



Luminescence et chalcogénures, du fondamental aux applications potentielles

V. Nazabal

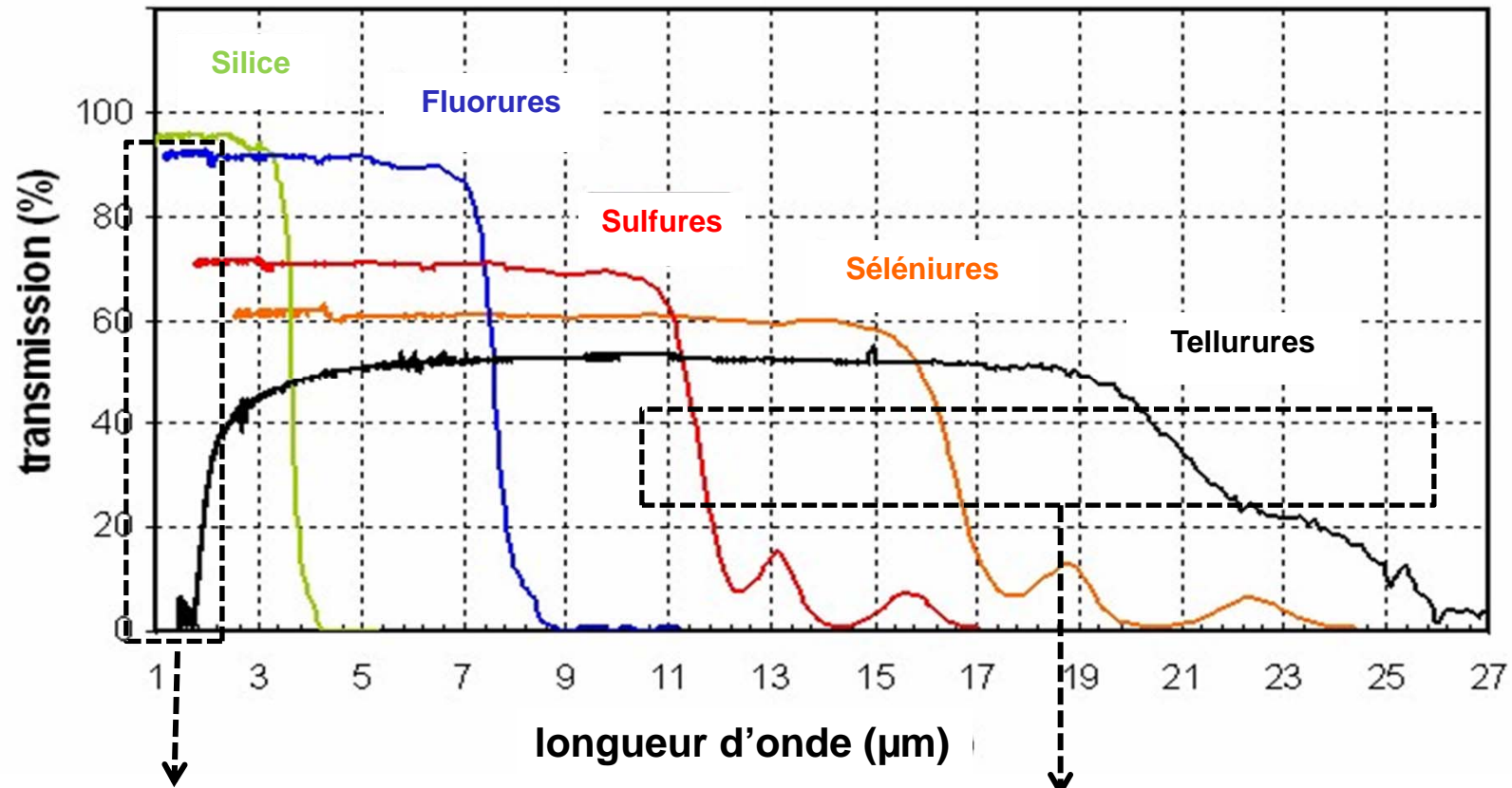
**Chargée de Recherche CNRS
Equipe Verres & Céramiques
Institut Sciences Chimiques de Rennes (ISCR)
Université de Rennes 1**

Programme Atelier « Terres Rares » - Nice, 10 & 11 septembre 2012

Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonons
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)

Verres de chalcogénures : transmission optique



Gaps optiques allant de 1 à 3 eV :
2-3 eV sulfures, 1-2 eV séléniures
0,8-1,5 eV tellurures

Coupure multiphonons :
10-12 μm pour les verres sulfures
15-17 μm pour les verres séléniures
20-25 μm pour les verres à base de tellure

Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonon
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)

Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonon
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)

Particularités des verres de chalcogénures

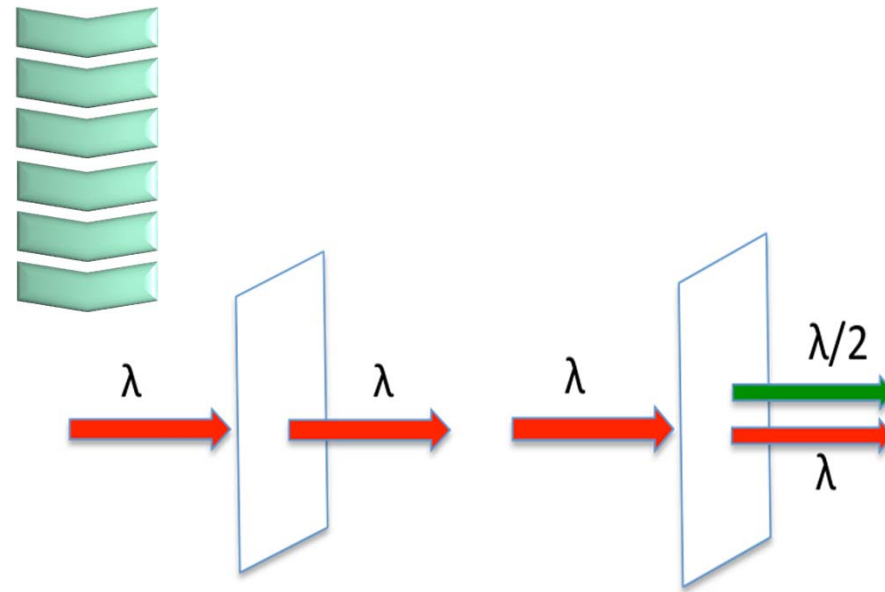
- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice
- ❖ **Non-linéarité optique**
- ❖ Faible énergie de phonon
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)

Verres de chalcogénures : propriétés non-linéaires

$$\vec{P}(\omega, \dots) \cong \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots \right)$$

Exemple d'application:
Conversion de fréquence
Electrooptique modulateurs...

$\chi^{(2)} = 8 \text{ pm/V}$ for $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2SG)



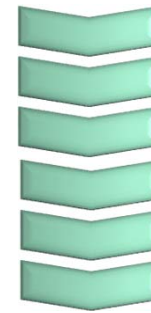
Centrosymétrique

Non centrosymétrique

Génération de second harmonique GSH

Verres de chalcogénures : propriétés non-linéaires

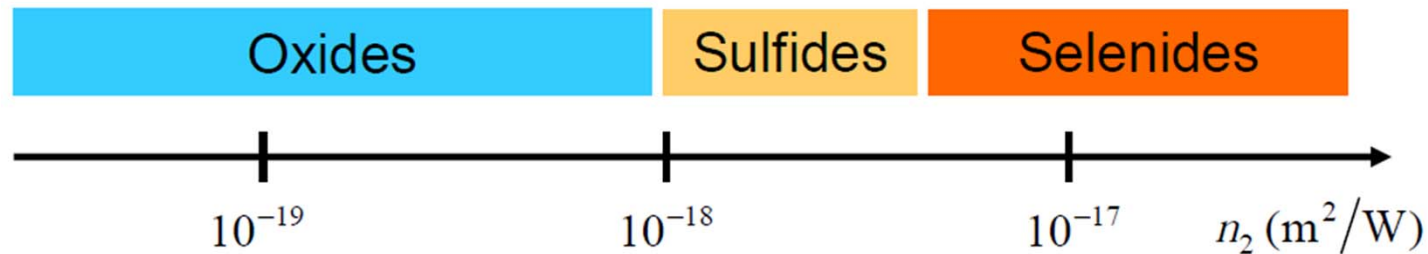
$$\vec{P}(\omega, \dots) \cong \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots \right)$$



Exemple d'application:

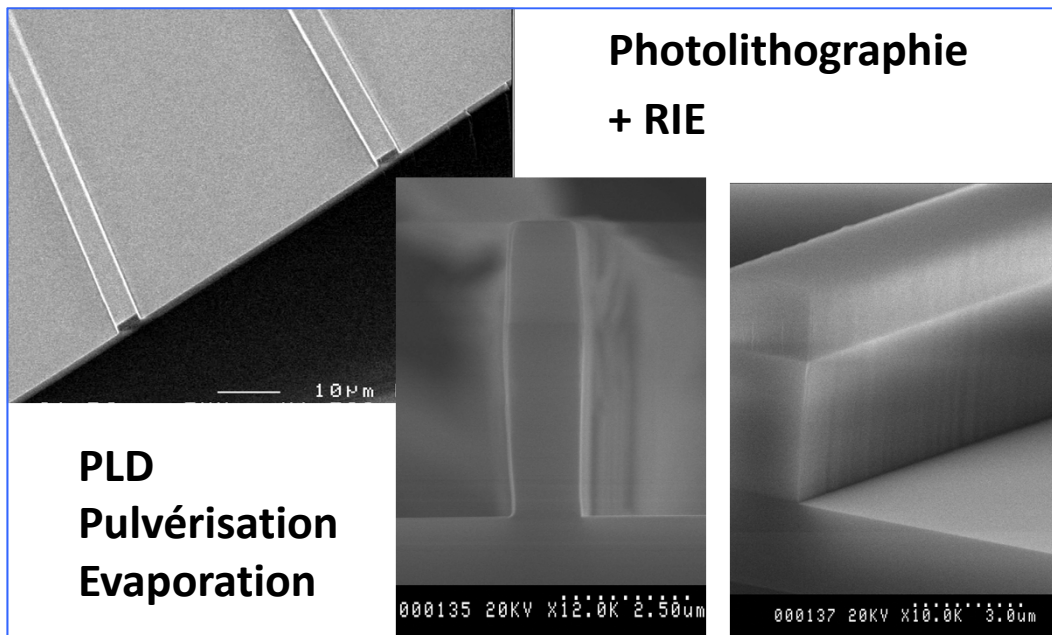
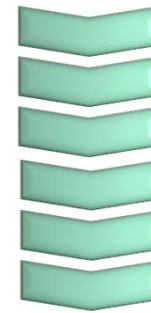
Commutation/Modulation
Conversion de fréquence...

- Effet Kerr : $n = n_0 + n_2 I$
- n_2 (>100 fois la silice)



Verres de chalcogénures : propriétés non-linéaires

$$\vec{P}(\omega, \dots) \cong \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots \right)$$



$$\gamma = 2\pi n_2 / \lambda A_{eff}$$

Figure de mérite non linéaire
Petite aire effective
Forte Intégration

Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ **Non-linéarité optique**
- ❖ Faible énergie de phonons
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment)

Particularités des verres de chalcogénures

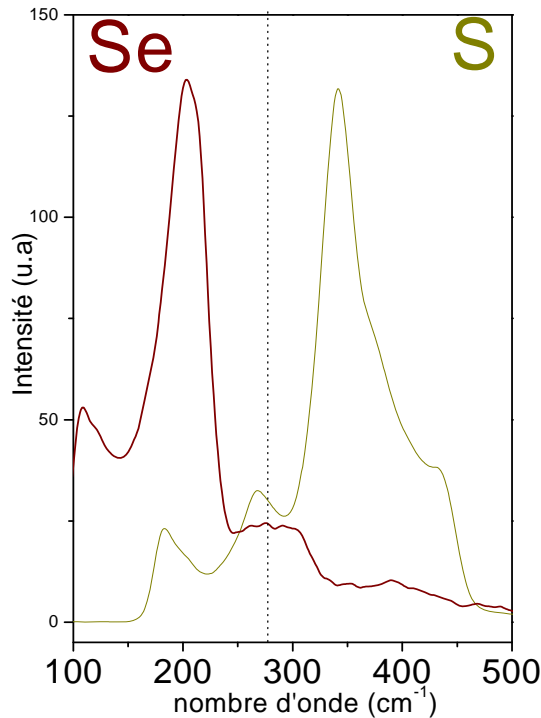
- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ **Faible énergie de phonons**
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution)

Verres chalcogénures : Energie de phonons

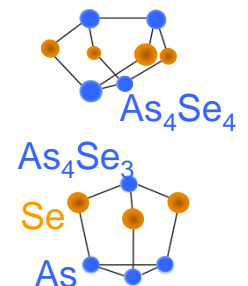
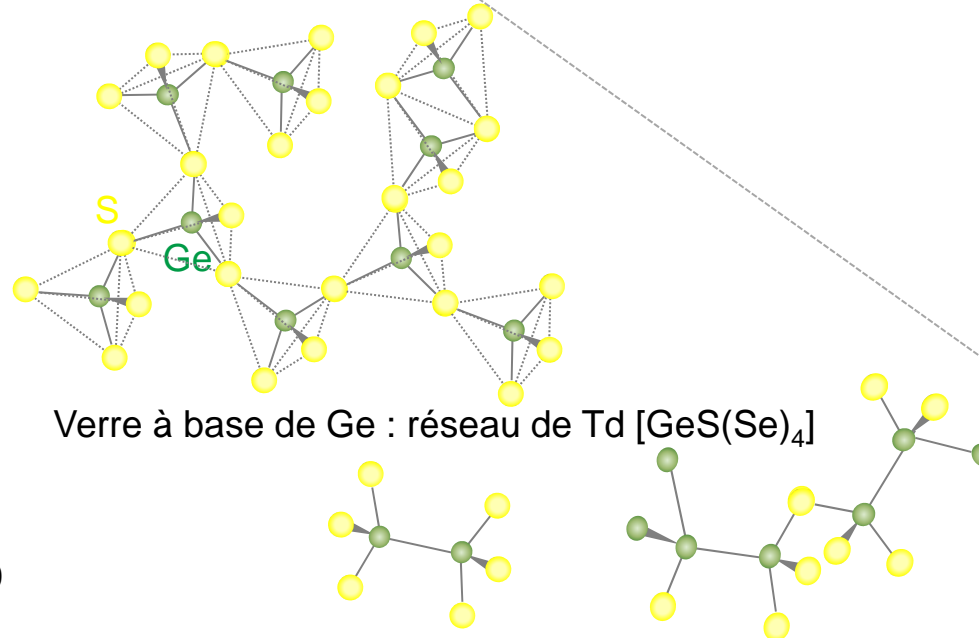
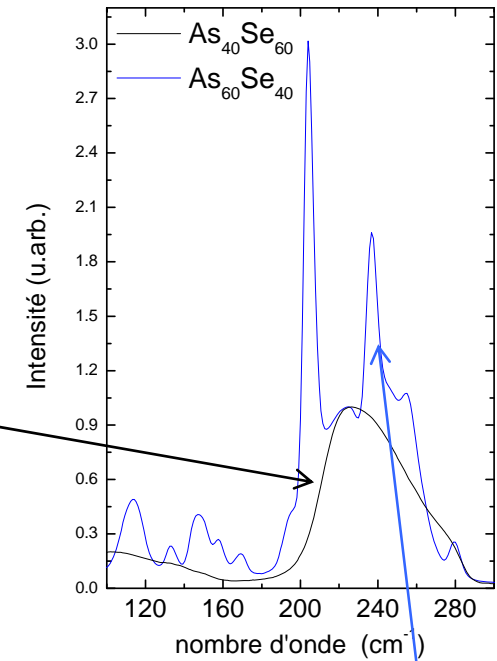
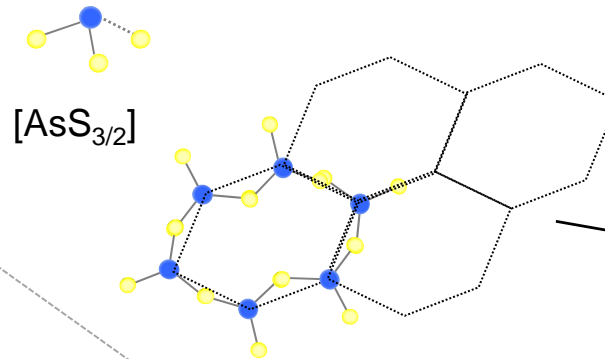
Faible énergie de phonons :

- (~ 300-450 cm^{-1}) sulfures
- (~ 150-300 cm^{-1}) séléniures
- (~ 100-160 cm^{-1}) tellurures

- Verres tridimensionnels (présence d'éléments IV)



- Verres bidimensionnels (présence d'éléments V)



Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ **Faible énergie de phonons**
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)
- ❖ Obtention

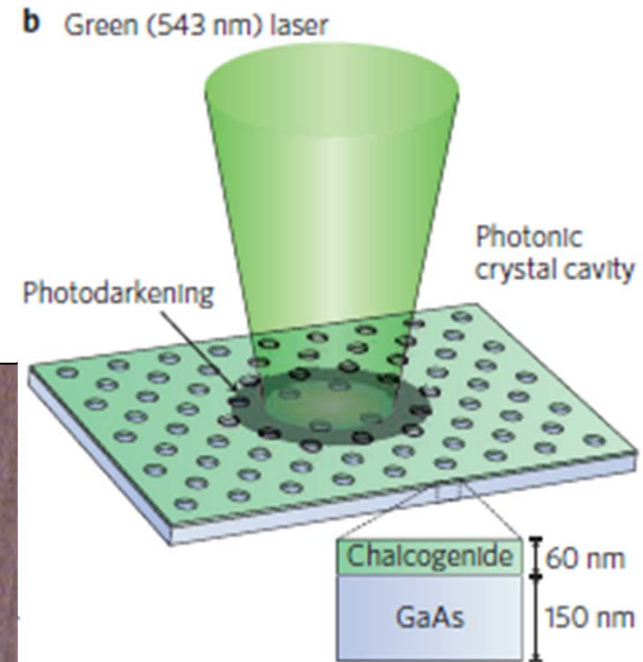
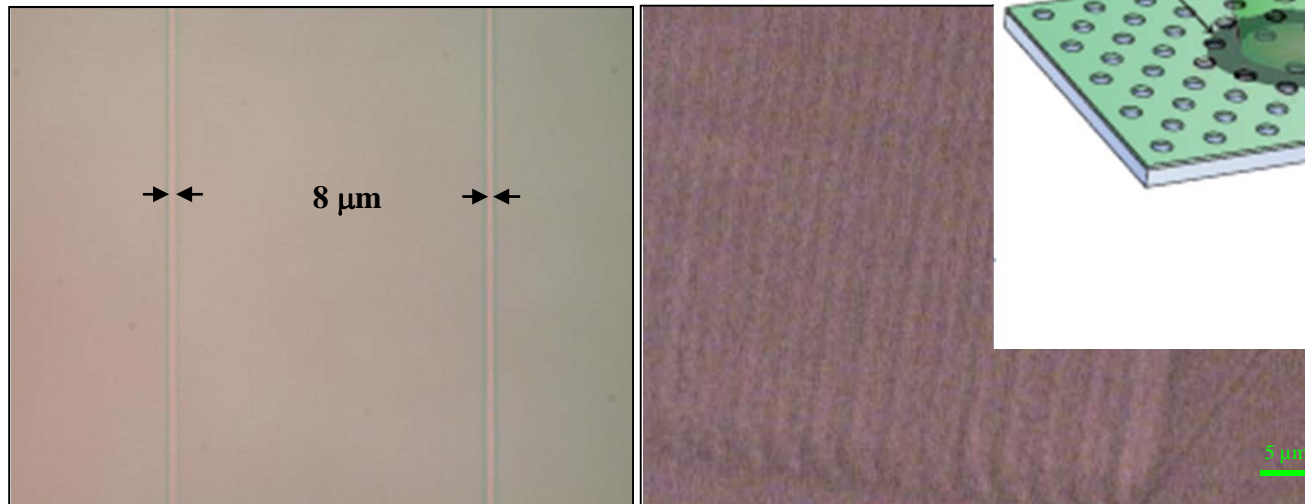
Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonons
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)

Verres de chalcogénures : Photosensibilité

Photosensibilité

- inscription de guides d'ondes optiques canalisés
- réseaux de micro-lentilles
- réflecteurs de Bragg ...



Inscription de lignes par irradiation en volume et à la surface
(laser femtoseconde à 800nm)

^bEggleton, B. J. et al. (2011). "Chalcogenide photonics." *Nature Photonics* 5(3): 141

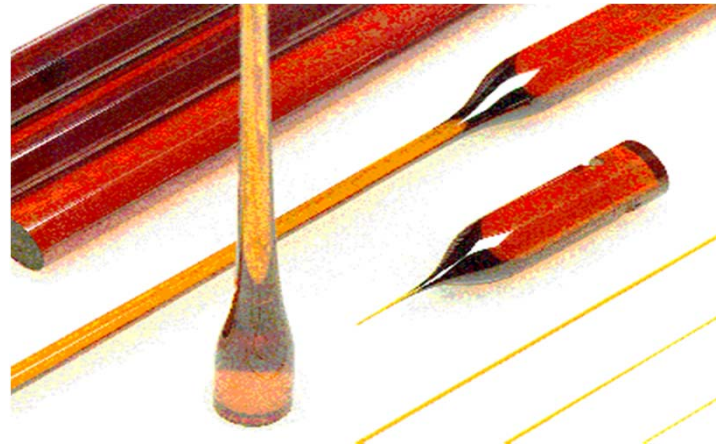
Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonons
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)

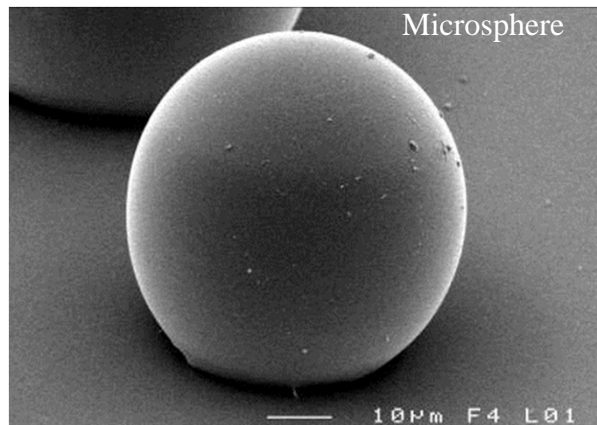
Particularités des verres de chalcogénures

- ❖ Large fenêtre de transmission (visible-moyen IR)
- ❖ Valeur élevée de l'indice de réfraction ($n > 2$)
- ❖ Non-linéarité optique
- ❖ Faible énergie de phonons
- ❖ Phénomènes induits optiquement ou thermiquement (cristallisation, photodissolution, photoblanchiment ...)
- ❖ Obtention de verre / mise en forme aisée (fibre, couche mince ...)

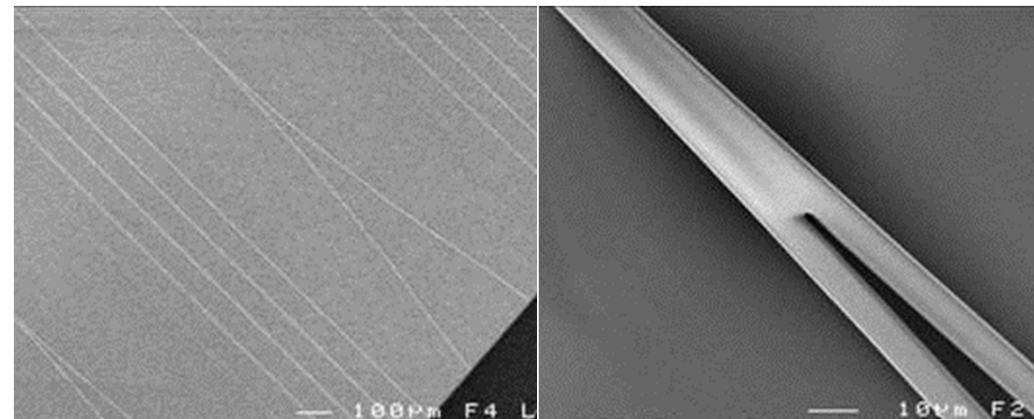
Verres de chalcogénures : Mise en forme



Fibres de verres de chalcogénures



Elaboration de sphère en verres de chalcogénures de taille micrométrique



Microguides en couches minces de chalcogénures

Particularités des verres de chalcogénures

Chalcogénures amorphes et leurs applications

❑ Optics (lens, filters...)

Chg : high refractive indices n , transmission in middle-IR, photosensitivity ...

❑ Detection : Opto-(bio)chemical sensors, thermal IR sensors, astronomy

Chg : Good transmission from visible to far IR wavelength region

❑ Amplifiers and laser sources for IR

Chg : Low phonon energy ($150-350\text{ cm}^{-1}$), high refractive linear and nonlinear index

❑ Optical/Electrical Memories

Chg : Phase Change materials Crystalline/Amorphous

❑ All-optical processing based on non linear properties

Chg : High non linear refractive indices n_2 (at least times $>$ silica), high $\chi^{(2)}$ for glass

Verres de chalcogénures dopés Terres Rares

Quelques caractéristiques intéressantes pour des applications bases sur la luminescence :

Indices de réfraction élevés conduisant :

- Composants à fort contraste d'indice (HIC)
- Ouverture numérique large (pompage par diode facilité)
- Efficacité quantique intéressante

Transition radiative du visible vers le moyen IR:

- Transmission étendue
- Energie de phonons faible limitant la relaxation multiphonon

Propriétés non- linéaires et Détection optique :

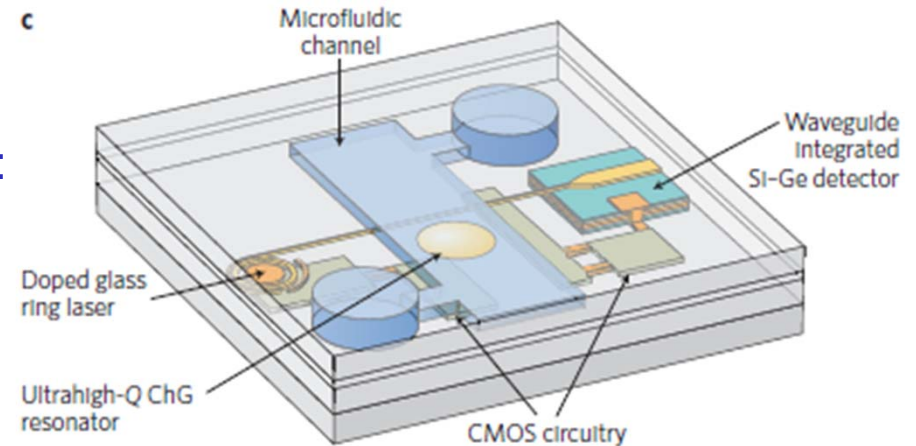
- Couplage de différentes fonctions optiques sur le même composant

Mise en forme :

- Guide d'ondes (fibre, film), microcavité par empilement de multicouche, micro-résonateurs de type anneau, disque, microsphère ...

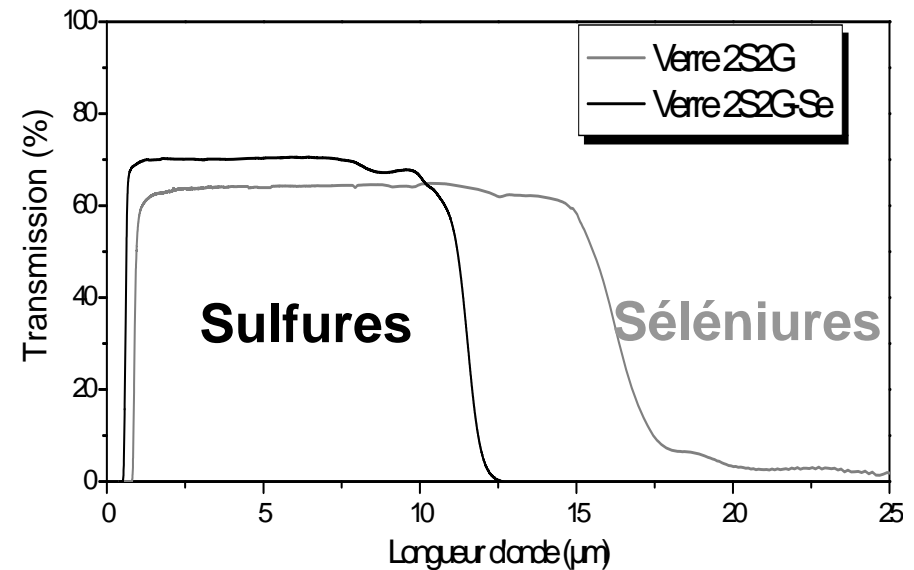
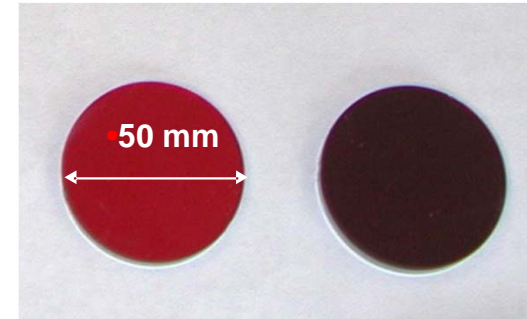
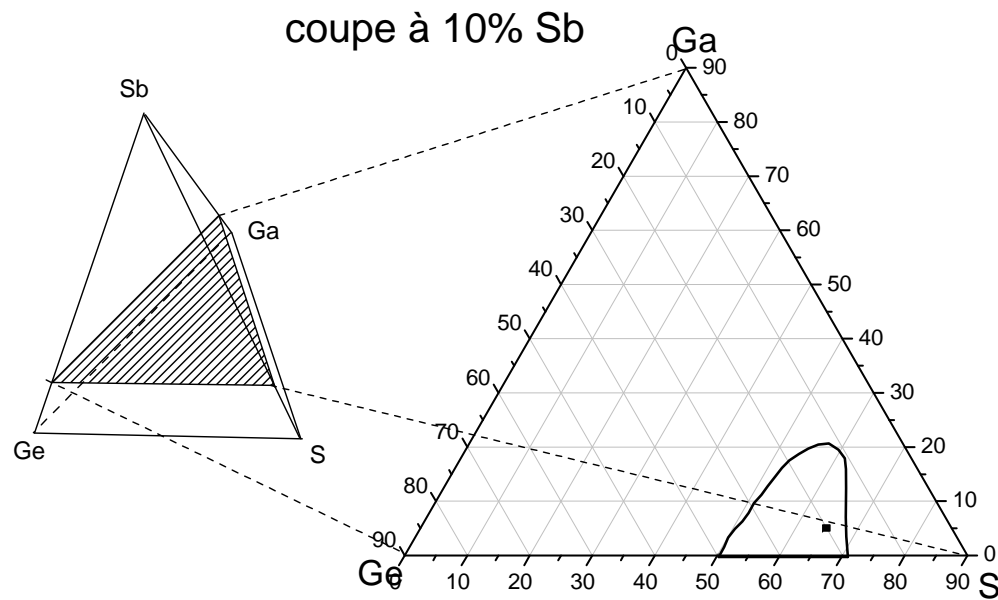
Possible de jouer sur la photosensibilité/photostabilité

- Réseau de Bragg, composant accordable ...



©Eggleton, B. J. et al. (2011). "Chalcogenide photonics." *Nature Photonics* 5(3): 141

Choix du matériaux vitreux : Ga-Ge-Sb-S(Se)



Présence de Gallium : meilleure solubilité et dispersion des TR dans la matrice

Er^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} ...

Transmission dans le moyen IR, indices de réfraction élevé (2.2 → 2.5)

Loi du gap dans les verres du système Ge-Ga-Sb-S

Etude de la relaxation multiphonons W_{mp}



Collaboration LPCML Lyon
A.-M. Jurdyc

Terres rares : Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}

⇒ Niveaux favorables à une relaxation multiphonons

Faibles écarts d'énergie $1400 < \Delta E < 2500 \text{ cm}^{-1}$

Ion	Transitions considérées	Ecart énergétique (cm^{-1})
Ho^{3+}	${}^5F_5 \longrightarrow {}^5I_4$	2227
Dy^{3+}	${}^6F_{11/2} ({}^6H_{9/2}) \longrightarrow {}^6H_{11/2}$	1380
	${}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{7/2}$	1860
	${}^6H_{11/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$	2335
Er^{3+}	${}^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$	2245

Mesure: ⇒ Dépendance en température

⇒ Durée de vie $\tau = f(T)$

Loi du gap dans les verres du système Ge-Ga-Sb-S

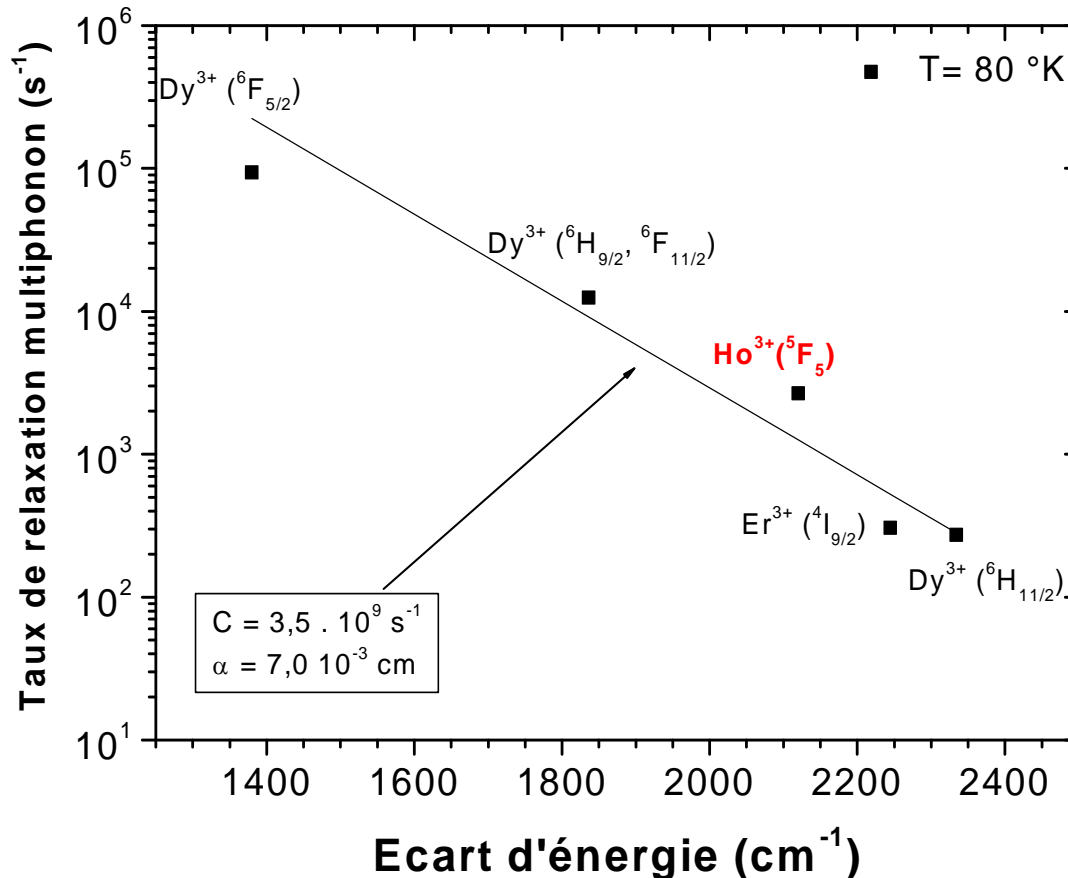
Ajustement $W_{mp} = f(\Delta E)$ / loi du gap

$$W_{mp}(T) = C \exp(-\alpha \Delta E) [n(T) + 1]^p$$

Avec p , nombre de phonons

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

C, α dépendent de la matrice, indépendants de la terre-rare



⇒ **Basse température**

$C = 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

• *Quimby, 2003 (GeGaAsS)*

$C = 3,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

• *Reisfeld, 1982 (Ga-LaS, Al-La-S)*

$C = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Silicate : $C = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ $\hbar\omega = 1200 \text{ cm}^{-1}$

ZBLA : $C = 1,88 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $\hbar\omega = 500 \text{ cm}^{-1}$



Transitions possibles dans le moyen IR

Couches Minces de Chalcogenures dopés terres rares

V. Nazabal (SCR), J.-L. Adam (SCR)

H. Lhermite (IETR), J. Charrier (CCLO-FOTON)

J.P. Guin (Larmaur), A. Moreac (IPR)

University of Rennes 1 – CNRS – France

P. Nemeč, M. Frumar

University of Pardubice – Czech Republic

P. Camy, J.-L. Doualan, R. Moncorgé

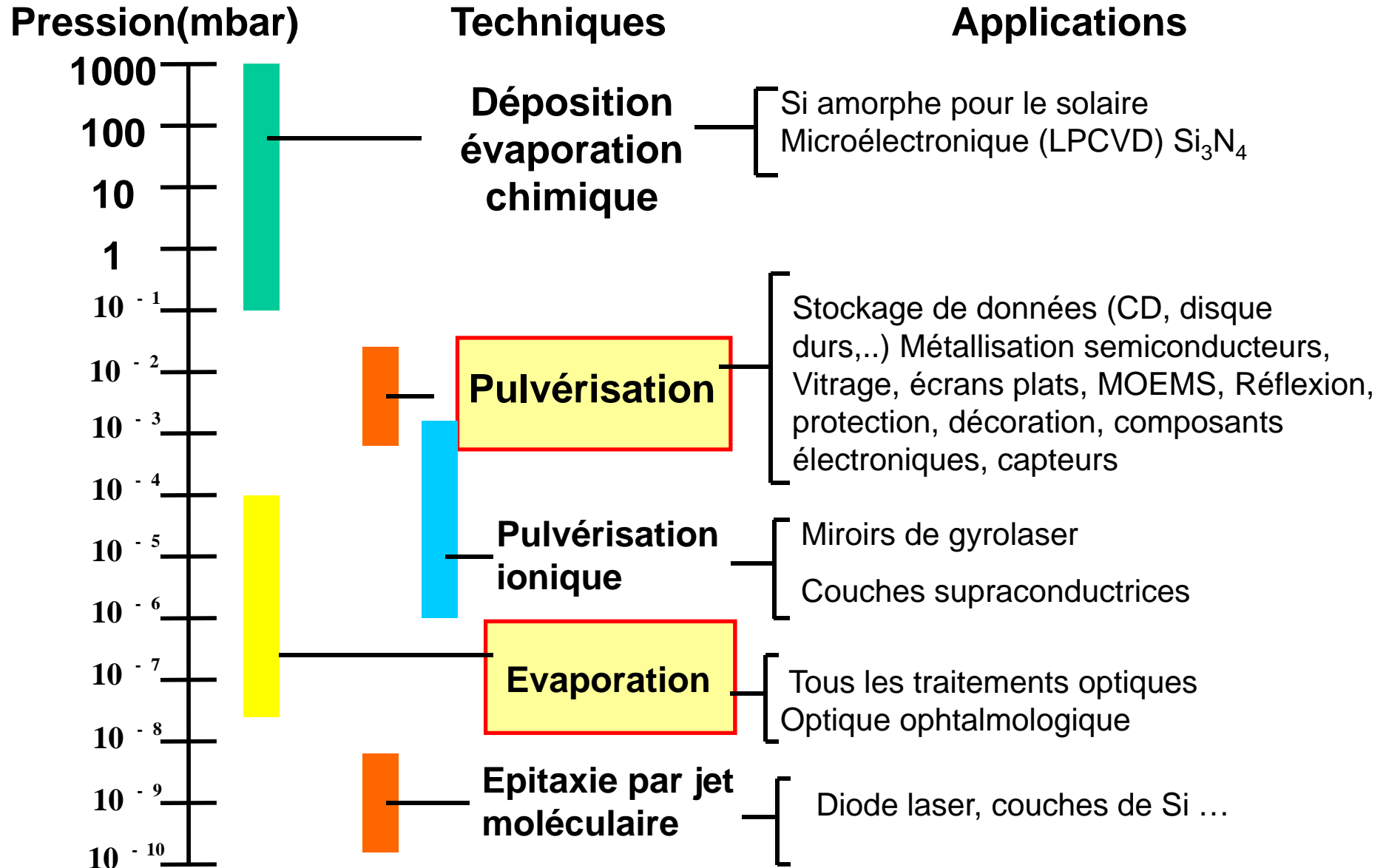
CIMAP, University of Caen – France

A.M. Jurdyc, B. Jacquier

LPCML, University Claude Bernard of Lyon 1– France

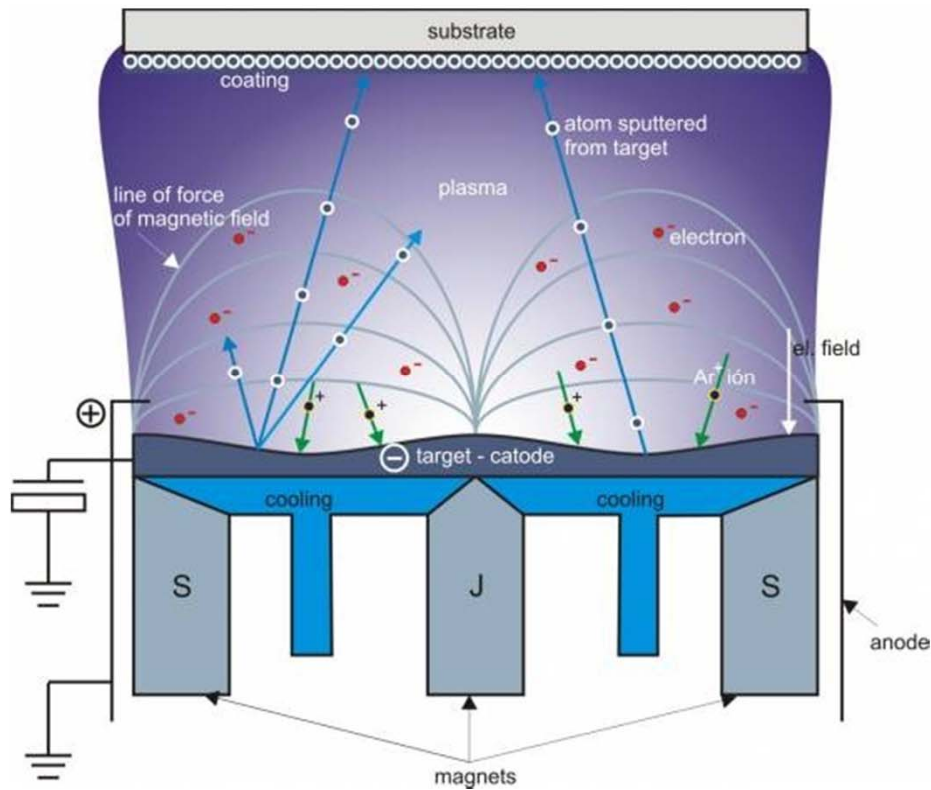


Mise en forme en couche mince

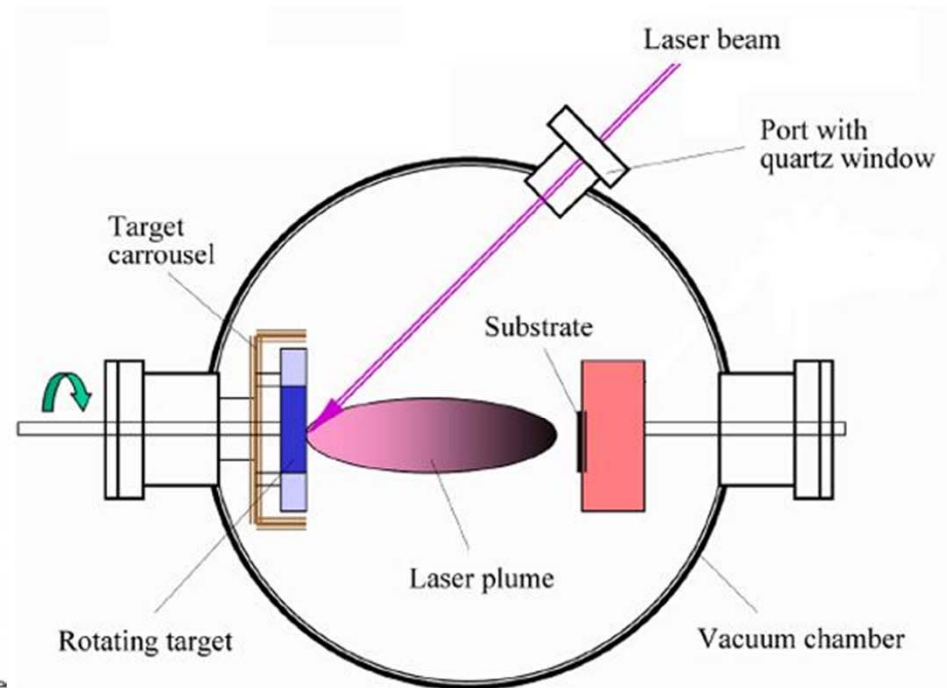


Mise en forme en couche mince

Pulvérisation RF magnétron



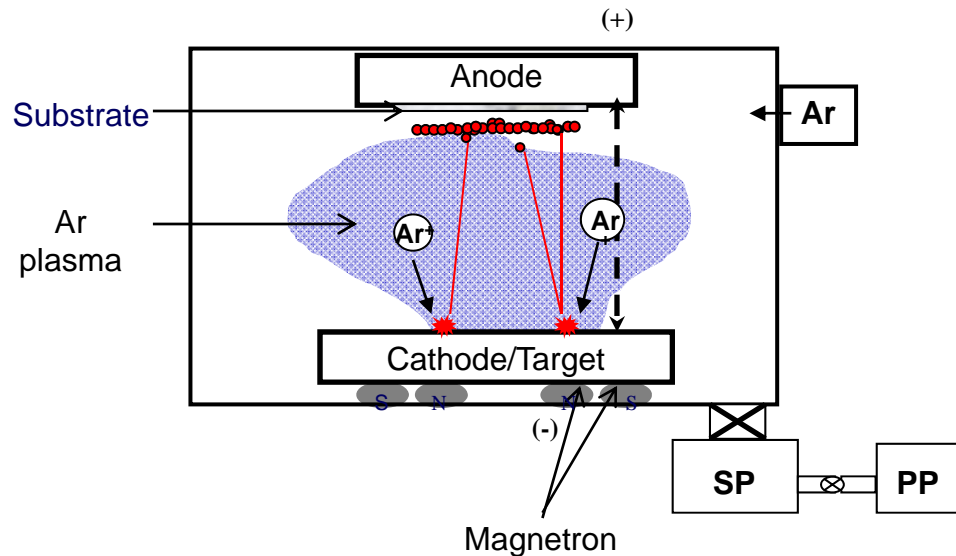
Ablation laser : PLD



Petr Němec, Mislovav Frumar
Czech Rep.

Materiaux – Du film mince au guide d'onde

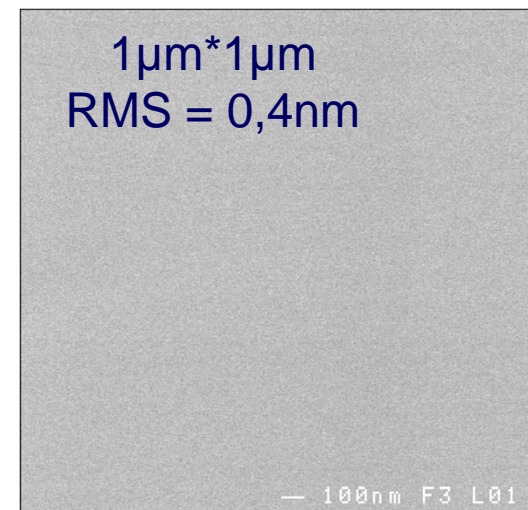
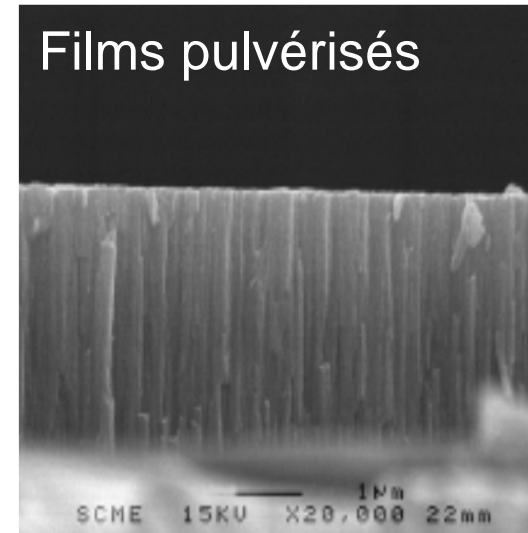
➤ Pulvérisation RF magnétron



- $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mBar
- Puissance : 30-50W
- Vitesse de déposition : 10-20 nm/min

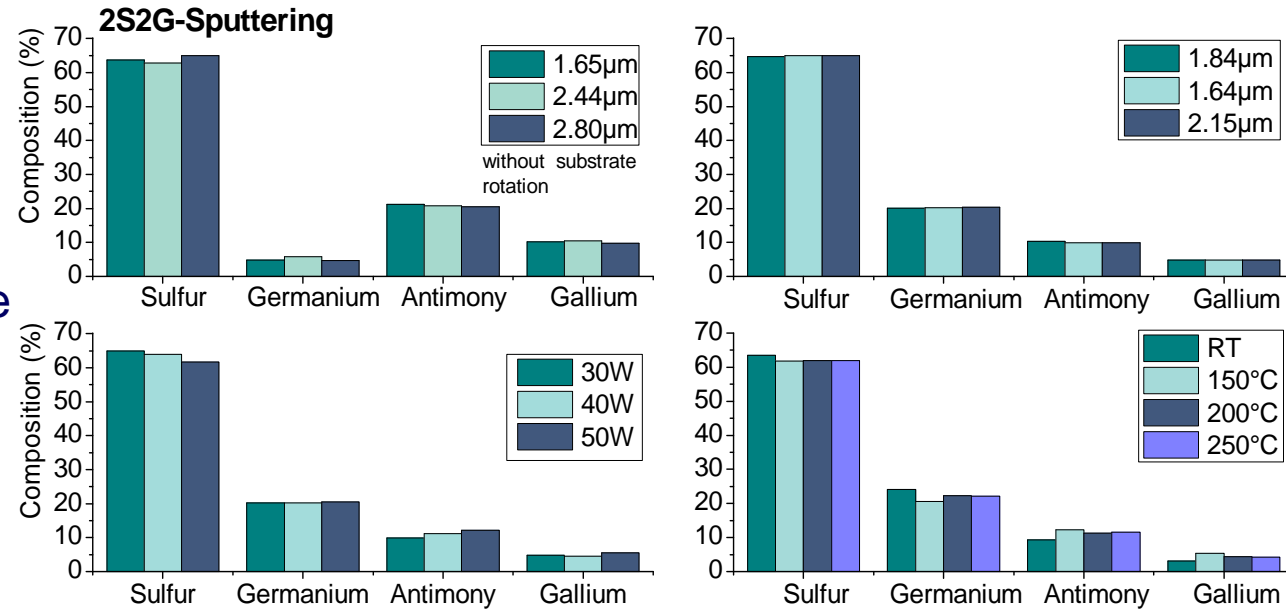
Substrats : SiO_2 , SiO_2/Si , CaF_2 , ZnSe,
verre Chg, polymère flexible...

rotation off-axis, recuits in situ or ex situ

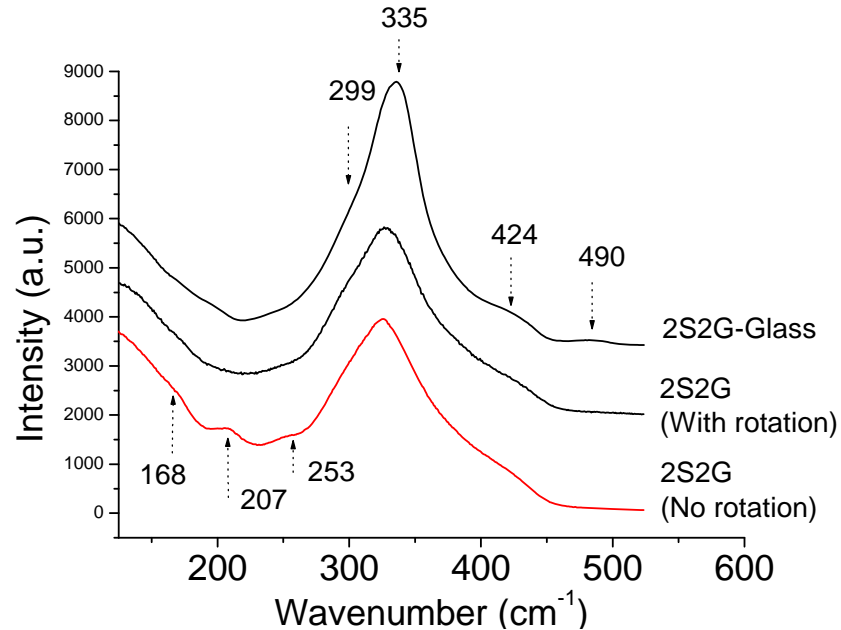


Materiaux – Du film mince au guide d'onde

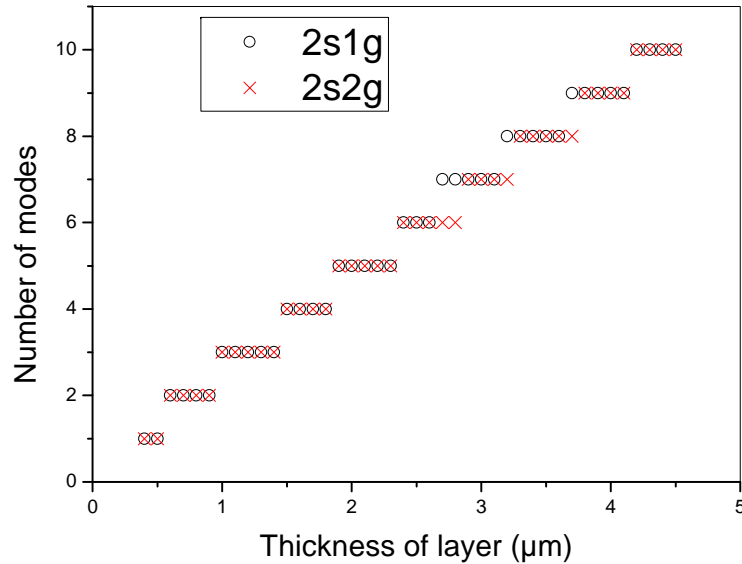
EDS
composition chimique



Spectroscopie de diffusion
Raman

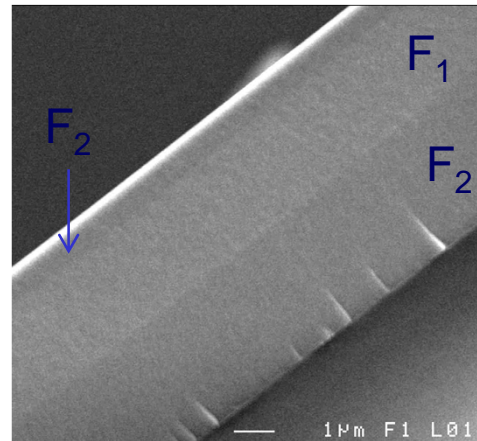


Materiaux – Du film mince au guide d'onde



Confinement de la lumière : pertes optiques
 décroissance du nombre de mode

SEM



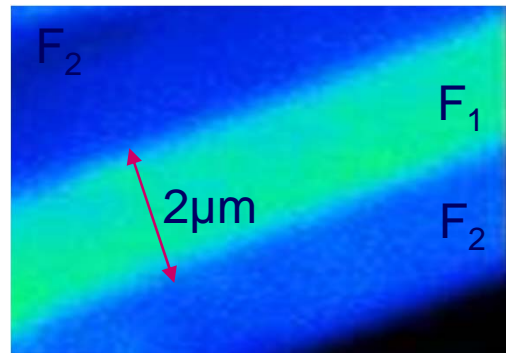
Multicouches

Film 1 : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

Film 2 : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{23}\text{Sb}_5\text{S}_{67}$

$$\Delta n_{F1/F2} = 0,11$$

Nano-Spectrométrie de masse a ionisation secondaire (Nano-SIMS)



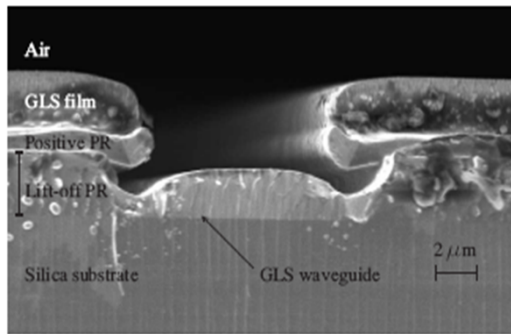
Film 1 : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

Film 2 : $\text{Ga}_3\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

$$\Delta n_{F1/F2} < 5 \cdot 10^{-3}$$

Matériaux – Du film mince au guide d'onde

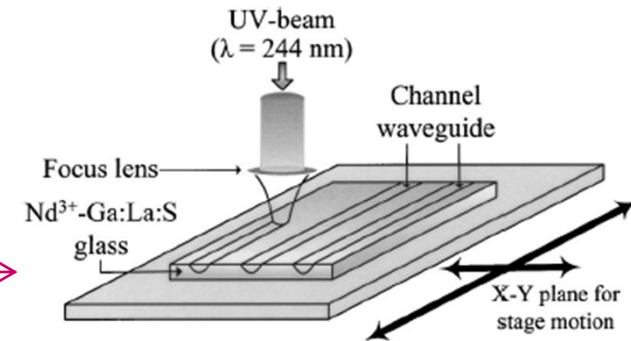
Film de chalcogénures  Guide d'ondes



(a)

* Frantz et al., Opt. Exp., 2006, 14, n°5, 1802

- Wet etching
- **Dry etching**
- Lift-off
- Photoinscription
- Embossing

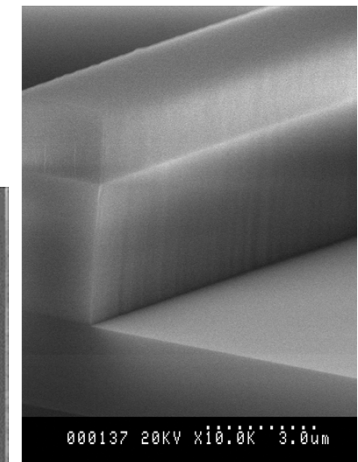
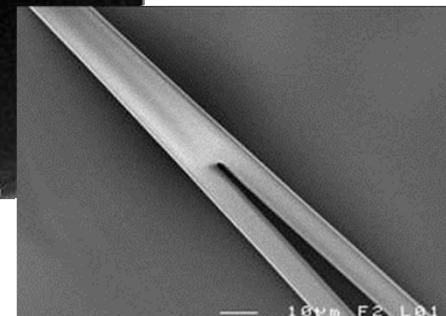
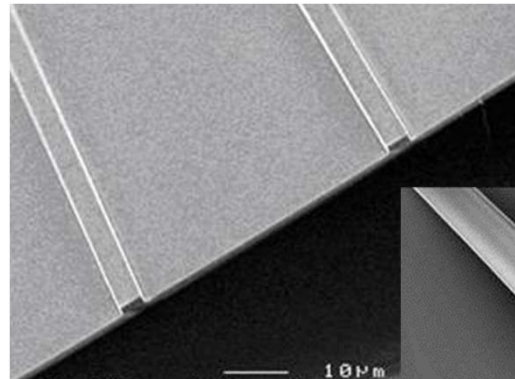


* Arshad, K.M., et al, APL, 2002. 81(20), 3708



Reactive Ion Etching

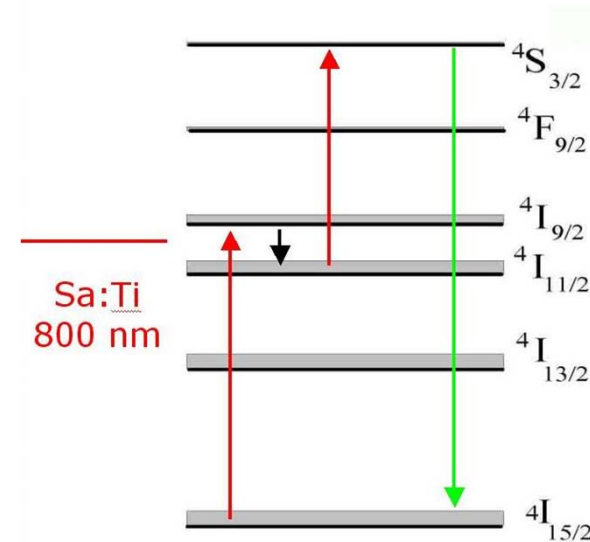
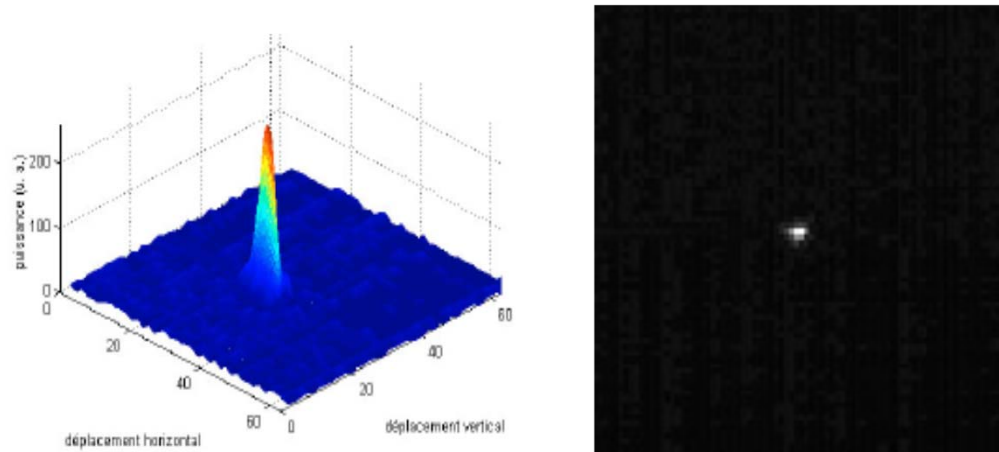
Vitesse de gravure (CF_4) : 100nm/min
(100W, 0.3-10mT, 5-25 sccm)



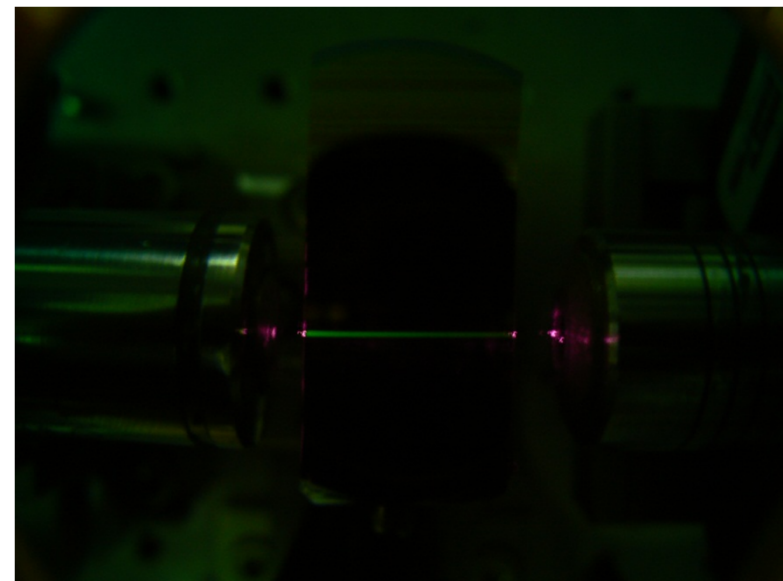
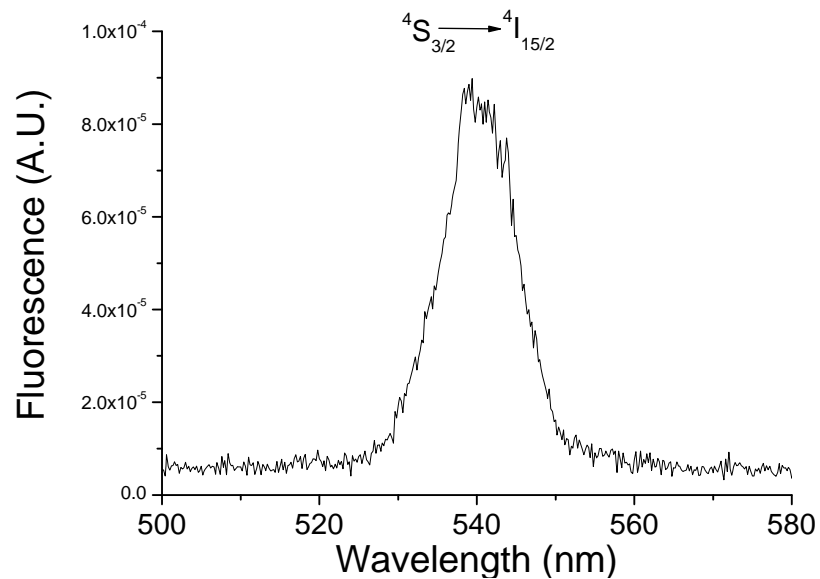
Faible rugosité de surface, faible endommagement, déviation réduite par rapport à des flans verticaux

Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺

Profil d'intensité et Image en Champ proche à la sortie d'un guide

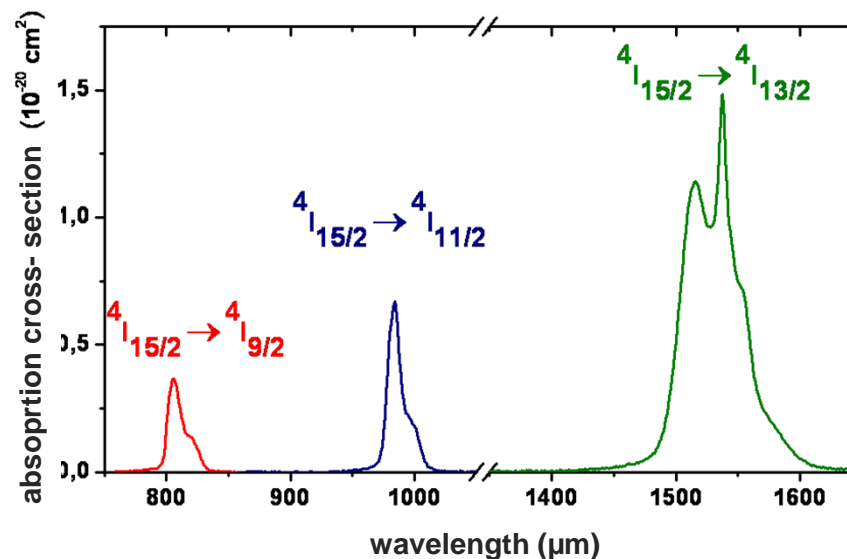
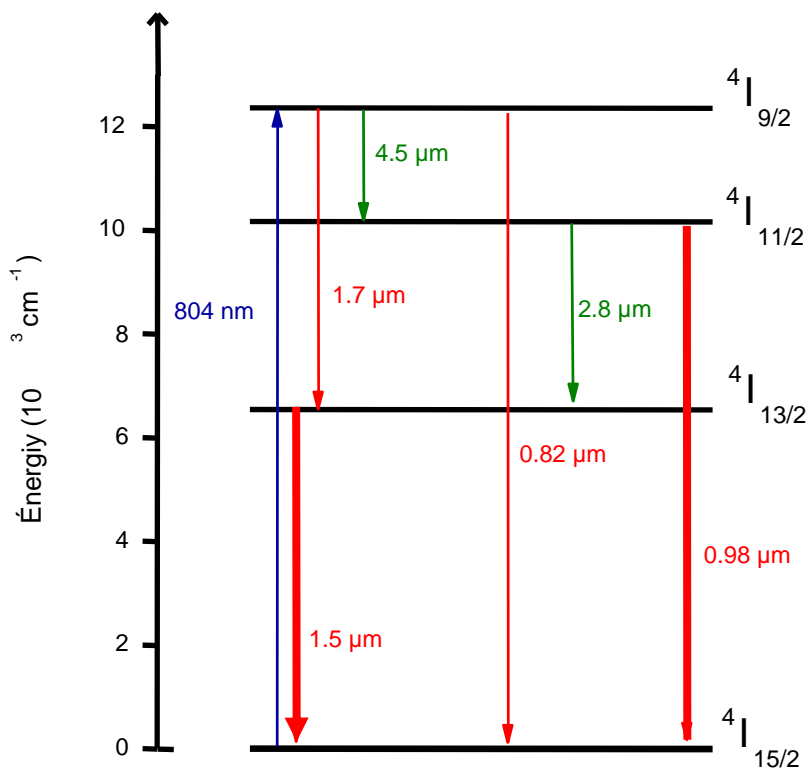


Pertes optiques à 1.55 μm $0,7 \pm 0.3$ dB/cm (2S2G)

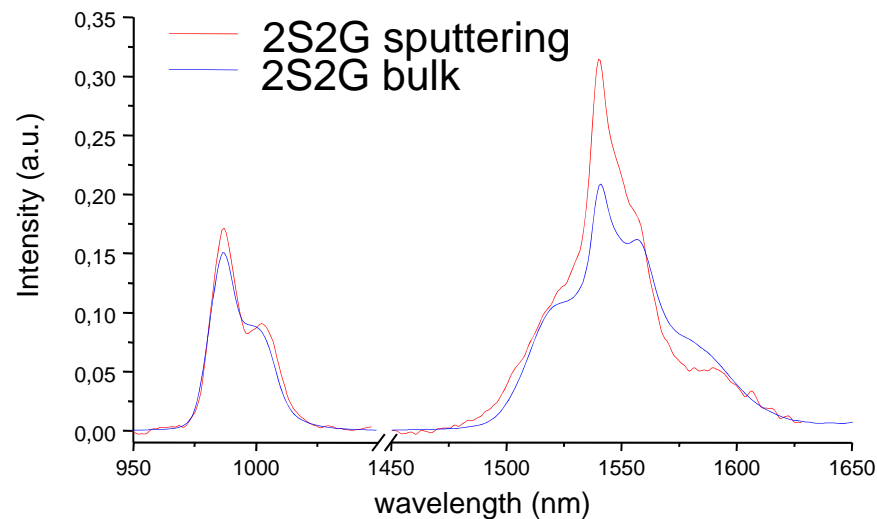


Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺

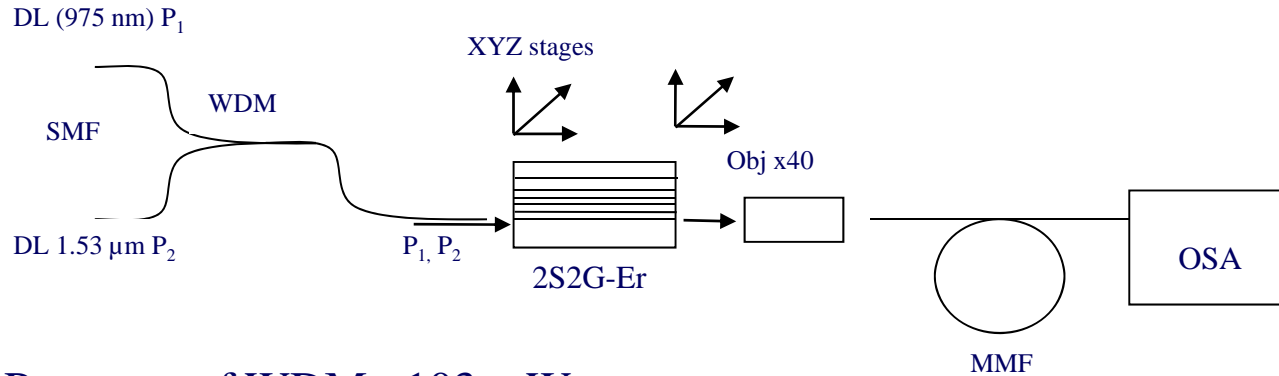
Film pulvérisés dopes Er³⁺



Analyse Judd-Ofelt ⇒ détermination des paramètres spectroscopiques



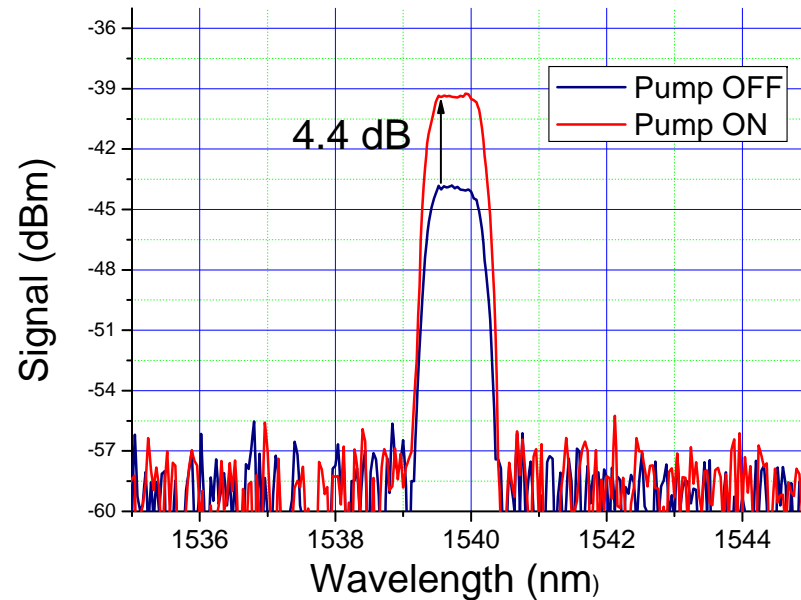
Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺



P_1 output of WDM : 103 mW

P_2 output of WDM (1539.8 nm) : ~2mW

Pertes optiques estimées du guide d'onde 2S2G (rib waveguide) : 0.75 dB/cm à 975nm



Gain on/off : en accord avec un film pulvérisé GaLaS:Er, 5dB (100mW), Pertes optiques à 1650nm 2,4±0,4 dB/cm.

Frantz et al., Opt. Exp., 2006, 14, n°5, 1802

s1

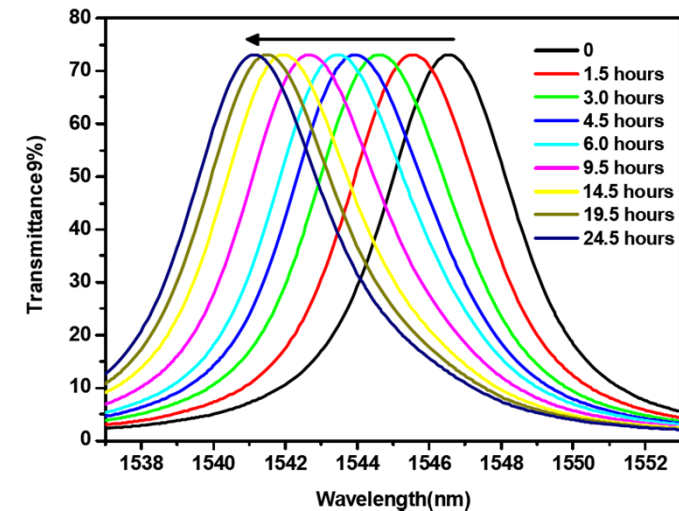
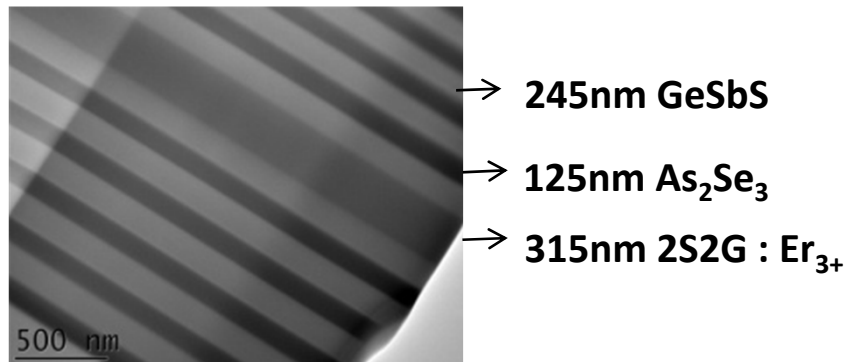
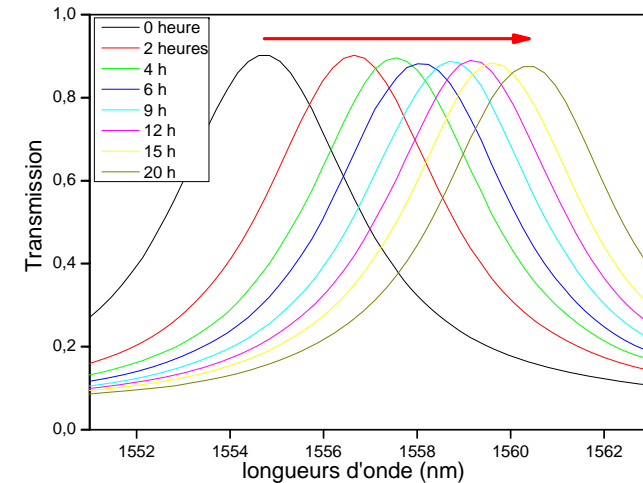
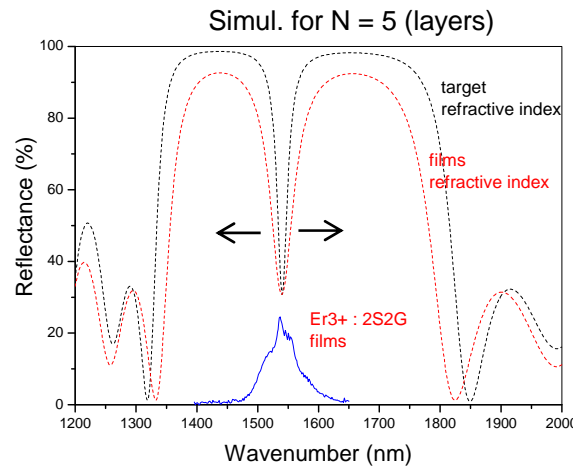
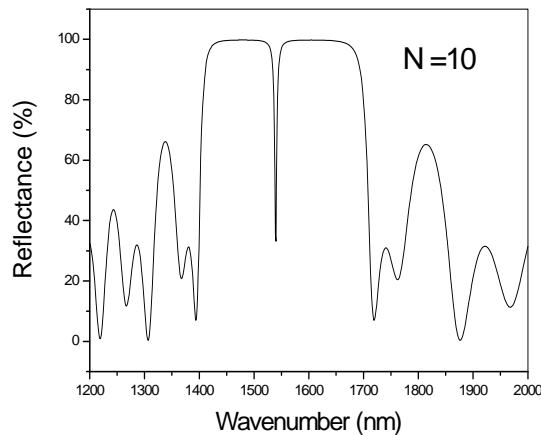
Diapositive 33

s1

spravce; 09/09/2012

Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺

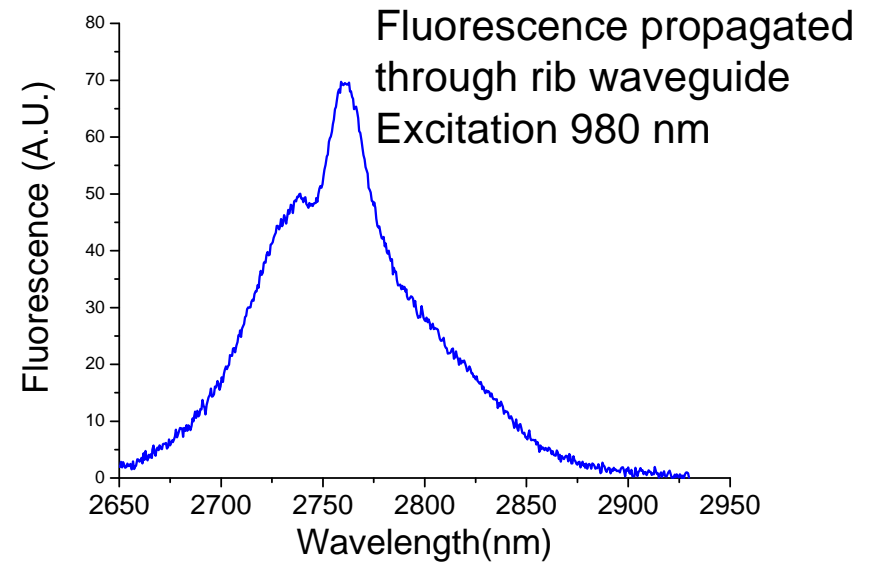
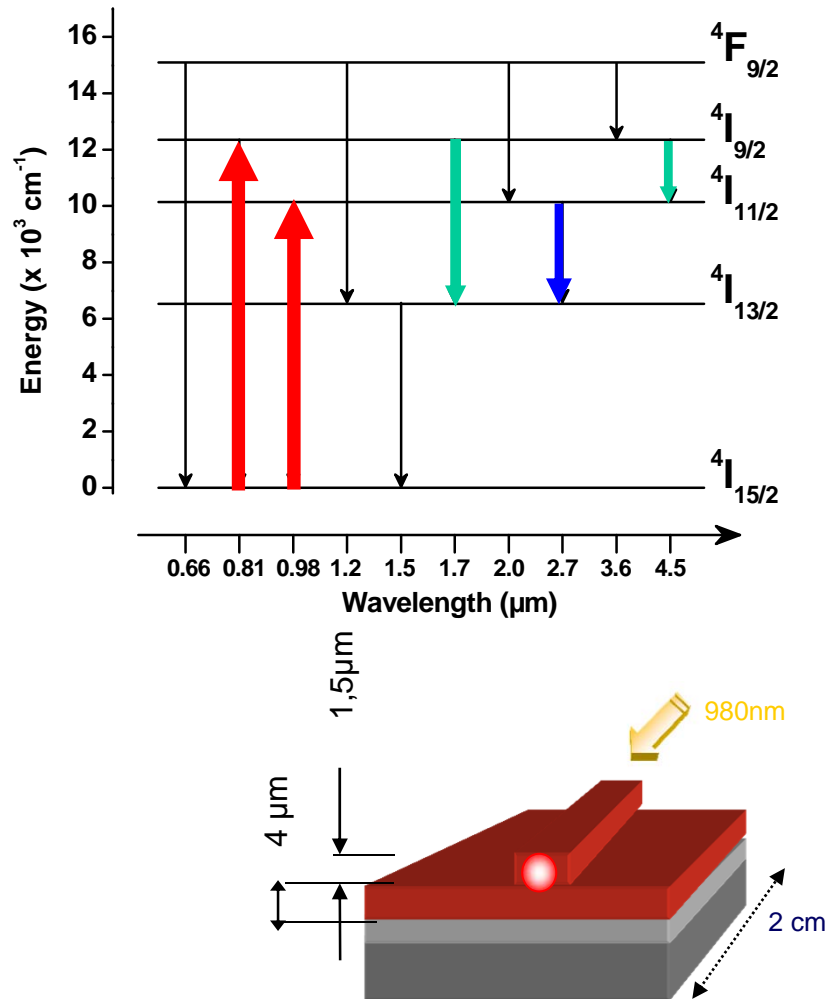
Microcavité avec des films chalcogénures compatible pour le p-IR mais aussi le moy-IR



Ajustement de la position spectrale de la microcavité grâce à la photosensibilité des couches de chalcogénures

Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺

Fluorescence Moyen-IR

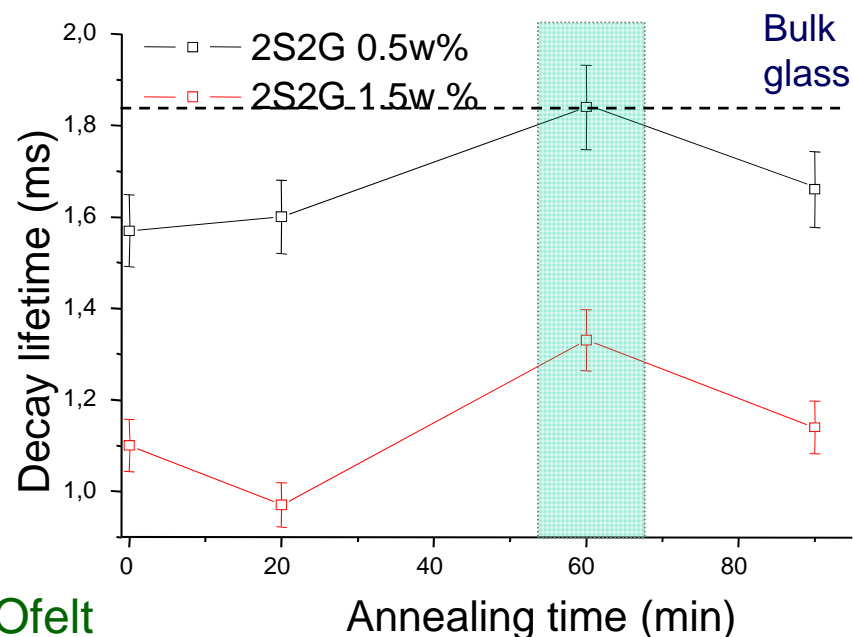


Nécessité d'accroître l'efficacité de fluorescence pour espérer une émission à 4.5 μm comparable au verres massif et fibre ???

Propriétés Spectroscopiques – 2S2G:Er³⁺

Durée de vie

Massif	Pulvérisé	
0,5w %	0,5w %	1,5w %
1,9 ms	1,6 ms	1,1ms



Analyse par la méthode de Judd-Ofelt

Transition		λ (μm)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	β (%)
Initial state	Final state				
$4I_{9/2}$	$4I_{15/2}$	0.80	4	1.08	80.4
	$4I_{13/2}$	1.7	174		16.8
	$4I_{11/2}$	4.5	7		0.8
$4I_{11/2}$	$4I_{15/2}$	0.98	630	1.37	86.2
	$4I_{13/2}$	2.9	100		13.8
$4I_{13/2}$	$4I_{15/2}$	1.5	545	1.83	100

Chimie Combinatoire :

Ajustement de la composition par co-pulvérisation

+ procédé de recuit

Transfer d'énergie :
influence des impuretés SH?
cluster?

Surveillance des sites de stockage du CO₂ : détection en temps réel et déportée via des Fibres Optiques Luminescentes dans l'Infrarouge



V. Nazabal
F. Charpentier, J. Troles, B. Bureau
Eq. Verres & Céramiques– Sciences Chimiques de Rennes
Université de Rennes



J-L. Doualan, P. Camy
CIMAP, Université de Caen, France



L. Quetel, P. Leboudec
IDIL, Lannion, France



K. Michel
BRGM, Orléans, France

Surveillance du CO₂ dans les puits de stockage

**Émissions de gaz à effet de serre
responsables du réchauffement climatique**

2004: 26 milliards de tonnes de CO₂ par an



2050: 50 milliards de tonnes par an

Concentration de CO₂

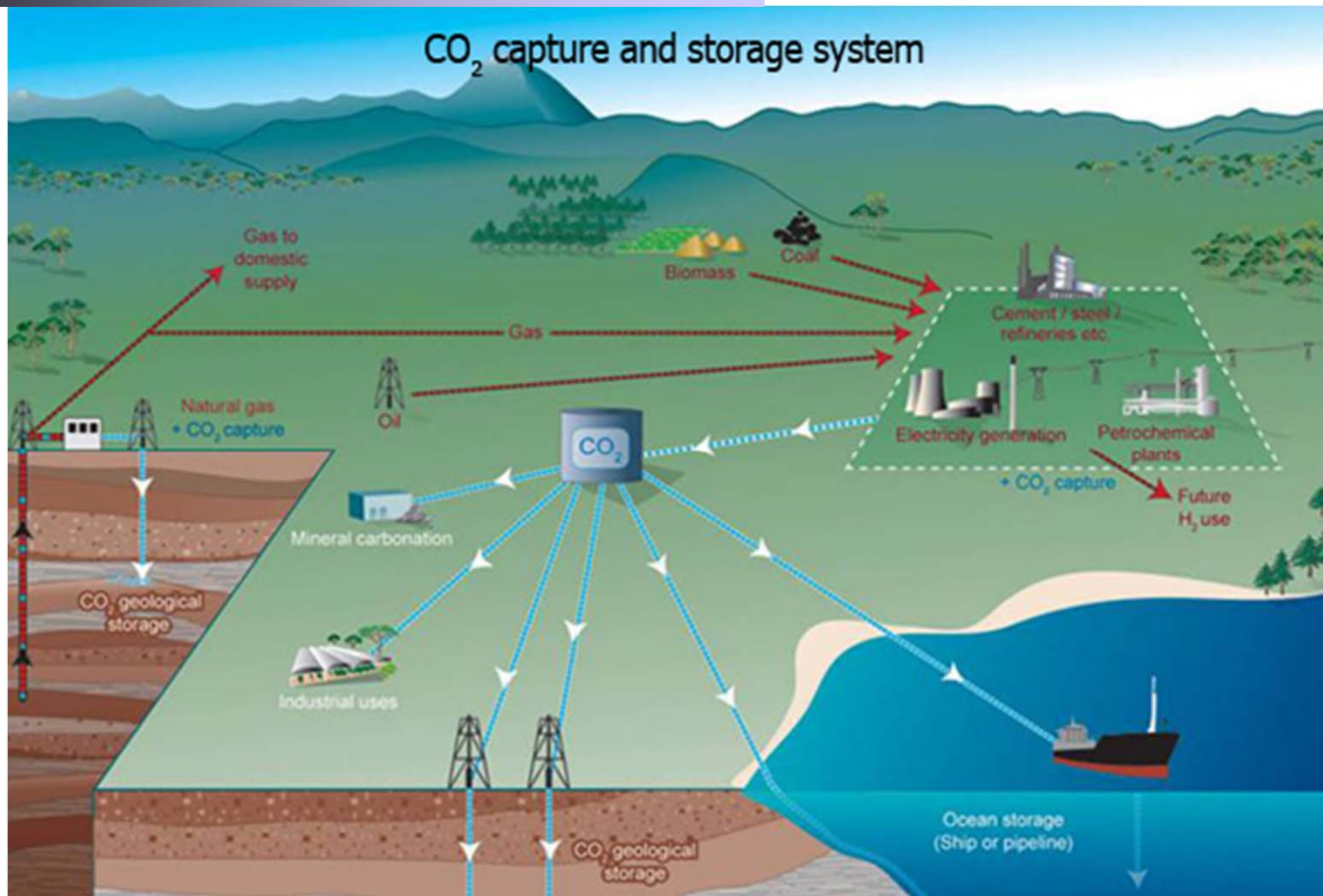
380 ppm
Actuellement



1000 ppm
à la fin du 21e siècle

Réduire les émissions de CO₂ est absolument nécessaire

Surveillance du CO₂ dans les puits de stockage



Plusieurs options pour atténuer les émissions de CO₂:

- Contrôle de la consommation d'énergie
- Utilisation accrue du nucléaire?
- Utilisation accrue des énergies renouvelables?
- **Capture et stockage du CO₂**

Les options de stockage:

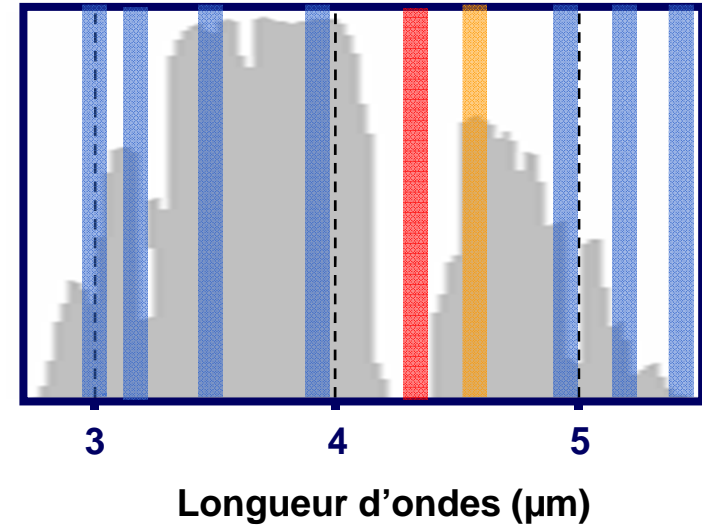
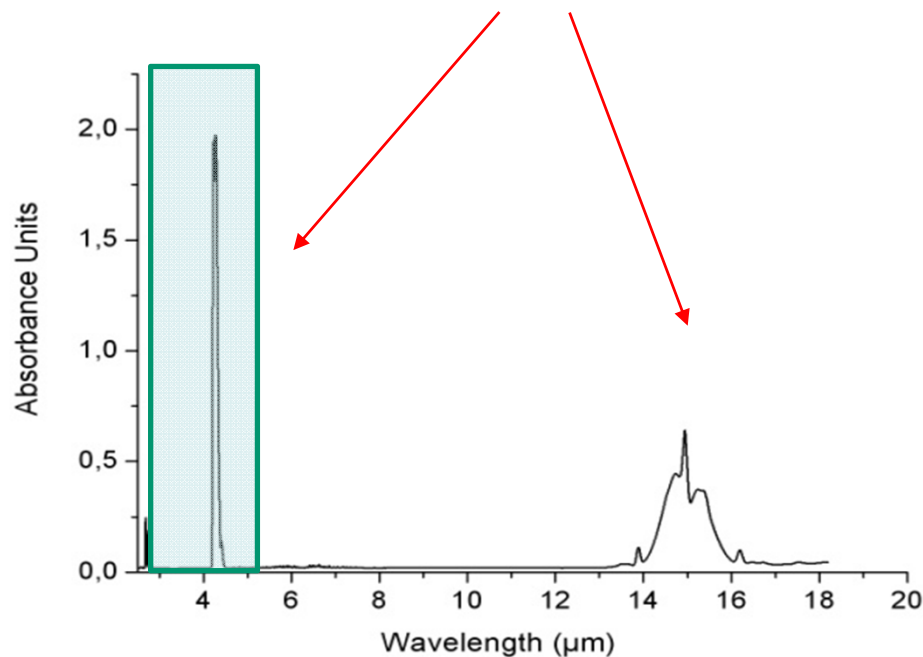
Carbonatation minérale

Stockage géologique

Détection basée sur l'absorption du CO₂

Question: Le suivi des sites de stockage?

Deux bandes d'absorption du CO₂ gazeux



⇒ Terres rares en bande II

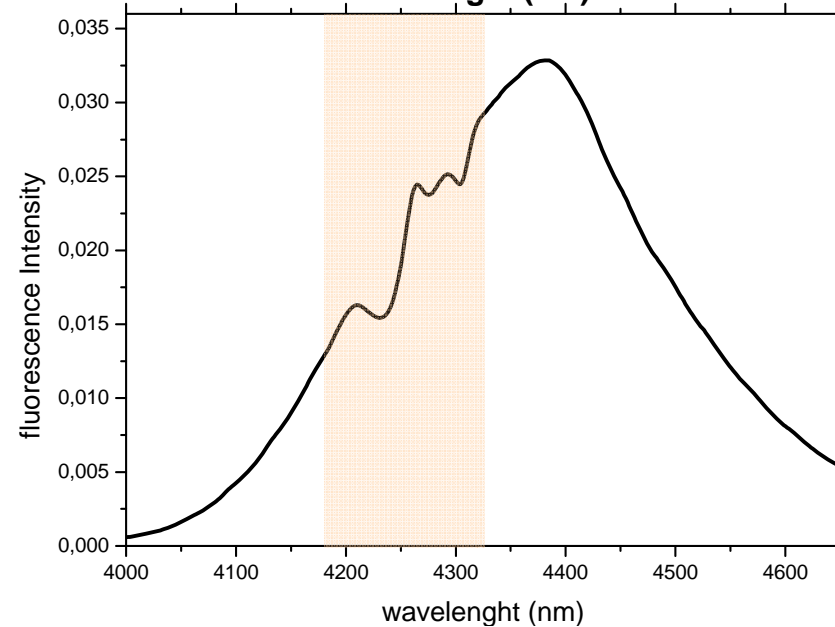
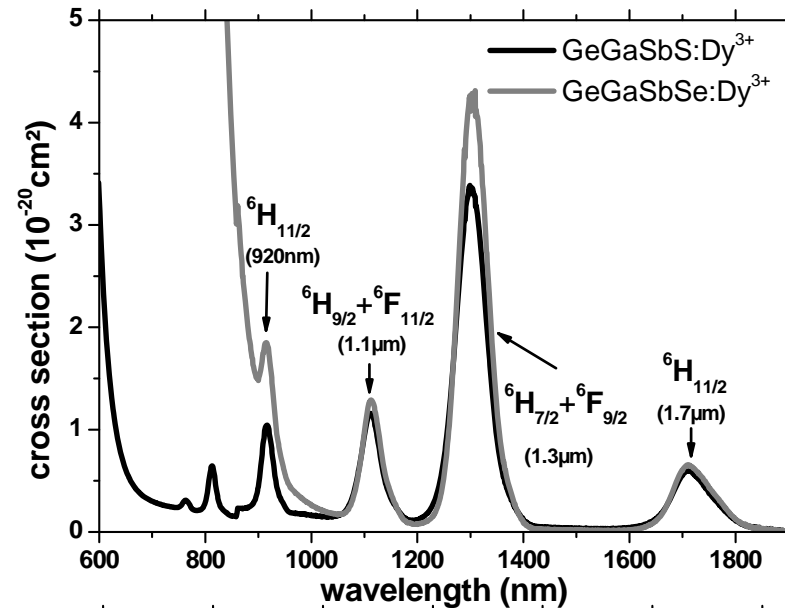
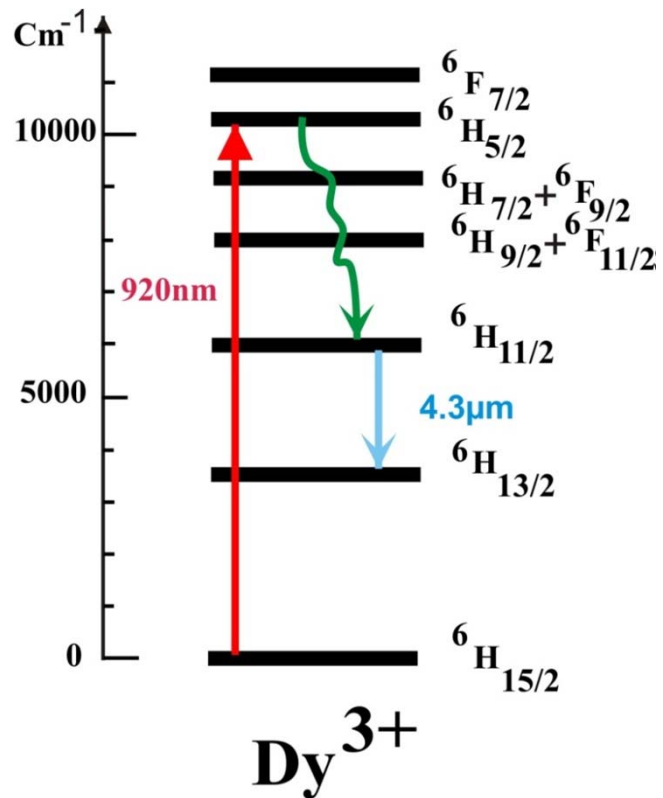
Pr Ho
Tb Er
Dy Tm

Objectif: Développement d'un capteur pour la surveillance des émissions de CO₂ à 4,3 μm permettant l'analyse en temps réel, réversible et à distance.

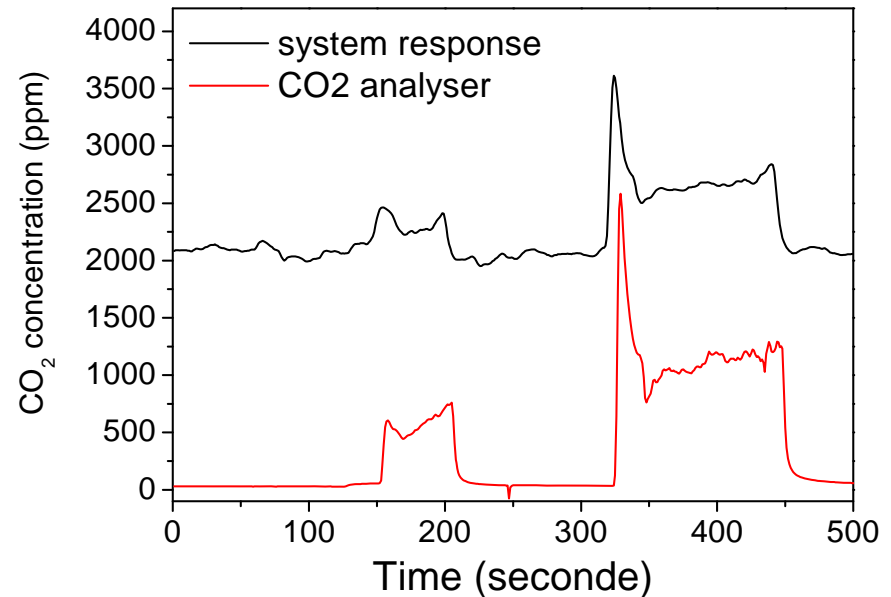
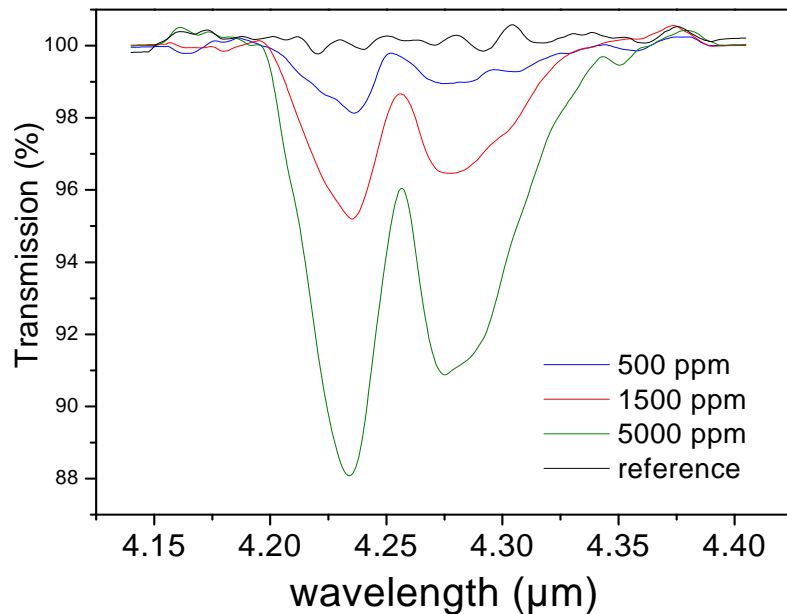
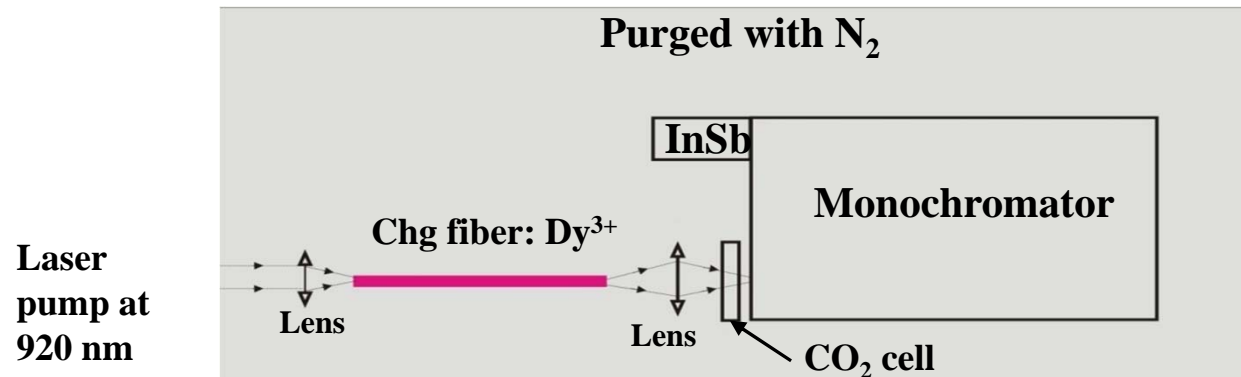
Luminescence dans le moyen IR?

Détection basée sur l'absorption du CO₂

Emission à 4.3 μm suite à une excitation à 920 nm par des diodes commerciales



Détection basée sur l'absorption du CO₂



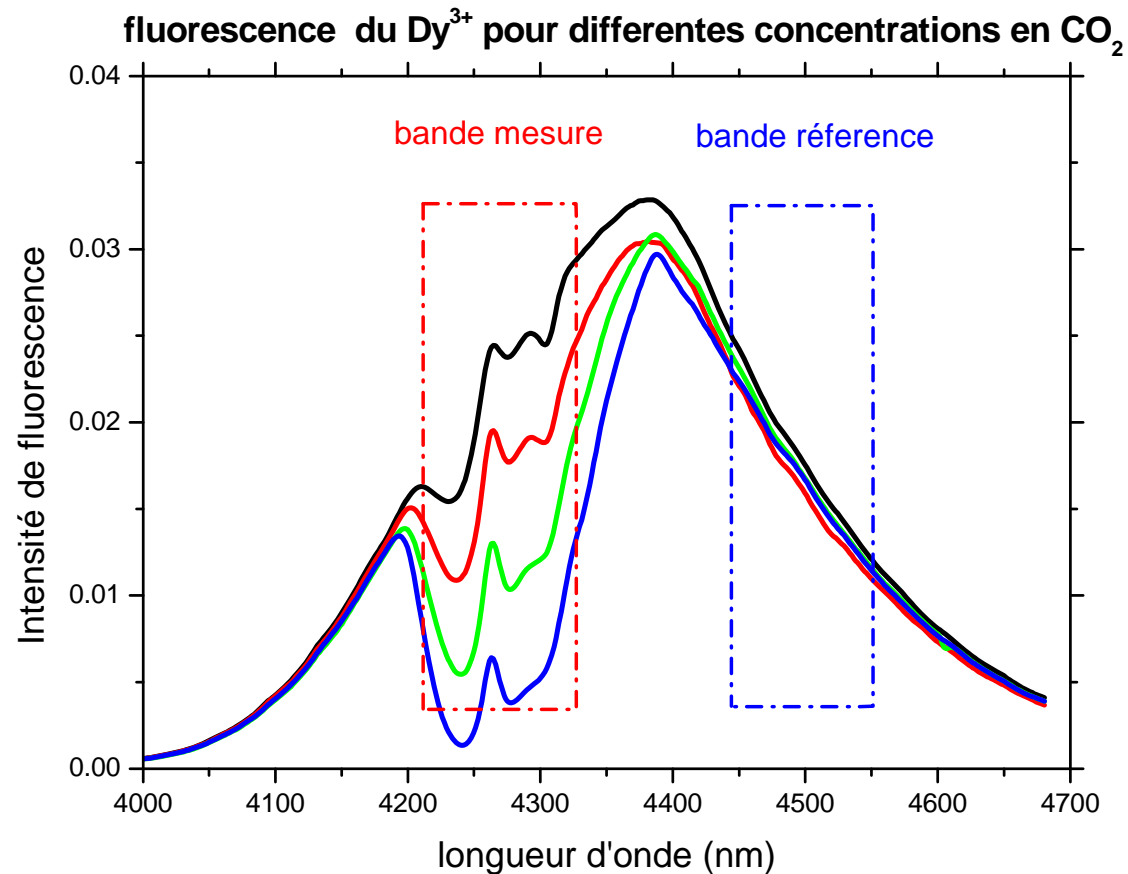
Seuil de détection : **500 ppm** pour une cellule de 4mm long remplie de CO₂

Système pleinement **réversible**

CiMap

Détection basée sur l'absorption du CO₂

Principe de la détection



**Mesure différentielle
du signal à deux
longueurs d'onde,
l'une sur la bande
d'absorption du CO₂
et l'autre en dehors
cette bande**

Détection basée sur l'absorption du CO₂

- A : Diode laser 920 nm
- B : Fibre silice
- C : Fibre Dy³⁺:chalcogénures
- D : Détecteur Pyroelectrique avec un filtre interférentiel Fabry-Pérot variable
- E : miroir



Fibre chalcogenures

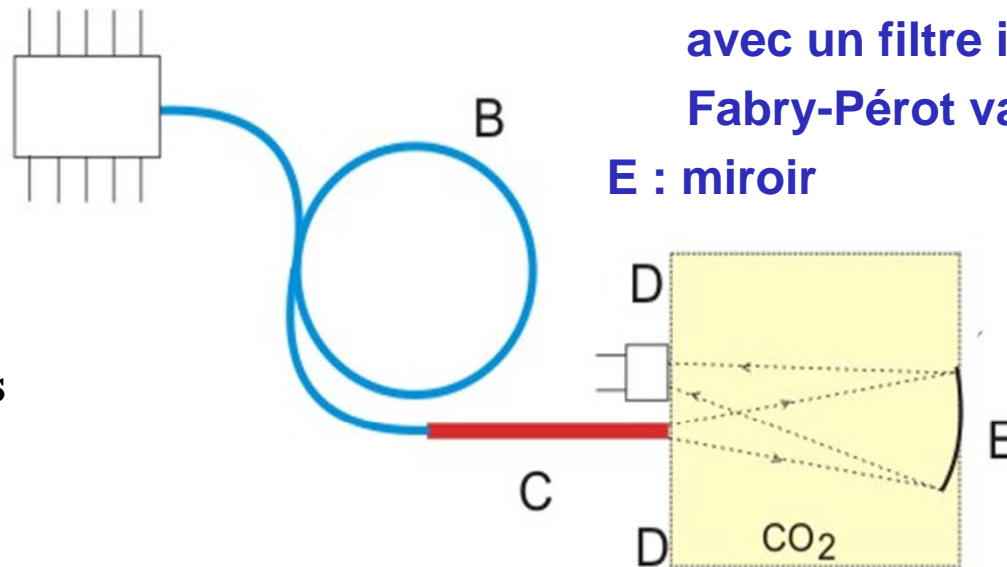


Schéma de principe du capteur de gaz

Détection basée sur l'absorption du CO₂

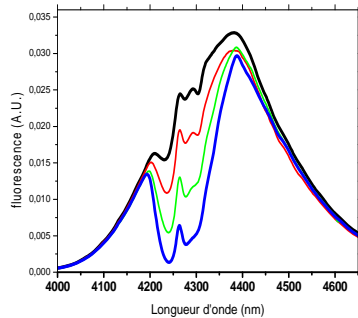
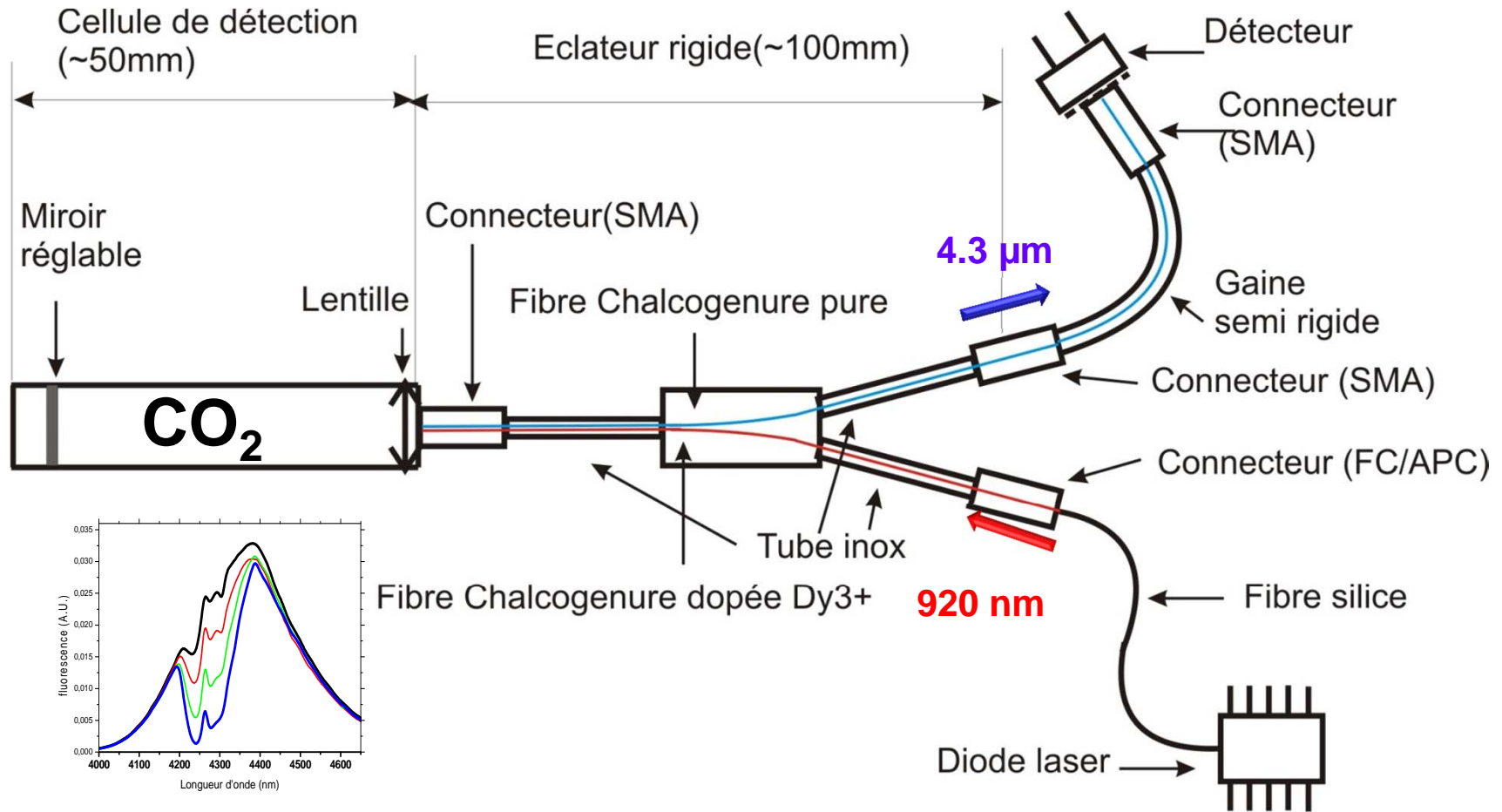
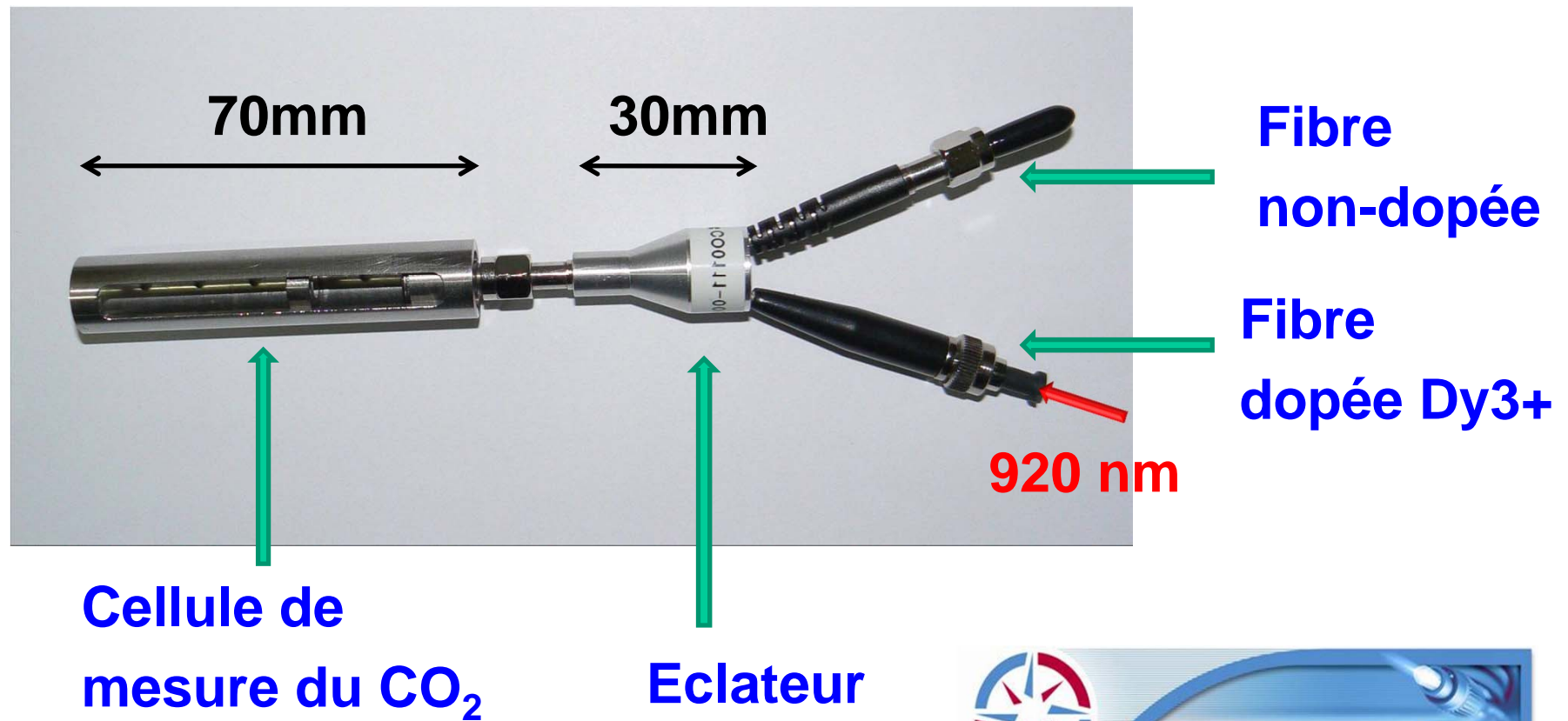


Schéma du capteur

Détection basée sur l'absorption du CO₂

Prototype du capteur de CO₂



Détection basée sur l'absorption du CO₂

Site d'expérience



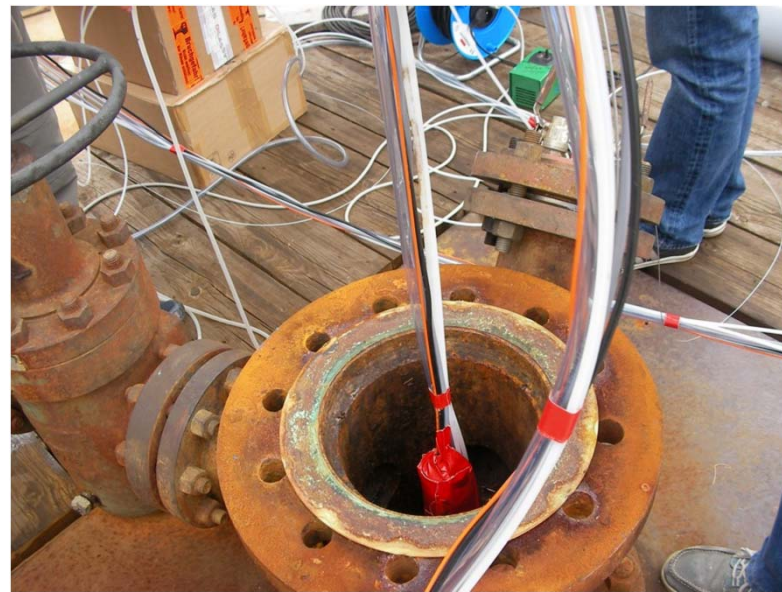
**Puits de captage de géothermie à Soultz
sous Forêts (Bas Rhin)-2011**

Détection basée sur l'absorption du CO₂



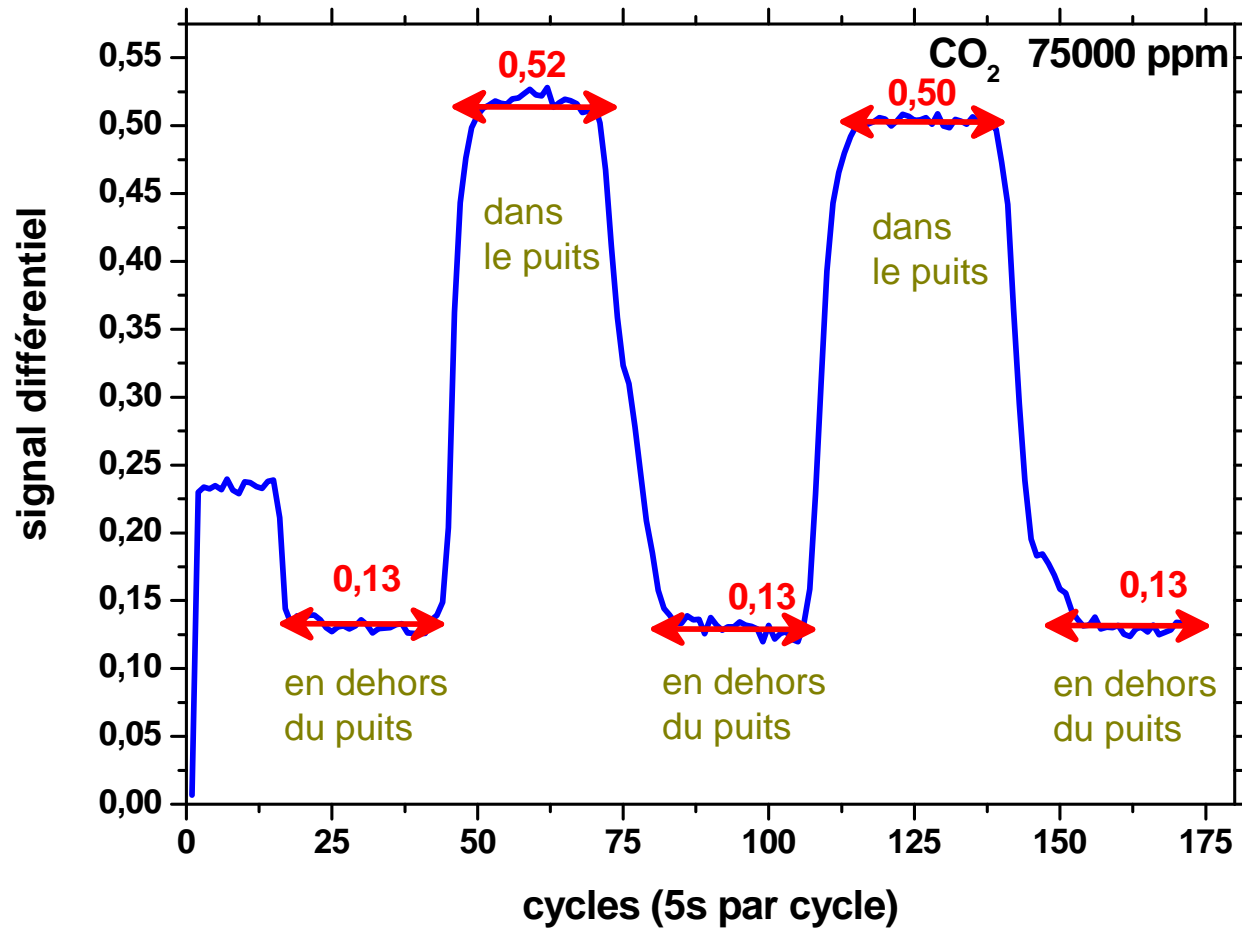
Capteur à l'extrémité d'un faisceau:

- * Câble d'acier
- * Fibre silice pour la diode laser
- * Câble 4 fils pour le pilotage électrique
- * Câble coaxial pour le signal à mesurer
- * Tuyaux pour sonder et injecter du gaz



Détection basée sur l'absorption du CO₂

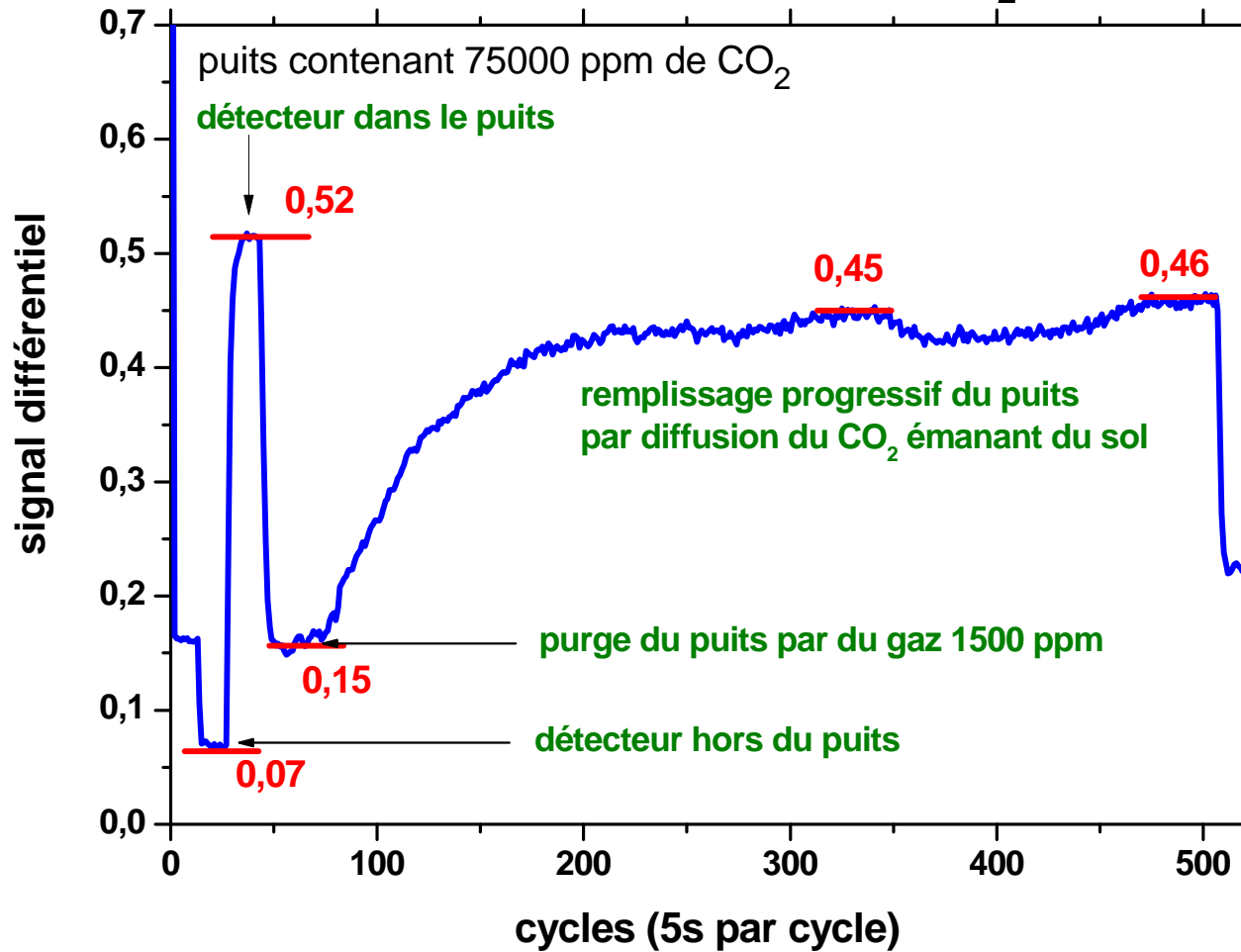
Exemples de mesures ...dans un puits



Détection basée sur l'absorption du CO₂

Exemples de mesures

...variations de la teneur en CO₂



Détection basée sur l'absorption du CO₂



- ➔ **Descente du capteur dans le puits à environ 22m**
- ➔ **Dispositif d'acquisition avec ordinateur portable**
- ➔ **Mesure dans des conditions climatiques difficiles:
quelques ondées ➔ protection par bâche**

Verres, Fibres & Couches Minces de Chalcogenures dopés terres rares

V. Nazabal (SCR), J. Troles, B. Bureau, J.-L. Adam (SCR)

H. Lhermite (IETR), J. Charrier (CCLO-FOTON)

J.P. Guin (Larmaur), A. Moreac (IPR)

University of Rennes 1 – CNRS – France



P. Camy, J.-L. Doualan, R. Moncorgé

CIMAP, University of Caen – France



A.M. Jurdyc, B. Jacquier

LPCML, University Claude Bernard of Lyon 1 – France



P. Nemeč, M. Frumar

University of Pardubice – Czech Republic

