



Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux - UPR 9048

Groupe matériaux pour l'optique

Sous la Direction du Professeur Evelyne Fargin, le groupe « Matériaux pour l'Optique » comprend six autres chercheurs permanents : T. Cardinal (CR1), A. Garcia (CR1), J.J. Videau (DR2), C. Parent (PR1) et V. Jubéra (MC), François Guillen (IR). En 2007, sont également présents dans le groupe deux post-docs (Hilary Smogor et Eric Pinele) ainsi que quatre doctorants (Clément Maurel, Nicolas Novak, Karel Bien-Aimé, Frédéric Rocco).

Les thématiques développées dans le groupe s'articulent autour de trois volets :

- *Chimie du Solide* : conception, synthèse et caractérisations notamment optiques et spectroscopiques de verres inorganiques et de nano-composites vitreux, luminophores pour la visualisation et l'éclairage, matériaux scintillateurs, matériaux à effet laser, céramiques colorées.

- *Science des matériaux* : mise en forme de couches minces, poudres et granulométrie, structuration par laser et traitement de surface (échange d'ions, traitement de désalcalinisation) de matériaux vitreux pour l'optique non linéaire et l'amplification.

- *Environnement* : traitement et stockage des déchets.

DESCRIPTION DES ACTIVITÉS ET OBJECTIFS DANS LE DOMAINE DES MATÉRIAUX À MATRICE VITREUSE

Notre groupe à l'ICMCM s'est associé depuis de nombreuses années avec les laboratoires ISM (Bordeaux 1), CPMOH (Bordeaux 1) et SPCTS (Limoges)

afin de générer un supergroupe de recherche régional trans-laboratoires dont l'objectif est de rassembler et renforcer les diverses compétences existantes sur les matériaux vitreux et nano-composites (vitreux/cristallisé). Ces compétences sont d'une part la conception, l'élaboration, la caractérisation et la modélisation des verres et d'autre part, l'interaction laser-verre qui permet de structurer et/ou fonctionnaliser des propriétés spécifiques nouvelles recherchées. Notre objectif est d'élaborer de nouveaux matériaux et d'adapter les matériaux existants à de futurs systèmes optiques fonctionnels intégrés. Nous désirons développer un pôle de compétence ouvert à la communauté régionale et internationale autour des matériaux vitreux pour la photonique. De plus, notre programme combine Recherche et Formation dans le domaine des matériaux pour l'optique. Nous avons ainsi obtenu le label « Pôle de compétitivité Aquitain : Route des Lasers ». Au niveau international, nous menons un programme d'échange d'étudiants entre la France et les Etats-Unis depuis quelques années. D'autre part, depuis juillet dernier, nous sommes impliqués dans un programme Marie Curie de transfert de connaissances de Bordeaux vers un laboratoire d'Athènes en Grèce (TPCI, NHRF), portant sur

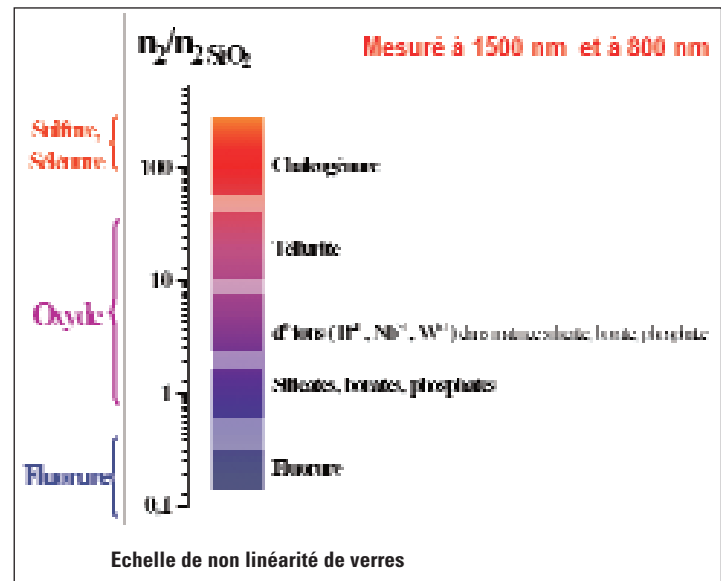
les matériaux nano-structurés à propriétés optiques non linéaires.

Notre super groupe offre ainsi dans cette approche multi-site et internationale, non seulement une plateforme expérimentale et théorique exhaustive mais aussi, et surtout, une expertise unique dans le domaine des matériaux vitreux pour l'optique et de leur interaction avec la lumière intense d'un laser.

THÉMATIQUES DÉVELOPPÉES DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE DU SOLIDE

NON LINÉARITÉ CUBIQUE : INDICE OPTIQUE NON LINÉAIRE

Un travail important a été mené en collaboration par nos groupes sur la compréhension des propriétés optiques des verres par une approche relation structure-propriété. Depuis plus de dix ans, nous nous sommes employés à établir une classification de l'indice non linéaire n_2 hors résonance (effet Kerr



optique) de verres inorganiques. Bien que les tendances soient maintenant claires concernant différentes familles de verres pour l'optique (sélénium, sulfure, oxyde, fluorure), nous avons pu mettre en évidence des comportements qui montrent l'importance de l'agencement des unités structurales (polyèdres) au sein du réseau vitreux.

Dans le cas de verres chalcogénures, le verre de composition $As_{24}S_{38}Se_{38}$ possède une forte non linéarité, corrélée à la formation de liaisons Se-Se homopolaires hyperpolarisables.

Cette mise en évidence de l'étroite relation structure-propriété a été menée en parallèle avec un effort de compréhension des mécanismes physiques de la non linéarité et, en particulier, les contributions d'origine nucléaire et électronique. Ces effets ont été étudiés dans le cas de la silice SiO_2 et ont permis d'apporter des éléments de réponse aux utilisateurs de laser intenses. Un certain nombre de résultats reliant l'ordre local des verres à leurs propriétés ont été possibles grâce à l'apport de la chimie théorique. En raison de la complexité électronique des atomes présents dans les verres ONL, la chimie théorique et les moyens de calculs actuels ne permettent pas de modéliser autre chose que des agrégats représentatifs. Aussi, il est important d'avoir une bonne compréhension de la structure et de la dynamique vibrationnelle des réseaux vitreux. Les études spectroscopiques en infrarouge et Raman que nous menons systématiquement nous permettent d'abonder dans cette direction.

NON LINÉARITÉ QUADRATIQUE

Pour les matériaux à fortes non linéarités d'ordre deux, les enjeux sont la réalisation de

systèmes électro-optiques tel qu'un modulateur, ou bien le développement de sources laser accordables utilisant des matériaux mélangeurs de fréquence. Les verres possèdent toutes les qualités de faisabilité dans leur mise en forme (guides planaires ou des fibres), faible coût, modularité de composition mais sont par nature isotropes et, en conséquence, ne génèrent pas naturellement des phénomènes

optiques du second ordre. C'est en soumettant par exemple le verre à un traitement de polarisation thermique (application d'un champ électrique de quelques kV durant quelques minutes autour du T_g) qu'on parvient à briser sa centrosymétrie naturelle pour produire une réponse de Génération de Second Harmonique (GSH) ou électro-optique (effet Pockels). Nos premiers travaux dans le domaine de la non-linéarité optique du second ordre ont été effectués en collaboration avec la société Corning (1998-2002). Le cahier des charges des industriels fixe un objectif pour le coefficient non linéaire de 4 pm/V . La polarisation thermique de verres de silice, phosphates de niobium et tellurites ont abouti à des résultats ne dépassant guère la valeur $0,7 \text{ pm/V}$, soit deux ordres de grandeur en dessous de celle du cristal de niobate de lithium actuellement commercialisé sous forme de guide planaire.

L'optimisation des compositions nous a conduits à étudier

des verres borophosphates de niobium et de sodium. Leur originalité tient au fait qu'elles allient à la fois un fort taux en sodium (conductivité ionique), et en niobium à l'origine d'une réponse ONL élevée.

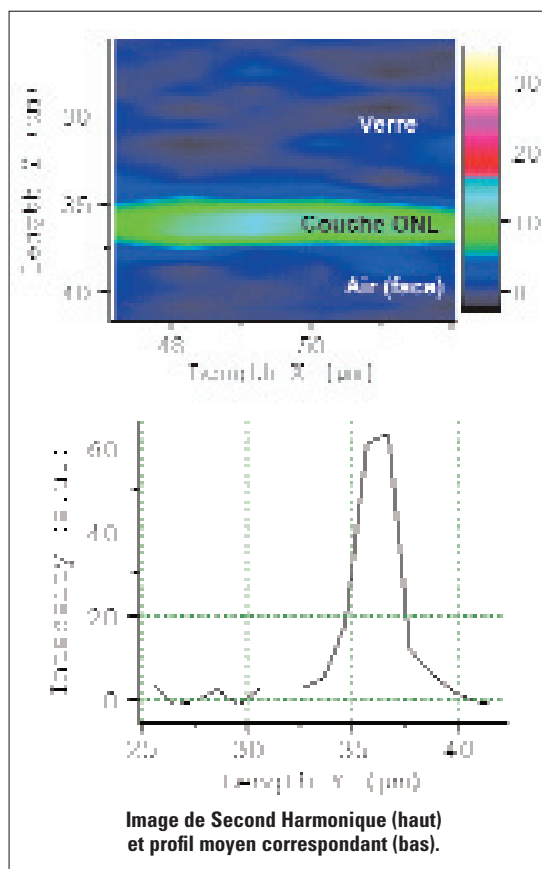
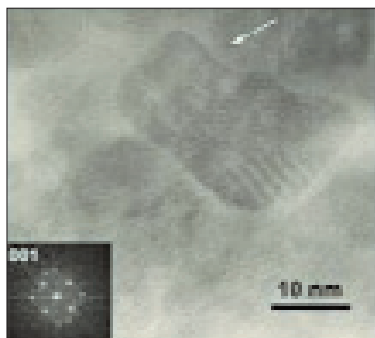


Image de Second Harmonique (haut) et profil moyen correspondant (bas).

Enfin, à l'aide d'un montage prototype de microscopie hyper-Rayleigh/hyper-Raman (unique au monde développé dans le groupe de spectroscopie moléculaire à l'ISM), nous avons obtenu une image haute résolution en réflexion de Second Harmonique sur la tranche d'un verre thermiquement polarisé d'un borophosphate de sodium (voir figure ci-dessus). La couche génératrice de Second Harmonique ($\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur), induite du côté de la face anodique de la lame de verre a été clairement observée avec une résolution spatiale de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$.

La nucléation/croissance de nanoparticules de phases diélectriques qui est déjà obtenue

et caractérisée dans des verres borophosphates et borates sera généralisée, notamment dans le cadre de nos collaborations russes.



Nanoparticule diélectrique précipitée en phase vitreuse

AMPLIFICATION

L'un des atouts majeurs du transport de l'information par fibre est la possibilité d'amplifier le signal. Le dopage par l'ion erbium est actuellement largement utilisé pour amplifier entre 1520 nm et 1560 nm. Nous nous sommes intéressés à la luminescence de l'erbium au sein de verres phosphates et également au sein de verres à forte polarisabilité.

L'amplification par effet Raman est une autre alternative et devrait permettre d'accroître la gamme spectrale. Les matériaux oxydes à forte non linéarité Kerr, comme notre groupe l'a démontré, permettent d'améliorer les performances de luminescence de l'ion erbium et peuvent être obtenus sous forme de fibre. D'autre part, ils représentent des matériaux de choix pour l'amplification par effet Raman stimulé (ou gain Raman) qui est un phénomène non linéaire d'ordre trois. Un travail de thèse en cotutelle entre l'université Bordeaux I et University of Central Florida a montré qu'il était possible d'accroître la bande spectrale d'amplification d'un facteur 5 par rapport à la silice et d'obtenir des valeurs de gain Raman 50

fois supérieures à la silice. Ces performances sont actuellement les plus élevées mesurées sur des verres inorganiques. Un effort tout particulier a également été produit pour répondre à des questions théoriques de l'effet Raman Stimulé en montrant qu'il était possible d'estimer le gain Raman par la mesure des sections efficaces Raman, à condition d'être vigilant sur le choix de la longueur d'onde de mesure.

Dans le cas de la conception de lasers compacts, l'utilisation de verres dopés ytterbium comme ions luminescents au sein de verres oxydes sous forme de fibres ou massifs prend de l'importance. Dans ce domaine nous étudions les propriétés de luminescence mais également les problèmes liés à l'utilisation de densités de puissance lumineuse élevées.

STRUCTURATION PHOTO-INDUITE

Au cours des dernières années, l'étude de défauts photo-induits et la possibilité de structuration de verres inorganiques a été explorée dans deux familles de verres, les verres silicates et les verres As_2S_3 . Dans les verres SiO_2 comme dans les verres As_2S_3 , des structures guidantes ont été obtenues suite à l'irradiation par laser femtoseconde infrarouge au sein du matériau. Dans le cas des verres As_2S_3 l'apparition du canal photo-induit a été corrélée à des modifications du réseau vitreux lors de l'écriture et la formation de liaisons As-As. Ces résultats ont été transposés à des matériaux élaborés sous forme de couche mince. Dans le cas de verres silicates la précipitation successive de particules nanométriques d'argent métallique initiée par irradiation, suivie de la formation d'une phase cristalline de fluorure de sodium, a permis de mettre en évidence des variations locales importantes de l'indice de réfraction et de la

non linéarité sans affecter la transparence du matériau. Nous avons également montré, après la réduction partielle d'ions argent par irradiation laser femtoseconde d'un verre phosphate, l'apparition de propriétés de luminescence spécifiques et la modification des propriétés optiques non linéaires.

ACTIVITÉS DE RECHERCHE DANS LE DOMAINE DES SCIENCES DES MATÉRIAUX

- Mise en forme de couches minces à propriétés optiques non-linéaires (notamment par irradiation laser pour des applications dans le domaine des télécommunications tout optique).

- Structuration laser en 3D à l'échelle submicronique de verres (cristallisation, gravure).

- Etude de l'échange d'ions au sein de verres oxydes.

- Nouveaux verres oxysulfures pour l'optique.

- Modification et altération de matériaux vitreux soumis à des lasers intenses.

- Vitriification des ions lourds toxiques (Pb, Cd...) dans des matrices vitreuses phosphatées. Validation de la durabilité des vitrifiats vis-à-vis de l'environnement. Valorisation des phosphates marocains.

RESSOURCES: LES APPAREILLAGES DISPONIBLES AU SEIN DU GROUPE

- Spectrophotomètre double faisceaux permettant la réalisation de spectres d'absorption de l'UV au proche IR (de 175 à 3300 nm).

- Sphère de réflexion diffuse (de 200 nm à 2500 nm) pour les mesures des densités optiques de 0 à 4 D.O. sur verres et cristaux ainsi que sur poudres.

- Spectrophotomètre FTIR infrarouge permettant la réalisation de spectres d'absorption et de réflexion (de 7500 cm^{-1} à 40 cm^{-1}).

- Spectres d'excitation et d'émission.

sion de matériaux luminescents (cristaux, verres, poudres) sous excitation photonique sur une large plage de températures de 4,2 à 600 K. Excitation de 220 à 600 nm et émission de 300 à 800 nm avec le spectrofluorimètre SPEX FL212. Spectre d'émission jusqu'à 1700 nm avec détecteur spécial au germanium refroidi à l'azote liquide sur spectrofluorimètre Edinburgh Instruments. Résolution jusqu'à 0.1 nm.

- Monochromateur sous vide modèle SPEX Jobin-Yvon VTM 300 pour la caractérisation VUV sur poudres (spectres d'excitation et d'émission de 110 à 300 nm, à 300 K),

- Cathodoluminescence

- Mesure des durées de vie de l'état excité (excitation pulsée) à l'aide du phosphorimètre SPEX pour les longues durées de vie, de 500 ms à quelques

secondes, et à l'aide d'une lampe nanoflash sur spectrofluorimètre Edinburgh Instrument pour les courtes durées de vie de 10 ns à quelques millisecondes.

- Laser Nd: YAG Surelite Continuum L 10 équipé de cristaux non linéaires (longueurs d'onde de sortie: 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm).

- Laser OPO pompé par le Laser Nd: YAG Surelite Continuum L 10 à 355 nm (longueur d'onde de sortie de 410 nm à 2500 nm).

- Détecteur germanium rapide refroidi à l'azote pour l'infrarouge 800 nm à 1750 nm (temps de réponse 2 μ s)

- Camera CCD à balayage de fente pour l'UV et le visible 250 nm à 900 nm.

- DSC-ATD Netzsch 404 Eos pour l'analyse thermique des matériaux jusqu'à 1500°C.

- Système de polissage Logitech.: possibilité d'optimisation de la qualité optique de la surface polie jusqu'à $\lambda/10$.

- Trois appareils de polarisation thermique

- Broyeur planétaire

- Ensemble de fours de vitrification dans une gamme de température allant de 600 à 1750 °C sous flux de gaz (argon, azote, oxygène).

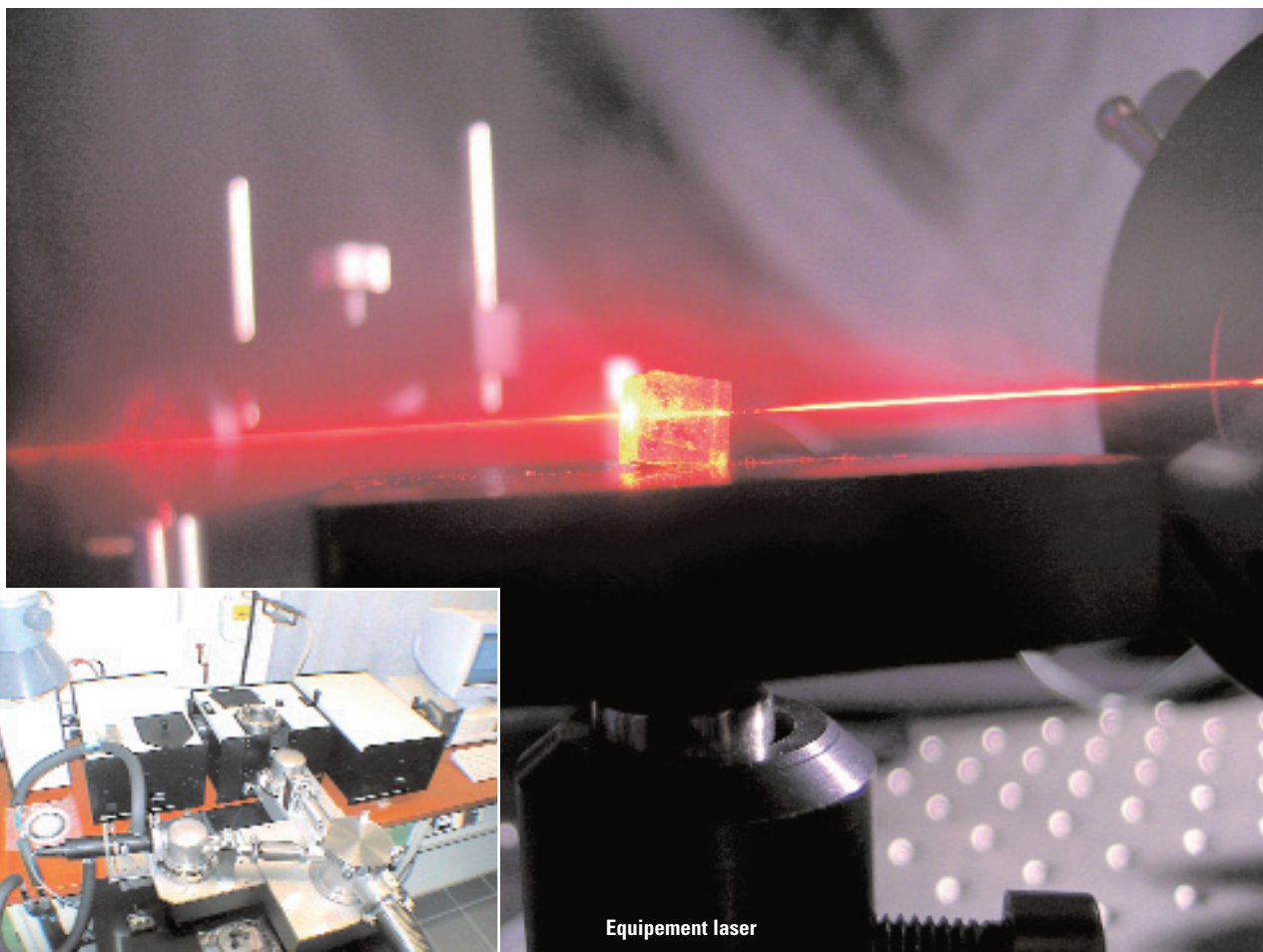
- Fours tubulaires allant de 20°C à 1450°C pour traitements, frittage, et céramisation sous atmosphère contrôlée. (argon, azote, hydrogène, sulfure d'hydrogène, oxygène).

- Four vertical 1300°C.

- Synthèse haute température sous vide (600°C à 2000°C).

- Dépôt écran pour cathodoluminescence.

- Boîtes à gants sous atmosphère contrôlée.



Equipement laser

Appareil SPEX amélioré pour étude des excitations VUV

COLLABORATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES

France

- S. Jobic, IMN CNRS [UMR 6502] Nantes : calcul de structures électroniques
- P. Le Costumer, CDGA Talence : caractérisations X
- J. Dexpert, CEMES CNRS [UPR8011] Toulouse : luminescence plasma (contrat RNMP POSUMI)
- F. Salin, Inka Manek-Höninger, CELIA-CNRS [UMR 5107] Talence : caractérisations de matériaux laser
- L. Sarger, L. Canioni, B. Bousquet UMR 5798] Talence : caractérisations optiques
- L. Montagne, LCPS [UMR 8012] Villeneuve d'Ascq : RMN
- V. Rodriguez, T. Buffeteau, M. Couzi, ISM-CNRS [UMR 5255] Talence : spectroscopies
- G. Boulon, Y. Guyot, B. Moine, LPCML-CNRS [UMR 5620] Lyon : luminescence des matériaux
- V. Nazabal, F. Smektala, LVC-CNRS [UMR 6512] Rennes : fibrage, verres amplificateurs
- P. Thomas, J. C. Champarnaud-Mesjard, SPCTS-CNRS [UMR 6638] Limoges : verres pour l'optique non linéaire

Etranger

- *Espagne* : phosphates hybrides comportant un élément de transition
M.I. Arriortua, J. L. Mesa, T. Rojo, Departamento de Química Inorganica y Departamento de Mineralogia Petrologia de l'Université de Bilbao
- *Etats-Unis* : matériaux pour l'optique non linéaire
G. Stegeman, CREOL, University of Central Florida
K. Richardson, Laetitia Petit, Clemson University
- *Maroc* : matériaux phosphates
LCSM Marrakech
LCMS Casablanca
- *Fédération Russe* : vitrocéramiques pour l'optique non

linéaire

- B. Lazoriak, Département Sciences des Matériaux, Université d'Etat de Moscou, Moscou : Bourse de Thèse Ambassade de France à Moscou pour cotutelle de Artem Malakho
- *Grèce* : verres polarisés thermiquement pour l'optique non linéaire
I. Kamitsos, NHRF TPCI, Athènes, Grèce.

COLLABORATIONS INDUSTRIELLES

- Rhodia Electronics & Catalysis, CRA, Aubervilliers
- CEA Cesta, Le Barp, France : céramiques transparentes pour laser de puissance
- Photogenics, USA : matériaux scintillateurs
- Saint-Gobain (Aubervilliers) : verres polarisés thermiquement
- Philips (Pays-Bas) : poudres luminescentes nanostructurées

THÈSES SOUTENUES

- M. Dussauze (MENRT) (2005) : «Génération de Second Harmonique dans les verres borophosphates de sodium et niobium par polarisation thermique »
- C. Rivero (NSF, USA, co-tutelle USA) (2005) : "Raman Gain in oxyde glasses"
- A. Malakho (Ambassade de France Moscou, co-tutelle avec la Russie) (2006) : «Second Order harmonic generation in crystals, glasses and glass-ceramic materials containing vanadium and niobium »
- J. Sablayrolles (BDI CNRS/Région) (2006) : "De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent"

PUBLICATIONS RÉCENTES

- Optique Non-linéaire dans les verres vitrocéramiques et nanocomposites
- M. Dussauze, A. Malakho, E. Fargin, J.P. Manaud, V. Rodriguez, F. Adamietz, B. Lazoriak, "Large second order optical nonlinearity in thermally poled amorphous niobium borophosphate films", J. Appl. Phys. 100, 013108 (2006).
- M. Dussauze, O. Bidault, E. Fargin, M. Maglione, V. Rodriguez, "Dielectric relaxation induced by a space charge in poled glasses for nonlinear optics", J. Appl. Phys. 100, 034905

(2006).

- A. Malakho, B. Lazoriak, V. Morozov, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Van Tanderloo, "Enhancement of SHG signal in thermally poled glass-ceramic with NaNbO_3 nanocrystals." J. Appl. Phys. 100, 063103 (2006).
- L. Petit, T. Cardinal, J.J. Videau, E. Durand, L. Canioni, M. Martinez, Y. Guyot et G. Boulon, "Effect of niobium oxide introduction on erbium luminescence in borophosphate glasses", Optical Materials, 28, 172-180 (2006).
- Zoubir A., Rivero C., Grodsky R., Richardson K., Richardson M., Cardinal T., Couzi M., "Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation", Physical Review B 73 (22) (2006).
- Petit L., Carli N., Adamietz F., Couzi M., Rodriguez V., Richardson K.C., "Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S", Materials Chemistry and Physics, 2006, 97, pp. 64-70.
- C. Rivero, R. Stegeman, K. Richardson, G. Stegeman, G. Turri, et M. Bass, P. Thomas et M. Udovic, T. Cardinal et E. Fargin, M. Couzi, "Influence of modifier oxides on the structural and optical properties of binary TeO_2 glasses", accepté à J. Appl. Phys.
- A. Royon, L. Canioni, B. Bousquet, M. Couzi, V. Rodriguez, C. Rivero, T. Cardinal, E. Fargin, M. Richardson, G. Stegeman et K. Richardson, "High nuclear contribution to the Kerr effect in niobium oxide containing glasses", Accepted Phys. Rev. B.
- Marc Dussauze, Evlyne Fargin, Vincent Rodriguez, Artem Malakho, Efstratios Kamitsos, "Enhanced Raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses", Accepted to Journal of Applied Physics
- I. Manek-Höninger, J. Boulet, T. Cardinal, F. Guillen, S. Ermeneux, M. Podgorski, R. Bello Doua, et F. Salin, "Photodarkening and photobleaching of an ytterbium-doped silica double-clad LMA fiber", Optics Express, Vol. 15, Issue 4, pp. 1606-1611 ■

Contact :

ICMCB

87 Avenue du Dr Schweitzer

Université de Bordeaux 1

33608 Pessac cedex

Directeur : Claude Delmas

Pôle de compétitivité «Route des Lasers»

<http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/groupes/groupe3.html>