

---

# Interaction laser-matière : relations structure / propriétés

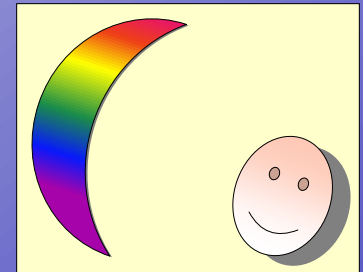
Interaction laser dans les verres inorganiques et processus optiques non linéaires

Philippe THOMAS



UMR CNRS 7315

<http://www.unilim.fr/spcts>



# Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

UMR CNRS 7315

Université de Limoges - ENSCI- CNRS

[www.unilim.fr/spcts](http://www.unilim.fr/spcts)



**Directeur : T. Chartier**

## Centre Européen de la Céramique

**Personnel :**

154 personnes - 84 permanents

47 Professeurs et Maître de Conférences

13 Chercheurs CNRS

24 Ingénieurs et Techniciens

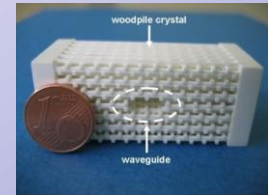
70 Étudiants en thèse et Post-docs

# SPCTS laboratoire de recherche

*Impliqué sur des sujets d'enjeux sociétaux comme :*

- les micro/nanotechnologies

*ex : «matériaux nanostructurés», MEMs*



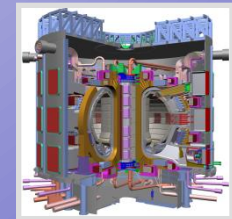
- les matériaux pour l'électronique et l'optoélectronique (TIC)

*ex : verres à fort indice non linéaire*



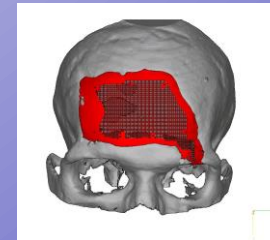
- les nouvelles technologies de l'énergie

*ex : piles à combustible (SOFC) - gaz de synthèse - nucléaire*



- les biomatériaux

*ex : apatites substituées, carbonates*



- l'environnement

*ex : matrices de conditionnement - filtration*



1) Introduction: optique non-linéaire

2) Propriétés optiques non-linéaires dans les verres

Non linéarité optique **d'ordre trois**

Non linéarité optique **d'ordre deux**

Illustrations: structure / propriétés des verres  
(cas particulier des verres « tellurites »: à base de  $\text{TeO}_2$ )

## Matériaux

### Propriétés recherchées:

- réponse optique non-linéaire intense et rapide
- faible coefficient d'absorption
- large domaine de transparence



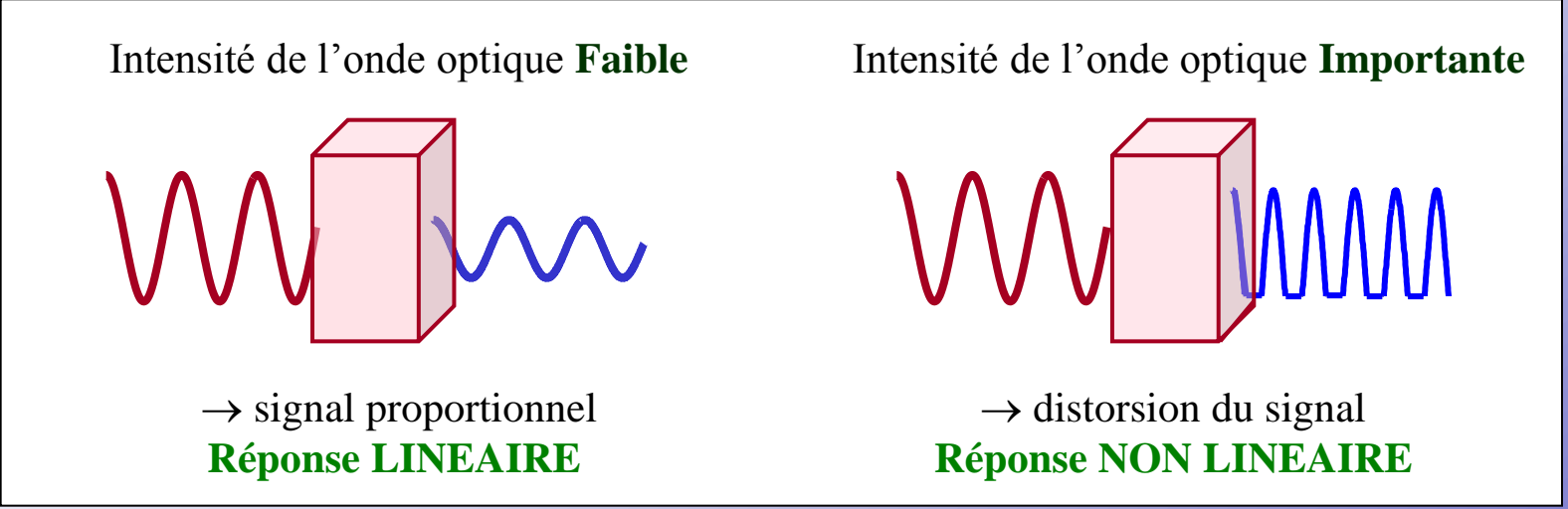
**candidats potentiels : cristaux, polymères, verres oxydes inorganiques**

**(verres oxydes offrent un très bon compromis)**

# Optique non linéaire

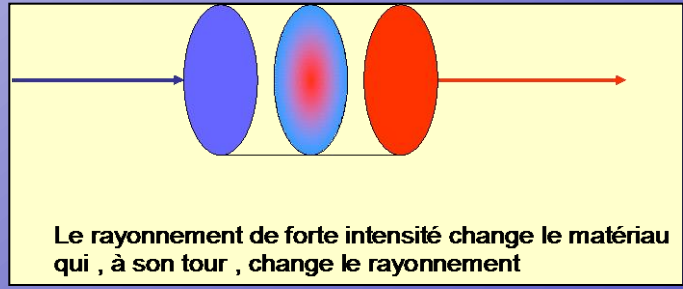
Propriétés optiques d'un matériau: interaction onde optique (E, H, lois de Maxwell)-matière

## Réponse du matériau à une onde électromagnétique



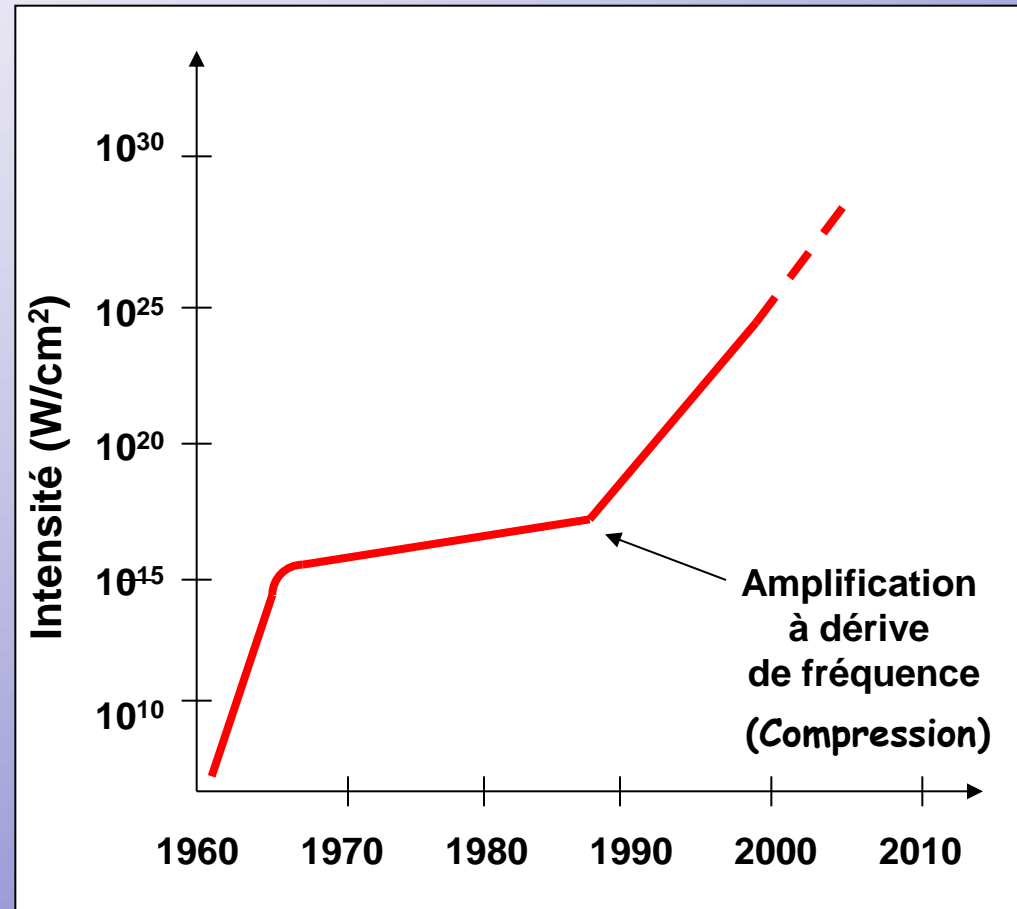
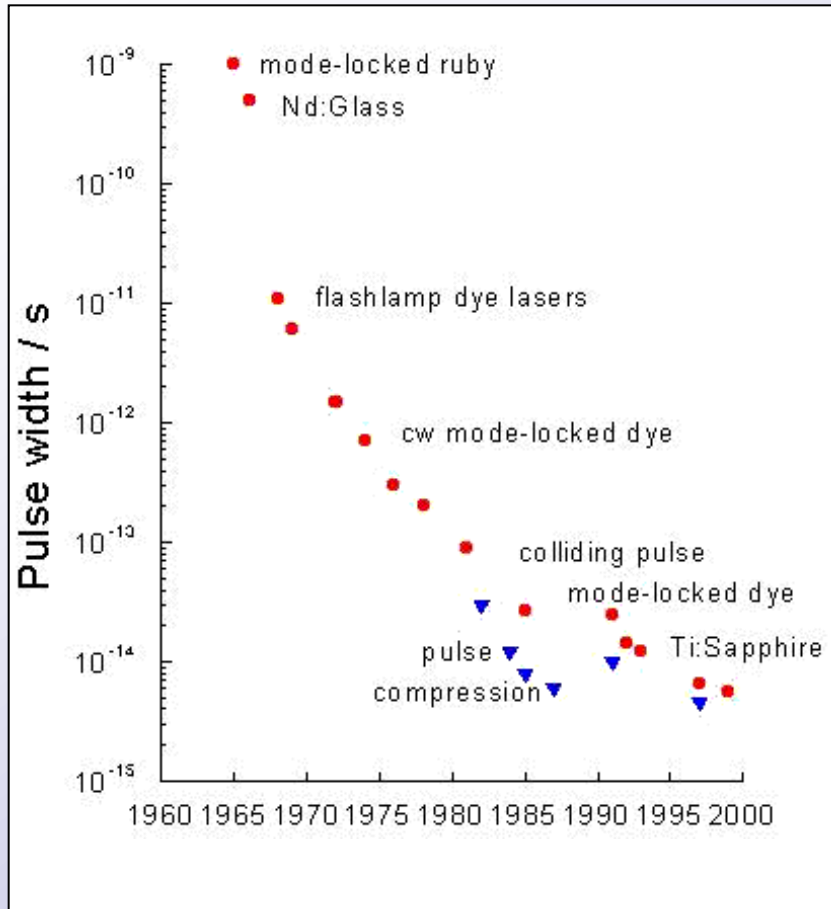
### Phénomènes d'Optique Non Linéaire dans un matériau. (Schéma de principe)

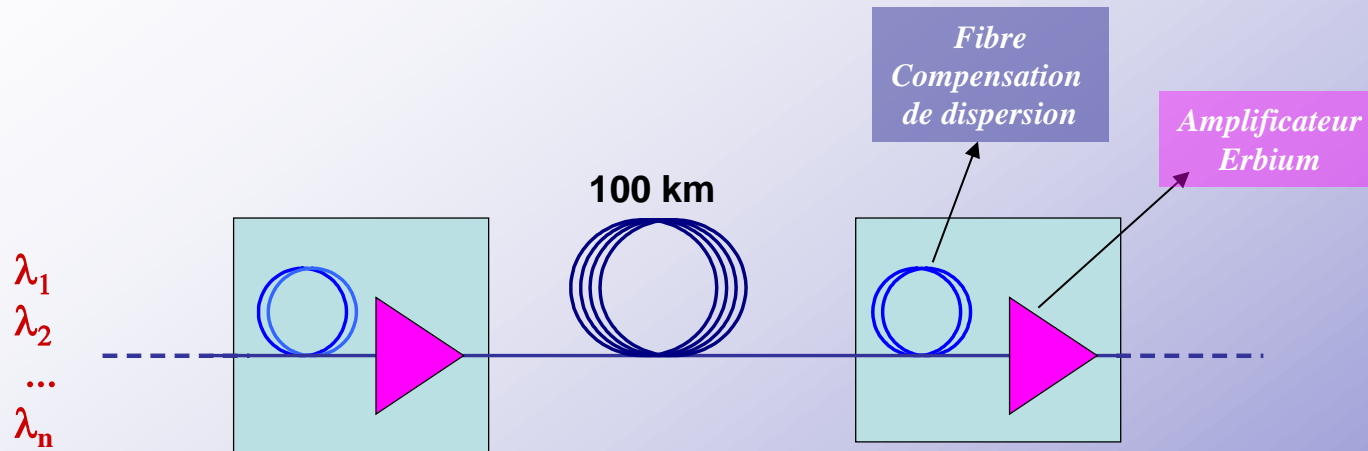
Onde modifiée: déviation géométrique, absorption, changement de polarisation...  
Milieu modifié: indice



**L'ONL décrit les phénomènes qui résultent de l'interaction entre un faisceau de grande intensité et un matériau**

ONL introduite par N. Bloembergen en 1965: découverte des lasers: Maiman, 1960





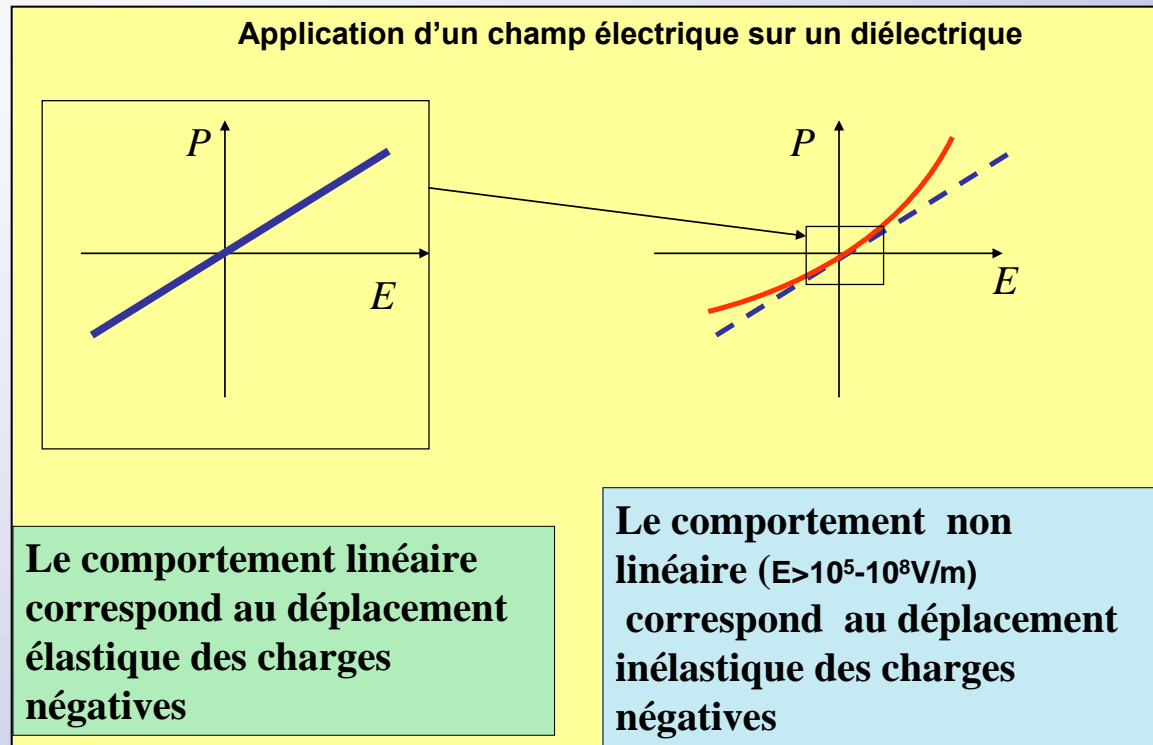
## Enjeux

Plus de fréquences

Diminuer le nombre d'amplificateur

Commutation optique....





*Origine microscopique de l'optique non linéaire :  
apparition d'une polarisation  $P$  sous l'action d'un champ électrique  $E$ .*

Composés	Polarisabilités ( $\text{\AA}^3$ )		Hyperpolarisabilité ( $10^{-39}$ ues)	
	$\alpha^+$ (cations)	$\alpha^-$ (anions)	$\gamma^+$ (cations)	$\gamma^-$ (anions)
LiF	0,032	0,848	0,17	240
NaF	0,158	1,130	3,61	518
KF	0,839	1,280	62,4	780
RbF	1,390	1,380	174,0	1014
LiCl	0,032	2,810	0,17	1210
NaCl	0,158	3,260	3,55	2030
KCl	0,839	3,500	62,4	2750
RbCl	1,390	3,680	174,0	3444
LiBr	0,032	3,860	0,17	2030
NaBr	0,158	4,400	3,55	2750
KBr	0,838	4,660	61,8	4190
RbBr	1,390	4,890	172,0	5220
LiI	0,032	5,670	0,17	3780
NaI	0,159	6,370	3,55	5790
KI	0,838	6,680	61,2	7260
RbI	1,380	6,950	170,0	8820

$\alpha$  et  $\gamma$  anions  $\gggg$   $\alpha$  et  $\gamma$  cations



$\gamma$  (anions) suit l'échelle d'électronégativités de Pauling

$$\gamma_{F^-} < \gamma_{Cl^-} < \gamma_{Br^-} < \gamma_{I^-}$$

$\gamma$  (cations) suit l'échelle des électropositivités

**Polarisation = f(distance électron-noyau)**  
 $d \gggg \alpha$  et  $\gamma \gggg$

*Comparaison des coefficients de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités de différents halogénures alcalins. (R. Adair et al. Phys Rev. B, 39, n°5, 3337, 1989).*

Optique linéaire  $\longrightarrow$  Polarisation

$$\frac{n_0^2 - 1}{4\pi} = f \sum_i N_i \alpha_i$$

*Equation de Clausius Mossoti*

*Relation entre la polarisation d'un matériau et son indice n*

Optique non linéaire  $\longrightarrow$  Hyperpolarisation

$$n_2 = \frac{f^4 \pi}{2n_0} \sum_i N_i \gamma_i$$

*N<sub>i</sub>: nombre d'atomes i par unité de volume dans le matériau, de polarisation  $\alpha_i$  et d'hyperpolarisation  $\gamma_i$*

*f est le facteur de champ local, facteur de Lorentz =  $(n_0^2 + 2)/3$*

# Indices non linéaires de quelques cristaux ioniques

Matériaux	$n_2$ ( $10^{-13}$ esu)
<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>0.43</b>
<b>SrF<sub>2</sub></b>	<b>0.50</b>
<b>BaF<sub>2</sub></b>	<b>0.67</b>
<b>NaF</b>	<b>0.34</b>
<b>NaCl</b>	<b>1.59</b>
<b>NaBr</b>	<b>3.26</b>
<b>KF</b>	<b>0.75</b>
<b>KCl</b>	<b>1.30</b>
<b>KBr</b>	<b>2.93</b>

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**  
<http://www.kf-split.be/periodic/>

The periodic table shows the following elements highlighted in a red box:

- Group 2: Ca (20), Sr (38), Ba (56)
- Lanthanides: La (57) through Lu (71)
- Group 17: F (9), Cl (17), Br (35), I (53), At (85)

Additional information from the table:

- Grouping:** GROUPE I IA, 2 IIA, 13 IIIA, 14 IVA, 15 VA, 16 VIA, 17 VIIA, 18 VIIIA.
- Numbering:** NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'UOPAC (1985), NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986).
- Other labels:** NOMBRE ATOMIQUE (Z), MASSE ATOMIQUE RELATIVE (A), SYMBOLE, NOM DE L'ÉLÉMENT.

**Lanthanides:** La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70), Lu (71).

**Actinides:** Ac (89), Th (90), Pa (91), U (92), Np (93), Pu (94), Am (95), Cm (96), Bk (97), Cf (98), Es (99), Fm (100), Md (101), No (102), Lr (103).

Copyright © 1989-2002, EnIG, kf-split.be

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

$n_0$

$$n \approx f(E)$$

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

$$n = n_0 + \eta E$$



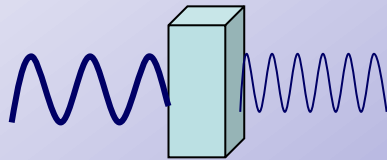
$$n = n_0 + n_2 I$$

$P$  polarisation,

$\varepsilon_0$  permittivité diélectrique  
du vide,  $E$  champ électrique  
associé à l'onde lumineuse,

$\chi^{(n)}$  susceptibilités diélectriques à l'ordre  $n$

- Génération de second harmonique (GSH)



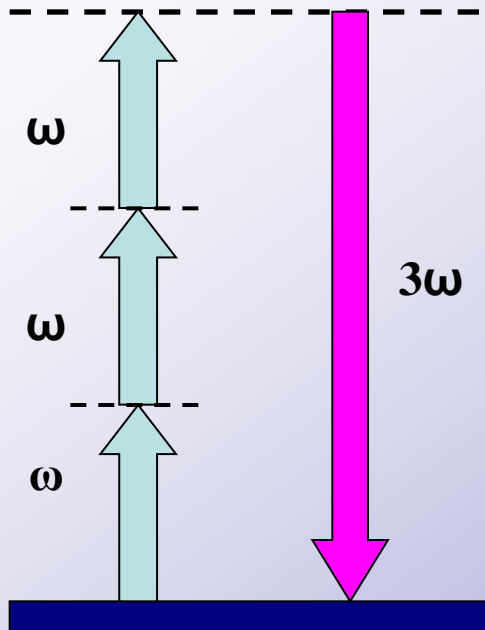
- Mélange de fréquences
- Effet Pockels

- Génération de troisième harmonique
- Mélange de fréquences, Raman stimulé
- Effet Kerr, variation de l'indice non linéaire d'ordre 2 ( $n_2$ ) en fonction de l'intensité du champ électrique

$\chi(3)$  : E<sup>3</sup> combinaison de trois excitations à différentes fréquences  $\omega_i$

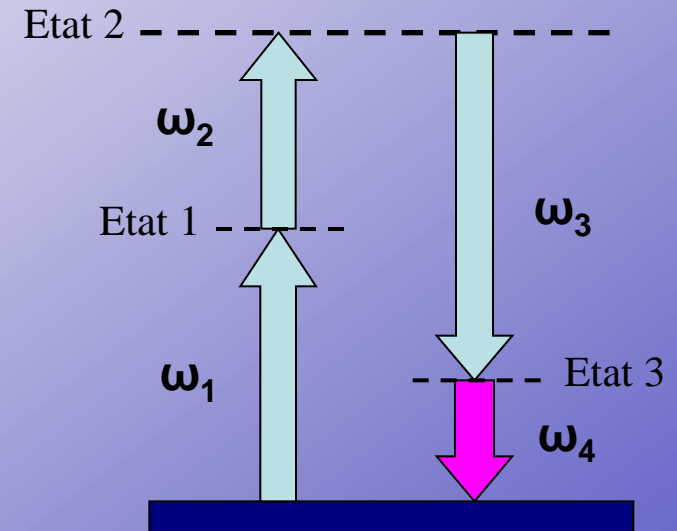
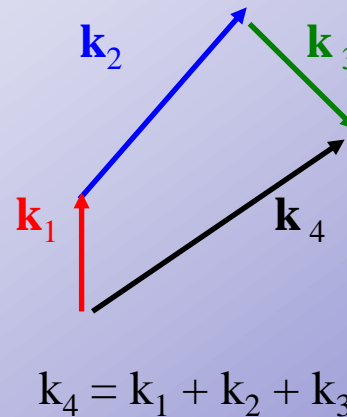
2 règles fondamentales:

- conservation de l'énergie ( $E = h\omega / 2\pi$ , où  $h$  est la constante de Planck)
- conservation de l'impulsion ou encore transfert de moment ( $p = hk / 2\pi$ , où  $k$  est le vecteur d'onde)



*Schéma énergétique  
du processus de génération  
de troisième harmonique*

$\chi(3) (-3\omega, \omega, \omega, \omega)$



*Mélange de fréquences*

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$$

### Susceptibilité d'ordre trois

$\chi^{(3)}$

- Mélange à quatre ondes

$$\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$$

- Effet Kerr Optique

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$$

Autofocalisation  
Automodulation de phase  
Propagation Soliton  
Commutateur optique

- Génération de troisième harmonique

$$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$$

- Effet Raman Stimulé

$$\chi^{(3)}(-\omega_s, \omega_p, -\omega_s, \omega_p)$$

- Absorption deux photons

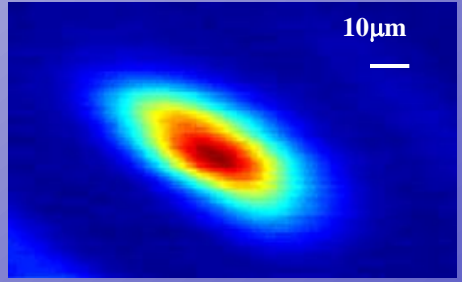
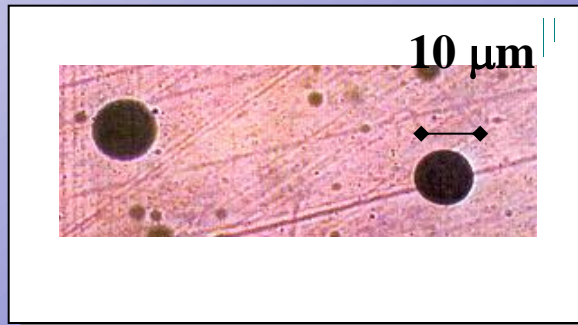
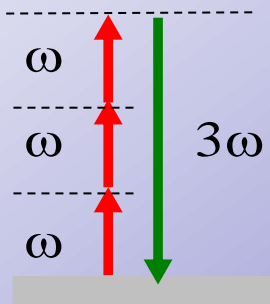
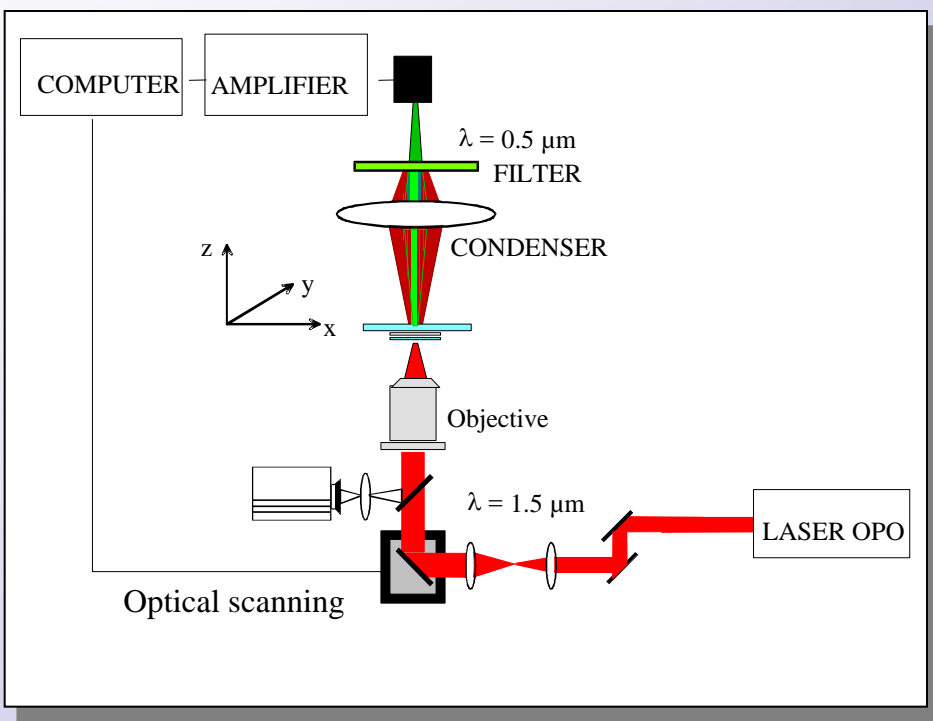
$$\chi^{(3)}(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$$



Milieu transparent (hors résonance)

Aucun des états intermédiaires 1, 2 ou 3 <=> état réel électronique ou vibrationnel du matériau

Génération de Troisième Harmonique



Micro-cartographie de 3ème harmonique obtenue autour d'une particule métallique d'argent de 10 micromètres dans un verre pour une excitation à 1500 nm et une mesure à 500 nm.

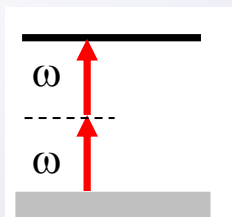


Milieu absorbant (résonance)

Au moins un des états intermédiaires 1, 2 ou 3 <=> état réel électronique ou vibrationnel du matériau

Absorption à deux photons

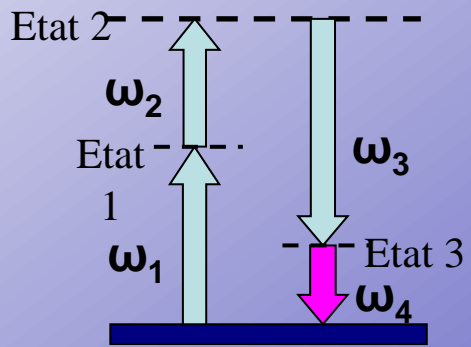
Raman stimulé



Absorption à deux photons

Addition simultanée de deux photons, équivalente en énergie à un photon plus énergétique qui donnerait lieu à la même absorption

Schéma énergétique de l'absorption à deux photons



Mélange de fréquences  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$

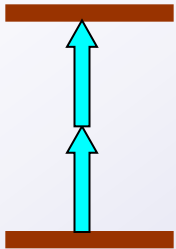
Indice de réfraction total dans un milieu absorbant, comporte alors une partie réelle et imaginaire:  $n = (n_0 + ik_0) + (n_2 + ik_2)I$ , où  $k_0$  correspond à l'absorption à un photon reliée à la partie imaginaire de  $\chi(1)(-\omega; \omega)$  et  $k_2$  à l'absorption biphotonique impliquant la partie imaginaire de  $\chi(3)(-\omega; \omega; -\omega; \omega)$ .

Limitation optique de puissance

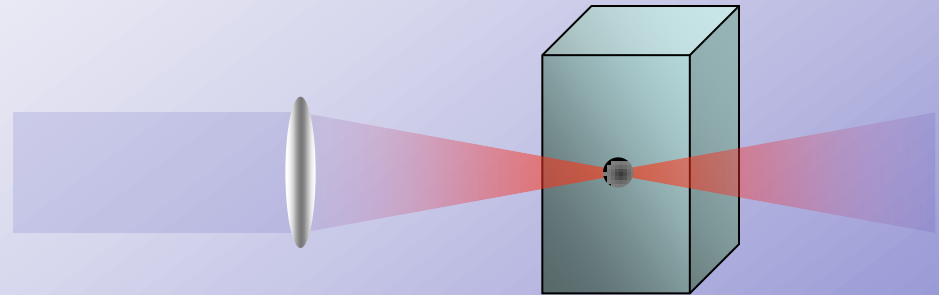
Inscription laser

### Absorption

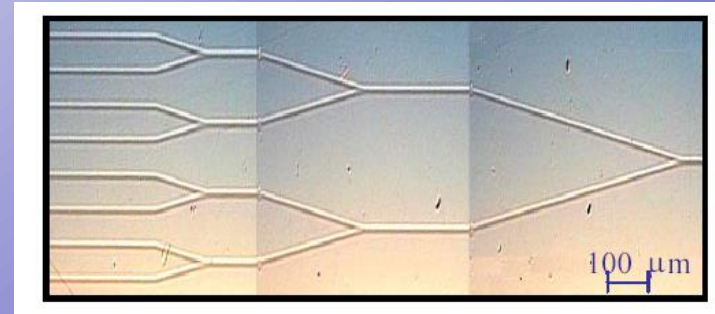
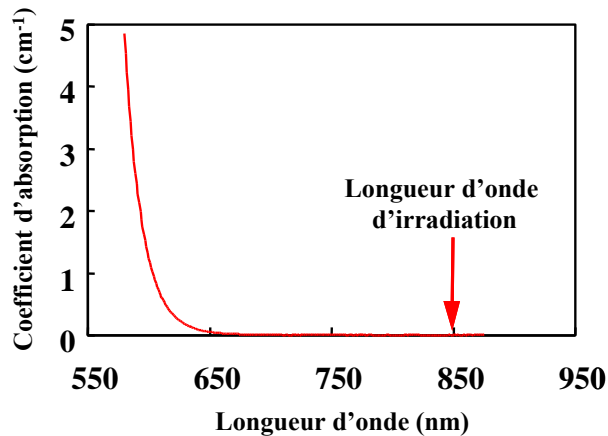
$$\alpha = \alpha_0 + \beta I + \dots$$



### Photoinscription laser 3D haute résolution



*Inscription d'un guide d'onde au sein d'un bloc de verre  $As_2S_3$  en le déplaçant le long de l'axe de focalisation par augmentation de l'indice de réfraction dans la zone irradiée.*



# Verres chalcogénures

## Absorption

Non linéarité optique d'ordre trois

Verre: matériau amorphe (non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse

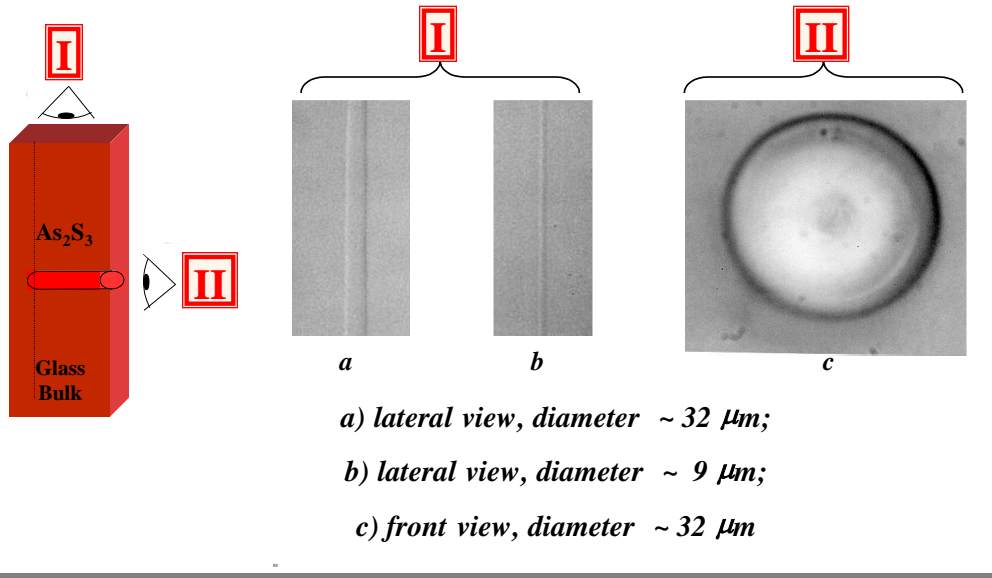
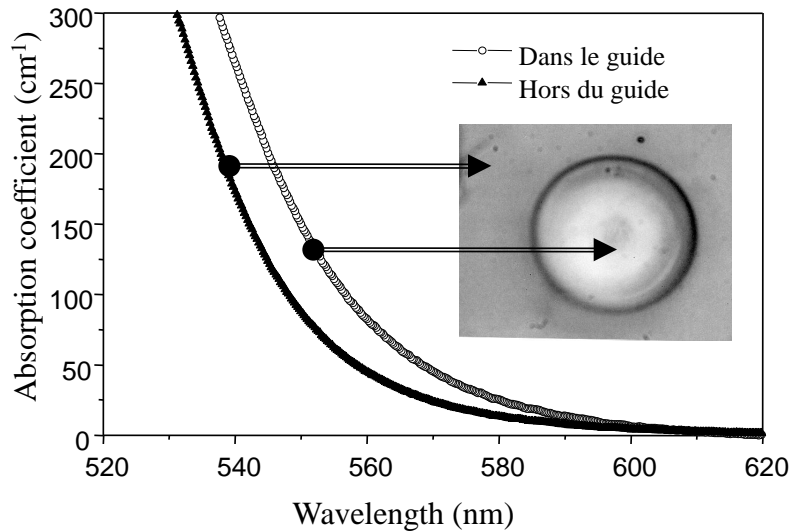


TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

**Chalcogène:** composé chimique comprenant un chalcogène (O, S, Se, Te, Po) comme anion  
 Ex:  $As_2S_3$ ,  $GeSe_3$ ,  $Ge_2Sb_2Te_5$   
 Verres chalcogénures: opaques dans le visible, transparents dans l'IR

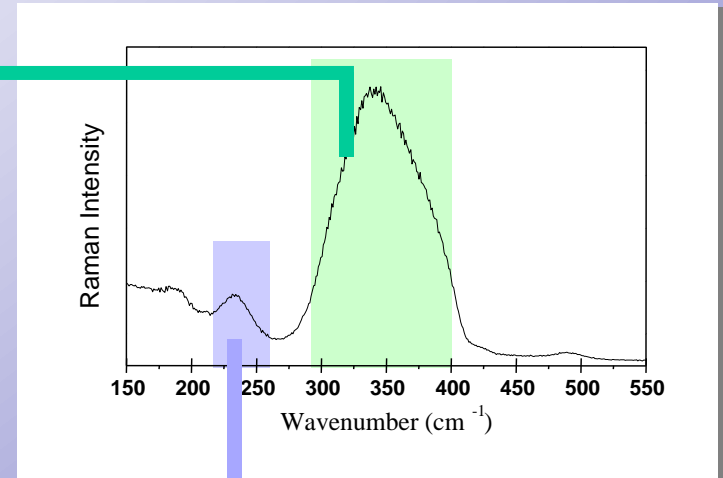
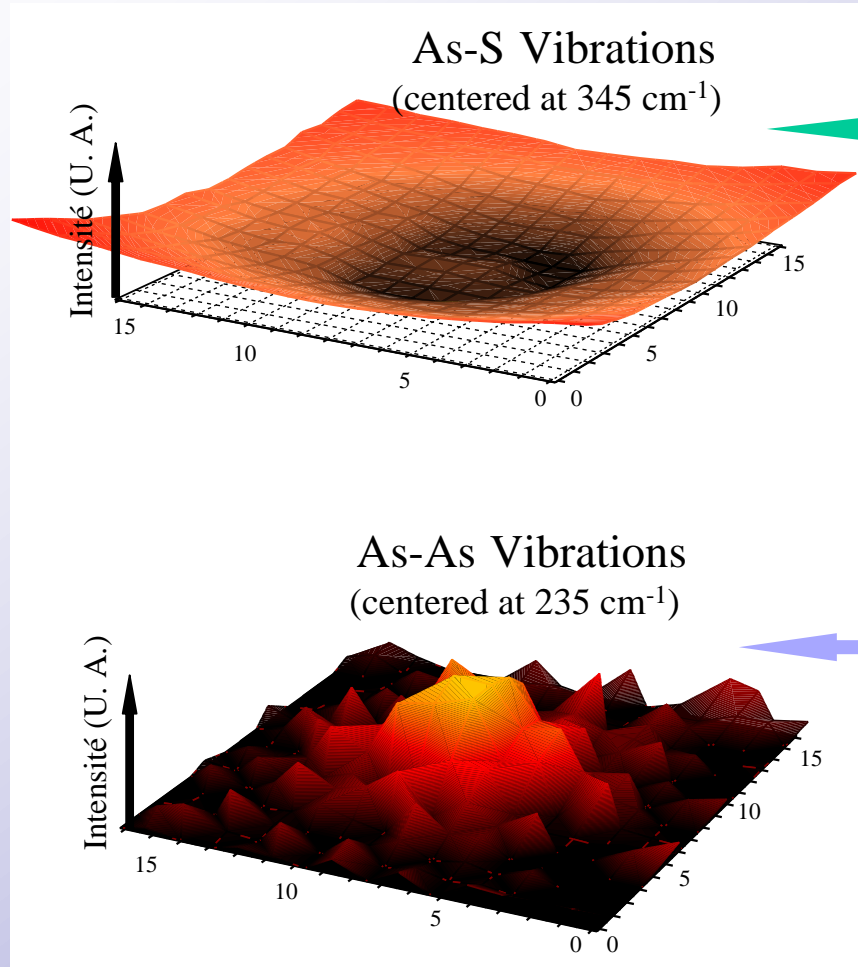
## Microscopie Optique

Inscription d'un guide d'onde au sein d'un bloc de verre  $As_2S_3$  (laser femtoseconde 800 nm)



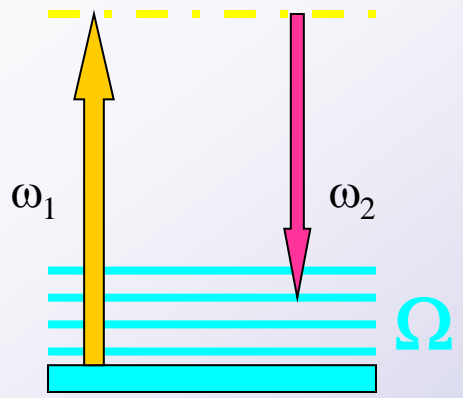
## Photodarkening

variation de l'indice de réfraction  
 $\Delta n = 10^{-3} - 10^{-4}$



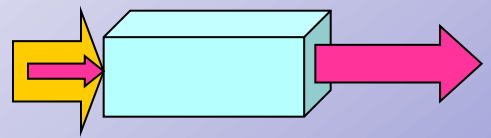
**Rupture de liaisons As-S**  
pour former  
des liaisons **As-As** et **S-S**

Milieu absorbant (résonance)



Niveau vibrationnel excité par effet Raman stimulé

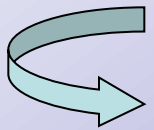
Raman stimulé



Lorsque 2 faisceaux lasers interagissent dans le matériau et présentent une différence de fréquence <--> niveau vibrationnel du matériau irradié

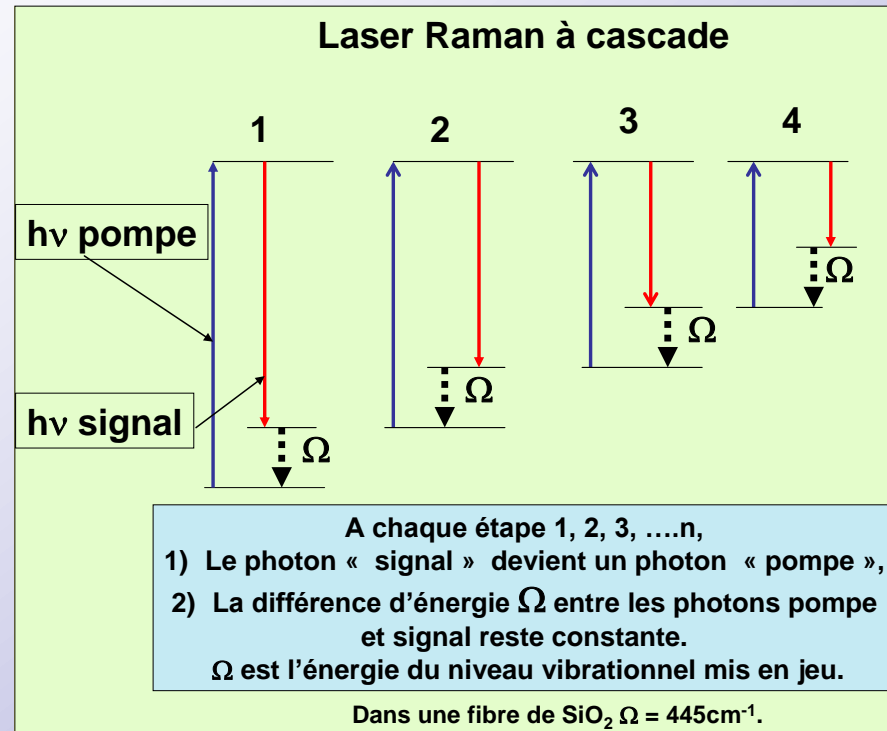


Possible par résonance de transférer l'intensité lumineuse d'un premier faisceau (ω₁) vers le second (ω₂)



Phénomène d'amplification ou de gain Raman

La différence (ω₁-ω₂) des fréquences du faisceau pompe (excitateur) et du faisceau à amplifier (signal) correspond à Ω la fréquence de transition de l'état fondamental vers un niveau vibrationnel excité.



**Application industrielle : propagation d'un signal infra-rouge dans une fibre optique**

*Une fibre de silice irradiée par un laser « pompe » délivrant un photon d'une énergie de  $6897\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=1450\text{nm}$ ) et par un deuxième laser émettant à une énergie de  $6452\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda= 1550\text{ nm}$ ) va donner deux photons à cette même énergie  $6452\text{cm}^{-1}$ .*

*La différence entre ces deux énergies  $445\text{ cm}^{-1}$  est très exactement une fréquence de vibration de la silice, celle correspondant au mouvement de l'oxygène dans le plan bissecteur de la liaison Si-O-Si couplant deux tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ .*

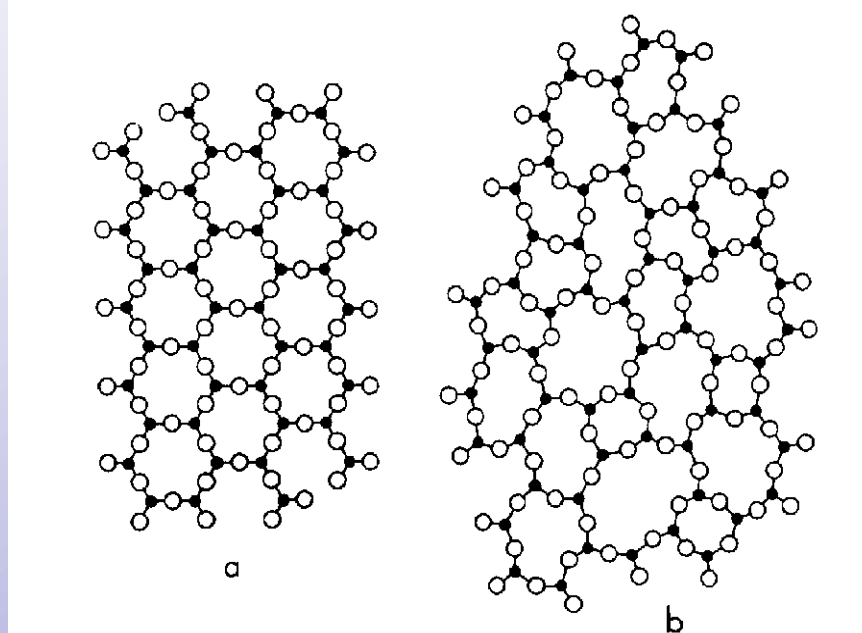


---

# *Propriétés optiques non-linéaires dans les verres*

**Verre: solide amorphe dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance; « liquide figé »**

**Silice cristallisée  
(quartz)**

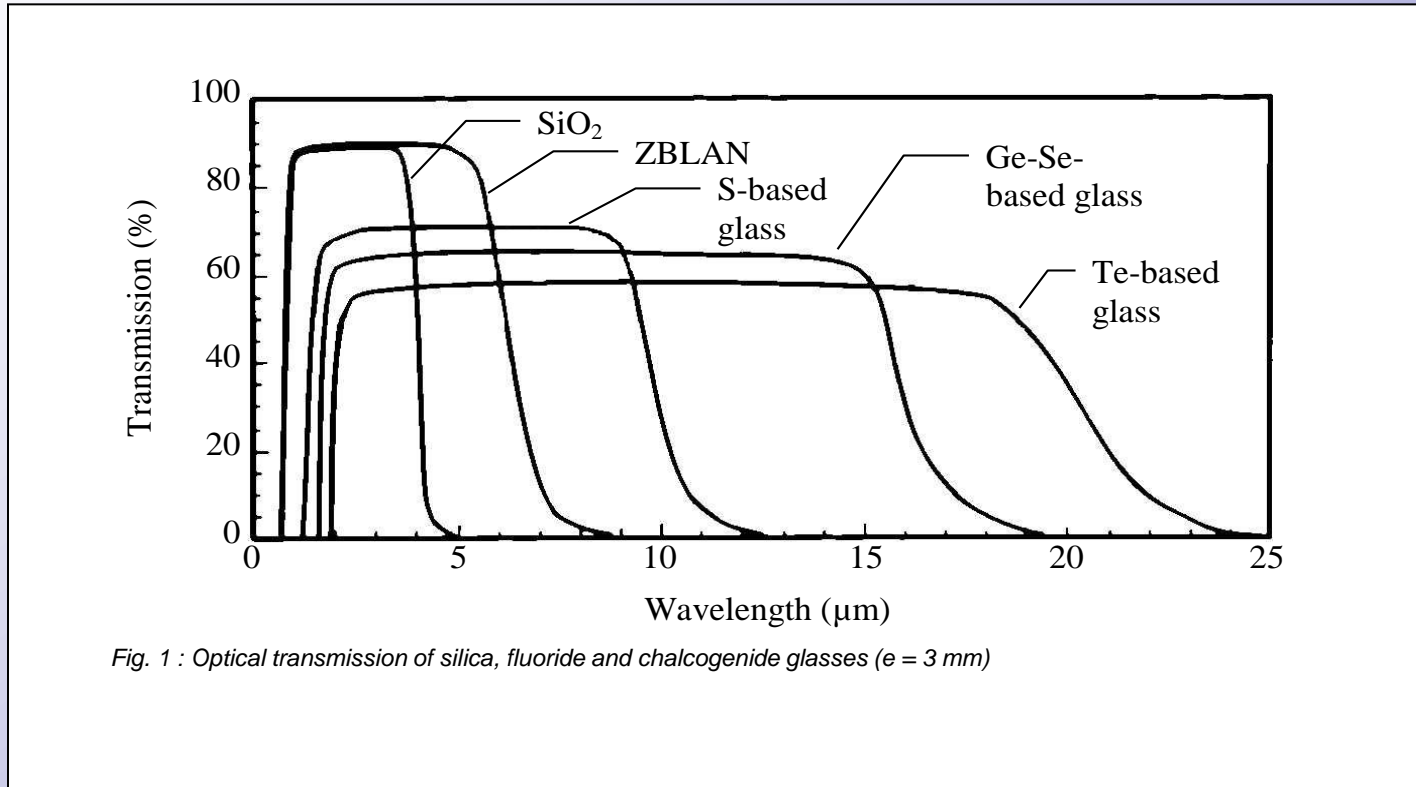


**Silice amorphe**

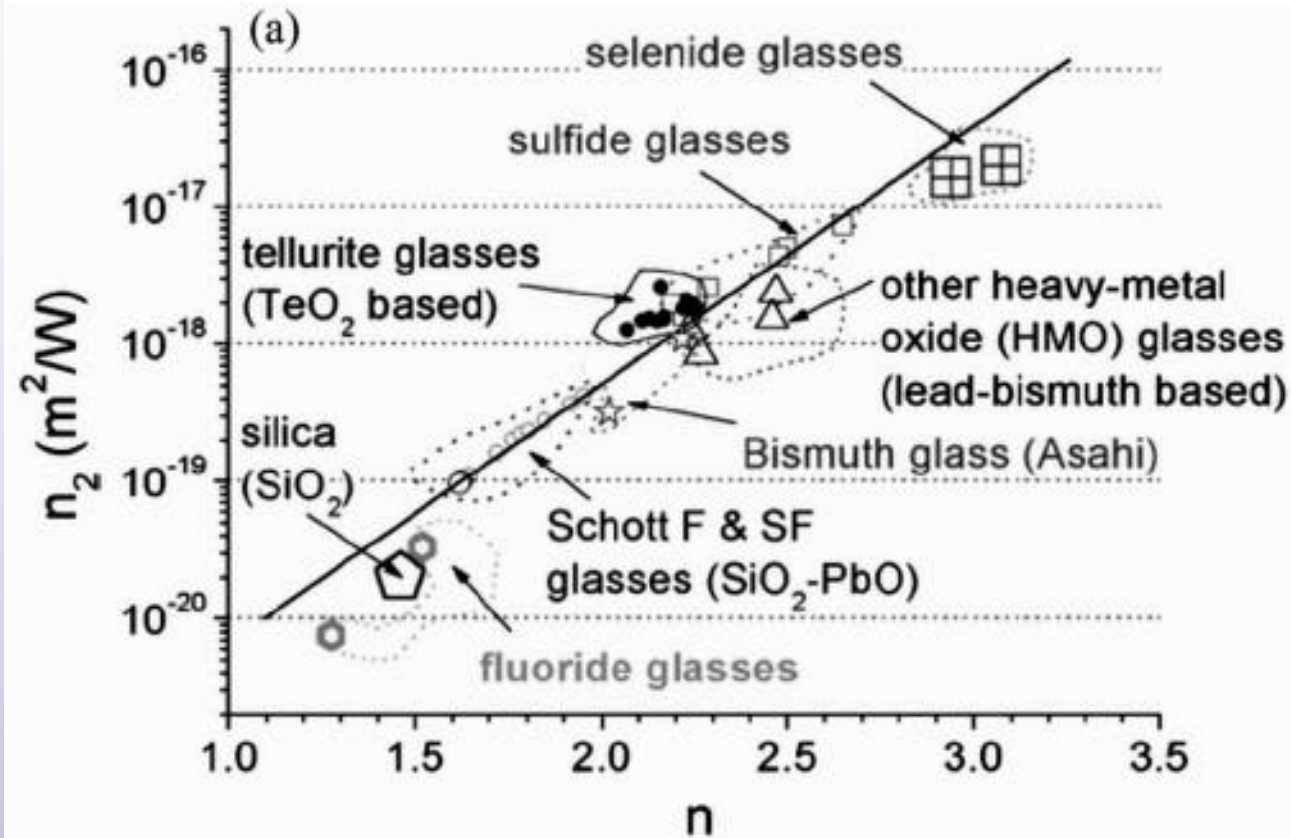
**Structure/propriétés**



## Transmission optique



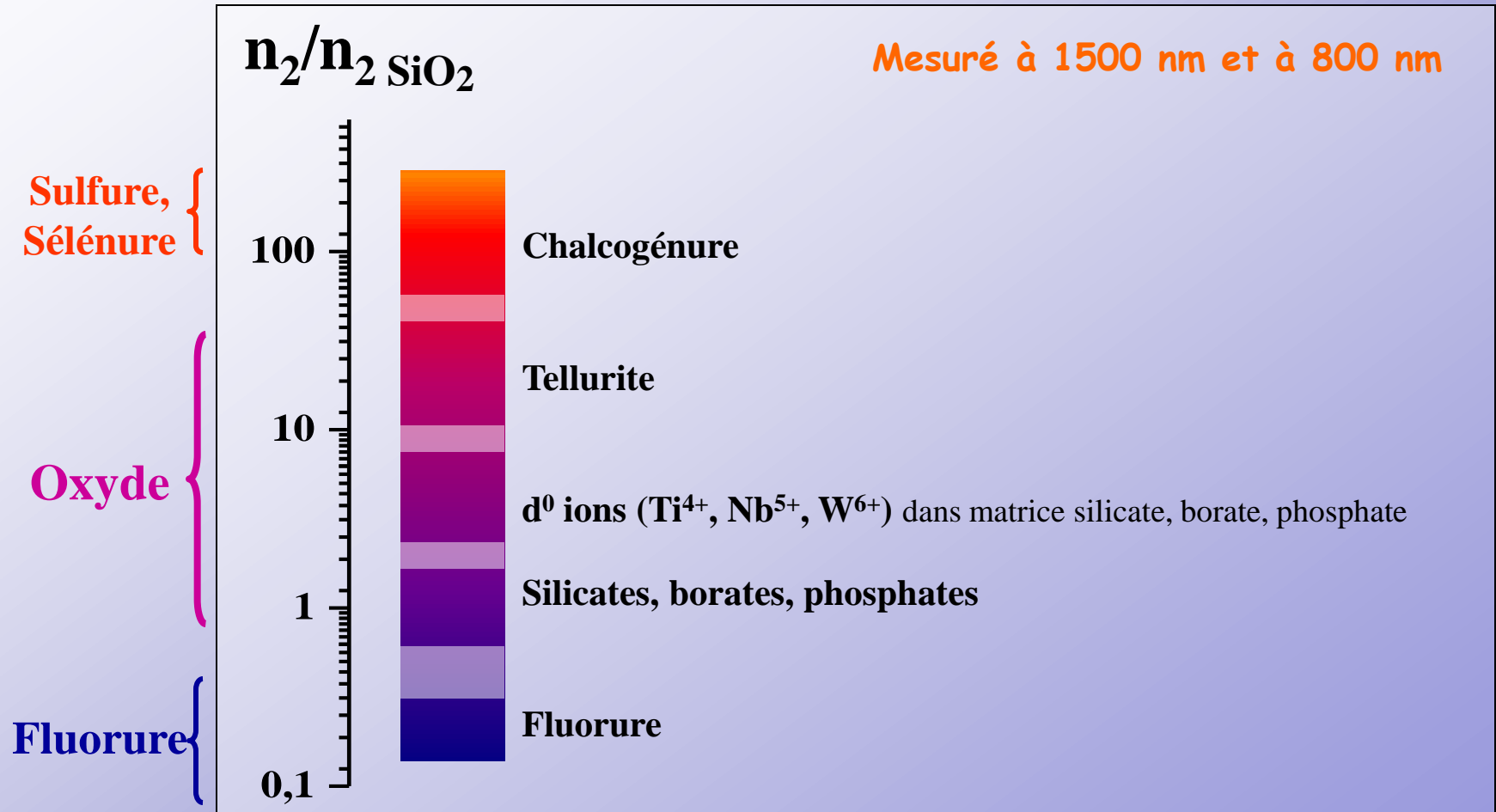
# Verres



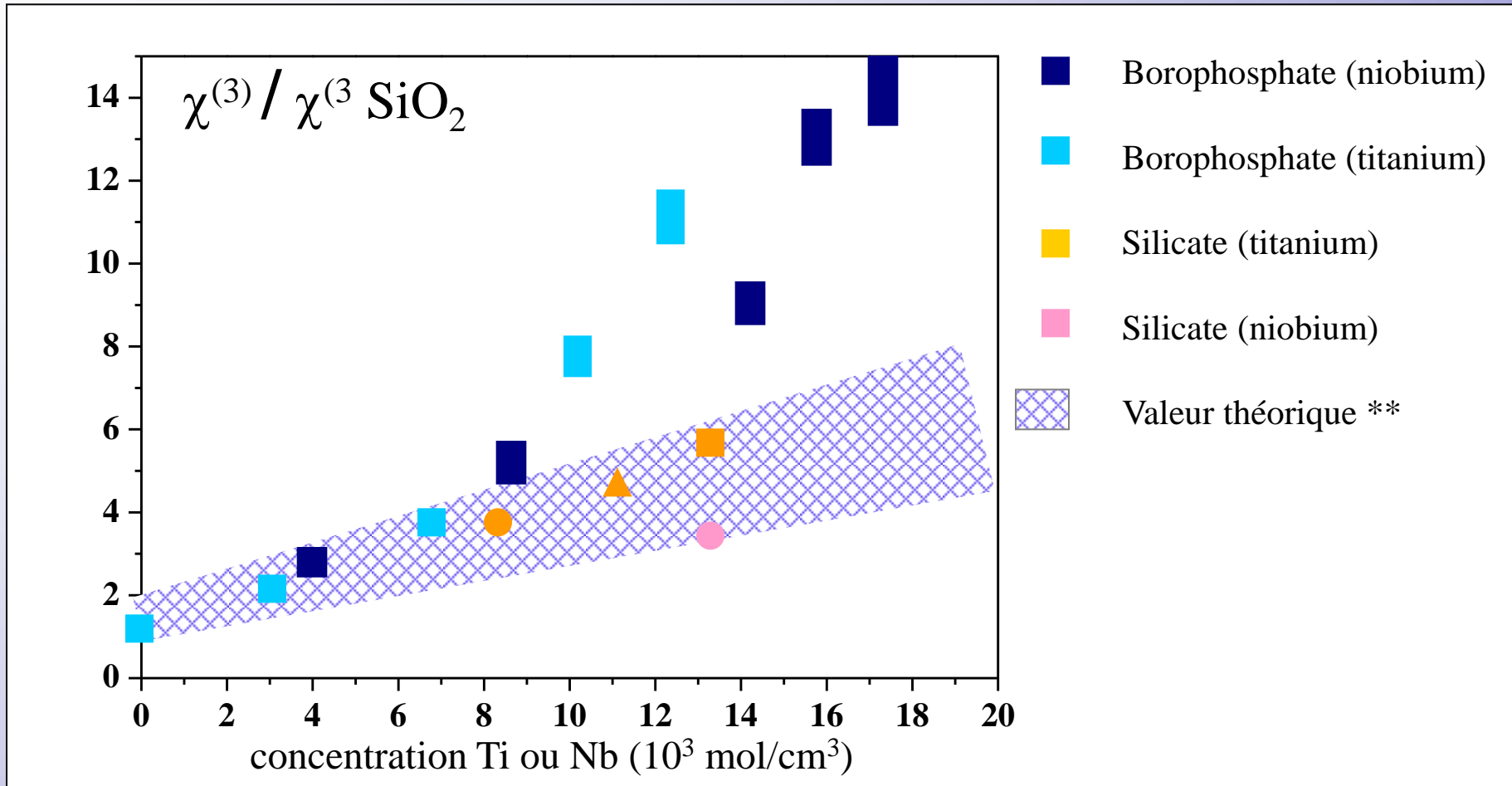
Susceptibilité d'ordre trois

$$n = n_0 + n_2 I$$

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$$



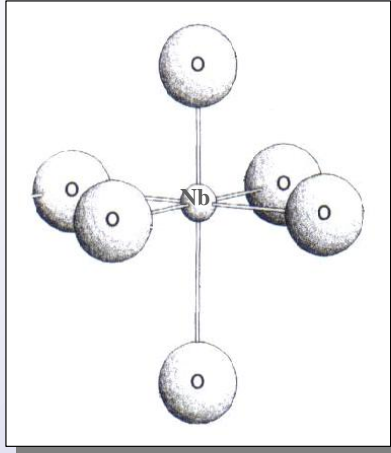
Mesuré à 800 nm



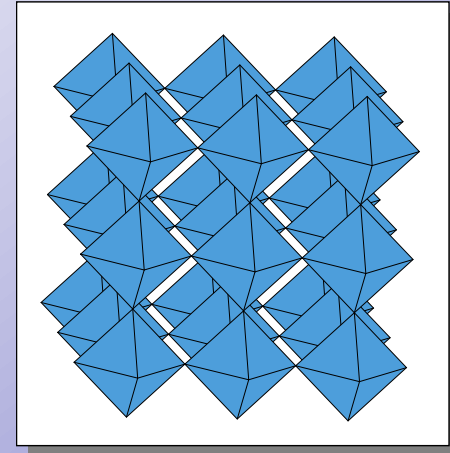
Etablissement d'un réseau 3D niobates ou chaînes 1D oxyde de titane

Faible concentration en niobium

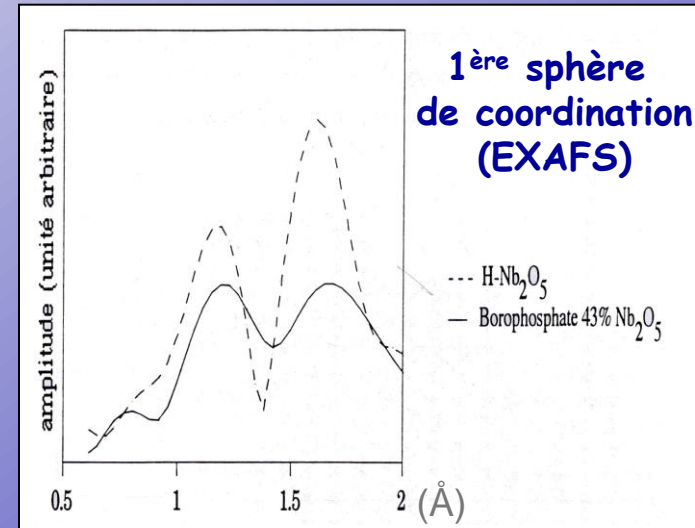
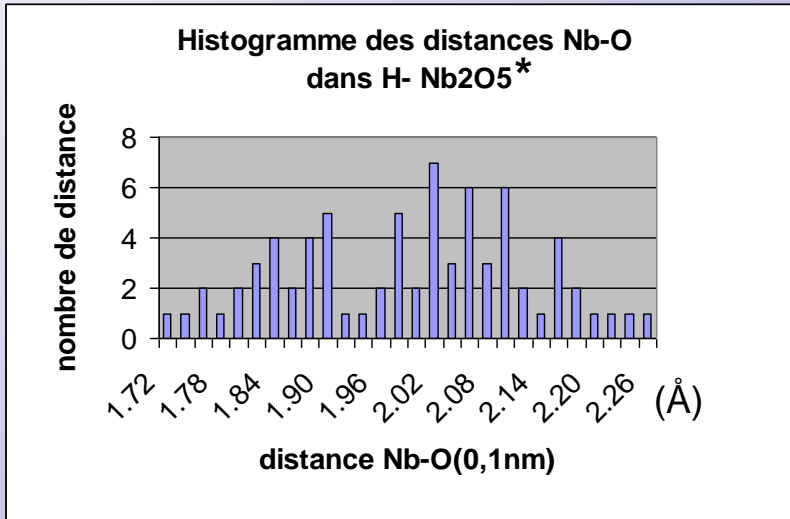
Nb-O courte



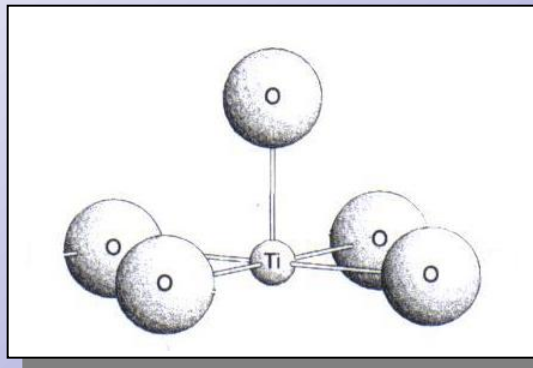
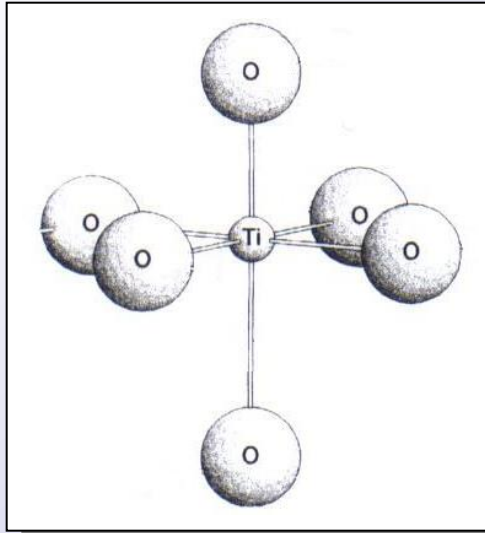
Forte concentration en niobium



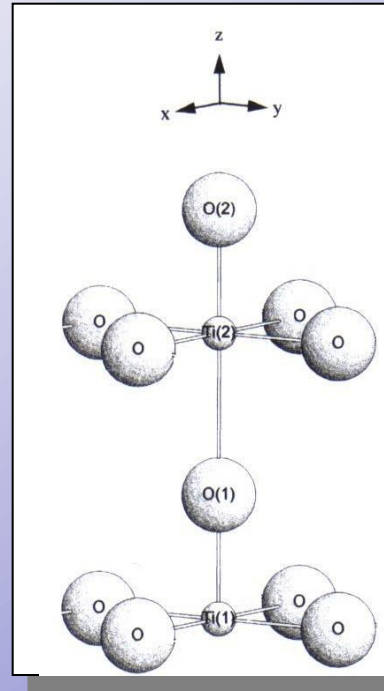
### Distribution des distances Nb-O



## Faible concentration en titane



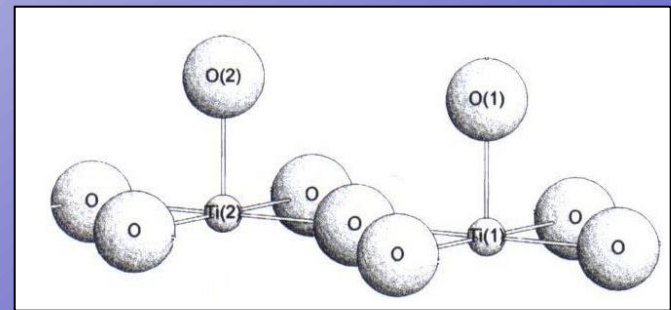
## Forte concentration en titane

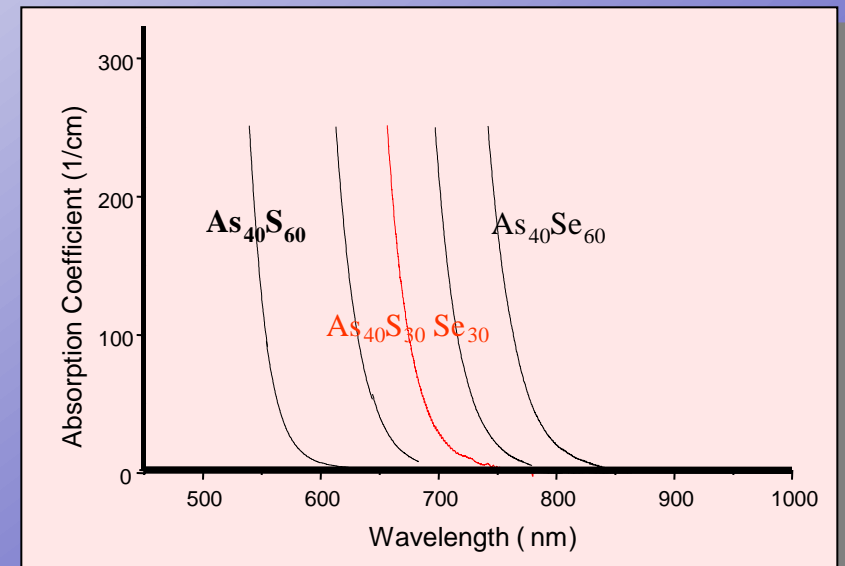
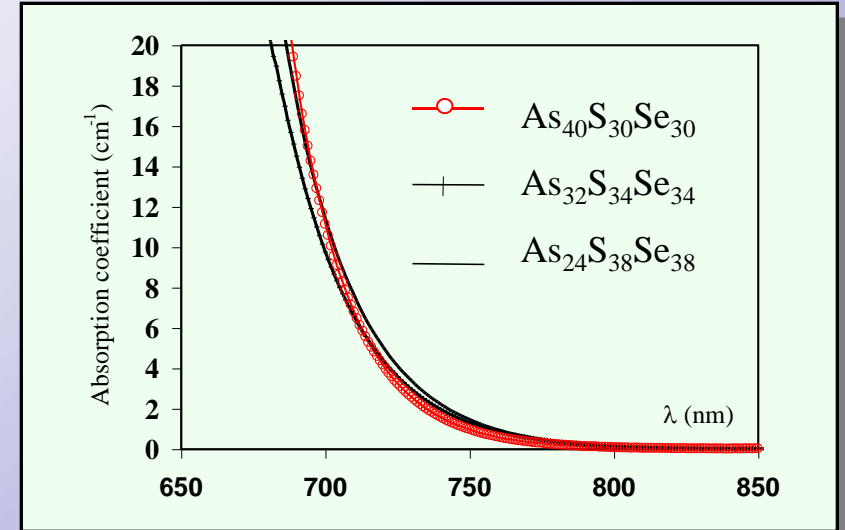
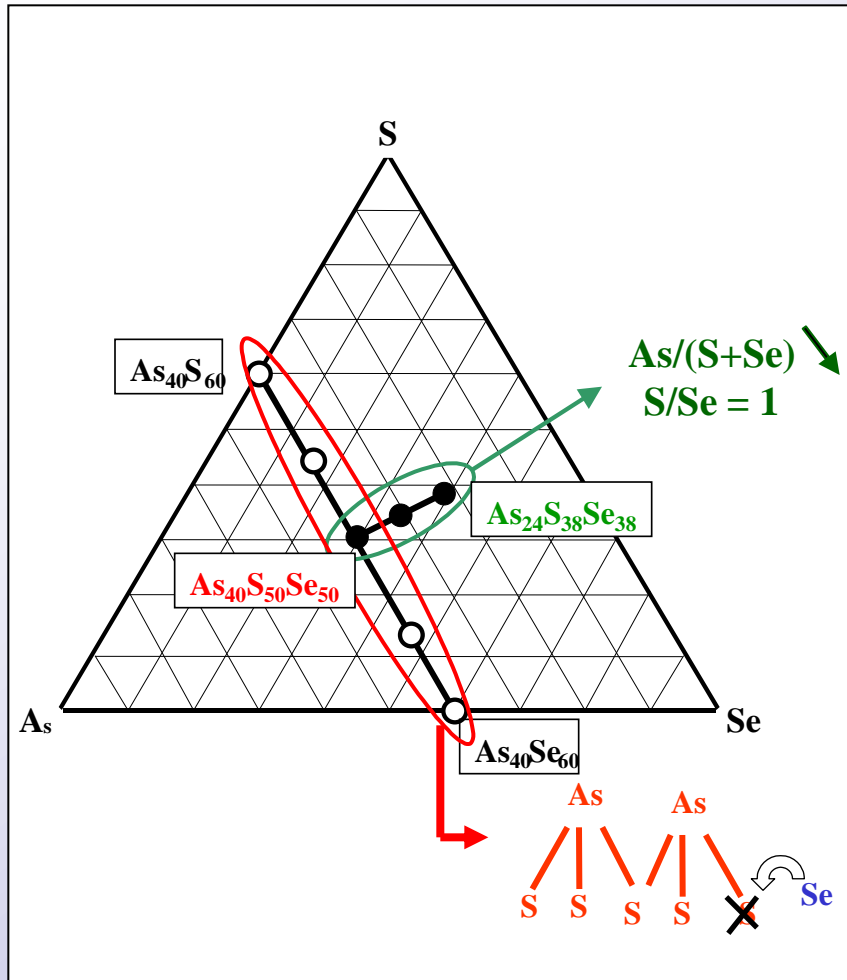


Phosphate et Borophosphate

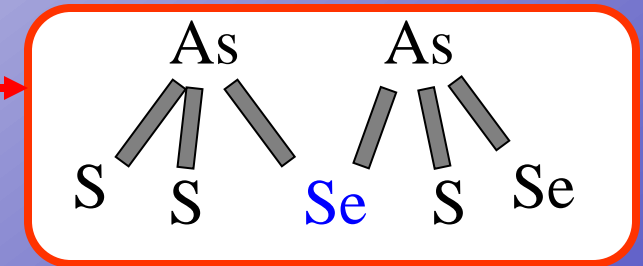
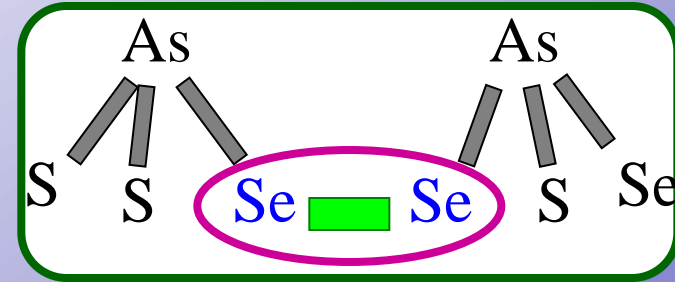
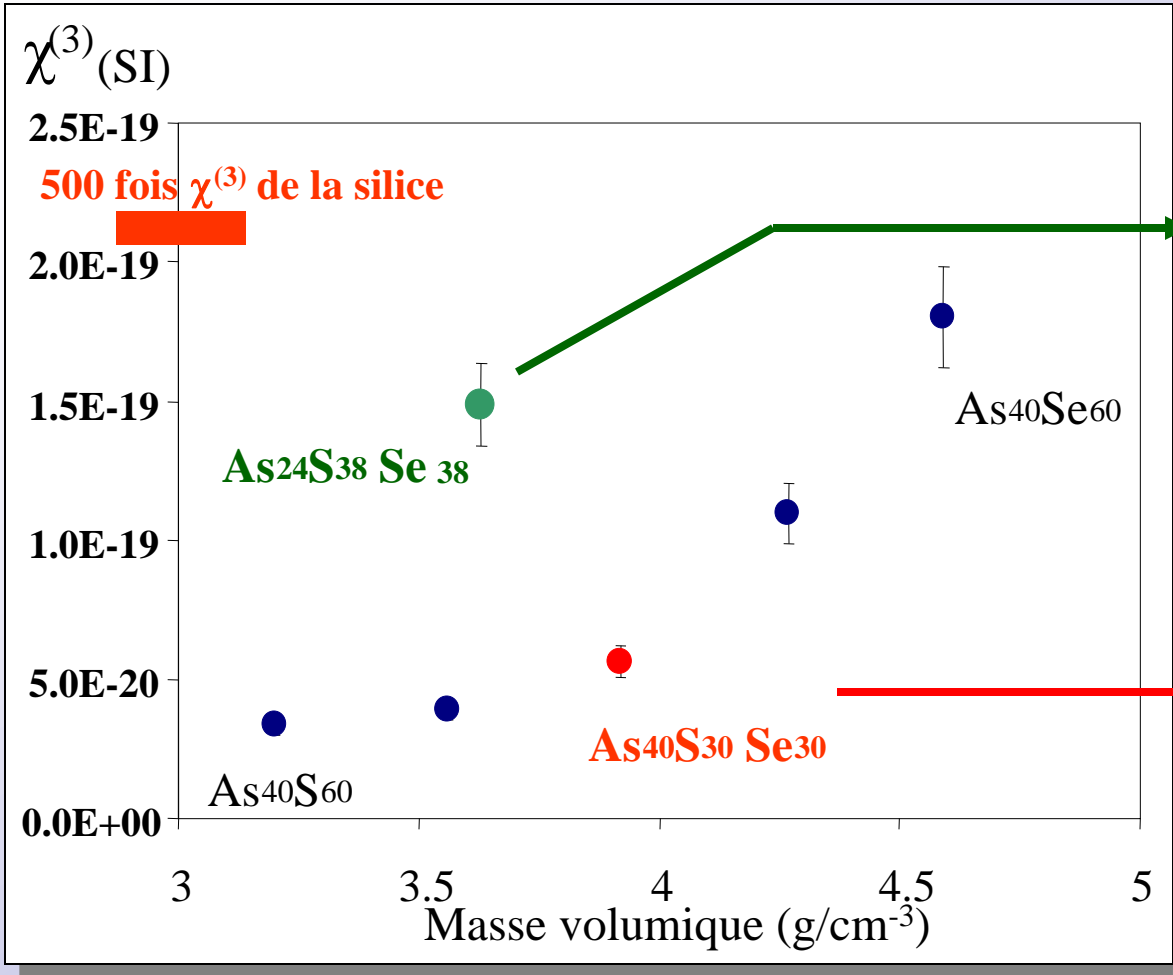


Silicate





Mesuré à 1,6  $\mu\text{m}$



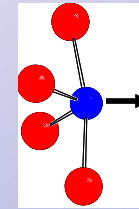
$\lambda = 1.6 \mu\text{m}$ ;  $\tau = 100 \text{ fs}$ ;  $E_p = 4 \cdot 10^{-6} \text{ J}$ ;  $f_p = 80 \text{ MHz}$ ;



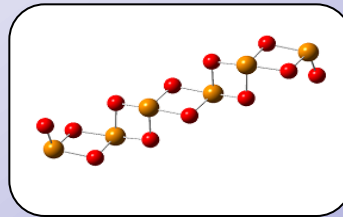
## Verres à base de $\text{TeO}_2$ : matériaux prometteurs pour l'optoélectronique

Origine de ces propriétés

- paire électronique libre de Te(IV) ( $\text{Te}^{4+}$ :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ )

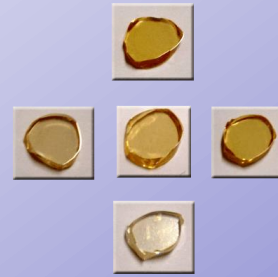


- influence de la structure (ordre à **courte** et à **moyenne** distances)



→ nécessite une meilleure connaissance de la structure réelle des verres:

- *Spectroscopies Raman et IR*
- *Modélisation: dynamique de réseaux (software Lady)*
  
- *EXAFS, XANES*
- *RMN*
  
- *Diffraction des rayons X et des neutrons*
- *Diffusion totale des rayons X et des neutrons*
- *Modélisation à l'échelle atomique*

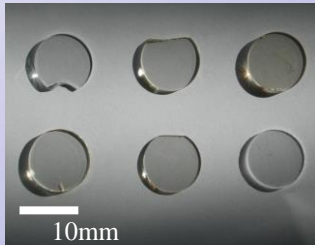


## Verres à base de $\text{TeO}_2$ : nouveaux domaines vitreux

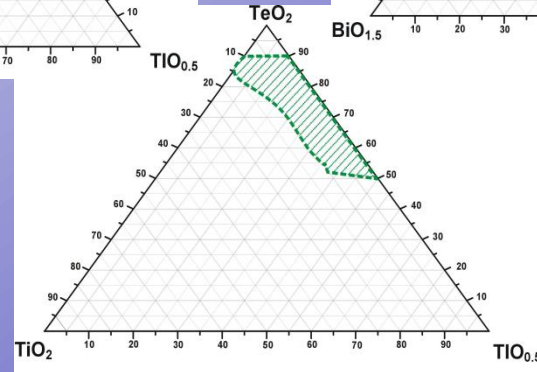
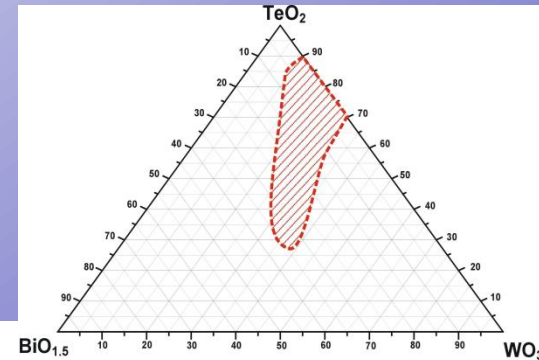
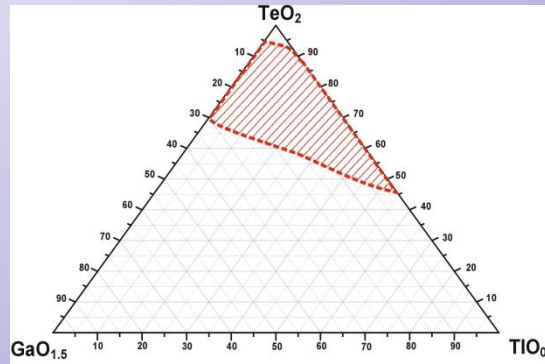
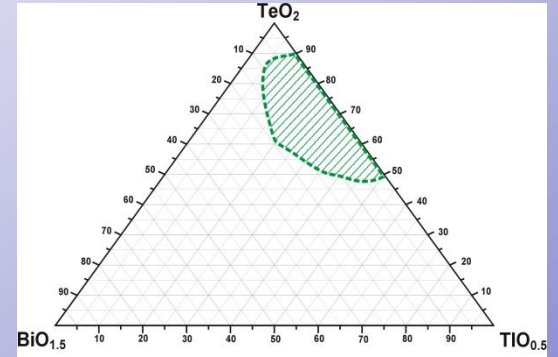
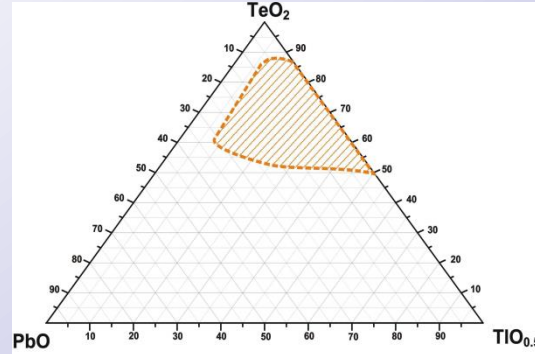


*Fusion en creuset platine*

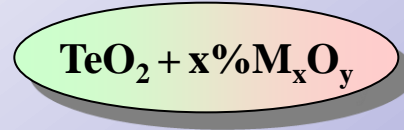
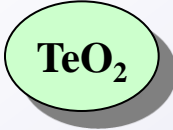
*Mise en forme: trempé à l'air du mélange fondu entre deux blocs métalliques séparés par un anneau*



*Recuit / Polissage*

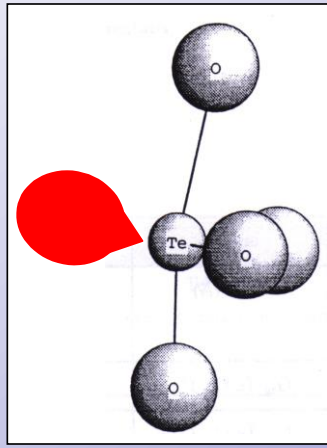


*Domaines vitreux à 800°C*

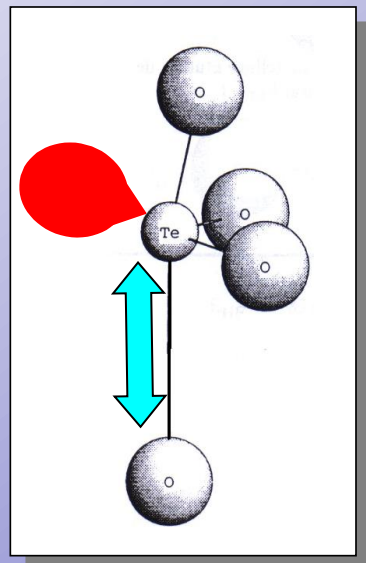


Dépolymérisation avec l'ajout d'oxyde modificateur

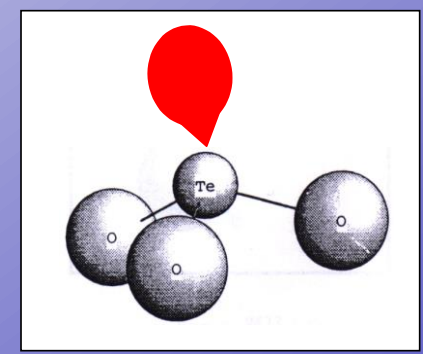
$\text{TeO}_4$  disphénoïde



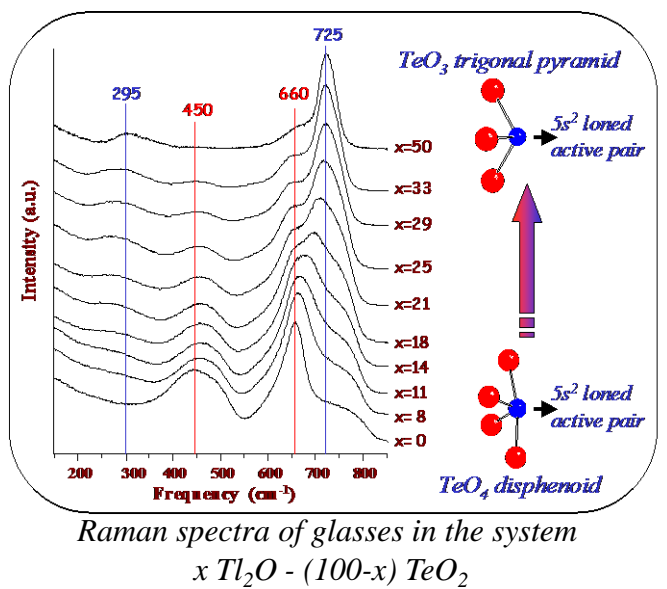
$\text{TeO}_{3+1}$  entité



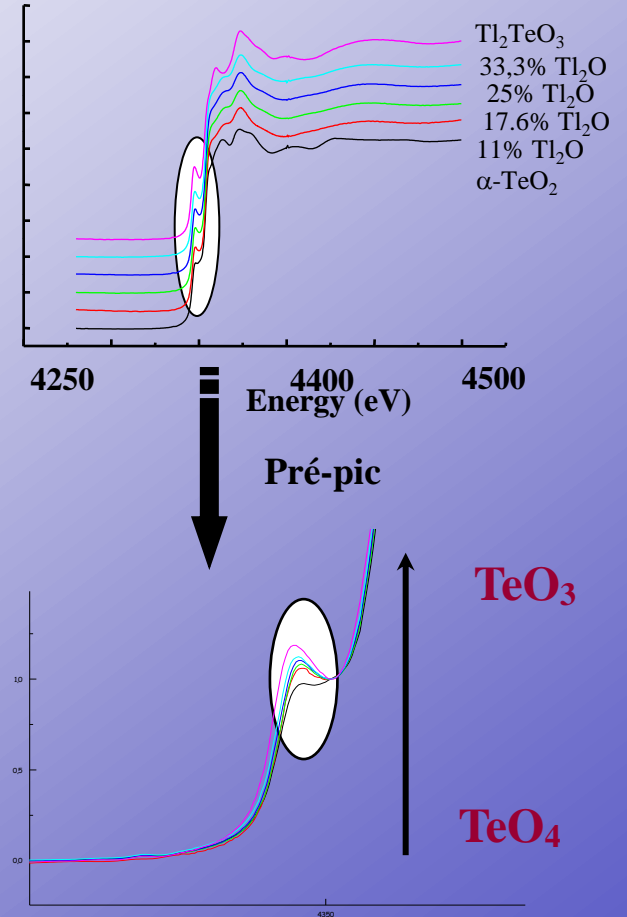
$\text{TeO}_3$  pyramide triangulaire



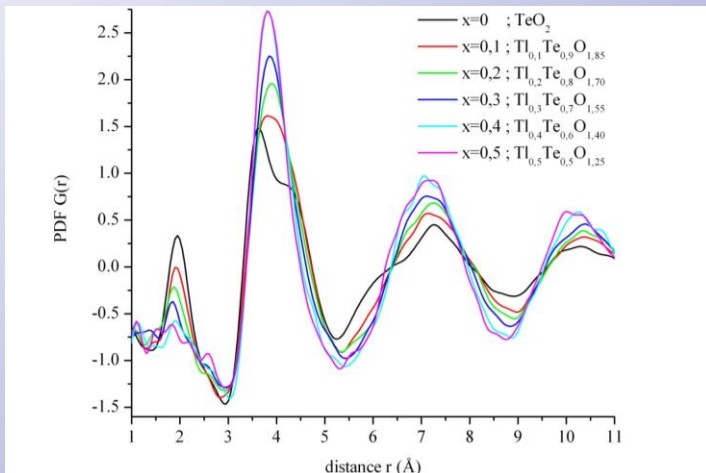
### Diffusion Raman



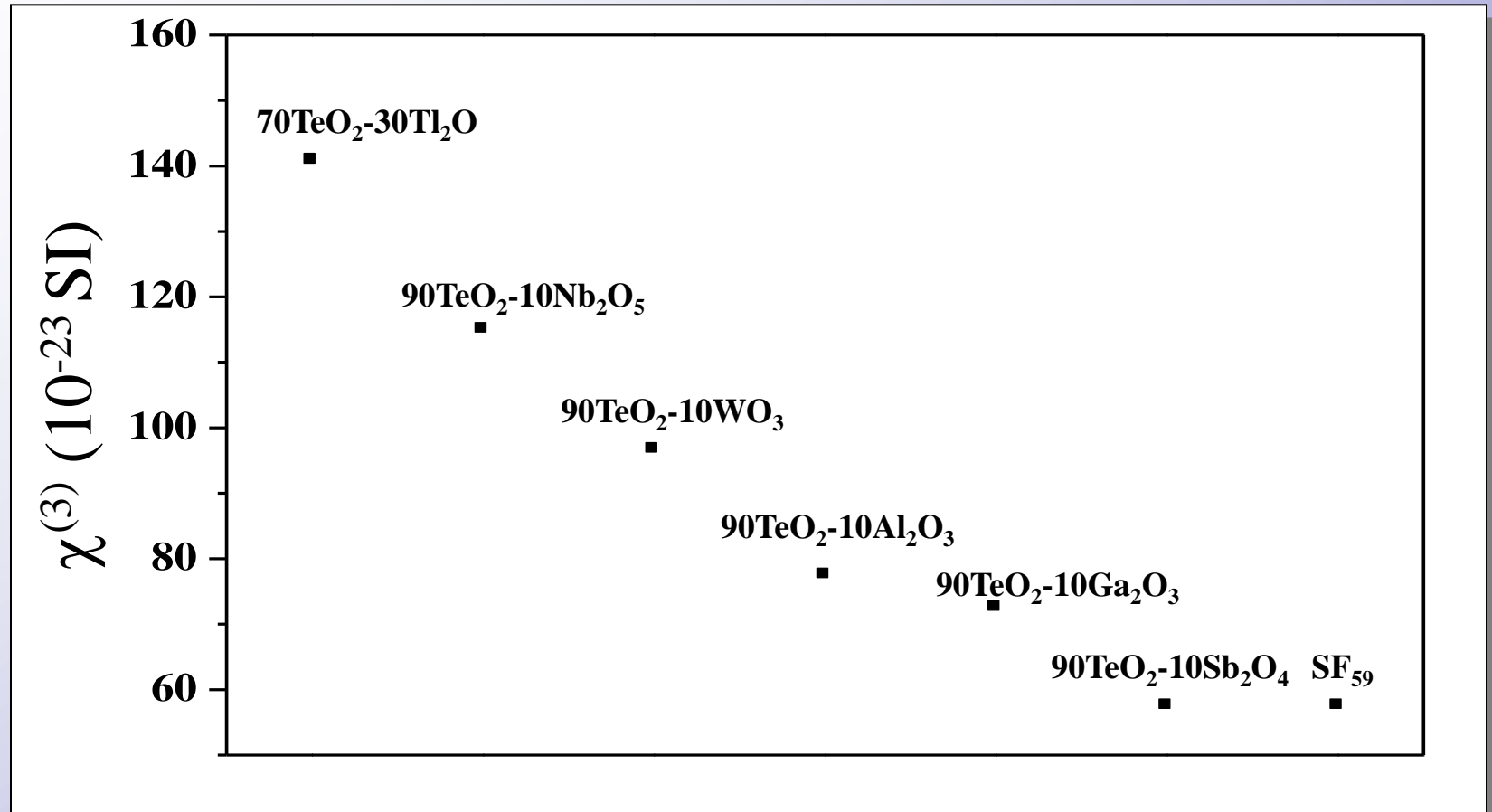
### XANES au seuil Te-LIII



### Diffusion totale des rayons X



Dépolymérisation du verre avec l'ajout de  $\text{Tl}_2\text{O}$

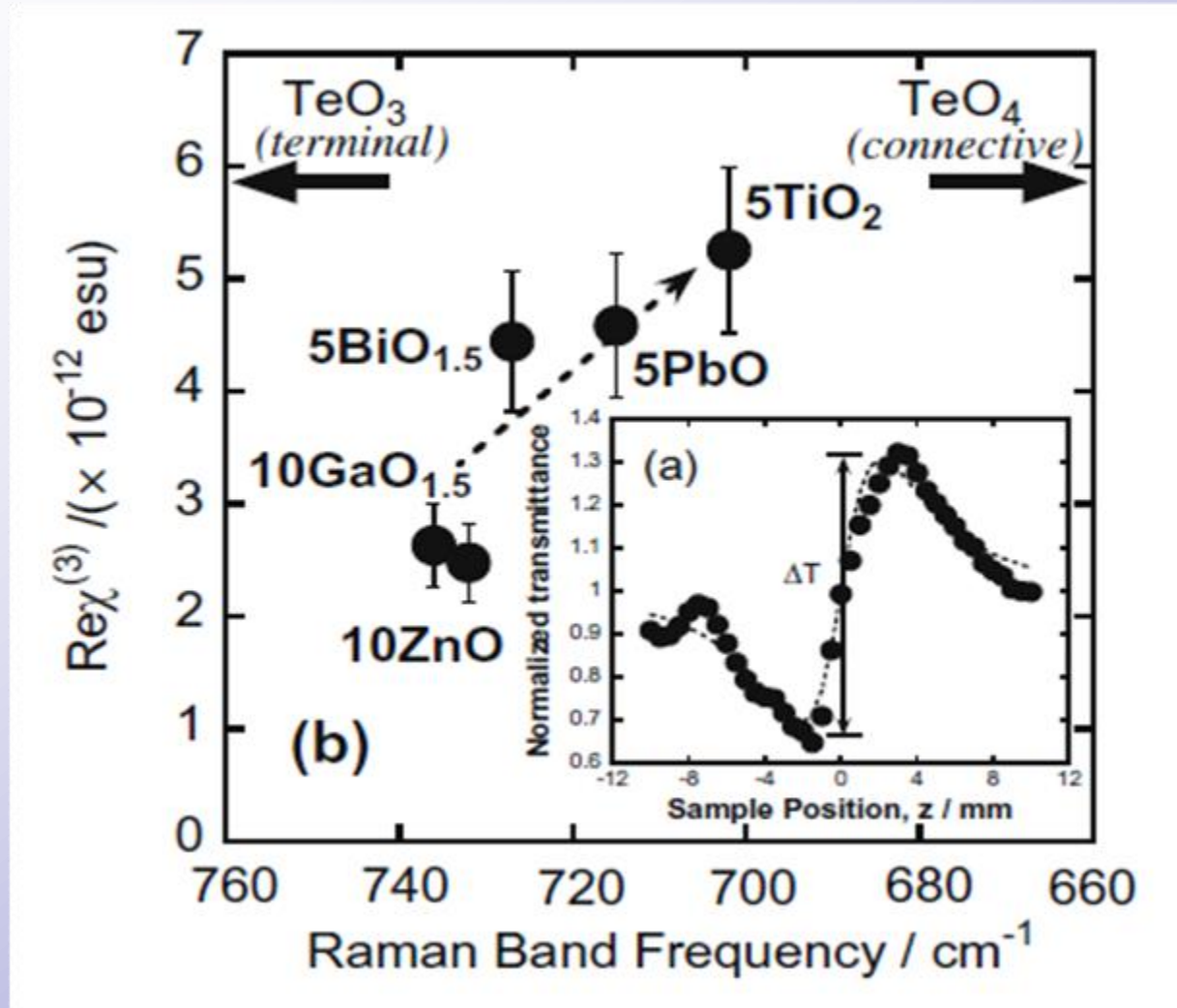
Mesuré à 1,5  $\mu\text{m}$ 
$$ns^2 \text{ de Tl} \gg d^0 \gg d^{10}$$

## Mesuré à 800 nm

Glasses	$\chi^3 \text{ m}^2/\text{V}^2 (10^{-23}) \pm 10\%$
85TeO <sub>2</sub> -15BaO	323
85TeO <sub>2</sub> -15TiO <sub>2</sub>	395.5
90TeO <sub>2</sub> -10TiO <sub>2</sub>	421.6
75TeO <sub>2</sub> -25TiO <sub>0.5</sub>	482.3
60TeO <sub>2</sub> -40TiO <sub>0.5</sub>	476.1
50TeO <sub>2</sub> -50TiO <sub>0.5</sub>	294
85TeO <sub>2</sub> -15NbO <sub>2.5</sub>	350.6
58TeO <sub>2</sub> -36TiO <sub>0.5</sub> -5BiO <sub>1.5</sub>	632.2
66.5TeO <sub>2</sub> -28.5TiO <sub>0.5</sub> -05PbO	580
56TeO <sub>2</sub> -24TiO <sub>0.5</sub> -20PbO	567
57TeO <sub>2</sub> -38TiO <sub>0.5</sub> -05PbO	562
51TeO <sub>2</sub> -34TiO <sub>0.5</sub> -15PbO	510.05
54TeO <sub>2</sub> -36TiO <sub>0.5</sub> -10GaO <sub>1.5</sub>	445.4
58.5TeO <sub>2</sub> -39TiO <sub>0.5</sub> -2.5GaO <sub>1.5</sub>	359.5

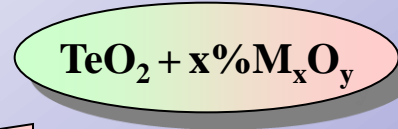
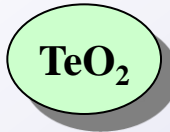
**Influence de la concentration et du rapport TeO<sub>4</sub>/TeO<sub>3</sub>**





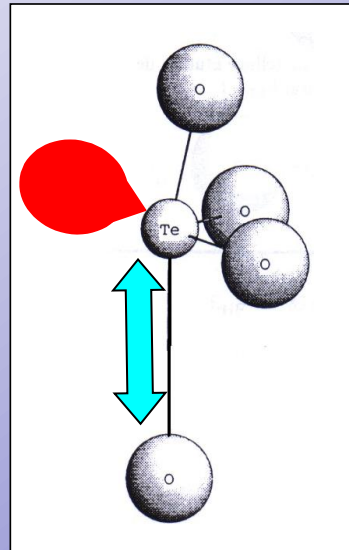
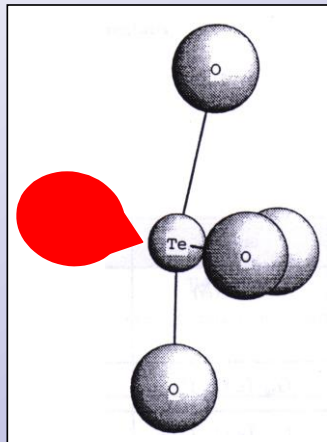
Influence de la concentration et du rapport  $\text{TeO}_4/\text{TeO}_3$

## Relation structure / propriétés non-linéaires des verres tellurites

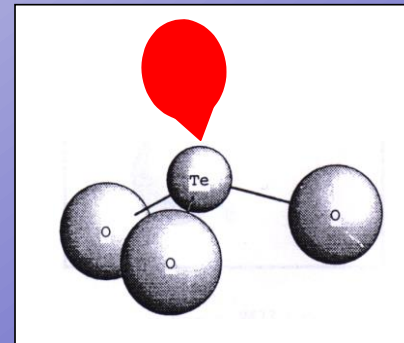


Entité TeO<sub>3+1</sub>

Disphénoïde TeO<sub>4</sub>



Pyramide triangulaire TeO<sub>3</sub>

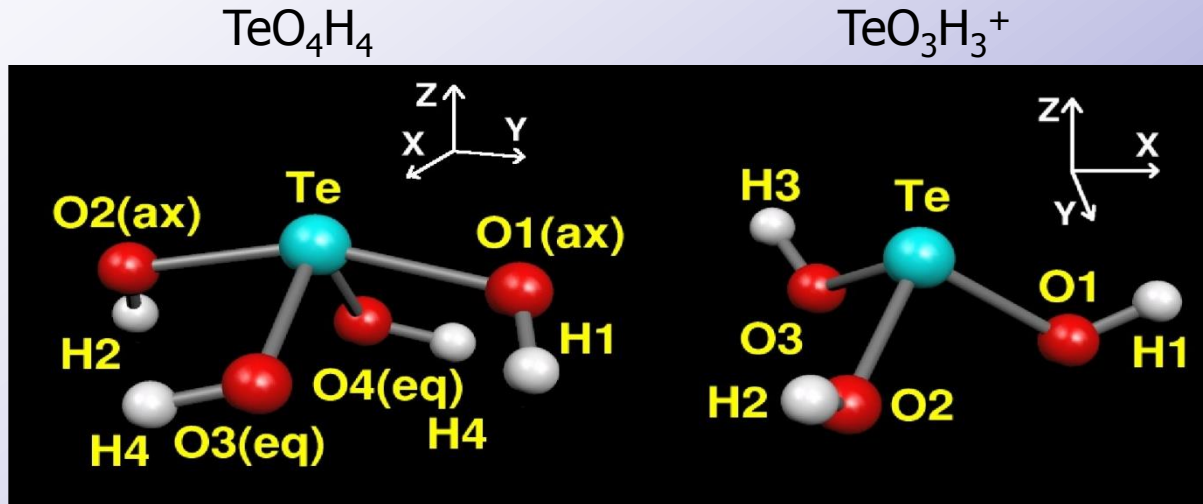


**Decrease of polarisability and hyperpolarisability**



Calcul des propriétés optiques non-linéaires

Calculs ab initio (DFT), orbitales moléculaires sur les unités structurales  $\text{TeO}_4$  et  $\text{TeO}_3$ .



	$\text{TeO}_4\text{H}_4$	$\text{TeO}_3\text{H}_3^+$	Remark
$\langle \gamma^{\text{Te}/p} \rangle$	<u>470</u>	203	$\gg$
$\langle \gamma^{\text{Te-O}/p} \rangle$	206	175	$\sim$
$\langle \gamma^{\text{O}/p} \rangle$	71	60	$\sim$
$\langle \gamma^{\text{O-H}/p} \rangle$	39	17	Small values
$\langle \gamma^{\text{cluster}} \rangle$	2018	1134	$\sum \langle \gamma^{\text{bond}} \rangle$

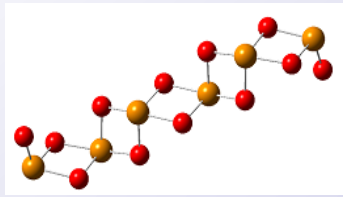
Paire libre  $5s^2$  (Te  $lp$ ) dans la géométrie  $\text{TeO}_4$  est à l'origine de la forte hyperpolarisabilité des verres à base de  $\text{TeO}_2$

### Calcul des propriétés optiques non-linéaires

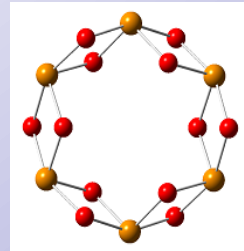
Calculs ab initio (DFT) , “approche moléculaire”

Détermination géométrique de clusters  $(\text{TeO}_2)_p$

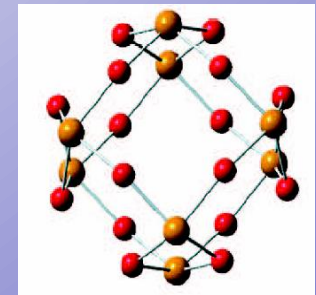
*Clusters stables plus ou moins réalistes*



1D « chain-like »;  $p=6$



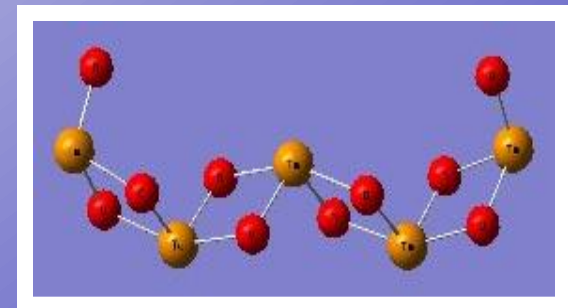
2D « circle »;  $p=6$

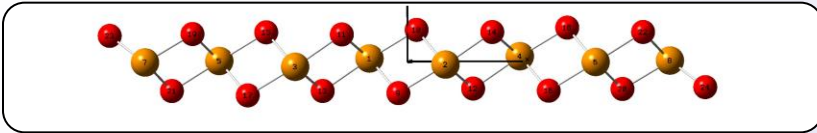


3D « cage »;  $p=8$

### Susceptibilité non-linéaire $\chi^3$

- $\chi(3)$  structure type “chaîne linéaire”  $\sim \chi(3)$  (exp.)
- **La polymérisation** contribue fortement à l’hyperpolarisabilité. (Paire libre Te: 5%!!); délocalisation électronique le long des chaînes.





8TeO<sub>2</sub>



Par unité TeO<sub>2</sub>

	N	$\alpha$	$\gamma$
PL/Te	8	145,8	10072
PL/Op	28	73,5	35252
Te-O <sub>ax</sub>	14	125,4	91328
Te-O <sub>eq</sub>	14	90,2	42806
=O†	8	29,9	10072
Total	72	464,8	189531

	N	$\alpha$	$\gamma$	pourcentage
PL/Te	1	18,2	1259	5%
PL/Op	4	10,5	5036	20%
Te-O <sub>ax</sub>	2	17,9	13047	51%
Te-O <sub>eq</sub>	2	12,9	6115	24%

Analyse des orbitales moléculaires localisées



La plus grande contribution aux valeurs de  $\gamma$  vient des liaisons Te-O au sein des ponts Te-O-Te

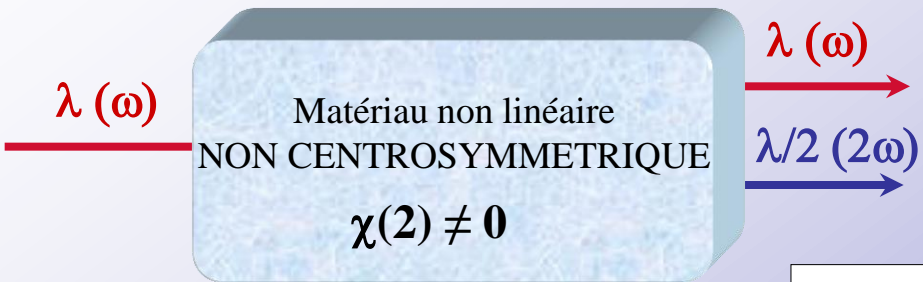
Les liaisons Te-O<sub>ax</sub> fournissent 51% de la valeur de  $\gamma$

Les liaisons Te-O<sub>eq</sub> fournissent 24% de la valeur de  $\gamma$

} 75% des valeurs de  $\gamma$  sont situés dans les ponts Te-O-Te

Tandis que les paires libres des atomes de tellure n'en fournissent que 5%.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 ( \chi^{(1)}\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(3)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \dots )$$



**Génération de second harmonique (doublage de fréquence)**

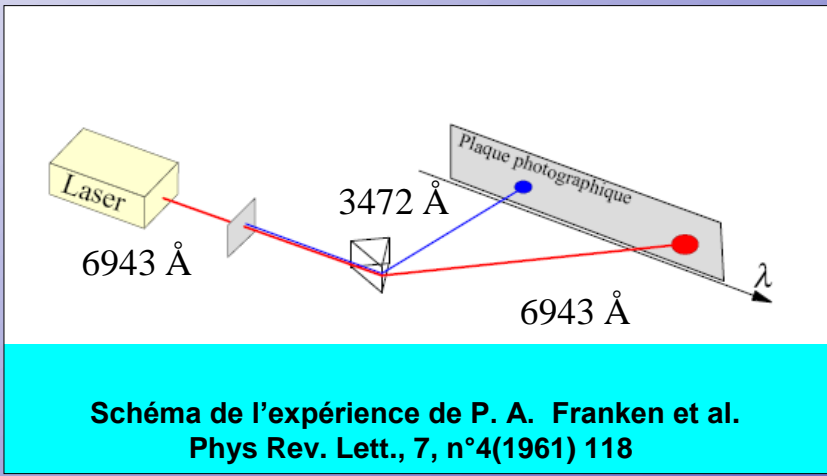


Schéma de l'expérience de P. A. Franken et al. Phys Rev. Lett., 7, n°4(1961) 118

Le rayonnement du laser après avoir traversé le cristal de quartz est dévié par un prisme. Le développement de la plaque photographique permet d'observer le rayonnement incident (rouge) et le rayonnement de longueur d'onde moitié (bleu).

$$\vec{P}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}}^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

Milieux anisotropes  $\Leftrightarrow$  *certains cristaux*  $\Leftrightarrow \chi^{(2)} \neq 0$

**LiNbO<sub>3</sub>** :  $d_{33} = 34,40$  pm/V; utilisé dans les dispositifs électro-optiques



Verre (isotropie)



$$\chi^{(2)} = 0$$

$\chi^{(2)} \neq 0$ ; *Isotropie brisée par des contraintes extérieures*

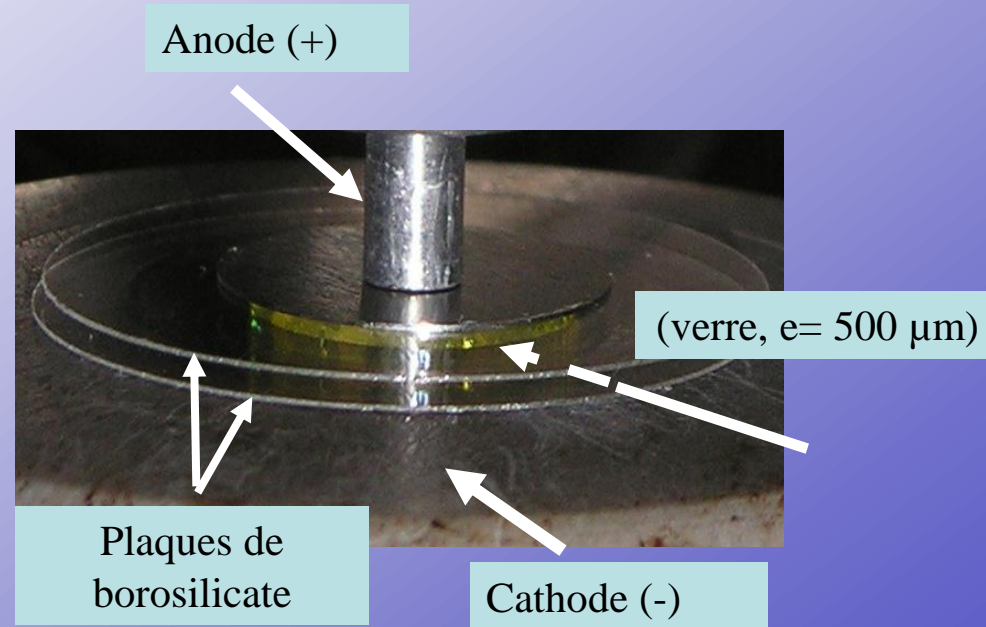
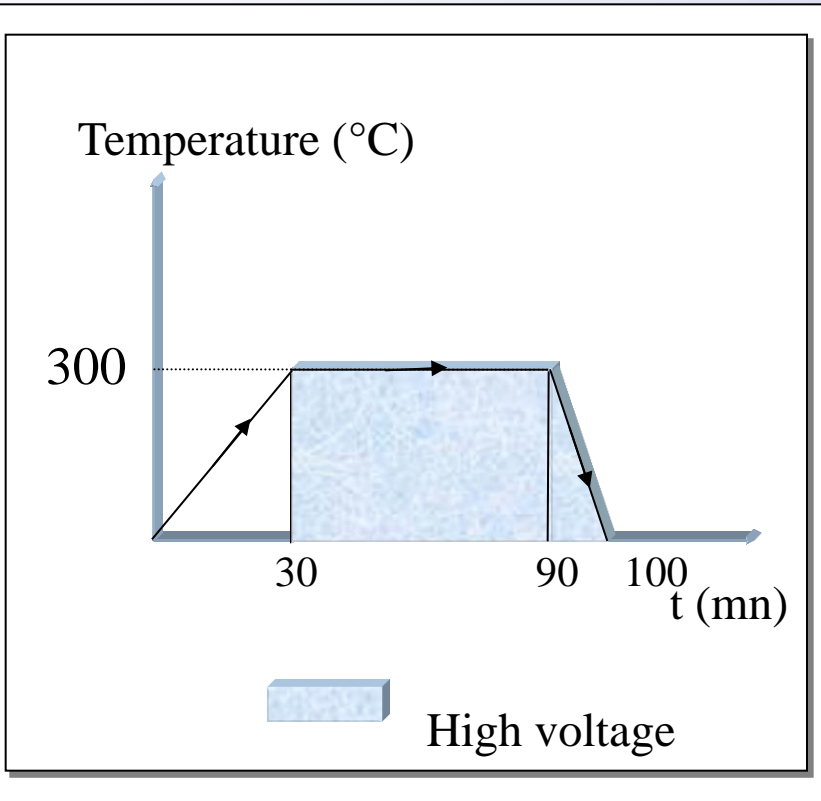
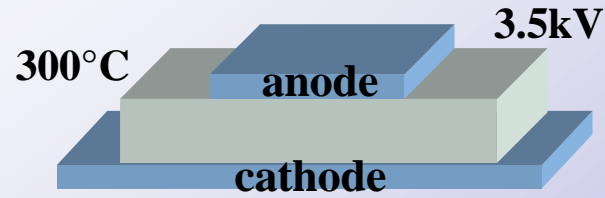
**Poling thermique**

**Poling optique**

Poling thermique assisté par irradiation

Cristallisation phase noncentrosymétrique dans un verre

## Poling thermique

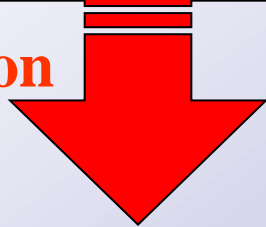




### Poling thermique

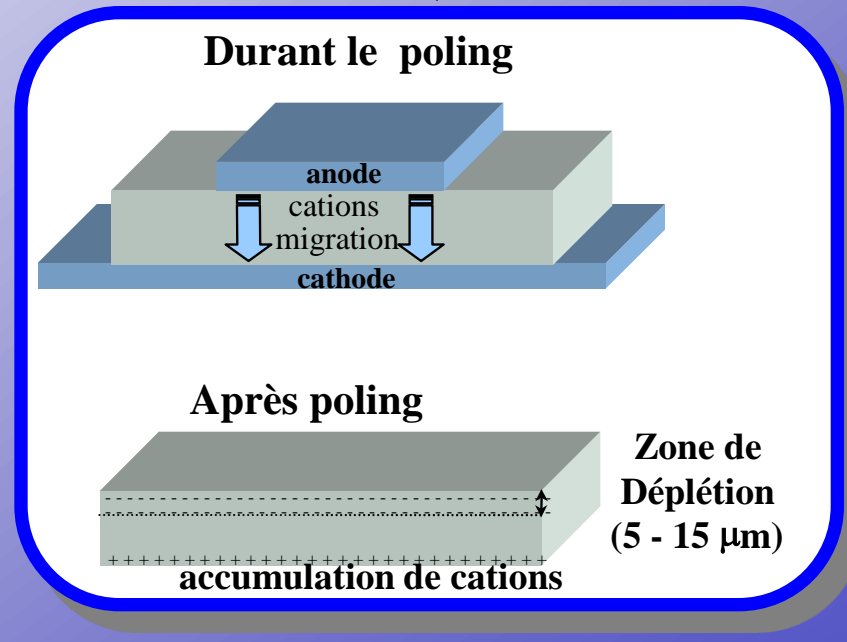
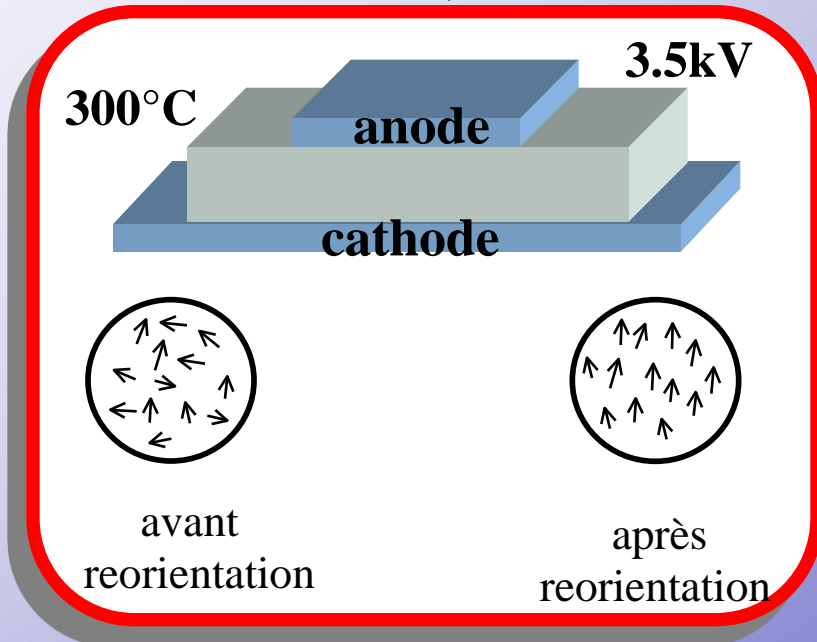
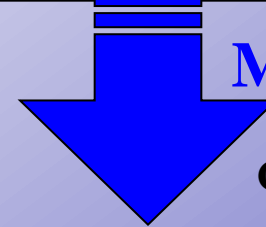
$$\chi^{(2)} = \frac{N\beta\mu E_l}{5kT} + \chi^{(3)}(\omega, \omega, 0)E_{dc}$$

**Reorientation**  
Sous champ E



$\beta$  : hyperpolarisabilité  
 $N$  : concentration de molécules  
 $\mu$  : moment dipolaire permanent  
 $E_{dc}$  : champ électrique induit par poling  
 $E_l$  : Champ électrique local

**Migration**  
Création  $E_{dc}$





## Poling thermique

85TeO<sub>2</sub> - 15WO<sub>3</sub> (mol%)

Pas de modification structurale

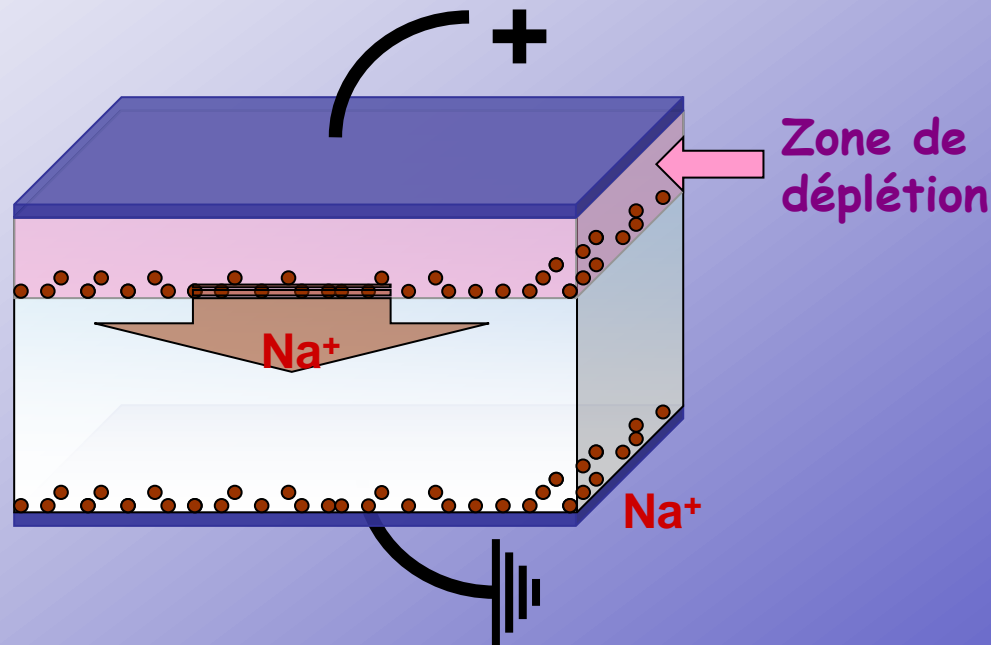
Migration de Na<sup>+</sup>

En fonction des conditions de poling (température, tension, durée):

zone de déplétion entre 5 mm et 10 mm

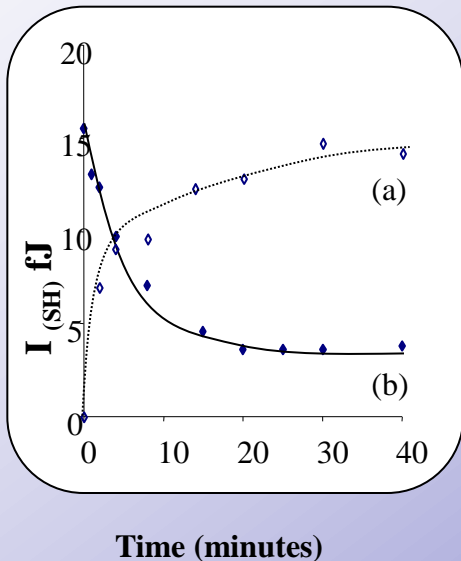
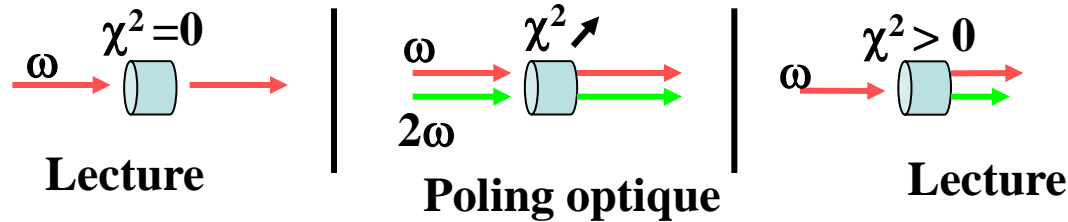
$\chi(2) \approx 1.50 \text{ pm/V}$

$\chi(2) \approx 1.0 \text{ pm/V (SiO}_2\text{)}$



### Poling optique

Anisotropie locale induite lorsque deux champs électriques intenses de fréquences ( $\omega$ ,  $2\omega$ ) interagissent avec le matériau.



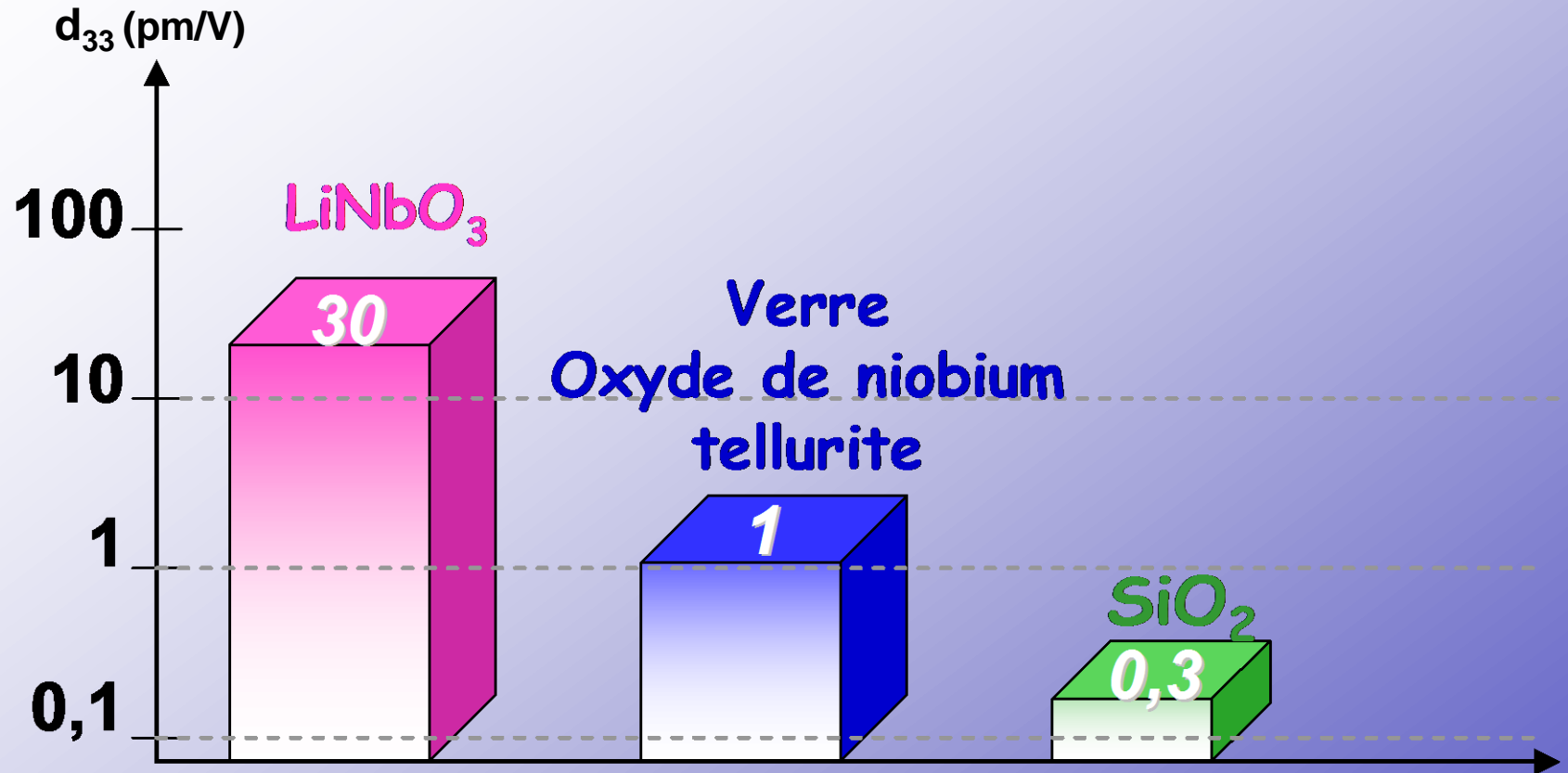
### GSH: verre 70 mol% $\text{TeO}_2$ - 30 mol% $\text{ZnO}$

- (a) *SHG evolution versus writing time*  
 ( $I_{1064} = 2.9, I_{532} = 0.70$ )  
 (b) *SHG evolution versus reading time*  
 ( $I_{reading} = 2 \text{ GW/cm}^2$ ).

Laser source: Nd/YAG 1064 nm  
 Pulse duration: 70ps  
 Repetition rate: 10Hz

Evolution du signal de SH caractéristique de l'inscription et de l'effacement d'une  $\chi(2)$  par poling optique:

- intensité augmente et atteint un maximum;
- le signal décroît exponentiellement (en environ 6 min; effacement de la non-linéarité photo-induite lors de la lecture).





**Merci pour votre attention**

**Remerciements: SPCTS: O. Masson, M. Colas, J.R. Duclère, A. Berghout, O. Noguera, A. Mirgorodsky, D. Hamani, G. Delaizir, J. Cornette.**

**V. Rodriguez (ISM, Bordeaux), E Fargin (ICMCB, Bordeaux), T. Cardinal (ICMCB, Bordeaux)**

**V. Couderc (XLIM, Limoges); M. Nogami, T. Hayakawa (NITECH Nagoya, Japon)**

**S. Suehara (NIMS Tsukuba, Japon); M. Smirnov (Fock Institute of Physics, Saint-Pétersbourg, Russie)**