

Les verres pour l'infrarouge : De la formulation à l'application



Laurent CALVEZ
laurent.calvez@univ-rennes.fr

Equipe Verres et céramiques

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR)

Université de Rennes





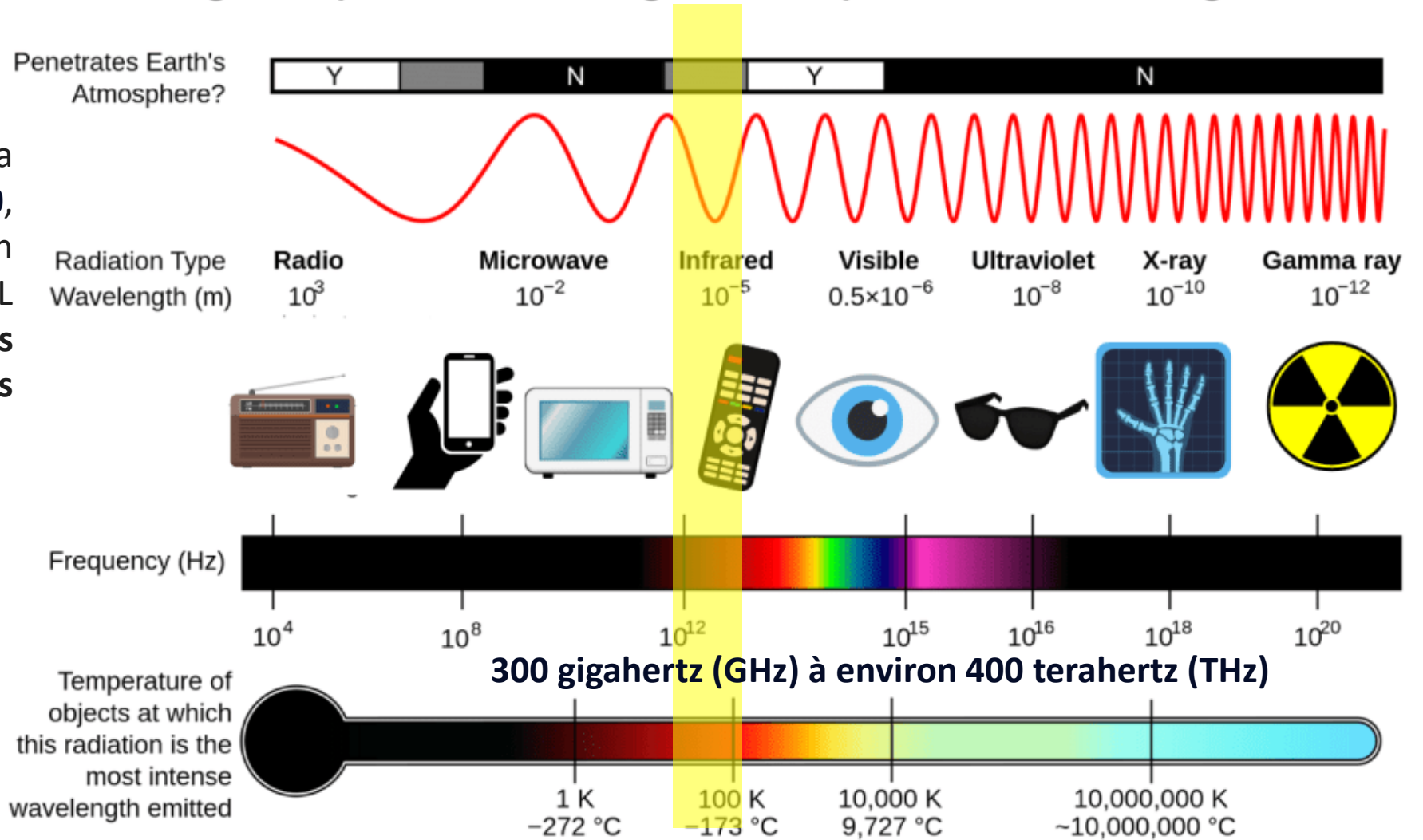
Sommaire

- Introduction sur l'infrarouge
- Comment étendre la fenêtre optique d'un verre vers l'IR?
- Les verres transparents en bande II (3-5 μm) et III (7-14 μm)
 - Formulation
 - Synthèse
 - Mise en forme
- Applications actuelles
- Perspectives _ recherche et développement

Introduction à l'infrarouge

Electromagnetic Spectrum

The electromagnetic spectrum is the range of all frequencies of electromagnetic radiation.



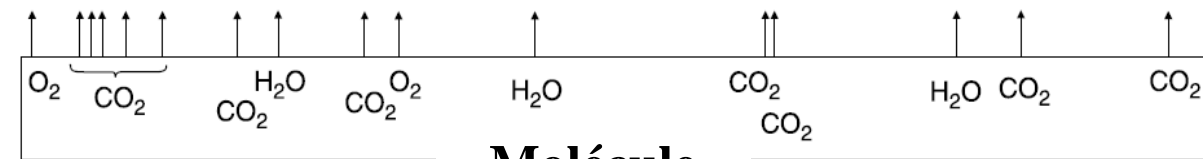
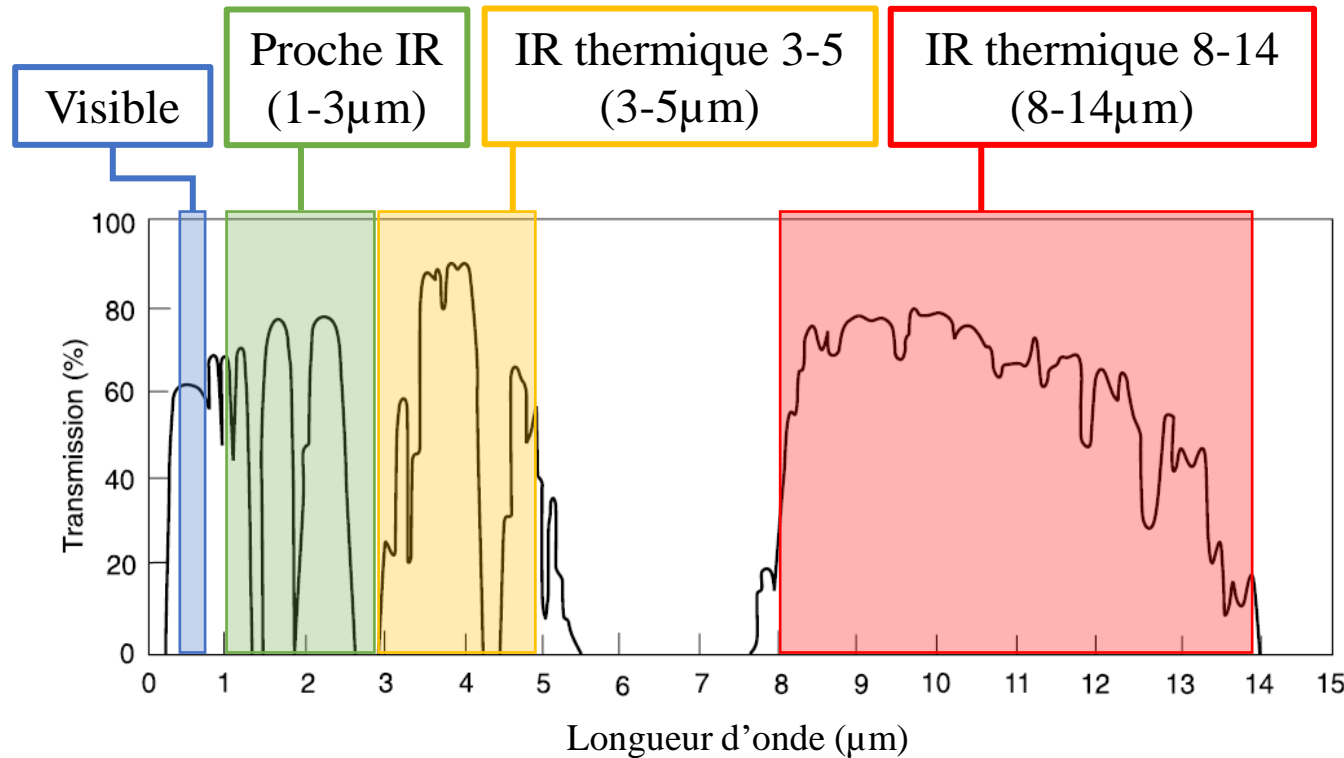
sciencenotes.org

Le rayonnement infrarouge a été découvert vers **1800**, lorsque l'astronome et musicien germano-britannique HERSCHEL a voulu **mesurer les températures des différentes couleurs** de la lumière solaire.

- **Caractéristique principale** : l'IR est **invisible à l'œil humain**, mais perçu sous forme de **chaleur**
- **Longueurs d'onde** : environ **750nm à 1 mm**



Imagerie et Détection IR



Molécule absorbante

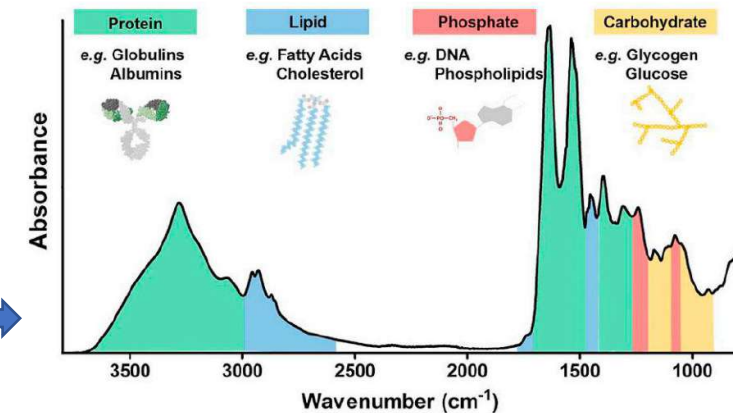
Spectroscopie IR

Transmission de l'atmosphère



4 bandes d'imagerie exploitables entre le visible et l'infrarouge

Imagerie IR

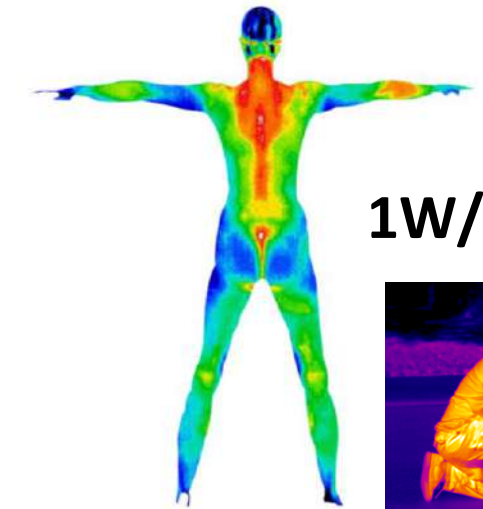
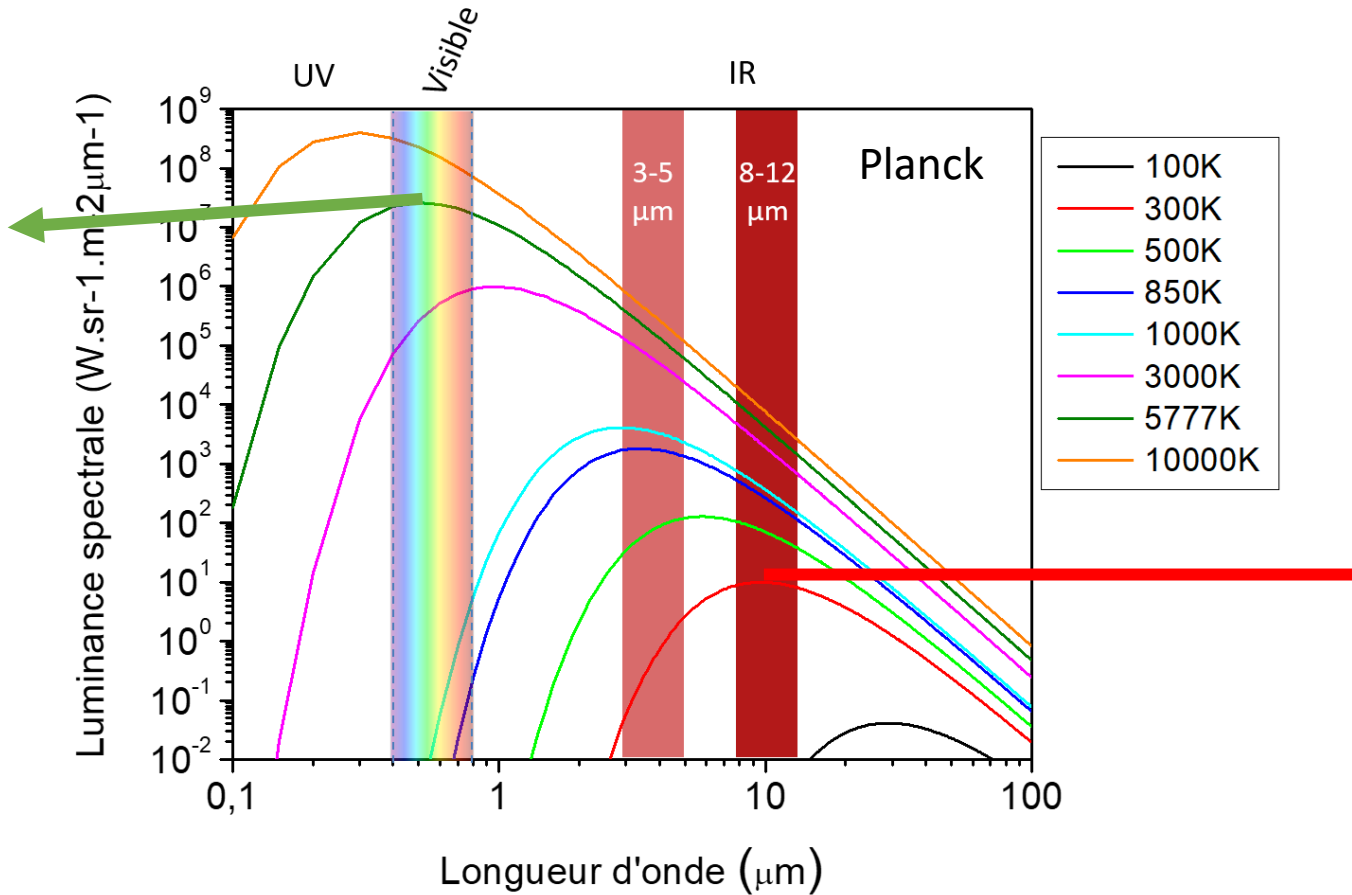
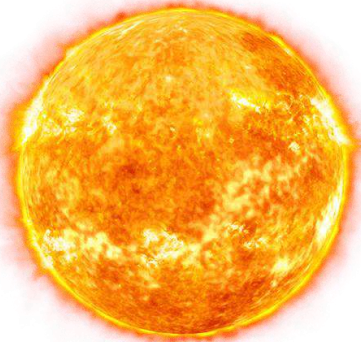




Imagerie IR



L'imagerie thermique est basée sur la détection de l'émission de corps noir (loi de Planck)



1W/Kg!



Echelle de détection de la température humaine et des éléments proches de la température ambiante



Fenêtre entre 8 et 12 μm



Spectroscopie IR

VERRE ET OPTIQUE

Ecole thématique USTV
Presqu'île de Giens
05-10 Octobre 2025



Spectroscopie d'absorption : interaction lumière /molécules, détection jusqu'à l'état de traces dans l'IR

Source de pollution des eaux souterraines et de l'eau de mer



Agriculture

nitrate
pesticide
Composés azotés



Eaux usées
domestiques

herbicide
Produits pharmaceutique
bacteries, virus



Industrie

hydrocarbures
Métaux lourds toxiques
substances radioactives

Contexte environnemental : **Détecter et surveiller la pollution des masses d'eau, des sols** est une nécessité pour nos sociétés actuelles

Contexte médical : identification de **maladies de manière non invasives** (prise de sang, ponction)



Spectroscopie Moyen-IR intégrée



- Demande croissante de mesures sur site
- Défi pour les capteurs moyen-IR : transition du modèle de paillasse à la micropuce.
 - Réduction SWaP (Size, weight and power) des appareils d'analyse

Appareil
massif et
cher

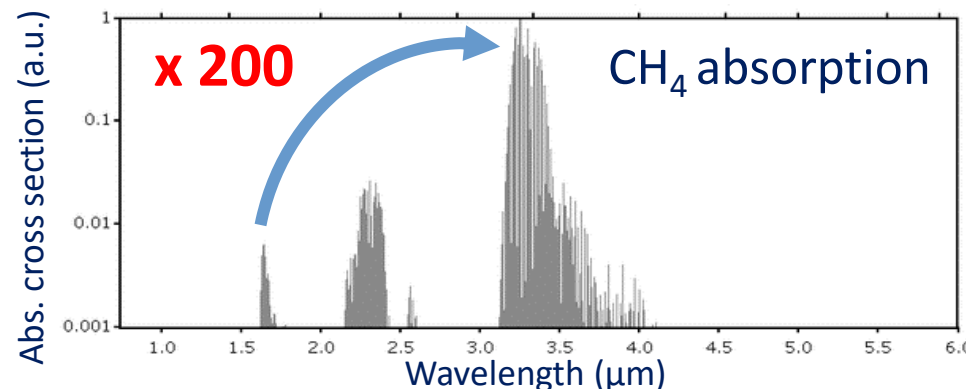


compacte,
moins onéreux et
détection rapide



Photonique
intégrée
(fibres, couches
minces)

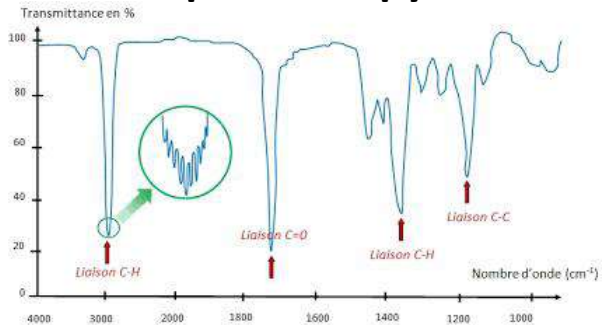
- Identification et quantification de molécules jusqu'à l'état de traces



**Absorption
exacerbée
dans le
moyen-IR**

Applications dans l'IR

IR spectroscopy



Remote control



Opening door PIR



IR laser



IR lamps



Assistance for driving



Integrated IR images

Increase safety during night and fog

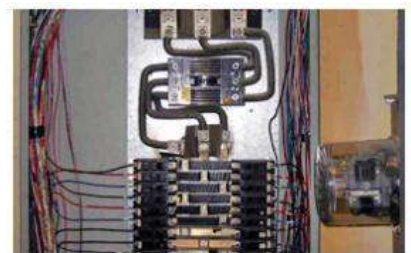


Visible

Near-IR (1-3µm)

Mid-IR (8-12µm)

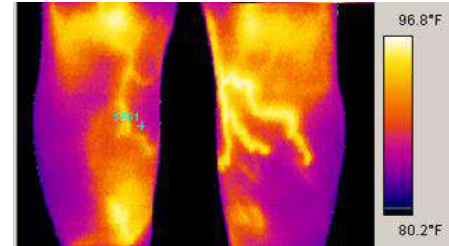
Quality control



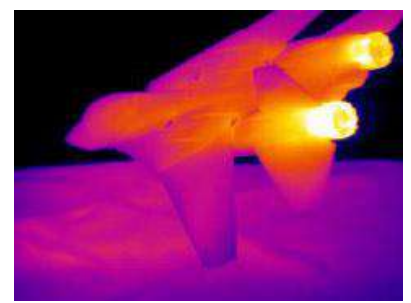
Firefighters



Medical images

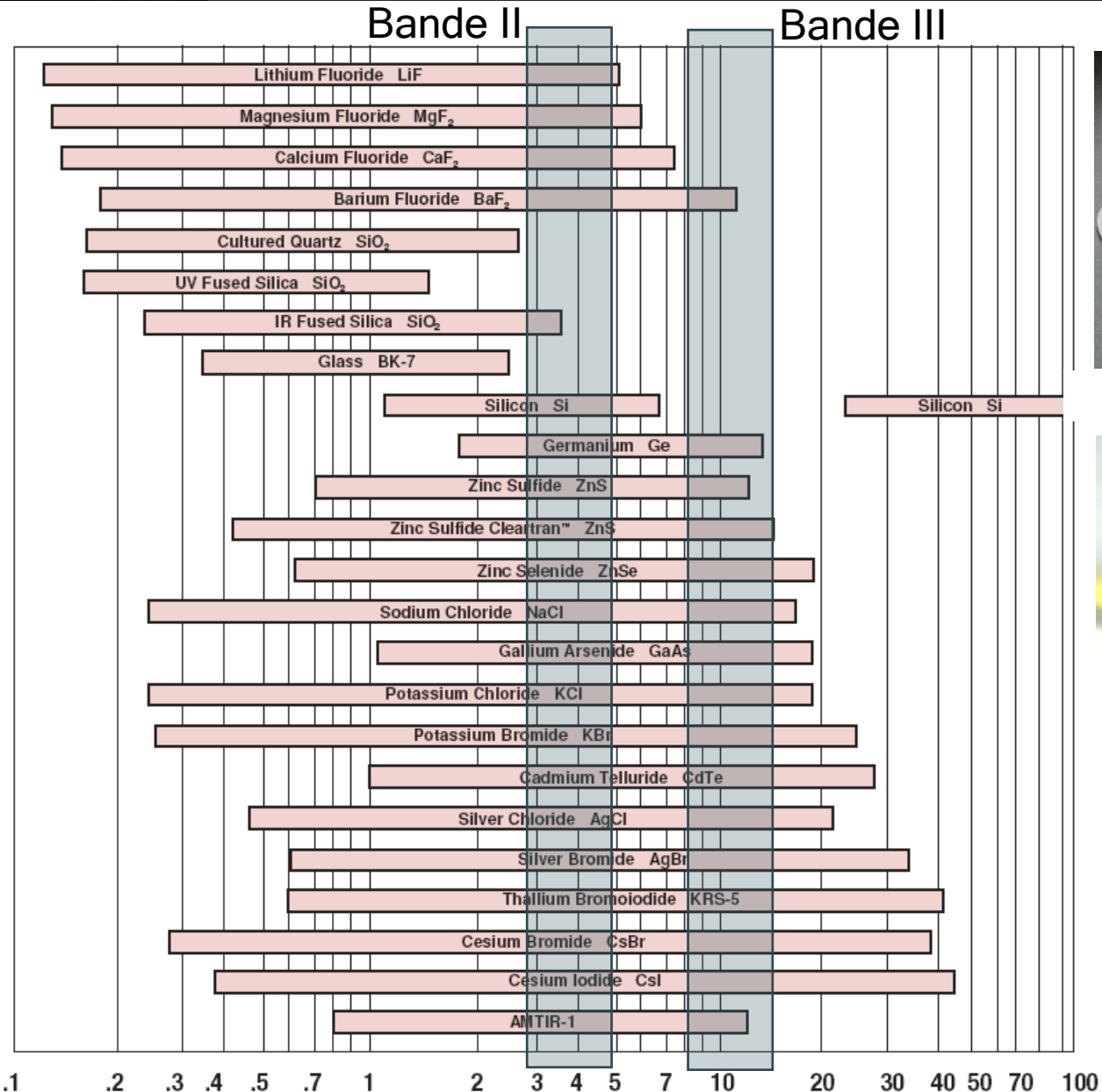


Military domain





Matériaux infrarouges: quelques exemples...



Fluorure de calcium CaF₂



Silicium Si



Séleniure de Zinc ZnSe

- Monocristaux
- Polycristaux
- Verres



KBr / KCl



Germanium

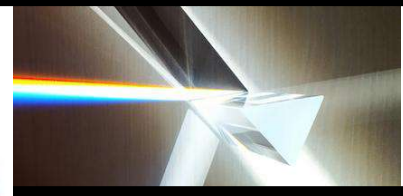


Verres de ChG

Comment étendre la fenêtre
optique d'un verre?

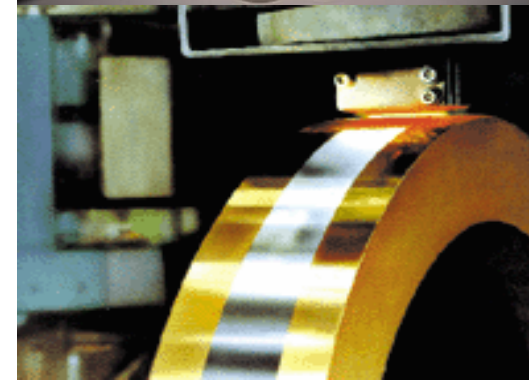
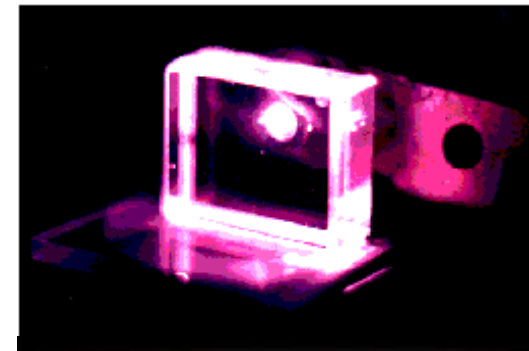


Familles de verre



La largeur de la fenêtre optique dépend fortement de la composition du verre

- **Oxide glasses:** SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 + Na_2O , CaO ...
Common industrial glass: window, bottles
Natural glass: Obsidian.
- **Halide glasses:** Fluorides: BeF_4 , ZrBaF_6
Good optical properties: laser glass.
- **Chalcogenide:** As-Ge-Se-Te-S but no oxygen.
Infrared transmitting glass.
- **Metallic glasses:** Fe-Ni-Co-Si-B,
High quenching rate,
Magnetic metal strip, corrosion resistant.

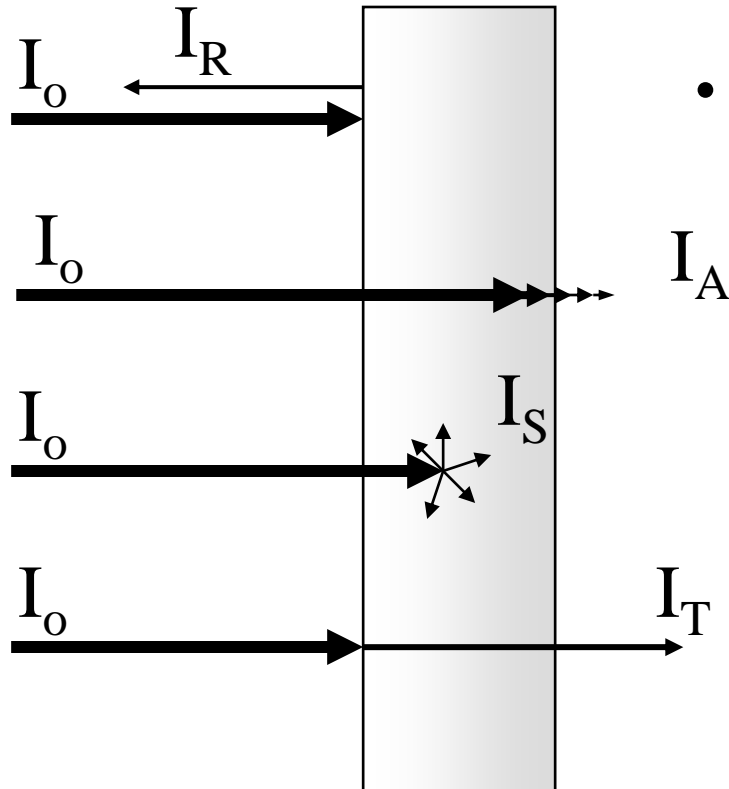




Fenêtre optique



- 4 phénomènes peuvent apparaître lors de l'interaction lumière / solide.



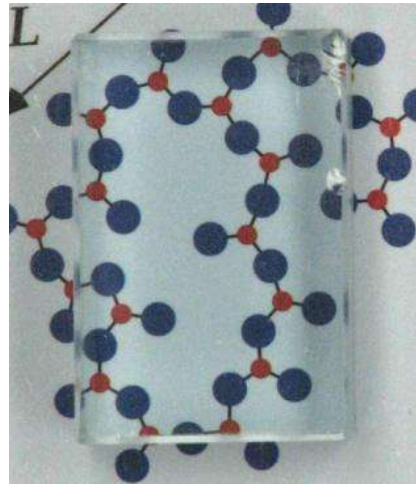
- Une partie de la lumière peut être réfléchiée par la surface du solide. **Reflection**
- Une partie de la lumière peut être absorbée par couplage avec le solide. **Absorption**
- Une partie de la lumière peut être diffuse par les atomes et défauts du solide. **Diffusion**
- Une partie de la lumière peut être transmise à travers le solide. **Transmission**

- Ainsi, pour un faisceau incident d'intensité I_0 pénétrant dans le solide :

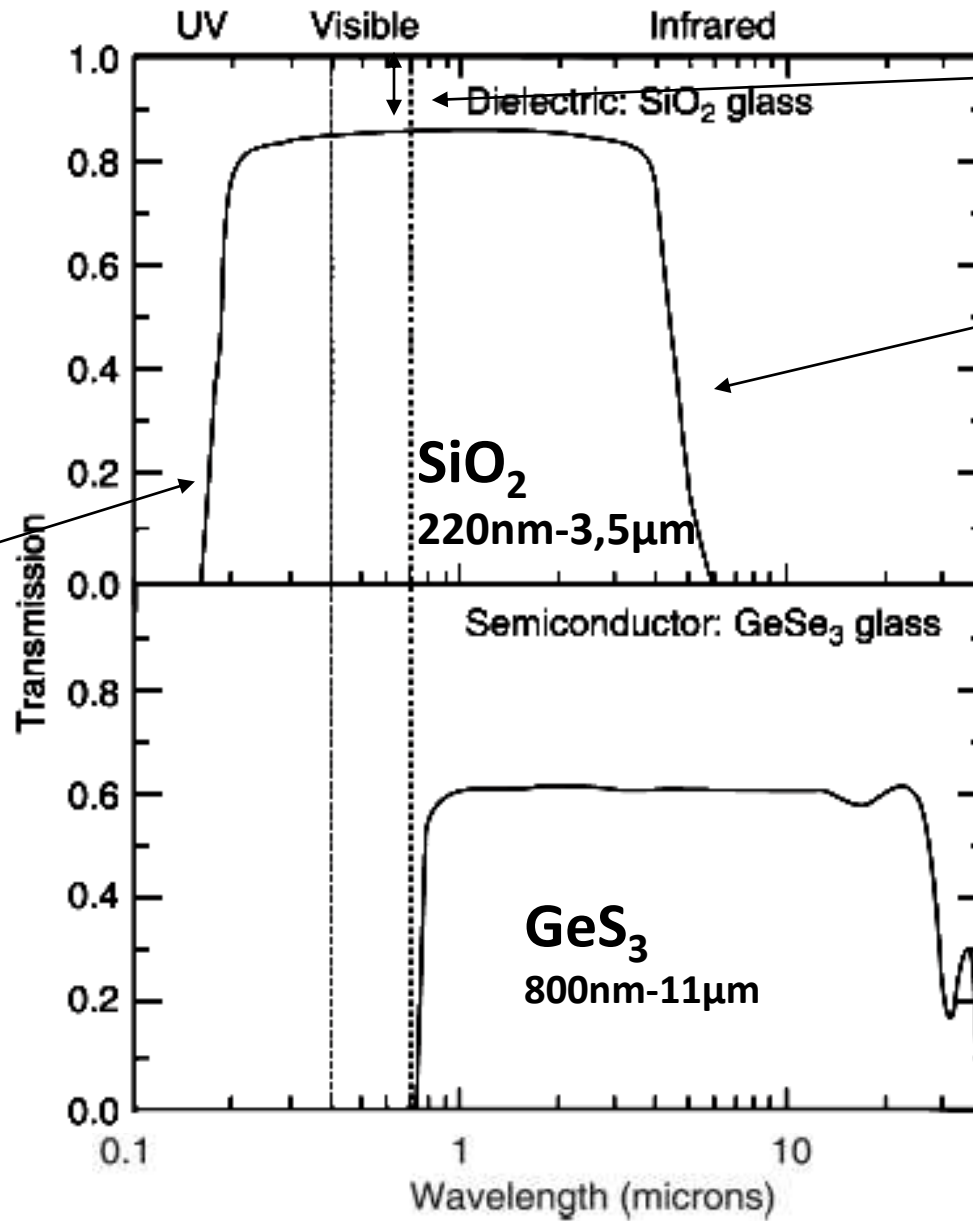
$$I_0 = I_R + I_T + I_A + I_D$$



Fenêtre optique



Transition électronique



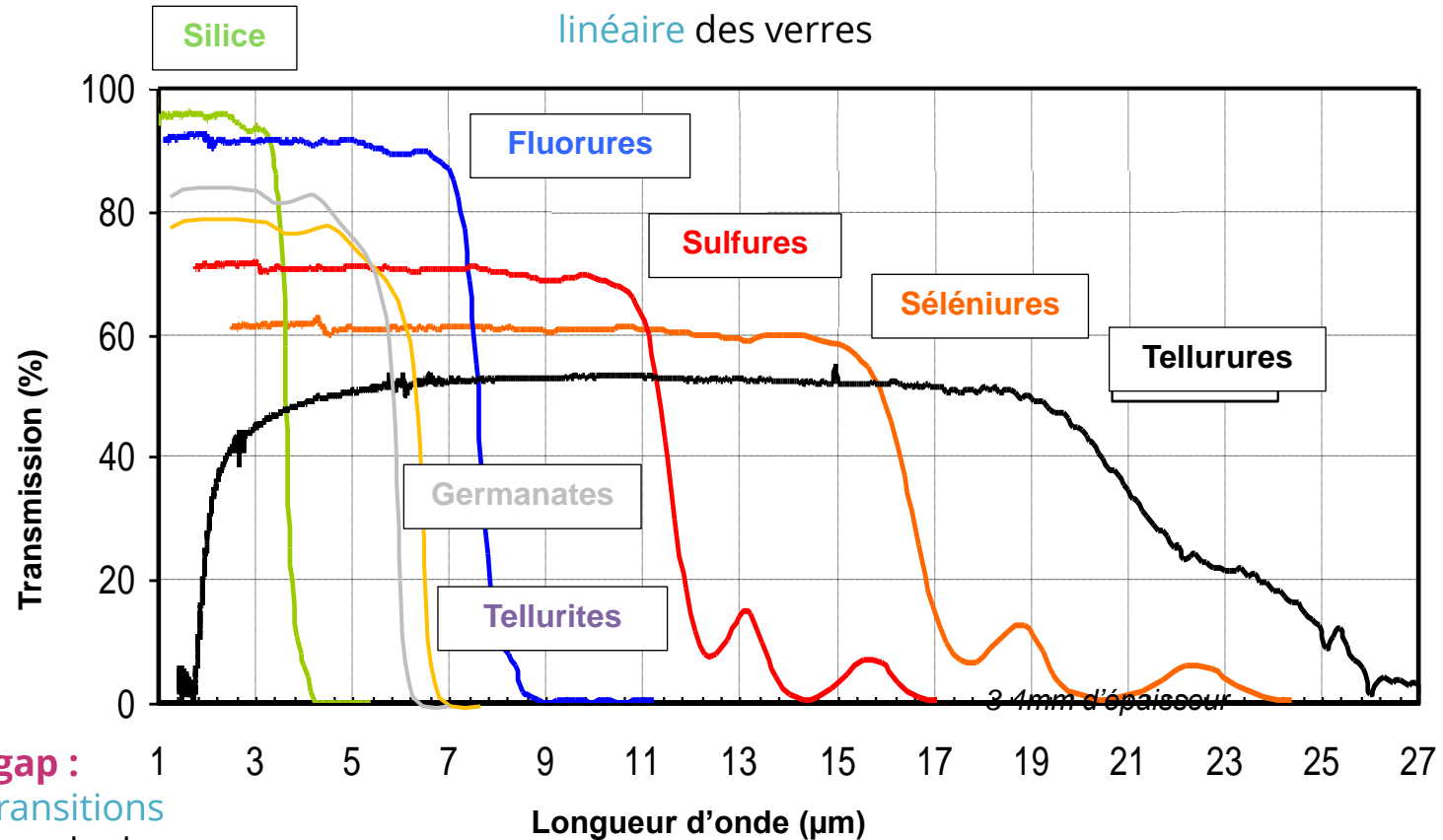
Réflexion

Vibrations multiphonons



Généralités

Transmission T :
corrélée à l'indice de réfraction
linéaire des verres



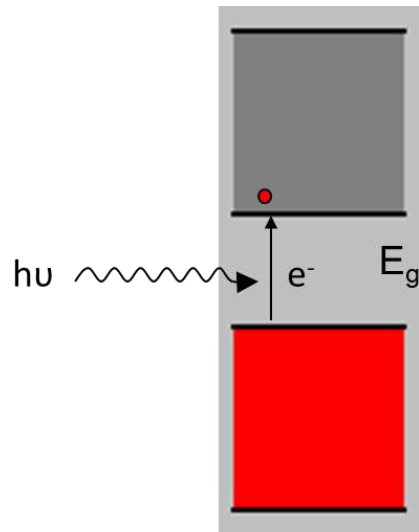
Frontière bandgap :
Absorption due aux **transitions électroniques** entre bande de valence et bande de conduction

Coupe multiphonon :
Liée aux énergies de vibrations des **liaisons atomiques**

- Les **verres de fluorure** présentent la meilleure transparence parmi toutes les technologies dans la gamme IR 2-5μm.
- Les **verres de chalcogénures** sont les seuls à s'étendre dans la bande 8-14μm

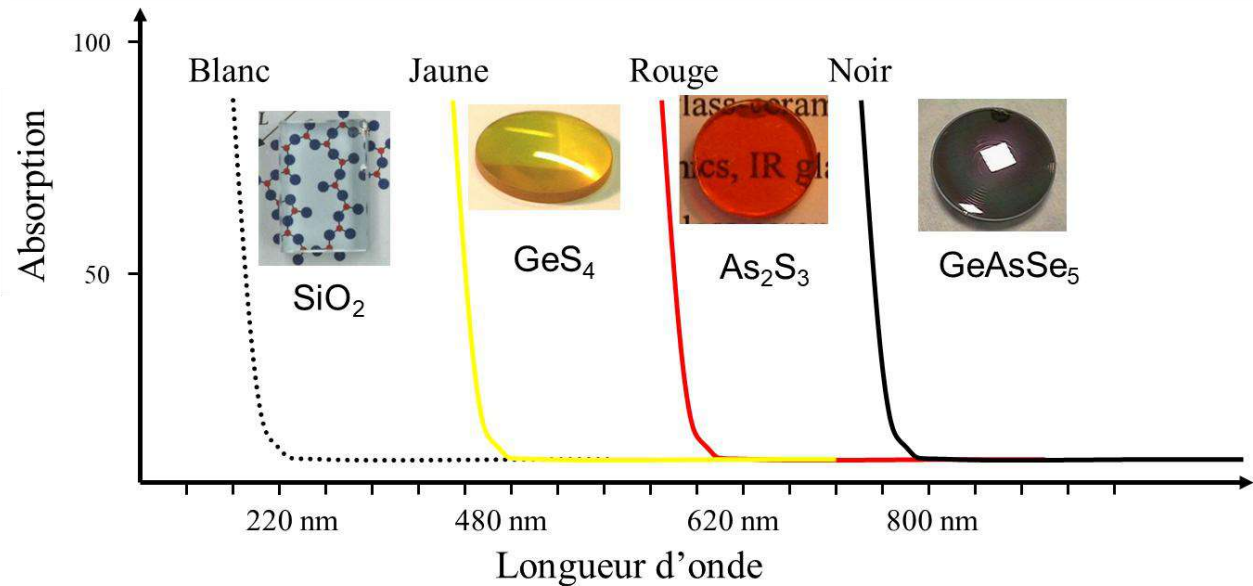
Généralités

Frontière bandgap :
Absorption due aux **transitions électroniques** entre bande de valence et bande de conduction

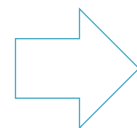


Transmission T :
corrélée à l'indice de réfraction
linéaire des verres

Coupure multiphonon :
Liée aux énergies de vibrations
des liaisons atomiques



$$\lambda_c = \frac{h \times c}{E_g}$$



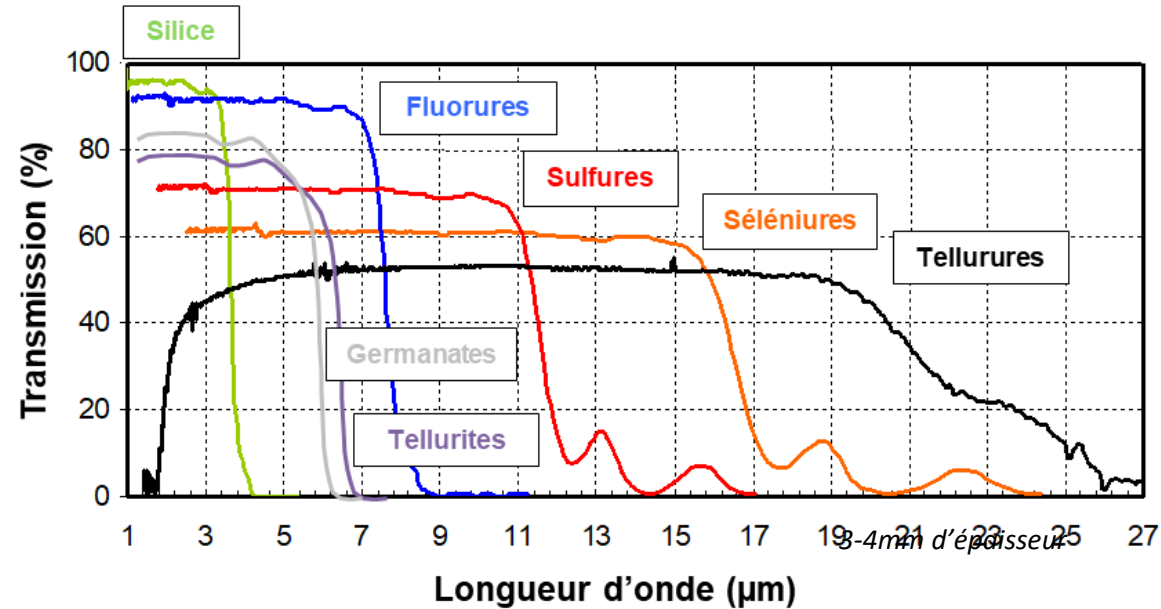
Le verre est transparent pour $\lambda > \lambda_c$.
Il est opaque pour les longueurs d'onde plus basses.

Généralités

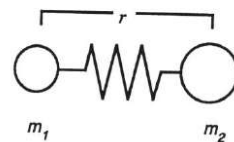
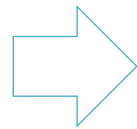
Frontière bandgap :
Absorption due aux transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction

Transmission T :
corrélée à l'indice de réfraction linéaire des verres

Coupure multiphonon :
Liée aux énergies de vibrations des liaisons atomique



$$\frac{1}{\lambda} \equiv \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

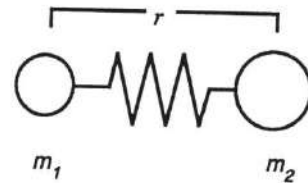


- + les atomes sont lourds:
- + les fréquences de vibration diminuent
- + la fenêtre de transmission s'élargie

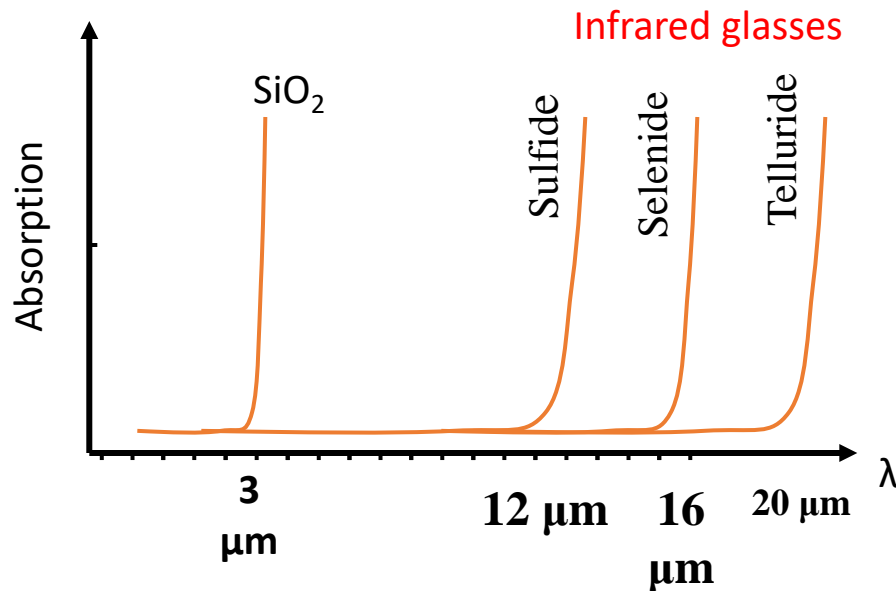
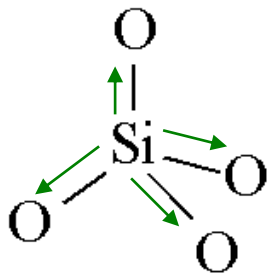
k = force des liaisons

Généralités

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$



- Les verres de chalcogénures (S, Se, Te) sont transparents dans l'infrarouge tandis que la silice devient opaque à 3 μm .



- Les verres de **sulfure** sont transparents jusqu'à 12 μm .
- Les verres de **séléniure** sont transparents jusqu'à 16 μm .
- Les verres de **tellurure** sont transparents jusqu'à 20-30 μm .

VI B	16
Oxygène 8 O 15,999(4)	
Soufre 16 S 32,06(5)	
Sélénium 34 Se 78,97(8)	
Tellure 52 Te 127,6(3)	
Polonium	

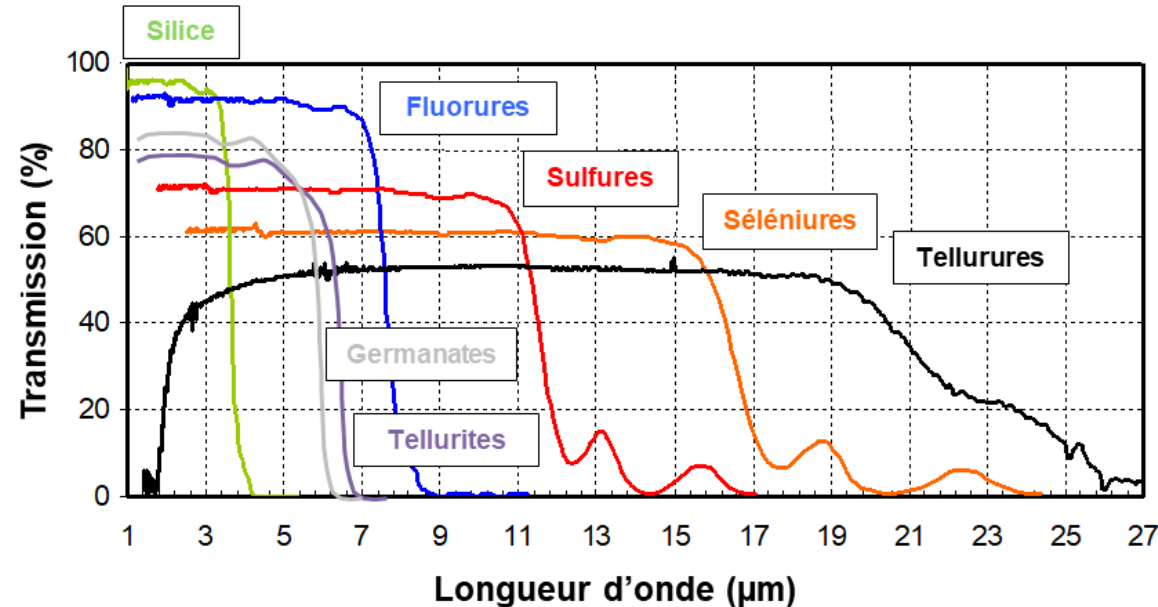
Généralités

Frontière bandgap :

Absorption due aux transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction

Transmission T :
corrélée à l'indice de réfraction
linéaire des verres

Coupure multiphonon :
Liée aux énergies de vibrations
des liaisons atomique



Mesure Metricon en pIR
ou bande II (3,39µm)

Equation de Fresnel

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

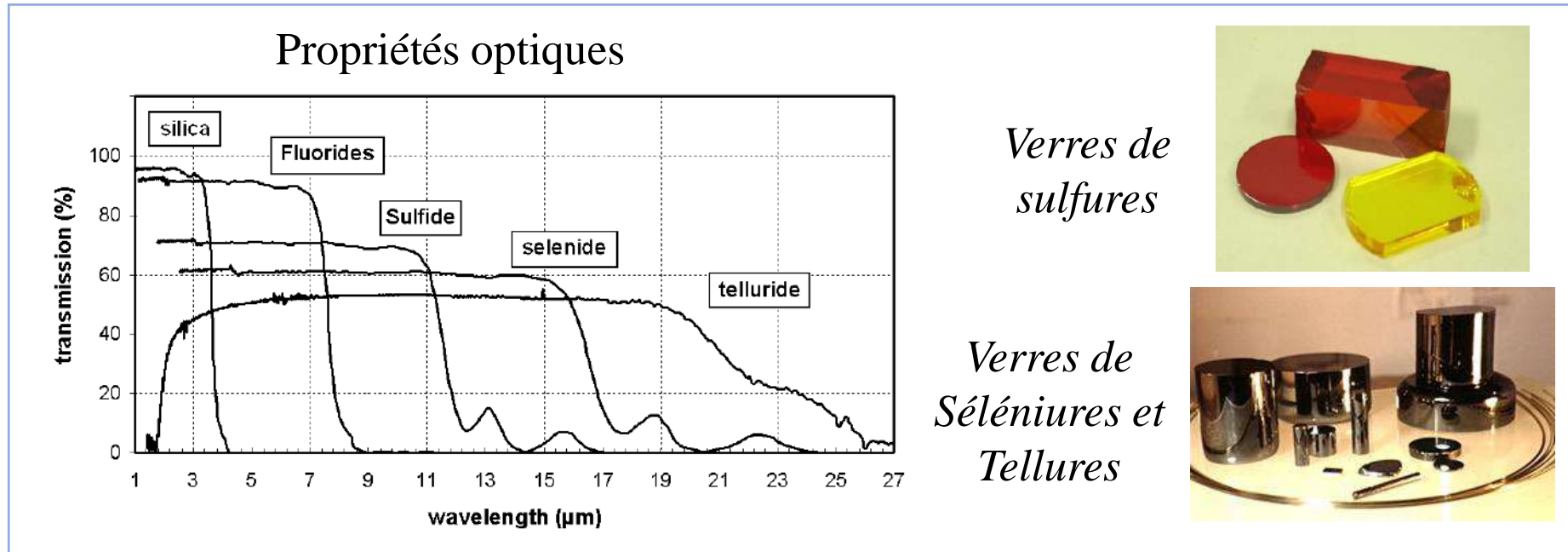
1ère approximation:

$$T = (I/I_0) = 1-2R$$

Verres	Indice	% transmission
As ₂ S ₃	2,45	70
As ₂ Se ₃	2,8	62
Ge-Ga-Te	3,2	50
Ge monocristallin (SC)	4	45

Extension de la fenêtre optique

En résumé



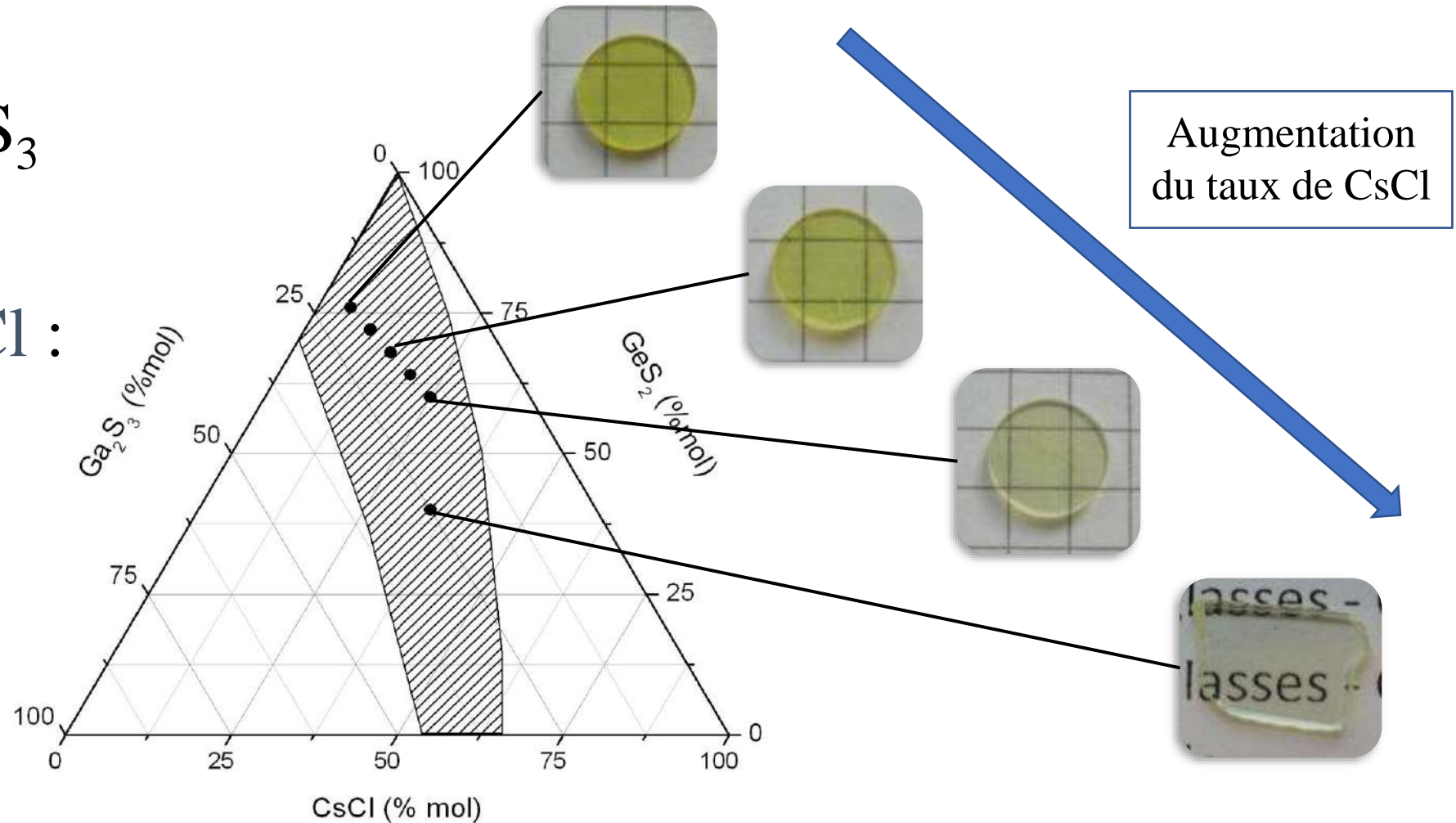
- **Verres de fluorures** : transparence très élevée dans l'IR bande II
- **Verres au S** : recouvrement non complet du domaine visible et de la bande III (8-14 μm)
- **Verres au Se** : opaques au rayonnement visible
- **Verres au Te : faible transparence)** très haut indice, faible transmission, peu stable vis-à-vis de la cristallisation

Extension de la fenêtre optique

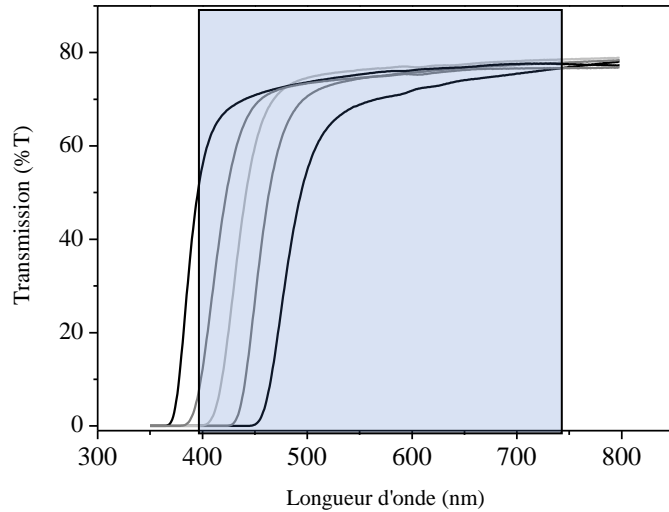
Systeme $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Caractère fortement **covalent**

Introduction de **CsCl** :
éléments à caractère **ionique**



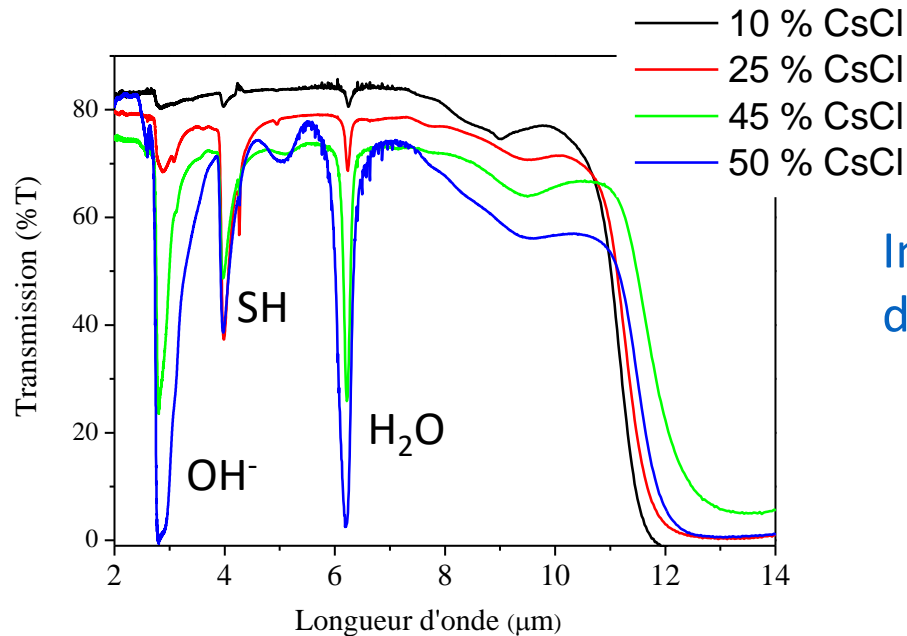
Extension de la fenêtre optique



Obtention de verres totalement transparents dans le visible



'Verre multispectral'



➤ Coupure multiphonon inchangée

Intensité des bandes d'absorption OH⁻ et H₂O dépendante du taux de CsCl (hygroscopique)



Méthodes de purifications existent



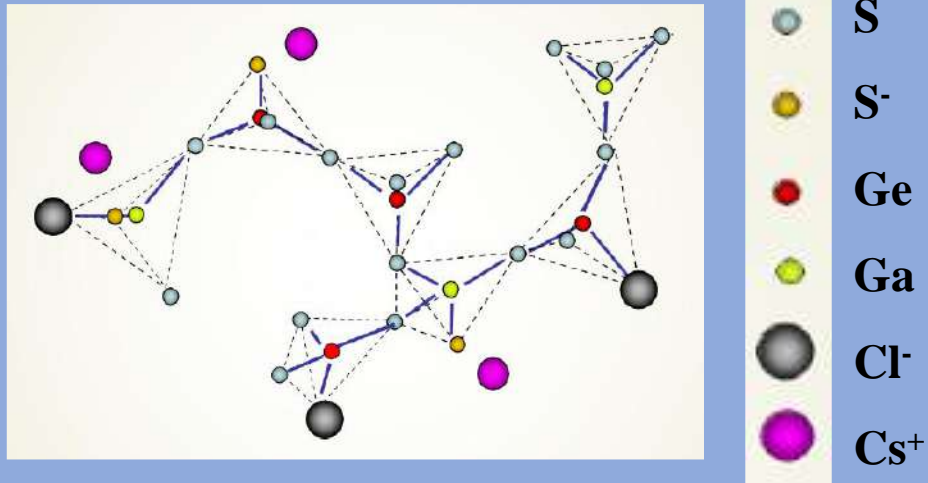
Diminuer intensités des bandes

Extension de la fenêtre optique

Les conséquences...

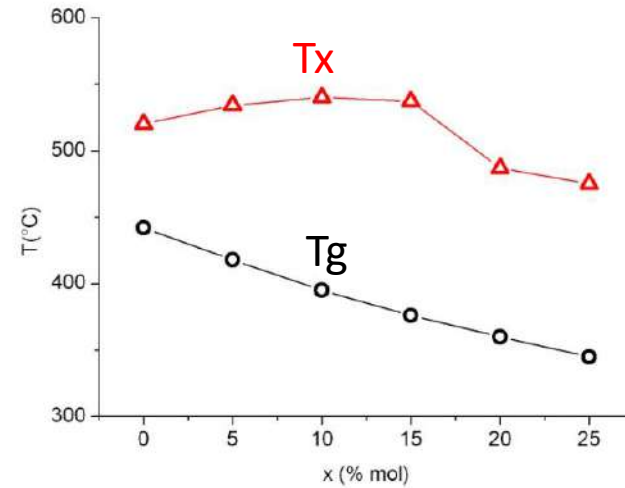
Ajout de CsCl :

- **Déréticulation** du réseau vitreux

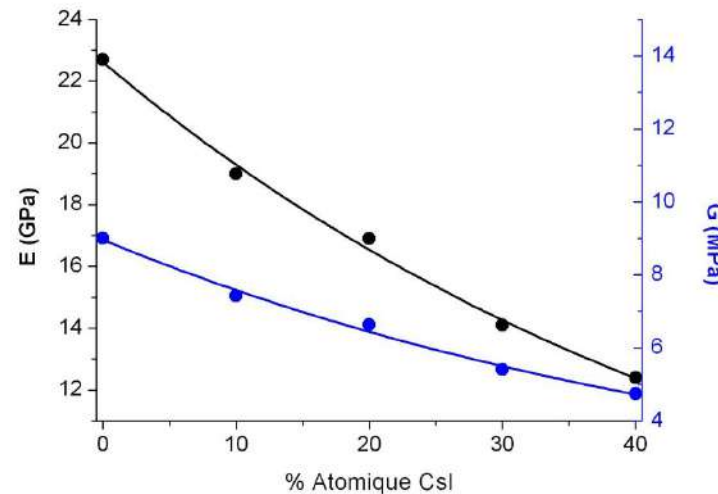


Destruction progressive des tétraèdres GeSe_4 et GaSe_4

Formation d'entité mixte GaSe_3Cl^-



- Fenêtre de transparence élargie
- Stabilisation vis-à-vis de la cristallisation



- Forte baisse des propriétés mécaniques E , H_v .
- Très forte hygroscopicité

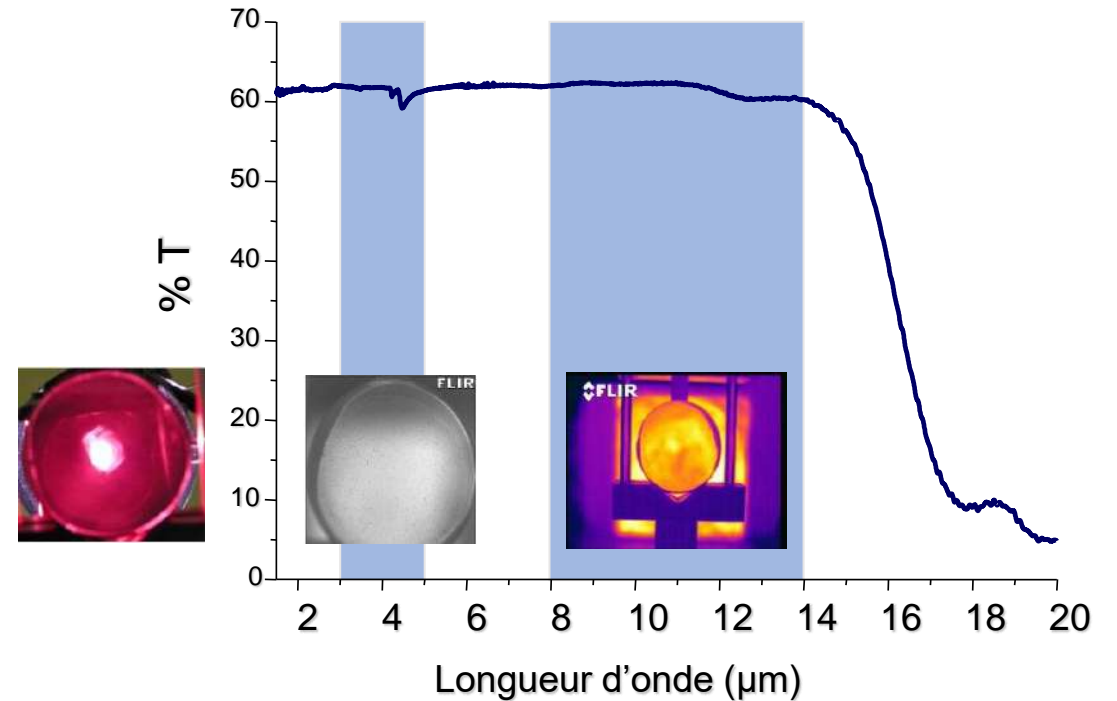
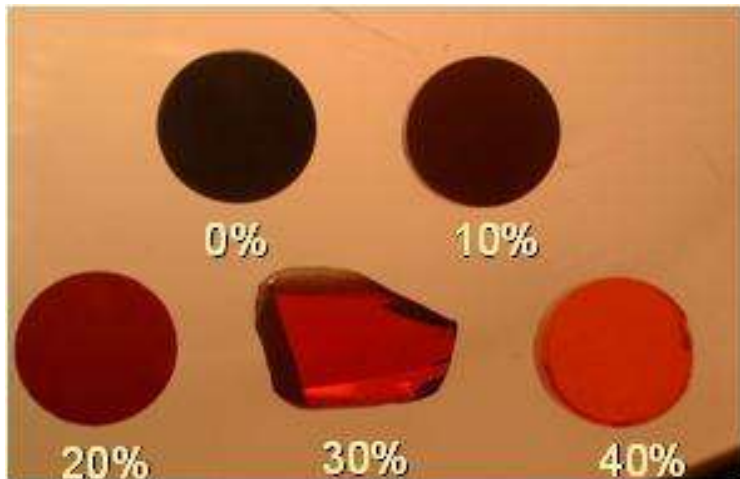
Extension de la fenêtre optique

Formulation de verres à base de Sélénium

Ge - Ga - Se - CsCl



- **Transparence : visible et bande 8-12 μ m**
- **Hautes propriétés thermo-mécaniques**



- **Premiers verres transparents du visible jusqu'à 16 μ m**
- **Alignement de dispositifs optiques IR**
- **Contrôle qualité facilité**

Focus sur les verres transparents en bande II (3-5 μm) : Verres tellurites et fluorures

- Formulation
 - Synthèse
- Mise en forme



Fenêtre optique des verres



Verre	Tg °C	Transparence	Indice	
SiO ₂	1200-1300	0,19 – 3 μm	1,45	Optical fiber
GeO₂	550-600	Vis pIR	1,6	Doped fiber
P ₂ O ₅ based	200 -300	Vis	1,6	Laser fiber
Bottles, float glass	500-600	Vis	1,5	most sell
B ₂ O ₃	240-260	Vis	1,45	Hygroscopic
Pyrex	500-550	Vis	1,4 – 1,5	Low dilatation 3.10 ⁻⁶ K ⁻¹
TeO₂ based	200-300	Vis – 5 μm	2-2,2	Non Linear Optic
Fluoride	200 – 350	0,25 – 7-8 μm	1,4-1,5	Near IR fiber, laser glass
ZBLAN	260	0,3 – 7 μm	1,45	Near IR fiber
As ₂ S ₃	190	0,5 – 12 μm	2,4	IR, NLO
As ₂ Se ₃	180	0,8 – 18 μm	2,8	IR, NLO
Te-As-Se	140	2 - 20	3,2	IR spectroscopy
GeSbTe	200-300	-	≈ 3	Optical recording
S, Se	-30, 40	Vis - mIR	2 – 2,5	Single element glass

Verres de Germanate

Quelques compositions :

Verre de base:

GeO_2 avec addition d'alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O)

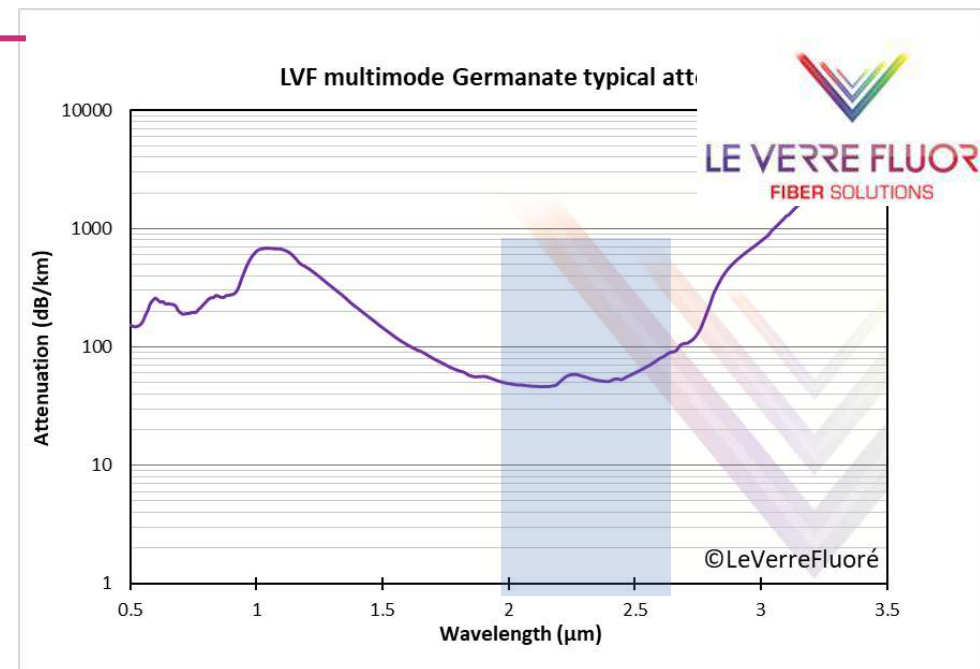
$T_g \approx 400\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$, $n \approx 1.6\text{--}1.7$,

Compositions plus complexes

$\text{GeO}_2 + \text{BaO}/\text{ZnO}/\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$

- Augmentation de l'indice jusqu'à 2,3
- T_g augmentée jusqu'à $550\text{--}600^\circ\text{C}$
- Transparence élargie jusqu'à $5\mu\text{m}$

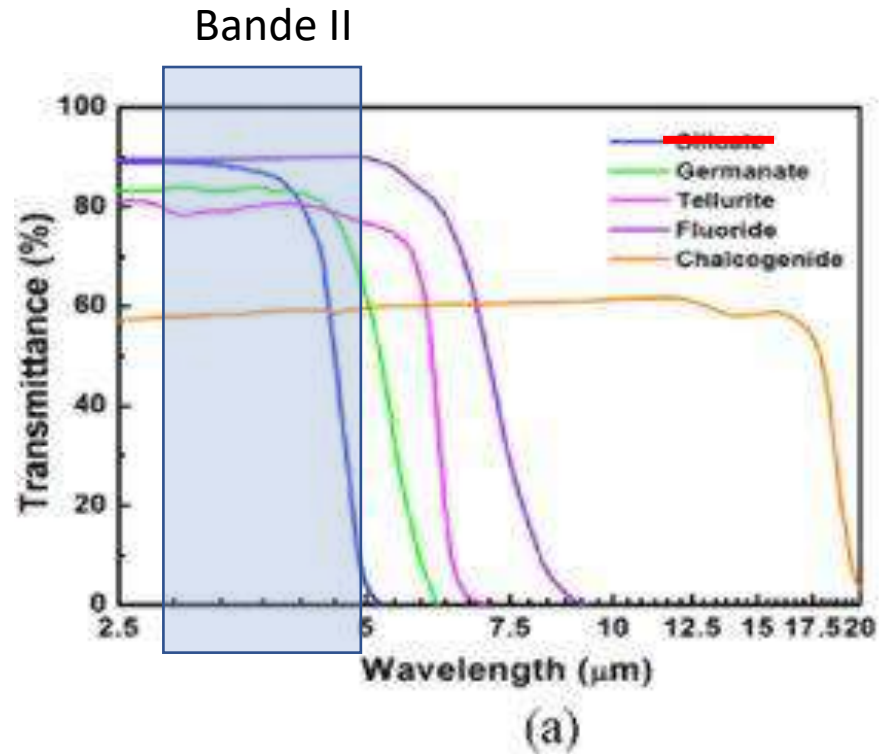
- Lentilles et fenêtres dans l'infrarouge moyen (CORNING 9754)
- Biophotonique / médical
- Photonique / télécoms
- Optique non linéaire



- Transmission **0.6 à 3.0 μm**
- Min < 50 dB/km à **2,1 μm**
- < 300 dB/km @ 2,78 μm
- < 500dB/km @ 2,94 μm
- $n = 1,8\text{--}1,9$
- **Tenue à la puissance**
- Indice de refraction élevé
- Hygroscopique



Verres de Tellurite



- Seuls les verres de **tellurite**, de **fluorures** et de **chalcogénures** recouvrent entièrement la bande II
- Des **métaux lourds** sont souvent utilisés dans ces verres pour **élargir la fenêtre de transparence vers l'IR** (W, Pb, Bi, In...)

Verres de Tellurite

Composition et formation

- **TeO₂** seul ne forme pas facilement un verre stable (hyperquench, T_g : 306°C)
- Constituant de base : **TeO₂**, avec ajout d'**intermédiaires (ZnO, WO₃, PbO, Bi₂O₃, etc...)** pour améliorer la stabilité et ajuster les propriétés et ajout de **modificateurs (Li₂O, Na₂O...)**.
- Leur structure amorphe est constituée majoritairement de **bipyramides à base trigonale TeO₄ et d'entités TeO₃** (cf. cours Marc)

Binaire :

TeO₂ (70-90%)-ZnO(10-30% mol.)
80 % TeO₂ – 20 % WO₃

Ternaire :

TeO₂-ZnO-Na₂O
TeO₂-ZnO-BaO
TeO₂-WO₃-LiO

Quaternaire :

TeO₂-ZnO-Na₂O-La₂O₃
TeO₂-ZnO-Na₂O-Y₂O₃

Dopage par terres-rares : Er³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, etc...
ex : (75TeO₂–15ZnO–10Na₂O) + 0,5 % Er₂O₃



Fort indice, grande non-linéarité, haute transparence IR.

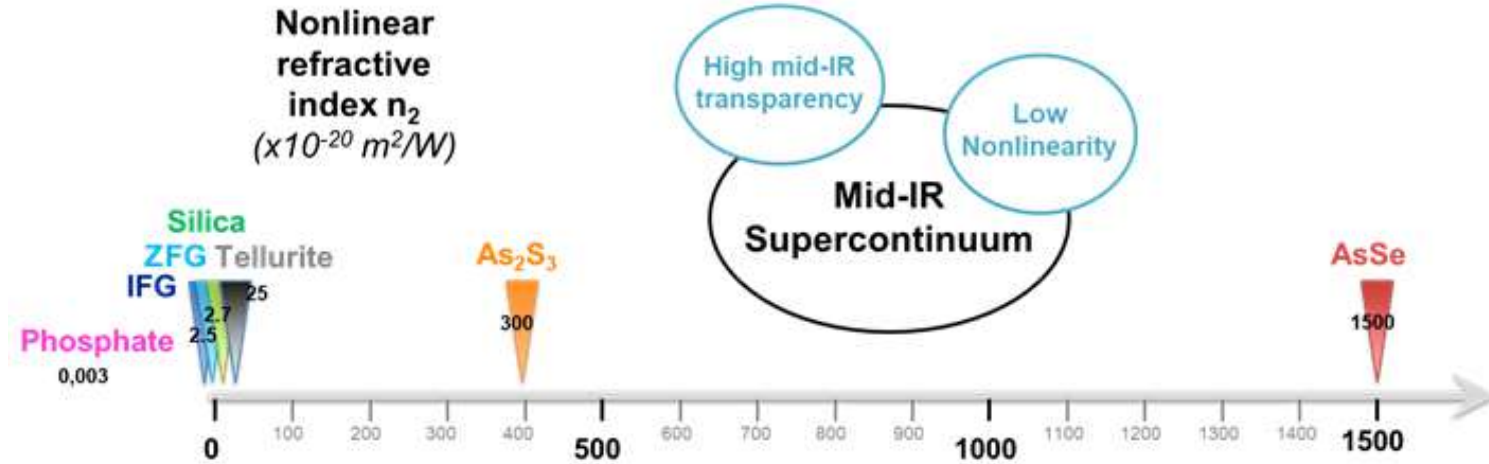
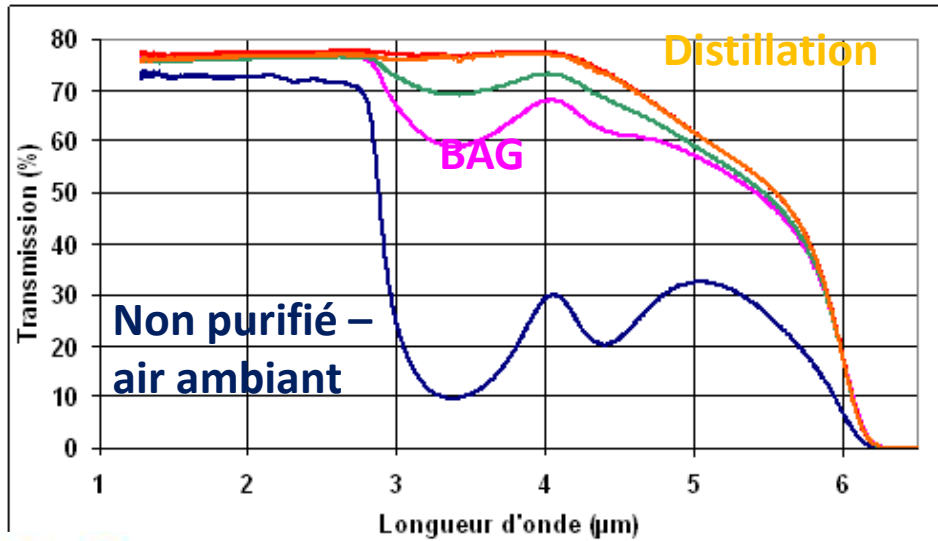


Moindre stabilité thermique et mécanique par rapport aux verres plus classiques.

Verres de Tellurite : IR _ Non linéaires

Choix de verres à base de Te ?

- Techniques de purification disponibles : faibles pertes potentielles
- Résistance à la dévitrification, bonne aptitude au fibrage
- Non linéarité > à la silice et aux fluorures



	n_2 @ 1064 nm (m^2/W)	n	Material ZDW (μm)	Bulk IR transparency	T_g ($^{\circ}C$)	λ_{gap} (nm)
TeO ₂ - based	$\approx 2.10^{-19}$ ($\approx 10 \times n_2[SiO_2]$)	≈ 2 @ 1 μm	2.2	6 μm (OH free)	285	400

Synthèse de verres de tellurite

Méthode conventionnelle de fusion trempe :

Atmosphère ambiante

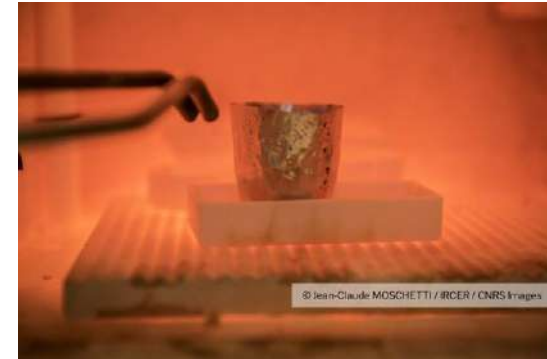
Synthèse : - cœur : 80 TeO_2 – 10 ZnO – 10 Na_2O (mol. %) ($T_g = 285^\circ\text{C}$ & $n = 2.054$ à 633 nm) : **TZN**

- gaine : 60 TeO_2 – 05 ZnO – 20 Na_2O – 15 GeO_2 ($T_g = 272^\circ\text{C}$ & $n = 1.905$ à 633 nm)

a) Pesée et homogénéisation des poudres
(recristallisation des précurseurs, purification par dopage de fluorures, distillation TeO_2)



b) Fusion dans un creuset (Pt)



c) Dégazage à haute température (>800°C)

d) Trempe

Le liquide vitreux est **trempe sur une plaque préchauffée** ou directement dans un moule.

e) Recuit T_g : 200-350°C

Maintien proche de la température de transition vitreuse (T_g) puis refroidissement lent.



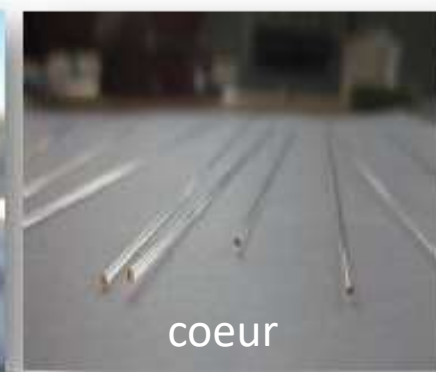
Atténuation des fibres à saut d'indice TeO₂



Travail en atmosphère contrôlée
(BAG : Boîte à Gants)

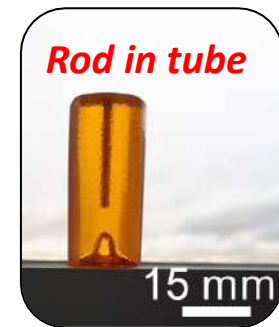
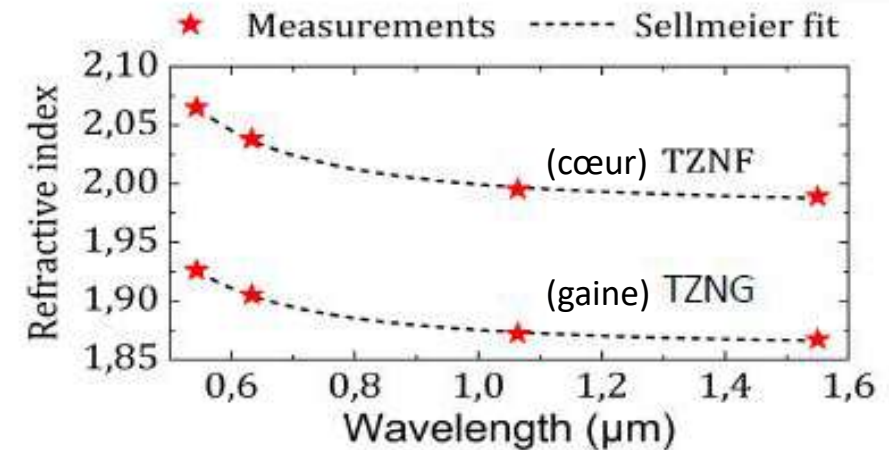


Rugosité du moule



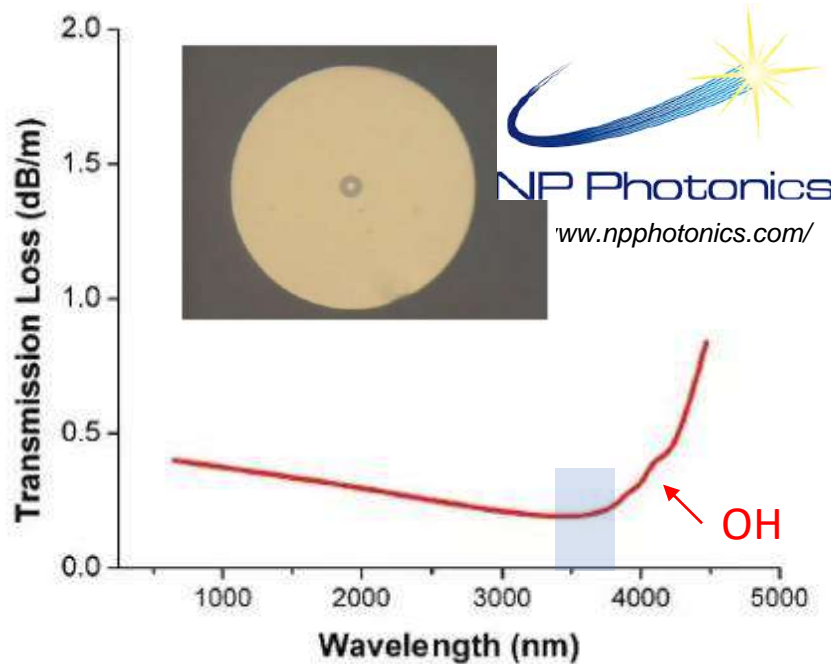
coeur

Glass	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C)	TEC (×10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	n (1550 nm)	
(Δn = 0.122 at 1550 nm)						
TZN + ZnF ₂	TZNF	282	> 400	> 118	16.7	1.989
TZN + GeO ₂	TZNG	272	> 400	> 128	13.0	1.867



Percage de la préforme

Verres de Tellurite et élaboration de fibres

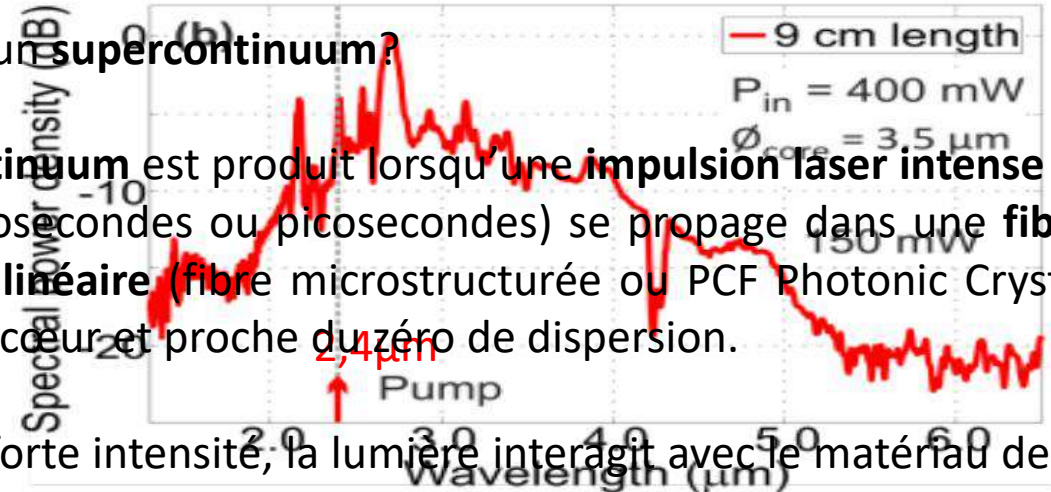


- Transmission 0,6 à 4 μm
- Teneur en OH < 0,5ppm (bande OH quasi invisible)
- Min de perte < 250 dB/km à 3,5 μm
- $n = 2,0$
- Non linéarité (x 50 silice)

Génération de supercontinuum (SCG) dans les fibres à saut d'indice de TeO₂

Qu'est ce qu'un **supercontinuum** ?

Un **supercontinuum** est produit lorsqu'une **impulsion laser intense et courte** (femtosecondes ou picosecondes) se propage dans une **fibre optique non linéaire** (fibre microstructurée ou PCF Photonic Crystal Fiber) à petit cœur et proche du zéro de dispersion.



Du fait de la forte intensité, la lumière interagit avec le matériau de la fibre de manière **non linéaire**, ce qui engendre toute une série de processus physiques qui élargissent le spectre (automodulation de phase, effet Raman, four wave mixing, dispersion de groupe).

Spectre SuperContinuum :

Cf cours Marc Couvrant toute la fenêtre de transparence de la fibre tellurite de **1,3 à 5,3 μm** .

- Puissance de sortie élevée (**150 mW**).
- Limite supérieure donnée par la **coupure multiphonon intrinsèque** de la fibre tellurite au-dessus de 5 μm .

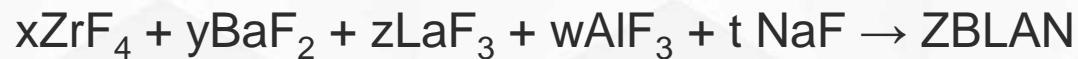
Synthèse Classique de verres de fluorures

- **Synthèse dans un creuset Pt**, air sec, T fusion : 800-900°C

Exemple: **ZBLAN** (ZrF_4) (BaF_2) (LaF_3) (AlF_3) (NaF)
53% ZrF_4 , 20% BaF_2 , 4% LaF_3 , 3% AlF_3 et 20% NaF .

Glass transition temperature T_g : **200-350°C**

- **Synthèse directe (fusion/trempe):**



- **Avec des oxydes**

Fluoration à 320°C



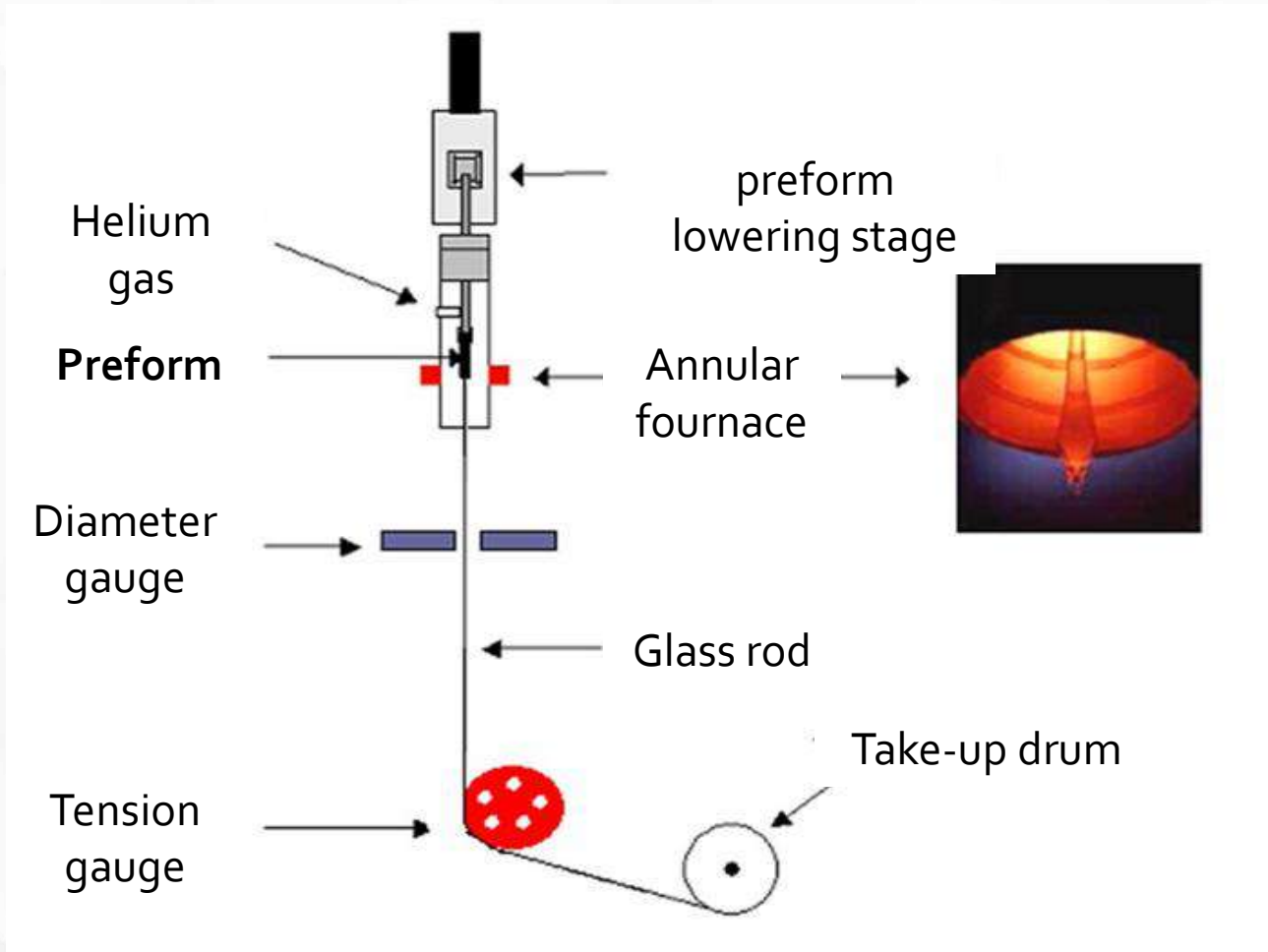
Excès de NH_4HF retiré à 500°C

Fusion (800-900°C)

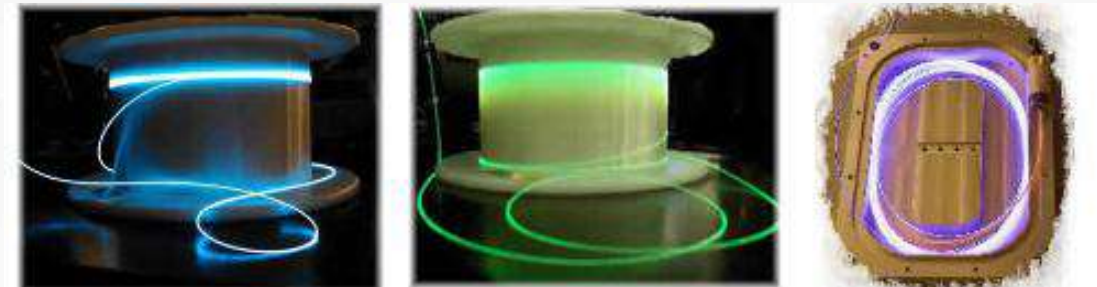
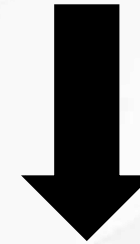
- **Coulée du verre dans un moule + recuit à T_g**



Fibrage de verres de fluorures



ZBLAN préforme
(\varnothing 18mm)



La fibre optique de ZBLAN peut théoriquement avoir une perte de signal **10 à 100 fois inférieure à celle de la fibre de silice** (0,2 dB/km).

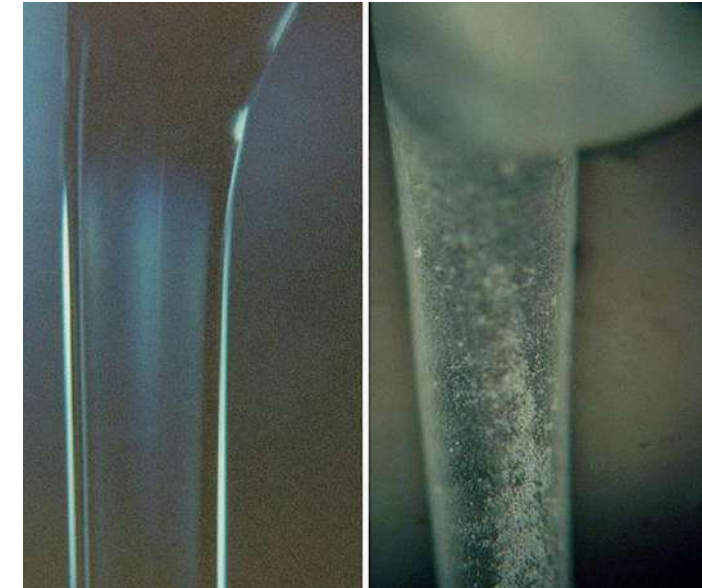
Fibrage de verres de fluorures

Rappel : La fibre optique de ZBLAN peut théoriquement avoir une perte de signal **10 à 100 fois inférieure à celle de la fibre de silice.**



Lors de la production de ZBLAN sur Terre, la convection et d'autres phénomènes gravitationnels peuvent entraîner des **inhomogénéités de composition dans le verre.**

Ces défauts entraînent la **formation de microcristaux lors du fibrage qui rendent les fibres inutilisables** pour de nombreuses applications commerciales.



ZBLAN produced in microgravity (left) and ZBLAN produced in normal gravity (right)
Media Credit: NASA

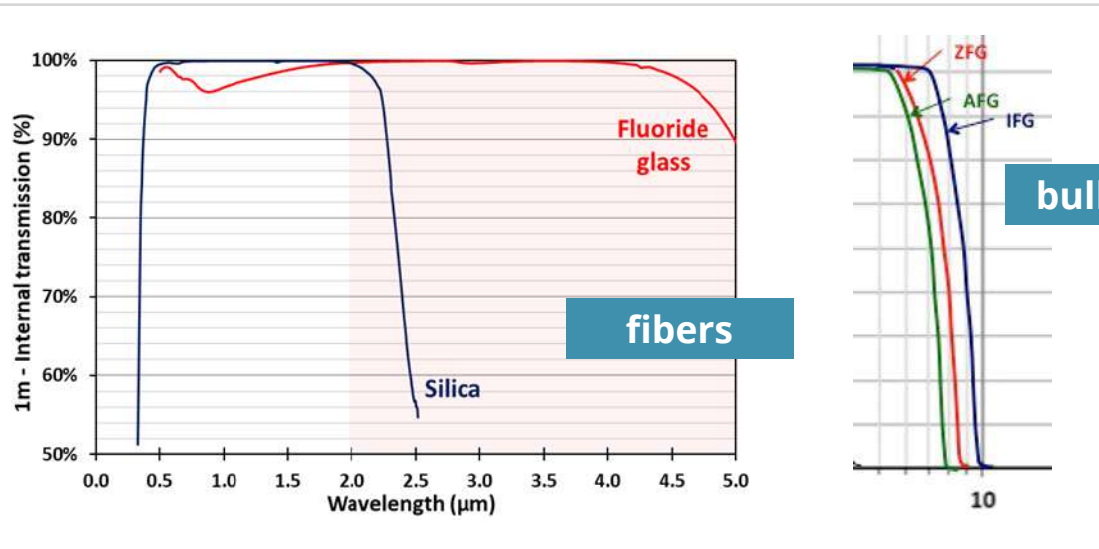


Pour éviter les effets néfastes de la gravité, les scientifiques se sont tournés vers le laboratoire national de la **Station spatiale internationale ISS** pour produire de la fibre ZBLAN en microgravité.

- 7 fibrages >700m et record à 1141m
- Pertes optiques plus importantes que sur Terre !
- Préforme de départ de qualité insuffisante

Fluoride glasses

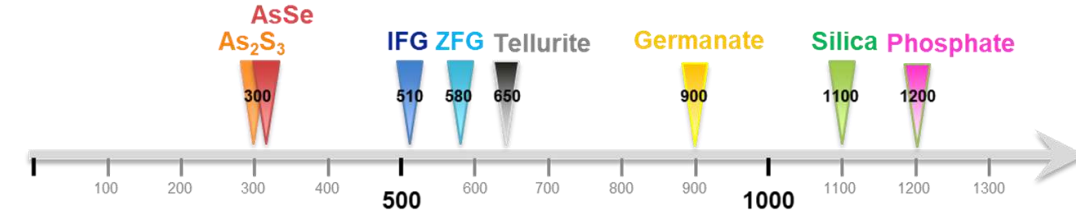
High transparency from UV to mid-IR (220 nm – 7000 nm)



Energie de phonon:

- + basses favorisent transitions terre rare (plusieurs dizaines de transitions actives)

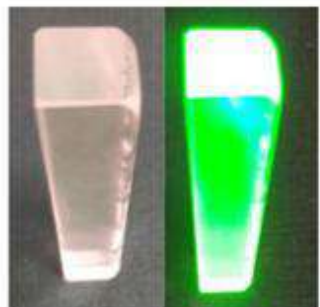
Phonon energy (cm^{-1})



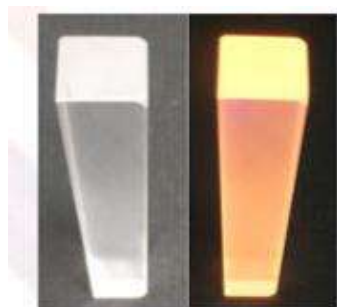
Nombreuses transitions de terres rares pour lasers et amplificateurs dans le visible, le proche et moyen IR.

(dopants : Dy, Er, Ho, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb,... **nombreux codopages, jusqu'à 10 % mol.**)

Rappel : Les fibres de verre fluorées présentent la meilleure transparence parmi toutes les technologies dans la gamme **2000 nm – 5000 nm**.



Er doped glass fluorescence under UV light excitation

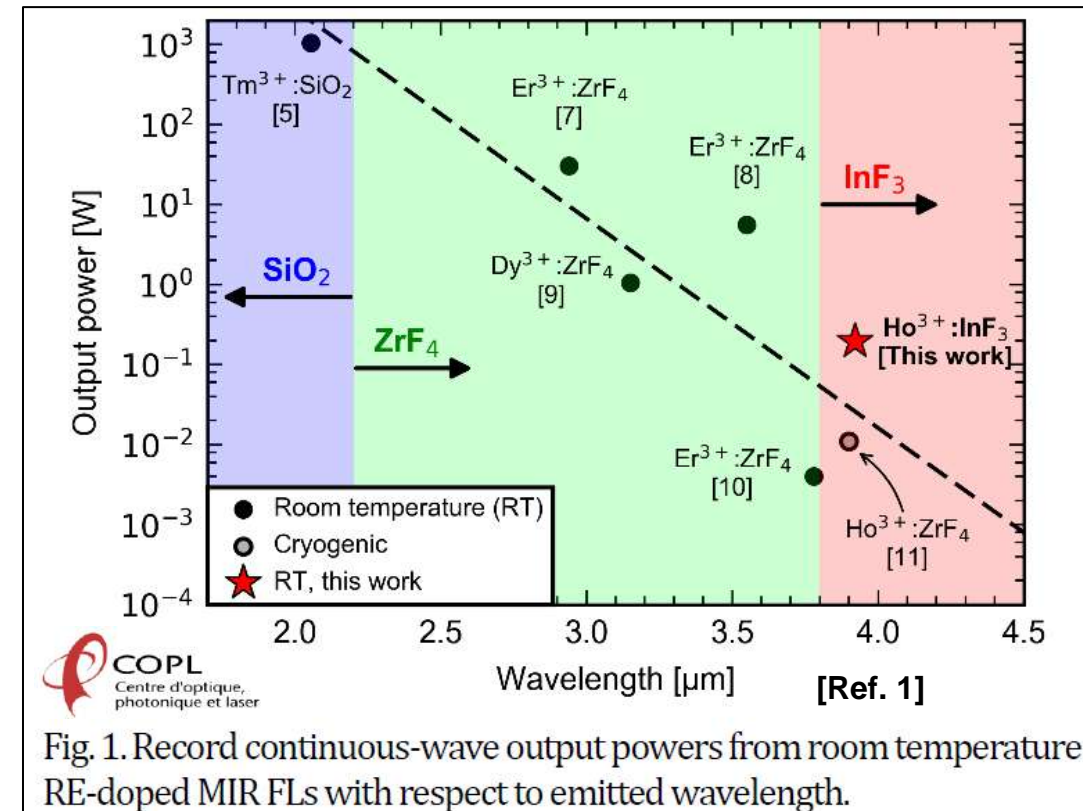
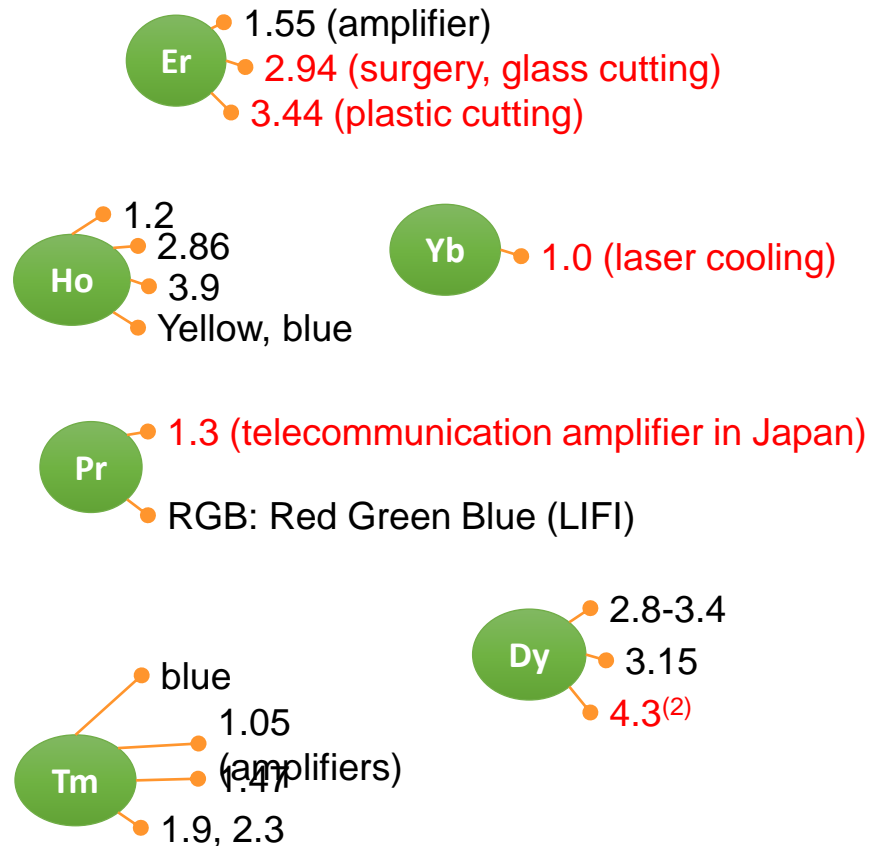


Eu doped glass fluorescence under UV light excitation

Fibres actives, transitions laser

- Plus de 10 000 publications depuis la fin des années 80 sur les verres fluorés

Quelques exemples...

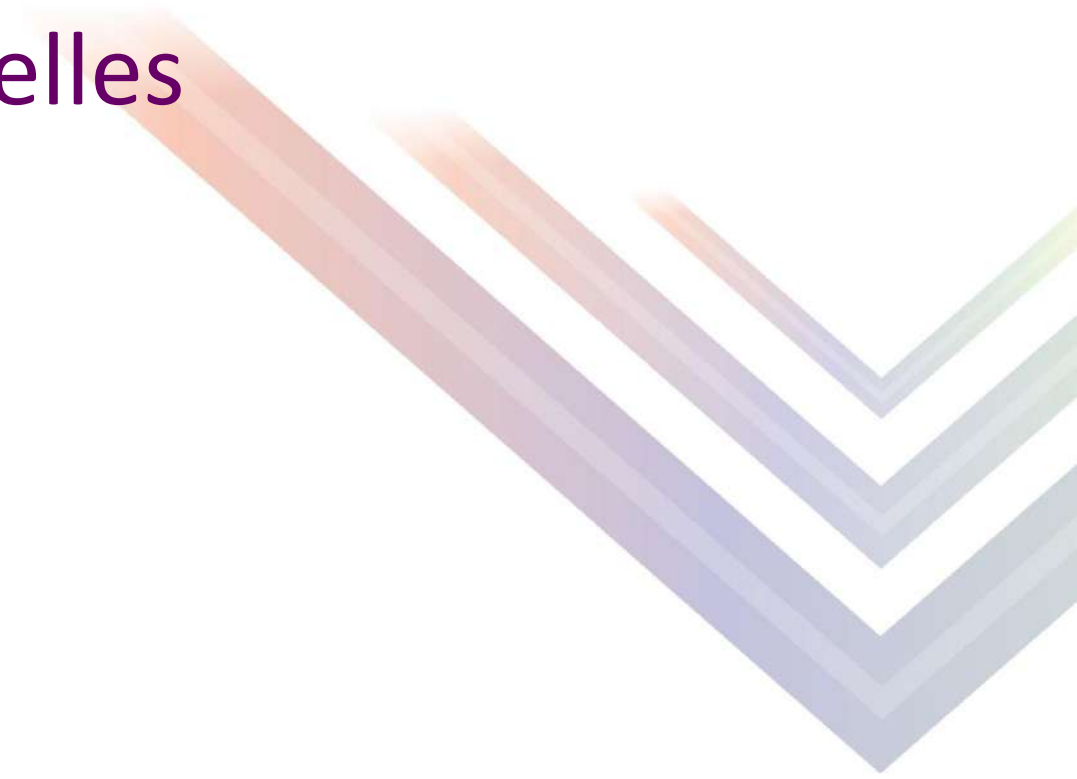


(1) F. Maes *et al.*, « Room temperature fiber laser at 3.92 μm », *Optica*, vol. 5, n° 7, p. 761-764, (2018)

(2) M. R. Majewski *et al.*, « Emission beyond 4 μm and mid-infrared lasing in a dysprosium-doped indium fluoride (InF₃) fiber », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 8, p. 1926-1929, (2018)

Applications actuelles

en bande II



Brief historical review

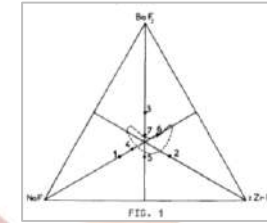
1974: Discovery of the first **fluorozirconate glasses** (Rennes Univ – France)



Fluorozirconate glass discovery (1974)

1977: **first fluoride glass fiber** (CNET, Rennes Univ.)
founding of Le Verre Fluoré (LVF)

1986: NASA request for proposal. LVF is the only one to accept the challenge
first astronomy project



ZrF4-BaF2-NaF glass forming (1)

2006: demonstration of Mid-IR SC ZBLAN fiber source (Michigan Univ, Omni Science, LVF)

2009: commercial **ZBLAN midIR supercontinuum** source (LVF)

2015: demonstration of **30W** CW fiber laser at **2.94μm** (COPL)

2019: commercial **multiwatts** single mode CW fiber lasers at **2.8μm** (LumIR Lasers)



Fluoride glass casting (1982)



Fluoride fiber lasers (2019)



Transmission des fibres

FiberLabs Inc.

THORLABS



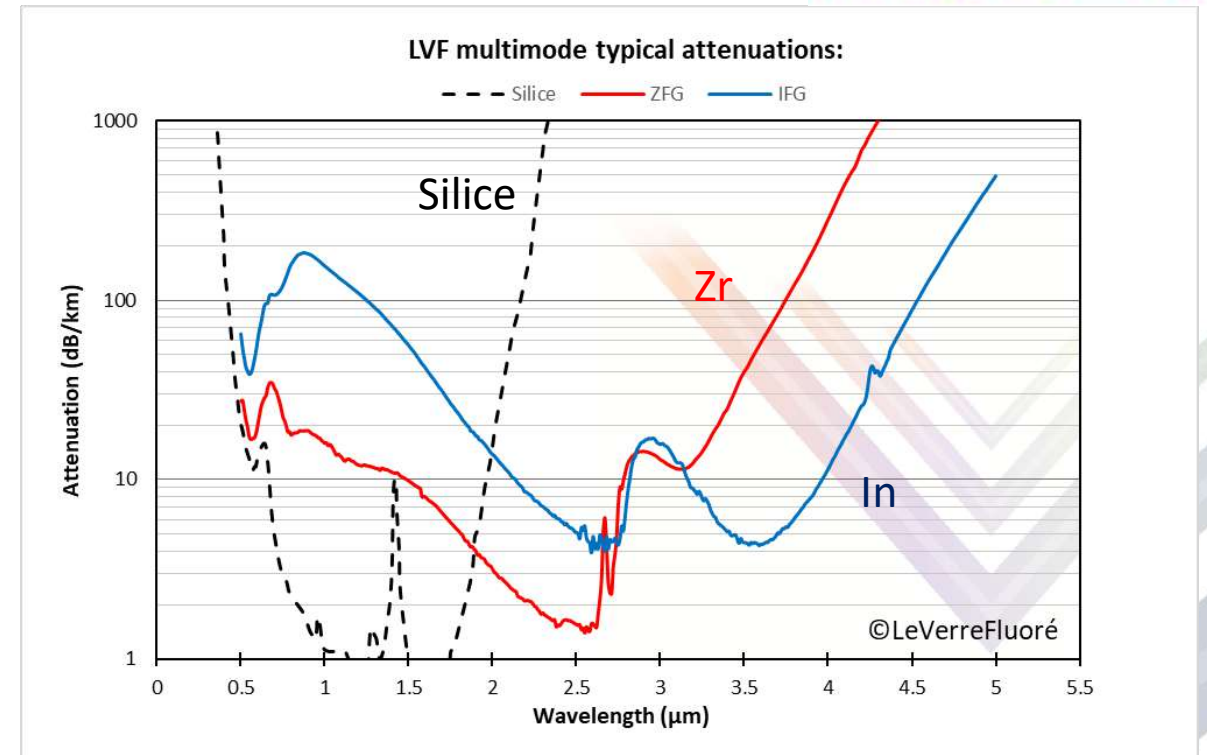
■ Fluorure – ZBLAN (ZrF_4)

- Transmission 0,3 à 4,3 μm
- Min < 10 dB/km à 2,5 μm
- $n = 1,51$

■ Fluorure – InF_3

- Transmission 0,3 à 5,3 μm
- Min < 10 dB/km à 3,6 μm
- $n = 1,49$

- Grande transparence
- Solubilité de terres rares
- Energie de phonon basse



www.leverrefluore.com

A titre comparatif : les pertes optiques atteignent un minimum de 0,2 dB/km à la longueur d'onde de 1,55 μm dans des fibres de silice

Astronomy - challenging fiber performances

High nIR - mid IR transparency

Principe de l'interférométrie à annulation (nulling interferometry)

Pour observer une **exoplanète**, le problème est que l'étoile est **des milliards de fois plus brillante** que la planète (dans le visible).

Dans l'IR, le contraste est meilleur : les planètes rayonnent davantage et les étoiles sont moins éblouissantes.

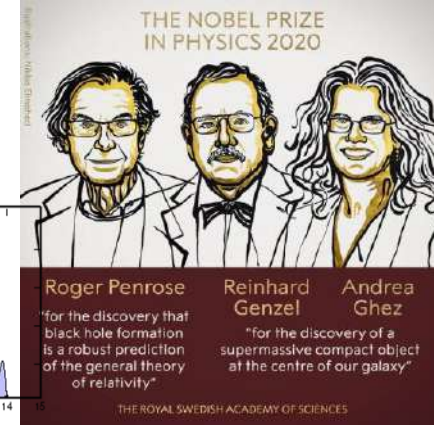
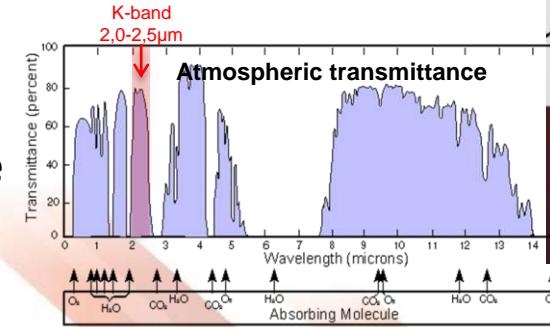
Pour **isoler la faible lumière** de la planète, on utilise l'**interférométrie à 2,5µm** :

- Combinaison de la lumière de **plusieurs télescopes** (création d'un VLT).
- Création d'interférences destructives pour l'étoile → son flux est annulé.
- La planète échappe à cette extinction, donc son signal devient détectable.

Le rôle des fibres de fluorure :

Pour réaliser cette annulation, il faut des faisceaux :

- **propres spatialement** (pas de modes parasites),
- **stables en phase** (pas de fluctuations aléatoires),
- **guidés dans une large gamme spectrale IR.**



Découverte de trous noirs supermassifs

OHANA (2003):



Beam recombination of 7 telescopes at Mauna Kea Peak (Hawaii)

Single mode fiber:

- Low birefringence
- Low dispersion
- Low attenuation in K band

GRAVITY (2014):



IR fiber technology for investigating black holes.

Single mode fiber:

- Low birefringence
- Low dispersion
- Low attenuation in K band

SPIRou-SPIP (2014-today):



Exoplanets :

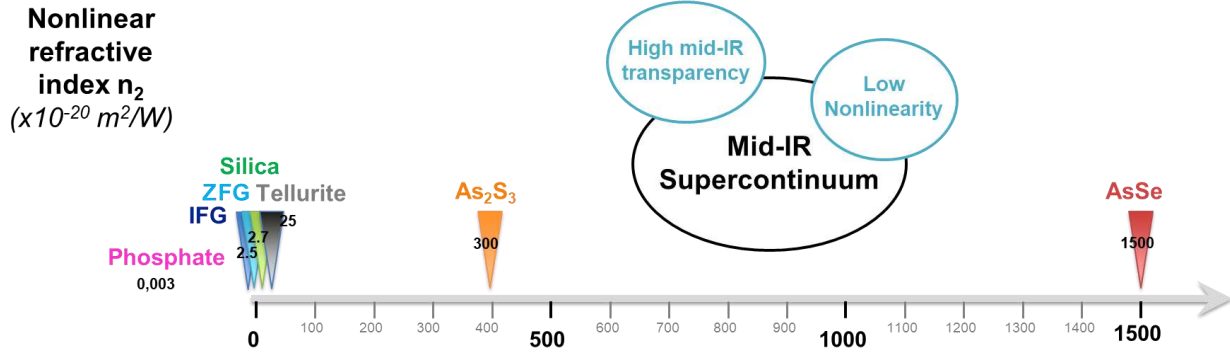
IR Spectropolarimeter in Hawai (Spirou) and soon in France (SPIP)

Fibres multimodes:

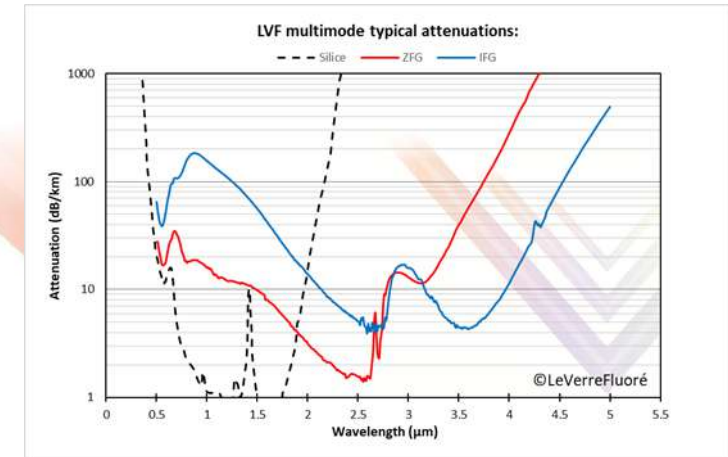
- Low attenuation 980-2450nm
 - Severe geometrical tolerances
- ### Octagonal fibers
- Mode scrambling

Non linéarité – supercontinuum

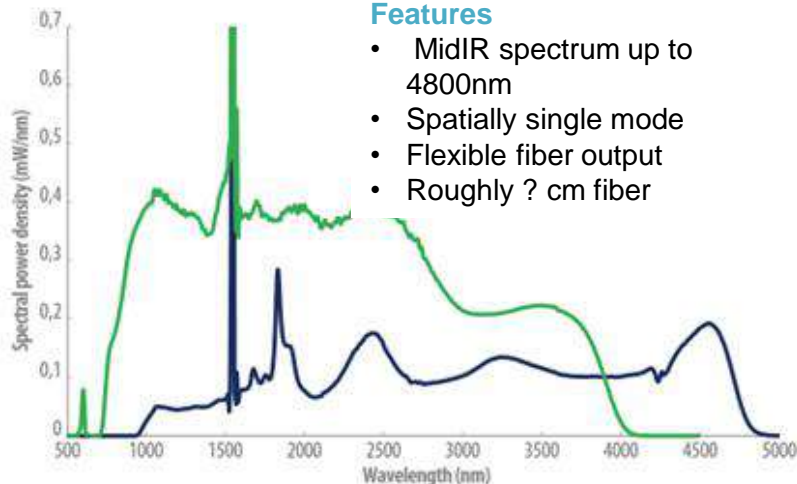
Non linéarité pas si favorable (similaire à la silice, bien moindre que dans les chalcogénures)



Mais **grande transparence** (vis-nIR-mid-IR)



Génération de supercontinuum



Features

- MidIR spectrum up to 4800nm
- Spatially single mode
- Flexible fiber output
- Roughly ? cm fiber



Applications

- High resolution imaging
- Tomography (biomedical)
- Microscopy
- Flow cytometry
- ...

Transitions TR – fibres actives

Amplificateur - Cas du PDFA

PDFA (Praseodymium Doped Fiber Amplifier)

Amplification du signal à $1.3\mu\text{m}$ avec de la fibre dopée **Praséodyme**

 **FiberLabs Inc.**

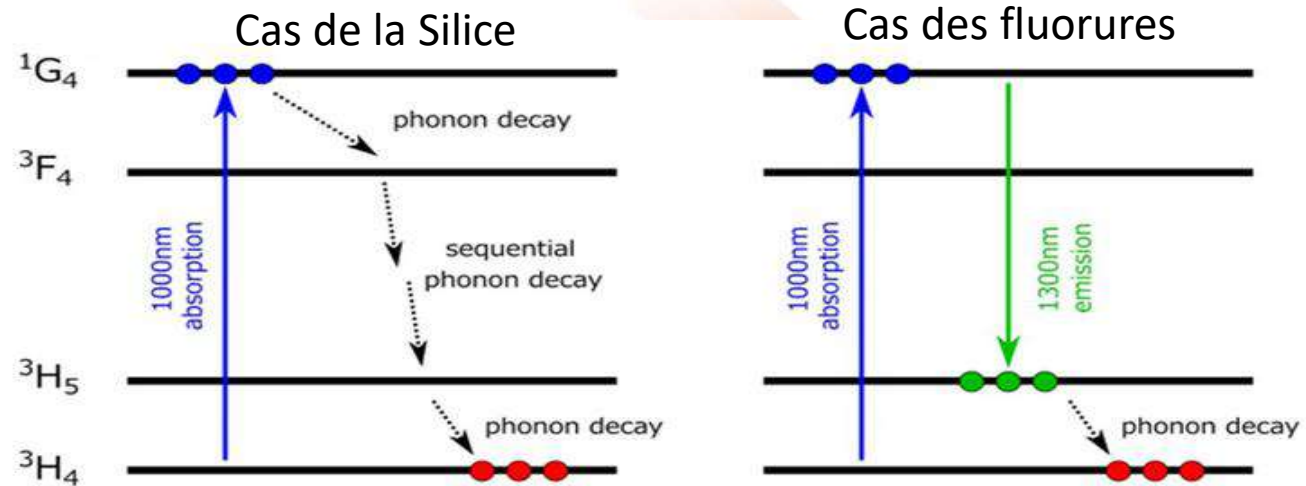


Figure 2: Simplified energy diagram of Pr, and energy transitions in silica glass (left) and fluoride glass (right).

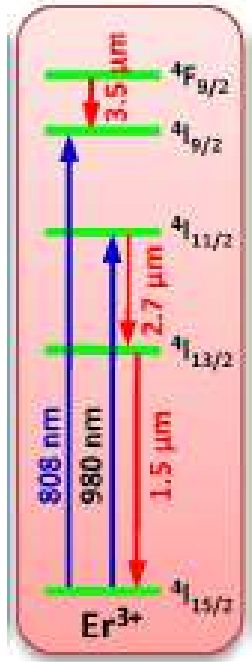
Ne fonctionne pas dans la silice car énergie de phonon trop importante.

→ **Désexcitation non radiative.**

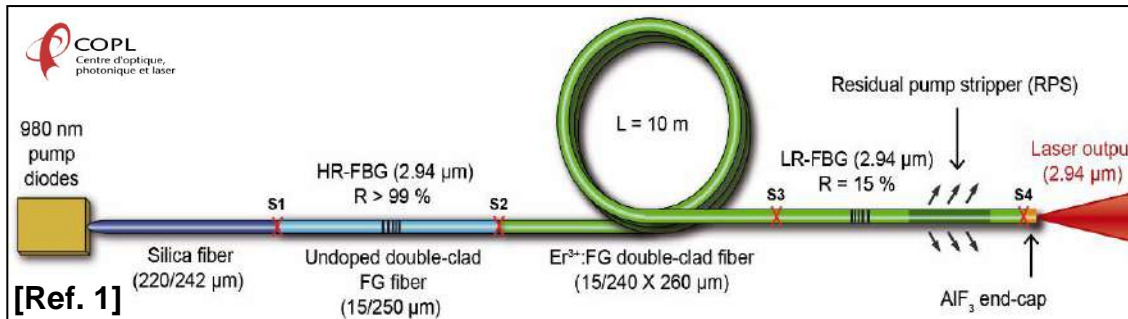
La **matrice ZBLAN** permet d'amplifier le signal à $1,3\mu\text{m}$ par émission stimulée.

→ désexcitation non-radiative peu probable

Du prototype au produit industriel

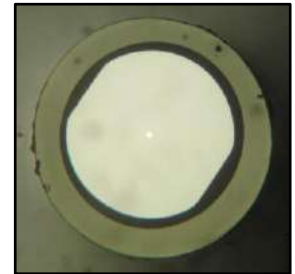


Partnership between Quebec city's Center for Optics (Canada) and LVF



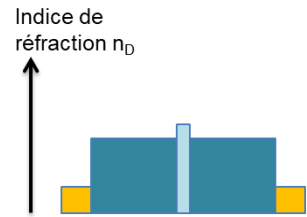
$P_{in}=188W$ @980nm
 $P_{out}=30.5W$ @2938nm
 Laser efficiency=22%

- High beam quality : $M^2 < 1.2$
- Robustness, compactness (all-fiber laser)
- Heat dissipation (passively cooled)



Pourquoi 2,94μm ? bande d'absorption de l'eau

- Ablation épidermique très superficielle (**surfactive**) , effet thermique minime et zone de nécrose limitée.



Multiwatt commercial sources

Low attenuation:

- 980nm
- OH band, 2.94μm loss <60dB/km

Few defects:

- 188W in the cladding
- 30.5W in the core

Optimized geometry:

- Double D-shape (increased pump absorption)
- High core/cladding concentricity (splices loss)

Applications :

- Esthétique
- Dentisterie
- Ophtalmologie
- Chirurgie
- Material processing
-

(1) V. Fortin *et al.*, « 30 W fluoride glass all-fiber laser at 2.94 μm », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 12, p. 2882 (2015).

(2) M. Bernier *et al.*, « Bragg gratings photoinduced in ZBLAN fibers by femtosecond pulses at 800 nm », *Opt. Lett.*, vol. 32, n° 5, p. 454-456, (2007)

Les verres transparents en bande III (7-14 μm) :

- Formulation
 - Synthèse
- Mise en forme

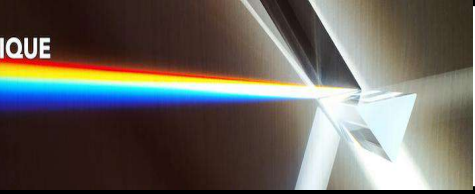


Fenêtre optique des verres

Verre	Tg °C	Transparence	Indice	
SiO ₂	1200-1300	0,19 – 3 μm	1,45	Optical fiber
GeO ₂	550-600	Vis pIR	1,6	Doped fiber
P ₂ O ₅ based	200 -300	Vis	1,6	Laser fiber
Bottles, float glass	500-600	Vis	1,5	most sell
B ₂ O ₃	240-260	Vis	1,45	Hygroscopic
Pyrex	500-550	Vis	1,4 – 1,5	Low dilatation 3.10 ⁻⁶ K ⁻¹
TeO ₂ based	200-300	Vis – 5 μm	2-2,2	NLO
Fluoride	200 – 350	0,25 – 7-8 μm	1,4-1,5	Near IR fiber, laser glass
ZBLAN	260	0,3 – 7 μm	1,45	Near IR fiber
As₂S₃	190	0,5 – 12 μm	2,4	IR, NLO
As₂Se₃	180	0,8 – 18 μm	2,8	IR, NLO
Te-As-Se	140	2 - 20	3,2	IR spectroscopy
GeSbTe	200-300	-	≈ 3	Optical recording
S, Se	-30, 40	Vis - mIR	2 – 2,5	Single element glass



Principaux Instituts de Recherche



UNIVERSITÉ LAVAL **YMS LAB Advanced Photonic Materials**
Younès Messaddeq's Laboratory

- Advanced ChGs in form (film, glass, fiber)

U.S. NAVAL RESEARCH LABORATORY
THE DEPARTMENT OF THE NAVY'S CORPORATE LABORATORY

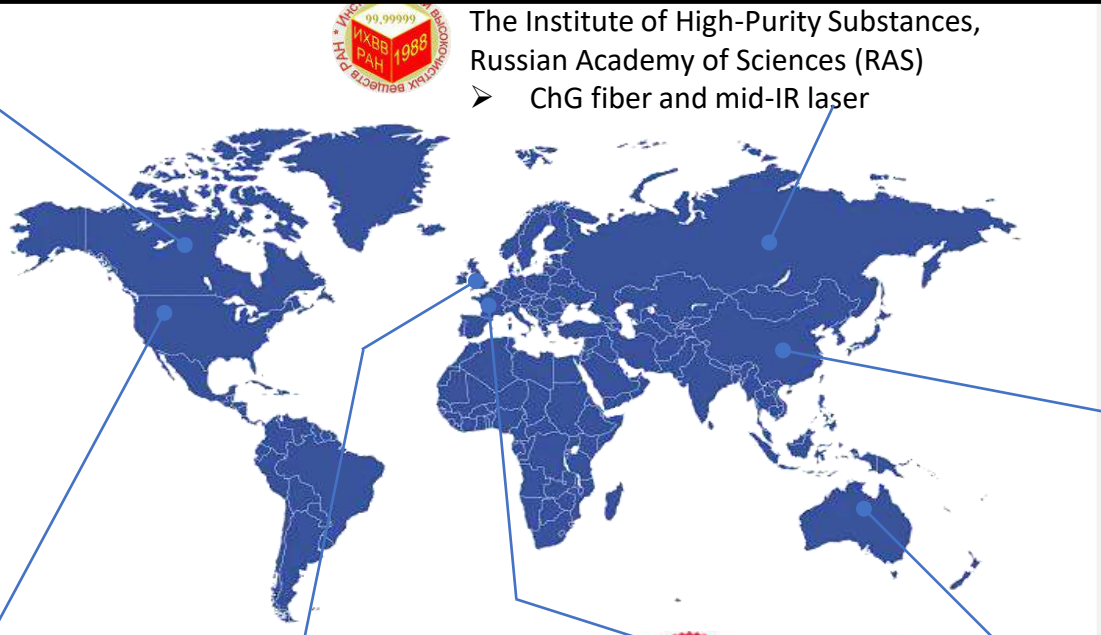
- Chalcogenide glasses
- ChG fiber and their applications
- **Sulfur-Rich Organically Modified Chalcogenide Polymer**

UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

- next generation materials for use in infrared components and systems based on diverse optical applications (**GRIN**, optical PCM, opto-electronic chip)

MIT Massachusetts Institute of Technology

- **Infrared Photonics:** On-chip sensing and spectroscopy; Optical PCM and devices; Meta-optics



The Institute of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences (RAS)

- ChG fiber and mid-IR laser



- 硫系玻璃及先进应用



中国科学院西安光机所
XI'AN INSTITUTE OF OPTICS AND PRECISION MECHANICS OF CAS

- 硫系光纤及红外传输、激光



- 硫系光纤束及微结构光纤



- 硫系光子芯片



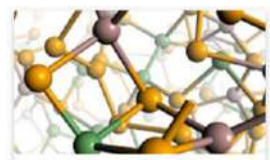
- **GLS** glass and fiber
- **ChAMP** – Chalcogenide Advanced Manufacturing Partnership (£20 million)



- Chalcogenide mid-IR waveguides **optical fibres**, Nonlinear fiber



- Chalcogenide glasses
- ChG fiber and their applications



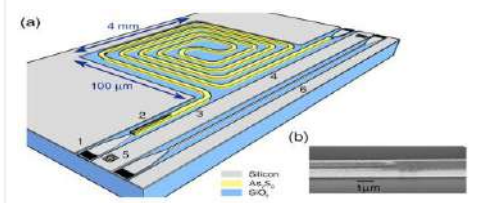
Formulation - Synthesis - Structure



Infrared Photonic and Sensors



- ChG photonics, for **all-optical signal processing** (2003-2017)



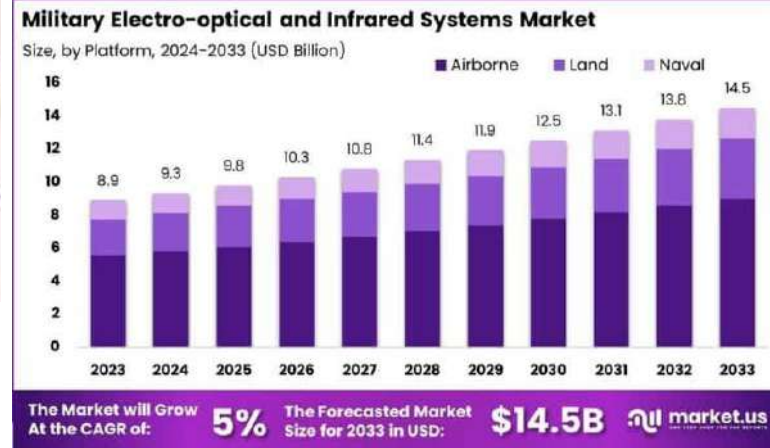


Matériaux pour l'IR



Monocristal Ge

- Expensive (5500€/Kg)
- SPDT machining



Polycrystalline ZnSe

- CVD synthesis
- SPDT shaping



Chalcogenide glasses

- Transparency 600 nm - 30 μm
 - Lower cost
- easy to shape by moulding
- Synthesis in silica tubes
- Moderate mechanical properties



GASIR1® (Ge₂₂As₂₀Se₅₈)



Matériaux pour l'IR



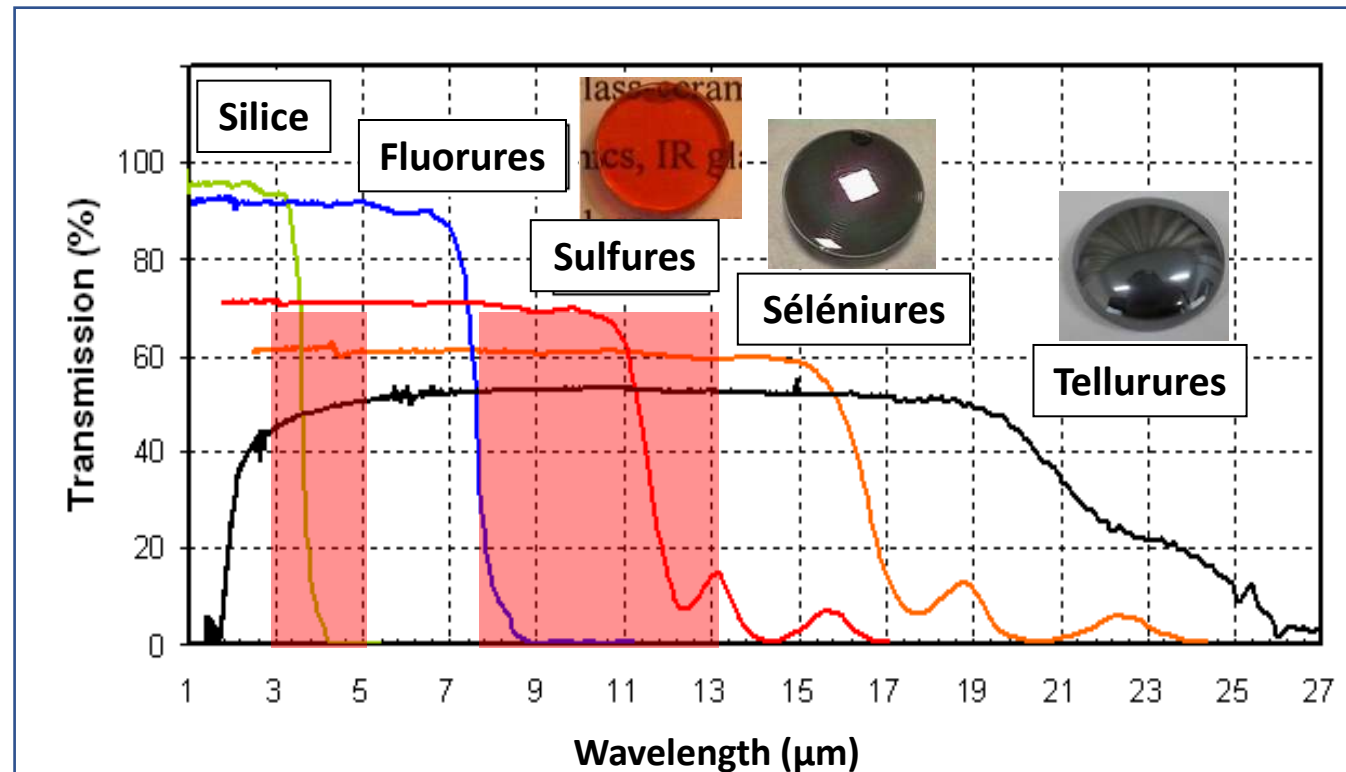
Chalcogenide glasses

Broad IR transparency

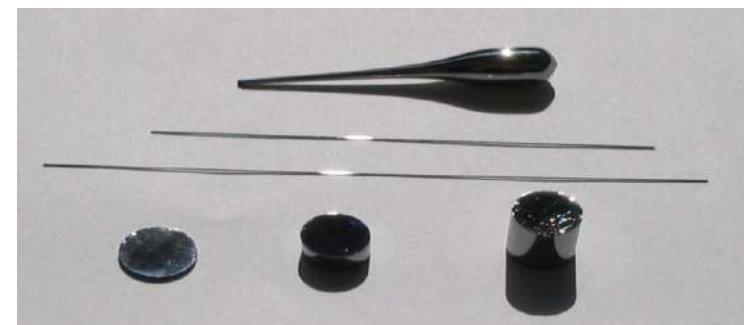
band II & III of the atmosphere

Ability to be shaped at low temperature due to viscoplastic properties

- molding
- drawing



Fibers



Lenses





Les verres de chalcogénures



Dmitri Mendeljeev

Ia																	IIIa	IVa	Va																																																		
1	H																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																								
3	Li	4	Be																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																						
11	Na	12	Mg																	19	K	20	Ca																	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr										
19	K	20	Ca																	37	Rb	38	Sr																	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe										
37	Rb	38	Sr																	55	Cs	56	Ba																	63	Eu																	69	Tm										
55	Cs	56	Ba																	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn																		
87	Fr	88	Ra																	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub	113	Uut	114	Uuq	115	Uup	116	Uuh	117	Uus	118	Uuo																		
																		59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu																	68	Er	69	Tm																						
																		91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am																	100	Fm	101	M																						

- S et Se peuvent être obtenus sous forme amorphe
- Ajout d'éléments structurants pour améliorer les propriétés thermo-mécaniques (As, Sb, Ga...)
- Ajout de d'halogénure d'alcalin pour la transparence et la conductivité ionique
- Ajout de TR pour la luminescence dans l'IR
- Ajout de métaux lourds pour favoriser la nucléation



Les verres de chalcogénures



Exemples de compositions classiques **commercialisées**:

- As_2Se_3 : verre le moins cher...le plus commercialisé
- $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$: propriétés mécaniques améliorées
- $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$: verre quasi identique au précédent mais sans As
- $\text{Ge}_{25}\text{As}_{25}\text{Se}_{25}\text{Te}_{25}$: verre avec un très haut indice (> à 3)
- $\text{Te}_{20}\text{-As}_{20}\text{-Se}_{60}$ (TAS) : fibre pour détection IR



TAS



IRG



GASIR

AMORPHOUS MATERIALS, INC.
MANUFACTURER OF IR MATERIALS



AMTIR



Les verres de chalcogénures



Exemples de compositions couramment étudiées:

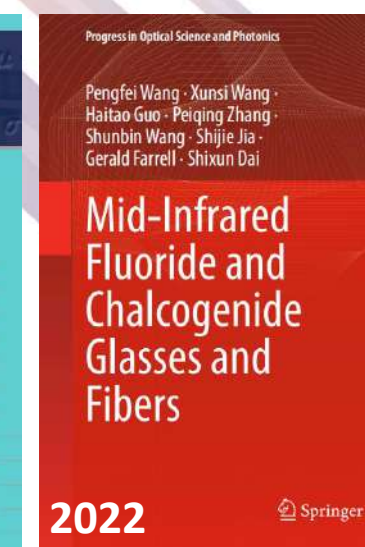
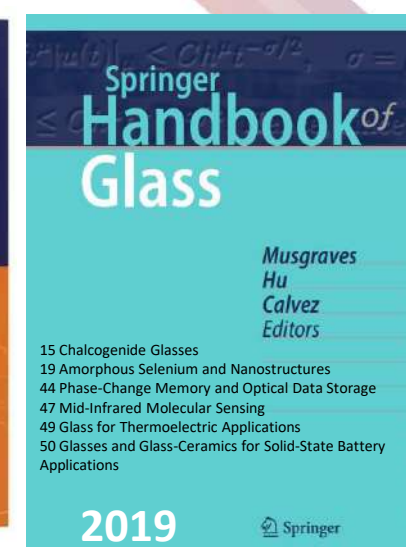
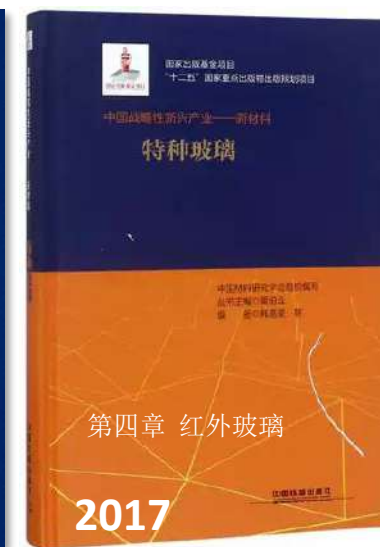
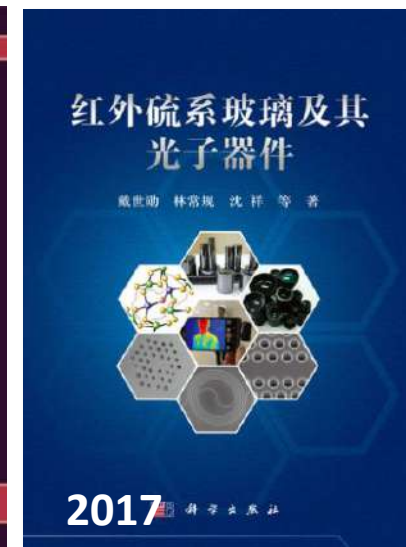
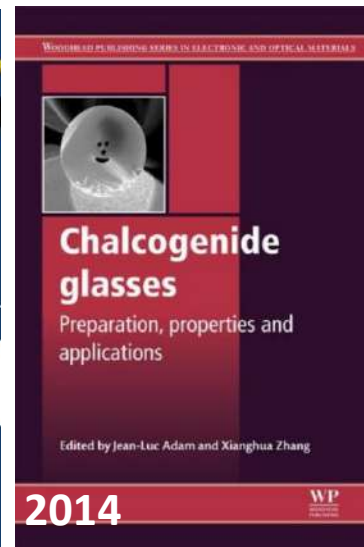
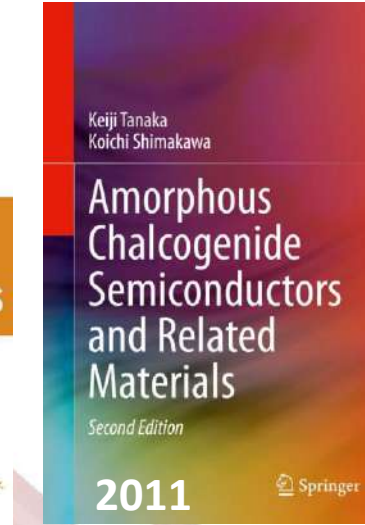
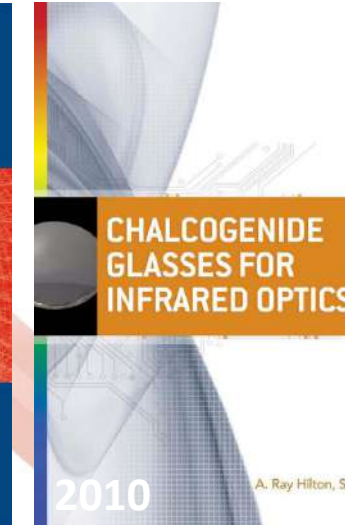
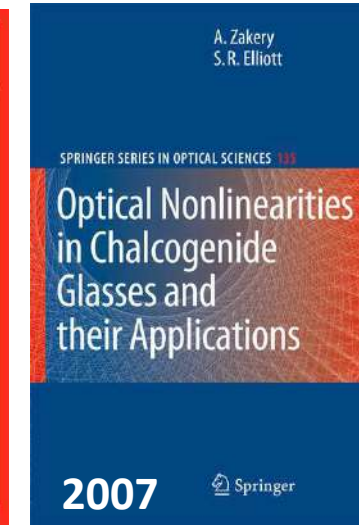
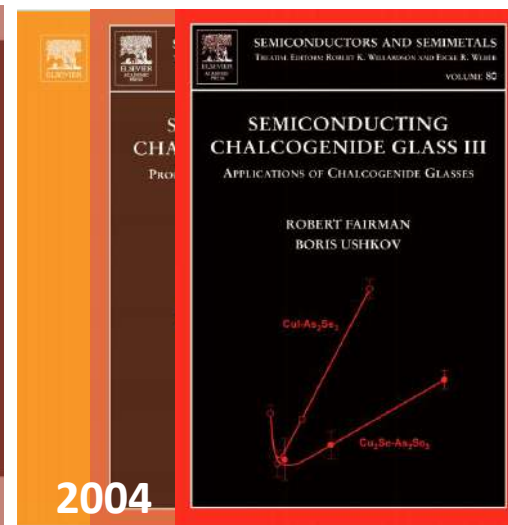
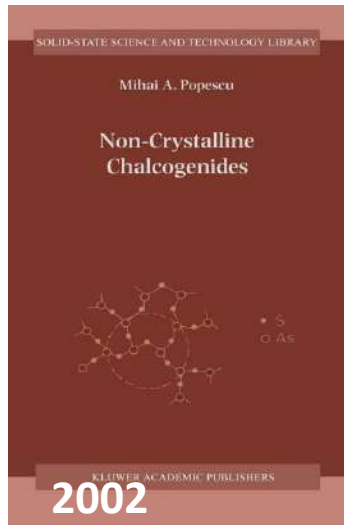
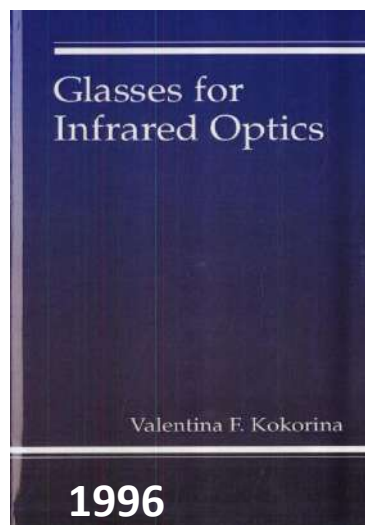
- Ge-Ga-Te (TGG) : fibres à large transmission IR
- Ge- Ga-Sb-Se (2S2G): facilité de réalisation de couches minces
- Ge – Ga –S/Se – MX : verres conducteurs ioniques
- Ge-Te-Agl : très large transparence jusqu'à 30µm
- Ge₂Sb₂Te₅ : verre utilisé pour les matériaux à changement de phases (couches minces)

Composition	Tg (°C)	Dureté (Vickers)	E (Gpa)	α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Ge ₂₃ Ga ₁₂ Se ₆₅	370	193	22,6	11,8
Ge ₂₃ Sb ₁₂ Se ₆₅	304	178,6	19,2	14,3
Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	292	169	17,9	17

Ga : coordinence 4
As, Sb, coordinence 3

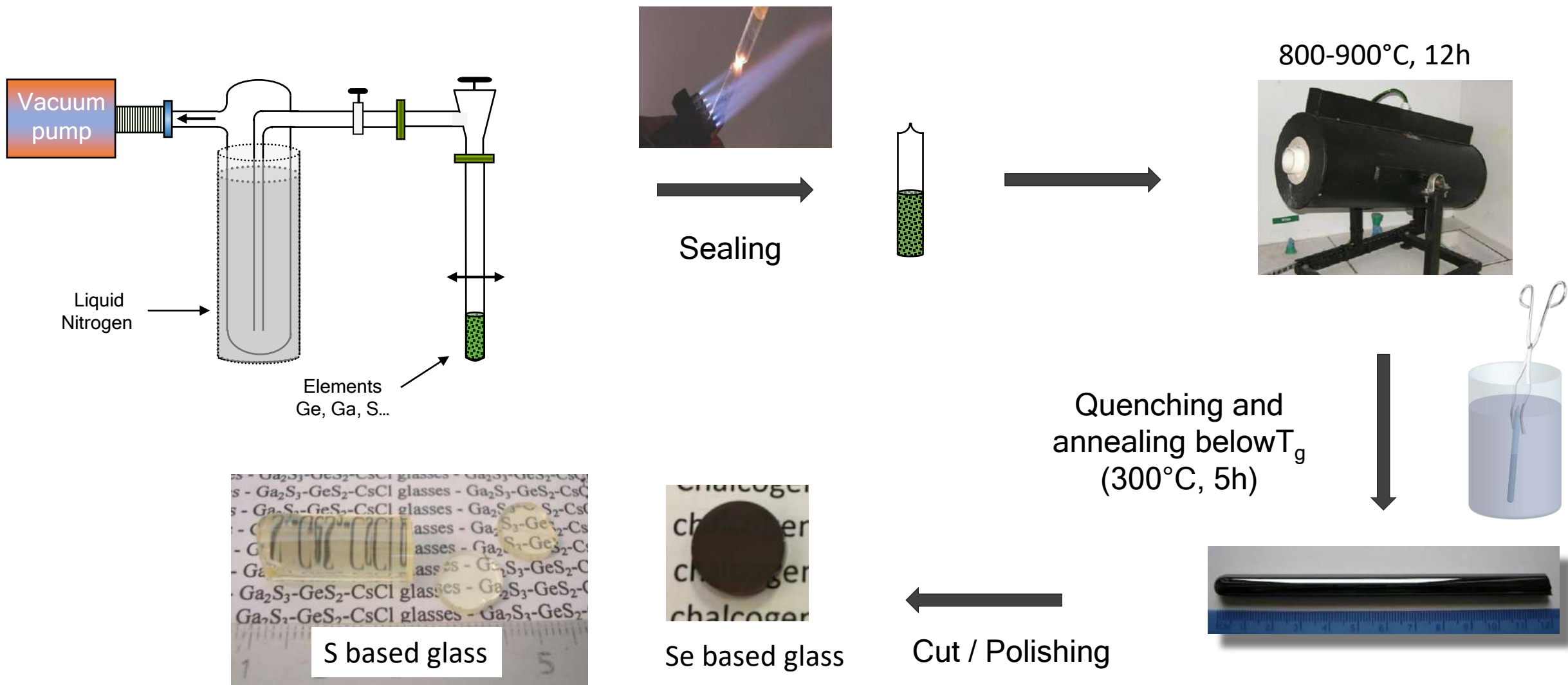


Un peu de littérature!





Synthèse des verres de chalcogénures





Les verres de chalcogénures

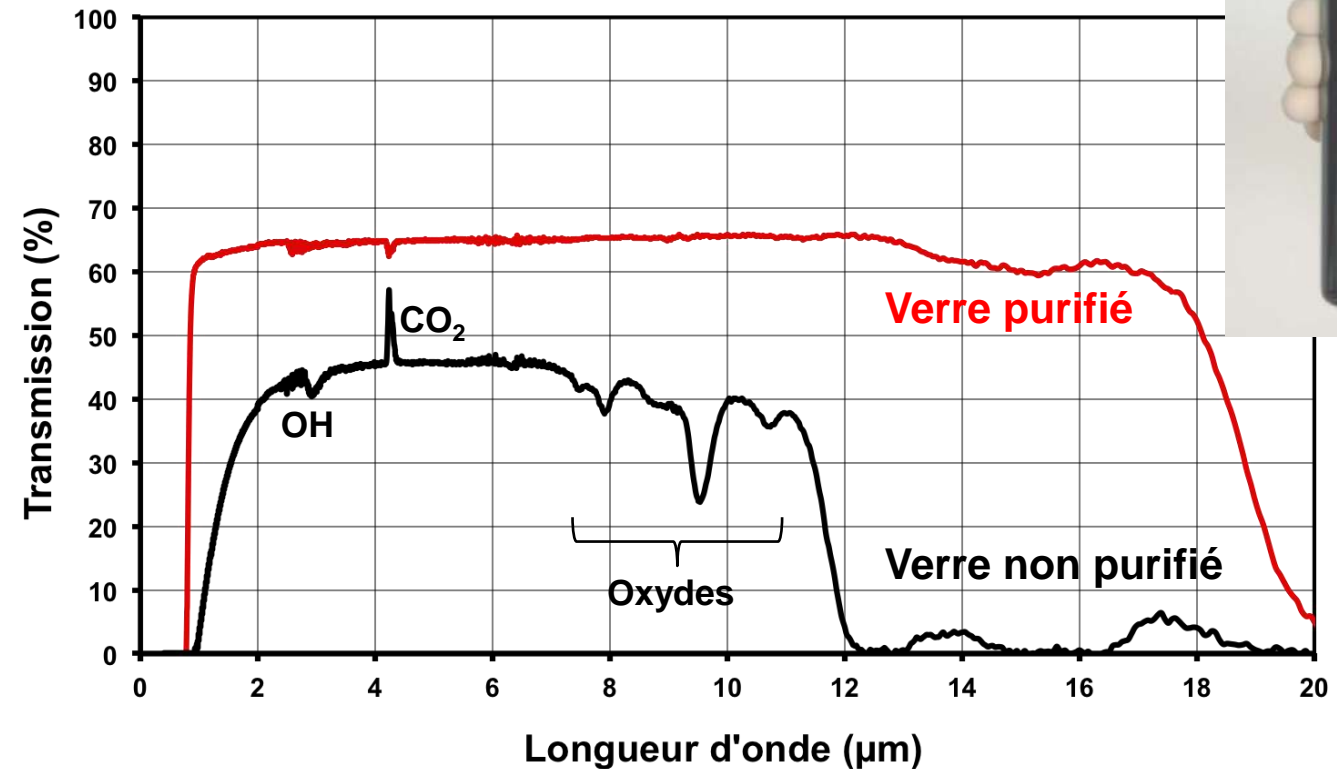


Les verres sont très sensibles à la présence d'oxygène ou d'humidité pendant la synthèse

- Éléments et composés de départ de très haute pureté (5N à 7N)
- Synthèse en atmosphère inerte ou sous vide
- Mise en place d'étapes de purifications supplémentaires (distillation, double distillation...)

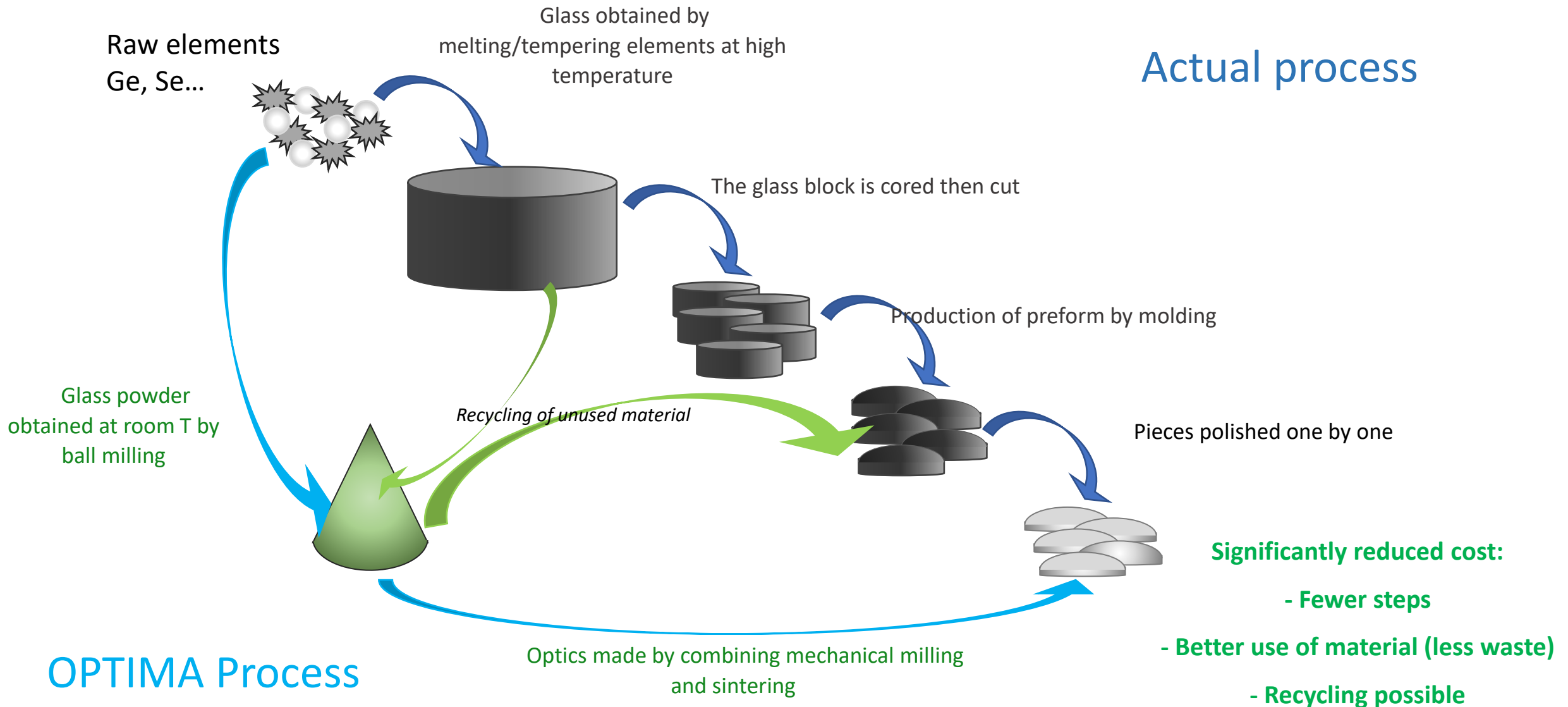
Purification du verre $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$

Procédé de distillation sous vide





Synthèse de verres de chalcogénures

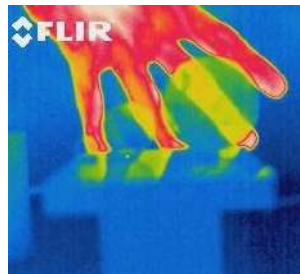
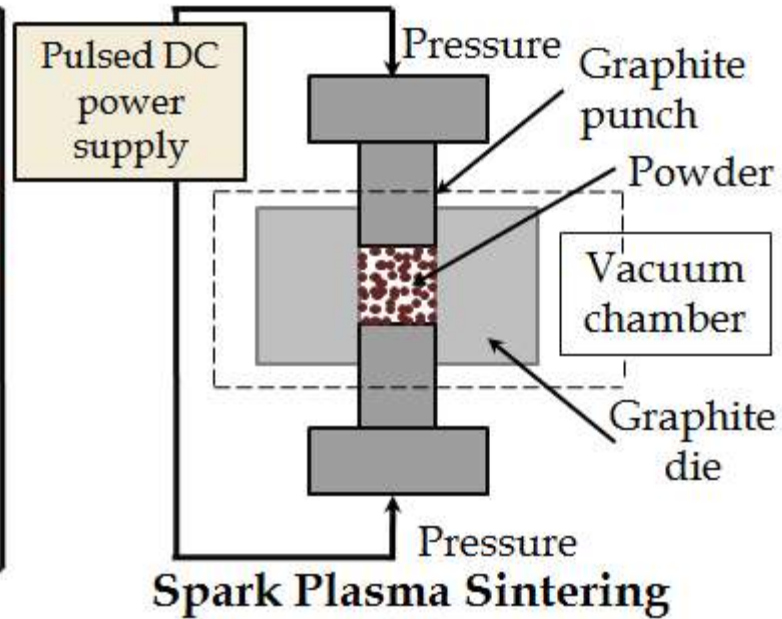
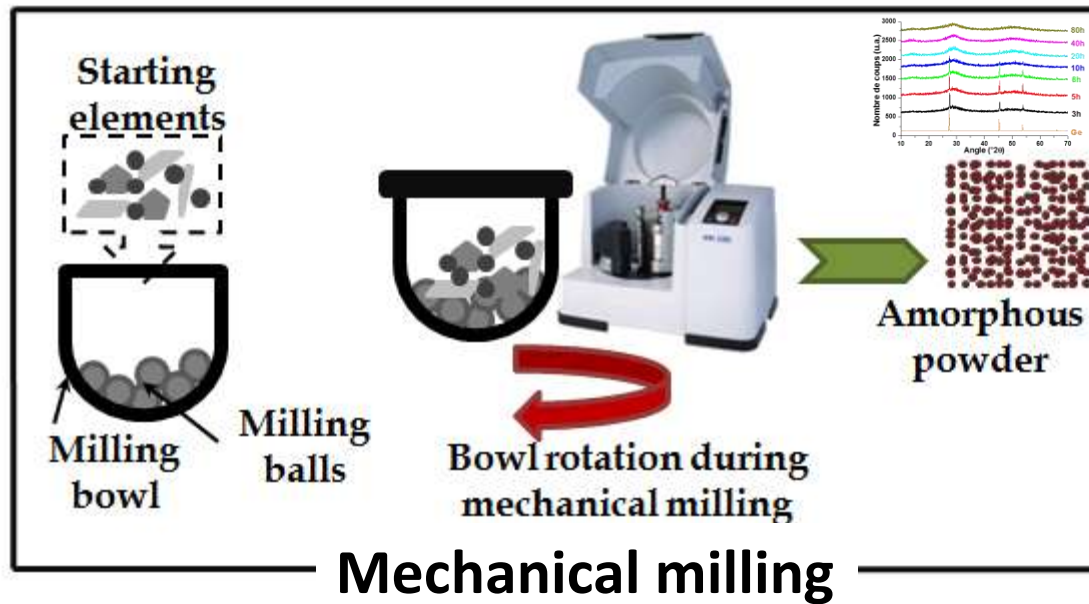




Synthèse de verres de chalcogénures

➤ Avoid the use of single-use silica tubes

Mechanical energy instead of heating



Longer SPS



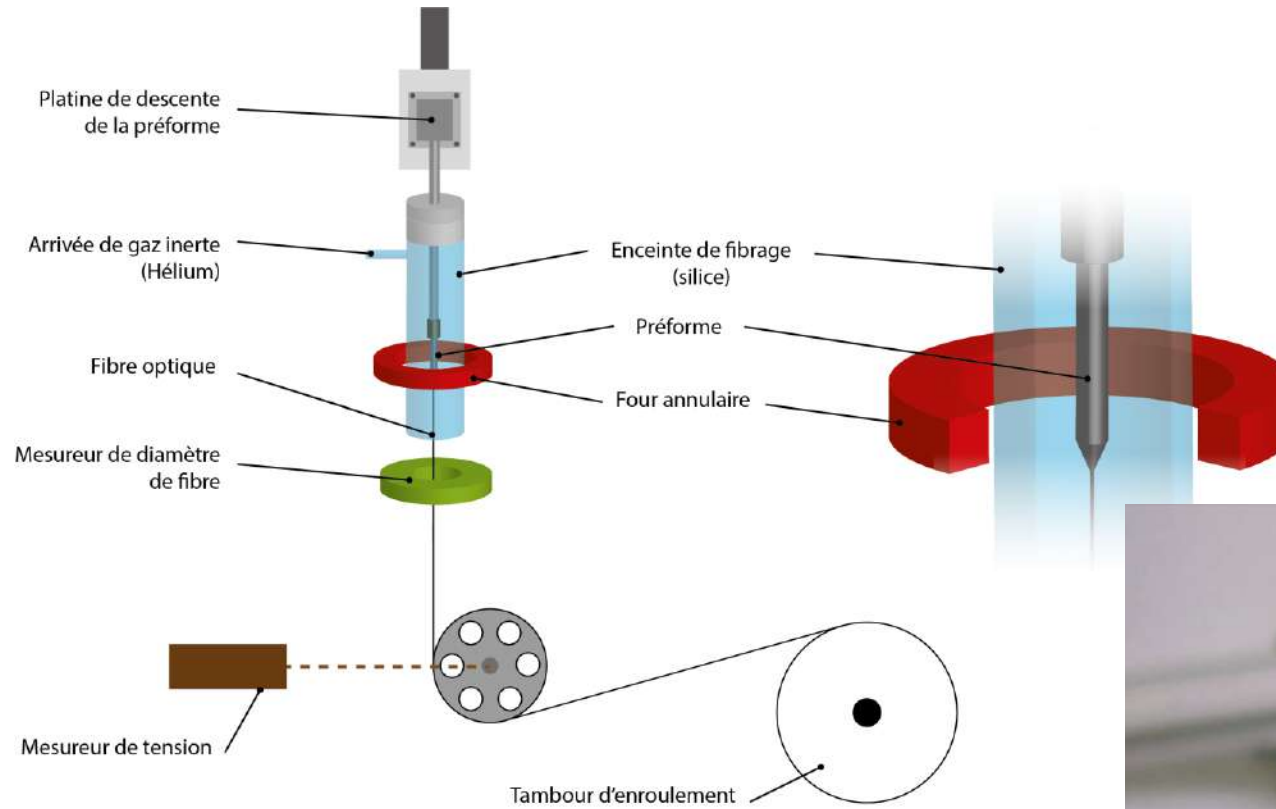
Sintering

Patent : L. Calvez, M. Hubert, X.H. Zhang, G.Delaizir, 2011, FR1060133



Elaboration de fibres en verres de chalcogénures

➔ Principe du fibrage

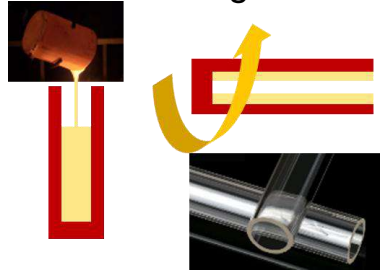


Elaboration de fibres double indices en ChG

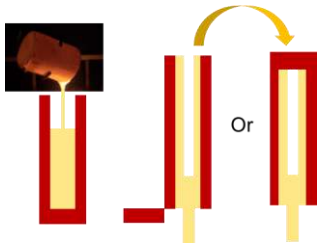


Build-in-casting

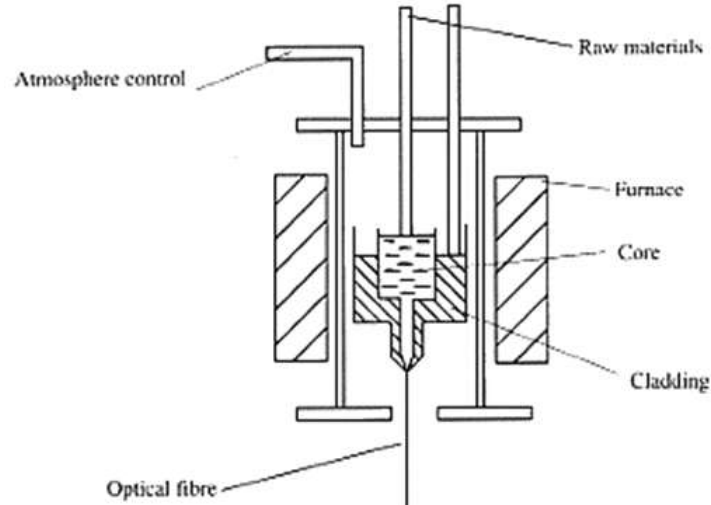
- Rotational casting / Drilling



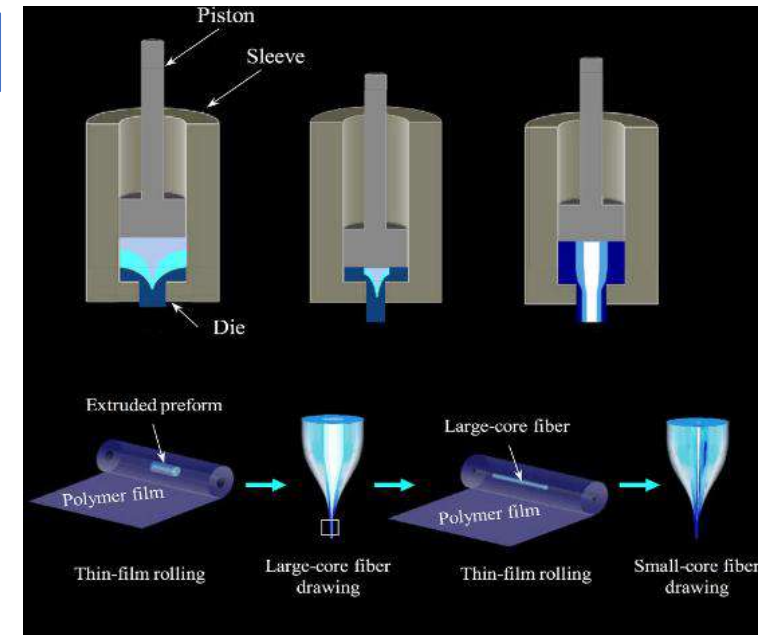
- Filling - Emptying



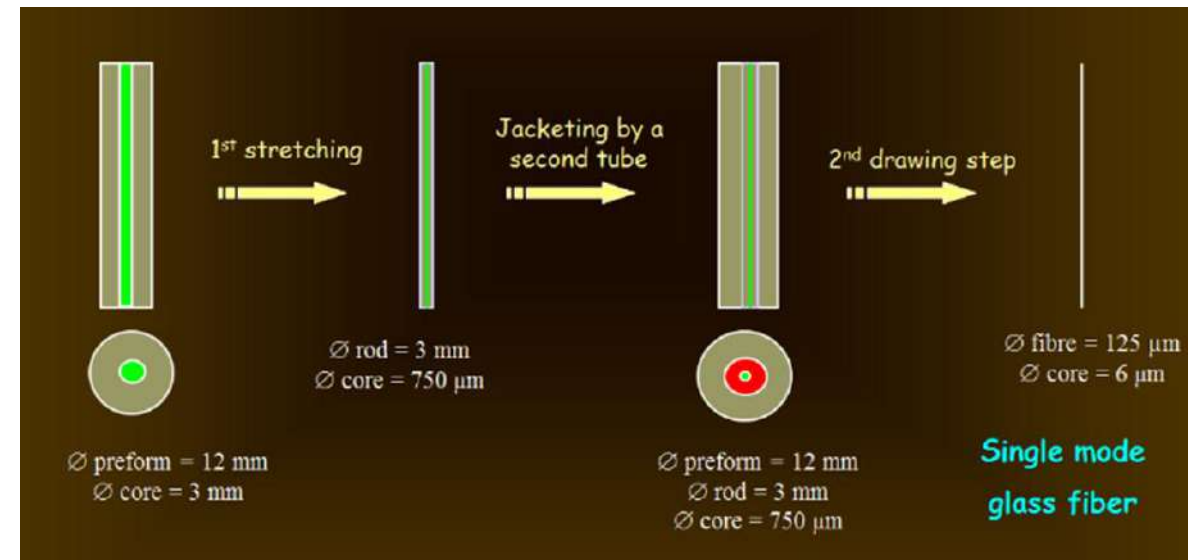
Double creuset



Extrusion



Rod in tube

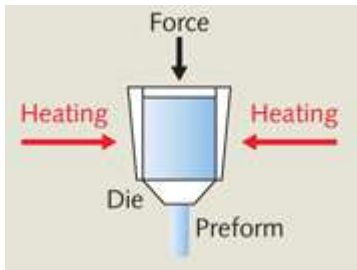




Elaboration de fibres PCF (Photonic Crystal Fiber) en ChG

Fibres à cœur creux pour un meilleur confinement de la lumière

Extrusion



La méthode du « Stack-and-draw »

Elaboration de la préforme

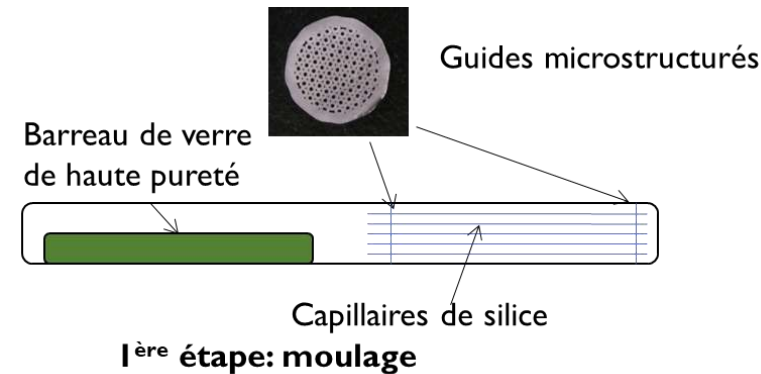


manchon

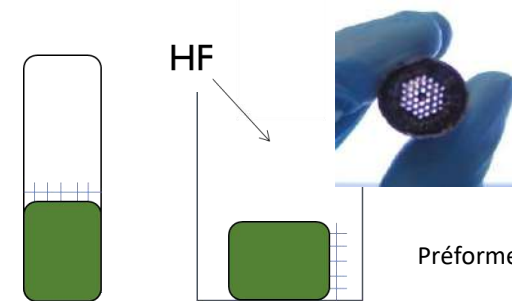


capillaires

La méthode du moulage

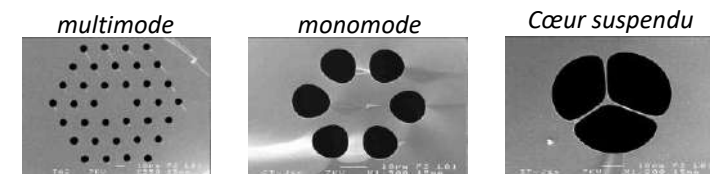


1ère étape: moulage

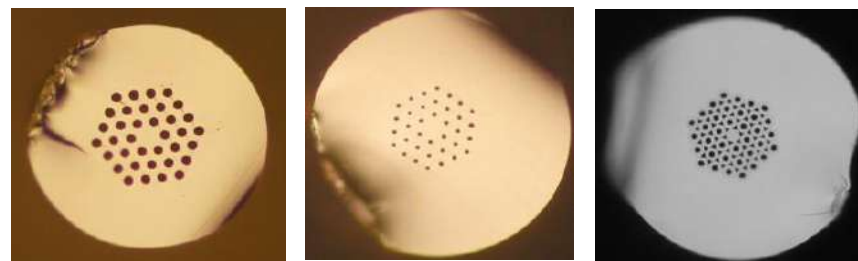


2ème étape: refroidissement et recuit

3ème étape: élimination des capillaires

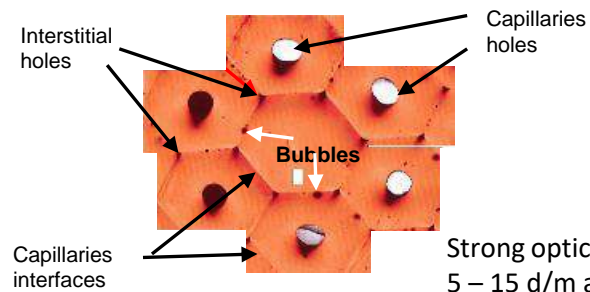


Pertes: $\approx 1 \text{ dB/m @ } 1,55 \mu\text{m}$ et $\approx 0,3 \text{ dB/m @ } 6 \mu\text{m}$



Pertes comprises entre 5 et 15 dB/m @ 1,55µm

stack and draw limits



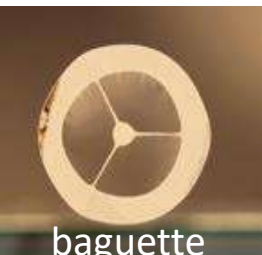
Strong optical losses 5 – 15 d/m at 1,55 µm



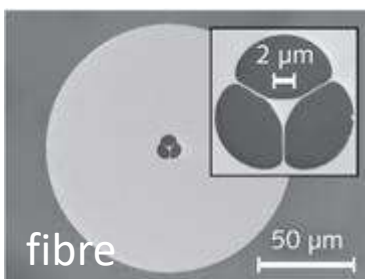
préforme



moule



baguette

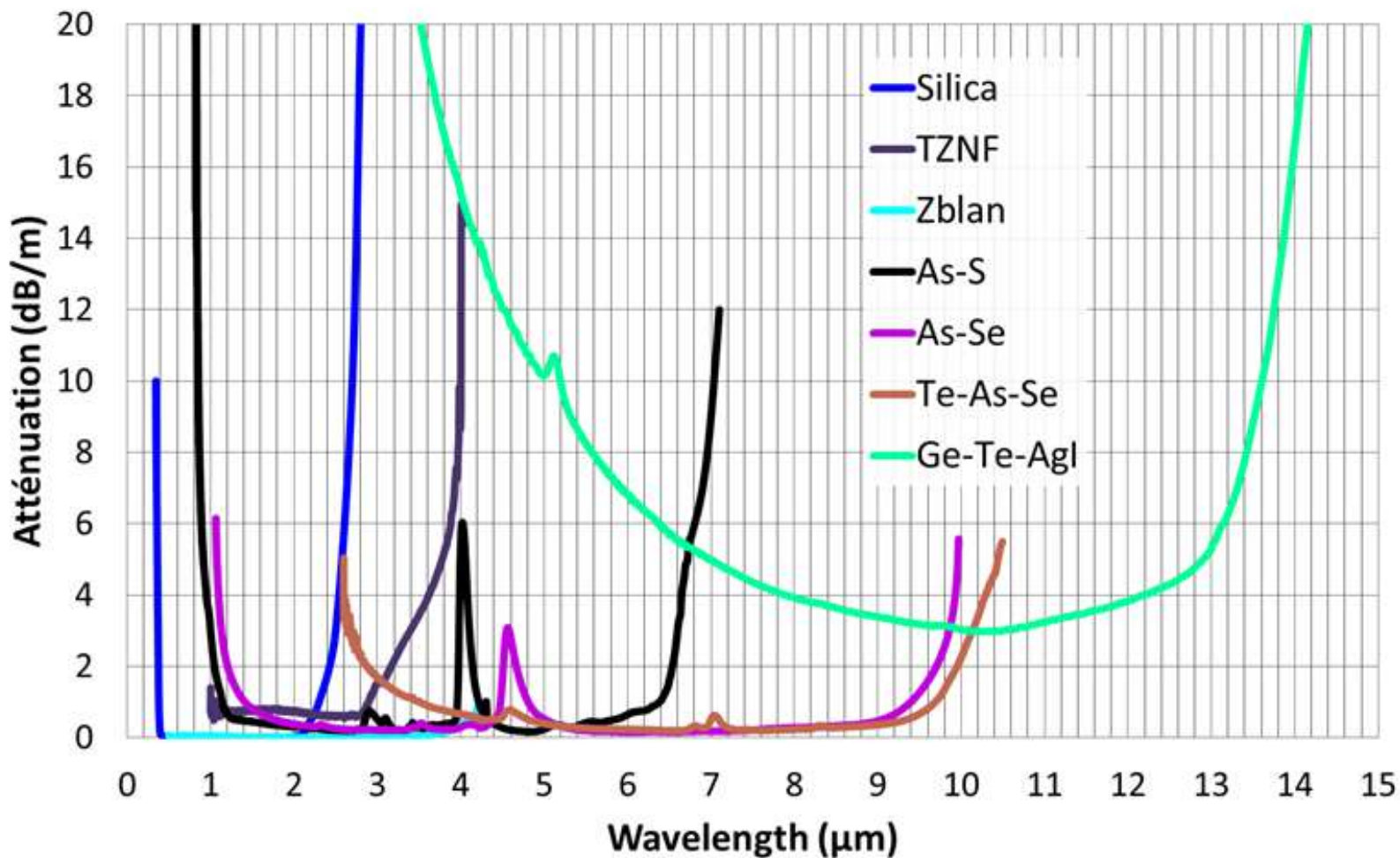


fibre



Transmission des fibres IR

□ Transmission Windows



Fenêtre fortement diminuée par rapport aux verres massifs
(absorption multiphonon sur de grandes distances)

■ Séléniure – AsSe









- Transmission 1,5 à 10 μm
- Min: 210 dB/km à 2,6μm
- $n = 2,7$
- Résistance chimique (eau, HCl...)
- Forte non linéarité (1000 x silice)

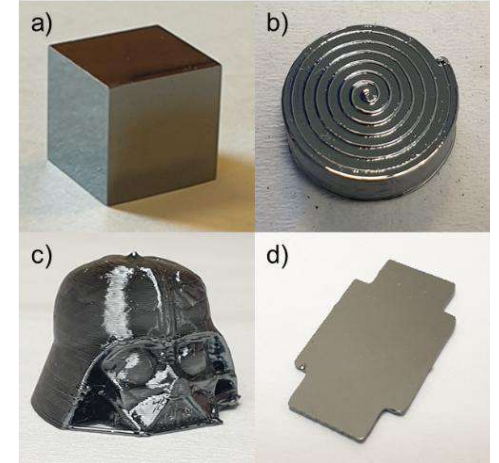
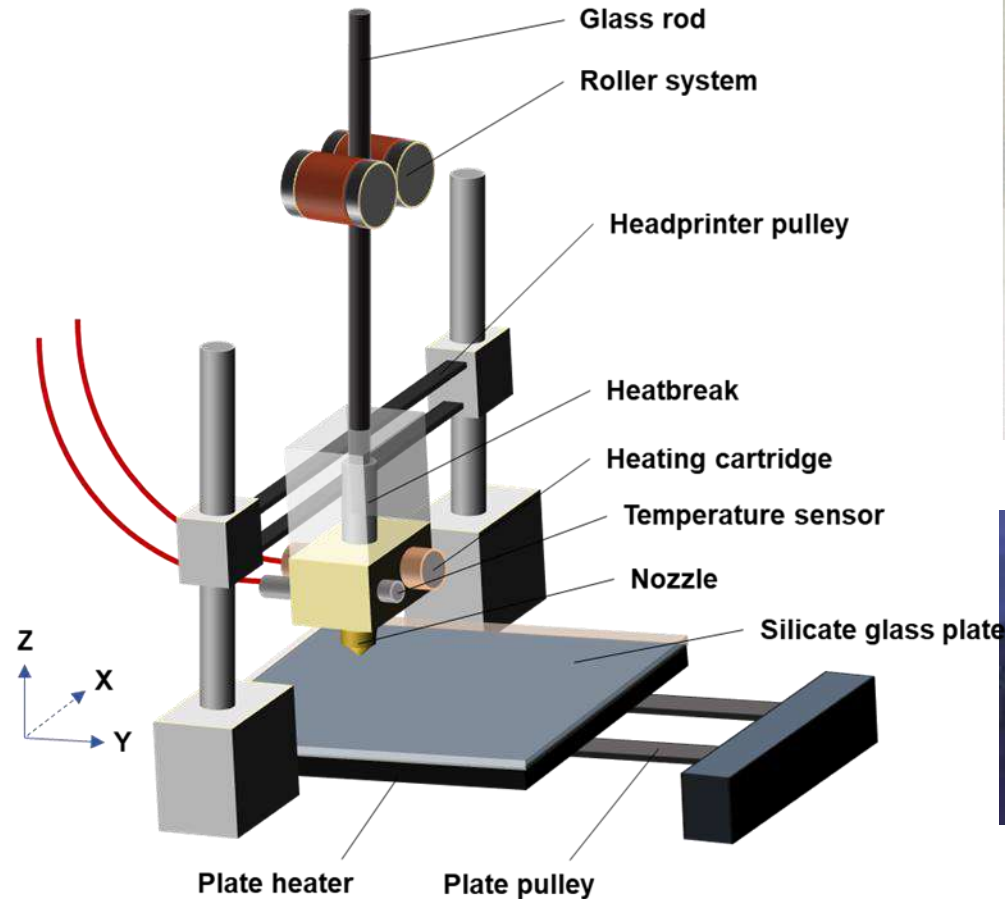




Impression 3D verres de chalcogénures

Shaping glasses : 3D glassprint

-  ✓ *Realize complex shapes*
-  ✓ *Keep IR glass transmission*
-  ✓ *Produce in large quantities*
-  ✓ *Reduce manufacturing cost*
-  ✓ *Save production time*
-  ✓ *Recyclable materials*



Réalisation de préforme pour moulage de lentilles 'free-fom'



Elaboration de fibres en verres de chalcogénures

➔ Préformes élaborées par impression 3D

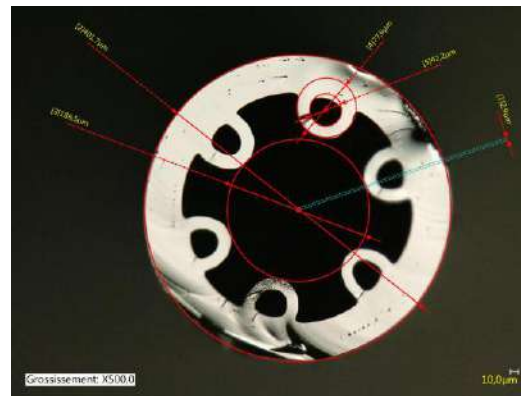
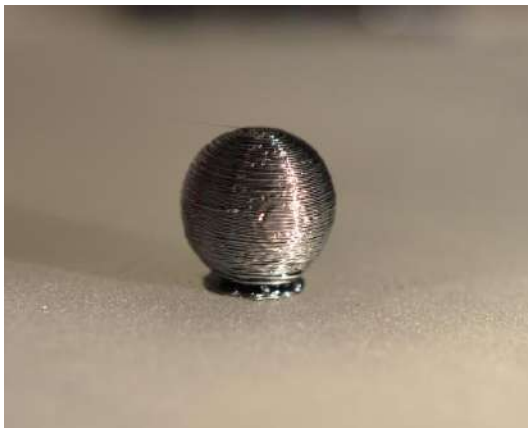
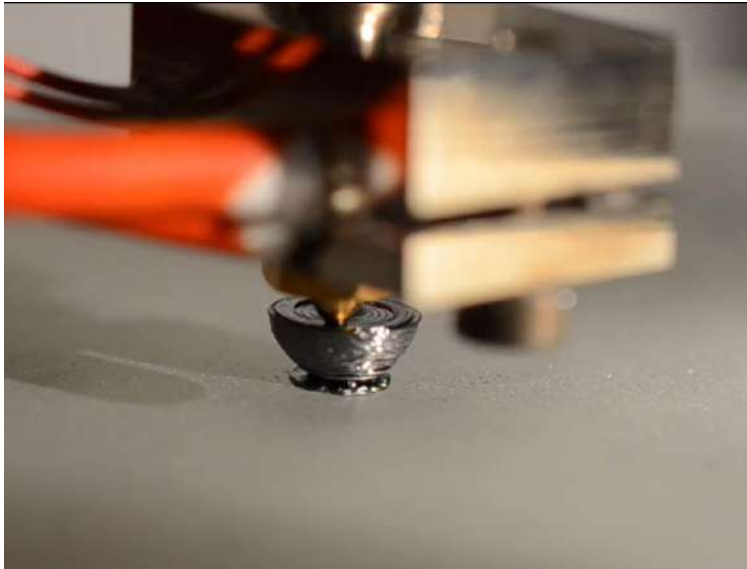
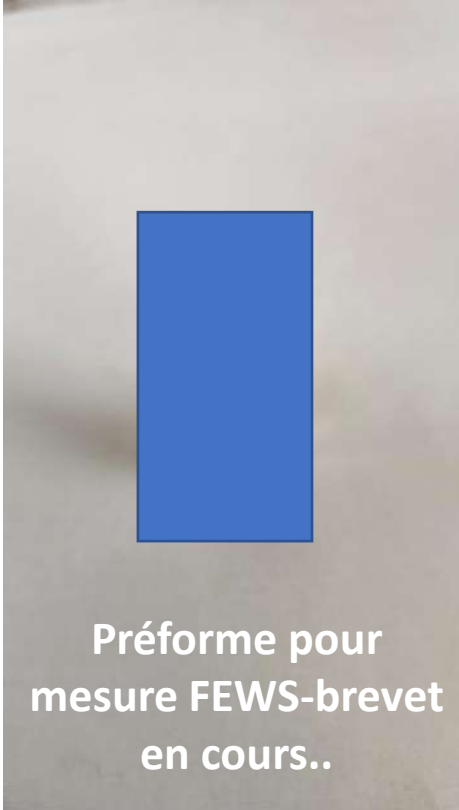


Image en champ proche de la sortie de fibre (fenêtre 7-13 µm)



Elaboration de fibres en verres de chalcogénures

Préformes élaborées par impression 3D





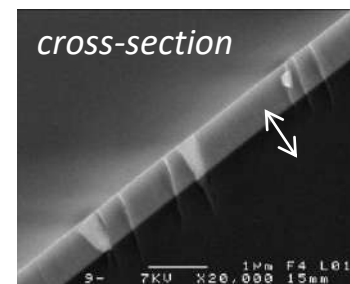
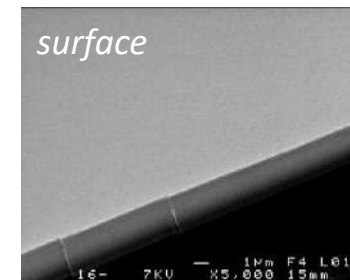
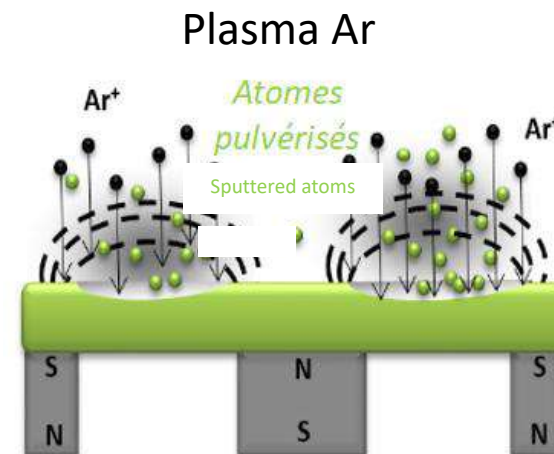
Chalcogenide thin films



Élaboration de films minces pulvérisés de chalcogénures

RF magnetron **sputtering** (dépôt physique)

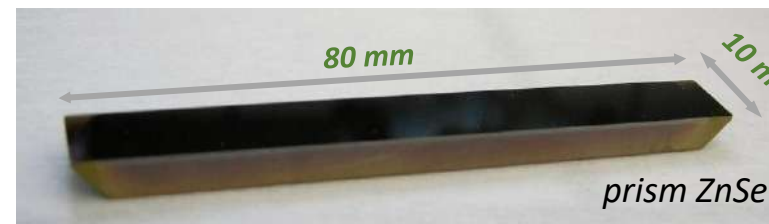
Contrôle de la composition et de l'épaisseur bonne



Si substrate



BK7 substrate



prism ZnSe

Cibles: GeSe_2 , Sb_2Se_3 ...

Applications actuelles

en bande III

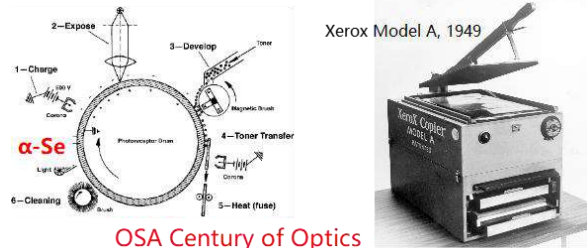


Propriétés fonctionnelles et applications



1930s

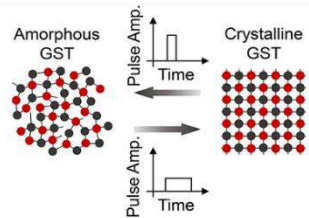
Optoelectronic semiconductor



Photocopier

1968

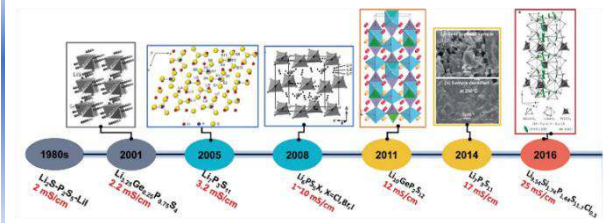
Phase-changing property



Phase-changing memory

1980s

Ionic conductivity



Solid-state battery



1870

As₂S₃ glass by Schulz-Sellack
Ann. Phys. 139, 182 (1870).

1950

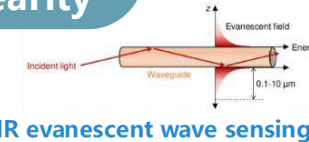
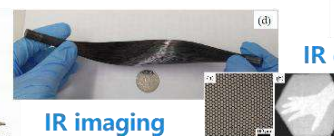
IR transparency



IR imaging lens

1970s

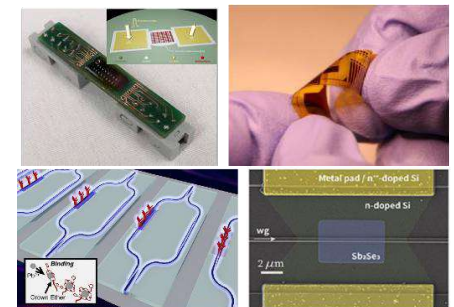
IR transparency + Optical Nonlinearity



IR energy/image transmission, IR sensing and IR supercontinuum

2010s

IR transparency + Optical Nonlinearity



Nature Photonics 2011, 5: 141-148

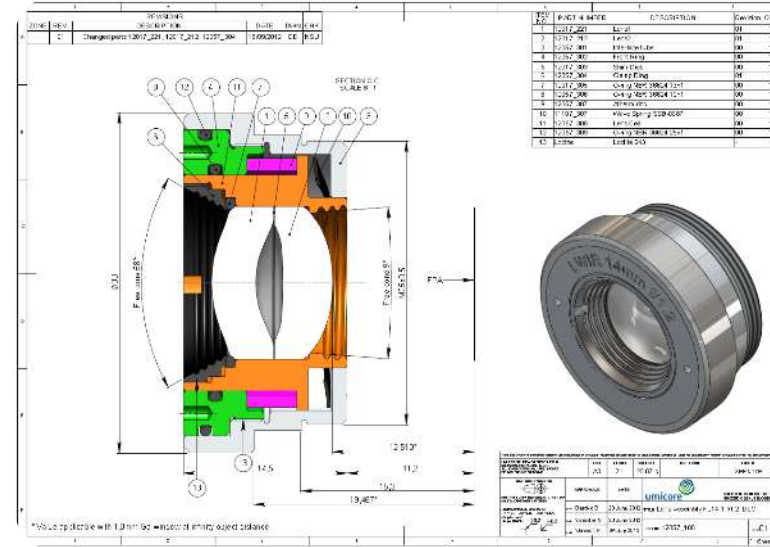
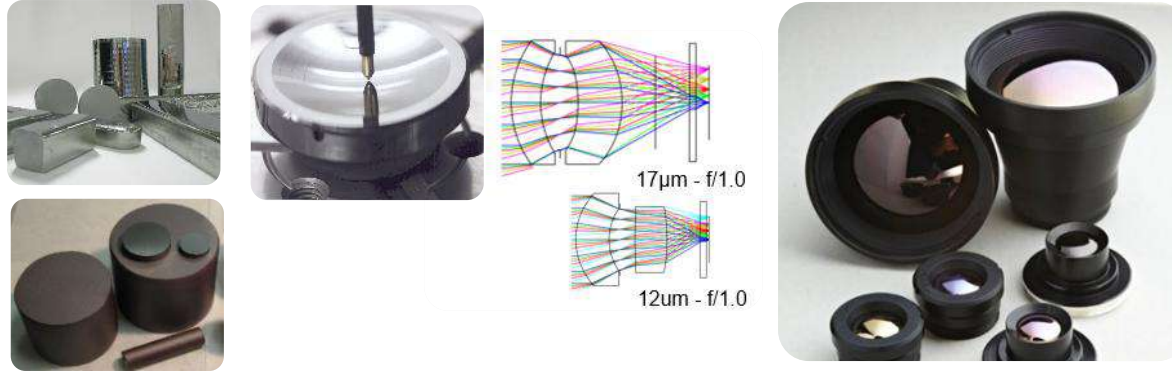
Chalcogenide photonics



Impression 3D verres de chalcogénures



Les forces d'Umicore IR Glass (Acigné, 70 collaborateurs, 24/7)



- Materials**
 - Germanium refining
 - GASIR® glass manufacturing
- Optical design**
 - Focus on low weight/size and optimal manufacturability
- Optical finishing**
 - Polishing, DPT and molding
- Optical coating**
 - Anti-reflective and hard coatings on Germanium and GASIR® incl. iDLC™
- Prototyping and testing**
 - Fully equipped / in-house
- Volume manufacturing**
 - Focus on volume commercial applications

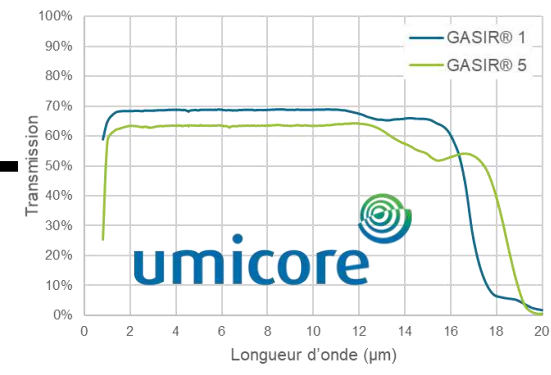
- Production annuelle en tonnes de verres GASIR
- Plusieurs millions de lentilles déjà produites



Les applications



**Thermal Core
for Original Equipment
Manufacturers**




**Thermography
(industrial & medical)**



**In-cabin
monitoring
ADAS**




**Personal Vision
System (PVS)**

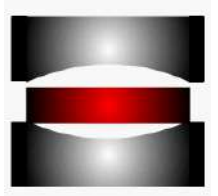


**Security &
Surveillance
(S&S)**

Thermal imagery
Cannot be blinded



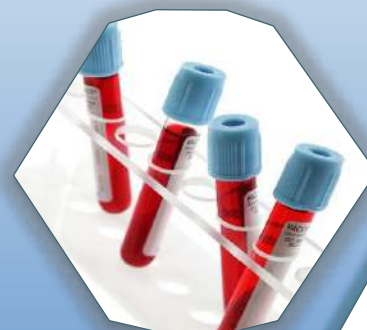
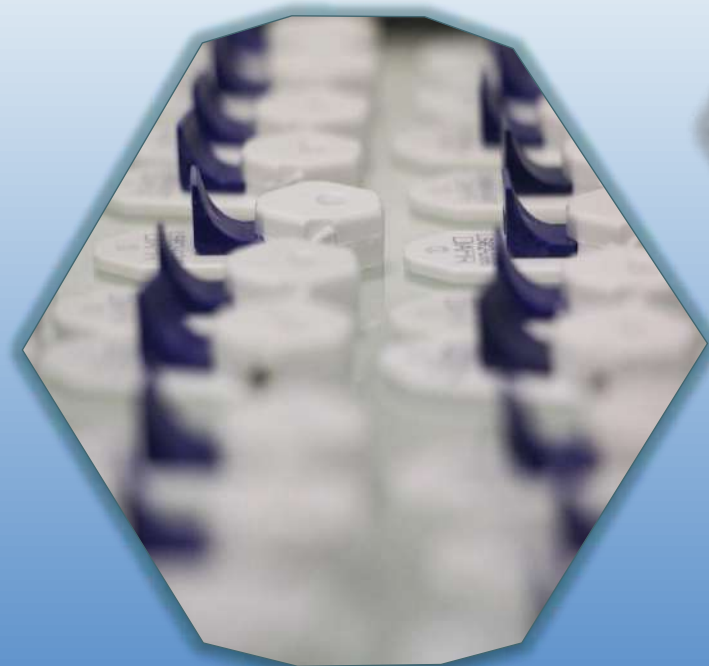
**Smart
Building**




**Consumer incl.
Smart Phone**



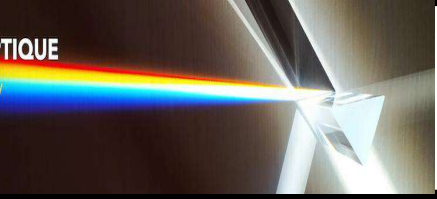
Supporting several industry players across various applications domain



**La technologie FEWS :
Fibers Evanescent wave
absorption spectroscopy**



Spectroscopie Moyen InfraRouge

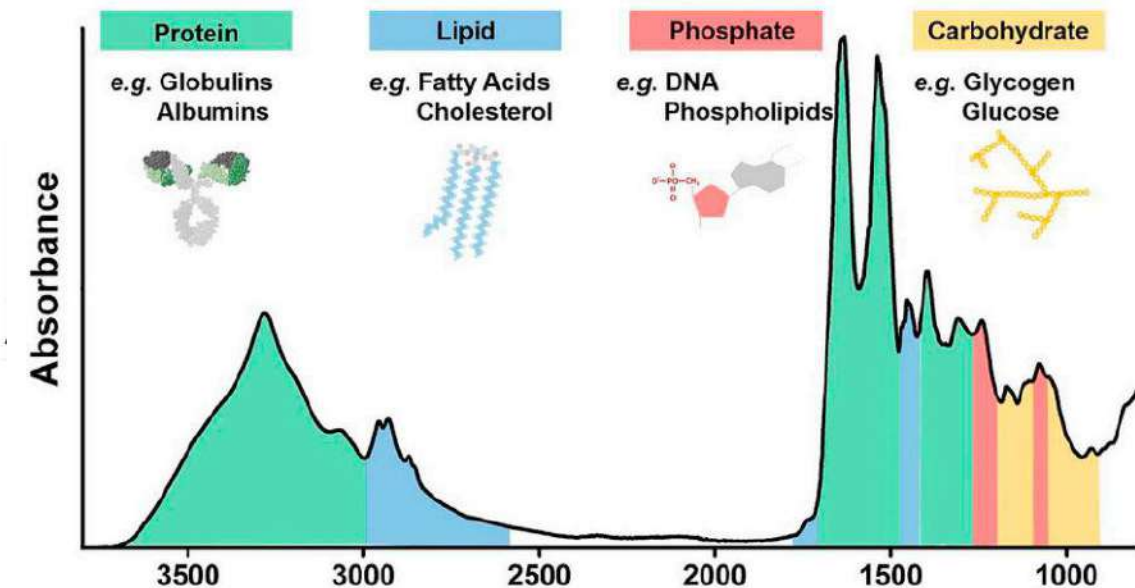
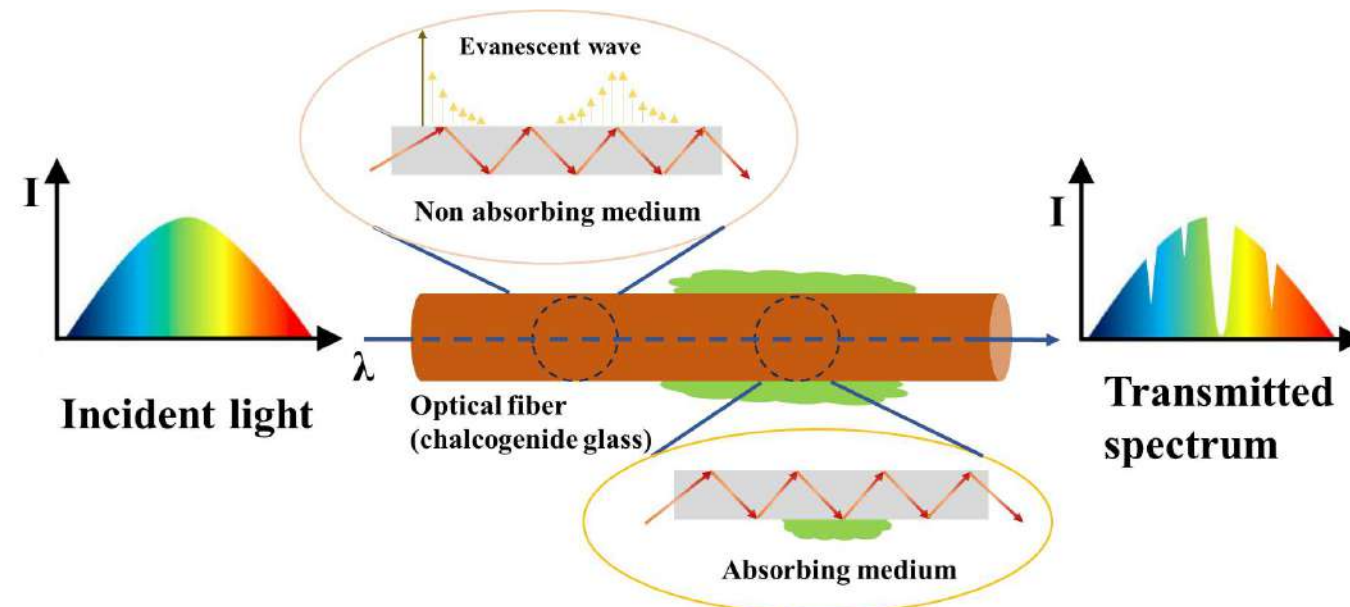


Spectre Moyen-InfraRouge (MIR)

- Le spectre MIR contient des informations sur l'essentiel des métabolites (protéines, lipides...) présents dans un échantillon. Le résultat est une empreinte métabolique de l'élément analysé, riche en information pour un diagnostic.
- Il est possible d'extraire des informations diagnostiques à l'aide d'algorithmes

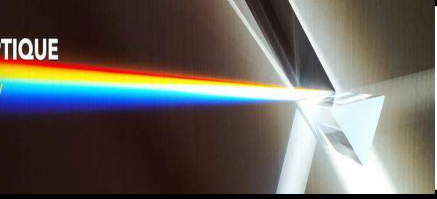
Fibers Evanescent wave absorption spectroscopy : FEWS

La spectroscopie infrarouge permet une **analyse non destructive** en détectant les pics caractéristiques des liaisons moléculaires et des groupes fonctionnels dans les composés organiques (fluides biologiques, solutions aqueuses).



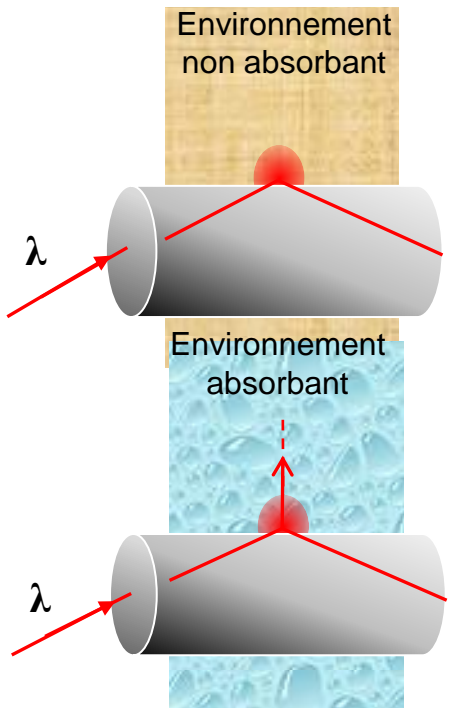


Spectroscopie Moyen InfraRouge



- **Les analyses de sang** aident à diagnostiquer des affections telles que l'anémie, les infections et le diabète en mesurant les protéines, les lipides, le phosphate et les glucides.
- Les analyses d'urine identifient des anomalies, notamment la présence de protéines, de glucose et de leucocytes, qui peuvent indiquer des troubles des voies urinaires ou des reins.

Optimisation du procédé FEWS : meilleure résolution sur un échantillonnage d'une goutte



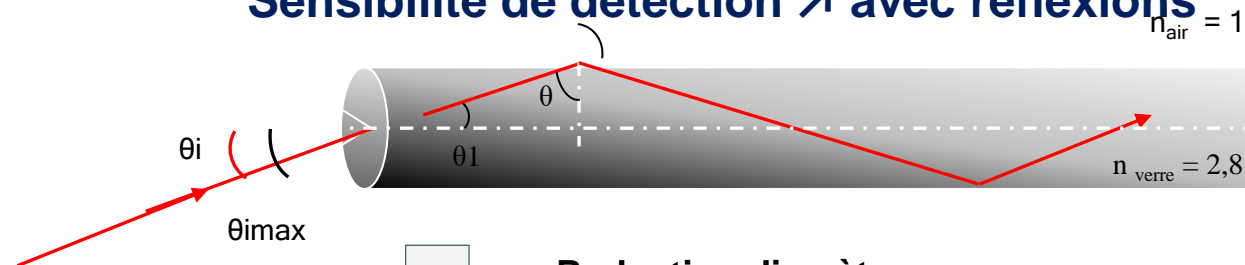
Environnement non absorbant

Pas d'énergie perdue sur l'onde évanescente

Environnement absorbant

Atténuation de l'onde due à l'absorption du milieu

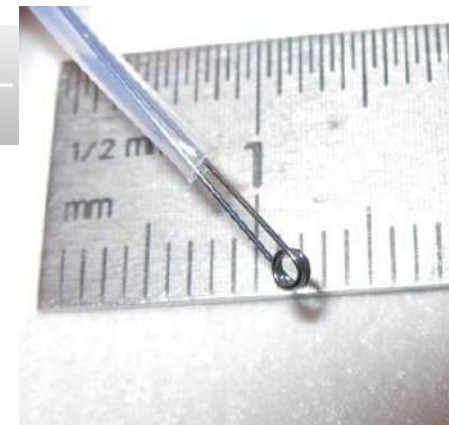
Sensibilité de détection \nearrow avec réflexions



Reduction diamètre
(Taper, attaque chimique...)



Réalisation de taper





Spectroscopie Moyen InfraRouge

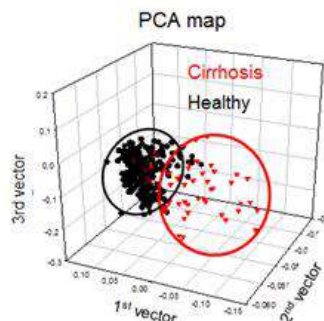


La technologie FEWS pour des tests rapides d'orientation diagnostique
Simple, précis, rapide et économique pour un usage clinique de routine

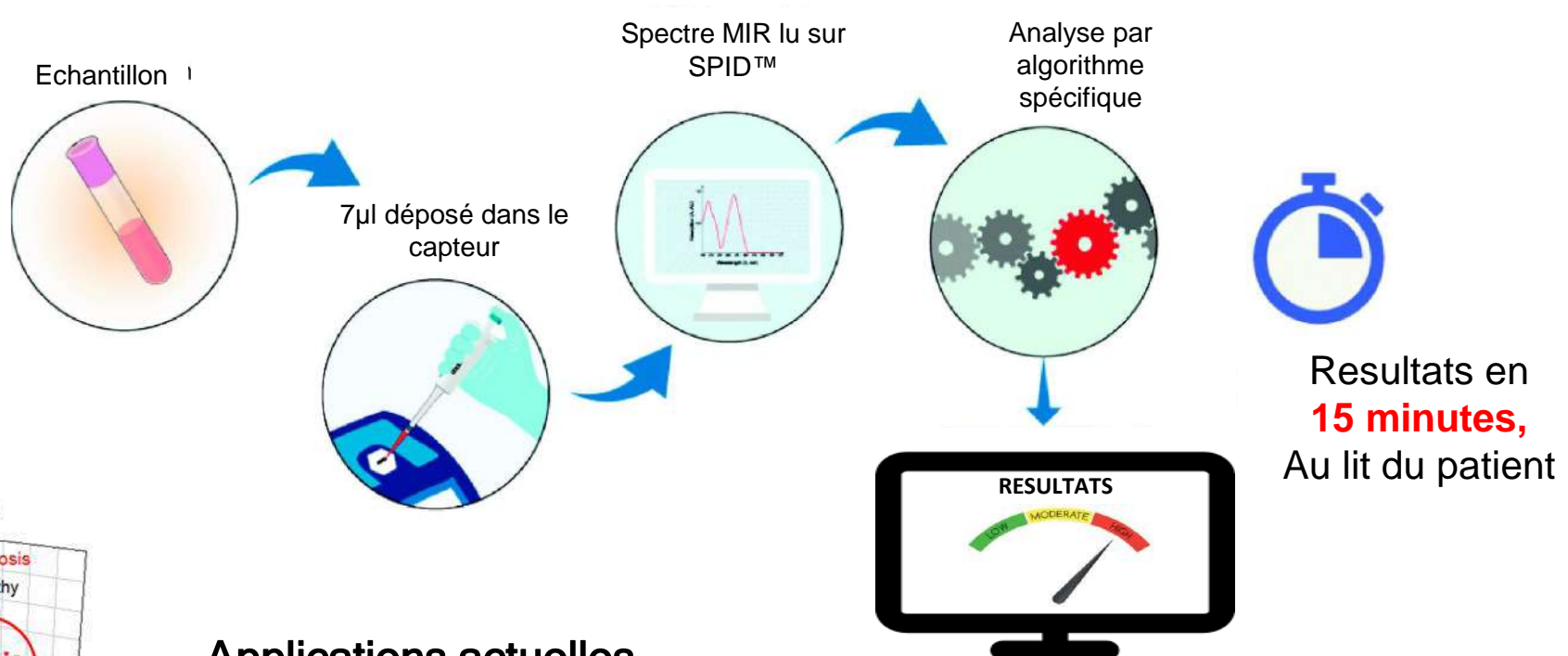
Fibre Te-As-Se encapsulée dans un capteur jetable



Plateforme intuitive SPID™



Algorithme de décision



Applications actuelles

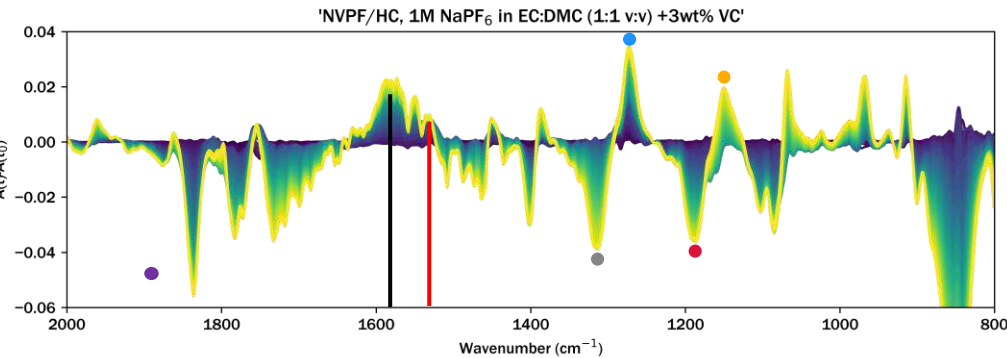
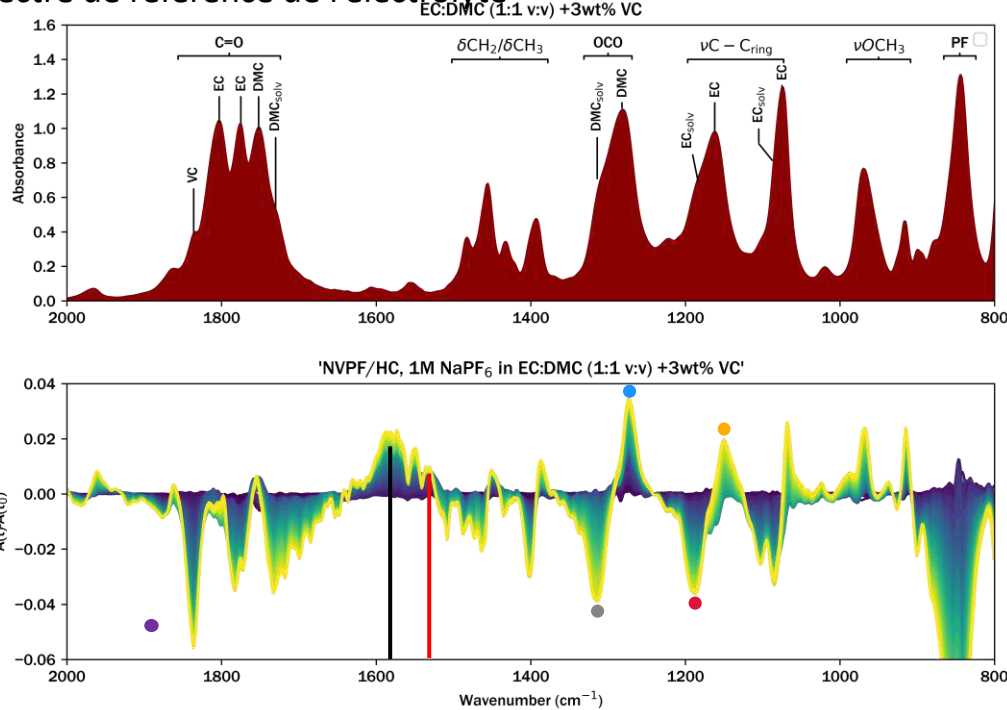
- Exclusion du risque d'arthrite septique aigue
- Test de fertilité bovine
- Recherche sur la NASH et cancers

Perspectives _ Recherche en développement

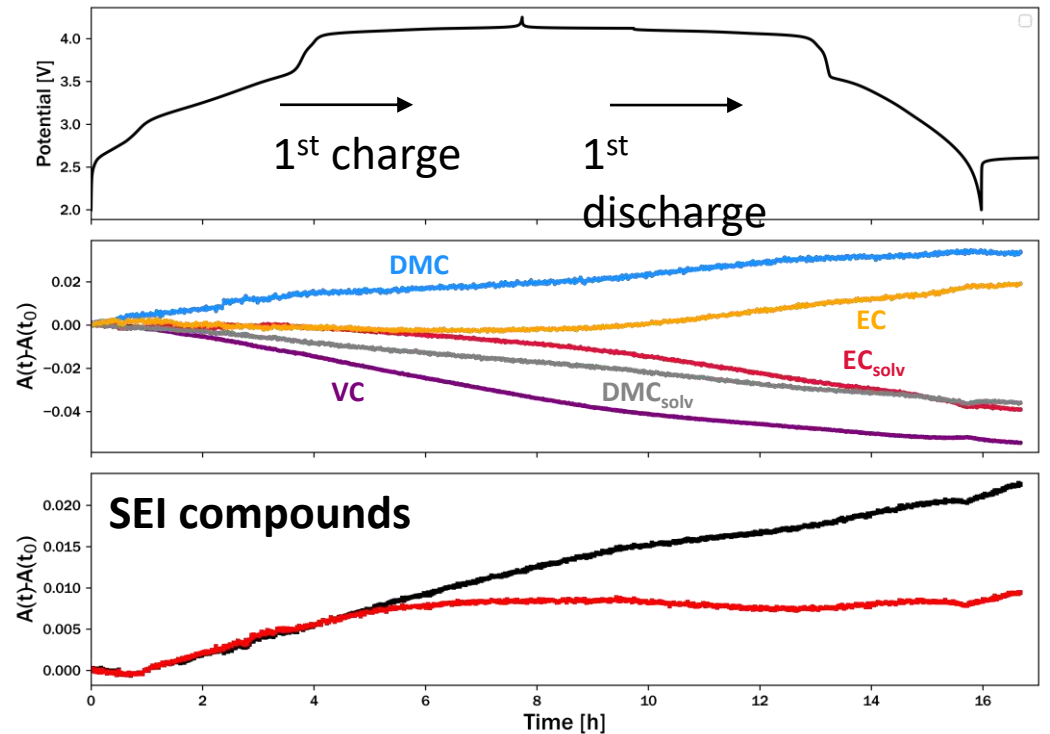
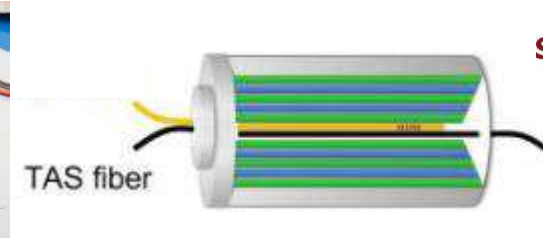
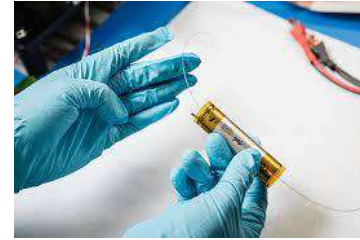


Operando IR-FEWS in commercial Na-ion batteries

Spectre de référence de l'électrolyte



- Suivi de la concentration en ions Na^+ grâce aux déplacements des bandes de carbonate solvatées
- Identification des bandes d'absorption permettant de suivre la dégradation des électrolytes dans les batteries
- Formation d'espèces ROCO_2Na et/ou Na_2CO_3 vers 1580cm^{-1} (composés SEI : Solid Electrolyte Interphase).

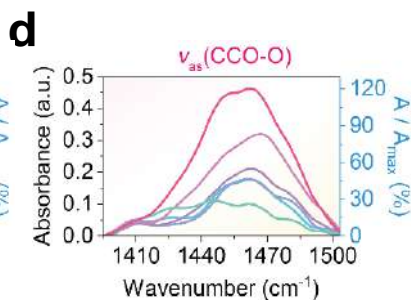
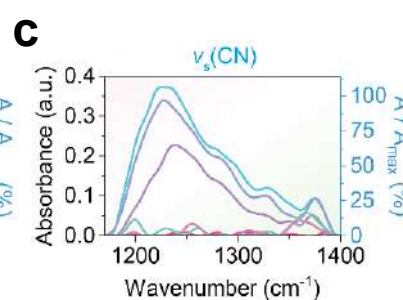
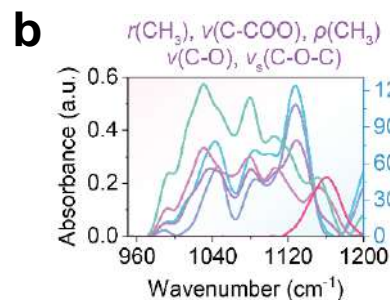
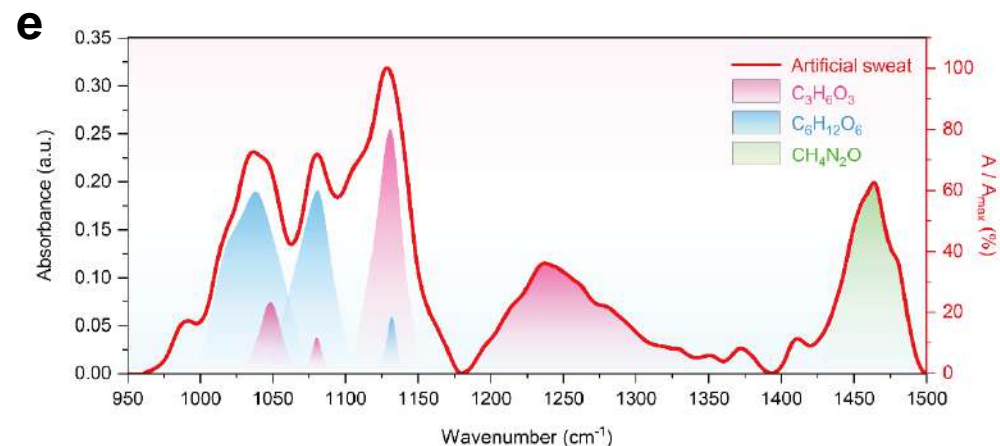
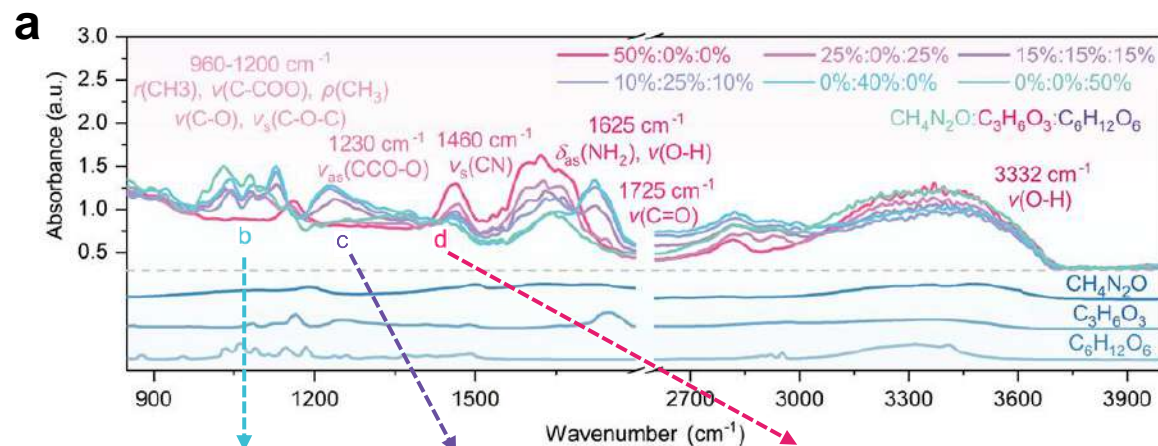


Voltage-time cycling curve, $A(t)-A(t_0)$ absorbance variation at different wavenumbers



ChG Fibres : empreinte IR et mesure de T

- ✓ Détection d'ondes évanescentes par fibre IR lors d'une simulation de transpiration
- ✓ Grâce au découplage précis de la position du pic d'absorption et de l'intensité de chaque substance, l'analyse **qualitative et quantitative** de chaque composant peut être réalisée

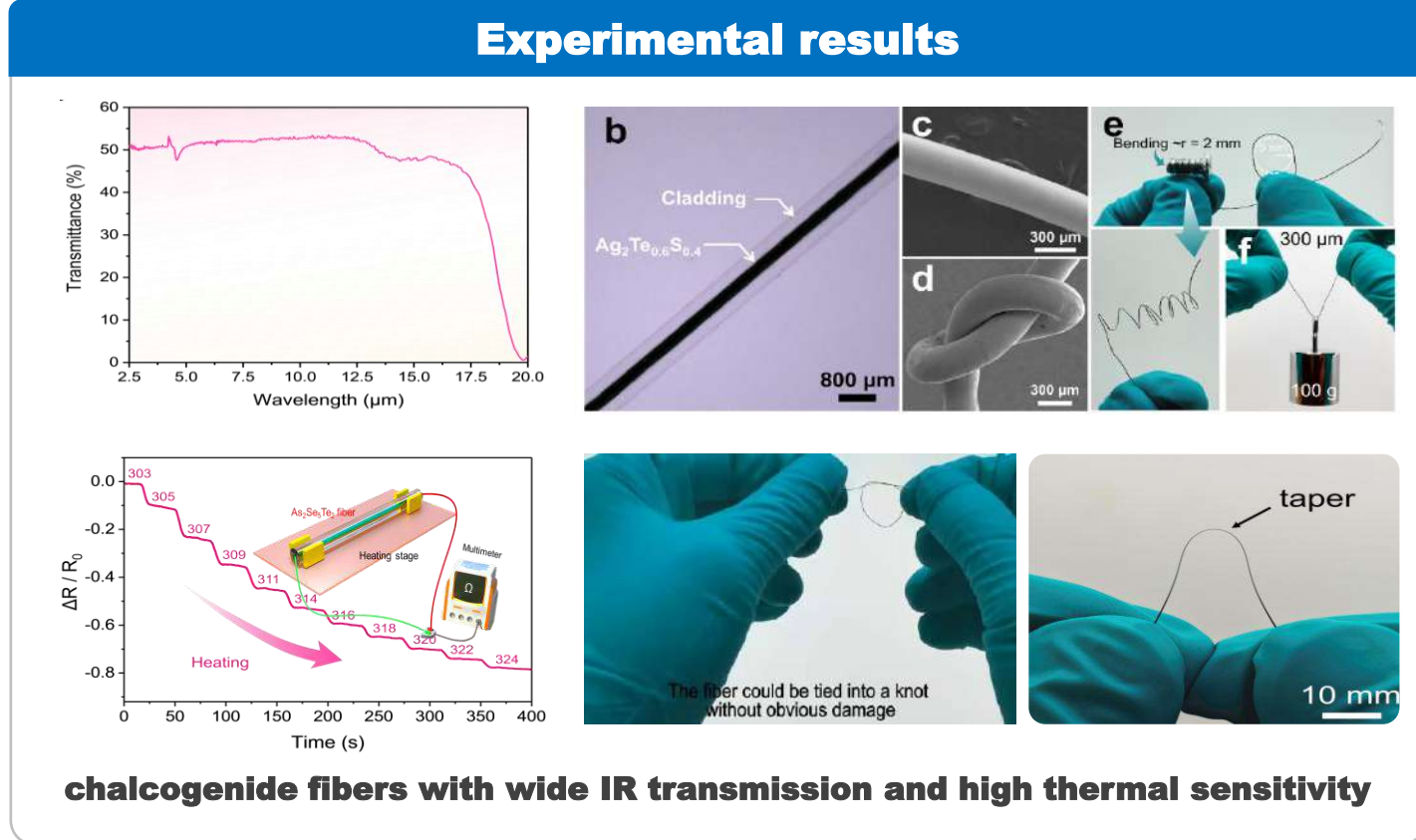


- **lactic acid** $C_3H_6O_3$: 1245 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} , 1080 cm^{-1}
- **urea** CH_4N_2O : 1460 cm^{-1}
- **glucose** $C_6H_{12}O_6$: 1035 cm^{-1} , 1080 cm^{-1}



Spectroscopie MIR : nouvelles technos

Fibrage de verre de borosilicate en gaine et de verres à base d'Ag-Se-Te à coeur



Fusion du verre de chalcogénure lors du procédé de fibrage du verre borosilicate



- Excellente flexibilité
- Bonnes propriétés mécaniques
- Faible transmission IR



Sonde de T

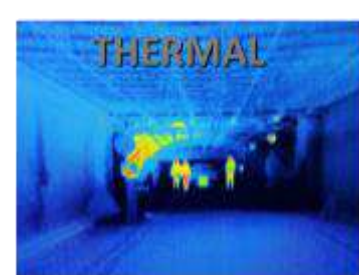


Imagerie InfraRouge



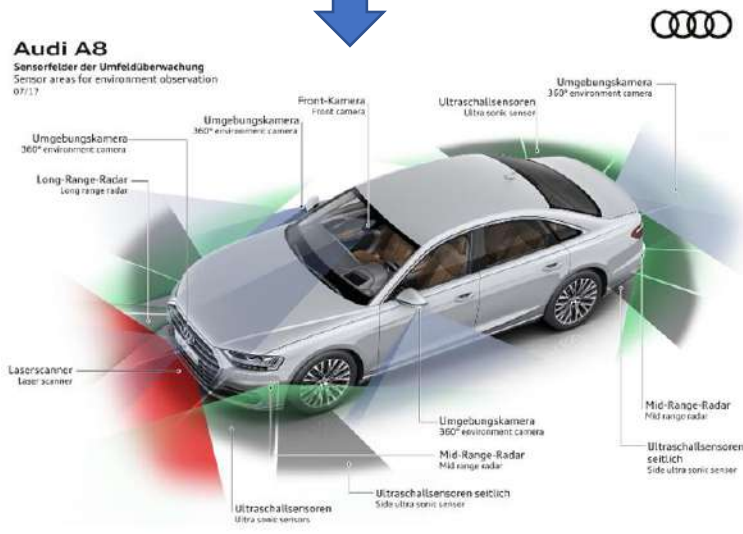
IR Optics IR with high refractive index (>3) for **autonomous car conception**

Human			Machine		
LEVEL 0	LEVEL 1	LEVEL 2	LEVEL 3	LEVEL 4	LEVEL 5
No Active Assistance System	Longitudinal or Transverse Guide	Traffic Control	Awareness for Take Over	No Driver Intervention	No Driver
	Longitudinal or Transverse Guide	Longitudinal and Transverse Guide	Take Over Request	No Take Over Request	
Hands On Eyes On	Hands On Eyes On	Hands Temp Off Eyes Temp Off	Hands Off Eyes Off	Hands Off Mind Off	Hands Off Driver Off

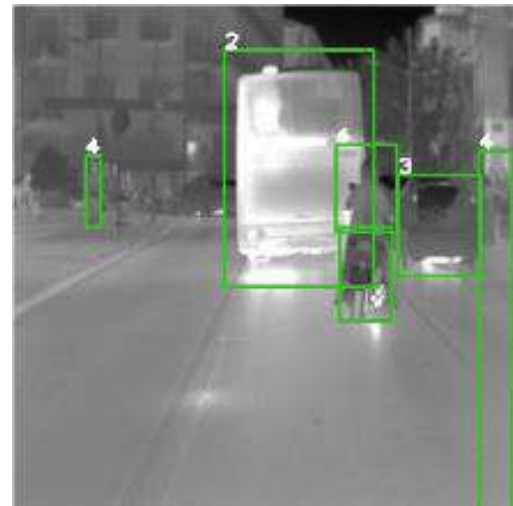


Necessity for IR vision

Pb : several accidents in the night when using only LIDAR



- Drowsiness detection
- Autonomous temperature control

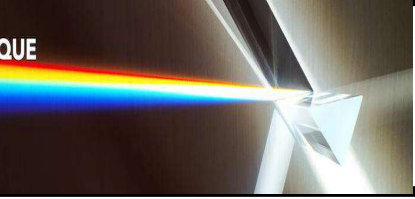


- Instant recognition of body and traffic signs

➔ Nouvelles compositions de verre à base de Te



Imagerie InfraRouge

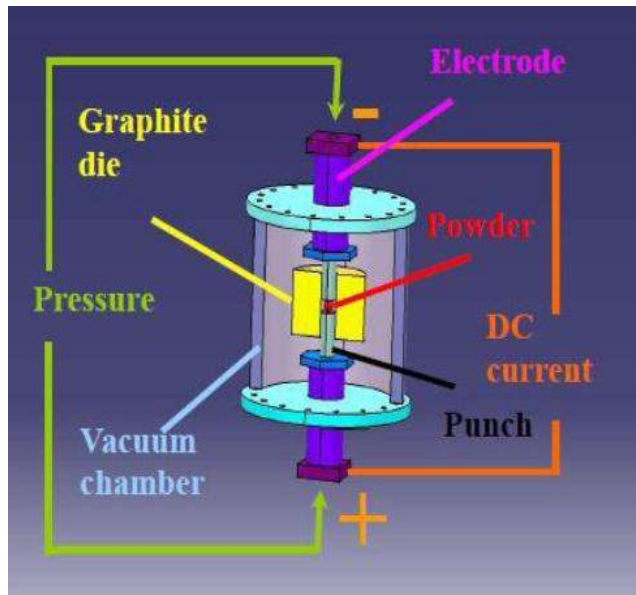


We made new IR optics for automotive applications

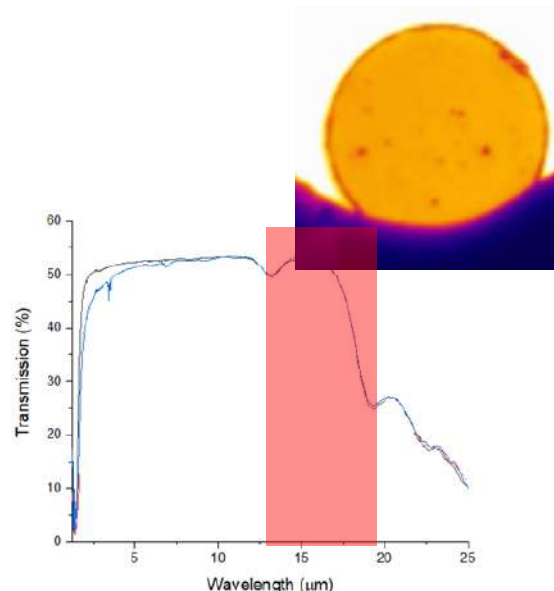
- Development of new glass formulations (**Ge-Se-Te**)
- Application of mechanosynthesis
- Sintering and powder shaping by flash sintering
- Integration into an optical device



- Verre avec un indice de refraction très élevé ($n > 3$)
- Bonne résistance mécanique
- Moulage direct de poudre sous forme de lentilles



Frittage Flash (5 min)
par Spark Plasma Sintering



Excellente transparence IR



High-index IR lenses that can be integrated into automotive devices





Imagerie InfraRouge

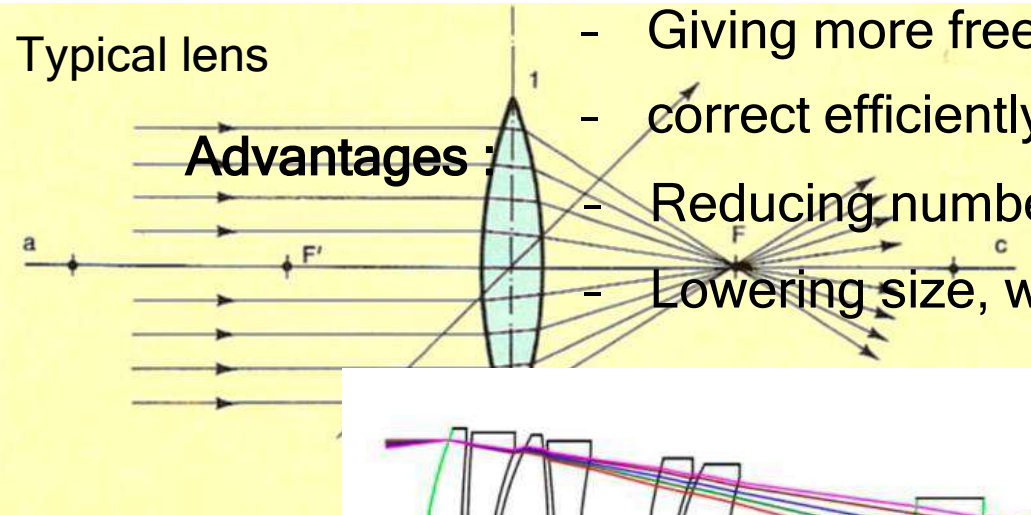


GRIN (GRadient INdex) Lenses

- Refractive index varies spatially
- Focus light by changing the refractive index of the lenses

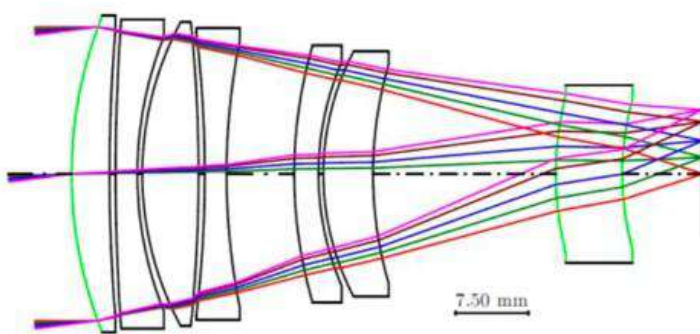


Typical lens

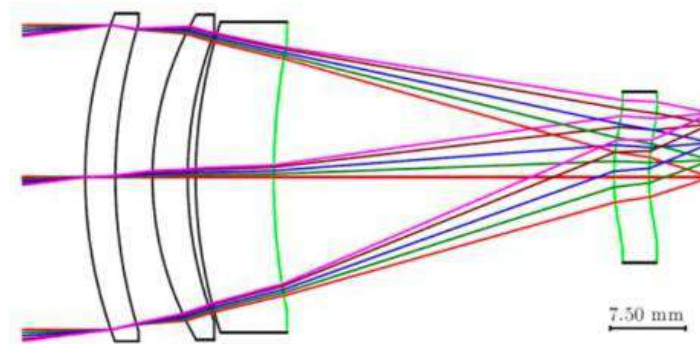


- Giving more freedom for the optical design such as simple shape
- correct efficiently thermal and chromatic aberrations
- Reducing number of lenses in the optical device
- Lowering size, weight, and cost of the camera

Light is guided t



Système utilisant des matériaux homogènes et des surfaces asphériques (en vert)



Système utilisant des lentilles GRIN et des surfaces asphériques (en vert)





Imagerie InfraRouge



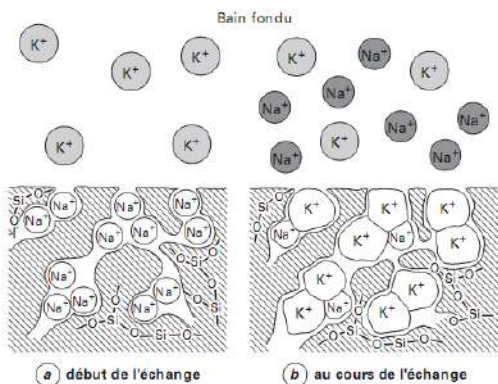
Principe

- Poling thermique
- cristallisation

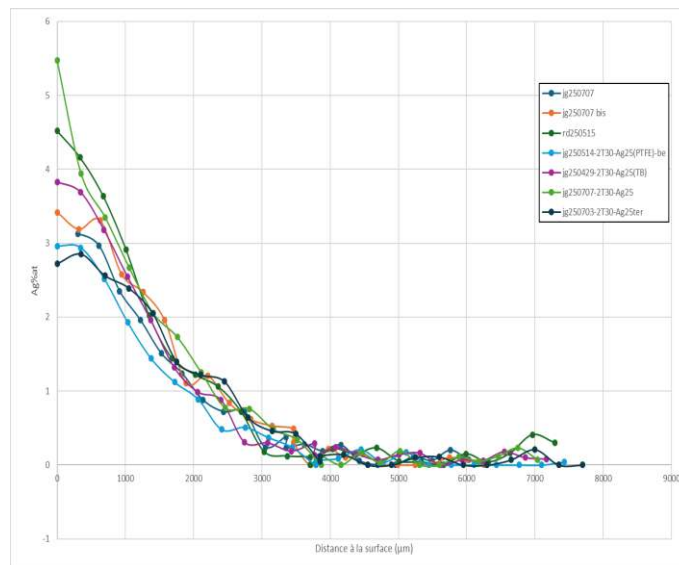
Diffusion & profil d'indice



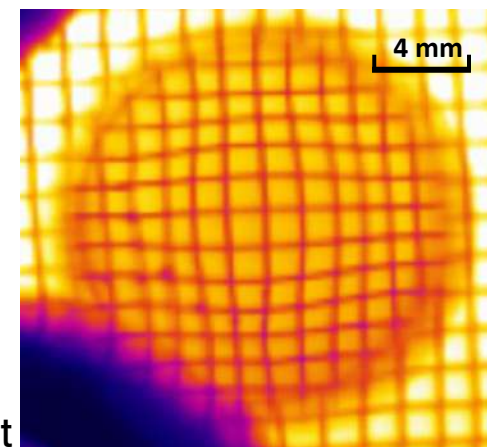
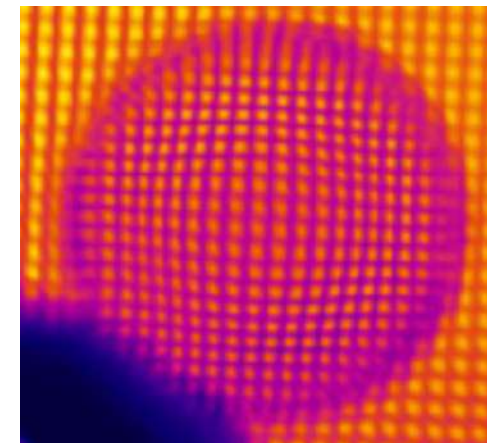
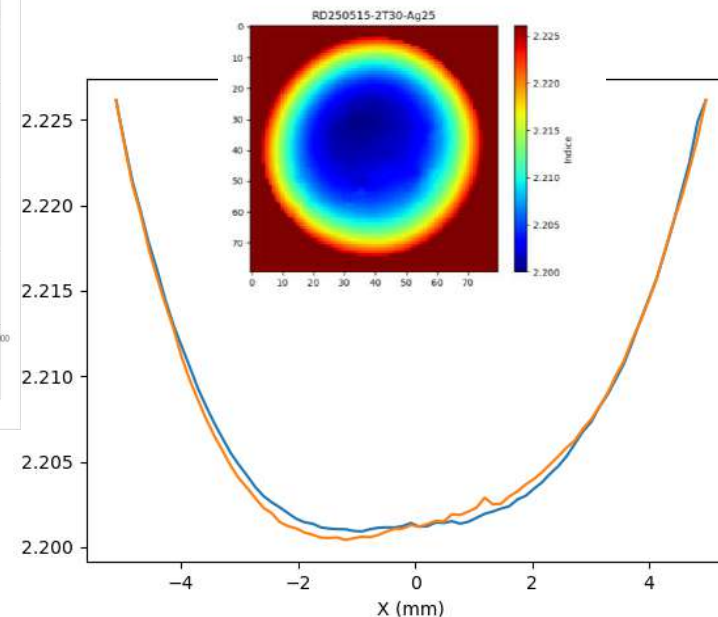
Observation camera IR



Echange ionique
entre K^+ and Na^+



Diffusion sur 5-6mm



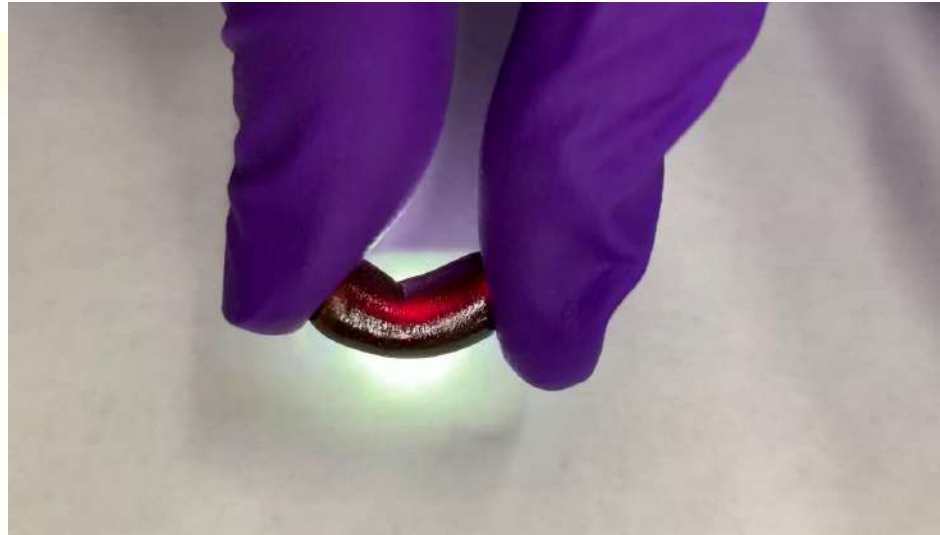
➔ GRIN Observable avec un profil d'indice cohérent

➔ $\Delta n \text{ max } 1,2 \cdot 10^{-1}$

Coût réduit, peu d'étapes, moins de perte matière



Flexible ChGs for IR

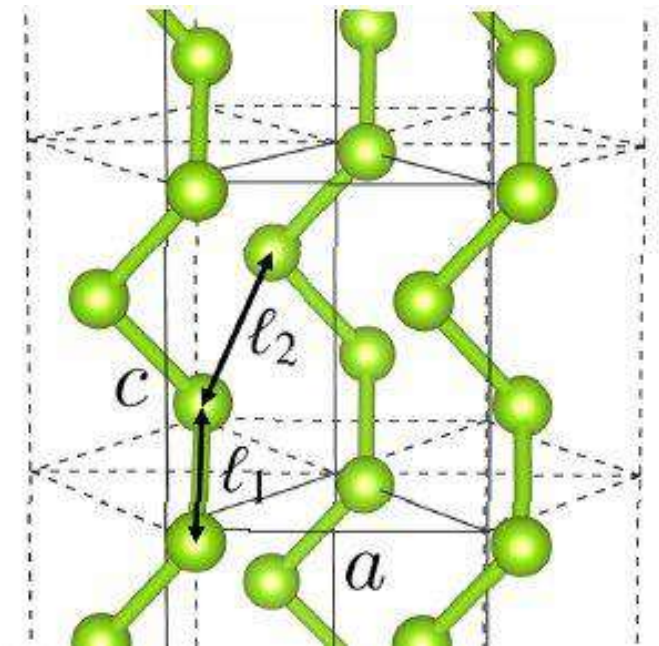


S. Sen

University of California, Davis

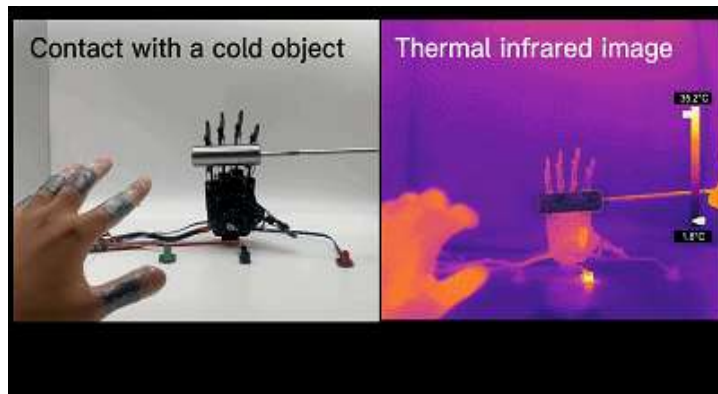
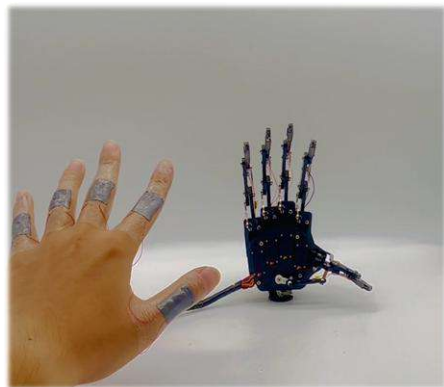
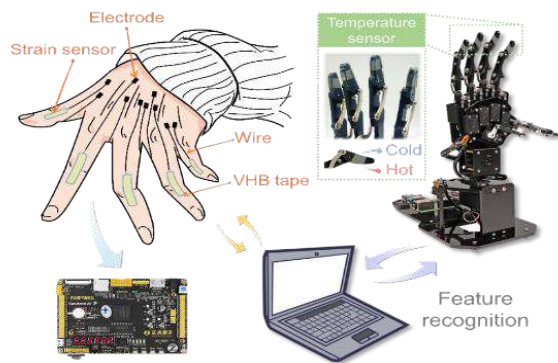
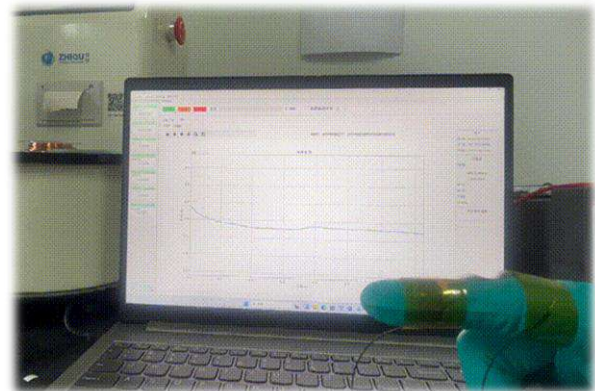
Verres à très basses T_g ($<0^\circ\text{C}$) constitués de haute teneur en S et/ou Se

- Structure à base de **chaînes 2D de S et / ou Se**
- Matériau flexible à température ambiante ou sous irradiation
- Contrôle de la courbure possible en fonction de la température





ChG Film: Temperature - strain dual sensing

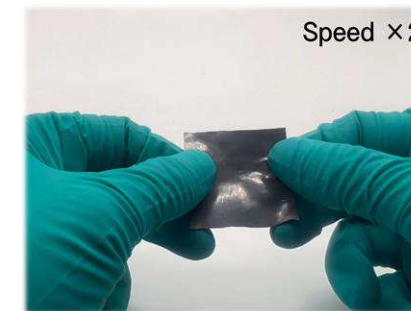


Intelligent manipulator with motion feedback and temperature sensing

Film composite PTFE / verre de chalcogène $\text{Cu}_{25}\text{As}_{35}\text{Se}_6\text{Te}_{34}$ (BM) 'de type peau':

Effet thermoélectrique (Seebeck : création d'une ddp sous ΔT)

- ✓ **Construction d'un manipulateur intelligent avec détection de mouvement et de température, réalisant le mouvement des doigts, la reconnaissance des objets chauds et froids et un retour d'information en temps réel**





Elaboration de guide d'onde dans des verres de chalcogénures

➔ Guides d'onde moyen infrarouge par photoinscription laser (cf cours Matthieu)

Inscription longitudinale

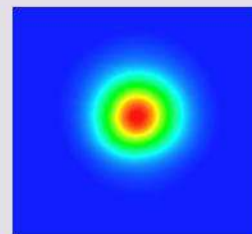
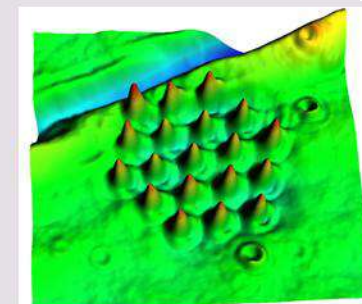
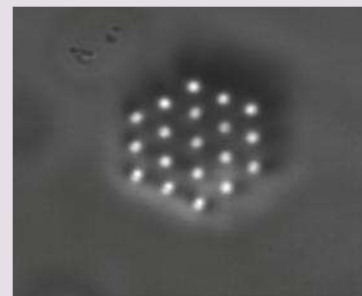
Laser femtoseconde
800 - 1030nm
200µm/s



- Haute symétrie en Δn
- Δn ajustable (10^{-3} à 10^{-2})
- Procédé point par point

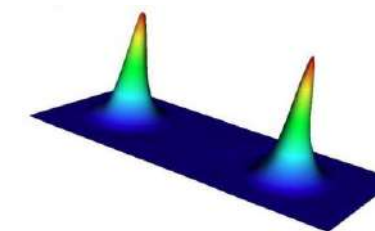
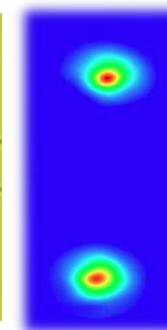
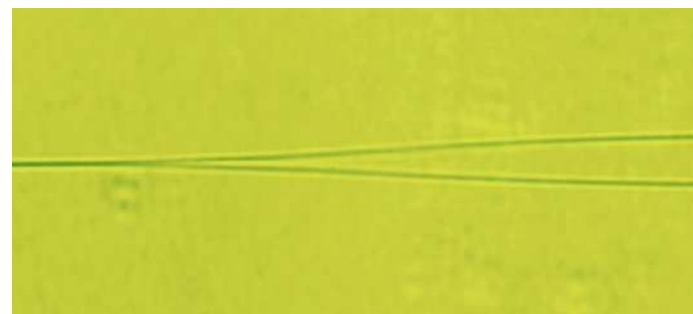
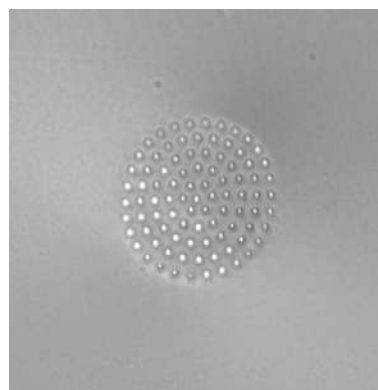
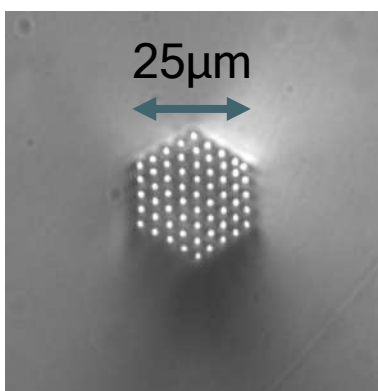
$$\Delta n > 0$$

Réalisation
d'un guide
d'indice
moyenné



Mode guidé
@ 1.55 µm

Réalisation de
guides d'onde
IR et de splitter





Micro-patterning of chalcogenide thin films

MIR optical waveguide

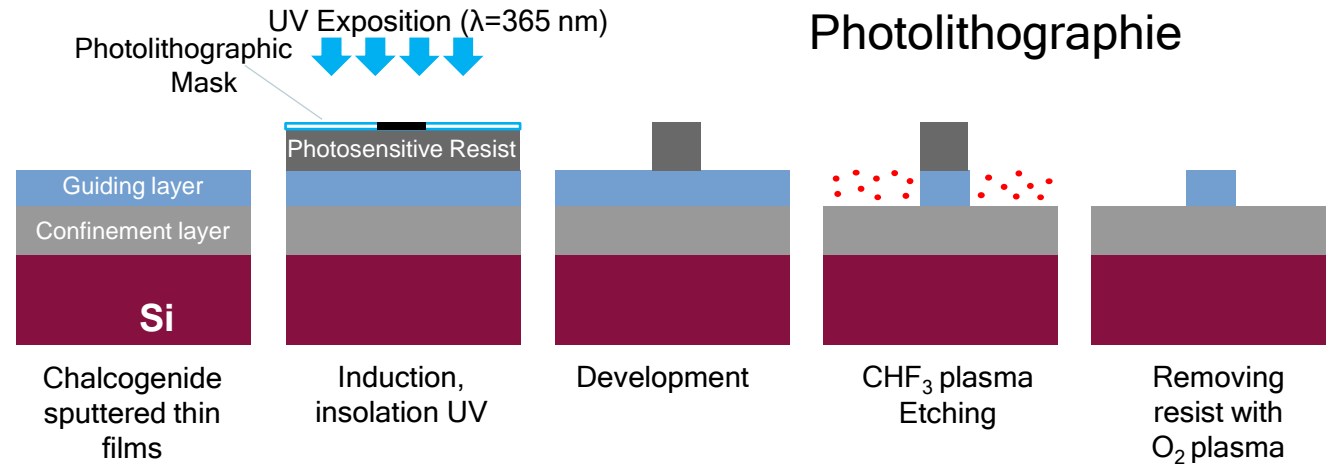
Objective

Fabrication de circuit photonique intégré

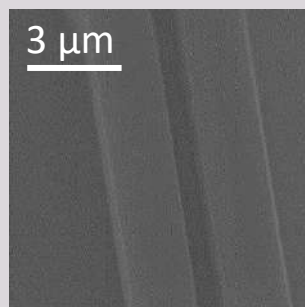
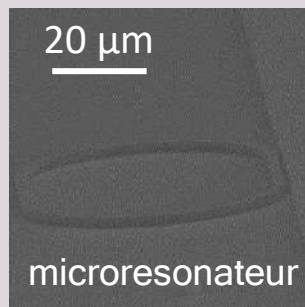
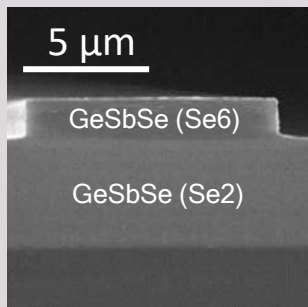
- bords droits
- faible rugosité



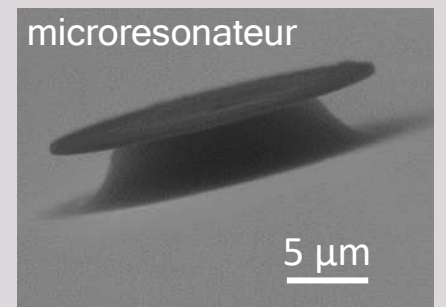
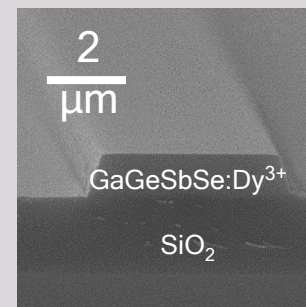
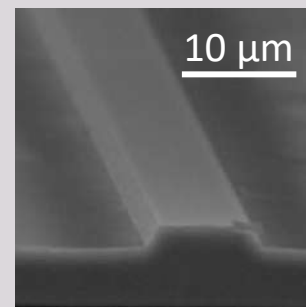
Limiter les pertes optiques



optimisation des paramètres expérimentaux
(puissance, pression de travail...)



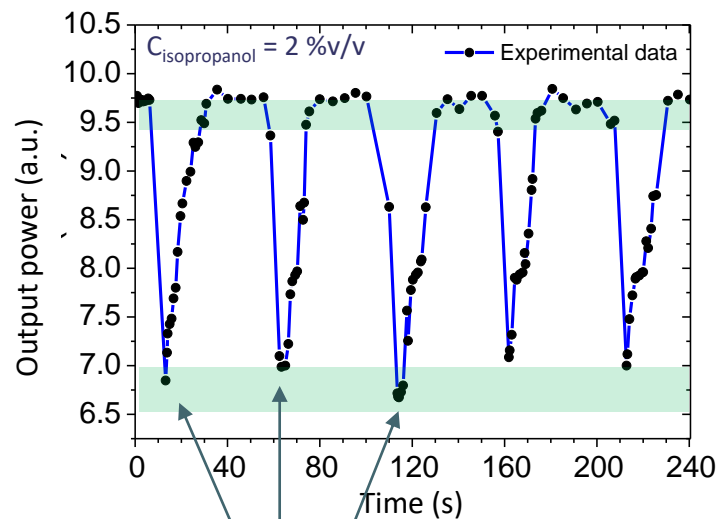
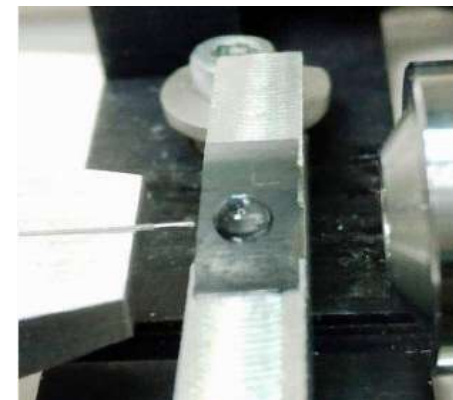
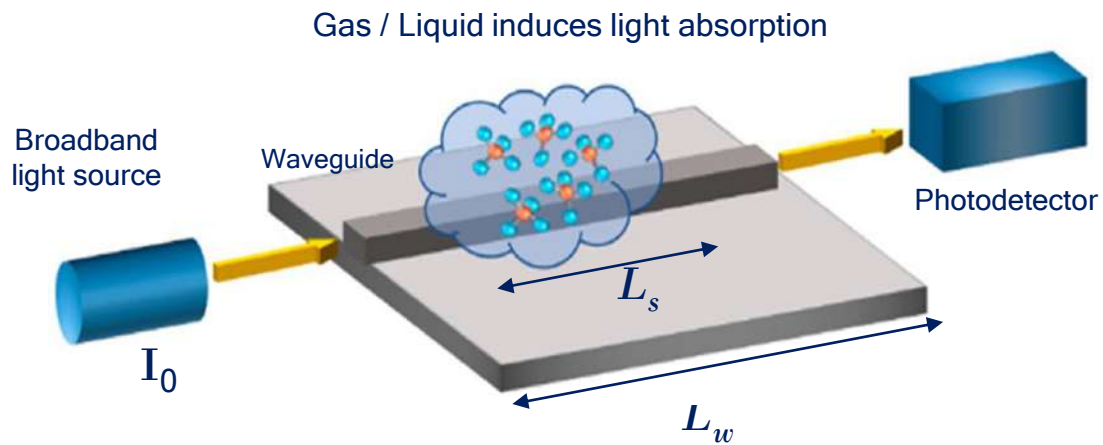
Undoped ChG



Doped ChG (luminescence)



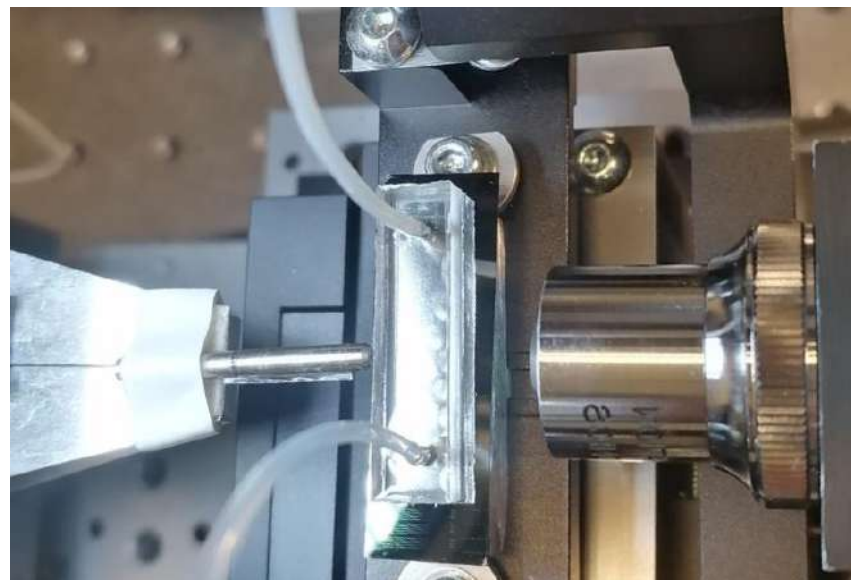
Spectroscopie d'absorption intégrée dans le moyen IR



Good repeatability ($P_{\text{out}}=0.70\pm0.02$)
Good reversibility

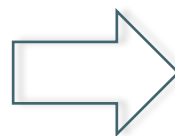


Liquid sensing experiments

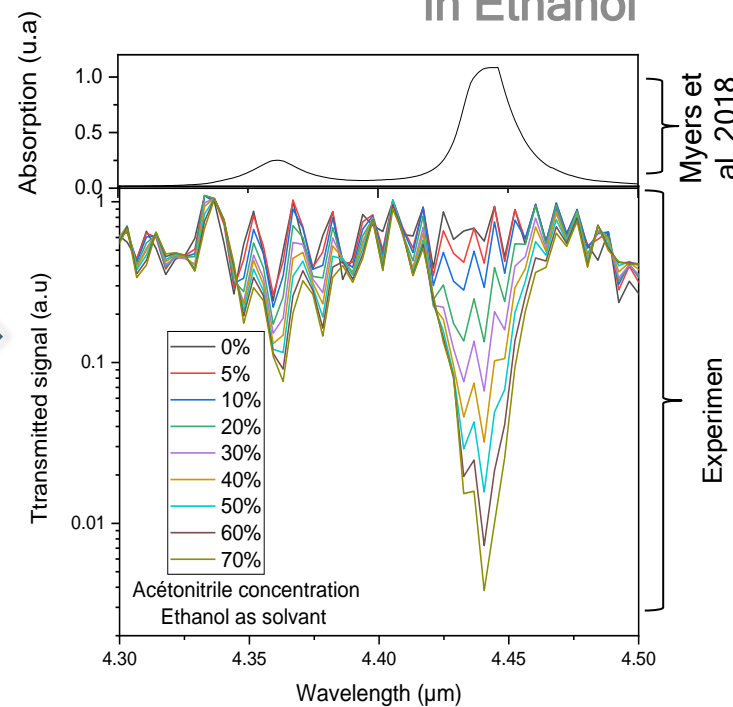


interaction length: 7.8 mm

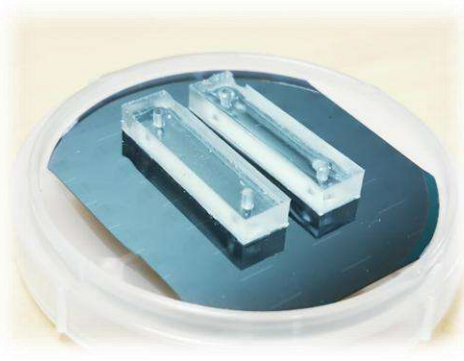
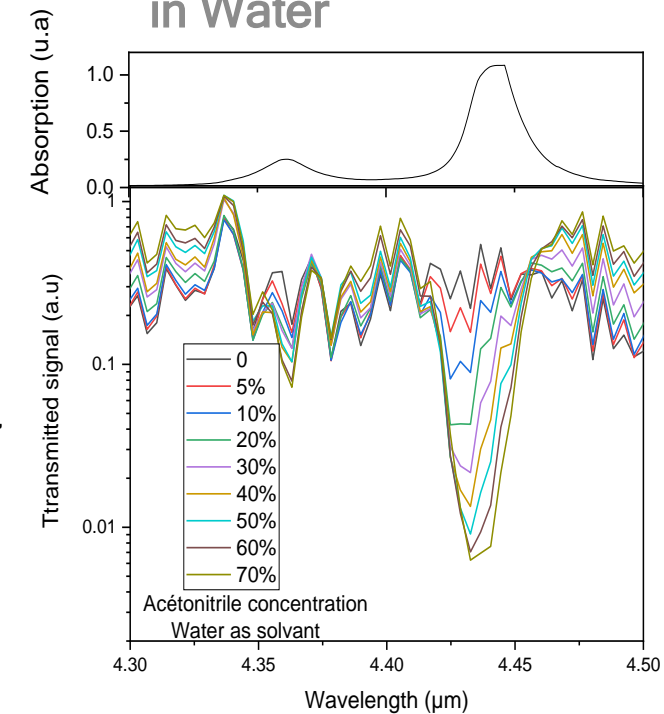
Sensing



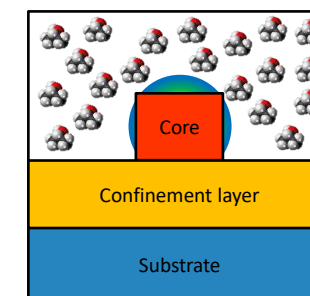
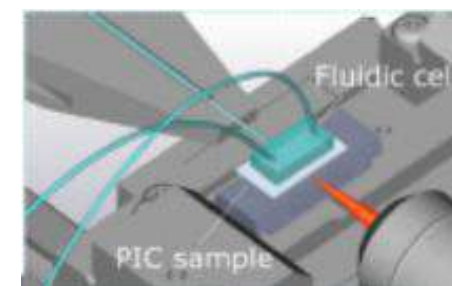
Acetonitrile diluted in Ethanol



in Water

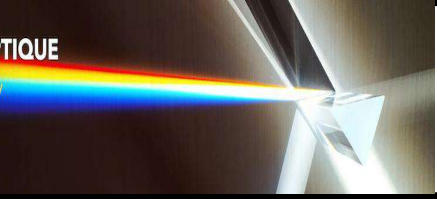


PDMS fluidic cells are bounded to control the interaction length

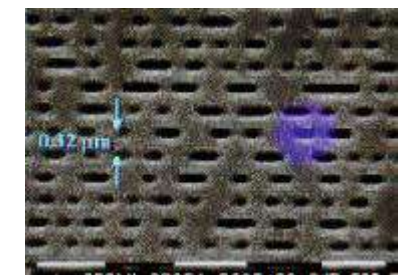




Conclusion



- Domaine IR anciennement cantonné aux applications militaires, tend à se démocratiser
- Nombreuses compositions de verres de ChG encore à découvrir
- Recyclage des ChG très peu étudié, risque sanitaire avec As, Sb
- Un autre monde s'ouvre avec la fabrication de vitrocéramiques IR (QDs, TR, céramiques transparentes...)
- Les verres de chalcogénures pas uniquement pour l'IR (electrolytes solides Li_3PS_4 , matx. à changement de phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, cellules PV Sb_2Se_3 ...)





Remerciements Vous

