

Cristallisation orientée par laser pour des applications en optique non linéaire

Matthieu Lancry

EPCES/ICMMO, UMR CNRS-UPS 8182, Université de Paris Sud 11, France

Groupe Matériaux Avancés pour la Photonique



1

La cristallisation orientée

2

Cristallisation orientée par laser à émission continue

3

Cristallisation orientée par laser femtoseconde

4

Conclusions et perspectives



Contexte

1

La cristallisation orientée

Gamme de transparence,
seuil de dommages, cout,
stabilité temps/
thermique, forte
constante diélectrique

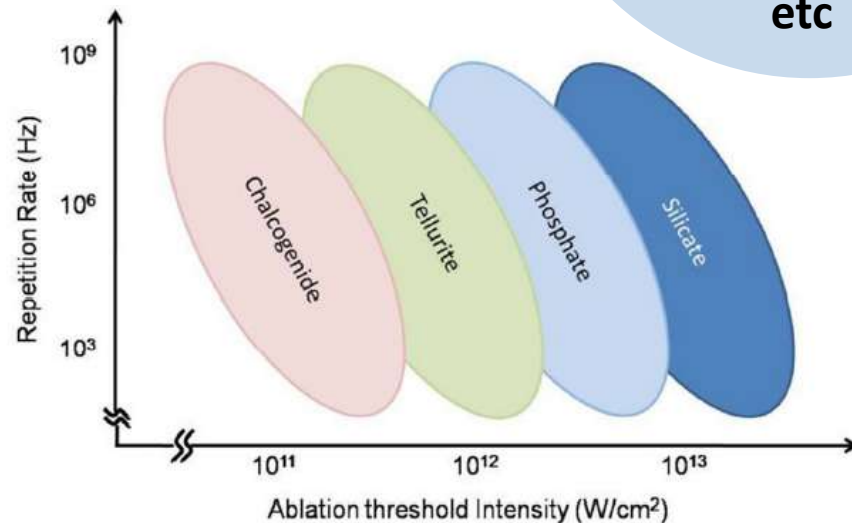
Verre

Silicate, Tellurate,
Borate, Germanate
etc

**Cristaux
non-
linéaire**

Propriétés non-
linéaire

e.g. $\chi^{(2)}$



Méthodes de préparation de cristaux d'oxydes orientés

Preparation Methods	Common non-linear crystal	Features
Controlled heat treatment	LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$, $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x})\text{TiSi}_2\text{O}_8$	<u>Surface</u> & <u>near</u> <u>surface</u> or <u>bulk</u> <u>crystalli</u> <u>zation</u>
Ultrasonic surface treatment	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ and $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$	
Mechanical hot extrusion	Li_2SiO_3	
DC electric field	LiNbO_3 , KNbSi_2O_7 crystals	
High magnetic field	$\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$	
Laser (today topic !!)	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$, $\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{BO}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, LaBGeO_5 , $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ and LiNbO_3	

H. Zeng et al., Advances in Materials Science Research. Vol. 12, Nova Science Publishers (2012)



Les principaux cristaux orientés obtenus par laser

On s'intéressera uniquement à des cristaux non-centrosymétrique

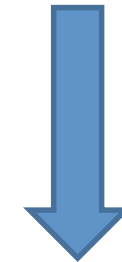
Matrice vitreuse	Cristal photo-induit par laser
30Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ -60SiO ₂ 32,5Li ₂ O-27,5Nb ₂ O ₅ -40SiO ₂ 34Li ₂ O-33Nb ₂ O ₅ -33SiO ₂	LiNbO ₃
40SrO-20TiO ₂ -40SiO ₂	Sr ₂ TiSi ₂ O ₈
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -50GeO ₂	LaBGeO ₅
32,5BaO-32,5TiO ₂ -35SiO ₂ 5Na ₂ O-36BaO-39TiO ₂ -20SiO ₂ 33,3BaO-16,7TiO ₂ -50SiO ₂	BaTiO ₃ , Ba ₂ TiGe ₂ O ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
47,5BaO-47,5B ₂ O ₃ -5Al ₂ O ₃	β- BaB ₂ O ₄

LiNbO₃: coefficient non linéaire d'ordre deux élevé

β-BBO: coefficient non linéaire d'ordre deux élevé, grande gamme de transparence, seuil de dommage élevé

LaBGeO₅: ferroélectrique, cristallisation congruente

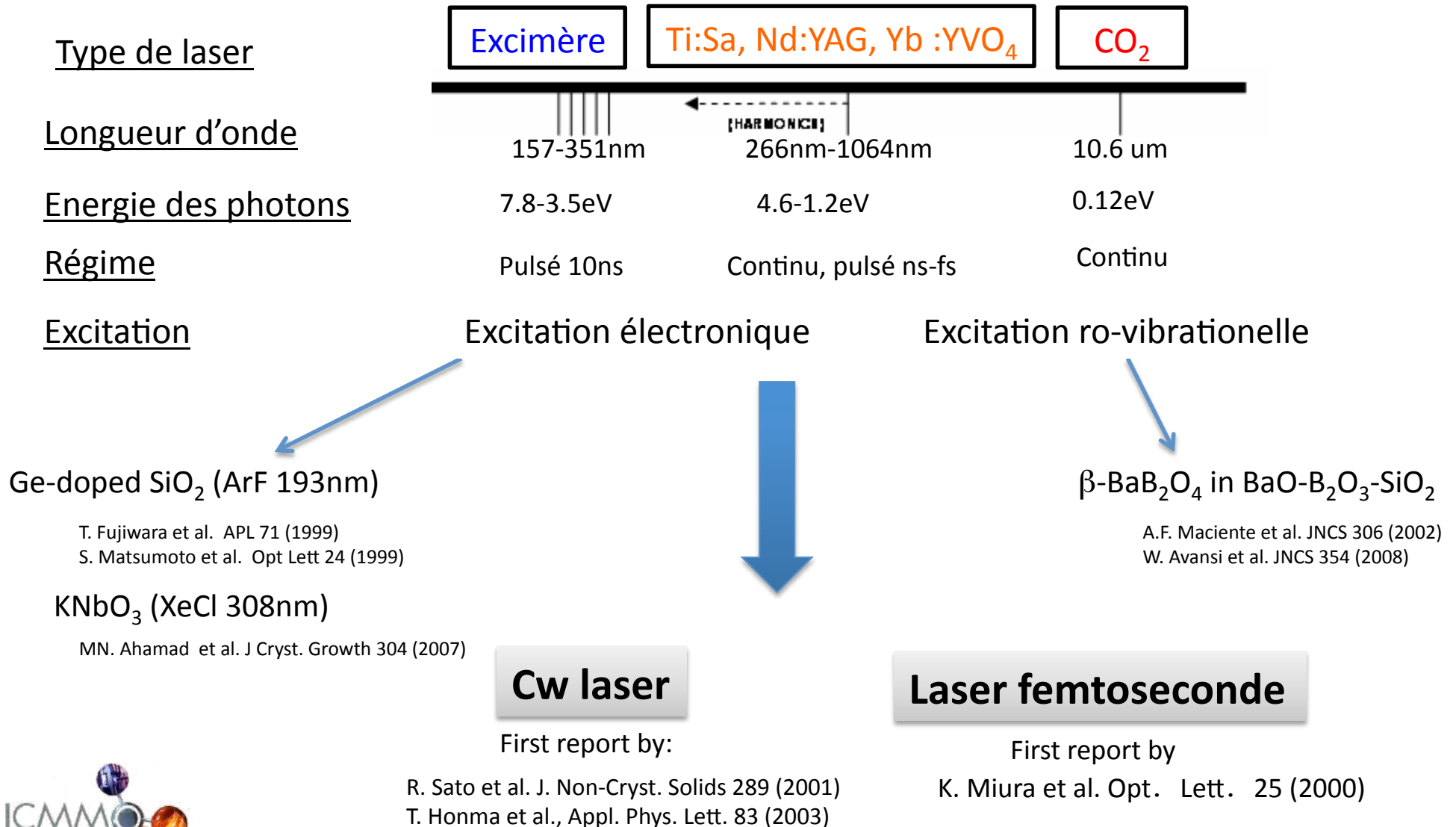
Ba₂TiSi₂O₈: propriétés ferroélastiques, pyroélectriques et piézoélectriques



Applications potentielles: modulateur acousto-optique intégré, guides d'onde à modulation de phase, guides ou réseaux convertisseurs de fréquence, interrupteurs optiques, stockage de données en 3D etc.

Les principales sources laser utilisées pour la cristallisation

Selon la matériau considéré chaque laser présente des avantages et des inconvénients



Qq exemples de lignes cristallisées

LiNbO₃



Polarized optical image of the written curved lines

Laser femtoseconde

LaBGeO₅

A. Stone et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010)

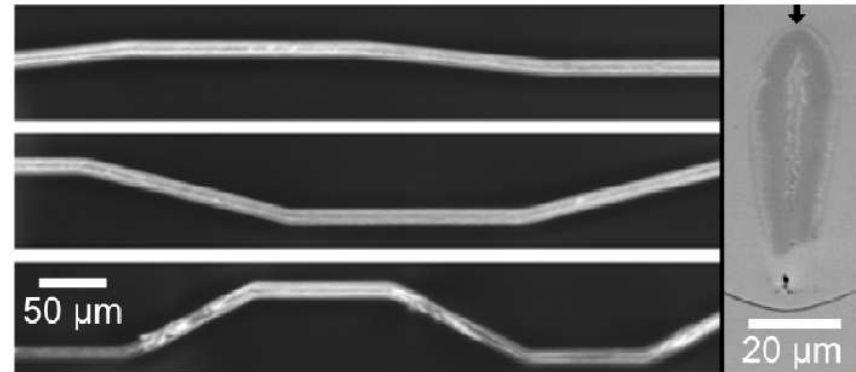


Fig. 2. Left: Polarized light micrographs of fs laser-crystallized LaBGeO₅ lines written in XY plane with bends of 6°, 14°, and 27°. Right: SEM backscattered electron image of a line cross-section. Arrow indicates incident beam direction.

Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅

Gupta et al. J. Am. Ceram. Soc., 91 [1] 110–114 (2008)

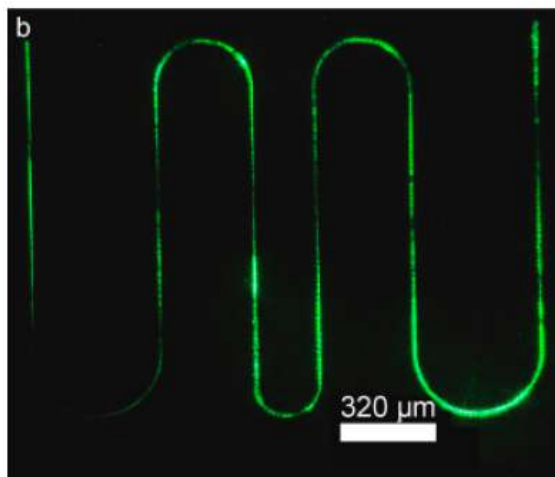


Fig. 2. (a) Polarized optical micrograph of the laser-written architecture on Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅ glass. (b) A second harmonic microscopy image of the architecture in Fig. 2(a).

Laser continu

Sm_xBi_{1-x}BO₃

R. Ihara et al. Solid State Com., 136 273-277 (2005)

T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)

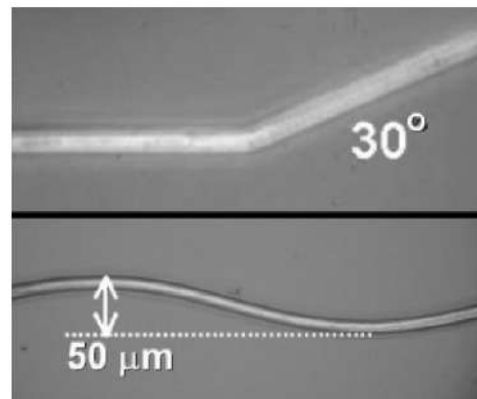


Fig. 10. Polarization optical micrographs for the bending (angle 30°) and sine-shaped lines written by Nd:YAG laser irradiation in 8Sm₂O₃–37Bi₂O₃–55B₂O₃ glass. The laser irradiation conditions are $P = 0.9$ W and $S = 5$ μm/s for the bending line and $P = 0.9$ W and $S = 3$ μm/s for the sine-shaped curved line.

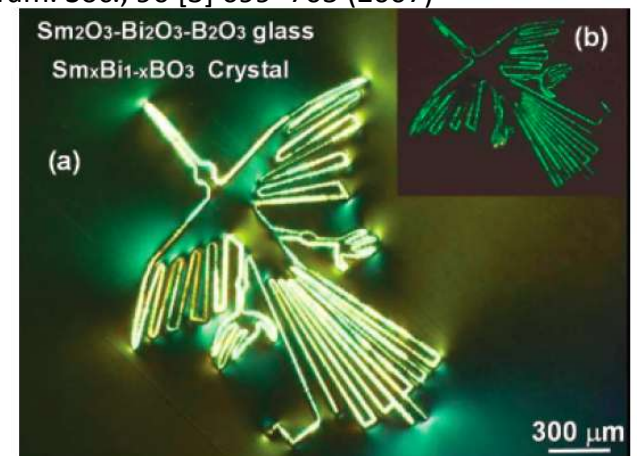


Fig. 5. Polarization optical micrograph (a) and second harmonic generation microscope observation (b) for the curved line (designed as a ground picture (bird) in Nazca) on the surface of glass written by Nd:YAG laser irradiation.

2

Cristallisation orientée par laser à émission continue



Chauffage par désexcitation non radiative

Cw laser crystallization

Les deux principales méthodes de chauffage au moyen de lasers à émission continue

REAH (Rare Earth Atom Heating)

R. Sato et al. J. Non-Cryst. Solids 289 (2001)

Sm³⁺, Dy³⁺, Nd³⁺ ...
>5mol% Sm₂O₃, Dy₂O₃

TMAH (Transition Metal Atom Heating)

T. Honma et al. Appl. Phys. Lett. 88 (2006)

Ni²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, ...
Typ. 0.01-1mol%

Principaux cristaux obtenus: β -BaB₂O₄, LiNbO₃, Ba₂TiGe₂O₈, Sm_xBi_{1-x}BO₃, Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆, KSm(PO₃)₄

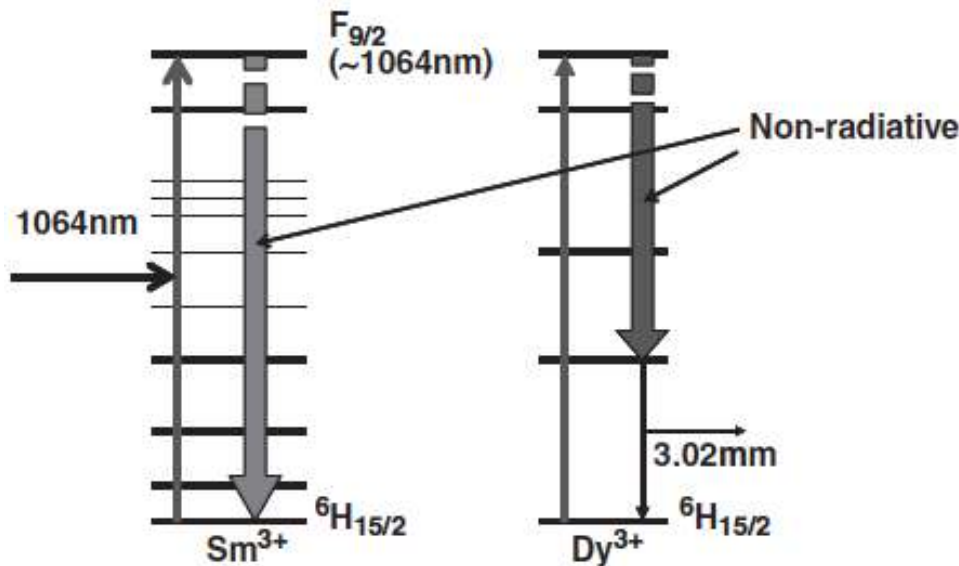
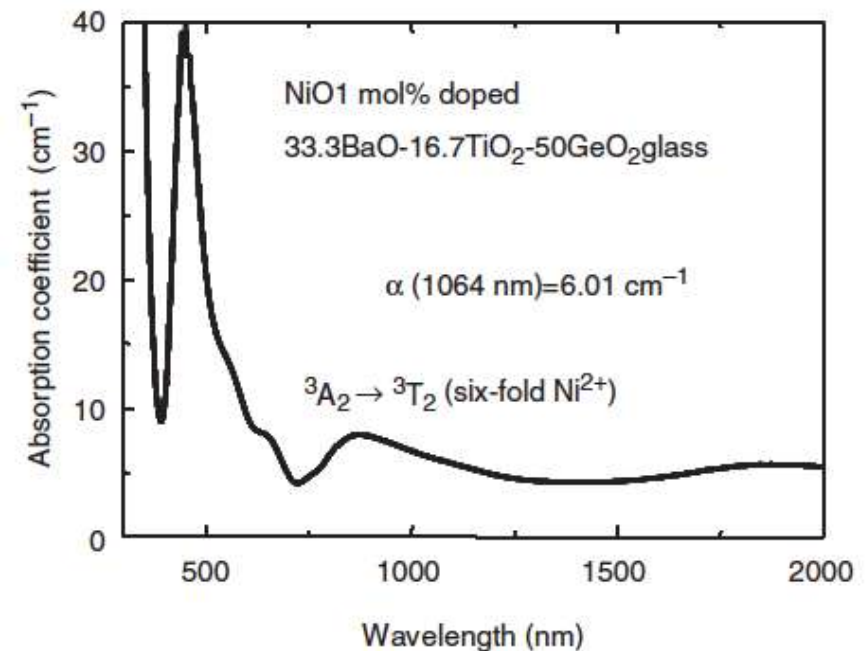


Fig. 1. Electronic energy levels of Sm³⁺ and Dy³⁺ ions.

T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)



T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)

Influence des paramètres d'irradiation



Plan XY

T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)

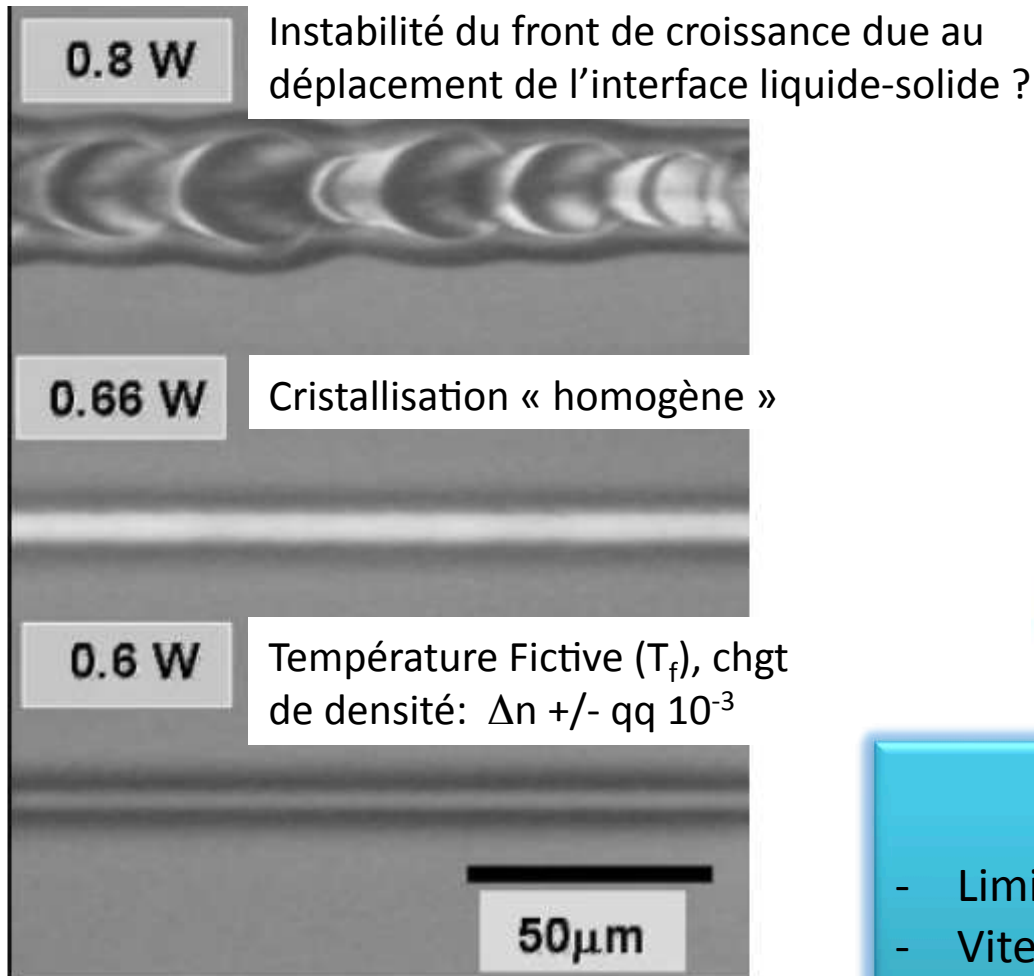


Fig.3. Polarization optical micrographs for $10\text{Sm}_2\text{O}_3-35\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3$ sample obtained by Nd:YAG laser irradiation. The laser power was 0.6–0.9 W and the scanning speed was $10 \mu\text{m/s}$.



Plan XZ (section transverse)

T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)

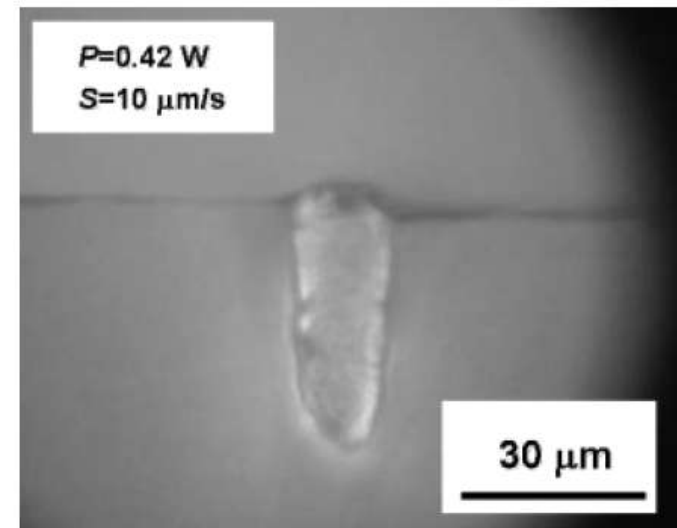


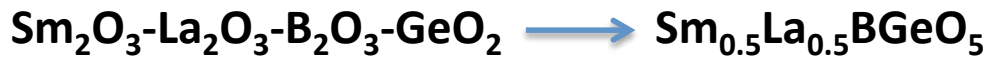
Fig.4. Polarization optical micrograph for the cross section of a crystal lines written by Nd:YAG laser irradiation in $21.25\text{Sm}_2\text{O}_3-63.75\text{MoO}_3-15\text{B}_2\text{O}_3$ glass. The laser power was 0.42 W and the scanning speed was $10 \mu\text{m/s}$.

Qq inconvénients:

- Limité à la surface
- Vitesse de croissance $< 10 \mu\text{m/s}$
- La surface favorise la nucléation hétérogène

Mise en évidence de la cristallisation et de son orientation

Le caractère cristallisé est mis en évidence par DRX, par Raman ou par EBSD



Gupta et al. J. Am. Ceram. Soc., 91 [1] 110–114 (2008)

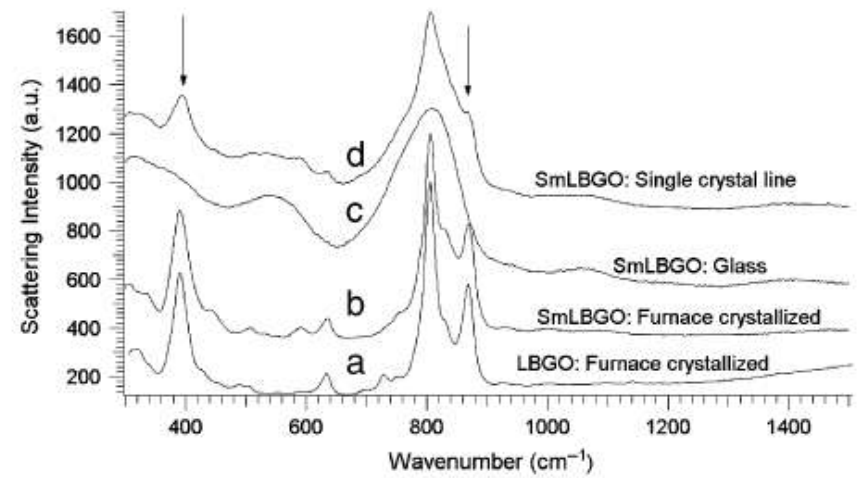
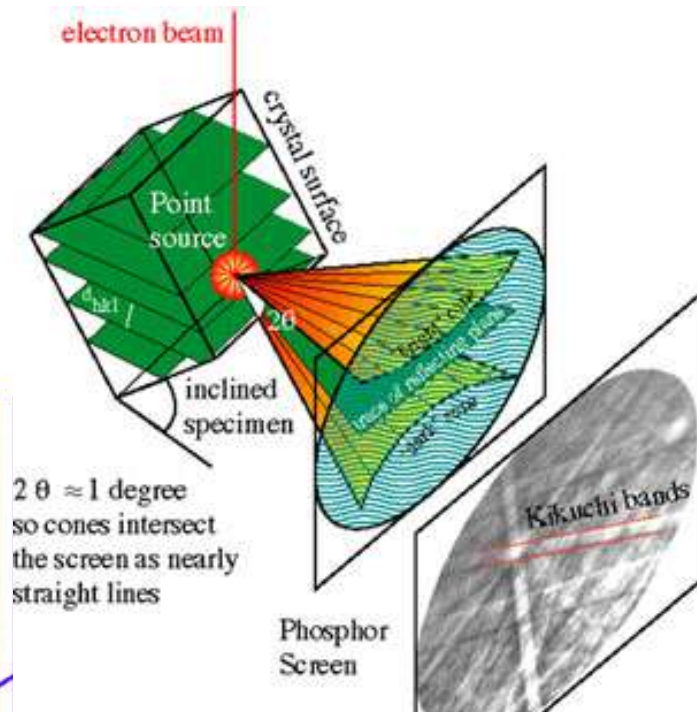
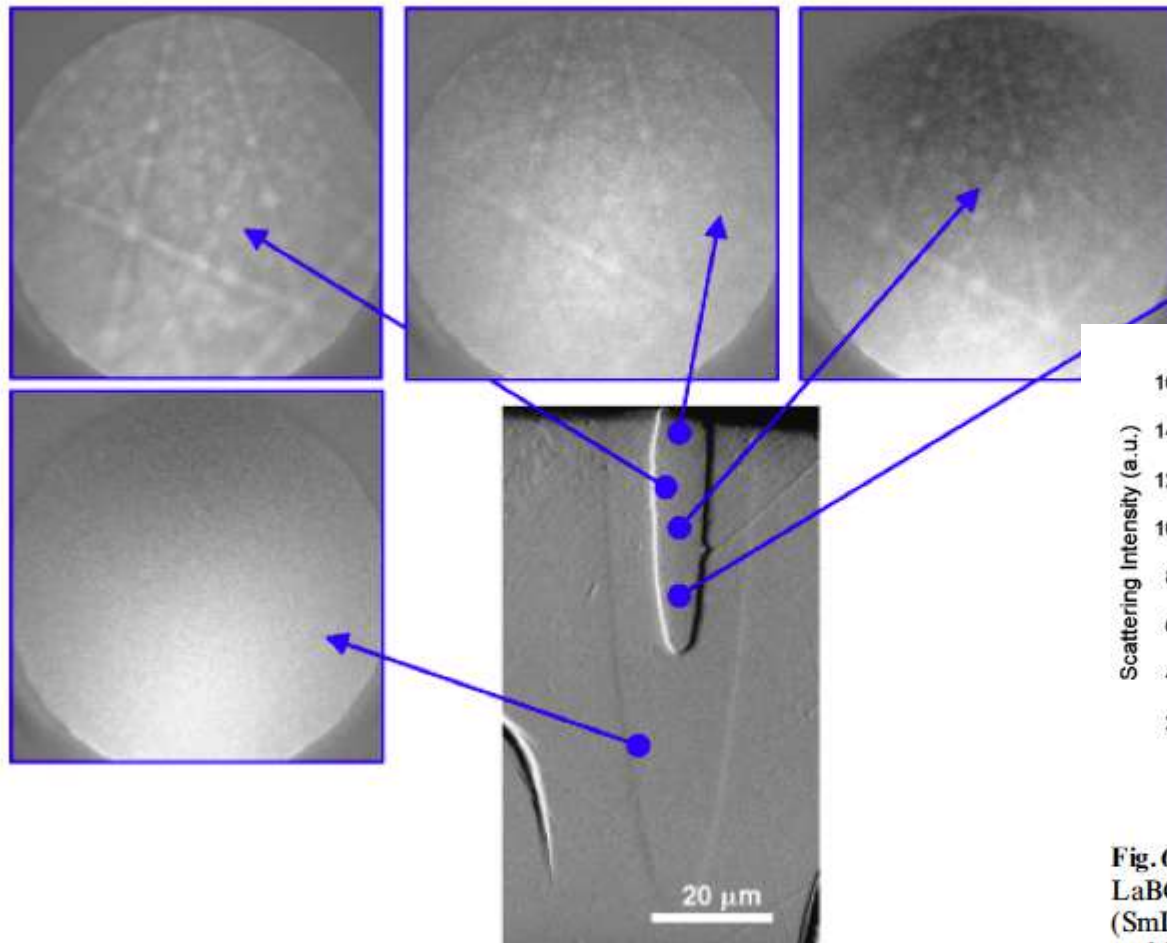
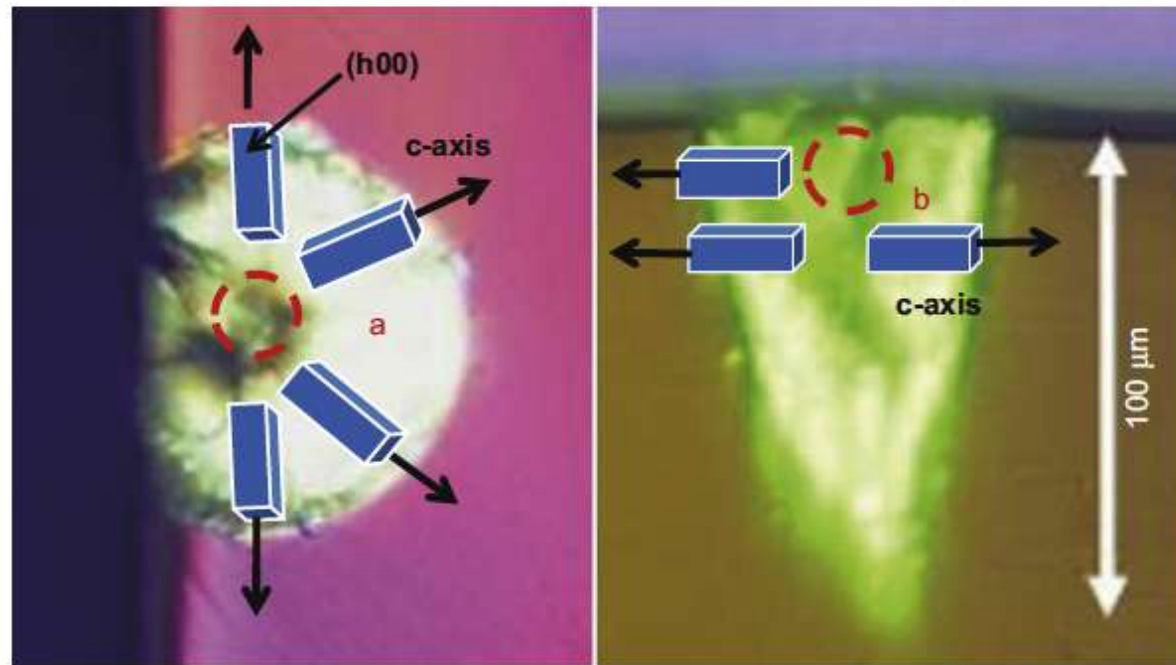
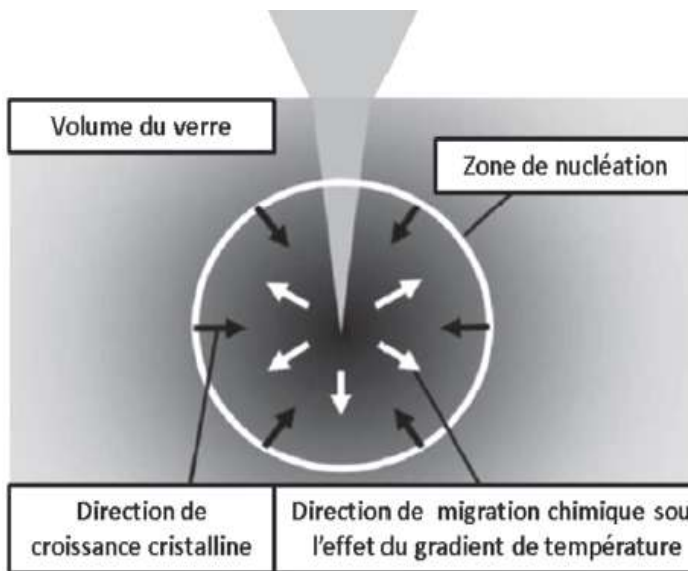
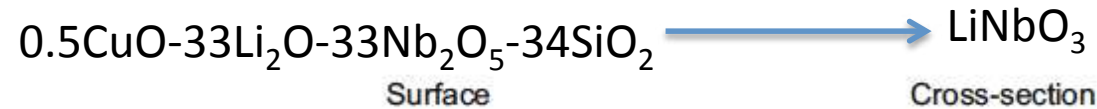


Fig.6. Backscattered Raman spectra from (a) a furnace-crystallized LaBGeO₅ (LBGO) sample, (b) a furnace crystallized Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅ (SmLBGO) sample, (c) a glass SmLBGO sample, (d) the laser-written architecture on SmLBGO glass.

Orientation des cristaux en régime statique

Le caractère orienté de la cristallisation est mis en évidence par la génération de second harmonique, par Raman ou par EBSD



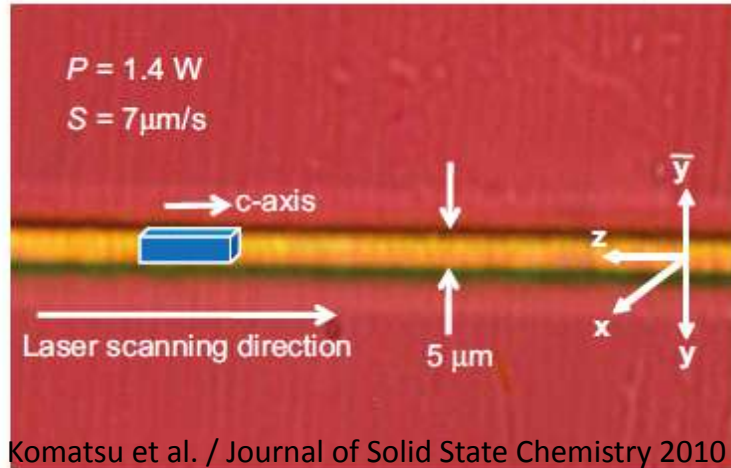
T. Komatsu et al. / Journal of Solid State Chemistry 2010

Mais, on peut aller plus loin et chercher à maîtriser l'orientation de la cristallisation au cours du déplacement du laser !!

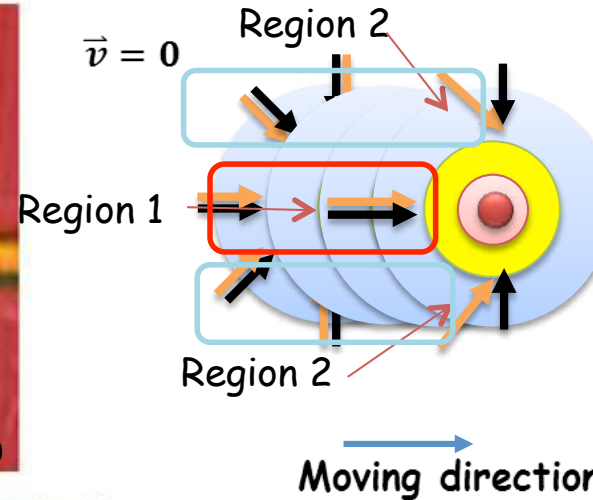


Orientation des cristaux avec le déplacement

Mise en évidence de l'orientation en Raman

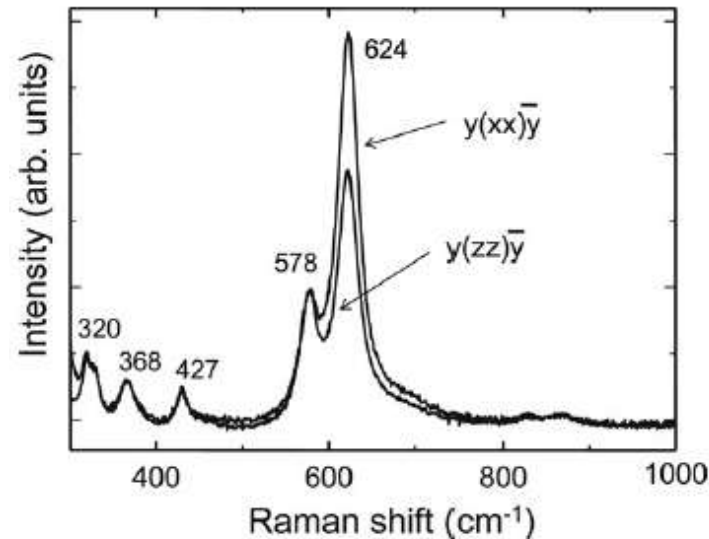
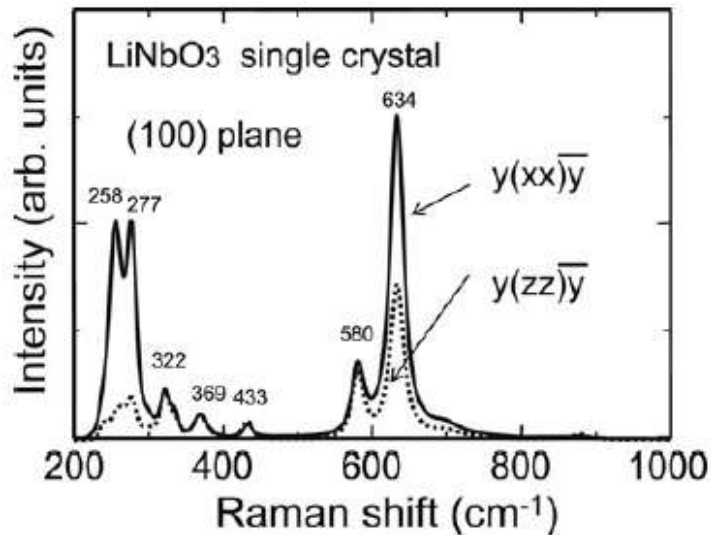


T. Komatsu et al. / Journal of Solid State Chemistry 2010



En noir:
direction du grad T
En jaune:
direction du gradient de
potentiel chimique

Fig. 9. Polarized optical microscope photograph for the sample obtained by Yb:YVO₄ laser ($\lambda=1080$ nm) irradiations with $P=1.4$ W and $S=7$ $\mu\text{m/s}$ in the Cu-TMC glass

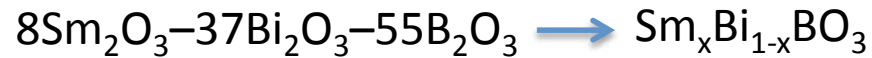


H. Sugita et al. / Solid State Communications 143 (2007) 280–284

Orientation des cristaux avec le déplacement

Cw laser crystallization

Mise en évidence de l'orientation par génération de seconde harmonique



T. Komatsu et al. J. Am. Ceram. Soc., 90 [3] 699–705 (2007)

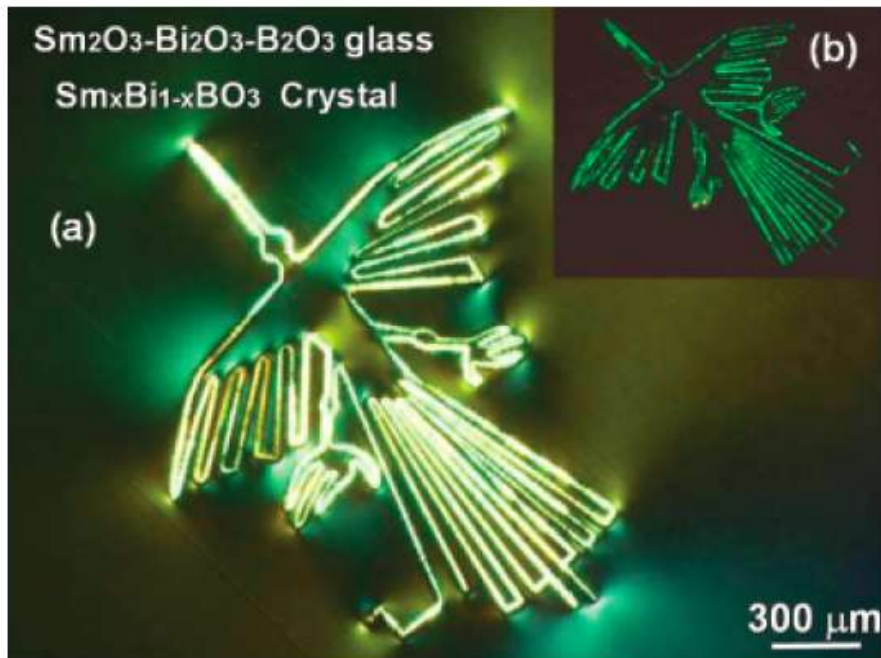
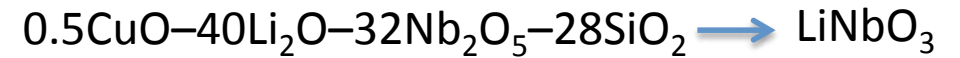


Fig. 5. Polarization optical micrograph (a) and second harmonic generation microscope observation (b) for the curved line (designed as a ground picture (bird) in Nazca) on the surface of glass written by Nd:YAG laser irradiation.



T. Honma et al. / Optical Materials 31 (2008) 315–319

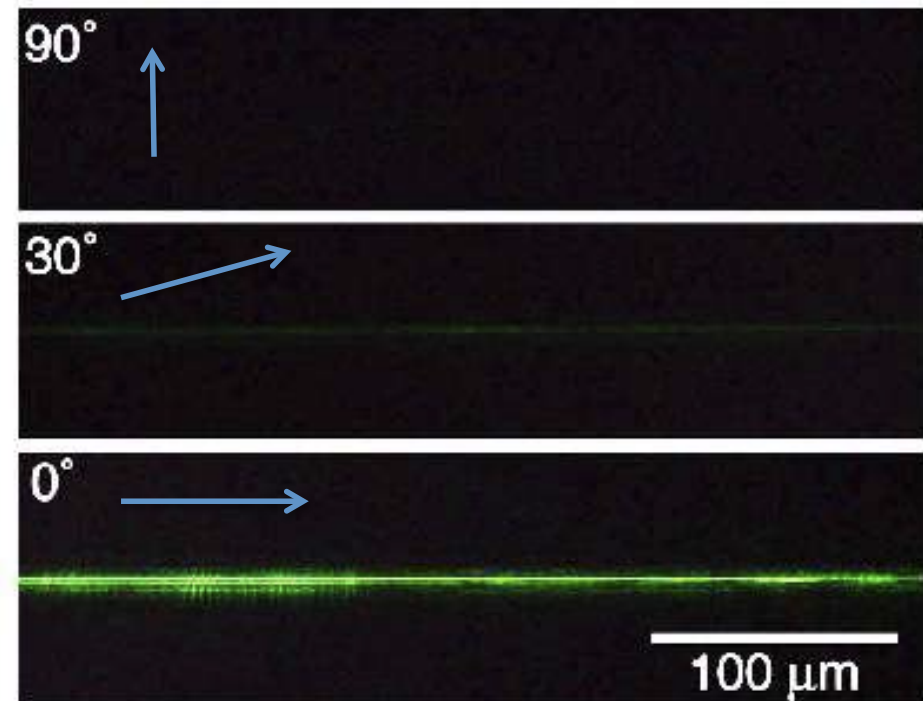


Fig. 6. Second harmonic (SH) wave images (532 nm) at different configuration (H-H mode) for the crystal line which written in the sample No. 2.



3

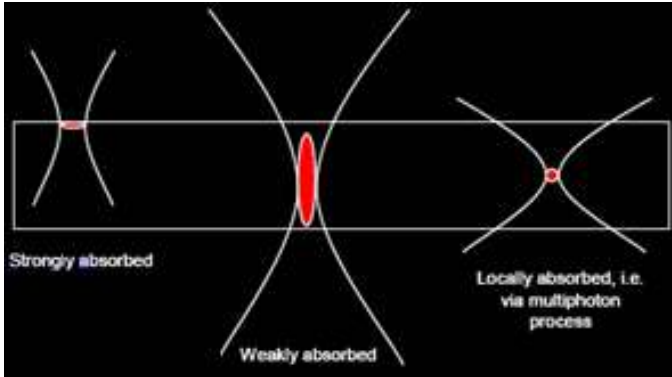
Cristallisation orientée par laser femtoseconde

3.1 Introduction et mécanisme de chauffage



Intérêt d'utiliser un laser femtoseconde

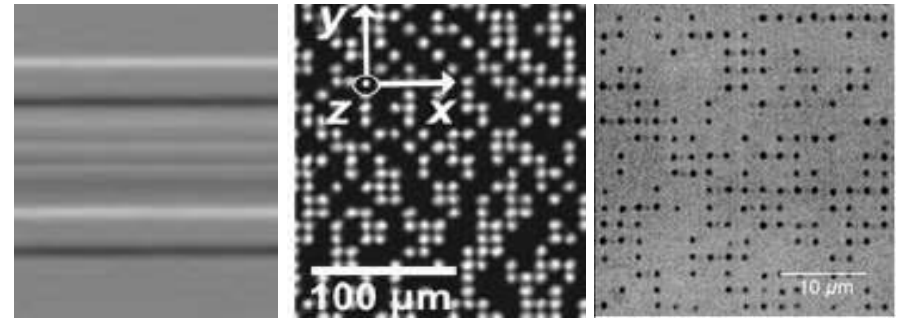
Pourquoi le laser femtoseconde ?



Ecriture en volume
Location en 3D

Nucléation
homogène?

SiO₂, Borosilicate, Aluminoborosilicate, ...



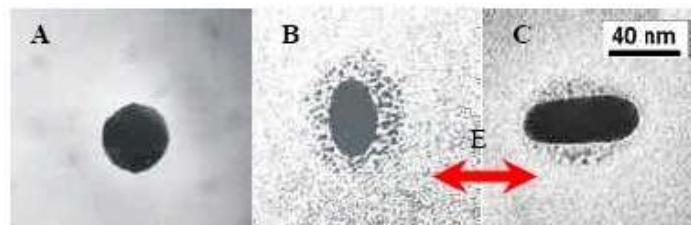
Propriétés modifiables de façon permanente:

- Indice de réfraction (isotrope, anisotrope (typ 10⁻²), trous en volume (100nm-1μm))
- Absorption (e.g. dichroïsme linéaire ou circulaire en particulier dans l'UV)
- Propriétés optiques non-linéaires (précipitation de nanoparticules métalliques + changement de forme, cristallisation orientée)

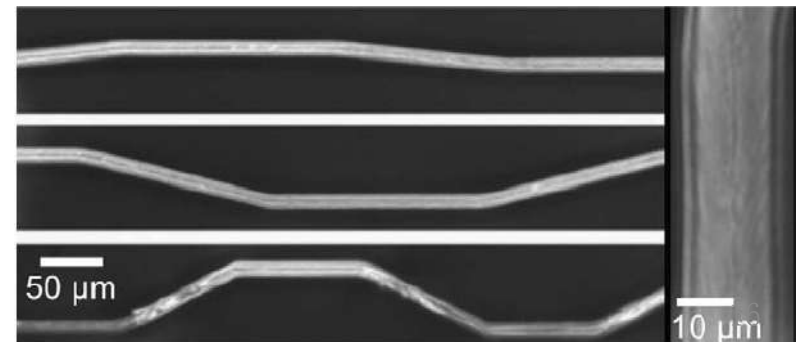
J. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43(2004)2230.



A. Stalmashoneak, *Opt. Lett.* 32(2007) 3215



A. Stone et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010)



La méthode et les principaux paramètres

Typiquement

$\lambda = 400-1500\text{nm}$ (**typ. 800 ou 1030**), *i.e. la photo-excitation électronique est finie avant le transfert au réseau (augmentation de température)*
Durée: typ. 100-500 fs

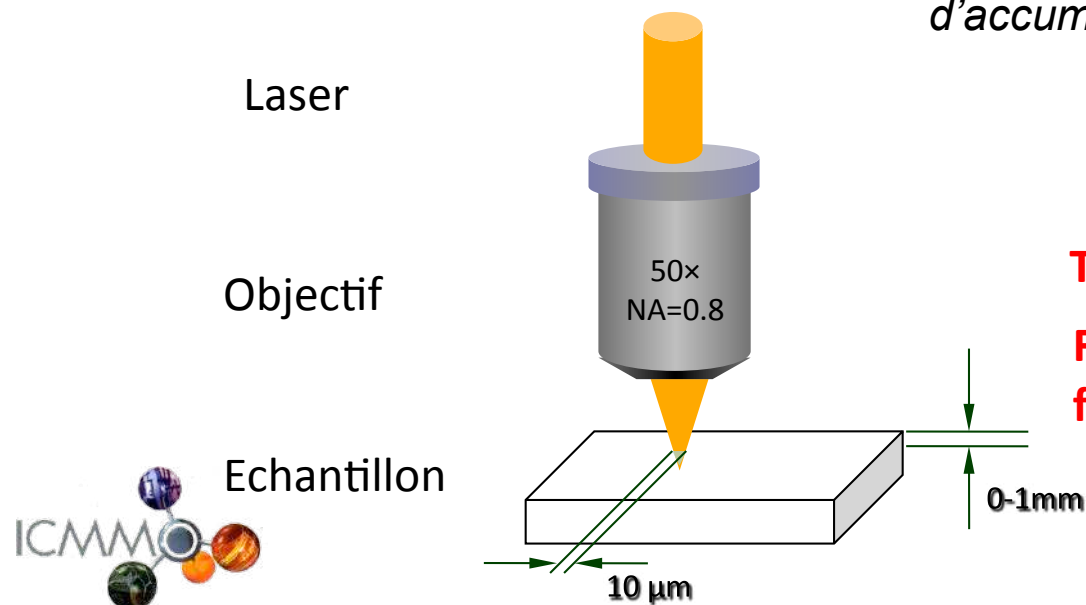
Energie : 0.01-4 μJ
 (10^{12-14} W/cm²)

*i.e. énergie déposée par 1 pulse dans le volume focal
 \cong énergie de formation de SiO_2*

Focalisation en volume, ON = 0.1-1.4 (**typ. 0.6**) *i.e. waist $\cong 1.5 \mu\text{m}$*

Fréquence de répétition : jusque 100MHz, (**typ. 200-250 kHz**)

*Tps de diffusion dans $\text{SiO}_2 = 1\mu\text{s}$ *i.e. pas d'accumulation en dessous de 500kHz dans SiO_2**

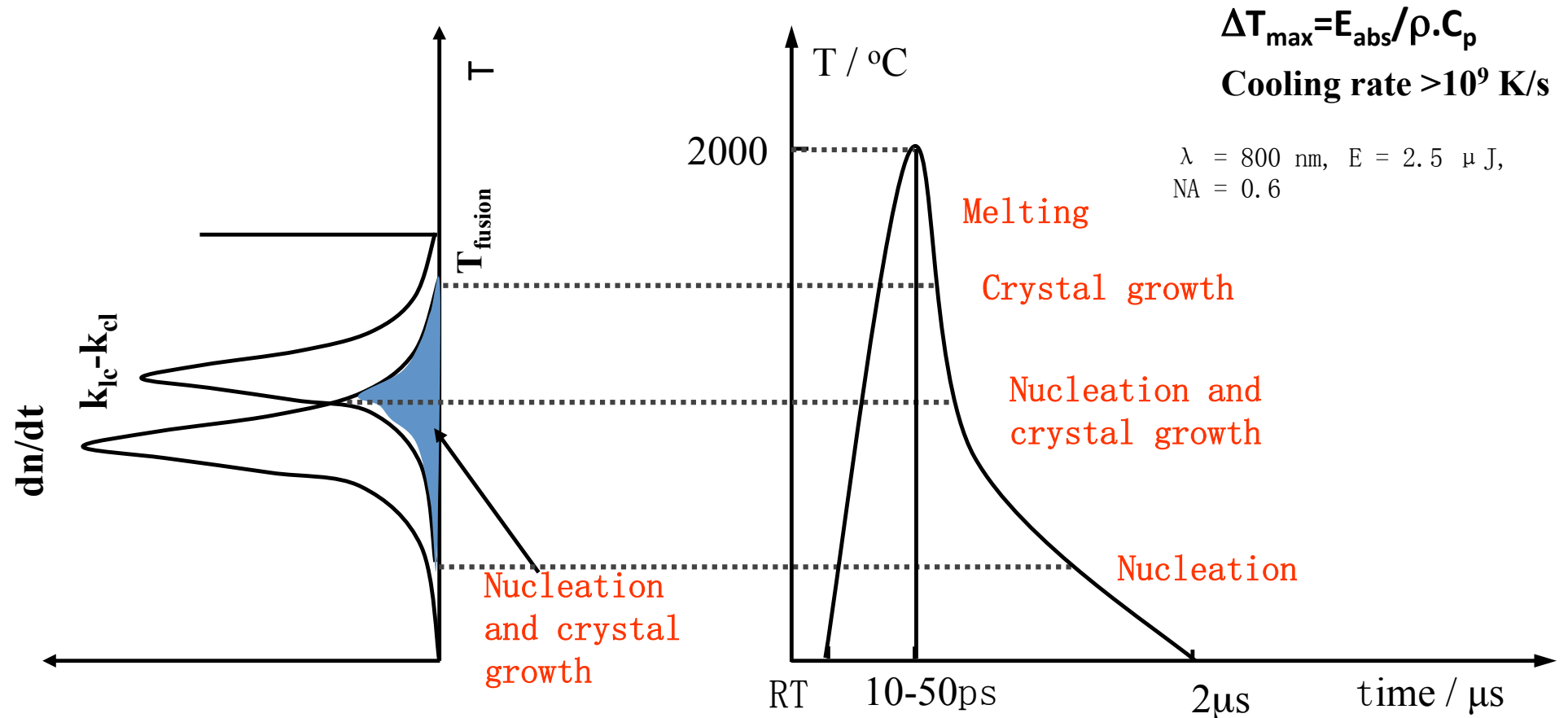


Temps d'incubation (qq ms jusque 10min)
Forte influence de la profondeur de focalisation



Mécanisme de chauffage

1. Prenons une impulsion comme « référence »



1) Rapid cooling favors the transition to the glass while minimizing the creation of nucleus and their growth.

2) Thermal growth of nano-crystals requires placing themselves at a low temperature to prevent growth.



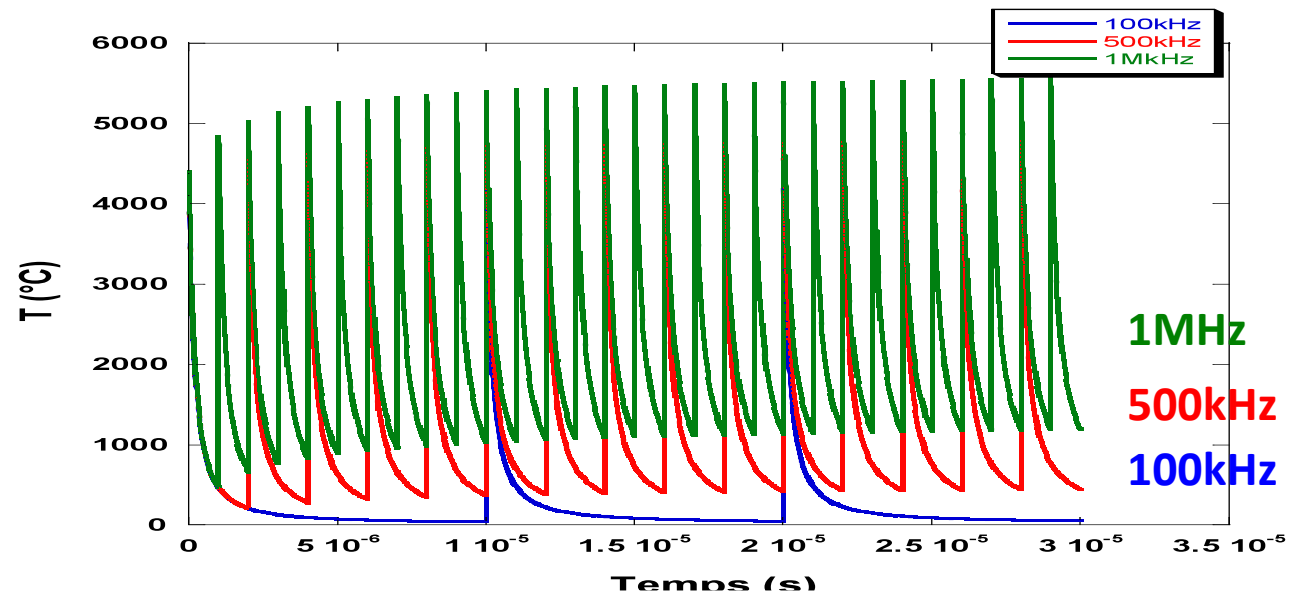
Mécanisme de chauffage

2. Nécessité d'accumuler de la chaleur (qq 100's μ s)

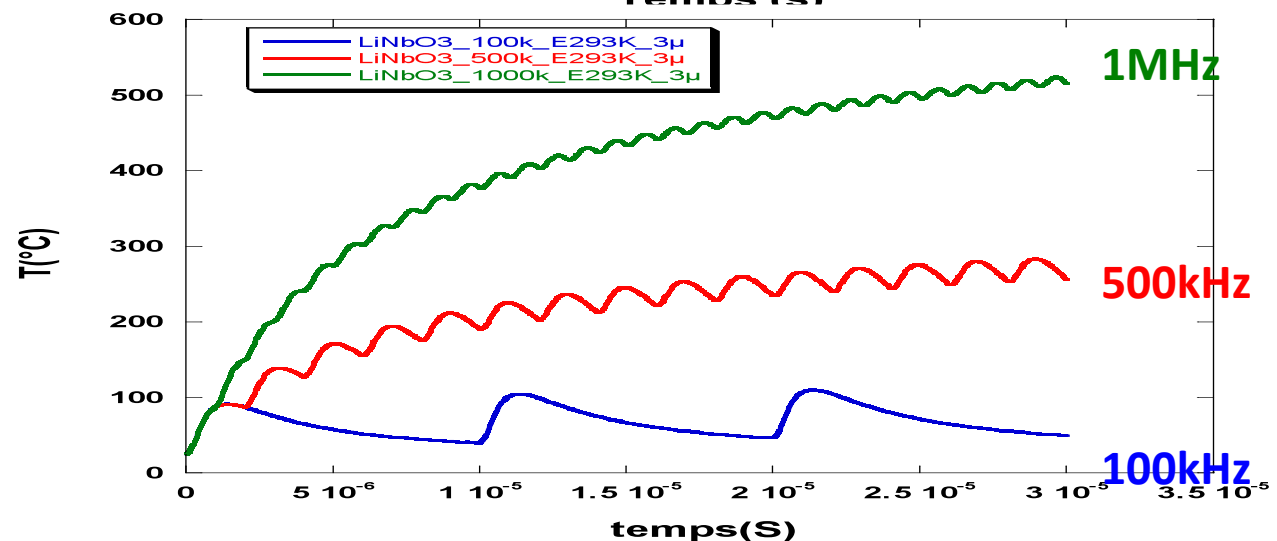
Résolution de l'équation de la chaleur avec dépendance en T de ρ , C_p , κ

$$\Delta T_{\max} = E_{\text{abs}} / \rho \cdot C_p$$

T(t) au centre de la zone irradiée



T(t) à qq microns du centre de la zone irradiée



3

Cristallisation orientée par laser femtoseconde

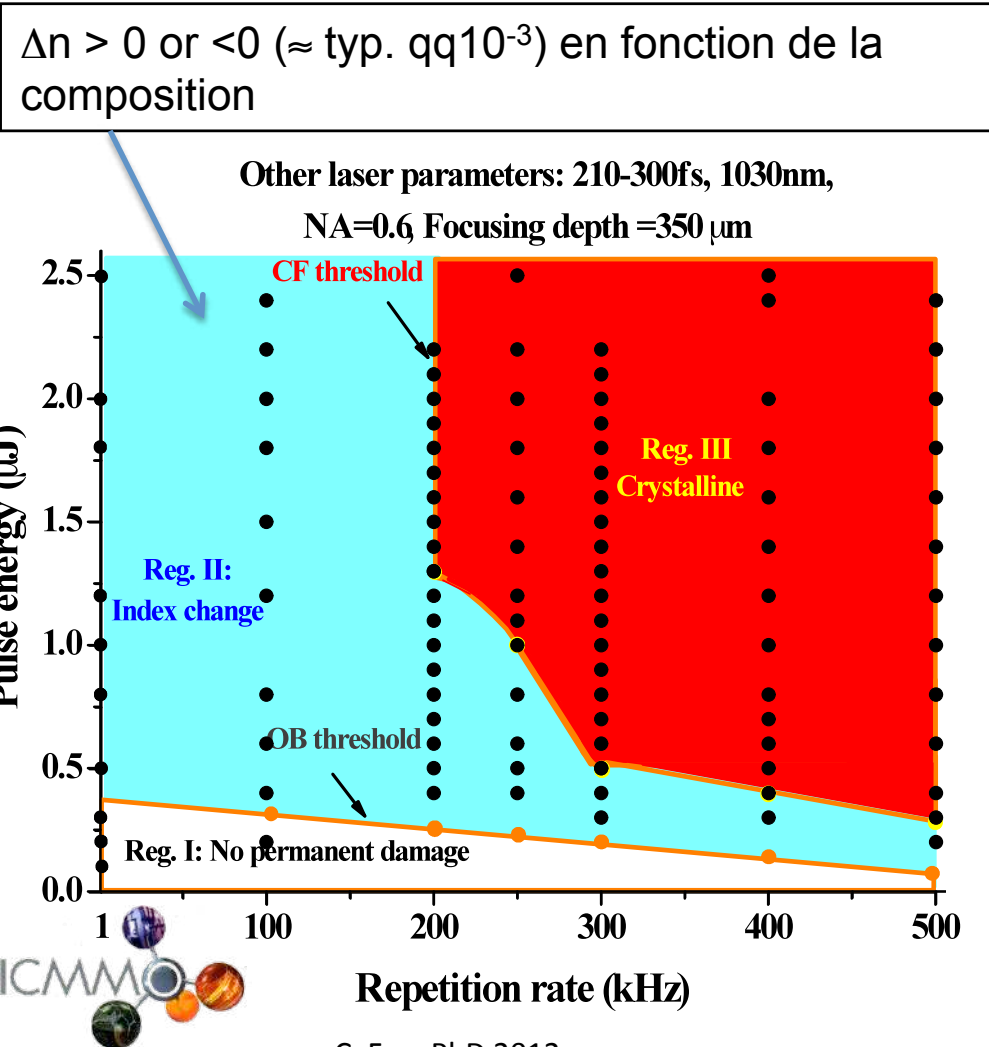
3.1 Introduction et mécanisme de chauffage

3.2 qq exemples de résultats extraits de la littérature:

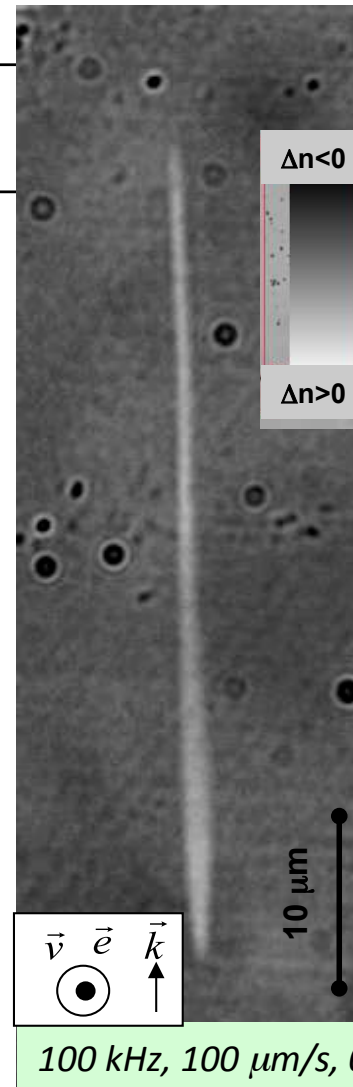


Influence des paramètres d'irradiation

Sous le seuil d'accumulation de chaleur (typ. < 200kHz)



C. Fan, PhD 2012



Mécanismes:

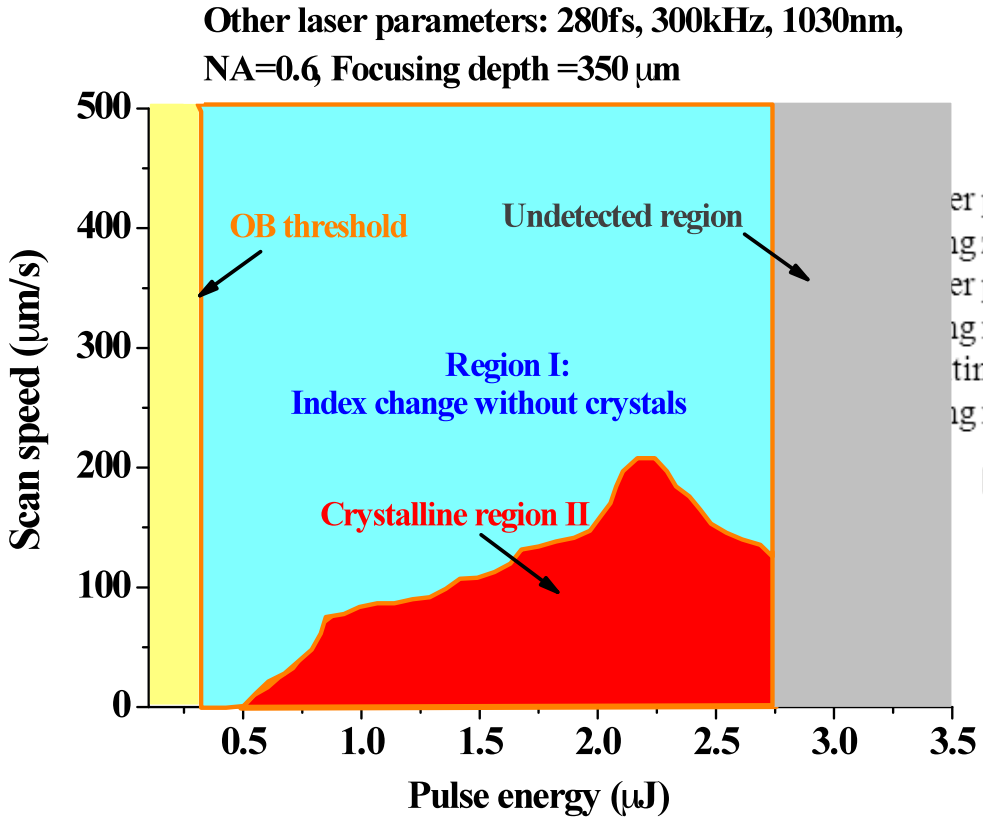
- Chgt de densité (augmentation locale de la température fictive)
Chan et al. Appl. Phys. A 76 (2003)
Hosono et al. NIM PRB 191 (2002)
Lancry et al. OME (2012)
- Réponse élastique
Erraji-Chahid et al. BGPP conf (2010)
Poumellec et al. Opt. Express (2008)
- Défauts ponctuels
Hosono et al. NIM PRB 191 (2002)
Sun et al. J. Phys. Chem. B 104 (2000)
Lancry et al. OME (2012)

Influence des paramètres d'irradiation

Au dessus du seuil d'accumulation de chaleur



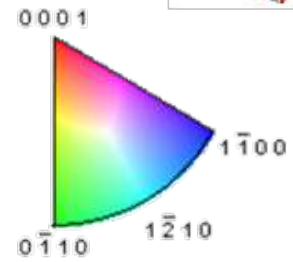
Le caractère cristallisé (et orienté) est mis en évidence SHG ou par EBSD



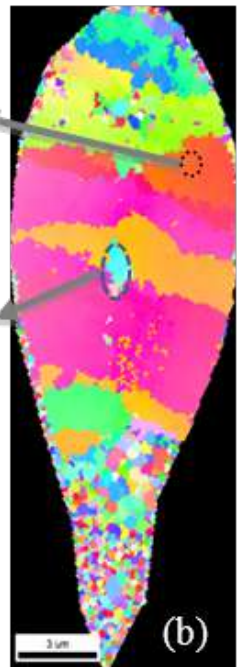
C. Fan, PhD 2012

er propagation:
 ng z
 er polarization:
 ng x
 ting direction:
 ng x

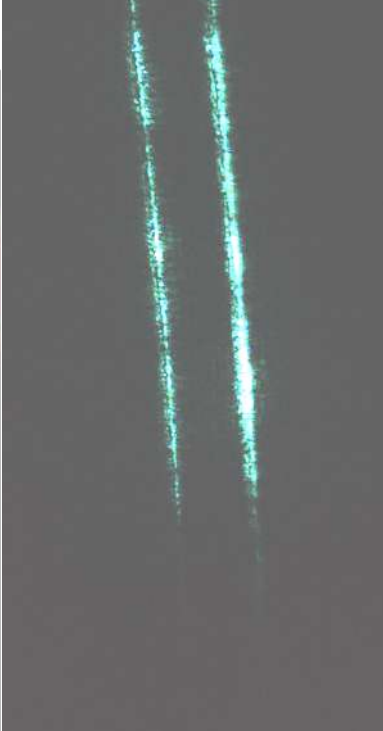
LiNbO3



EBSD



Polarisation parallèle au déplacement



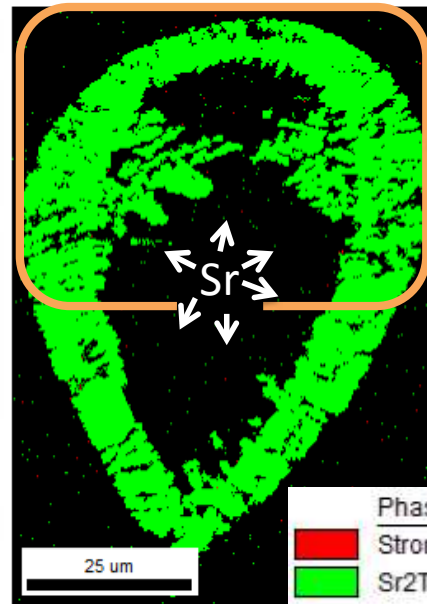
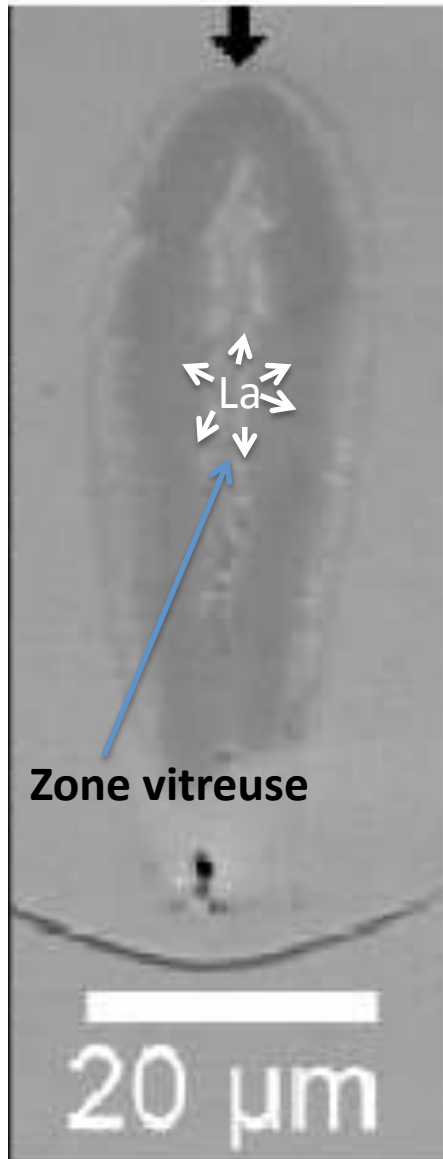
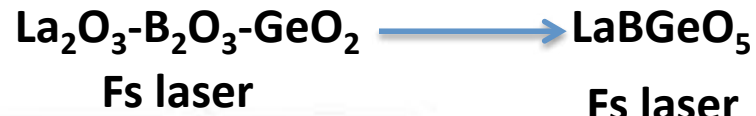
1030 nm; 300 KHz; v=5mic/s, NA = 0.6; τ=300 fs, d = 300 μm.

C. Fan et al., Optics Letters (2012)

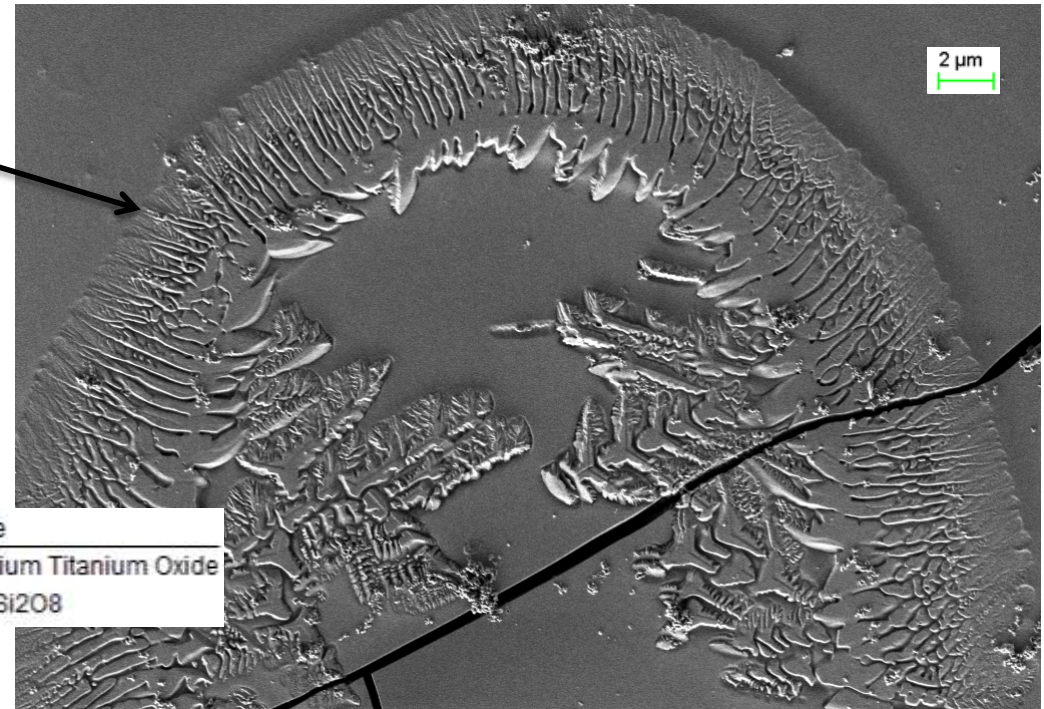
Vitesse de croissance jusque 10mm/min !!

Mise en évidence de la cristallisation

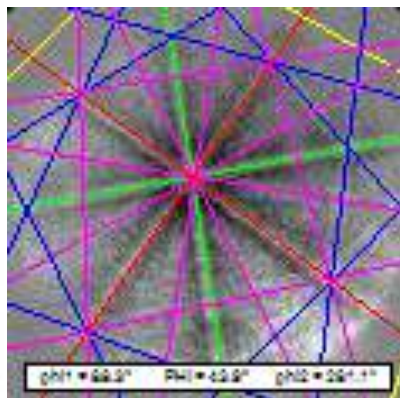
Fs laser crystallization



Phase	
	Strontium Titanium Oxide
	Sr ₂ TiSi ₂ O ₈



10 $\mu\text{m/s}$, pulse energy 1.7 μJ , d=150 μm ,

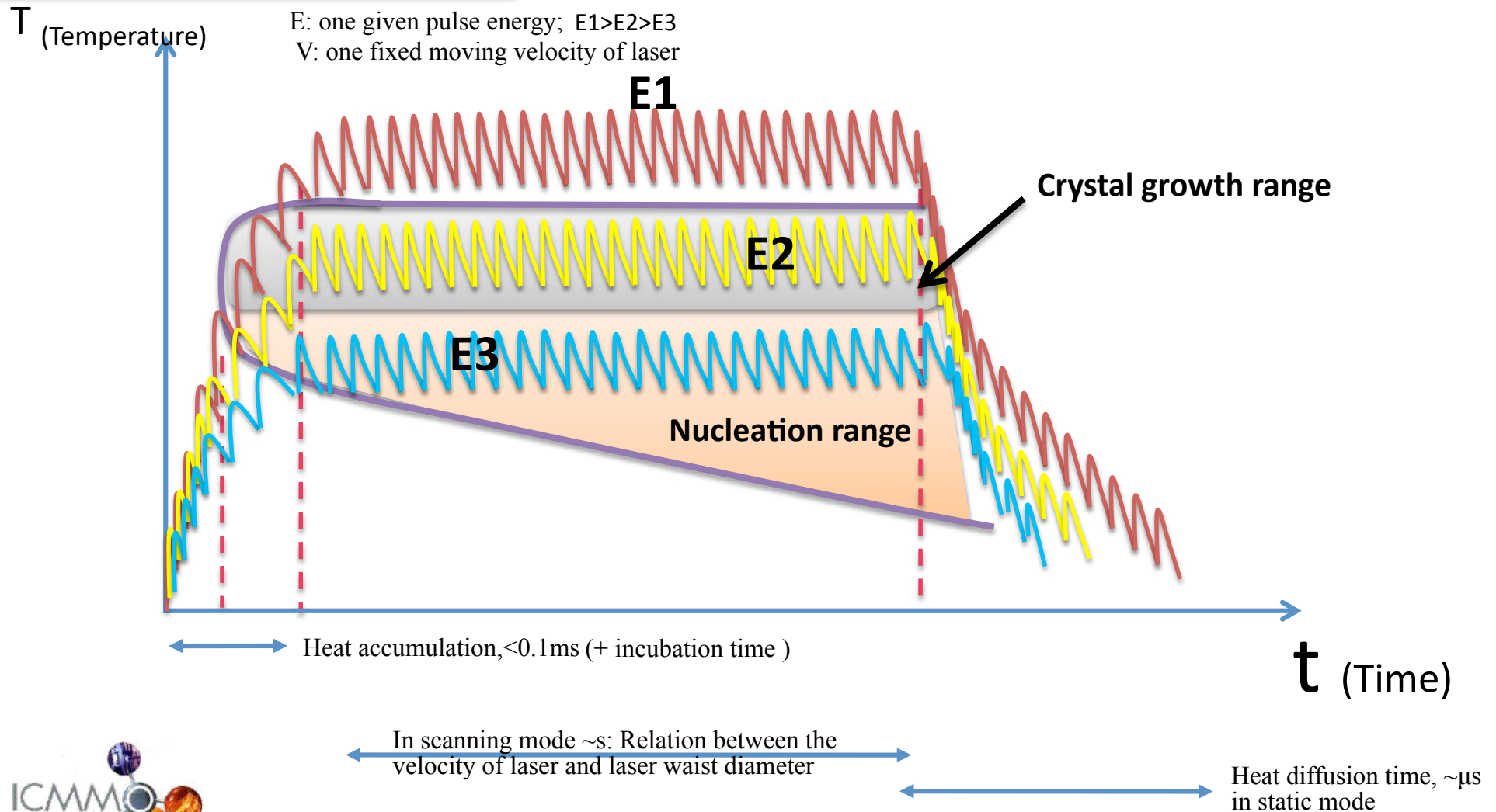


$\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$: tetragonal ,
 $a=b=0.8321\text{nm}$
 $c=0.5025\text{ nm}$

Cristallisation en forme de coquille

Comment expliquer la forme de coquille ?

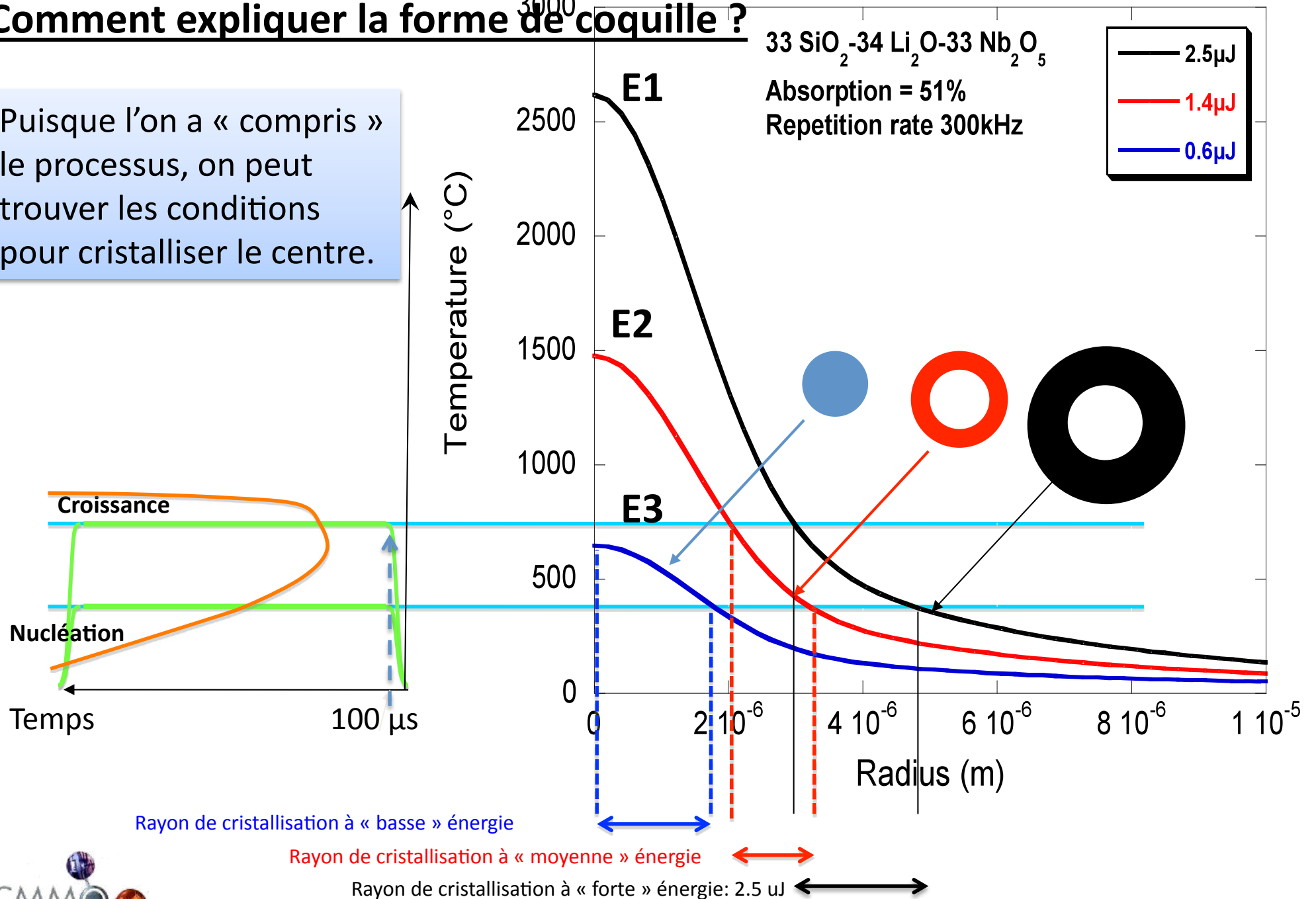
Plot of temperature profiles with the nucleation and growth T range to time



Comment expliquer la forme de coquille ?

$33 \text{ SiO}_2 - 34 \text{ Li}_2\text{O} - 33 \text{ Nb}_2\text{O}_5$
 Absorption = 51%
 Repetition rate 300kHz

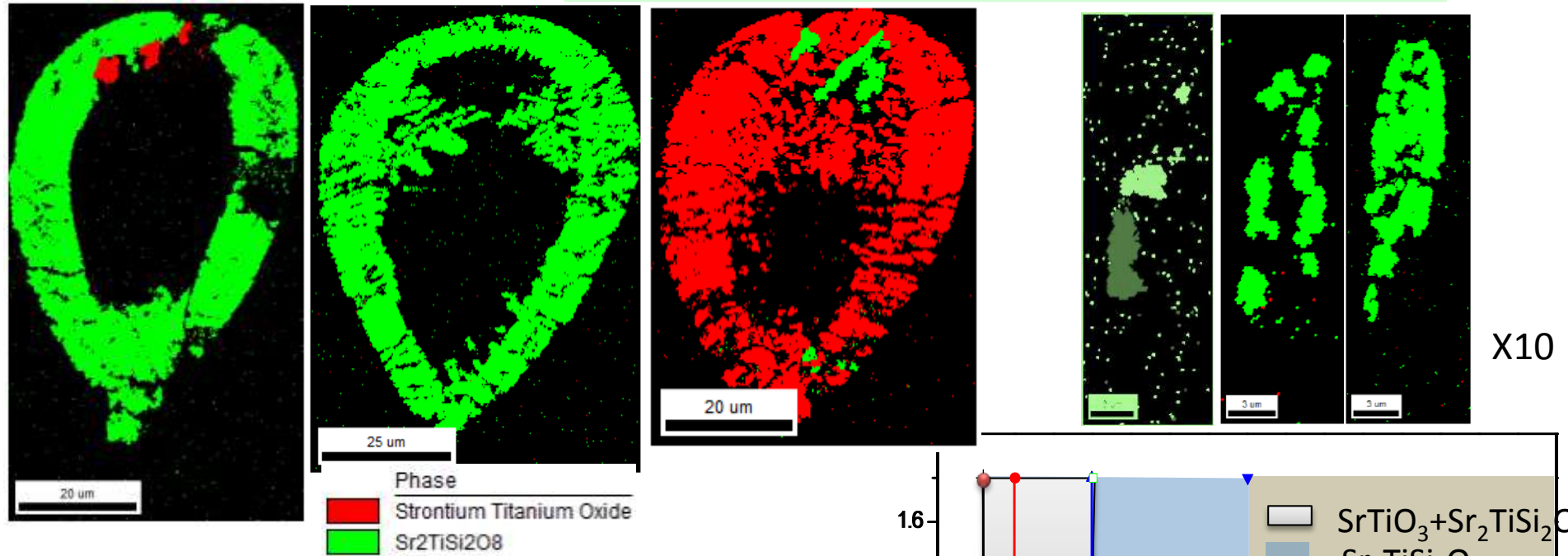
Puisque l'on a « compris » le processus, on peut trouver les conditions pour cristalliser le centre.



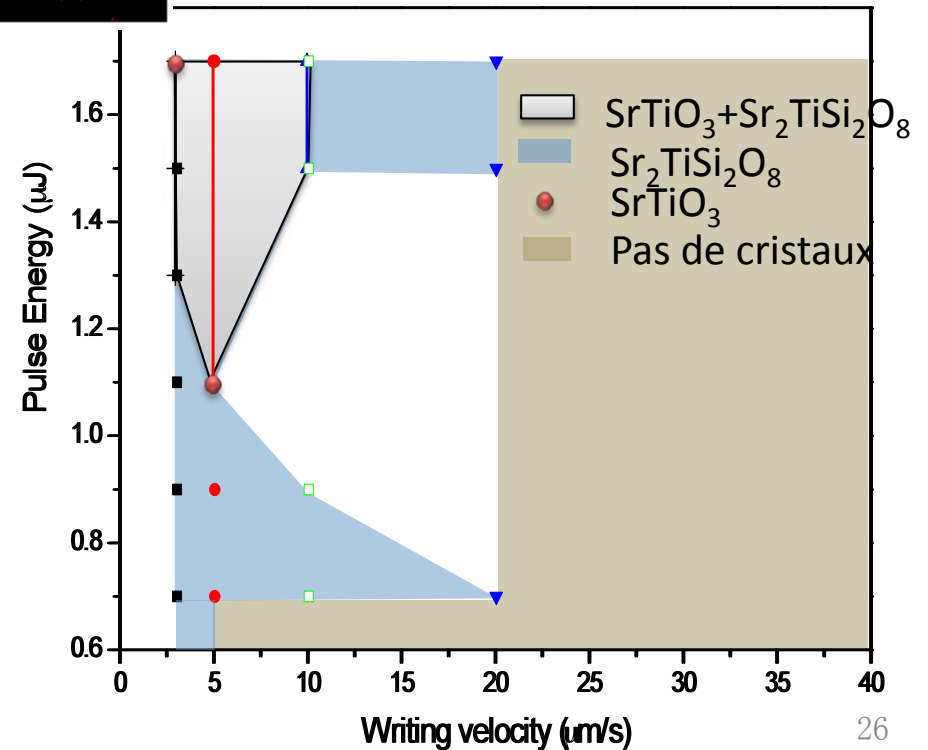
Influence des paramètres d'irradiation

Exemple de $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Images EBSD codant la phase $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ or SrTiO_3



A « haute » énergie: cristallisation en coquille !
A « basse » énergie: cristallisation jusqu'au centre !!

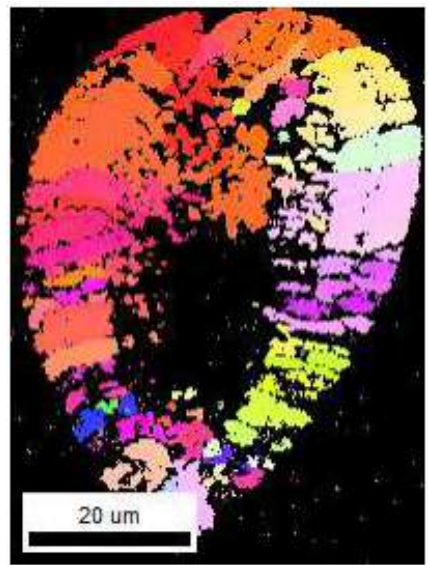
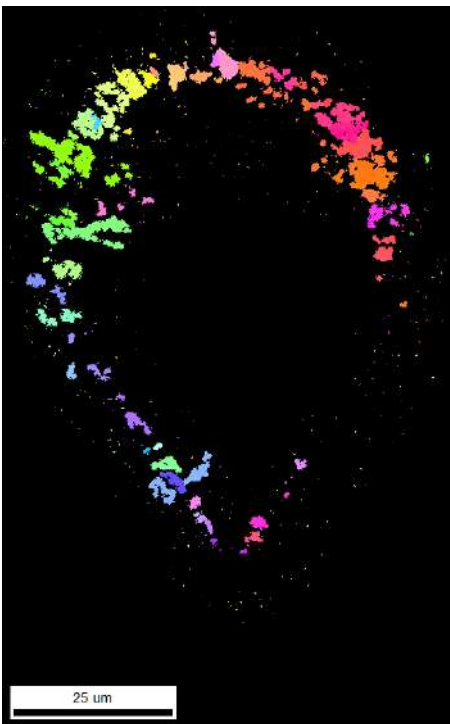


1030nm, 300fs, 300kHz, 5-40 $\mu\text{m/s}$,
1.5 μJ (gauche) and 0.7 μJ (droite) d=150 μm

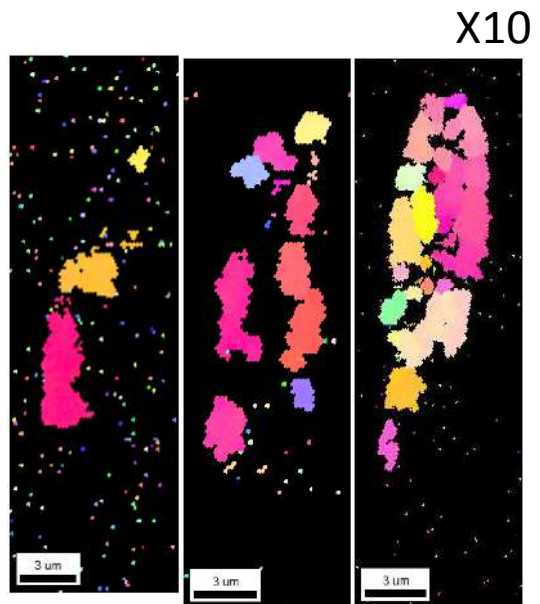
Orientation des cristaux

Exemple de SrO-TiO₂-SiO₂: cartographie d'orientation

Images EBSD codant l'orientation de cristaux de Sr₂TiSi₂O₈



Haute énergie

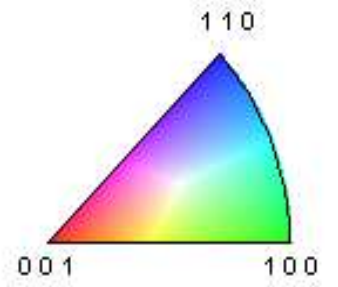


Basse énergie

Sr₂TiSi₂O₈

L'axe polaire des cristaux est orienté préférentiellement dans la direction de déplacement

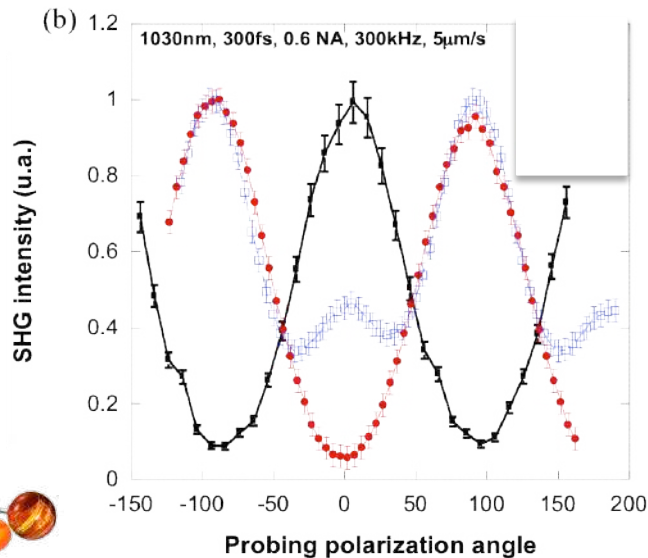
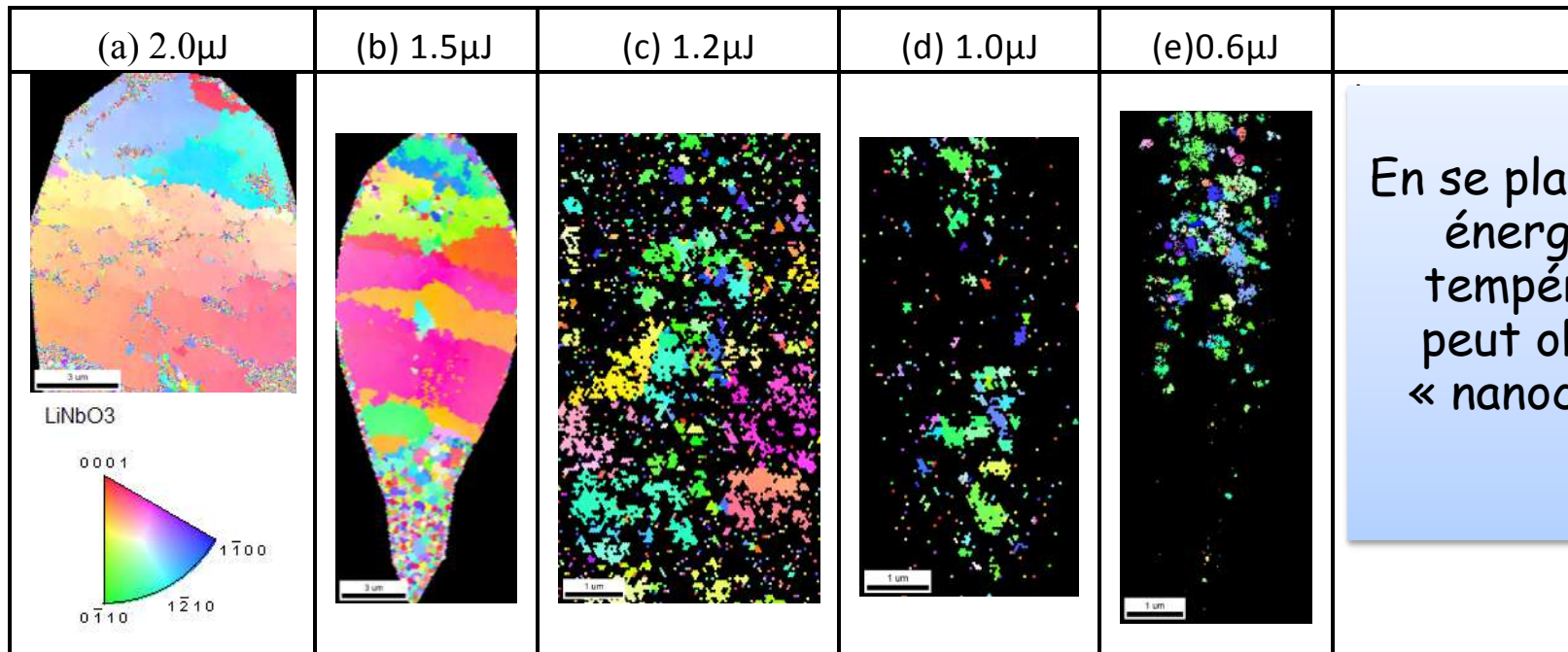
1030nm, 300fs, 300kHz, 5-40 μm/s
1.7 μJ (gauche) and 0.7μJ(droite) d=150 μm



Taille et orientation des cristaux

Fs laser crystallization

Exemple de $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Images EBSD codant l'orientation de cristaux de LiNbO_3



1030 nm, 300 fs, 300 kHz, NA = 0.6, 5 $\mu\text{m/s}$

A "haute" énergie, l'axe polaire des cristaux est orienté préférentiellement dans la direction de déplacement



A "basse" énergie, l'axe polaire des nanocristaux est orienté perpendiculairement

4

Conclusions et perspectives

Formation de cristaux ONL
2D: laser continu
3D: laser femtoseconde

Cristallisation sélective en 2D ou en 3D

β -BaB₂O₄, Ba₂TiGe/Si₂O₈, Sm_xBi_{1-x}BO₃,
LiNbO₃, LaBGeO₅, Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆, etc...

Vers un controle de la taille

Qq 10's nm \longrightarrow qq 10's μ m

Cristallisation orientée

Axe polaire parallèle au déplacement du laser



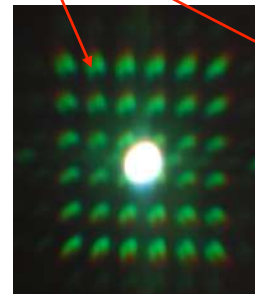
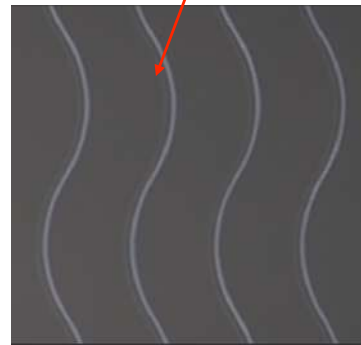
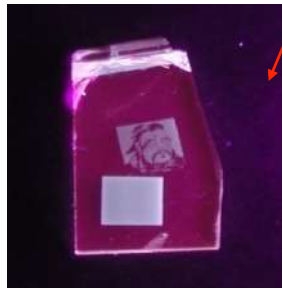
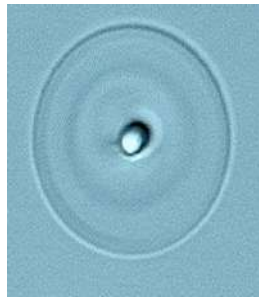
4

Conclusions et perspectives

Perspectives d'applications

Réseaux de Bragg

Modulateurs, interrupteurs optiques, absorbant saturable



Microstructures en 3D
Polariseurs, Capteurs SPR

Memoire optique 3D

Guide d'onde
Canaux
microfluidiques

Réseaux

Micro-lentille, Lames d'onde
Rotateur de polarisation achromatique

