



Verres Oxydes Structurés et Archivage Quel matériau, quel procédé?

T. Cardinal, Y. Petit, E. Fargin (*ICMCB*)

L. Canioni, B. Bousquet (*LOMA*)

M. Dussauze, F. Adamietz, V. Rodriguez (*ISM*)

Y. Deshayes (*IMS*)

Thèse

K. Bourhis, N. Makria (*ICMCB*)

G. Papon, A. Royon, M. Bellec, N. Varkentina (*LOMA*)

Problématique

AMNÉSIE NUMÉRIQUE ?

Le monde, 30 mars 2010



« Les progrès spectaculaires des disques durs et la chute de leur prix permettent maintenant de stocker aisément de l'information ; **mais archiver de cette façon sur des décennies ou un siècle pose un tout autre problème**, du fait que les supports numériques n'ont qu'une durée de vie de cinq à dix ans environ »

"Longévité de l'information numérique » ,

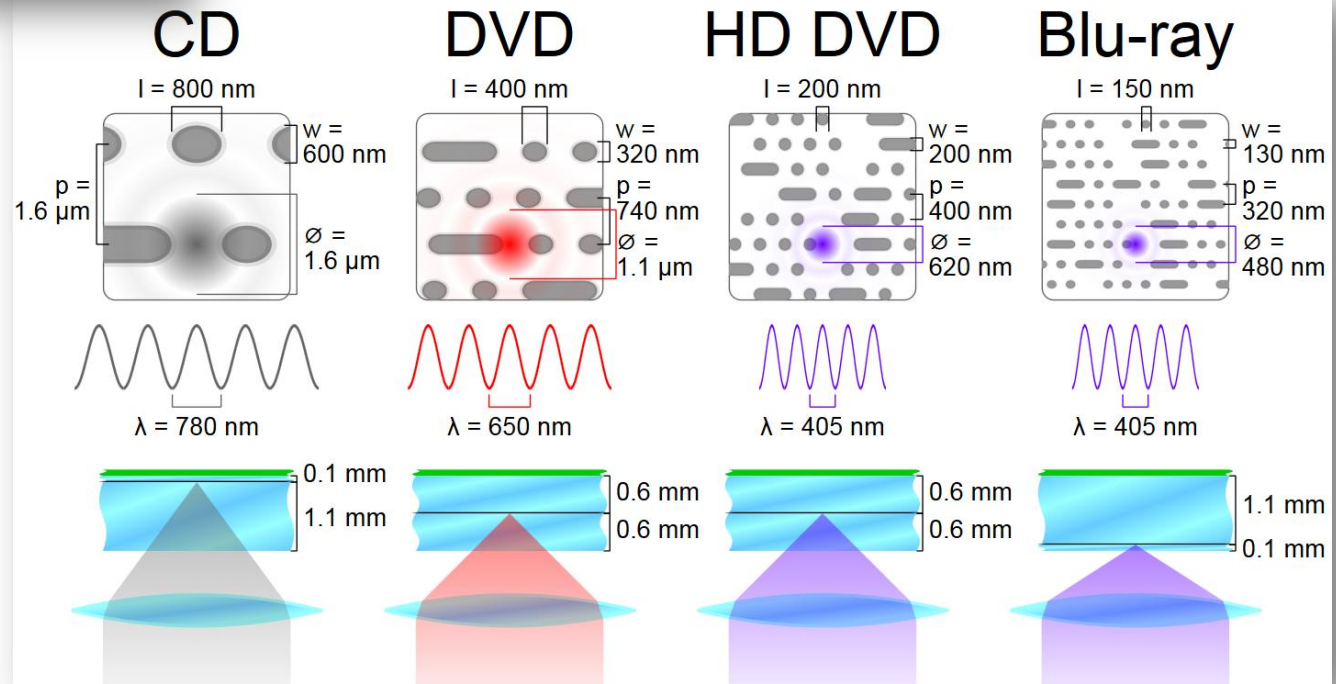
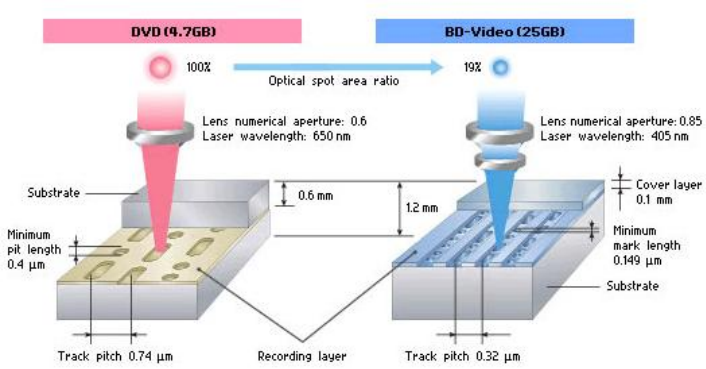
Rapport de l'académie des sciences et académie des technologies, edp.

Jean-Charles Hourcade, Franck Laloë et Erich Spitz,

Certains acteurs se sont emparés de la problématique :

GIS DONE, LNE, INA....

Disques optiques numériques (DONE)



Vieillissement

La durée moyenne des meilleurs supports **n'excède pas 20 ans**

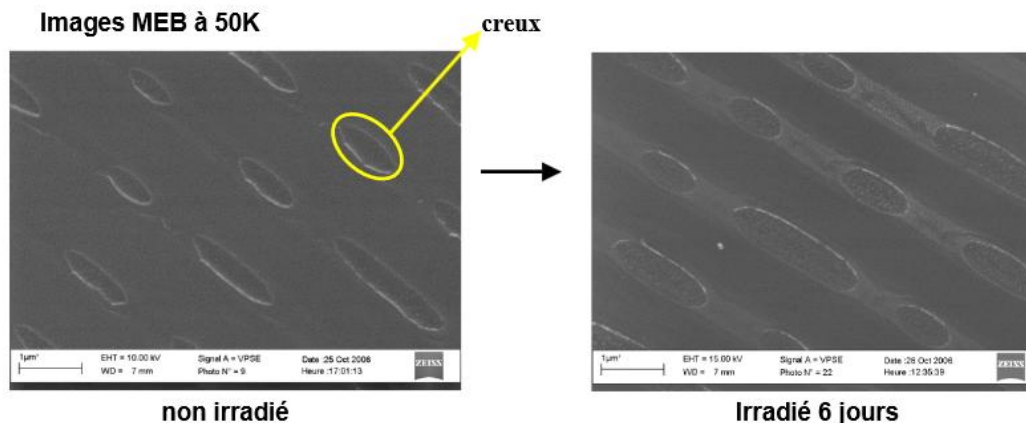
- altérations de données **parfois dès la première année**

(Observation sur des disques optiques numériques de divers fabricants)

Etude du vieillissement accéléré montre des disparités selon les fabricants

- problème complexe à analyser

plusieurs origines: colorants, délamination, oxydation etc...



*Laboratoire de Photochimie
Moléculaire et Macromoléculaire,
Clermont-Ferrand*

Procédé par lithographie

ARNANO

Le hiéroglyphe du 3^{ème} millénaire.

Association Aristote – Groupe PIN
Projets de technologies innovantes pour les supports
de stockage – 22 mars 2012

**Conservation sécurisée à très long terme
de documents numériques sur disques saphir**

**Alain Rey
Guy Urbas**



1

<http://www.minatec-entreprises.fr/ARNANO,30>



Disque en saphir ou verre :

200 ou 100 mm de diamètre
épaisseur max : 1,5 mm
poids max : 180 grammes

Gravure :

enfouie au sein du disque
sous forme analogique

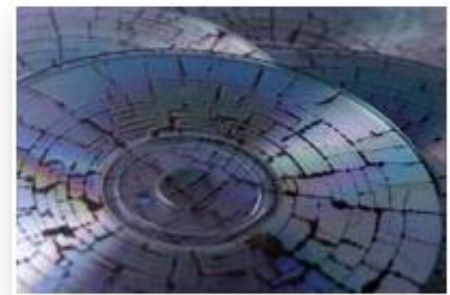
Capacité de stockage :

10 000 pages de format A4
soit équivalent à :
1,5 mètre linéaire de papier
1 CD de 700 MB

Verre - Archivage - Longévité

Critères :

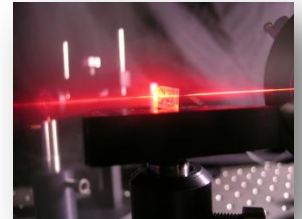
- ✓ Localement un contraste optique.
- ✓ La plus forte densité possible - comparable Disque dur.
- ✓ Pixel dimension nanométrique < 200 nm (forte densité).
- ✓ Pas de diffusion de la lumière
(faible différence d'indice de réfraction
entre la matrice et la zone modifiée).
- ✓ Une grande stabilité des zones inscrites.



Verrous technologiques

Les **verrous technologiques** à lever sont **nombreux**.

- ✓ Un matériau massif est préférable à un système multicouche afin d'éviter des **problèmes de délamination**, de déformation mécanique, etc...
- ✓ Le matériaux doit être **stable vis à vis des contraintes de stockage** :
Température 27°C - HR 65% - Radiations : 100 mSv/h avec une dose maximale de 10 Sv - UV : émission solaire normale.
- ✓ Le **coût de fabrication** doit être limité 100 € / m².
- ✓ Le matériau doit être **adapté à la gravure par laser**.
- ✓ Le matériau doit **limiter la diffusion des espèces chimiques ou la déformation des zones modifiées formées**
(stabilité physico-chimique de la zone irradiée).



Principaux phénomènes photo-chimiques

Propriété physique modifiée localement	Phénomène optique associé	Matériaux	Diffusion limitée de la lumière	Contraste optique	Compatibilité avec systèmes existants
Variation d'indice isotrope	Changement de réflectivité, transmission	Echauffement localisé	~	+++	+++
Variation d'indice anisotrope	Dépolarisation, vortex	Réseau, cristallites	~	+++	++
Absorption localisée	Changement transmission	Changement degré d'oxydation, précipitation cristallites	+++	+	+
Absorption anisotrope	Changement transmission, dépendant de la polarisation	Précipitation cristallites	+++	+	+
Fluorescence, luminescence Localisée modifiée	Emission de lumière	Changement degré d'oxydation, formation de clusters, nanoparticules dopés ou semiconductrices	+++	+++	~
Variation des propriétés non linéaire $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ par contraste diélectrique	Emission de lumière harmonique modifiée	Variation de la constante diélectrique (résonance, cristallites...)	+++	+++	~

Echelle : +++ : Très bon ; ++ : Bon; + : Moyen ; ~: Pas bon

Interaction laser Matériau

Quelle structuration?
Protocole

Propriétés intrinsèques

Verres silicates
Autres verres oxydes

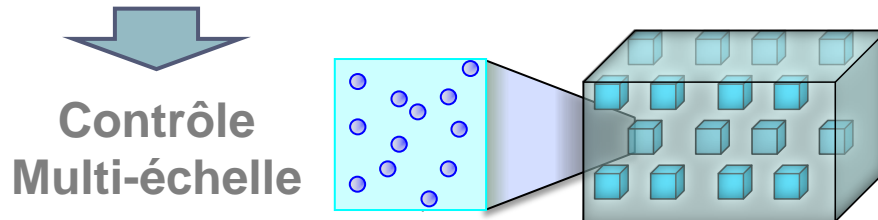
Propriétés extrinsèques

Métaux
Particules diélectriques

Modifications localisées des propriétés

Propriétés optiques linéaires
(indices de réfraction, Luminescence)

Propriétés optiques non linéaires
(SHG, THG)



Irradiation Laser

1950 • Photochromisme

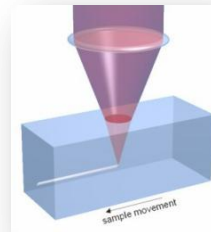


S. D. Stookey,
Industrial and Engineering Chemistry,
41, 4, 1948, p856

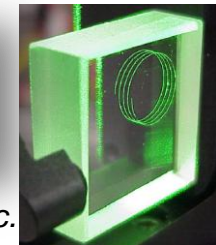
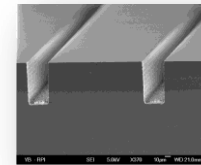
Laser Femtoseconde

1995 • Micromètre

Guide d'onde
Cristaux
Micromécanique



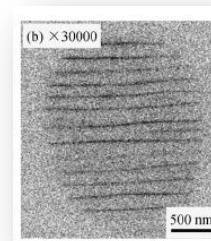
Davis et al., *Opt. Lett.* 21,
1729-1731 (1996).



Translume Inc.

2000 • Nanostructuration

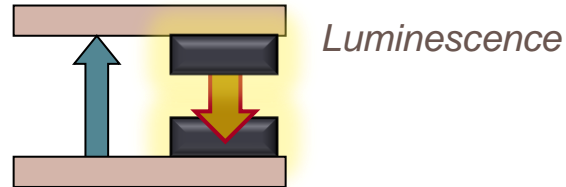
Nano réseau
Cristaux photoniques



Shimotsuma Y., Hirao K. et al.
J. of Non Cryst. Solids,
352, p646, (2006)

Quel contraste optique

□ Linéaire



$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E}(\omega))$$

n_0 Indice de réfraction

□ Non linéaire

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(3)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \dots)$$

n_0

SHG (2 ω) GSH

$$n \approx f(E)$$

$$n = n_0 + \zeta E$$

THG (3 ω) GTH

$$n \approx f(E^2)$$

$$n = n_0 + n_2 I$$

P : Polarisation

E : Champ électrique

$\chi^{(n)}$: Susceptibilité linéaire et non linéaire

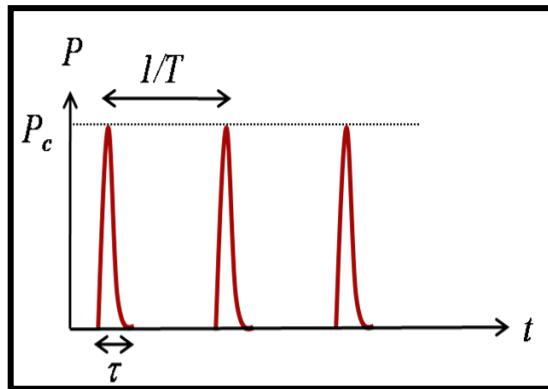
n : Indice de réfraction

SHG : Second Harmonic Generation

THG : Third Harmonic Generation

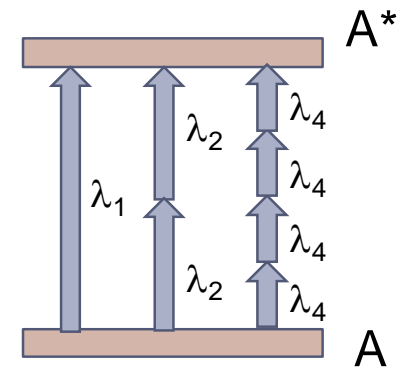
Effets Non linéaires

Lasers impulsionnels



$$P_c \approx \text{GW} - \text{TW}$$

Fluorescence de colorants en solution



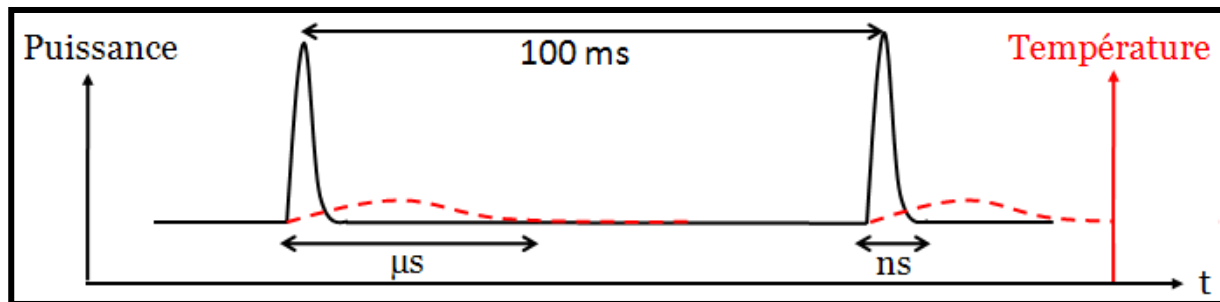
Processus non linéaire
= multiphoton

Absorption localisée

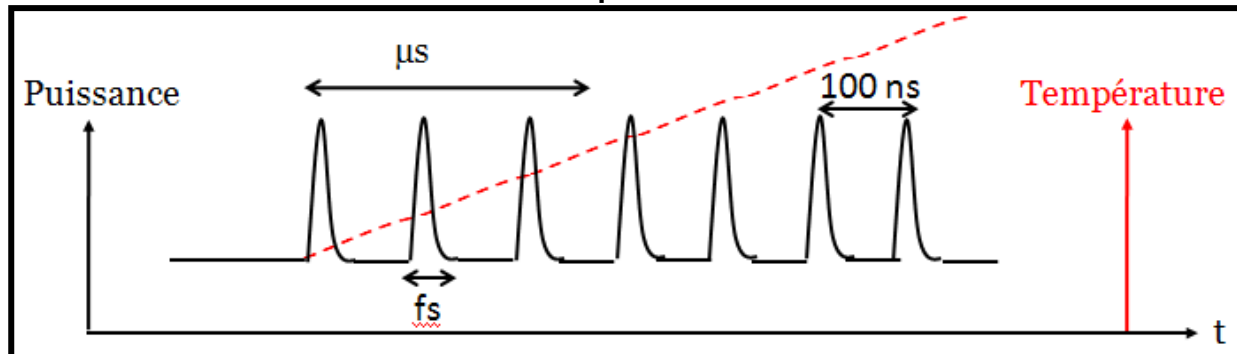
Processus linéaire :
Absorption sur tout le trajet du faisceau

Effets d'accumulation

Relaxation thermique du matériau $\approx \mu\text{s}$
Taux de répétition faible



Taux de répétition élevé



⇒ Effets thermiques

Interaction Laser Verre

- Type 0: Photochimie

- Changement degré d'oxydation
- Changement de phase.....



- Type 1 Variation isotrope de l'indice de réfraction

- Δn isotrope – fusion du verre.
- Applications: **guides d'onde....**



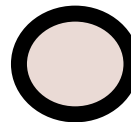
- Type 2: Variation anisotrope de l'indice de réfraction

- Modification de l'indice de réfraction à des échelles en dessous de la longueur d'onde ("nanograting" structure).
- Applications: **polarisation....**



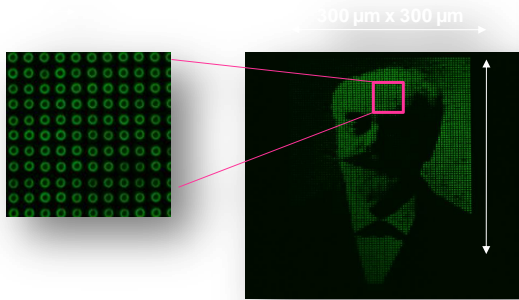
- Type 3: Formation de cavités

- Coeur de faible densité ($\Delta n < 0$) et coque forte densité ($\Delta n > 0$).
- Applications: **mémoires optiques...**

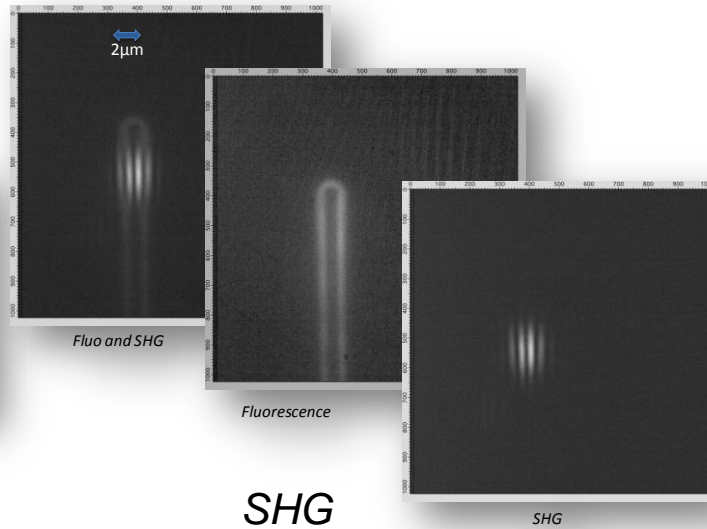


Exemples

Type 0

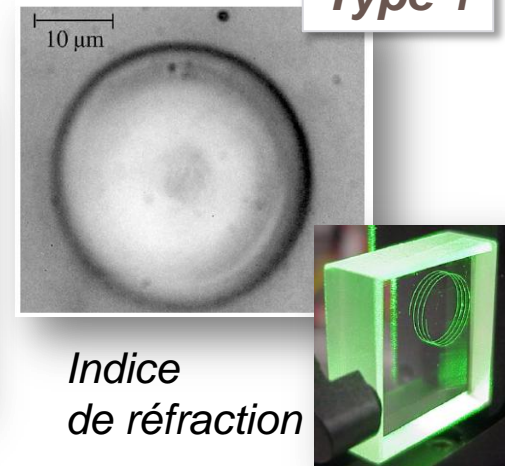


Luminescence

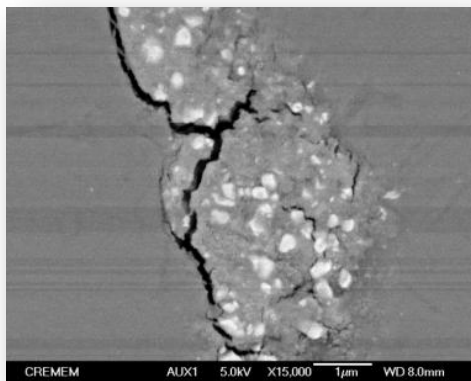


SHG

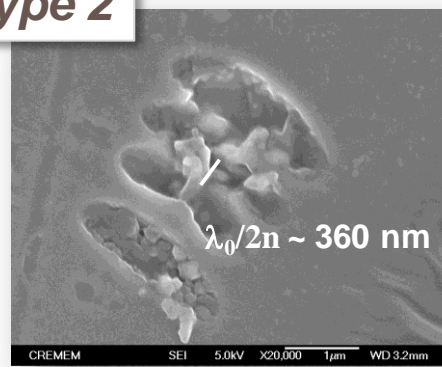
Type 1



Indice de réfraction

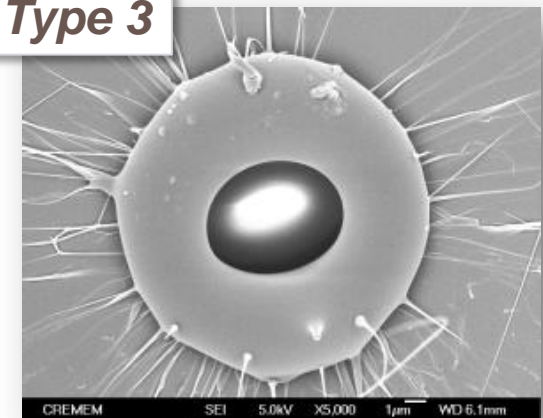


Type 2

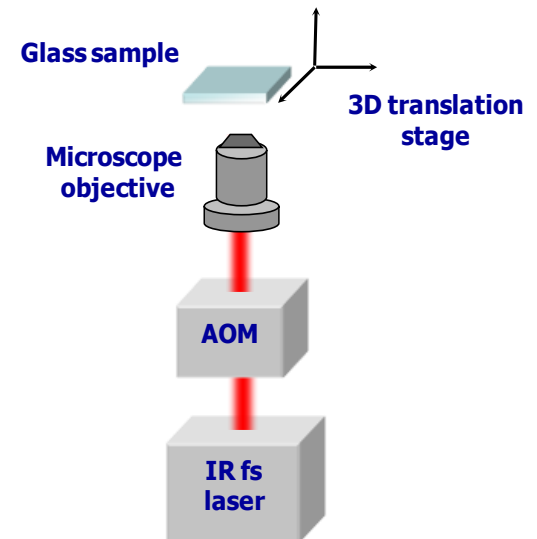
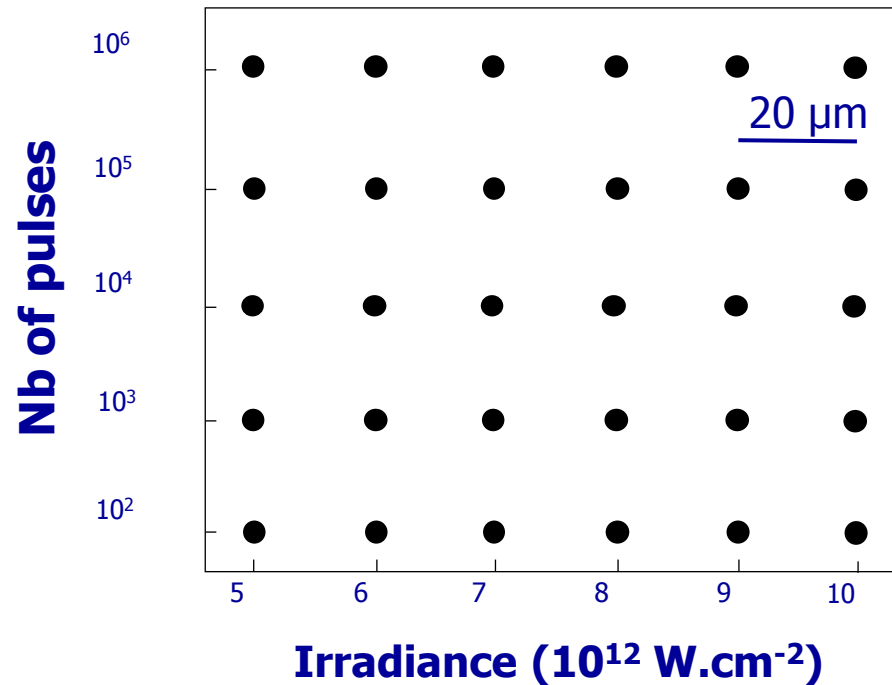


Microscopie électronique

Type 3



Matrice d'interaction Laser- Matériau



Longueur d'onde : 1.04 μm
Energie: 0 \rightarrow 400 nJ
Impulsion : 400 fs
Taux de répétition: 10 Mhz

Techniques microscopies optiques

Microscopie Optique en lumière blanche

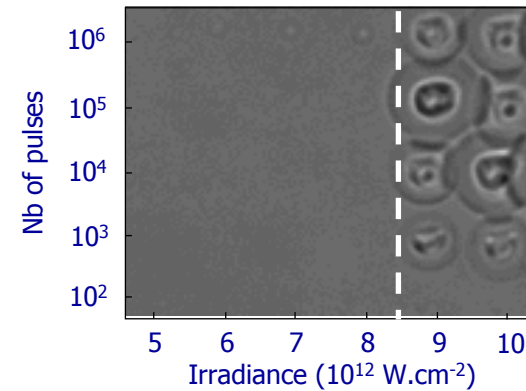
Microscopie d'absorption

Microscopie confocale de luminescence

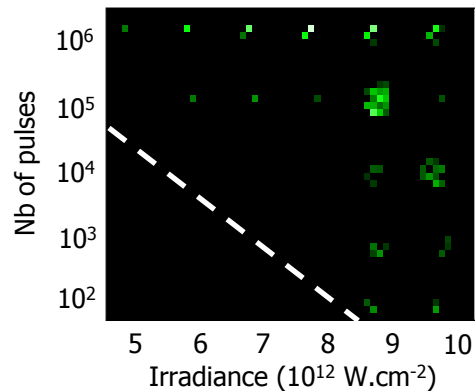
Micro Raman confocal

Microscopie THG/SHG

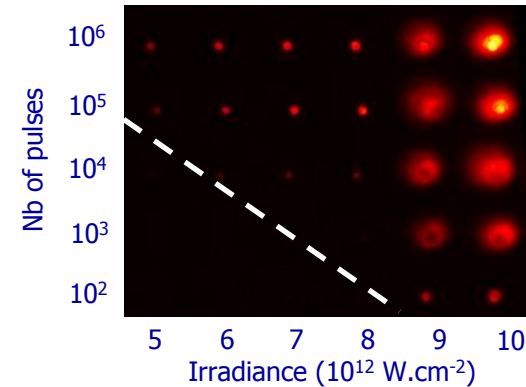
Microscopie Optique en lumière blanche



Microscopie THG



Microscopie confocale de luminescence

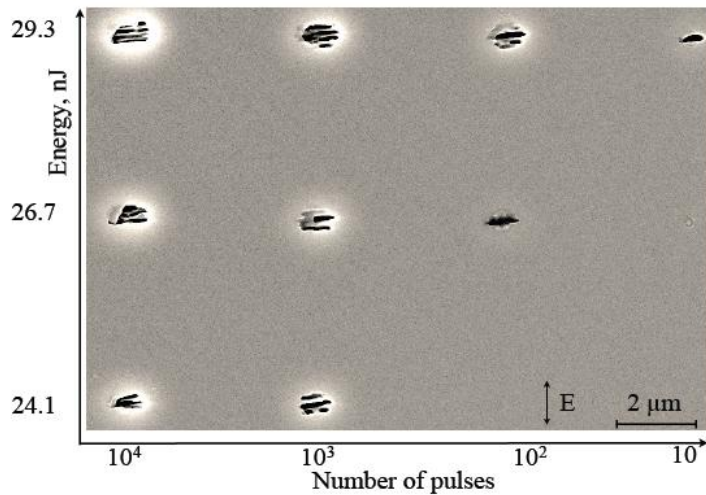


Matériaux silicates

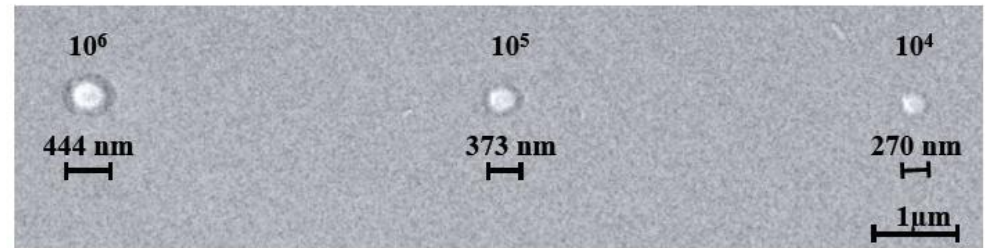
Archive and Forget

Y. Deshayes

P. André



Verre Alumino silicate
Après attaque par KOH



Variation de l'attaque acide
fonction du nombre d'impulsion

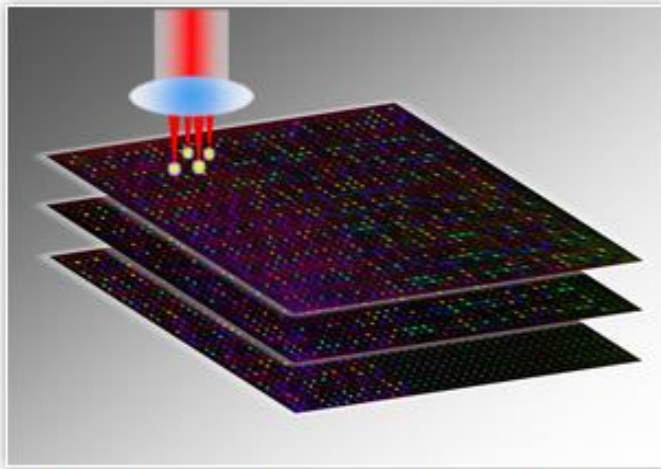
***“nanogratings” → Phénomène pas
uniquement dans la silice !***

Biréfringence et archivage

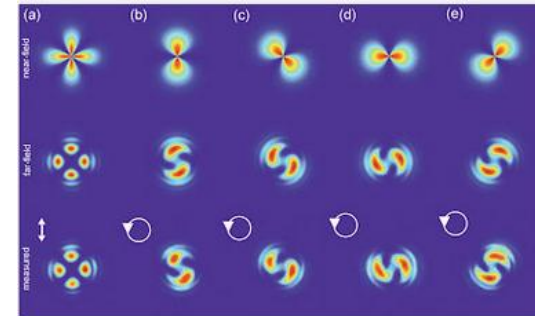
5D nanostructured quartz glass optical memory could provide 'unlimited' data storage for a million years

360 terabytes of disk-data capacity, thermal stability up to 1,000 degrees

Peter Kazansky, ORC



5D optical memory disc (credit: University of Southampton)



Shimotsuma, Kyoto University.

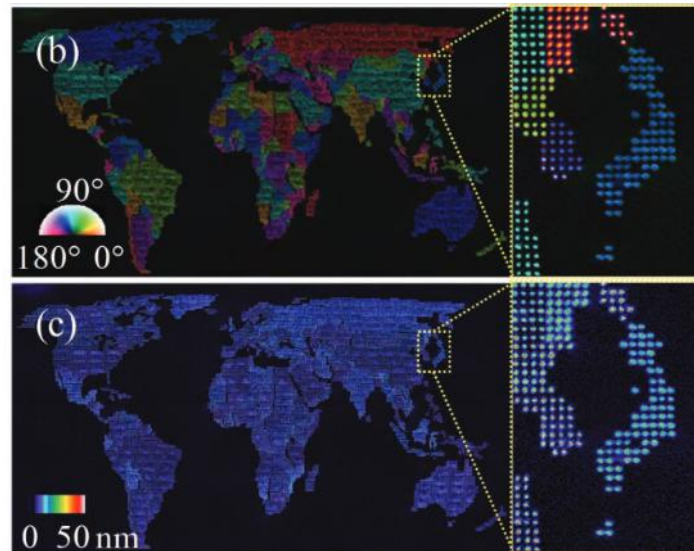
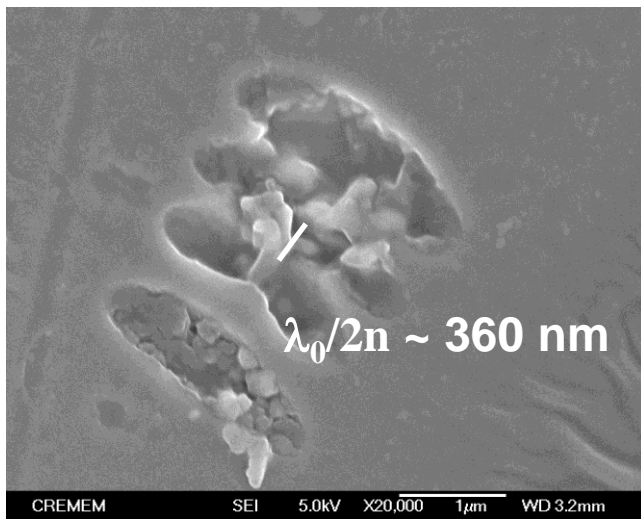


Figure 4. Images of the “Small World Map” taken with optical (a) and polarization (b – azimuth angle, c – retardance) microscopes. The structure was printed in silica glass using femtosecond laser beam modulated with LCOS-SLM. Actual size of the structure is 3.4 mm × 1.8 mm. The highly magnified images of the marked area are shown on the right.

Shimotsuma, Adv. Mater. 2010, 22, 4039–4043

Verres oxydes

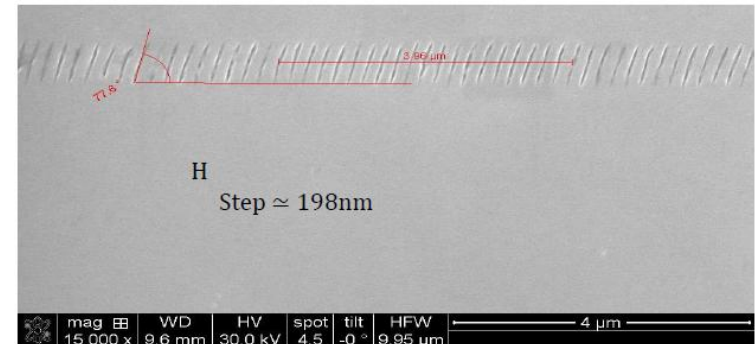
- **Silicate sodo calcique:**
 - $75\text{SiO}_2 - 10\text{CaO} - 15\text{Na}_2\text{O}$ (mol. %).
 - $\lambda_c = 300 \text{ nm}$
 - $n_0 \sim 1.52$; $n_2 = 3.10 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$



Microscopie électronique

Après attaque acide HF

Phosphate



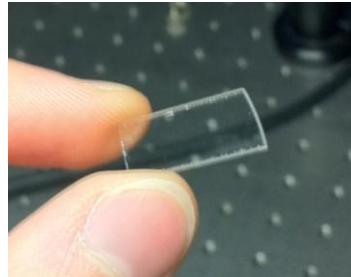
$-\lambda = 800 \text{ nm}$

$-f = 1 \text{ kHz}$

$-\tau = 45 \text{ fs}$

Coopération COPL Laval

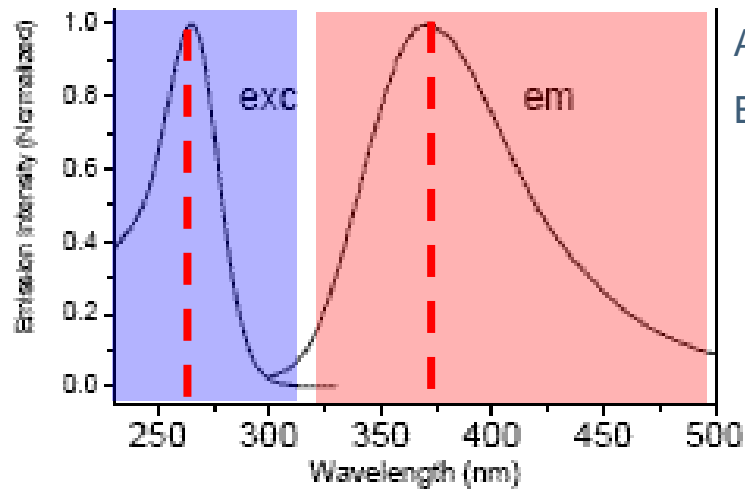
Phosphate d'argent



Verre FPL

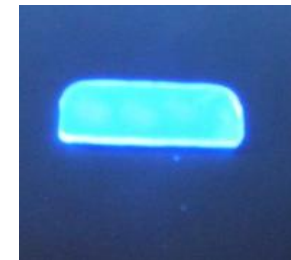
$ZnO - P_2O_5$
 Ga_2O_3
 Ag_2O

Matrice vitreuse
Réticulateur
Photosensible



Absorption band @ 260 nm.

Emission band @ 380 nm Ag^+



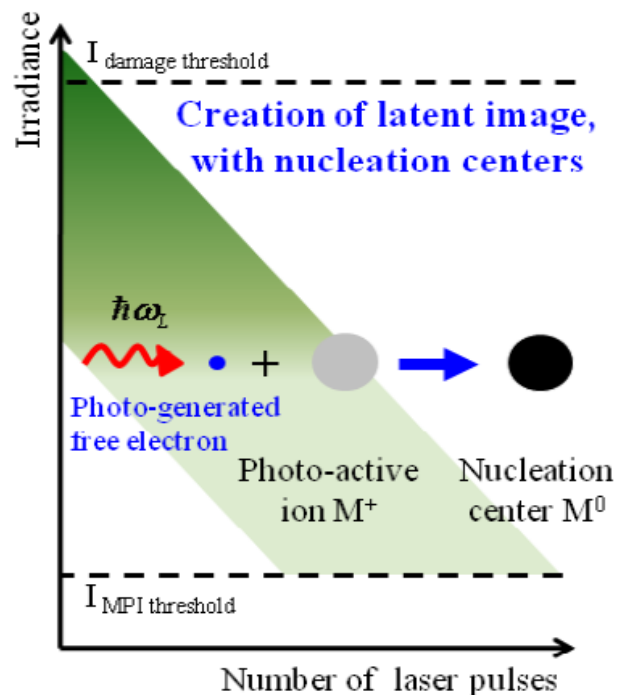
Excitation à 254 nm

Redox et métaux?

Step a. Photo-ionization

Laser & material parameters

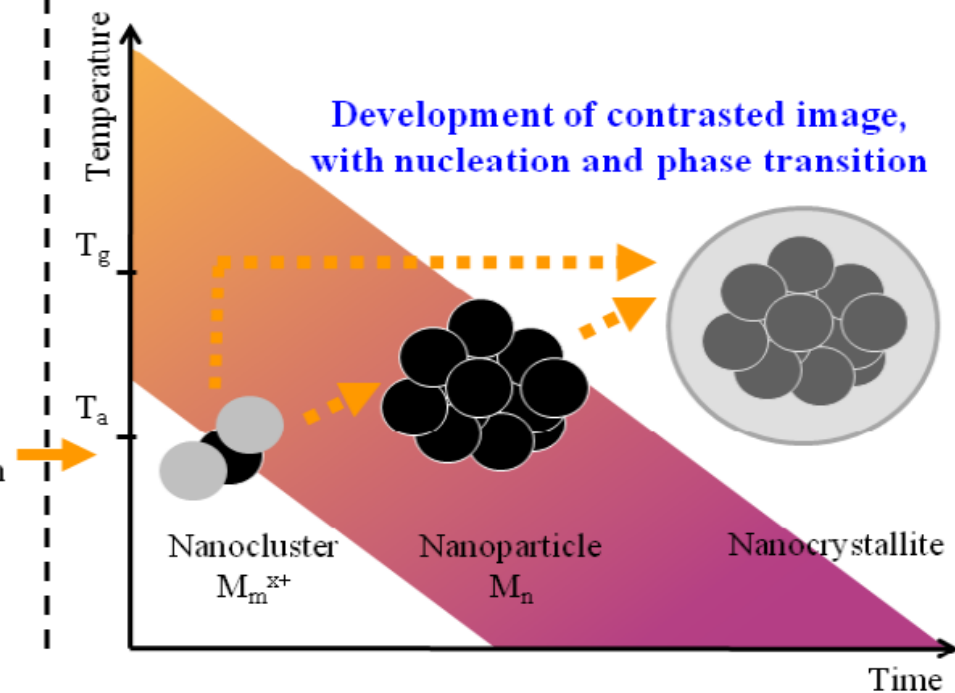
- Irradiance, wavelength, number of pulses
- Absorption and doping
- Concentration of nucleation precursors



Step b. Thermal effects

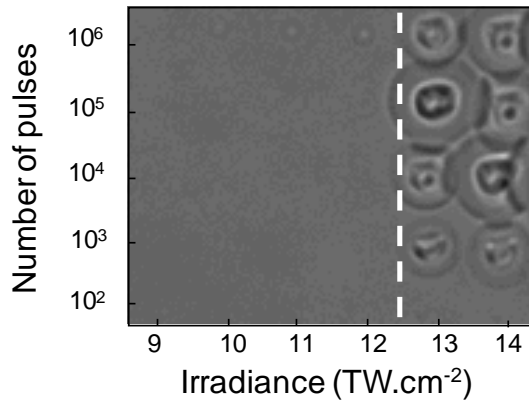
Temperature control

- External heating
- Direct laser heating (fluence & repetition rate)
- Diffusion parameters

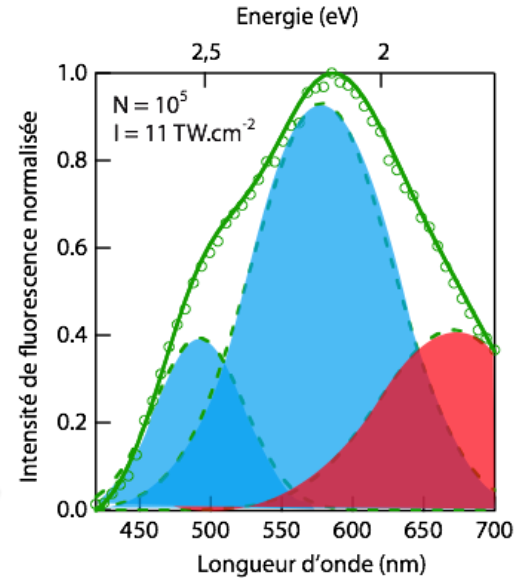
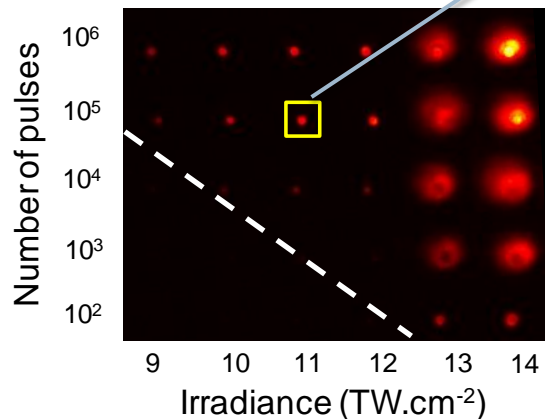


Luminescence induite

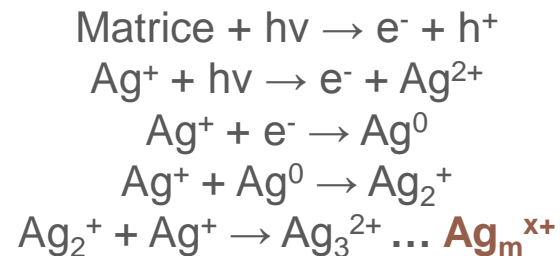
- Microscopie en lumière blanche:



- Microscopie de fluorescence excitation @ 405 nm

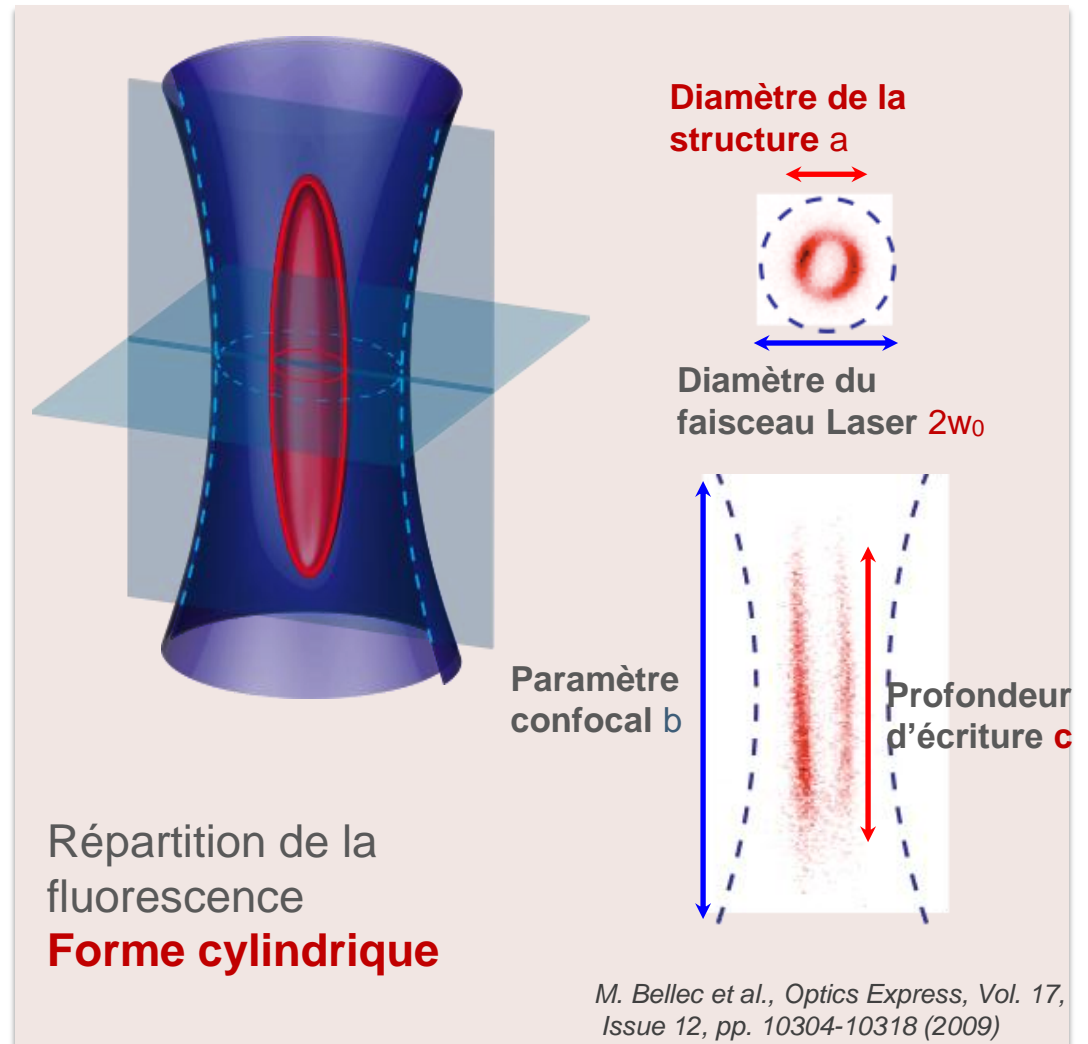
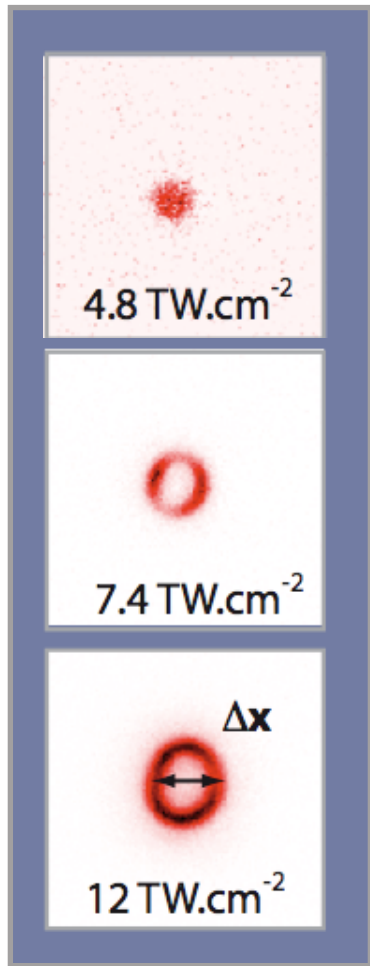


- Formation de **clusters d'argent fluorescents Ag_m^{x+}** .
- Réactions Photo-chimiques:



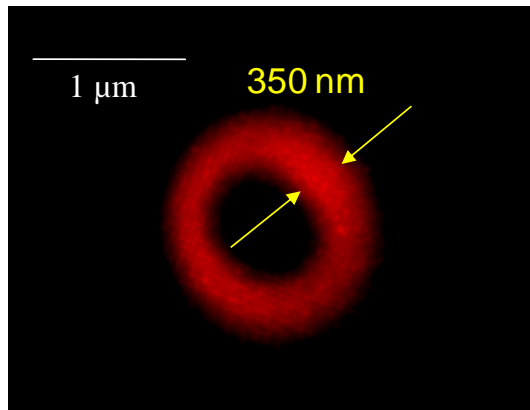
Luminescence induite

Distribution des Clusters

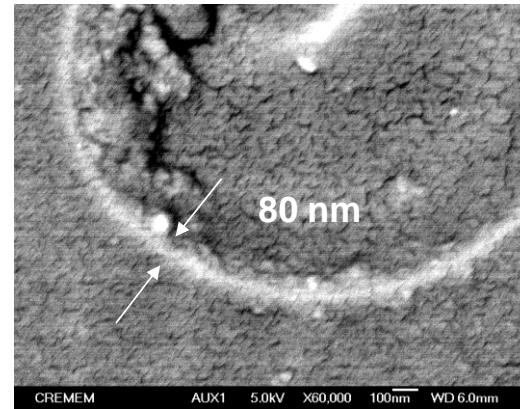


Micro et nano-structuration

- Forme annulaire de la luminescence.
Epaisseur faible < 100 nm.



Confocal Fluorescence Microscopy image, Diffraction-limited. $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$.



SEM Image, with backscattered electrons.

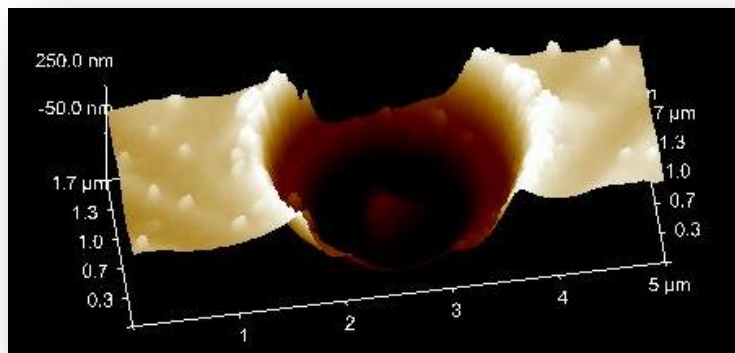
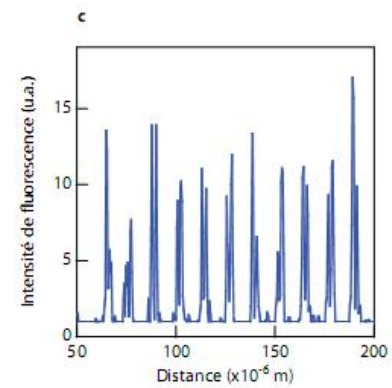
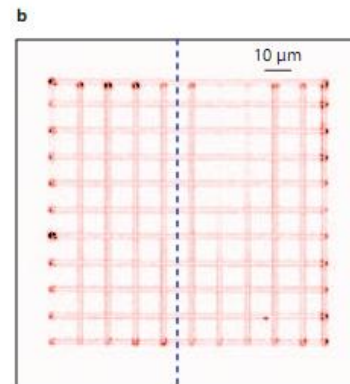
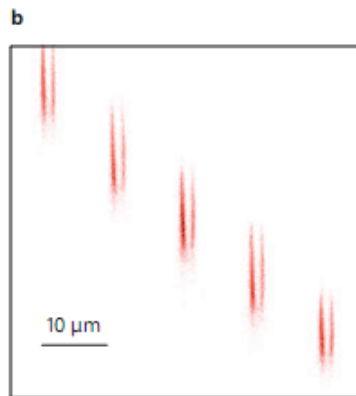
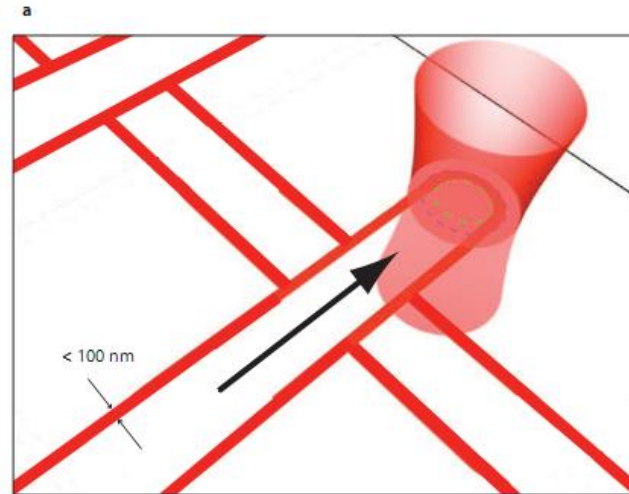
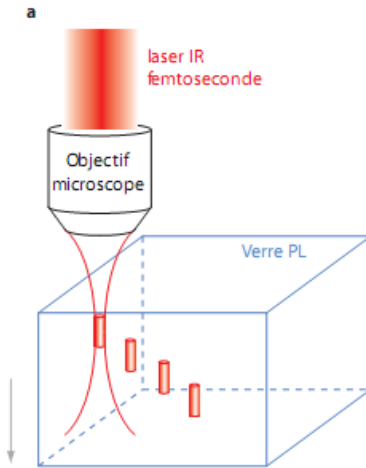


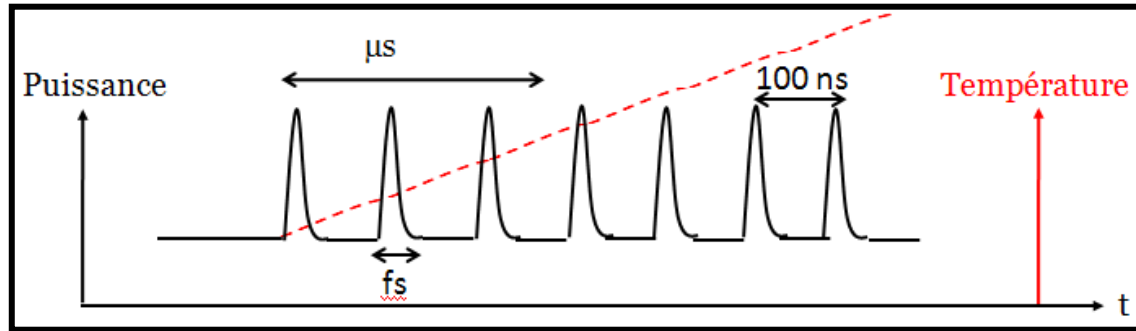
Image AFM,
Après attaque acide

Coll. ICGM Montpellier

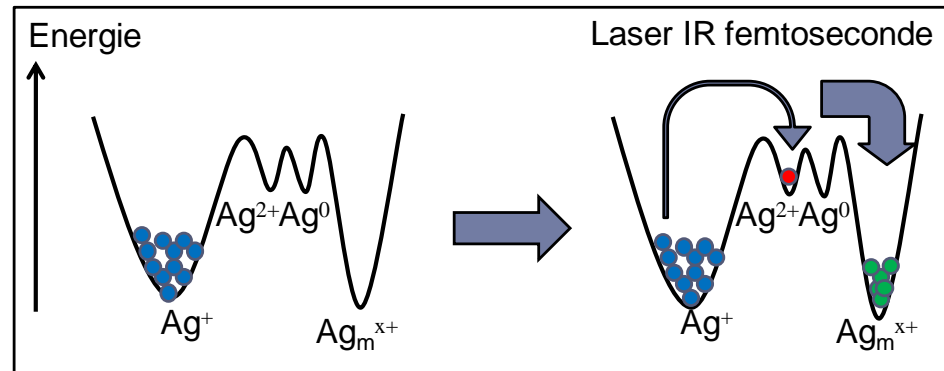
Procédé d'écriture



Laser femtoseconde haute cadence: Effet thermique



Taux de répétition élevé



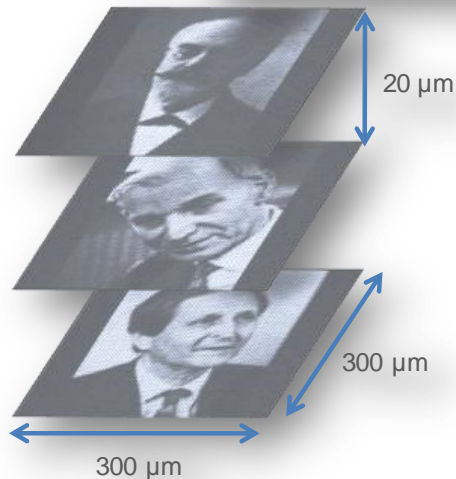
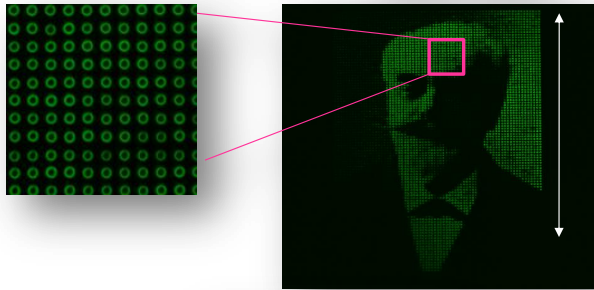
➤ Formation **localisée** d'agrégats d'argent

Meilleure stabilité des structures

Photo réduction et agrégation

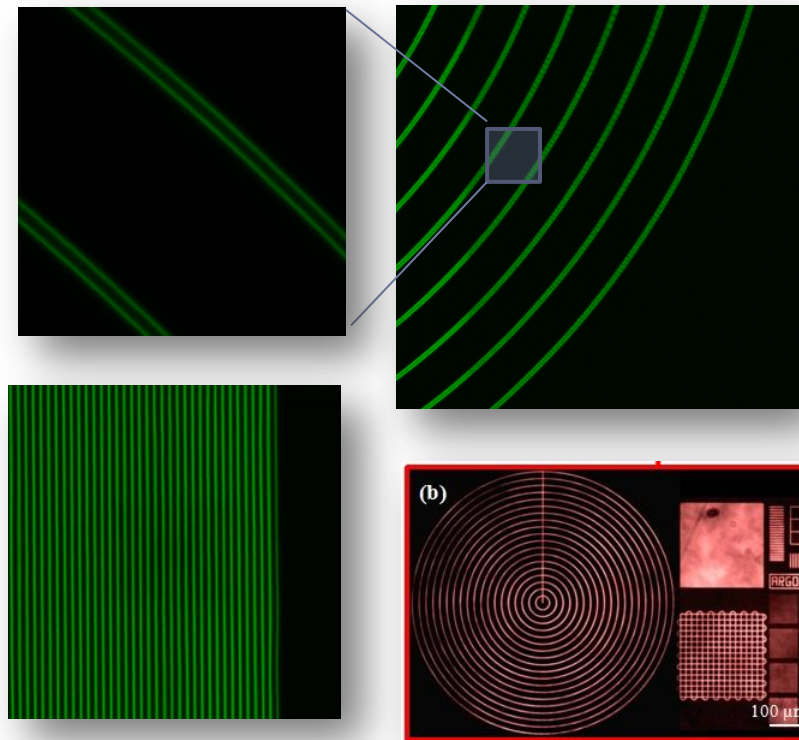
Application du principe

▶ Stockage de l'information en 3D



- **Pas d'interférence** entre les images pendant la lecture.
- **Pas de photo-blanchiement.**
- **Grande capacité** de stockage.

Gravure 3D de la luminescence Pour la microscopie

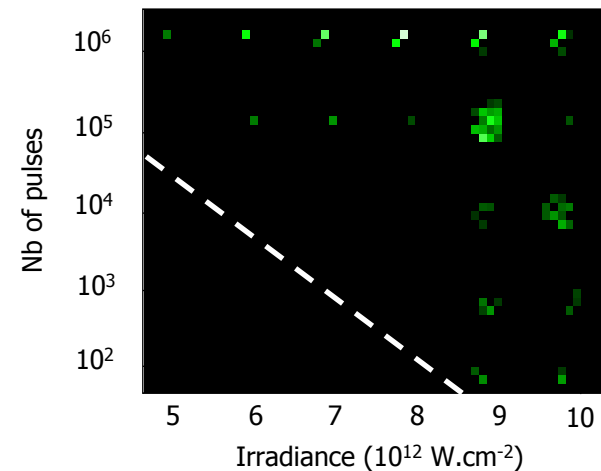
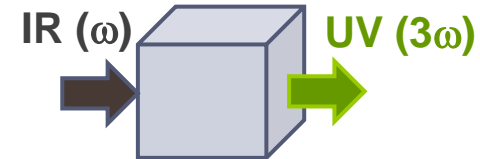
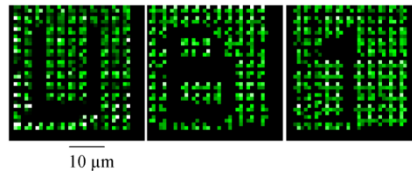
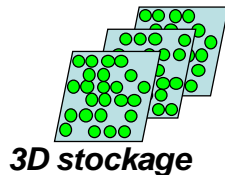
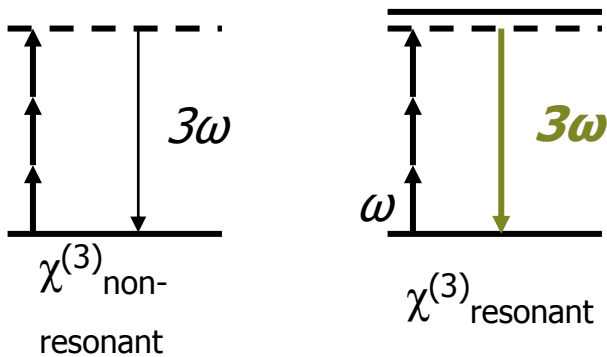


Royon et al., *Adv. Mat.* DOI
10.1002/adma.201002413 (2010).

Génération de Troisième Harmonique

Microscopie THG

- Seuil de la THG threshold dependant également de l'irradiance et du nombre d'impulsion
- Même comportement que pour la fluorescence
- Espèces résonante à 3ω induites par inscription laser femtoseconde



Exaltation du signal de THG
due à la résonance

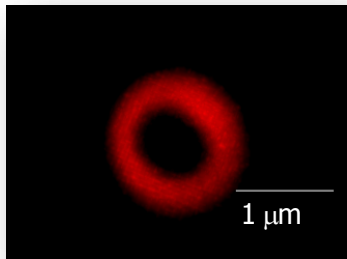
Laser:

Longueur d'onde : $1.04 \mu\text{m}$
Impulsion : 400 fs
Taux de répétition: 10 Mhz

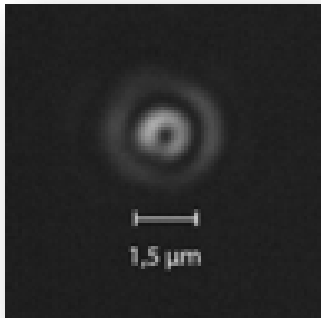
Génération de Second Harmonique

Sans déplacement

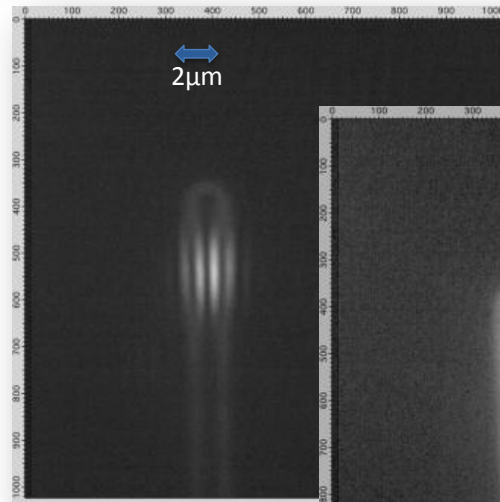
Fluorescence



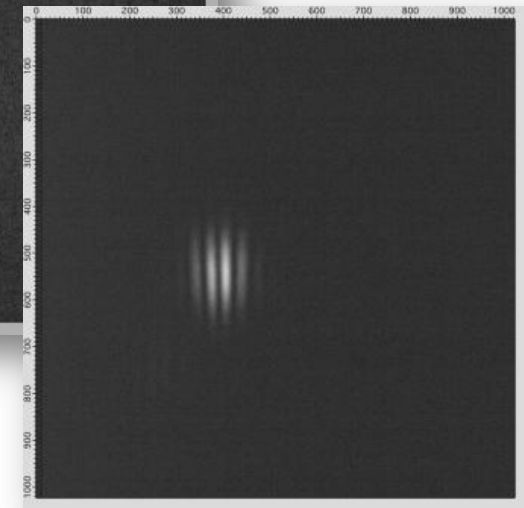
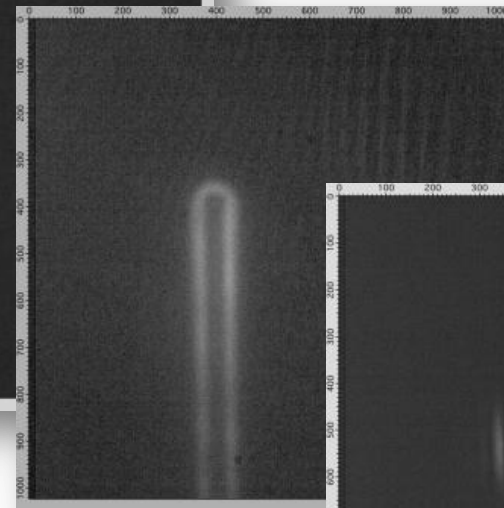
GSH



Avec un déplacement linéaire



Fluo and SHG

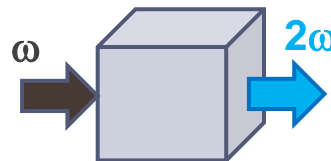


Laser:

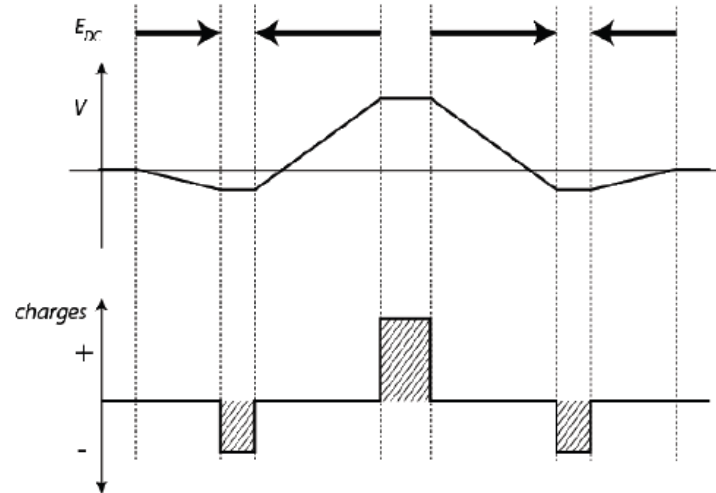
Longueur d'onde : 1.04 μm

Impulsion : 400 fs

Taux de répétition: 10 Mhz



Champ électrique enterré



Champ électrique

Potentiel

Répartition des charges

Image captée

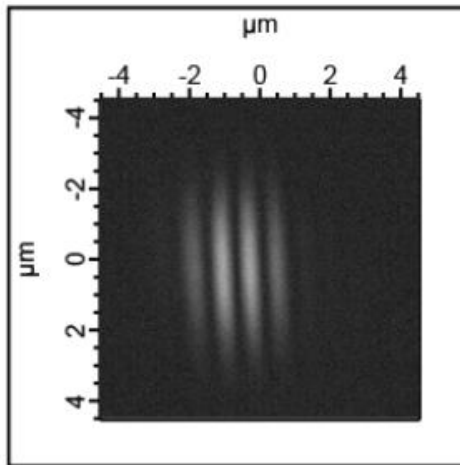
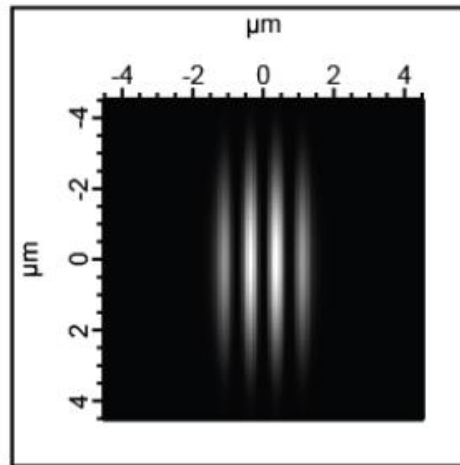
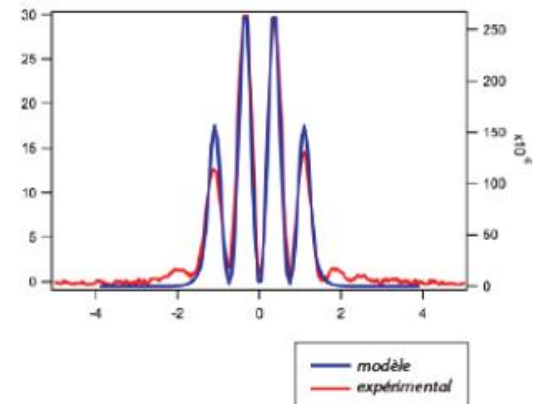


Image modelisée



profils



Métaux et diélectrique

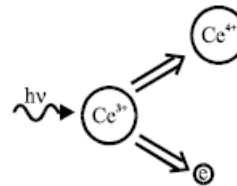
Photo Thermo Refractive Glass

Glass composition :

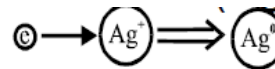
70SiO₂-15Na₂O-5ZnO-4Al₂O₃-5NaF-1KBr (% massique) dopé Ce³⁺, Ag⁺

La micro-structuration se fait en quatre étapes

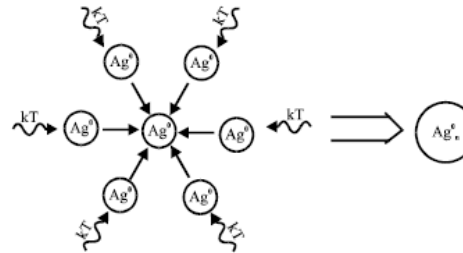
1. Irradiation UV donne lieu à l'oxydation du cérium et à la libération d'un électron



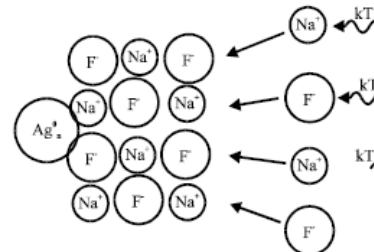
2. Certains des électrons réduisent l'argent



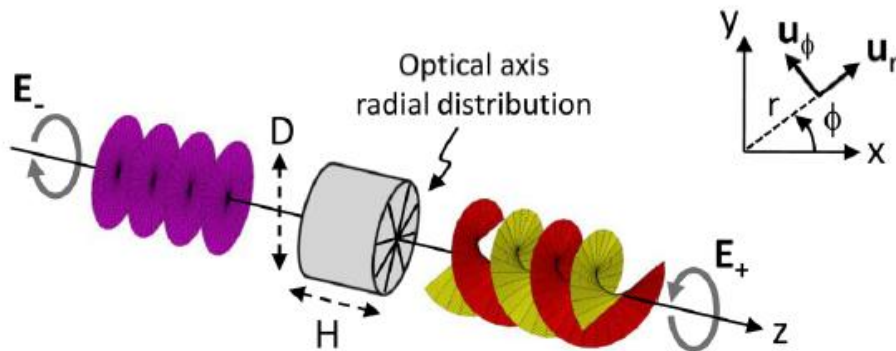
3. Un premier traitement thermique provoque la précipitation de colloïdes d'argent



4. Un second traitement thermique donne lieu à la formation de nano-cristaux de NaF au voisinage des colloïdes d'argent

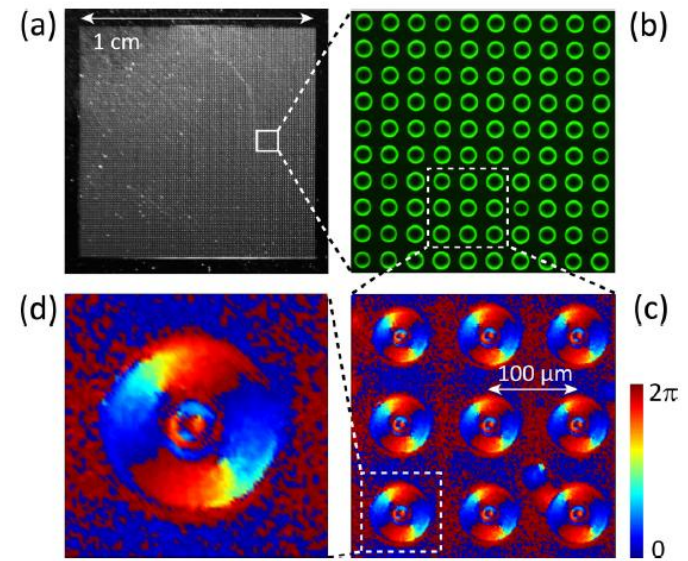


Vortex optique et verre PTR



Le front d'onde devient spiralé (vortex) suite à un couplage entre la polarisation de l'onde incidente et les propriétés de biréfringence du matériau

Le front de l'onde est en forme de spirale et non plus plane ou sphérique, et tourne autour de la direction de propagation



- **Problématique de l'archivage** en émergence
- Richesse de la structuration **Laser** au sein de **verres**
 - ✓ Variation d'indice de réfraction
 - ✓ **Luminescence**
 - ✓ **THG et SHG** photo-induite
 - ✓ Structuration **3D** sous la limite de diffraction
 - ✓ Anisotropie (**Nanoréseaux, particules dissymétriques**)

↘ Remerciements

D. Talaga
I.S.M., Université Bordeaux.

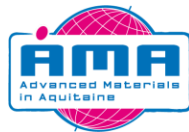
Laurent Binet, Daniel Caurant
L.C.M.C., ENSCP, Paris.

A. Piarristeguy, A. Pradel
ICGM, Université Montpellier, Montpellier

J.Y. Choi, M. Richardson, L. Glebov
CREOL, University of Central Florida, USA
*(*co-tutelle de thèse-Univ. Bordeaux1)*



Route des Lasers®
Aquitaine Lasers, Photonique & Applications



PICIN
Plateforme d'Imagerie Cellulaire
de l'IFR de Neurosciences

