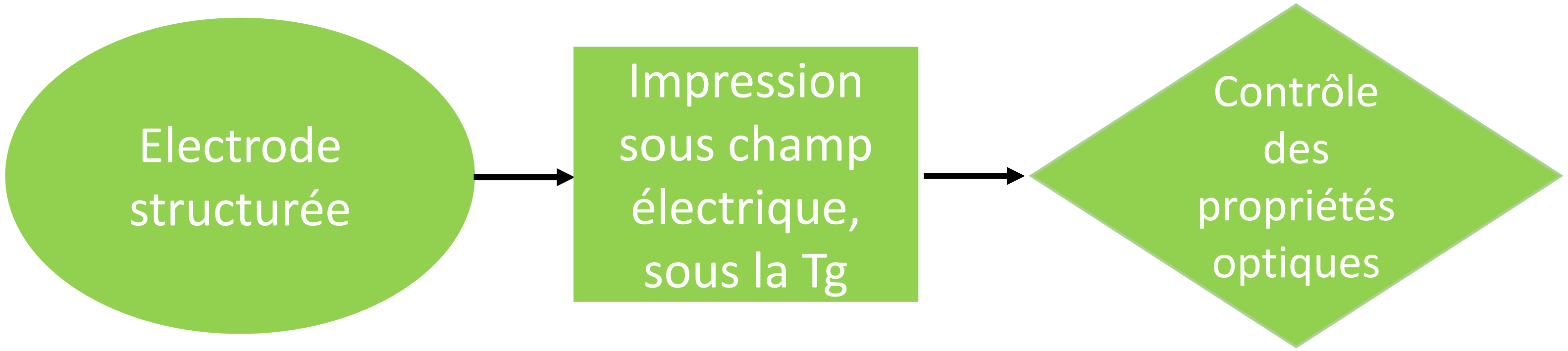
Lipovskii et al. **Solid State Ionics- 2010**

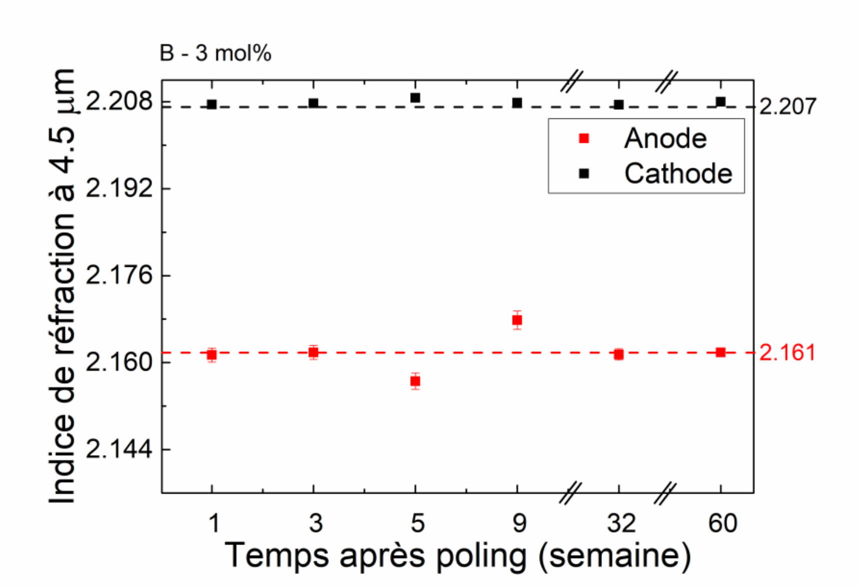
Poling thermique comme technique d'impression

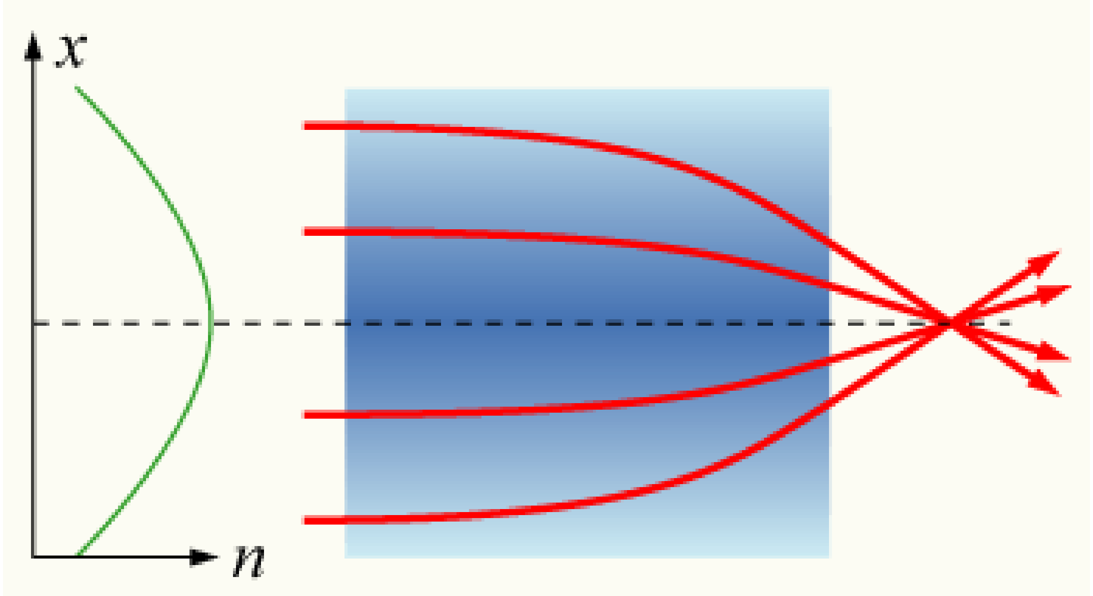




Poling thermique comme technique d'impression

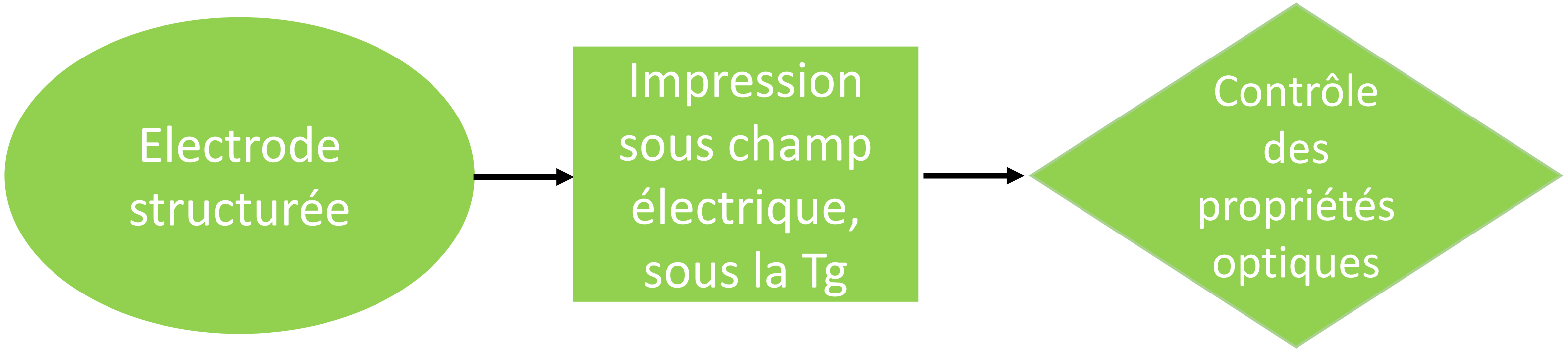




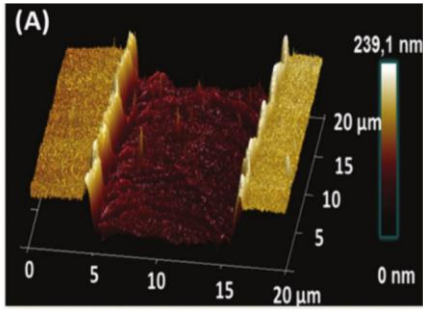


Profil d'indice d'un *GRIN* (*GR*adient of *IN*dex) et principe du *GRIN*

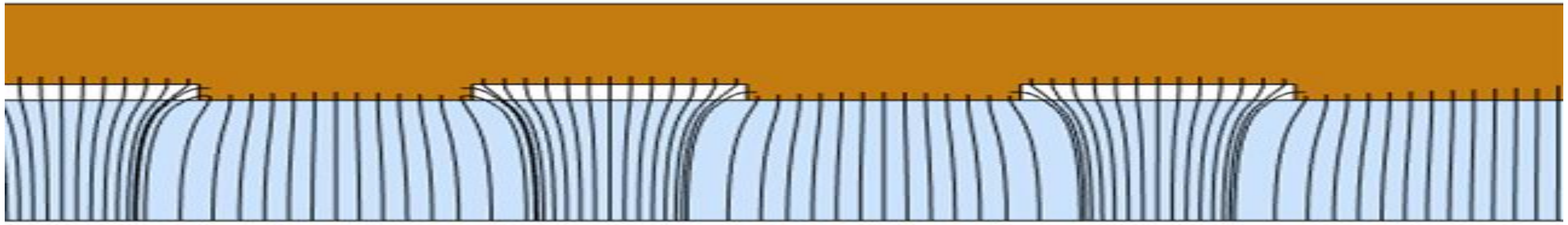
Poling thermique comme technique d'impression

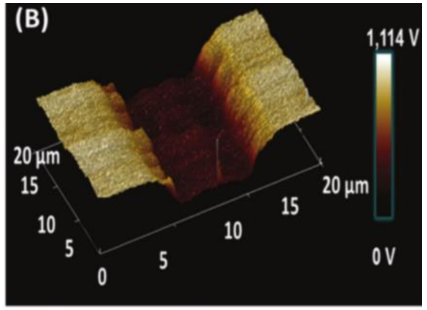


Images AFM et KPFM

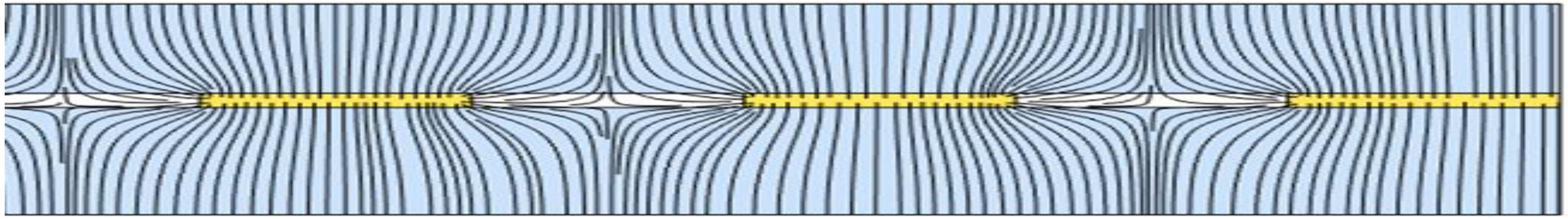


Electrode métallique

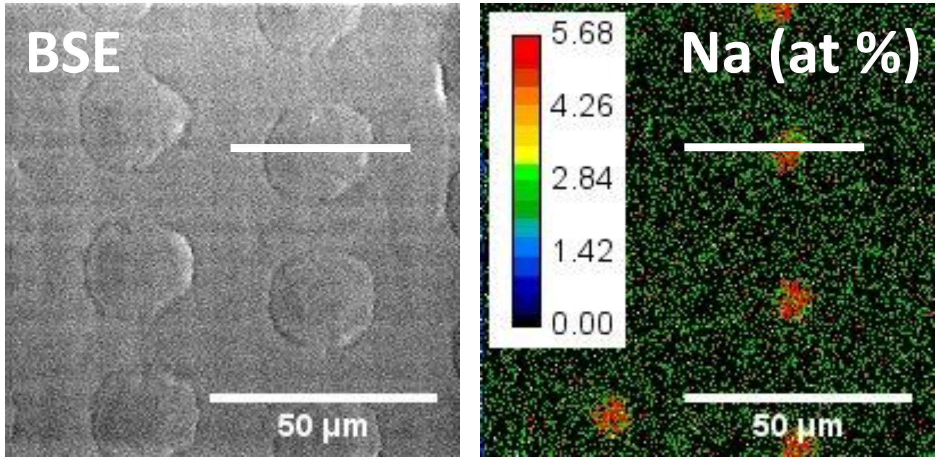




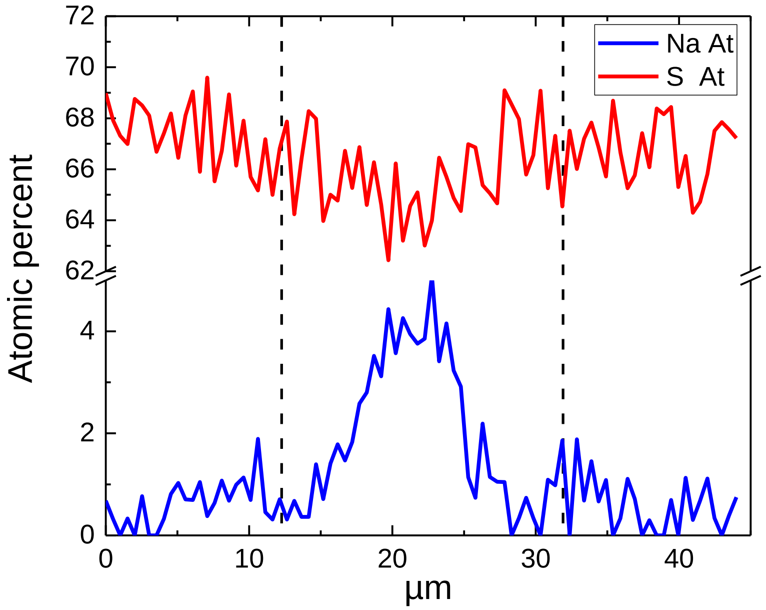
Electrode entre deux diélectriques

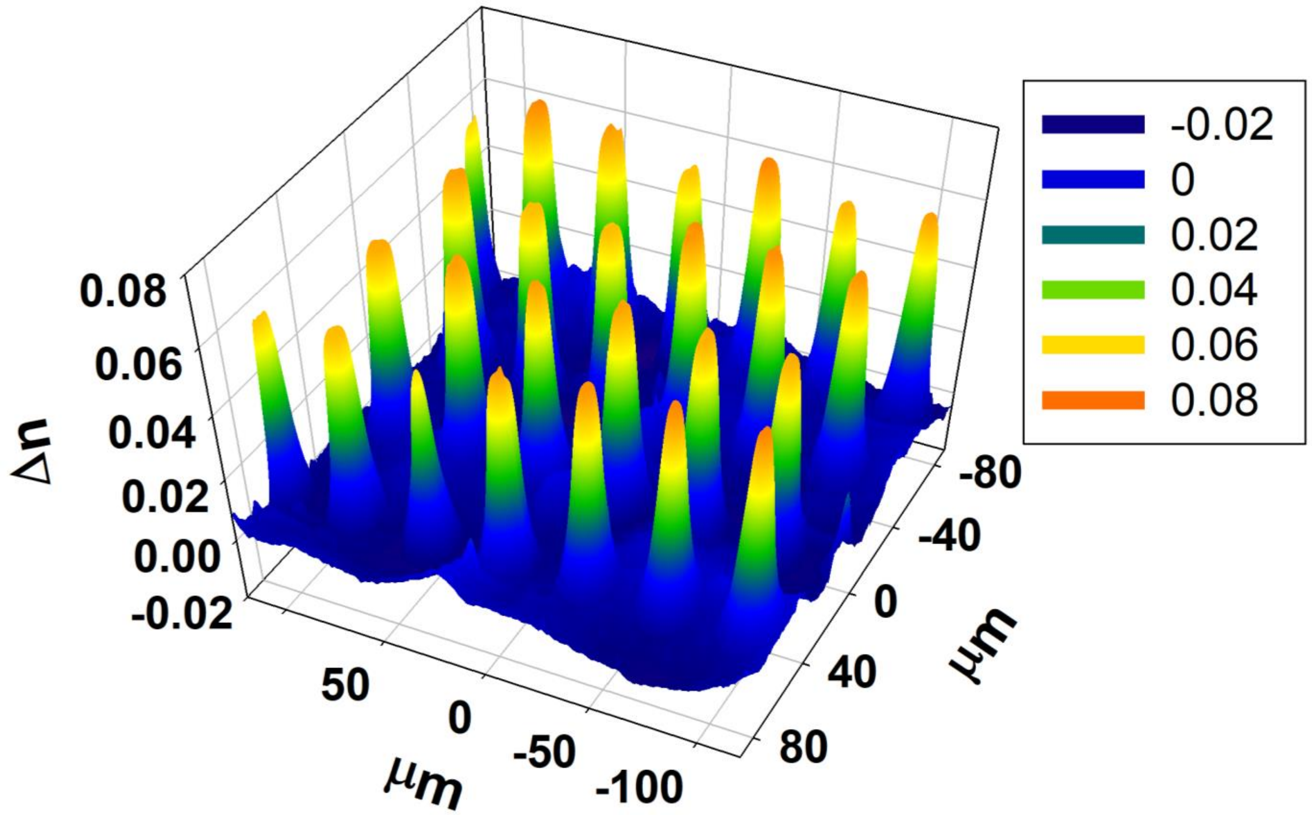


Poling thermique comme technique d'impression



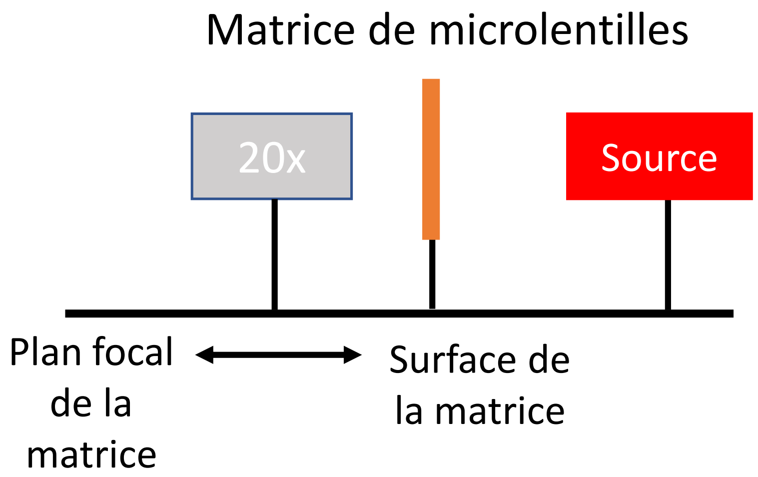
Profil compo Na et S (at%)

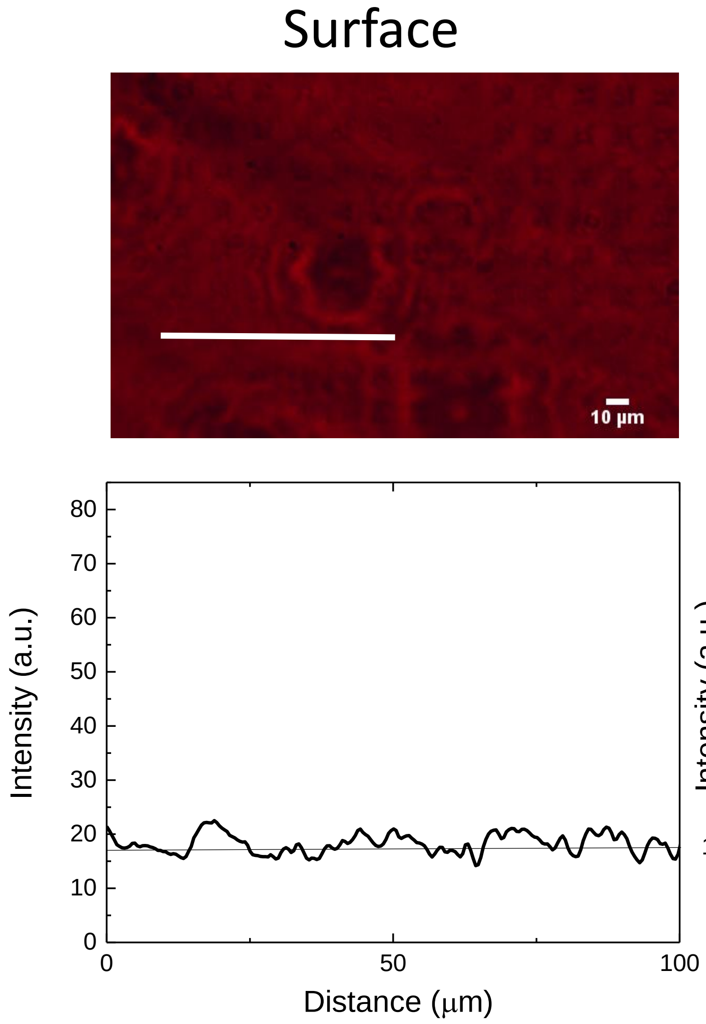


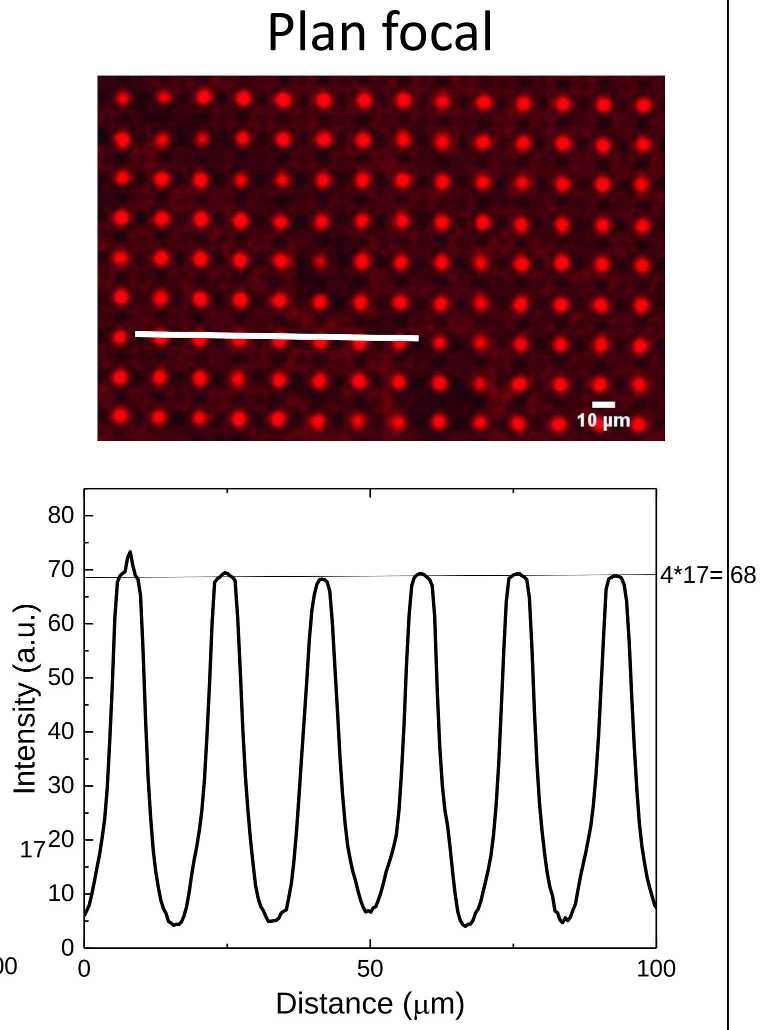


Cartographie de la variation d'indice Δn

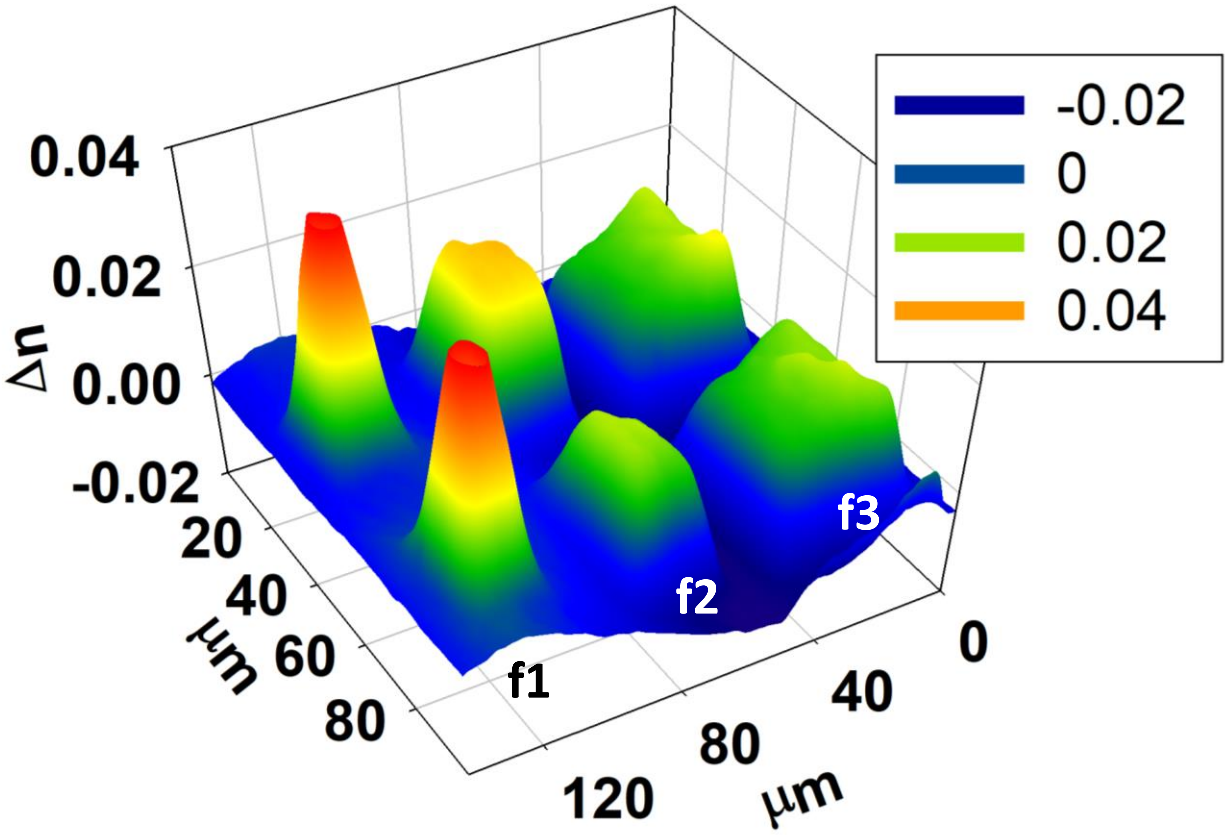
Micro-GRIN optique

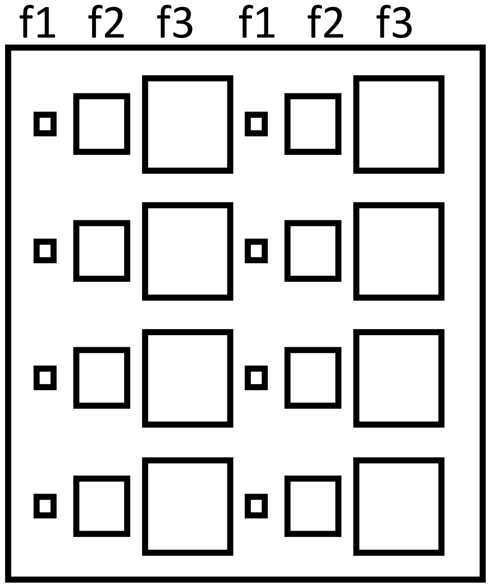




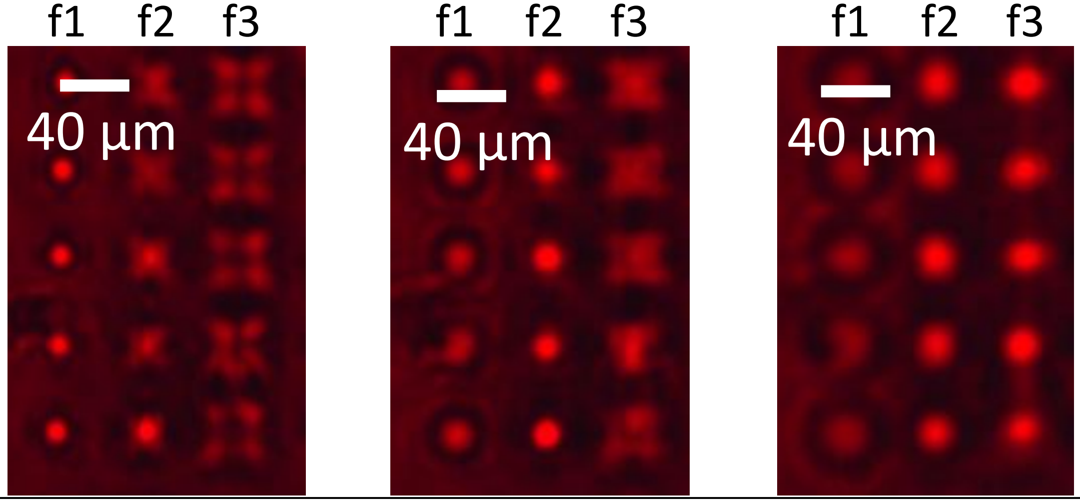


Micro-GRIN optique





Motif	Taille	Focal
f1	Carré 17 µm	0.125 mm
f2	Carré 30 µm	0.350 mm
f3	Carré 40 µm	0.650 mm

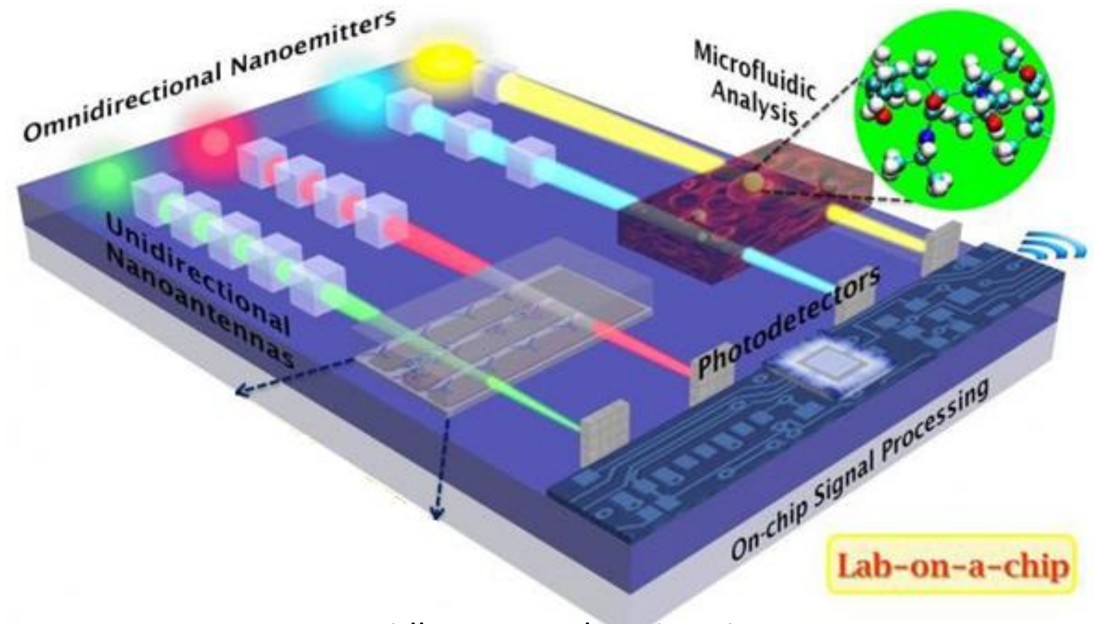


Conclusions intermédiaires

- Possibilité de créer des **éléments optiques microstructurés** (réseaux de microlentilles, réseaux de diffraction, …)
- **Brevet européen** déposé en 2016 avec extension PCT en 2017
- **Projet de maturation** financé par AST en 2017

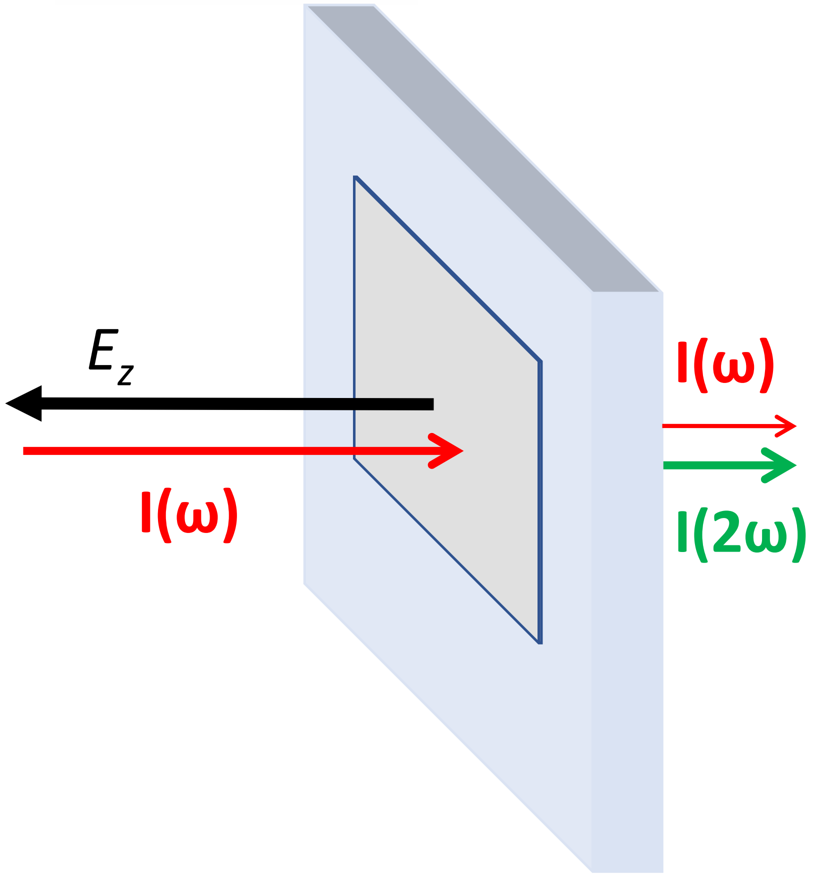
Article: Lepicard, A; Bondu, F.; Kang, M.; Sisken, L.; Yadav, A.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M., ***Micro-GRIN optics in glasses using thermal poling***, **2017, en cours de soumission**

Poling thermique pour l’optique non-linéaire: stabilisation et contrôle de l’anisotropie dans un verre de chalcogénure



D. Sidkar, Monash University

Optique non linéaire du second ordre par poling thermique



$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}.\vec{E}(\omega) + \varepsilon_0(\cancel{\chi^{(2)}.\vec{E}(\omega).\vec{E}(\omega)} + \chi^{(3)}.\vec{E}(\omega).\vec{E}(\omega).\vec{E}(\omega) + \ldots)$$

$$\chi^{(2)}_{eff} = 3.\chi^{(3)}.E_{int}$$

- Effet électro-optique

→ Electric Field Induced Second Harmonic

→ Système actif → conversion de fréquence

Verres vs monocristaux

- Facilité de fabrication
- Facilité d'intégration à des systèmes optiques

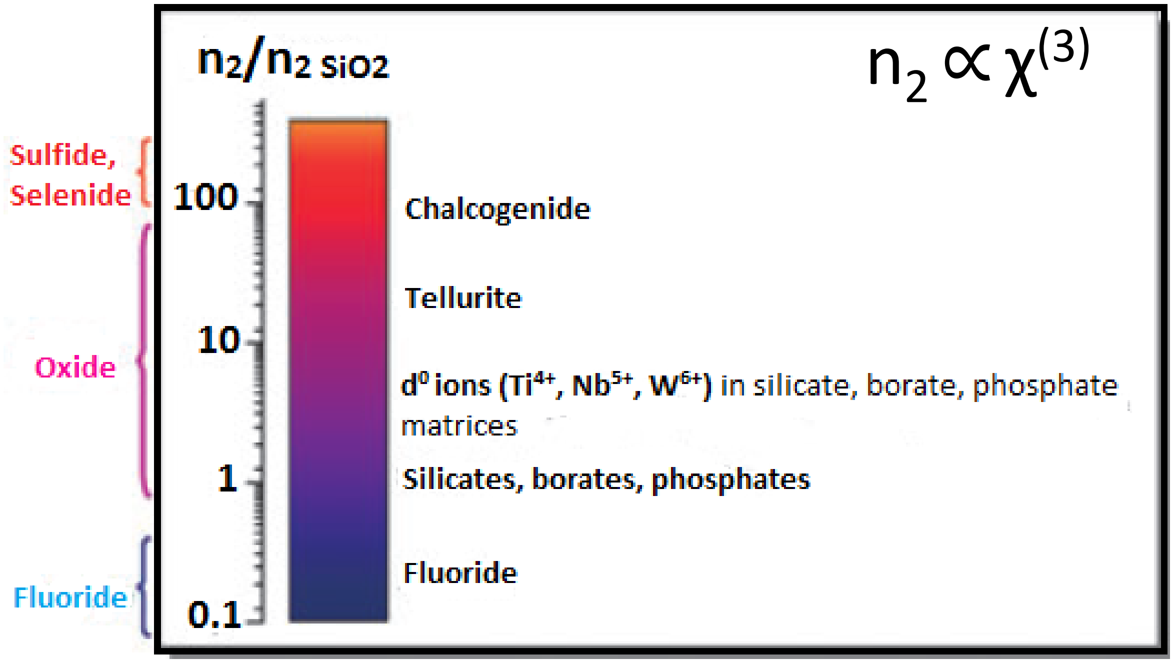
Myers et al., ***Opt. Lett.*** **1991.**

Influence de la composition

$$\chi^{(2)}_{eff} = 3.\chi^{(3)}.E_{int}$$

Dépendant de la composition

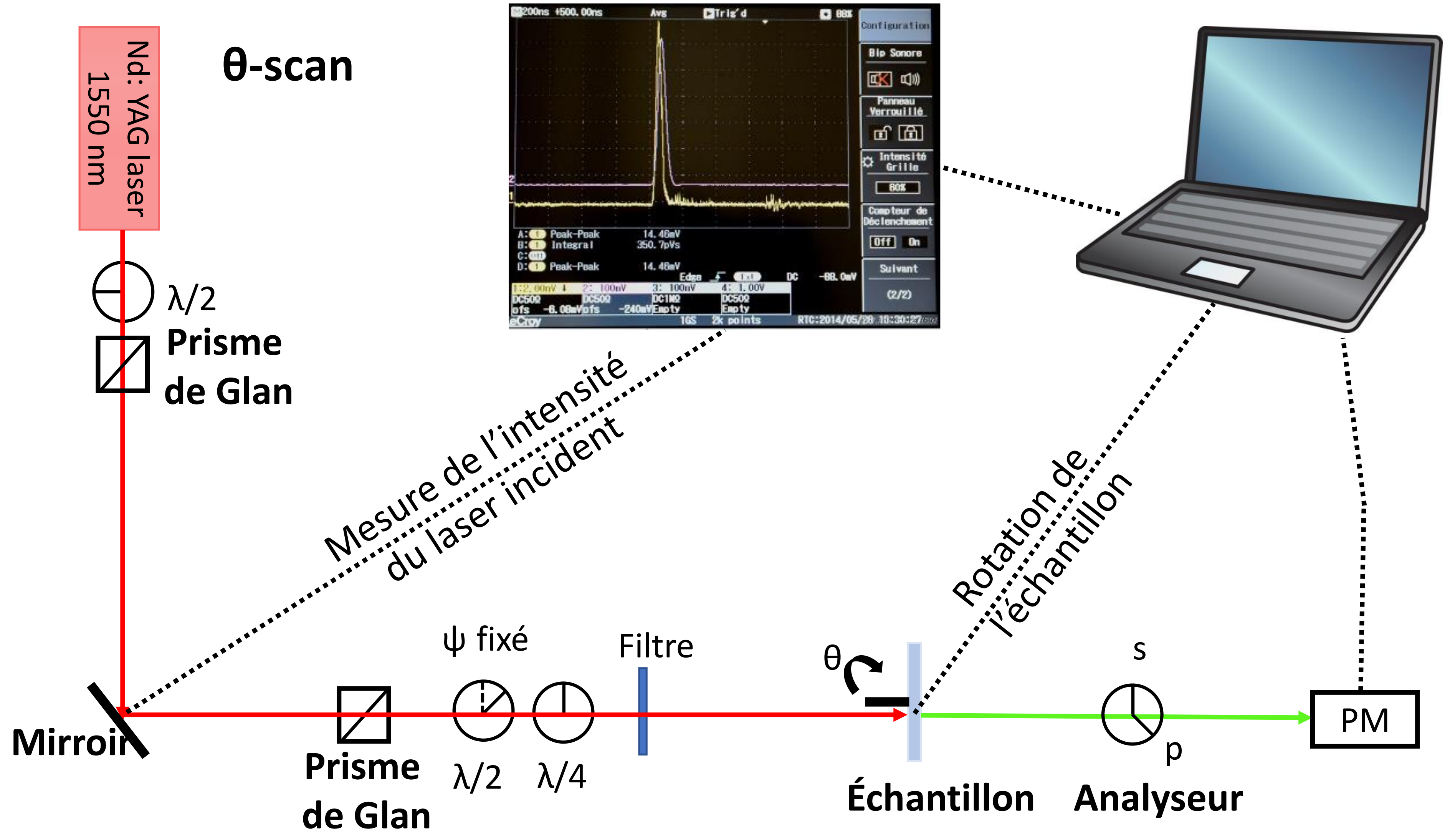
Measured at 1.5µm



M. Dussauze et al- **Int. J. Appl. Glass Sci.** - 2012

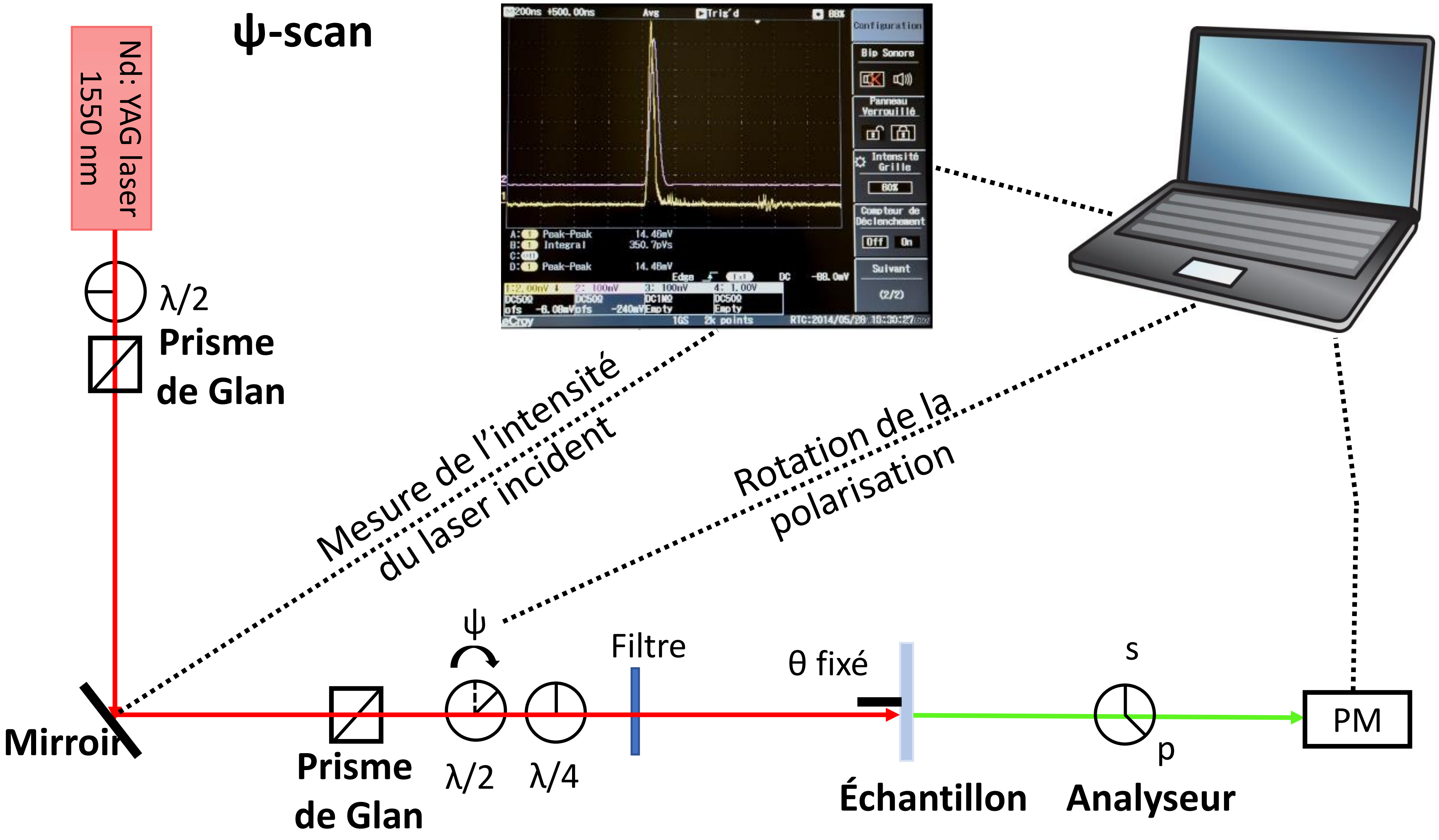
Composition	$\chi^{(2)}$ after poling pm/V	Reference
Infrasil®	0.3	Dussauze et al. **Int. J. Appl. Glass Sci.** - 2012
Soda lime	$5.4\ 10^{-2}$	Dussauze et al. **Int. J. Appl. Glass Sci.** - 2012
Bpn48	4.2	Dussauze et al. **Opt. Mater.** - 2006
$60GeS_2$-$20Ga_2S_3$-20KBr	7	Ren et al. **Opt. Lett.** 2006
$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$	8	Guignard et al. **Adv. Func. Mater.** 2007
$As_{34}Ge_6Na_2S_{58}$	$5\ 10^{-2}$	Shoulders et al. **Opt. Mater. Express** - 2013

Les franges de Maker: ellipsométrie de seconde harmonique



Les franges de Maker: ellipsométrie de seconde harmonique

ψ-scan



Les franges de Maker: ellipsométrie de seconde harmonique

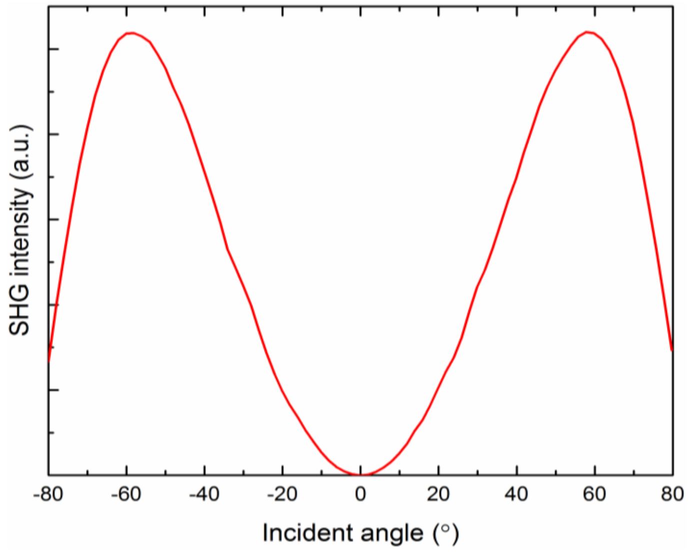
Processus EFISH

$$\chi^{(2)} = 3\,\chi^{(3)} E_{(int)}$$

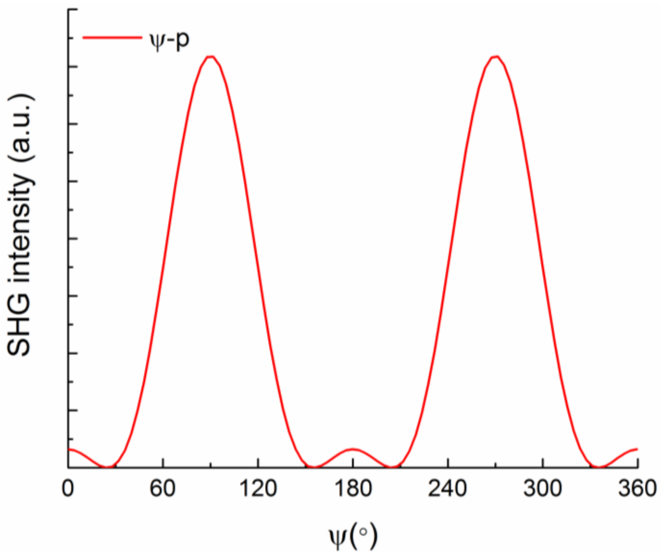
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

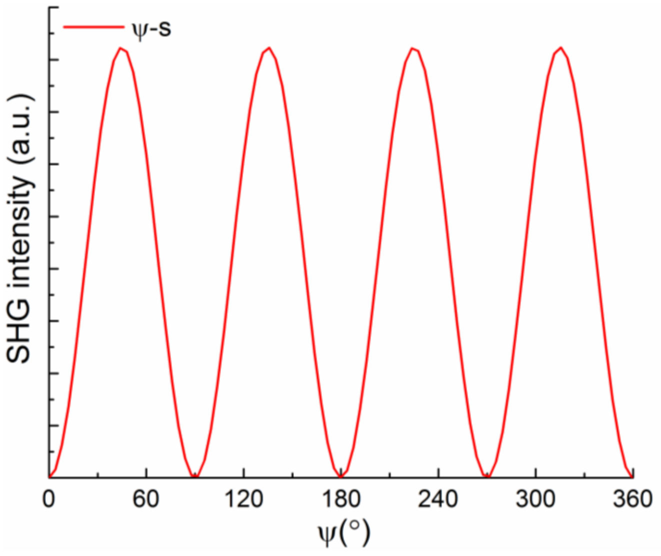
$$\mathbf{d_{33} = 3d_{31}}$$

θ-scan



ψ-scans

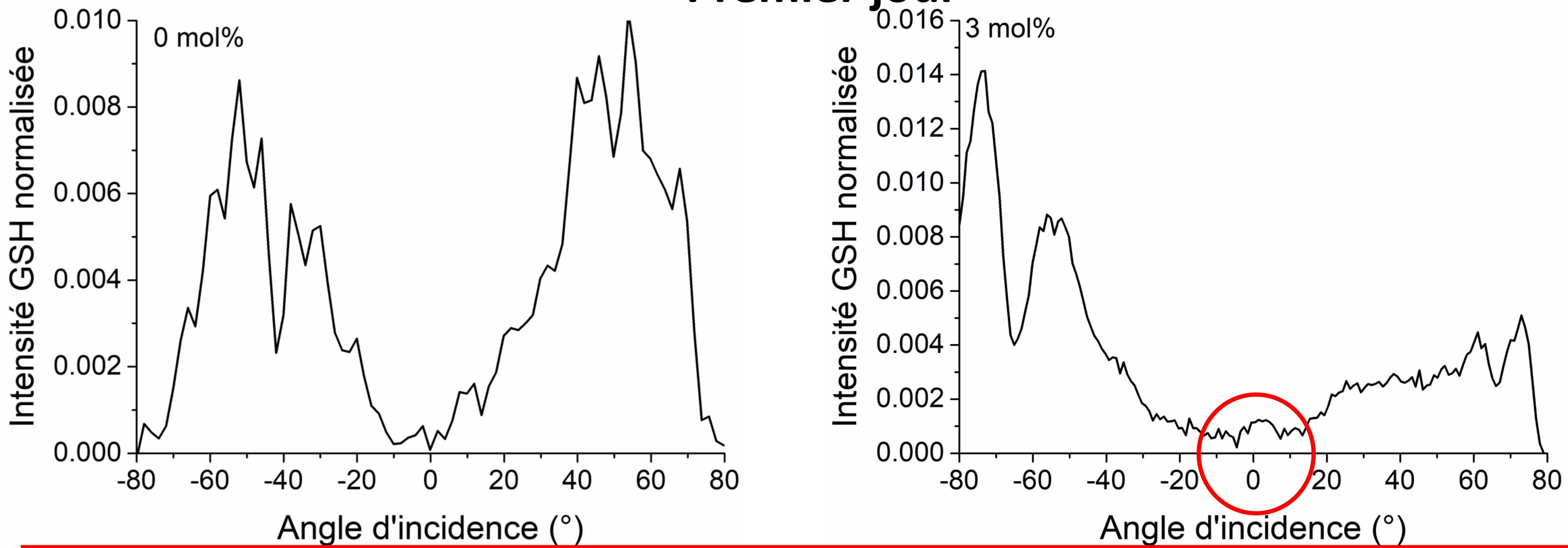




Rodriguez et al. – ***J. Opt. Soc. Am. B*** - **2002**

Franges de Maker après poling thermique

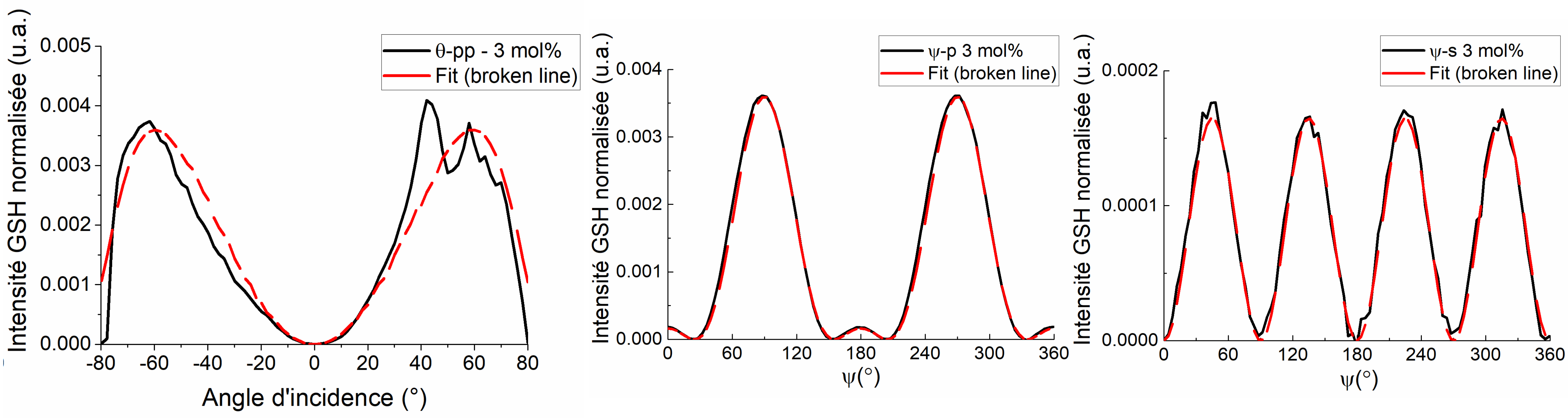
Premier jour



- Franges **irrégulières** et **asymétriques**
- Signal à incidence normale → **contributions dans le plan**

Franges de Maker après poling thermique

Vingtième jour



- Absence de sodium → perte totale de signal
- **Présence de sodium** → baisse de signal → **signal EFISH selon z**

Origine de la contribution à incidence normale

Hypothèse

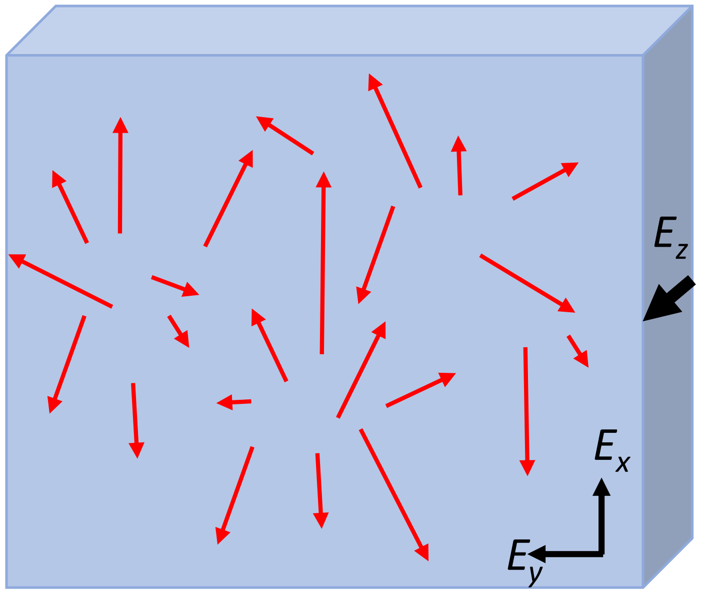
- Signal EFISH dans le plan

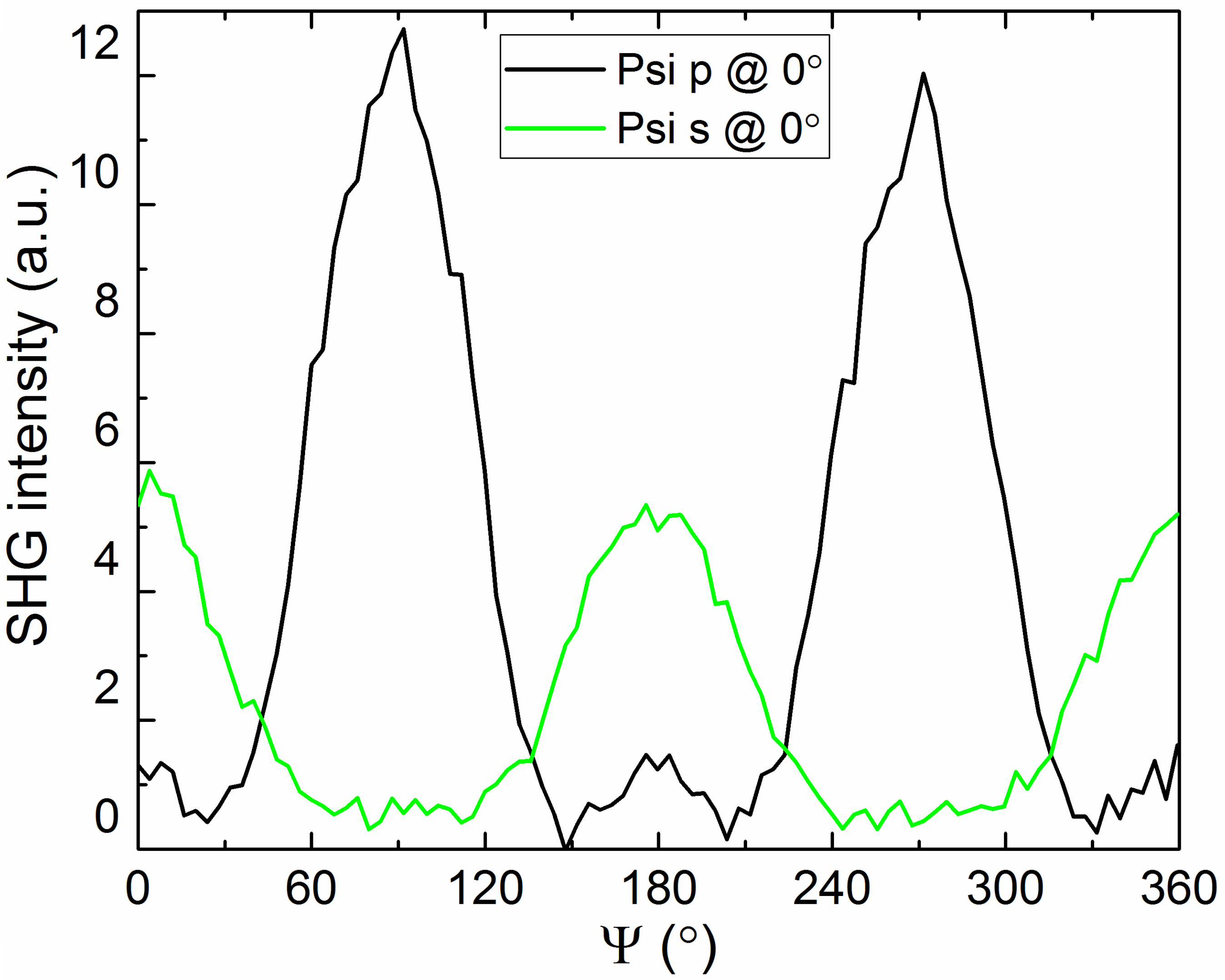
$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & d_{21} & d_{12} & 0 \end{bmatrix}$$

avec $E_{DC,x,y}$

$d_{11} = 3d_{12} E_{DC,x}$

$d_{22} = 3d_{21} E_{DC,y}$





Origine de la contribution à incidence normale

Hypothèse

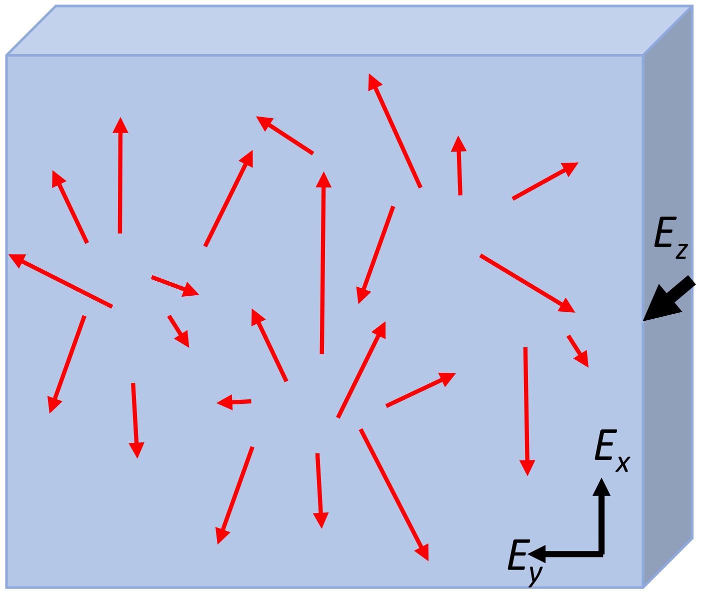
- Signal EFISH dans le plan

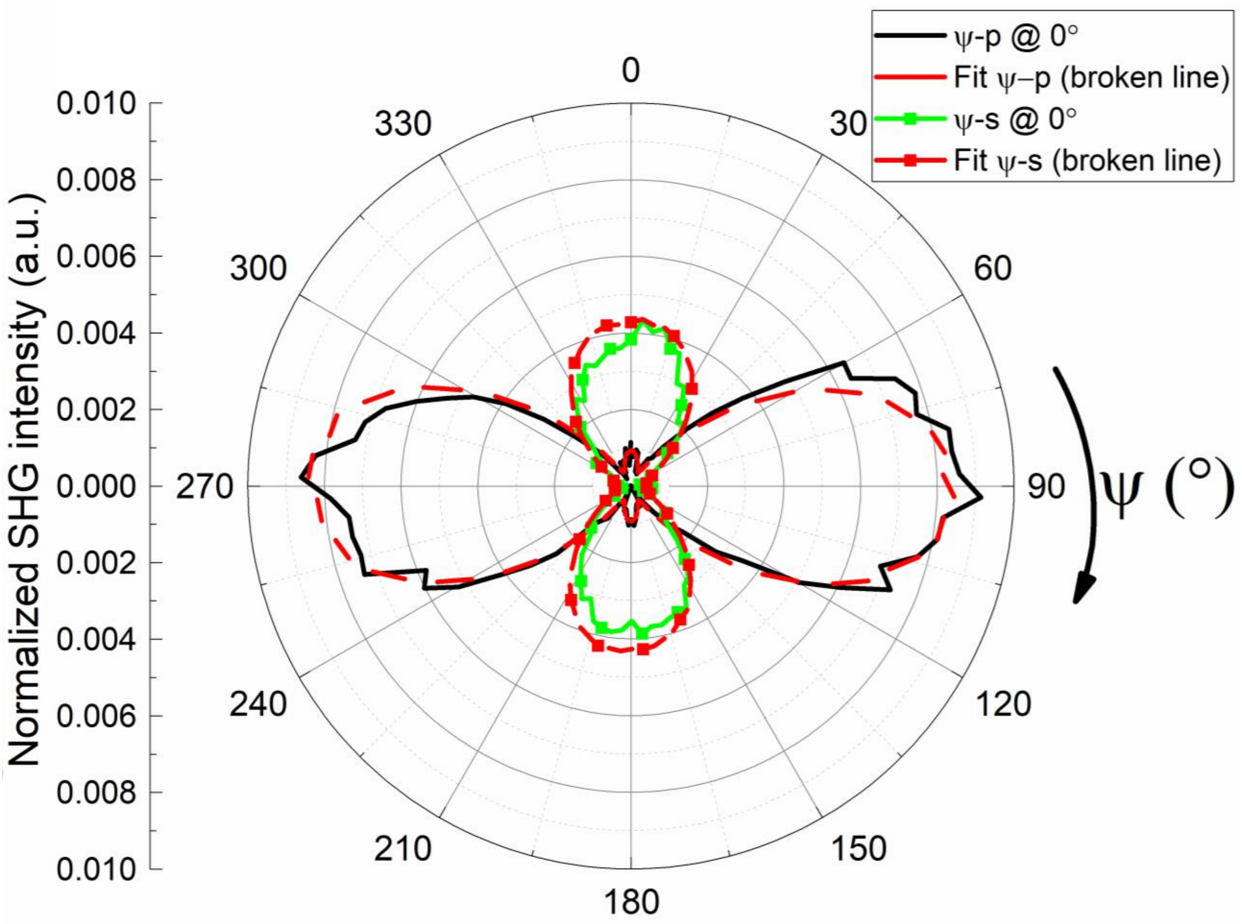
$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & d_{21} & d_{12} & 0 \end{bmatrix}$$

avec $E_{DC,x,y}$

$d_{11} = 3d_{12}\,E_{DC,x}$

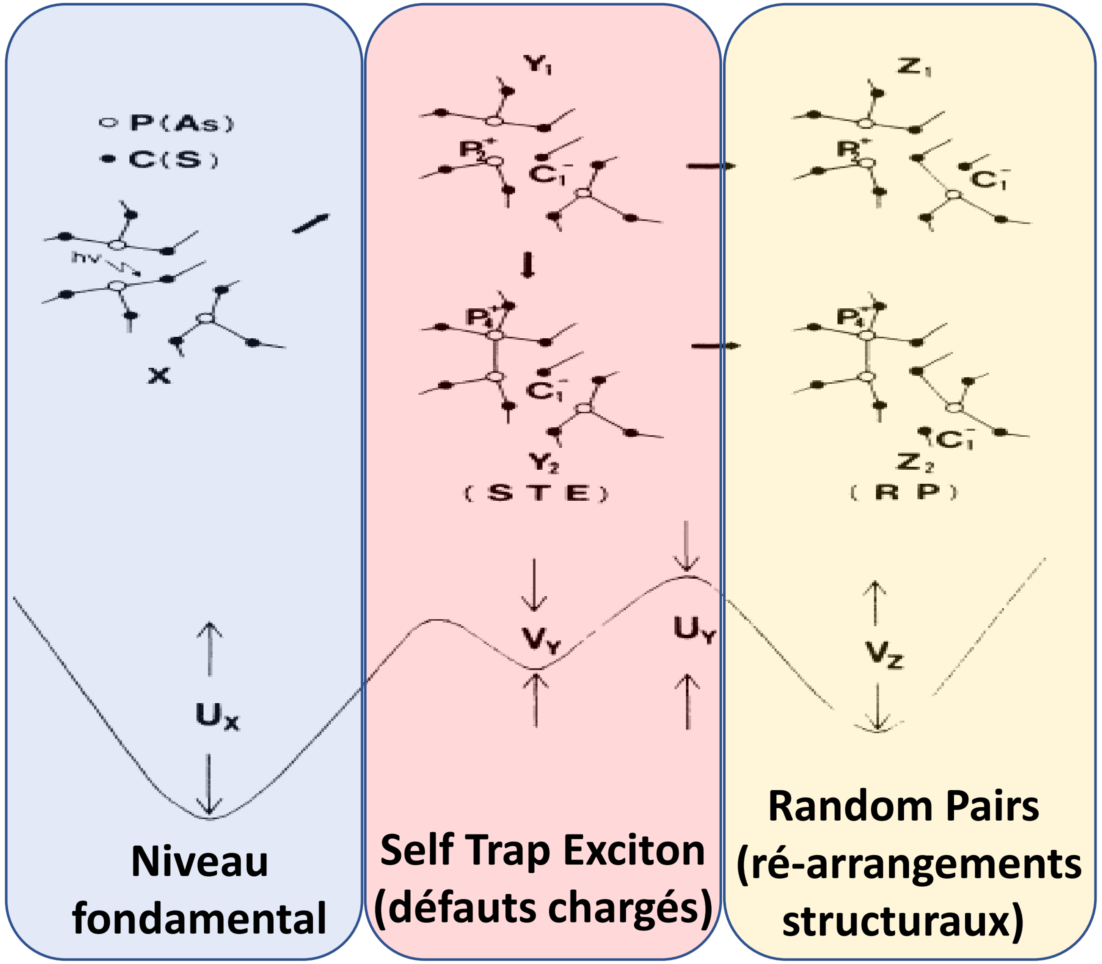
$d_{22} = 3d_{21}\,E_{DC,y}$





Origine de la nouvelle stabilité

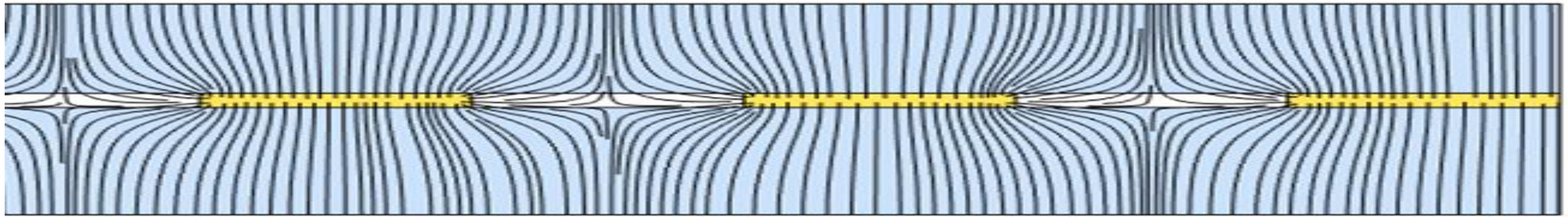
	Pas de sodium	Riche en sodium
À t=0	• Inhomogène • Signal à incidence normale • $E_{DC,\ x,y,z}$	• Inhomogène • Signal à incidence normale • $E_{DC,\ x,y,z}$ • Déplétion en sodium • Restructuration
À t=∞	• Pas de signal	• Signal homogène • $E_{DC,\ z}$ • Déplétion en sodium • Restructuration



Shimakawa et al. **Phys. Rev. B** - 1990

Contrôle de l'anisotropie à l'échelle micrométrique

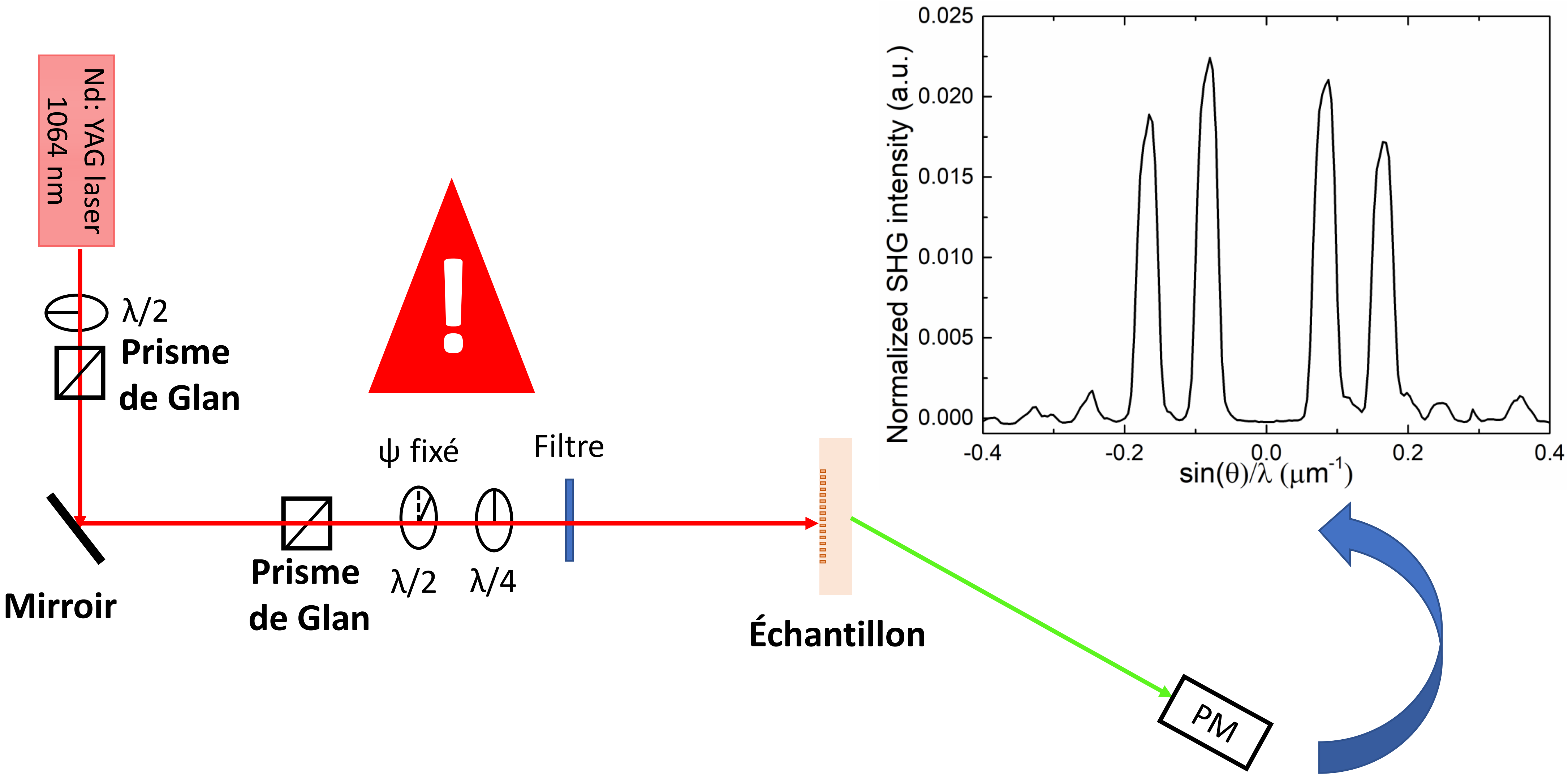
Electrode
entre deux
diélectriques



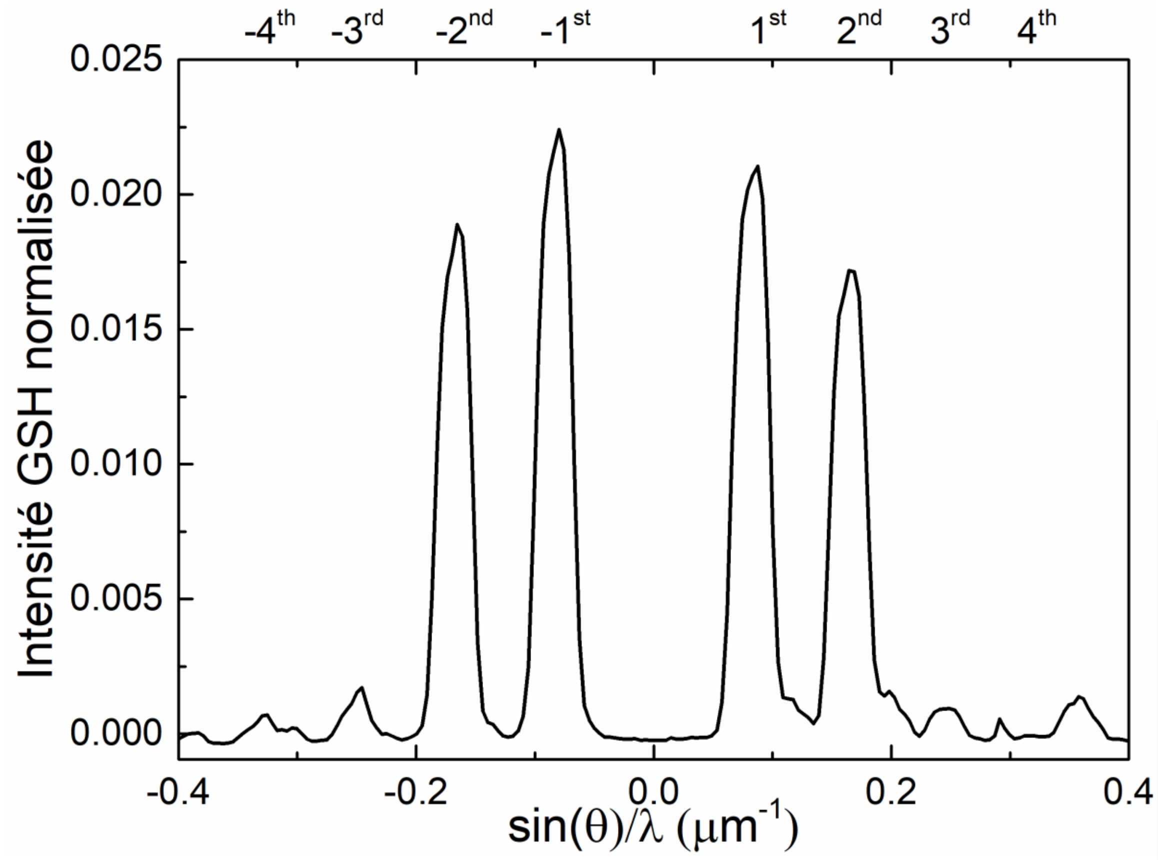
Inscription d'un réseau de
période 12 µm

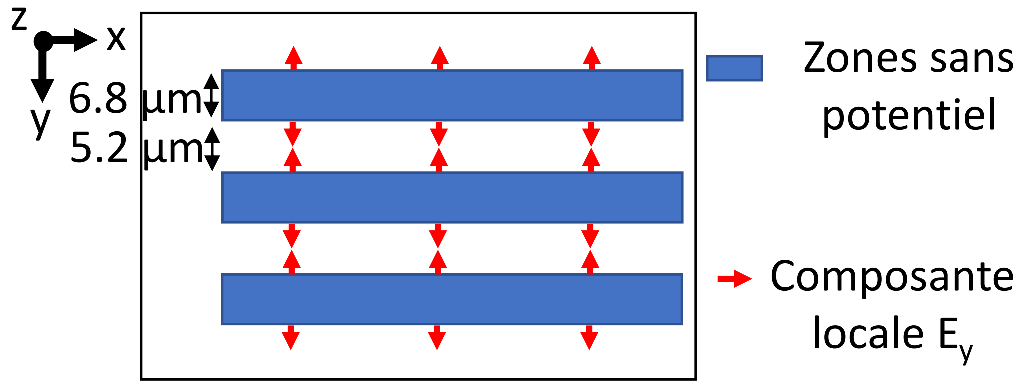
But : forcer la migration dans le plan → geler la charge d'espace dans le plan

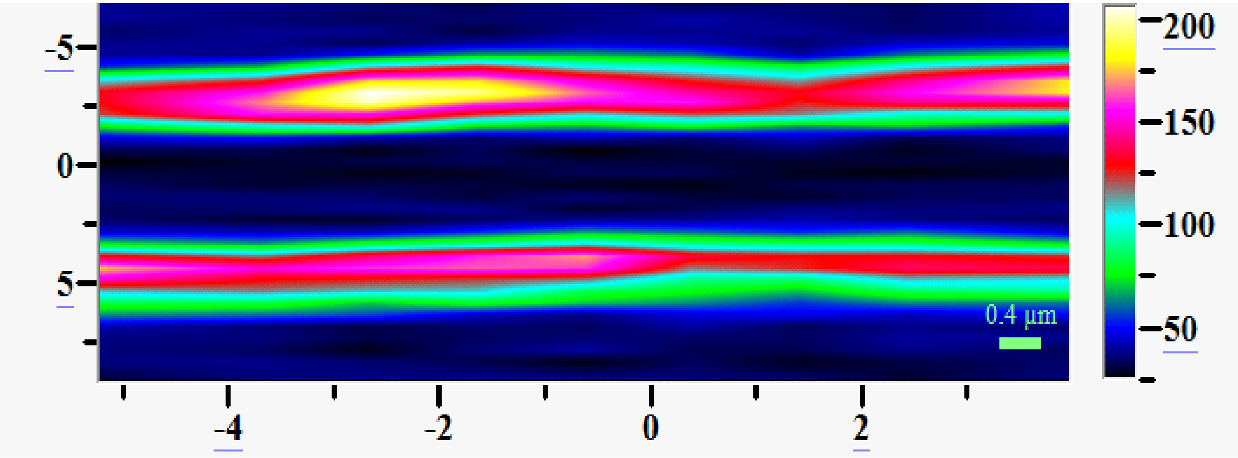
Réseau de diffraction non linéaire



Réseau de diffraction non linéaire

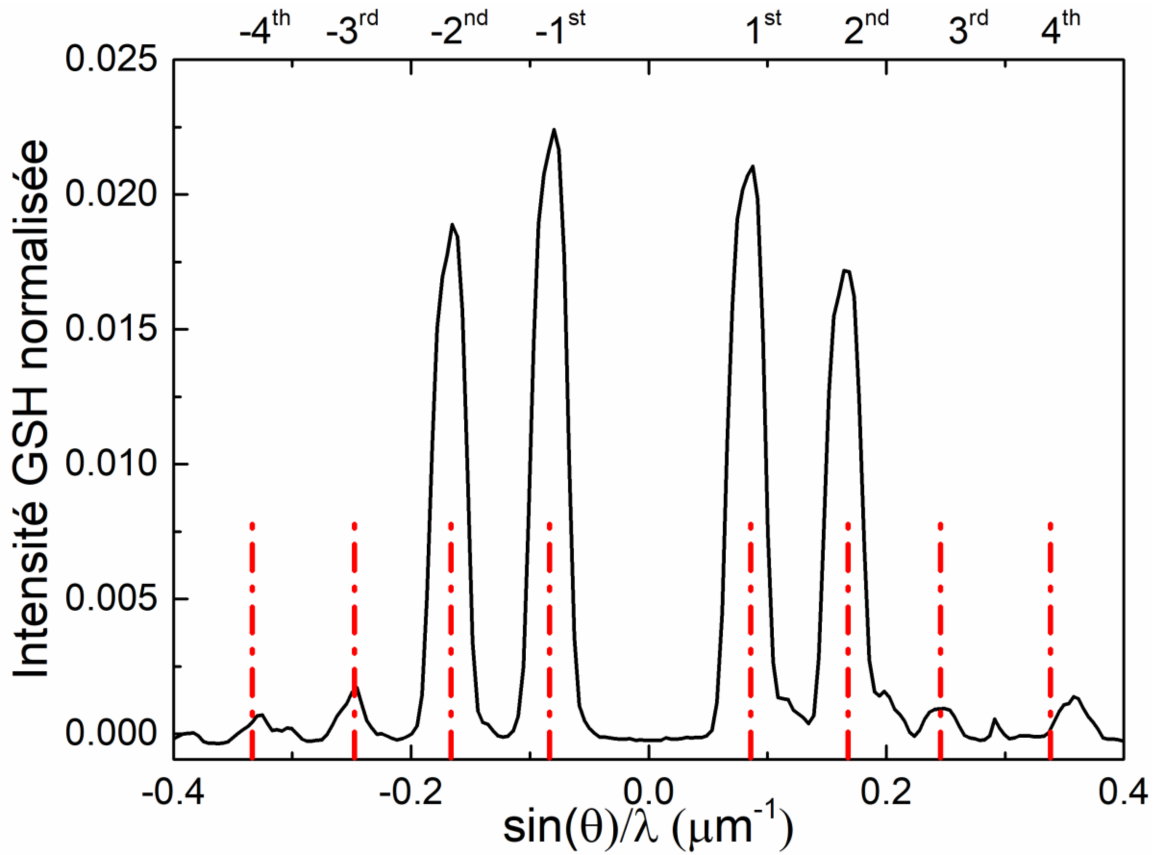


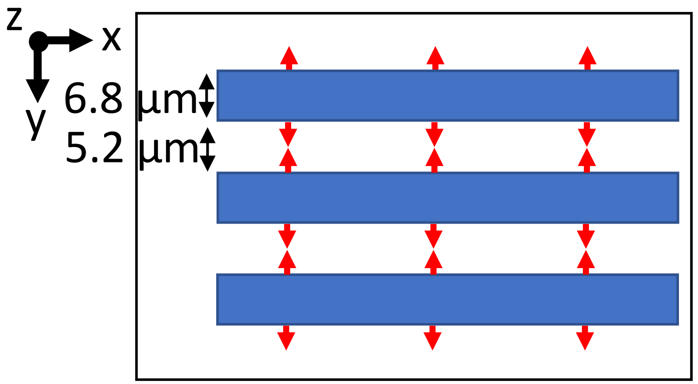


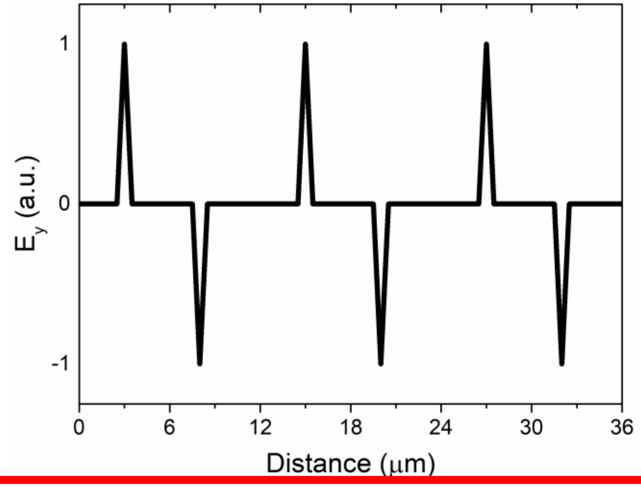


Dussauze et al., Adv. Opt. Mater., **2016**

Réseau de diffraction non linéaire







FFT → positions des pics de diffraction

Contrôle de l'anisotropie à l'échelle micrométrique

Dussauze et al., Adv. Opt. Mater., **2016**

Conclusions Générales

- **Contrôle multi-échelles** des **propriétés optiques** et **chimiques**
- **Stabilisation des propriétés d'optiques non linéaire** dans les verres de **chalcogénure**
- Réalisation **d'éléments optiques** (linéaires et non linéaire) **microstructurés** par poling thermique

Liste des publications:

- Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. *Surface Reactivity Control of a Borosilicate Glass using Thermal Poling*. Journal of Physical Chemistry C, **2015**, 119, 22999-23007
- Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Yang, G.; Bondu, F.; Lepicard, A.; Chafer, M.; Cardinal, T.; Fargin, E. *Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials*. Advanced Optical Materials, **2016**, 929-935
- Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. *Micro-structuring the surface reactivity of a borosilicate glass via thermal poling*. Chem. Phys. Lett., **2016**
- Lepicard, A; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M., *Dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses*, **2017, soumis**
- Lepicard, A; Bondu, F.; Kang, M.; Sisken, L.; Yadav, A.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M., *Micro-GRIN optics in glasses using thermal poling*, **2017, en cours de soumission**

Contact: lepicard.antoine@gmail.com