



Verres Oxydes Structurés pour l'Optique

T. Cardinal, E. Fargin, J. J. Videau, Y. Petit (*ICMCB*)
M. Dussauze, F. Adamietz, V. Rodriguez (*ISM*)
L. Canioni, B. Bousquet (*LOMA*)

Post Doc-Thèse
K. Bourhis, H. Vigouroux, A. Delestre (*ICMCB*)
T. Crémoux (*ISM*)
G. Papon, A. Royon, M. Bellec (*LOMA*)

Introduction

Quelle structuration?
Champ électrique / Lumière

Poling (E)

Réponse optique
Réactivité Chimique

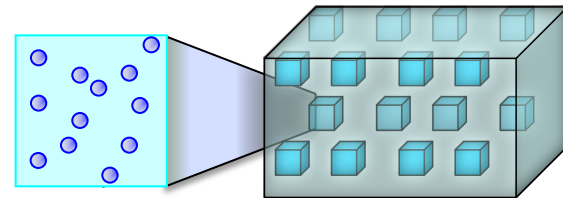
Laser ($h\nu$)

Paramètres clefs
Luminescence / ONL

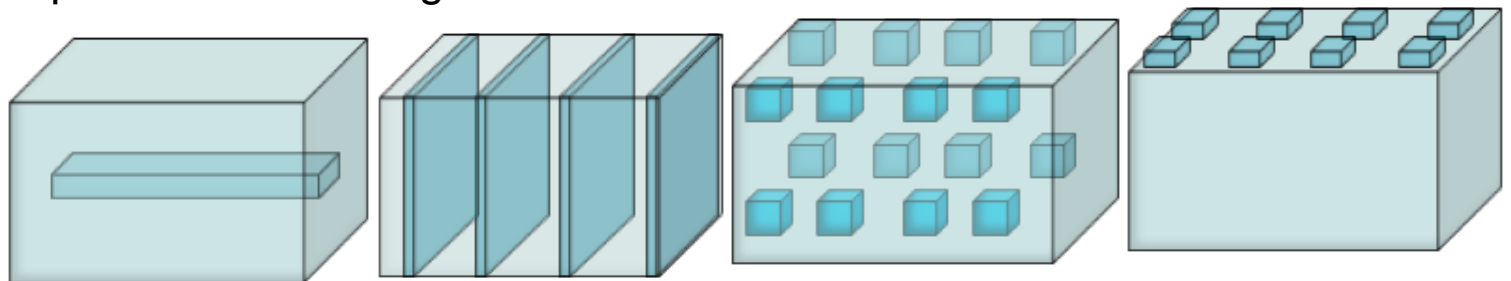
Modifications localisées des propriétés

Luminescence
Propriétés optiques
non linéaires

Contrôle
Multi-échelle



Optical Material design



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

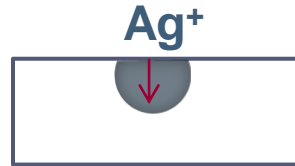
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Champ Electrique

➤ Exemple : fabrication guide d'onde



Application d'un champ électrique

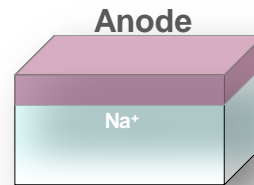
➤ Poling

R. A. Myers et al., Opt. Lett.,
vol. 16, pp. 1732–1734, Nov. 1991.

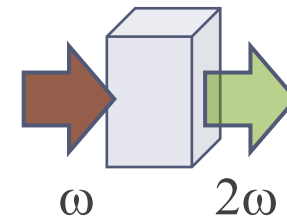
Verre (isotrope)



Anisotrope



Génération de
second harmonique



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

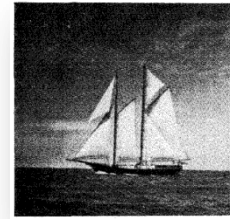
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Irradiation Laser

1950 • Photochromisme

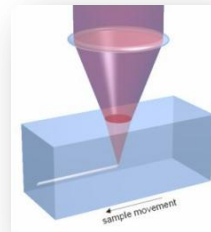


S. D. Stookey,
Industrial and Engineering Chemistry,
41, 4, 1948, p856

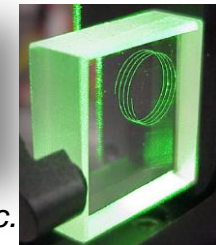
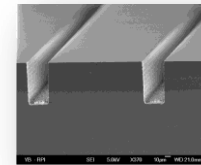
Laser Femtoseconde

1995 • Micromètre

Guide d'onde
Cristaux
Micromécanique



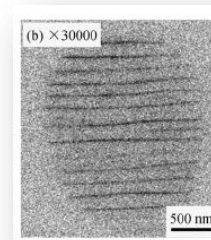
Davis et al., *Opt. Lett.* 21,
1729-1731 (1996).



Translume Inc.

2000 • Nanostructuration

Nano réseau
Cristaux photoniques



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

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

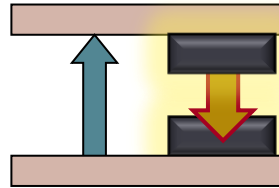
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Quel contraste optique

☐ Luminescence



☐ Effets optiques non linéaires

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

$\chi^{(1)}$

\downarrow

n_0

$\chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega)$

\downarrow

SHG (2ω) GSH

$n \approx f(E)$

\downarrow

$n = n_0 + \zeta E$

$\chi^{(3)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega)$

\downarrow

THG (3ω) GTH

$n \approx f(E^2)$

\downarrow

$n = n_0 + n_2 I$

P : Polarisation

E : Champ électrique

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

n : Indice de réfraction

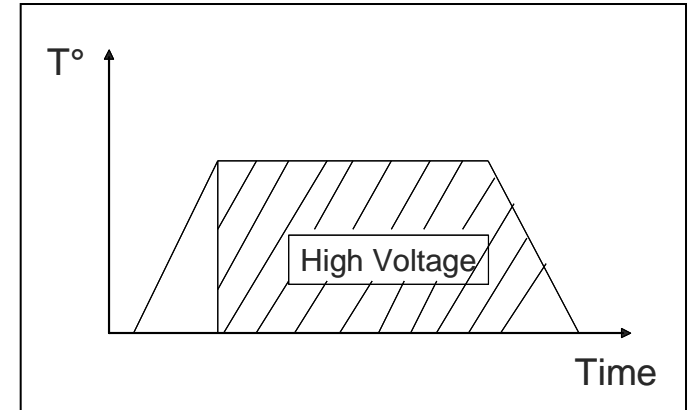
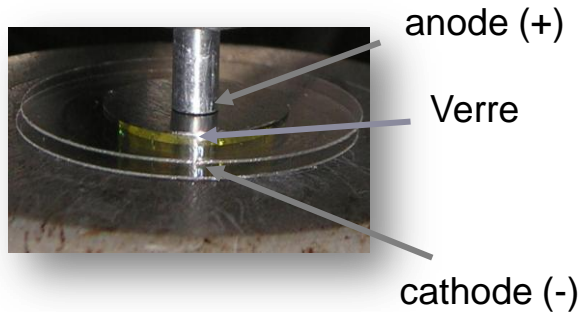
SHG : Second Harmonic Generation

THG : Third Harmonic Generation

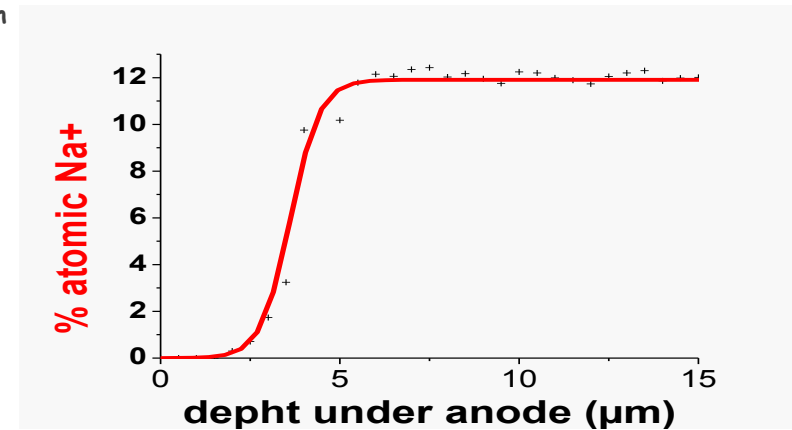
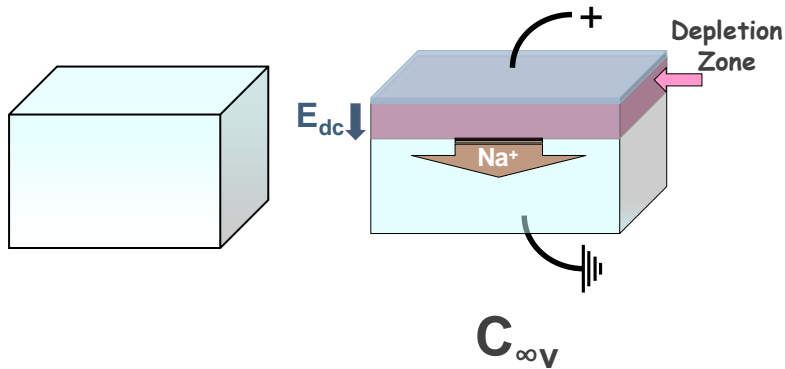
- Introduction
- Quelle Structuration?
 - Poling/Laser
- Poling
- Réponse Optique?
 - Réactivité Chimique
- Laser
- Luminescence / ONL
 - Paramètres clefs

POLING thermique

Echantillon placé entre
deux électrodes
sous atmosphère contrôlée



Verre contenant du sodium



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Structuration du signal SHG

Verre Borophosphate de niobium

Dépôt couche mince Ag (200 nm) :

Anode



Ablation Laser lignes Ag
équidistantes et parallèles :

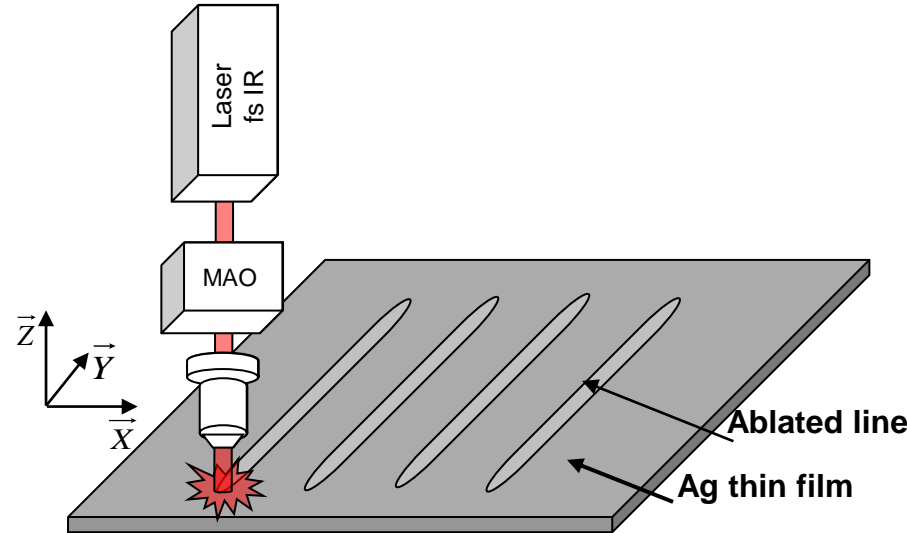
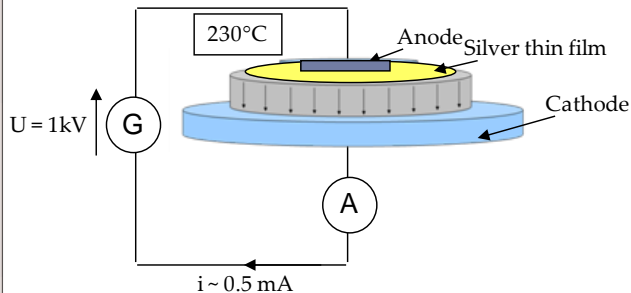
Anode structurée

(Longueur = 3 mm, largeur = 4 μm)

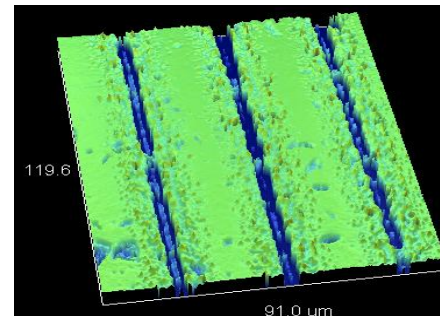


Thermal poling

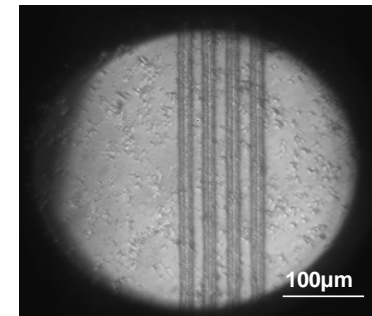
230 °C, t = 1 h, U = 1 kV, $i_0 \sim 0.5$ mA



laser Yb :
Longueur d'onde = 1030 nm, durée du pulse = 470 fs
Taux de répétition = 10 MHz, Puissance moyenne = 6 W



Profil de surface après ablation



MEB image of ablated lines

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

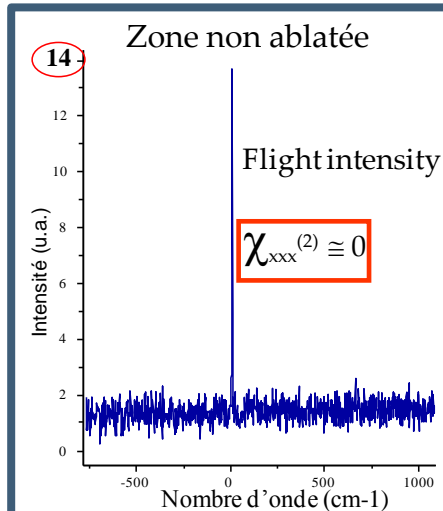
Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

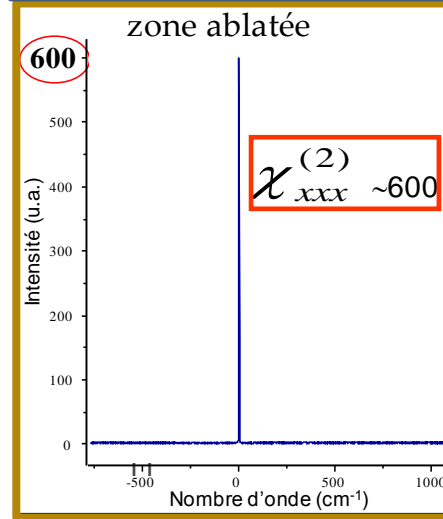
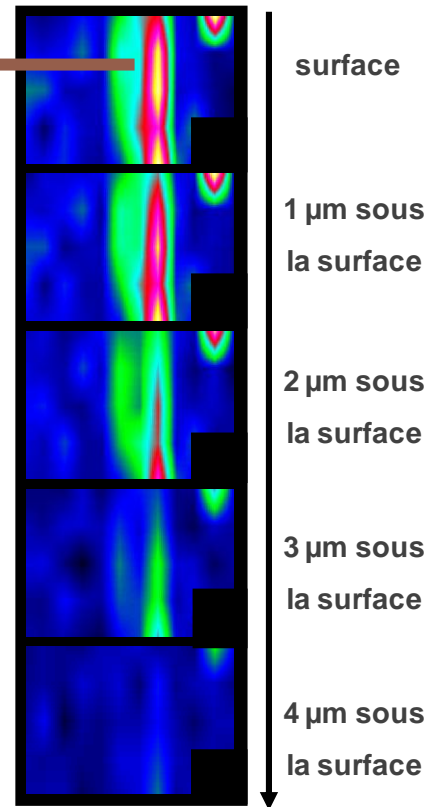
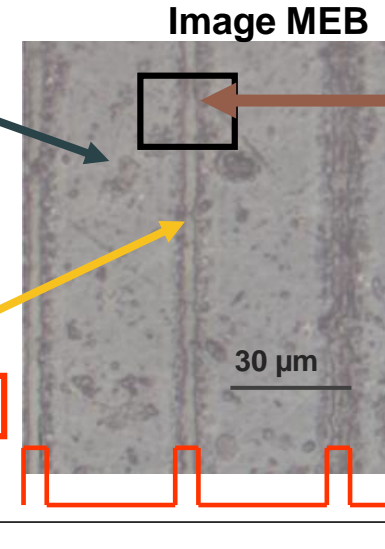
- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Analyse du signal μ SHG structuré en surface



Signal μ SHG en polarisations **XXX**

$\begin{matrix} \leftarrow X \rightarrow \\ \leftarrow X \rightarrow \\ \leftarrow X \rightarrow \\ \leftarrow X \rightarrow \end{matrix}$ Champ Incident 1064nm
 $\leftarrow X \rightarrow$ Champ signal SHG 534nm



$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxz} & \chi_{zxy} \end{bmatrix}$$

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

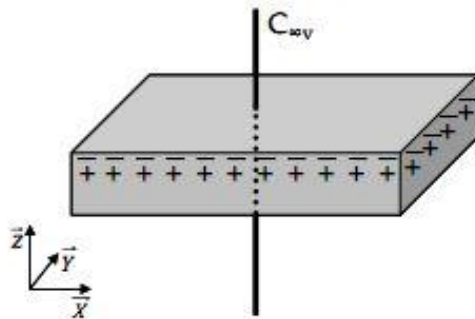
Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Symétrie contrôlée

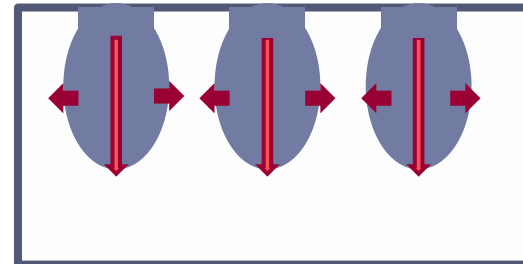
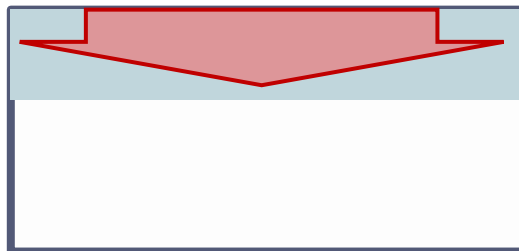
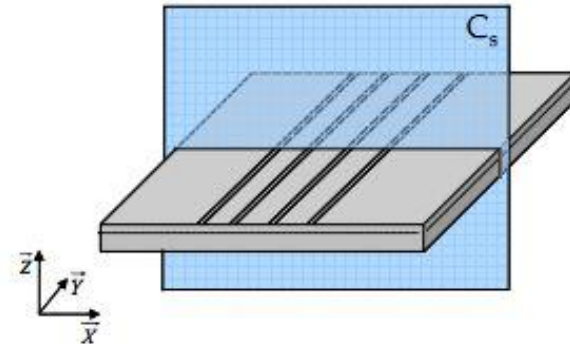
(a) polarisation $C_{\infty v}$ (axe z)

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & xxz & 0 & 0 \\ zxx & zxx & zzz & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$



(b) ablation + polarisation C_s (plan xz)

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} xxx & xyy & xzz & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz & 0 & yyx \\ zxx & zyy & zzz & 0 & zzx & 0 \end{bmatrix}$$



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

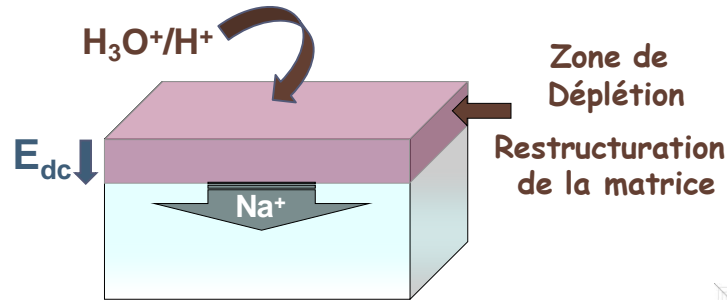
Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

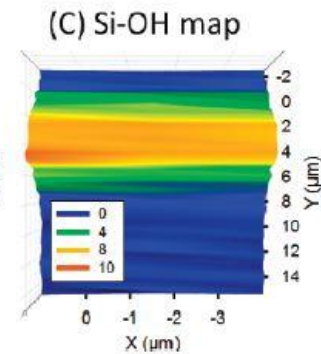
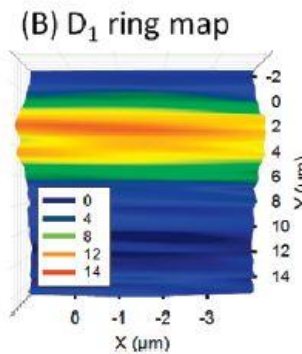
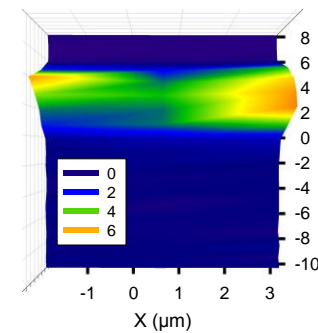
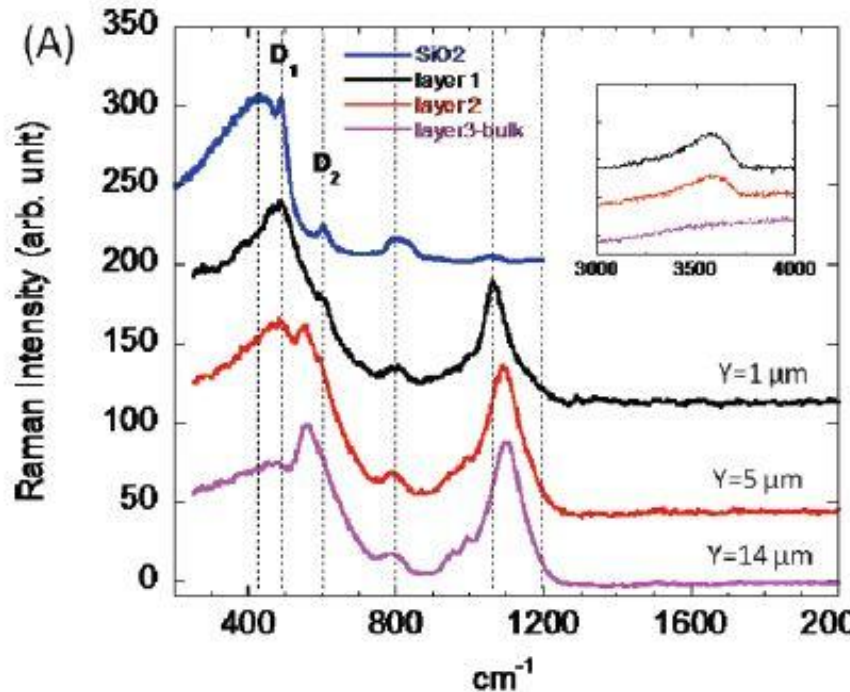
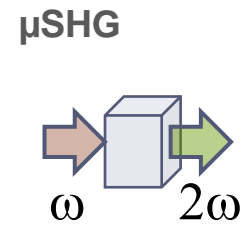
Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Réactivité Chimique et Structuration



Verre silicate



M. Dussauze et al., *The journal of physical chemistry. C*
Vol. :114 iss :29,2010, 12754 -12759.

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Greffage contrôlé?

Introduction

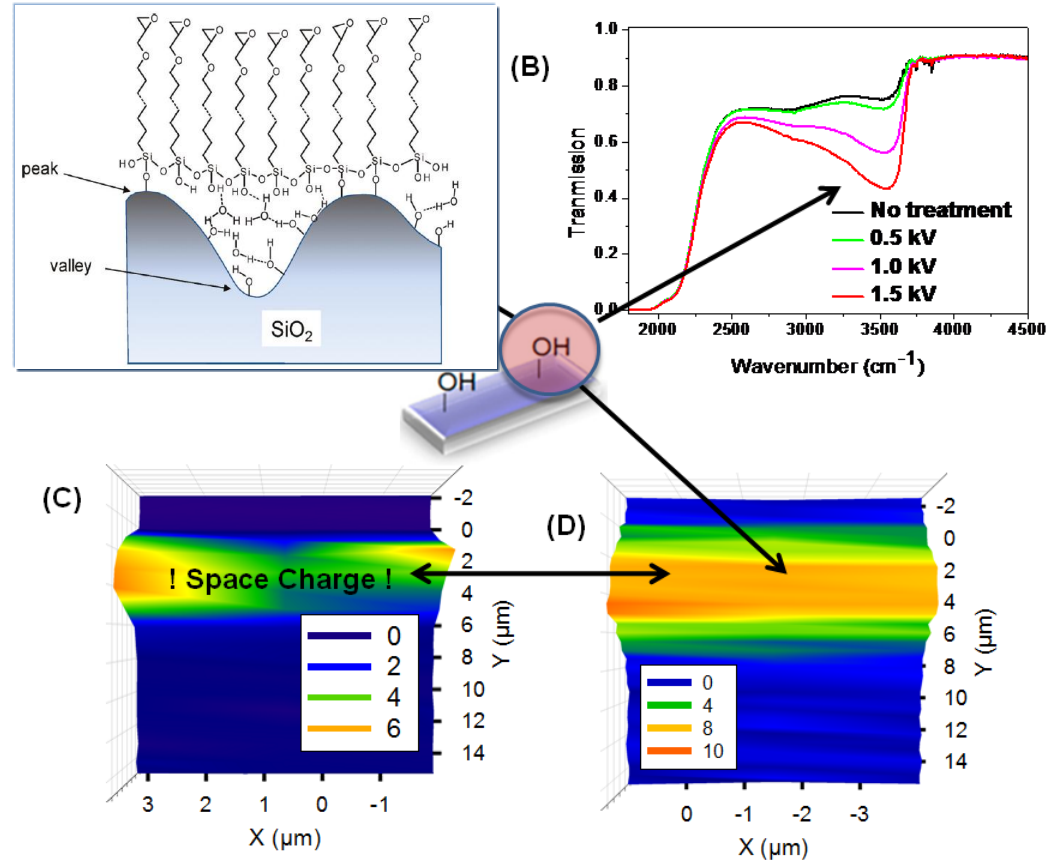
- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

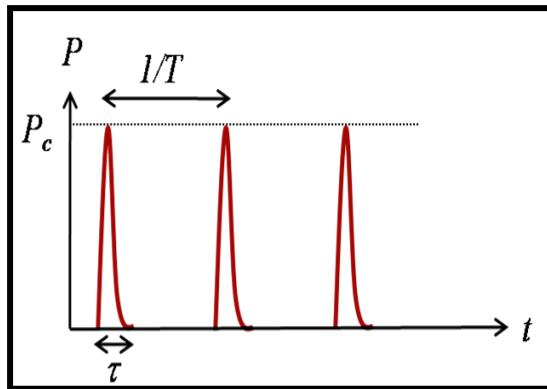
- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs



Contrôle spatial des groupements hydroxyles OH à la surface du verre:
Contrôle de la chimie de surface sur la zone polée

Effets Non linéaires

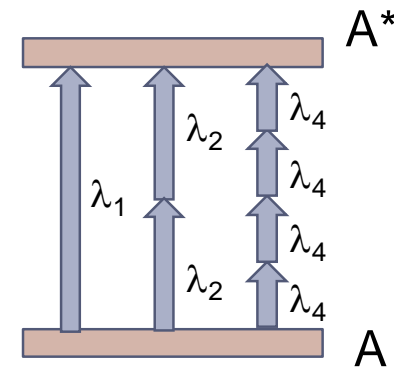
Lasers impulsionnels



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



Fluorescence de colorants en solution



Processus non linéaire
= **multiphoton**

Absorption localisée

Processus linéaire :
Absorption sur tout le trajet du faisceau

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

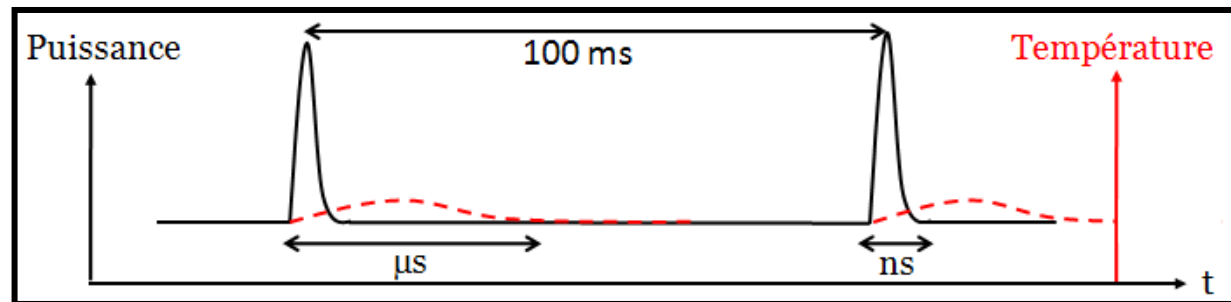
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

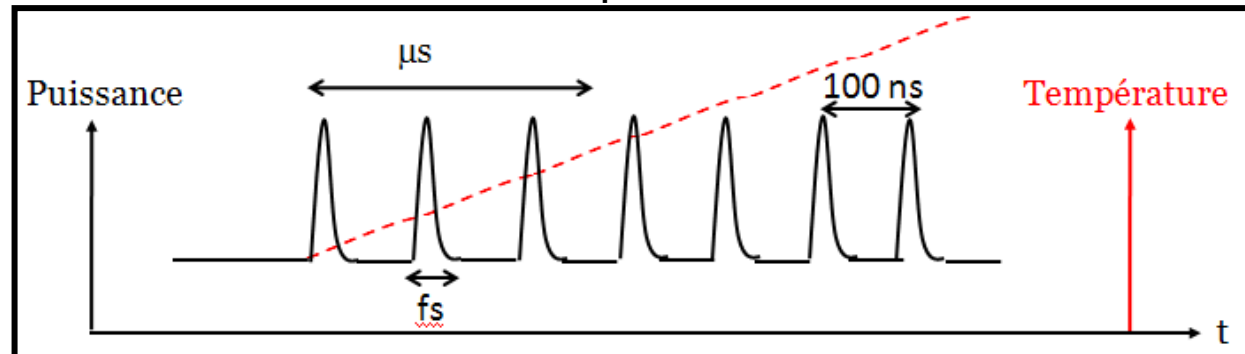
- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Effets d'accumulation

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



Taux de répétition élevé



⇒ Effets thermiques

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Interaction Laser - Matériaux

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

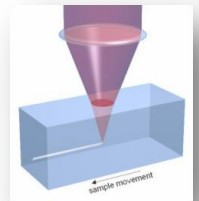
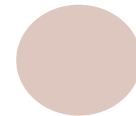
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

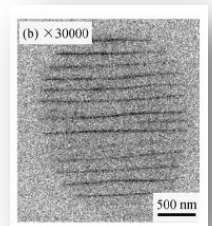
- **Type 1: Variation isotrope de l'indice de réfraction**

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



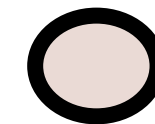
- **Type 2: Variation anisotrope de l'indice de réfraction**

- 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...**



- **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....**



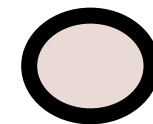
- **Type 2: Variation anisotrope de l'indice de réfraction**

- 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...**



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

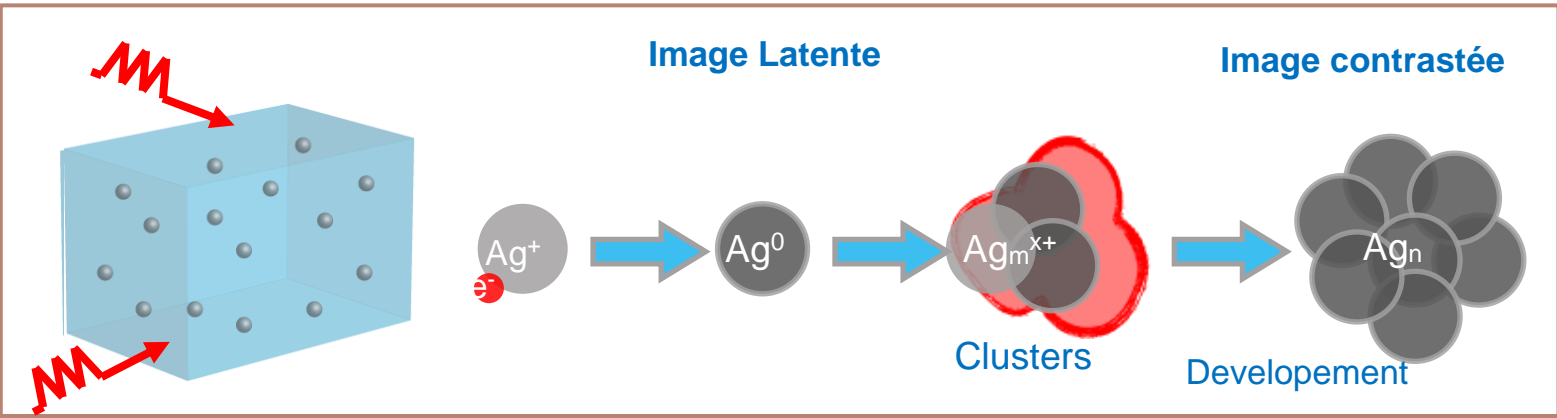
Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Choix du matériau



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

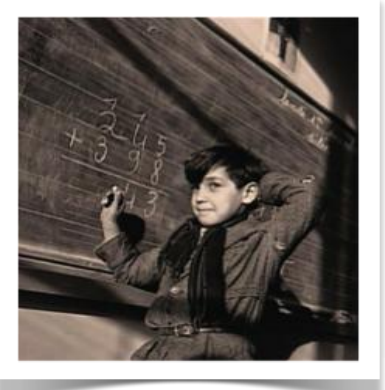
Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Film Photographique



Doisneau, *Mathématiques*, 1941

Verre radio-photo-luminescent: RPL



$P_2O_5 / ZnO / Ag_2O / Ga$

Verre Photosensible



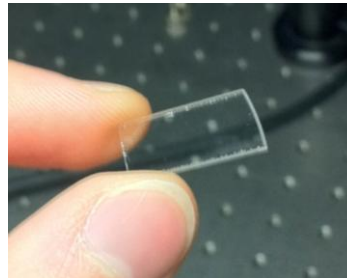
Stookey, *Ind. Eng. Chem.*, 1949

Choix du verre

Composition

55% ZnO – 40% P₂O₅ – x% Ga₂O₃ – (5-x)% Ag₂O

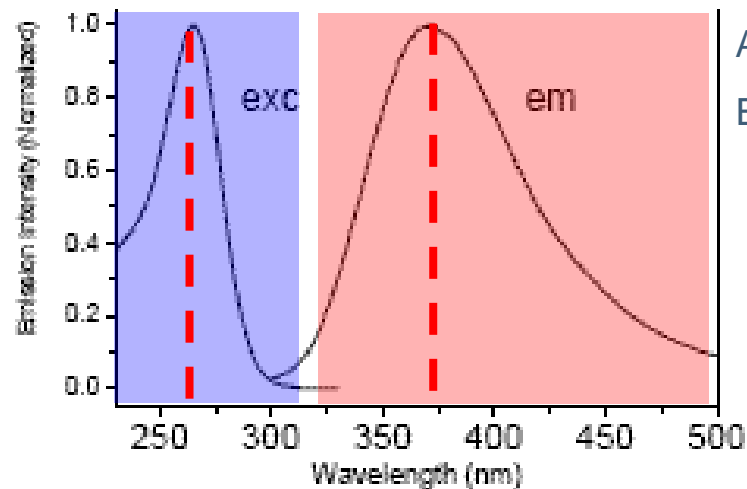
T_g = 380°C



Verre FPL

ZnO – P₂O₅
Ga₂O₃
Ag₂O

Matrice vitreuse
Réticulateur
Photosensible



Absorption band @ 260 nm.

Emission band @ 380 nm Ag⁺



Excitation à 254 nm

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

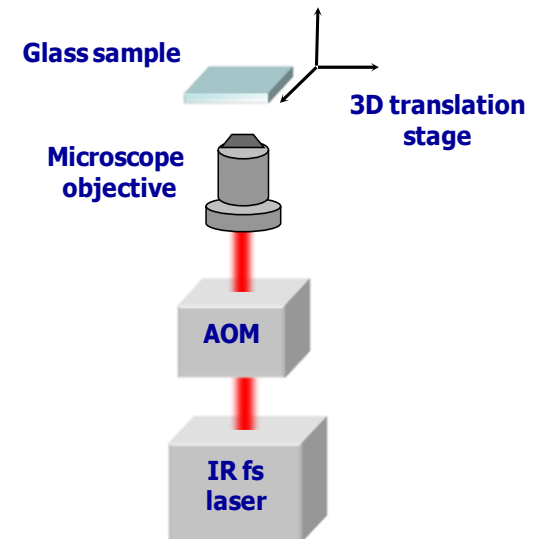
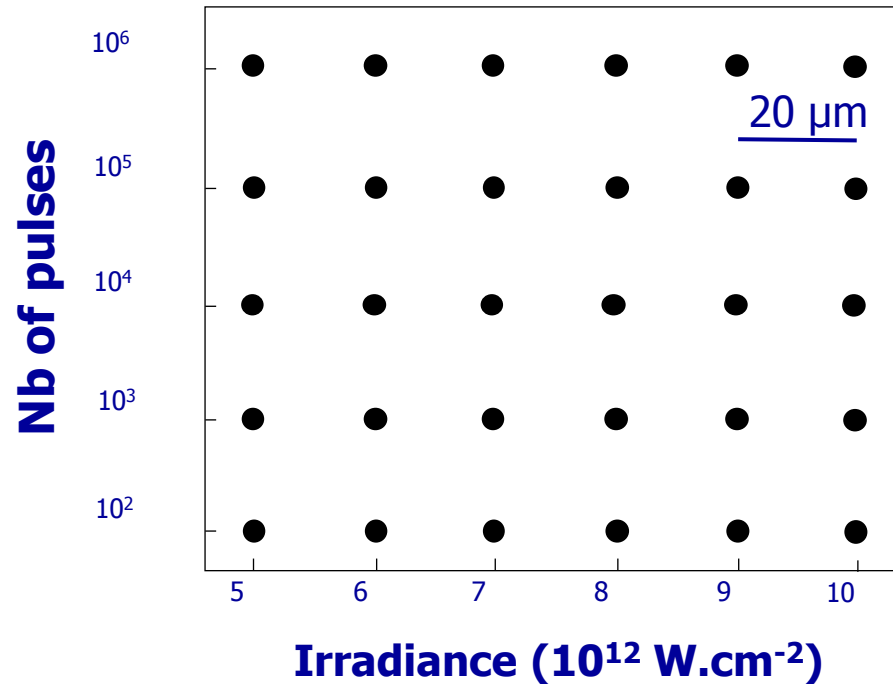
Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Matrice d'interaction Laser- Matériau



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

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

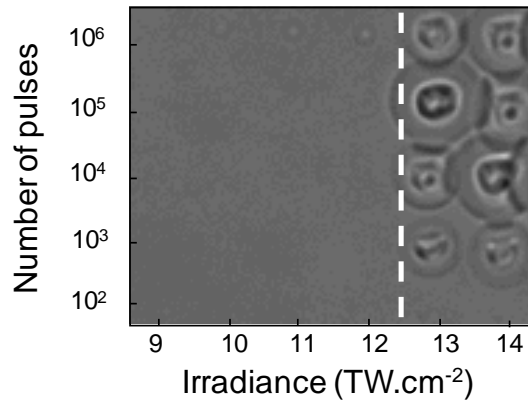
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

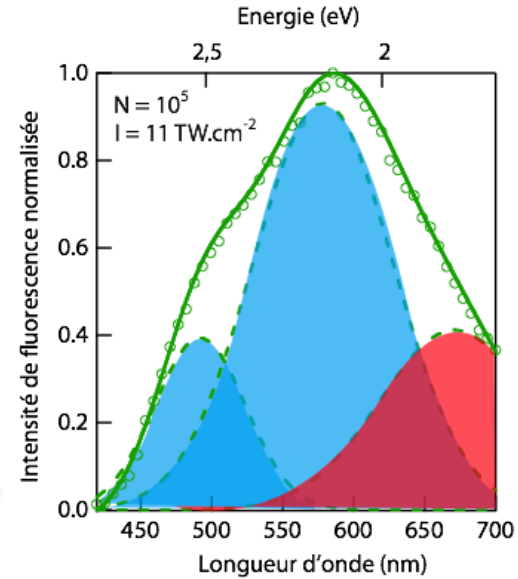
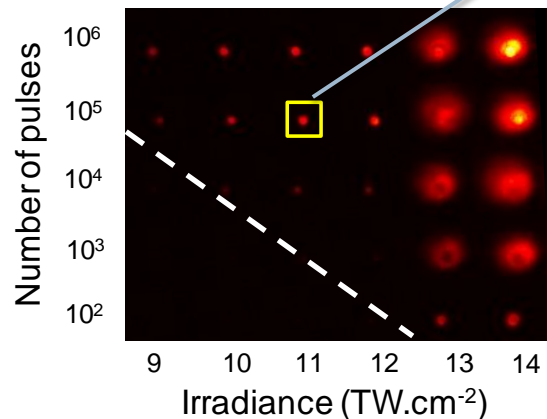
- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Luminescence induite

• White light microscopy:

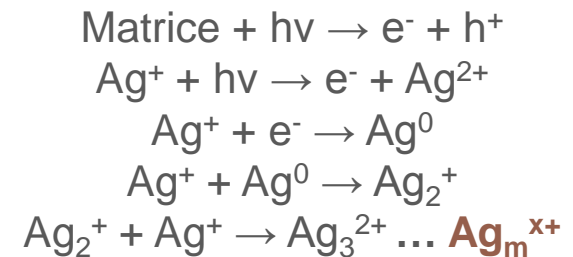


• Microscopie de fluorescence excitation @ 405 nm



Bellec et al. *Journal of Physical Chemistry C* 114, (2010), 15584-15588.

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



Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

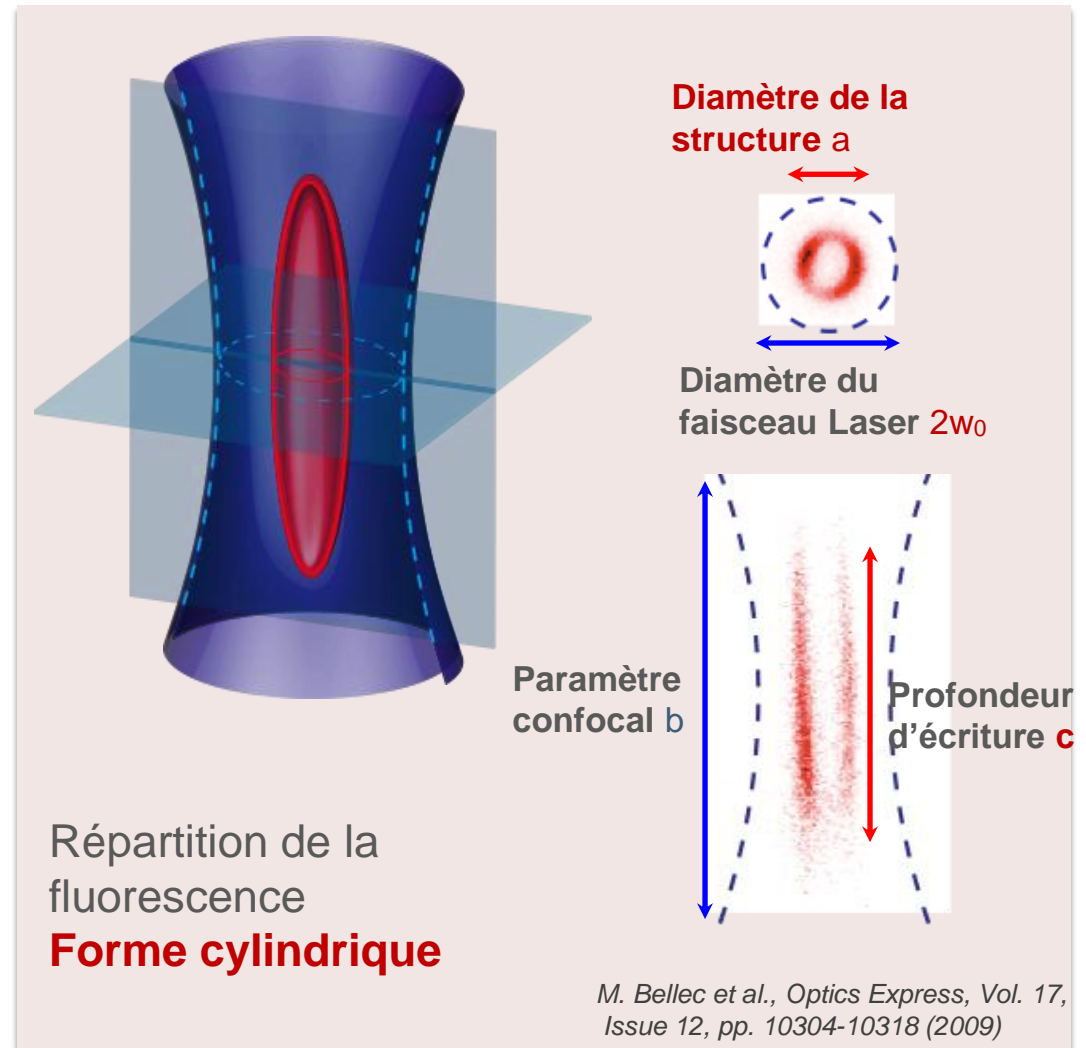
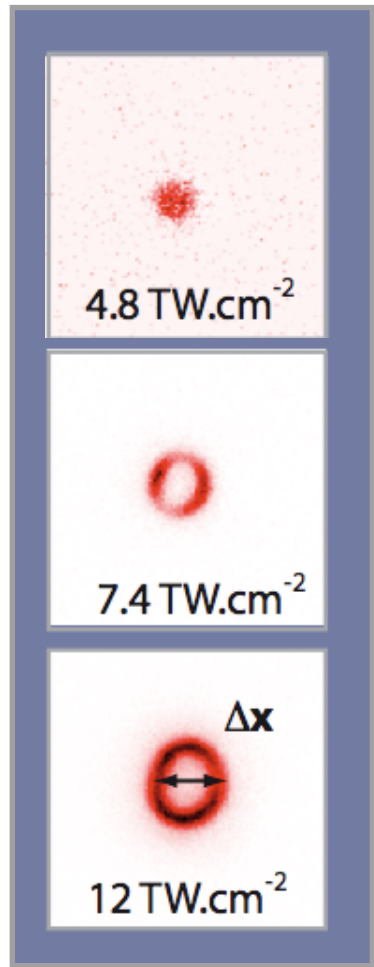
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Luminescence induite

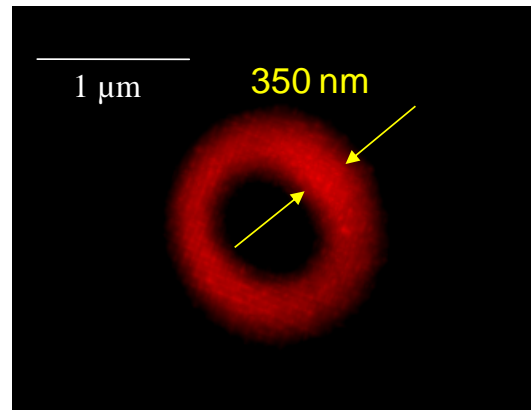
Distribution des Clusters



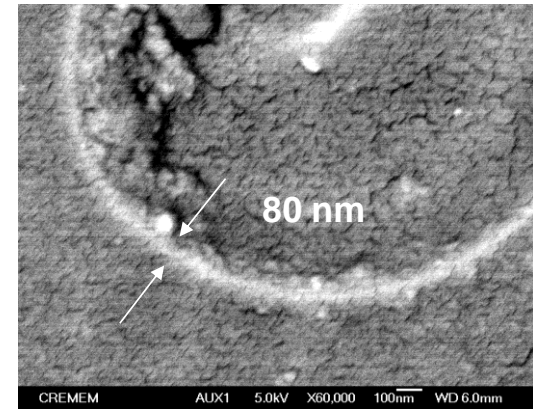
M. Bellec et al., Optics Express, Vol. 17, Issue 12, pp. 10304-10318 (2009)

Micro et nano-structuration

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



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



SEM Image, with backscattered electrons.

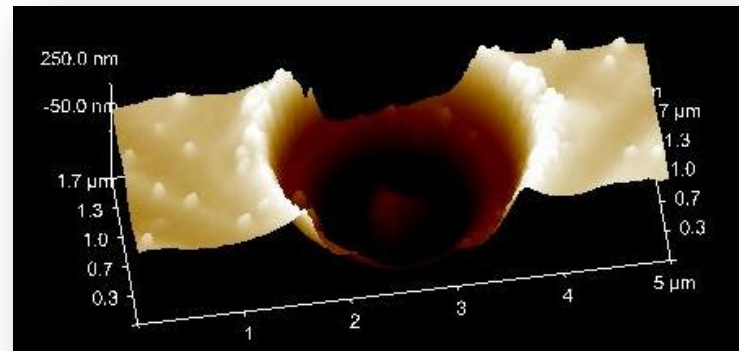


Image AFM,

Coll. ICGM Montpellier

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

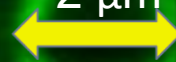
Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

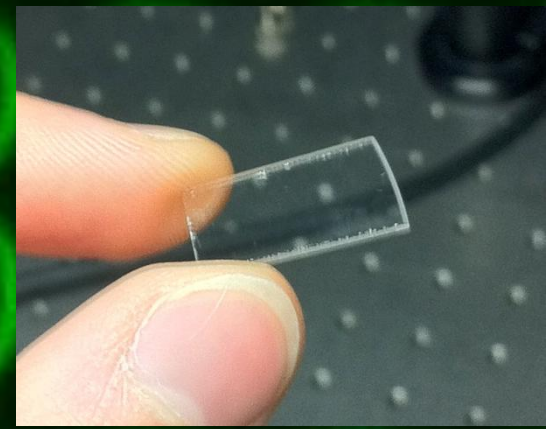
- **Stabilité élevée du système. Pas de changements mesurés après 4 mois à 100°C!**

- **Importance de l'effet cummulative?**

2 μm



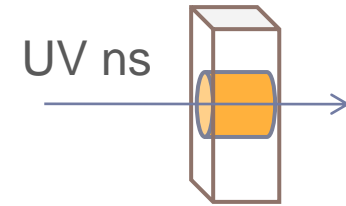
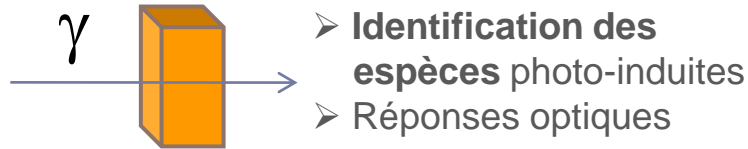
80 nm



Irradiation Gamma et irradiation UV

Etude par luminescence et RPE

Coll. LCMC, Paris

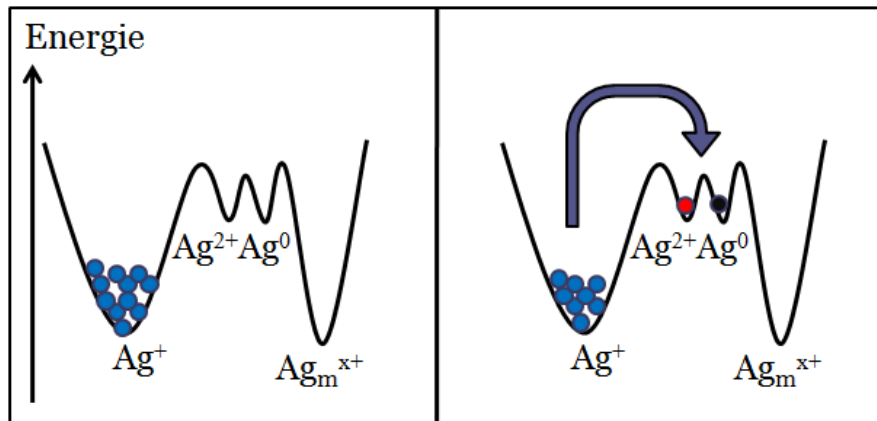


355 nm, 10ns, 10Hz

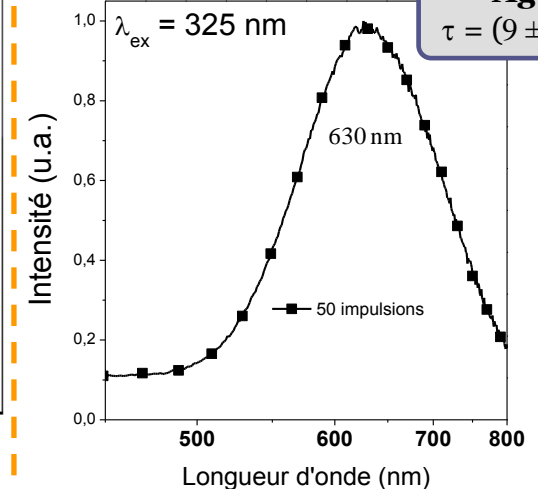
Formation de centres Ag^0 et Ag^{2+}

Luminescence des ions Ag^{2+}

Excitation à 325 nm et émission vers 630 nm



Luminescence après irradiation laser UV



C. Maurel et al., *Journal of Luminescence*,
Vol 129,12, (2009), 1514-1518.

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

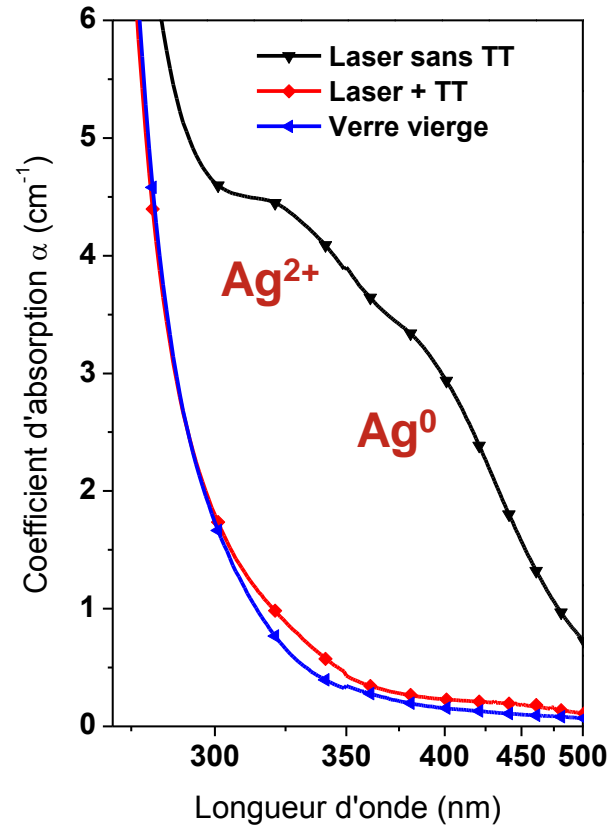
Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

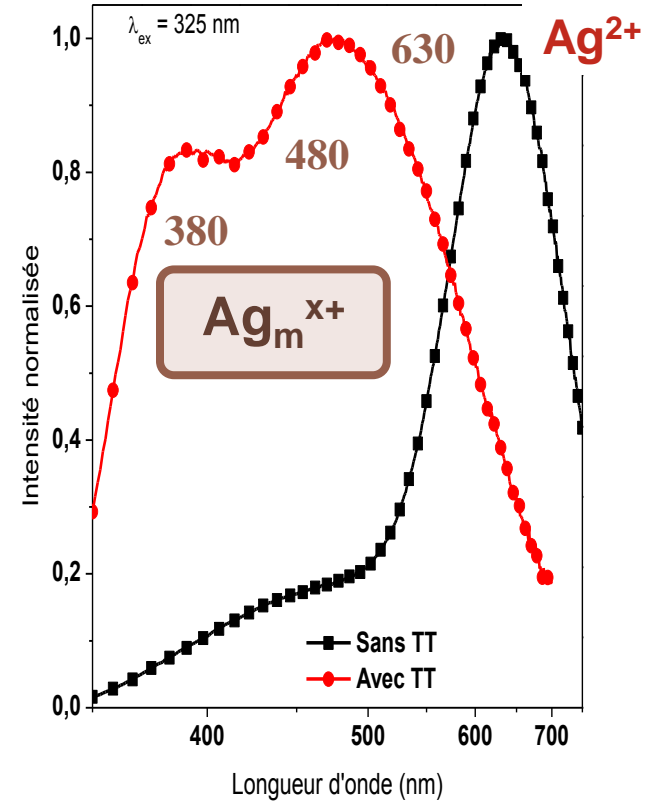
Effet de la température

Après irradiation par laser ns UV

$T = [200 \leftrightarrow 400] \text{ } ^\circ\text{C}$; $t = [2 \leftrightarrow 10] \text{ min}$



Dissociation quasi-totale des centres photo-induits



Formation des Clusters
 Ag_m^{x+}

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

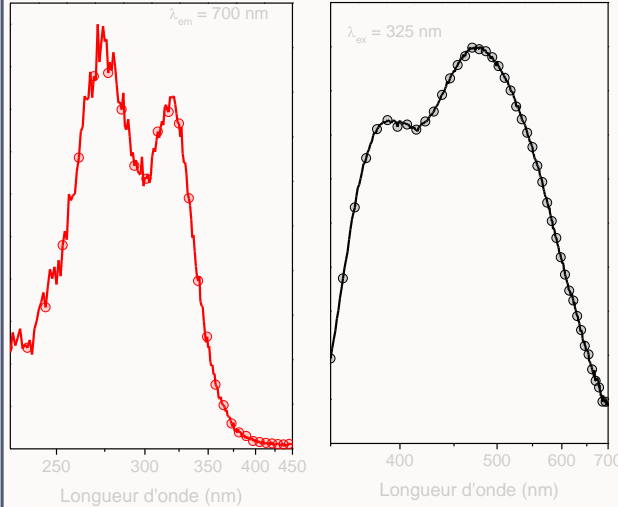
- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

Laser

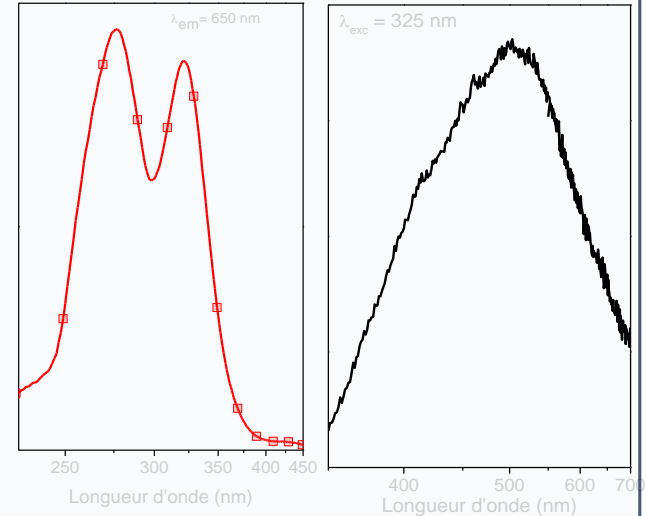
- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

Paramètre clef : Température

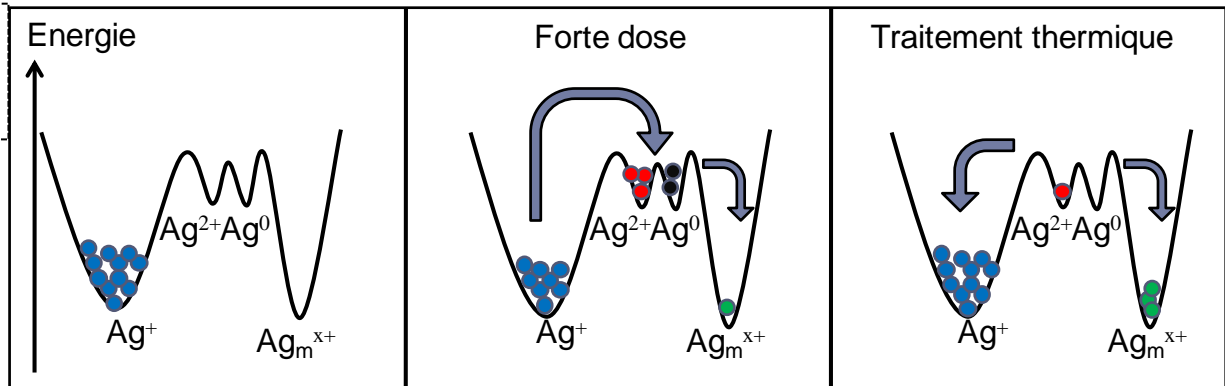
UV ns + Traitement T°C Excitation / Emission



Femtoseconde Excitation / Emission



Laser UV + Traitement Thermique

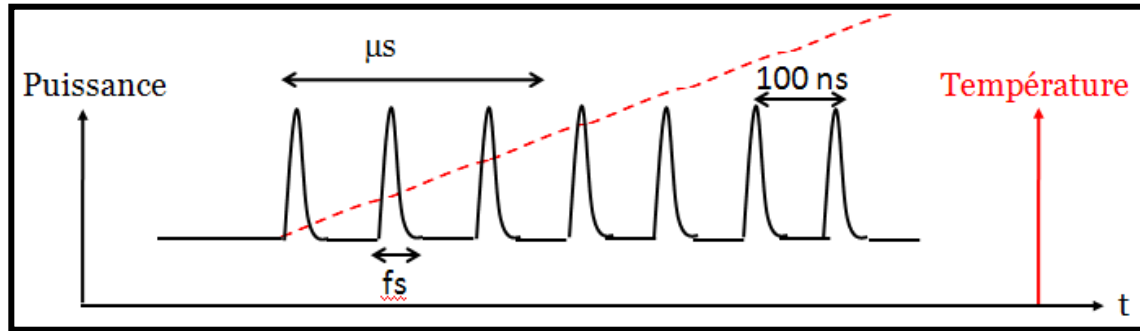


- Introduction
- Quelle Structuration?
 - Poling/Laser

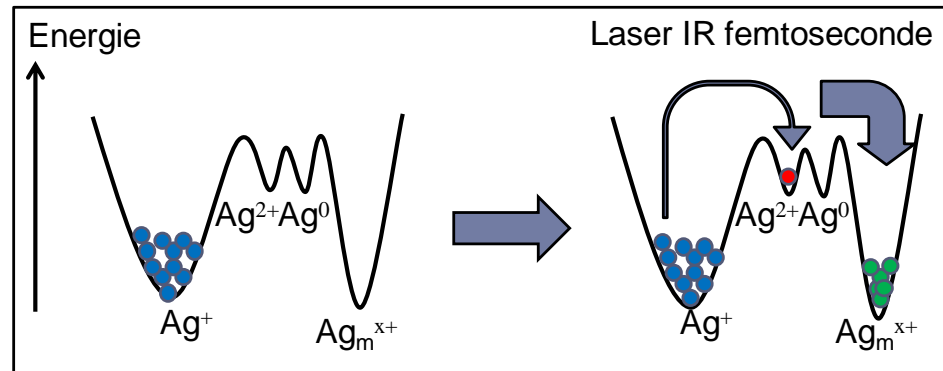
- Poling
- Réponse Optique?
 - Réactivité Chimique

- Laser
- Luminescence / ONL
 - Paramètres clefs

Laser femtoseconde haute cadence: Effet thermique



Taux de répétition élevé



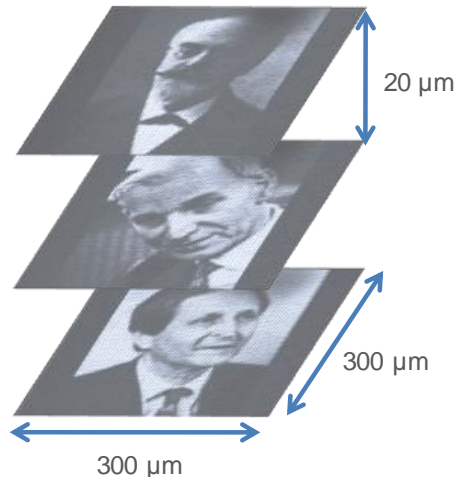
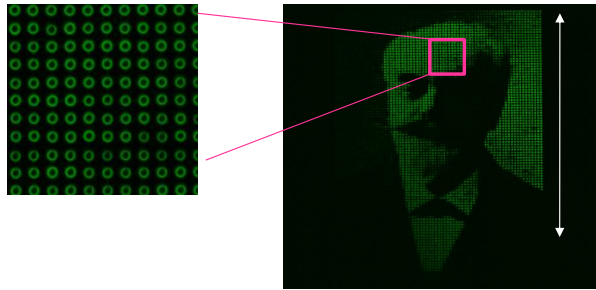
➤ Formation **localisée** d'agrégats d'argent

Meilleure stabilité des structures

Photo réduction et agrégation

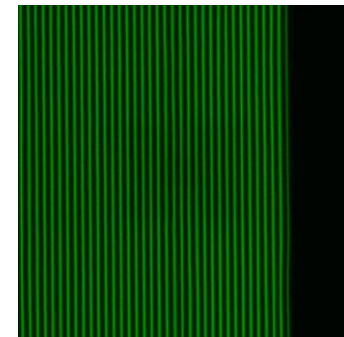
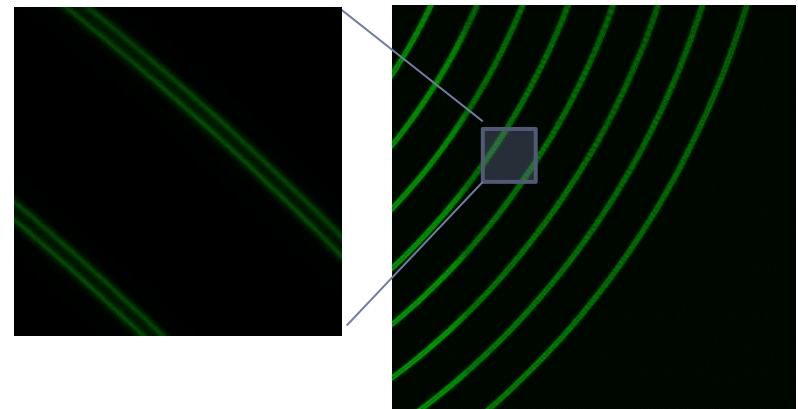
Application du principe

▶ 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

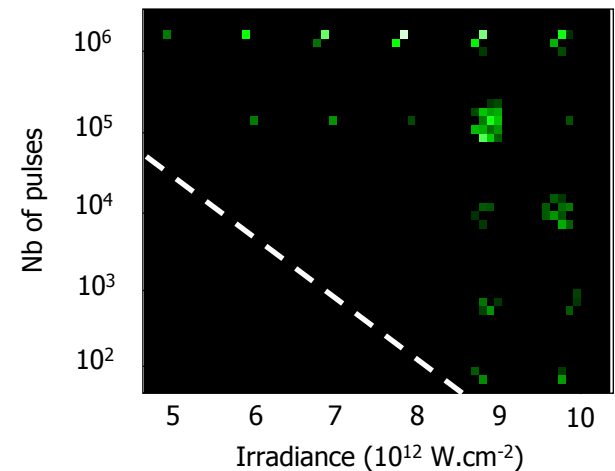
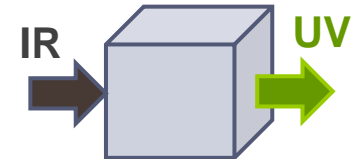
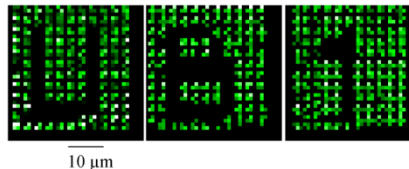
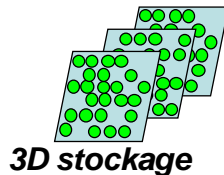
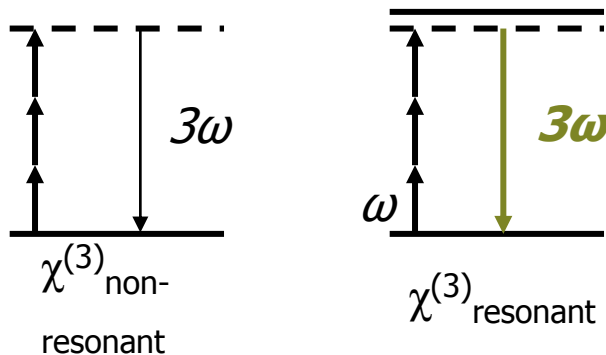


Royon et al., *Adv. Mat.* DOI
10.1002/adma.201002413 (2010).

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

Introduction

- Quelle Structuration?
- Poling/Laser

Poling

- Réponse Optique?
- Réactivité Chimique

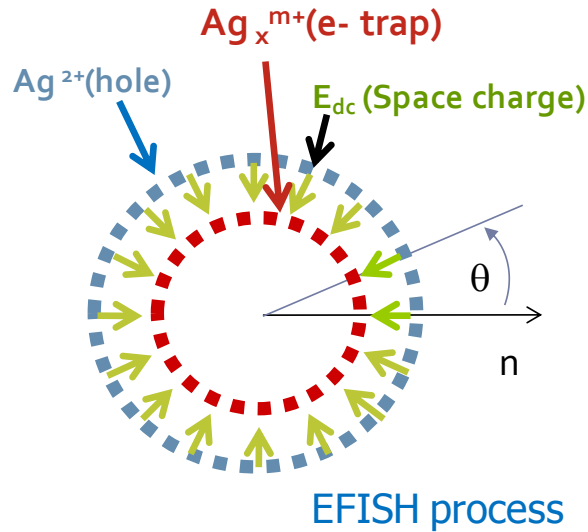
Laser

- Luminescence / ONL
- Paramètres clefs

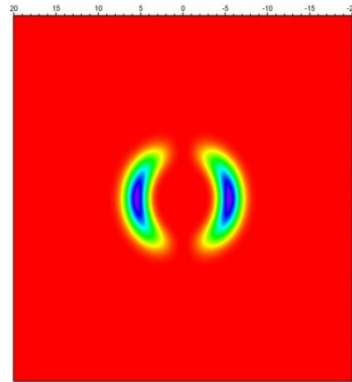
Génération de Second Harmonique

Laser:

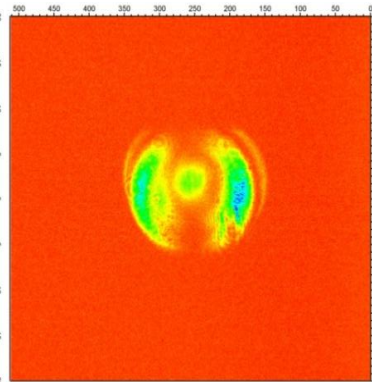
Longueur d'onde : 1.04 μm
 Impulsion : 400 fs
 Taux de répétition : 10 Mhz



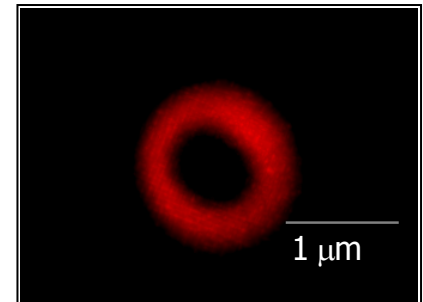
Theoretical SHG



Measured (HH) SHG



Fluorescence



Introduction

- > Quelle Structuration?
- > Poling/Laser

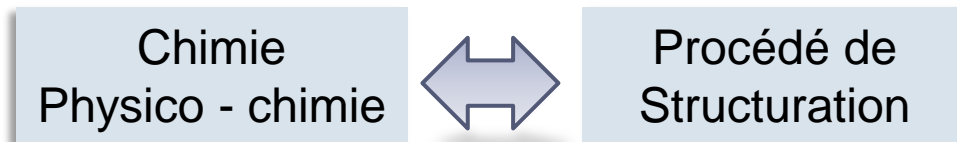
Poling

- > Réponse Optique?
- > Réactivité Chimique

Laser

- > Luminescence / ONL
- > Paramètres clefs

- Structuration par **Poling**
 - ✓ **SHG** (symétrie induite)
 - ✓ **Réactivité chimique** de surface
- Structuration **Laser** au sein de **verres photosensibles**
 - ✓ Sous le seuil de dommage
 - ✓ Faible variation de l'indice de réfraction
 - ✓ **Luminescence, THG et SHG** photo-induite
 - ✓ Structuration **3D** sous la limite de diffraction



↘ Remerciements

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

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

J. Trebosc, B. Revel, L. Montagne
UCCS, Université Lille Nord de France, Villeneuve d'Ascq

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

L. Petit, K. Richardson, C. Rivero
COMSET, Clemson University, USA

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



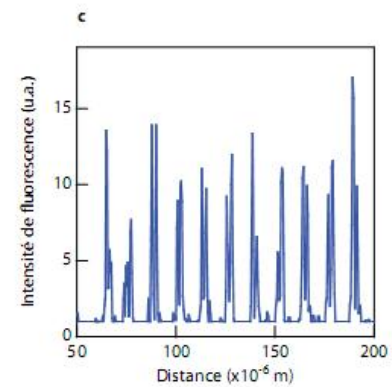
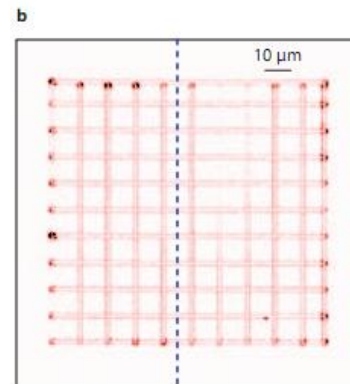
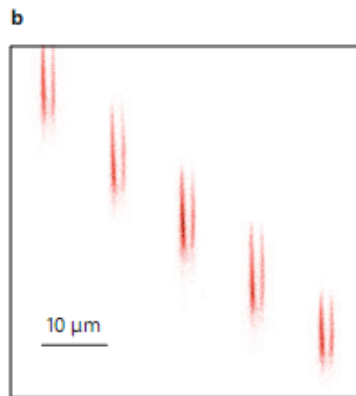
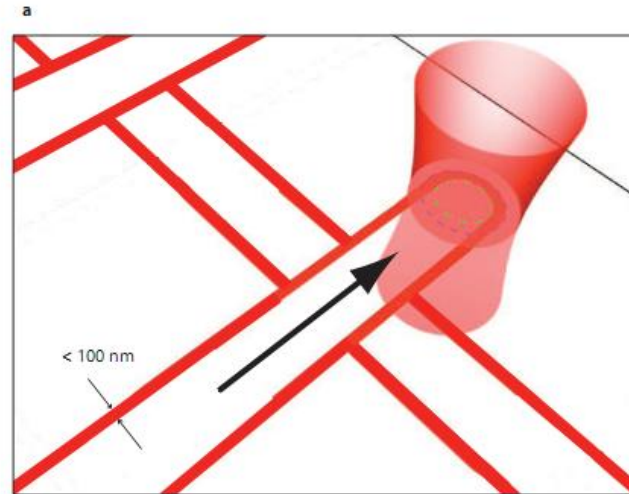
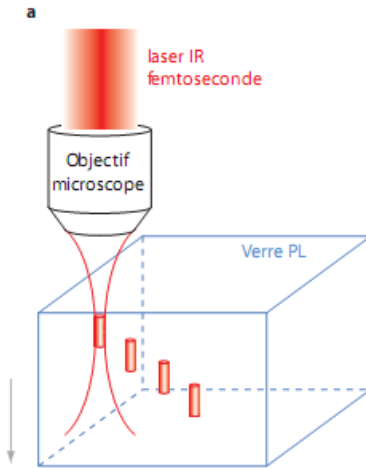
Route des Lasers®
Aquitaine Lasers, Photonique & Applications



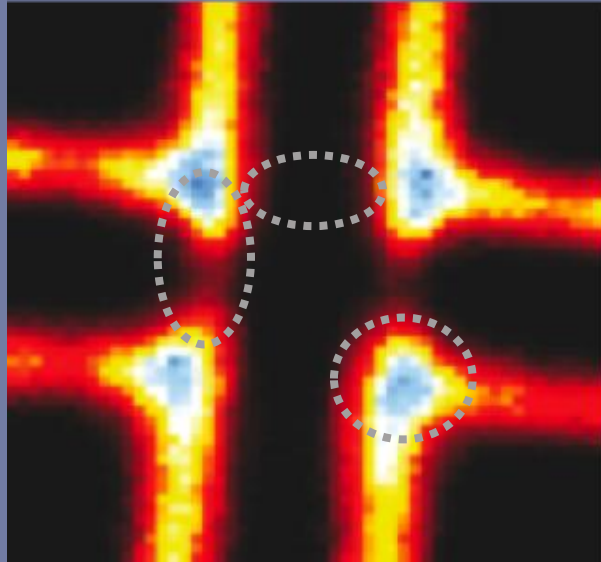
PICIN
Plateforme d'Imagerie Cellulaire
de l'IFR de Neurosciences



Writing Mechanism



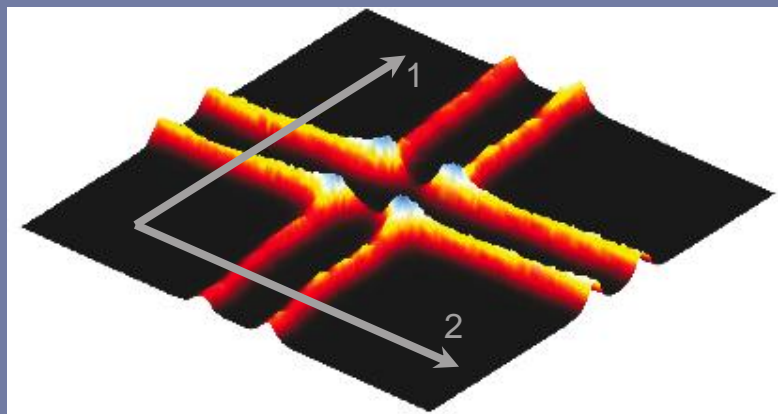
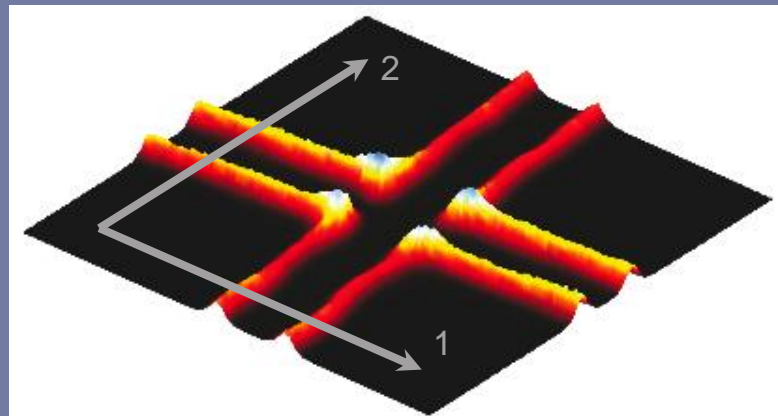
Photodissociation



- Photo-dissociation in the center
- Redistribution on the edge
- Accumulation at the corner

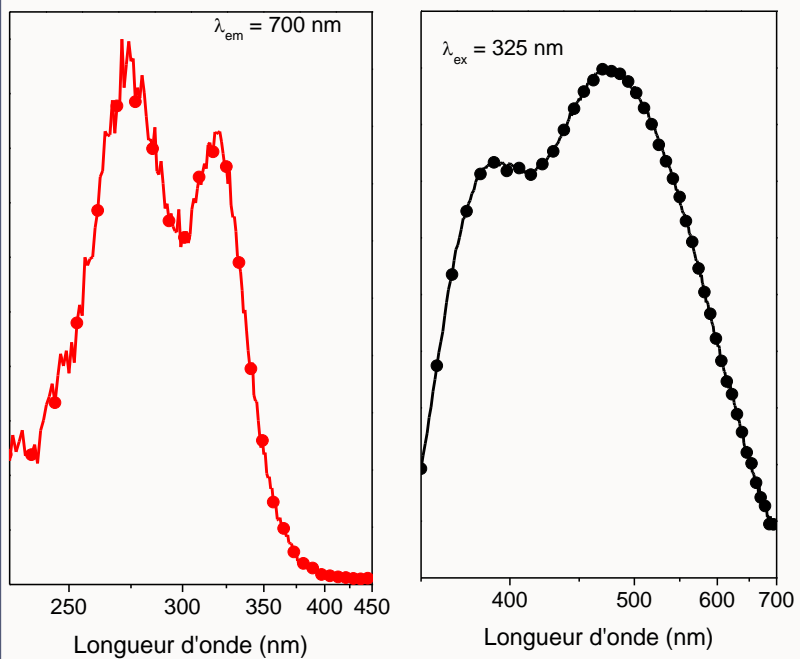
Linear displacement

$v = 1 \text{ mm/s}$, $N = 10^6$



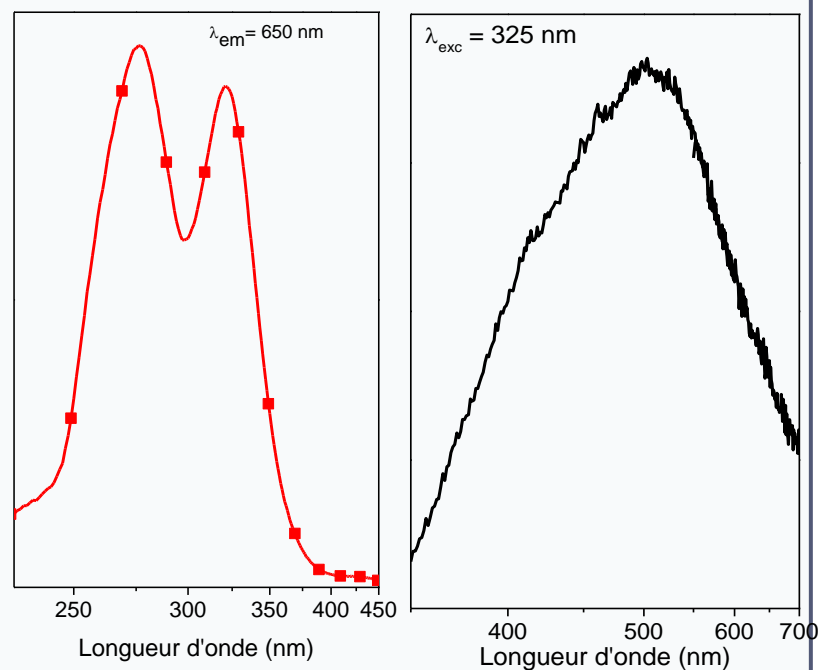
UV ns + Traitement T°C

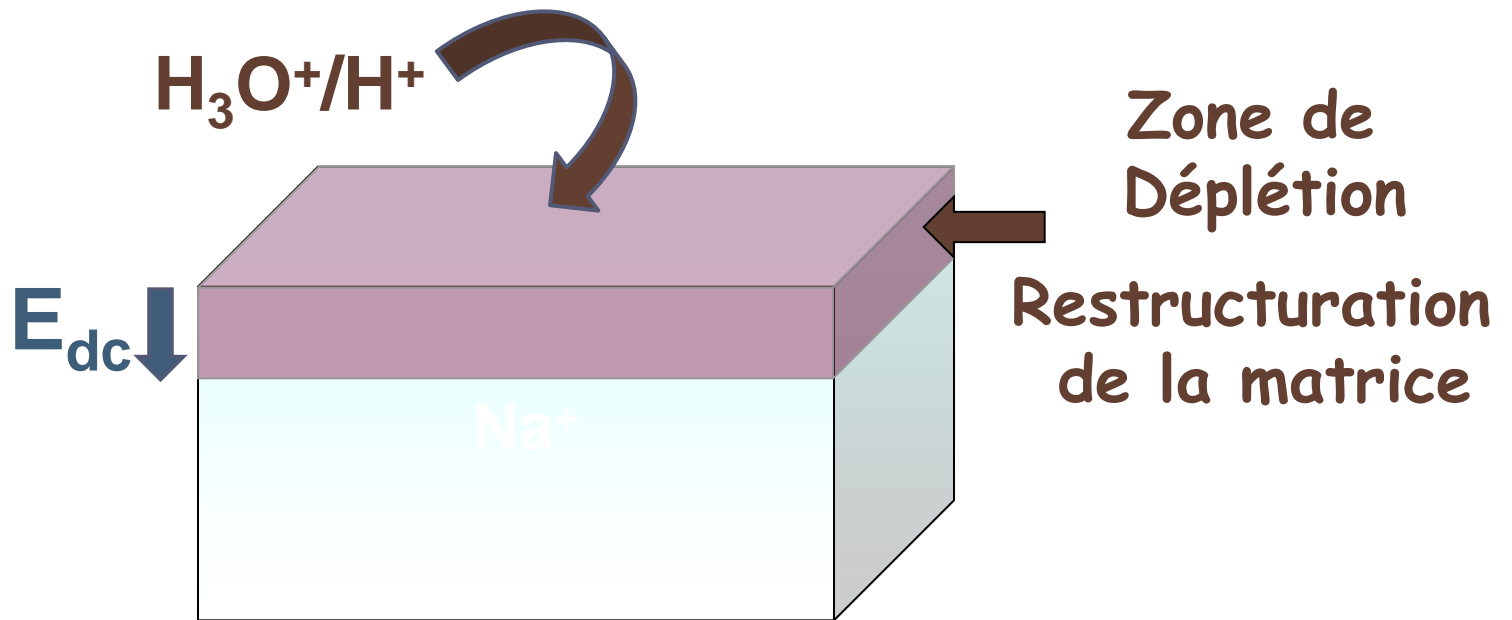
Excitation / Emission



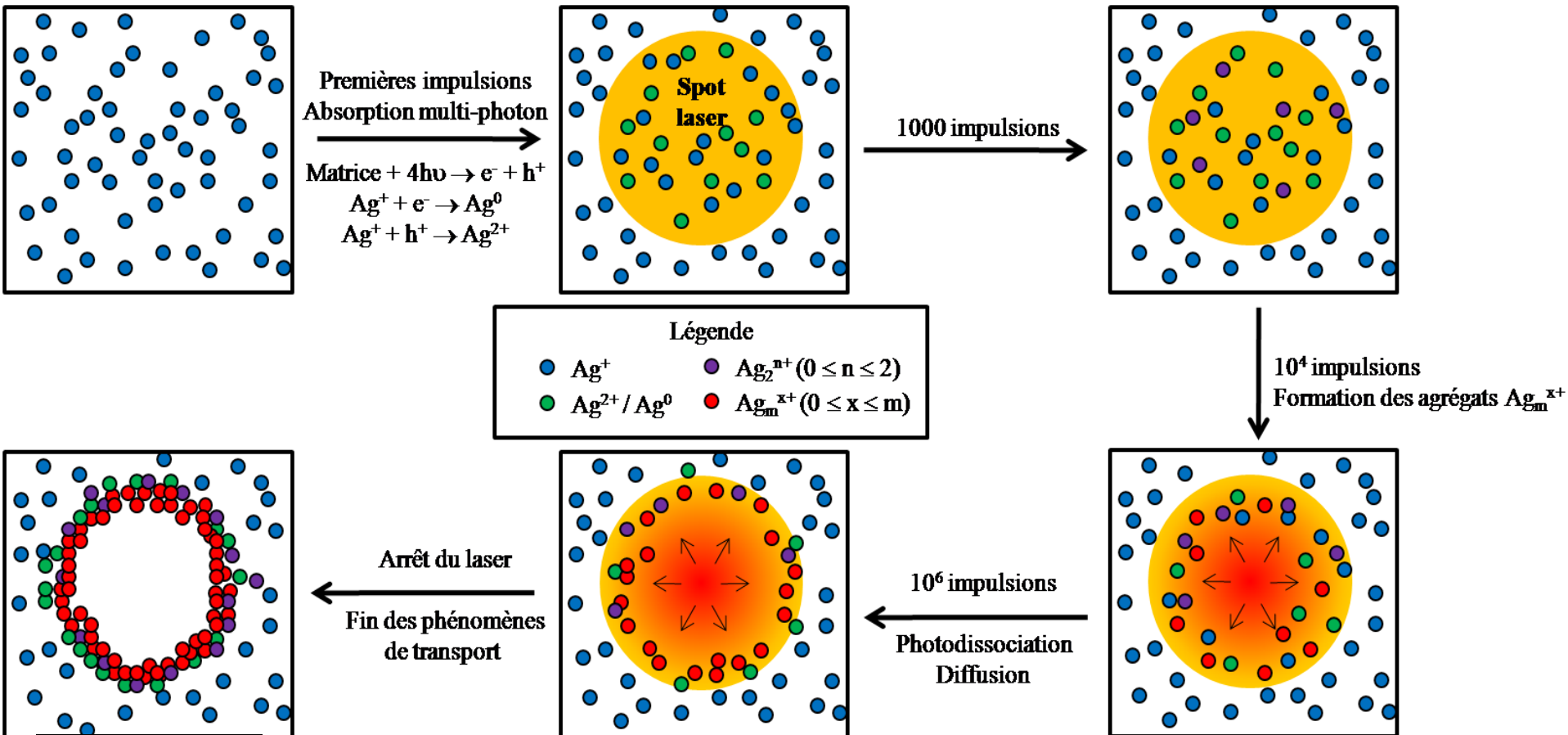
Femtoseconde

Excitation / Emission





Proposition de mécanismes



37 2 μm