



HAL
open science

Génération de second harmonique dans des verres oxydés polarisés thermiquement

Virginie Nazabal

► **To cite this version:**

Virginie Nazabal. Génération de second harmonique dans des verres oxydés polarisés thermiquement. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1999. Français. NNT: . tel-00010068

HAL Id: tel-00010068

<https://theses.hal.science/tel-00010068>

Submitted on 8 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Virginie NAZABAL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

GENERATION DE SECOND HARMONIQUE DANS DES VERRES OXYDES POLARISES THERMIQUEMENT

soutenu le 15 octobre 1999

Après avis de : **M. G. BOULON** Professeur - L.P.C.M.L -
 M. B. FRIT Professeur - L.M.C.T.S -

Devant la commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU Professeur - I.C.M.C.B -
M^{me} E. FARGIN Maître de conférences - I.C.M.C.B -
M. G. LE FLEM Directeur de Recherche - I.C.M.C.B -
M. P. NIAY Professeur - P.H.L.A.M -
M. C. RULLIERE Directeur de Recherche - C.P.M.O.H -

Virginie

A Fabien
A tous ceux qui me sont chers



Poison

Loulou

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.), unité propre du CNRS en étroite collaboration avec le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (C.P.M.O.H).

Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury :

Monsieur J. ETOURNEAU, professeur à l'Université de Bordeaux (I.C.M.C.B.) pour m'avoir accueillie au sein de son institut et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Messieurs BOULON, professeur à l'Université de Lyon (L.P.C.M.L.) et B. FRIT, professeur à l'Université de Limoges (L.M.C.T.S.), pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail en acceptant d'être rapporteurs.

Monsieur P. NIAY, professeur à l'Université de Lille (P.H.L.A.M.), pour avoir accepté de faire partie de ce jury et apporté un regard critique sur ce travail de thèse.

Monsieur C. RULLIERE, directeur de recherche au C.N.R.S. (C.P.M.O.H.), pour avoir accepté de participer au jury et porté son attention sur ma thèse.

Monsieur G. LE FLEM, directeur de recherche au C.N.R.S. (I.C.M.C.B.), pour avoir suivi avec attention le déroulement de ce travail en faisant preuve d'une très grande disponibilité. Ses remarques, ses propositions et son expérience m'ont souvent été précieuses. Je tiens à l'en remercier vivement.

Madame E. FARGIN, maître de conférence à l'Université de Bordeaux (I.C.M.C.B.), a encadré cette thèse et a fortement contribué par ses qualités scientifiques à la réalisation de ce travail. Je ne saurais trop la remercier pour la grande attention mais aussi la confiance qu'elle m'a accordée pendant ces trois années. Je lui exprime également toute ma gratitude pour m'avoir fait partager sa passion de l'enseignement.

Je remercie l'ensemble des collègues physiciens du C.P.M.O.H. qui ont participé à ce travail pluridisciplinaire. Notamment l'équipe de monsieur E. FREYSZ : A. LE CALVEZ et S. MONTANT qui par leur efficacité, leur enthousiasme et leur dynamisme ont contribué à l'aboutissement de ce travail. J'adresse également mes remerciements à l'ensemble de l'équipe de monsieur L. SARGER : L. CANIONI, S. LE BOITEUX, M.O. MARTIN, S. SANTRAN.

Je ne saurais oublier messieurs M. COUZI, B. DESBATS et T. BUFFETEAU du L.P.C.M. qui par leurs compétences dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle ont contribué à l'avancement de ce travail. Mes remerciements s'adressent également à monsieur C. CARTIER et madame V. BRIOIS qui m'ont initiée à la spectroscopie d'absorption X au cours de séjours de formation et de travail au L.U.R.E. Un grand merci à C. LABRUGERE du C.E.C.A.M.A pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques en spectroscopie XPS et des nombreuses discussions qui ont pu suivre...

Je voudrais également remercier monsieur L. DUCASSE (L.P.C.M.) pour son aide sur les calculs ab-initio et monsieur A. VILLESUZANNE pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience face aux calculs par la méthode de Hückel étendue.

Je tiens à exprimer ma gratitude à messieurs J.P. BOILOT et F. CHAPUT pour m'avoir permise de passer un séjour dans leur laboratoire (L.P.M.C) et me consacrer de leur temps pour me former à la synthèse par voie sol-gel et séchage par fluide supercritique.

Je remercie avec une attention toute particulière tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette étude, notamment messieurs L. RABARDEL et J. VILLOT pour les mesures thermiques, monsieur F. ADAMIETZ pour sa précieuse aide technique et sa bonne humeur communicative, messieurs L. AUDEGUIL, B. GUILLAUME, F. GUILLEN, A. LARROCHE et madame G. LEDUC pour leurs aides et conseils techniques.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des chercheurs et aux techniciens de l'institut qui m'ont apporté leur assistance et plus particulièrement aux personnes faisant parti ou ayant fait partie du groupe V " Propriétés optiques et luminescentes des matériaux " : I. BELHAROUAK, T. CARDINAL, E. FARGIN, B. FERREIRA, C. FOUASSIER, A. GARCIA, J.F GERVAIS, F. GUILLEN, V. JUBERA, G. LEDUC, G. LE FLEM, T. LEMERCIER, I. LIMOUSIN, F. LUCAS, P. MESNARD, R. OLAZCUAGA, C. PARENT, L. PETIT...

J'adresse également mes plus chaleureux remerciements à messieurs J.L. BOBET, B. DARRIET, L. FOURNES pour m'avoir transmis leur enthousiasme pour l'enseignement et pour m'avoir fait partager leurs expériences.

Je voudrais associer dans mes remerciements mes collègues du laboratoire anciens et présents qui m'ont fait profiter de leur contagieuse bonne humeur et de leur soutien : Céline, Christian, Denis, Fabien, Fabienne, Fabrice, Jean, Jeff, Michel, Mirvat, Olive (le petit et le grand), Stan, Stéphane ...

Génération de second harmonique dans les matériaux vitreux polarisés thermiquement

Introduction générale

Chapitre 1- Introduction à la génération de second harmonique

I-Introduction à l'optique non linéaire	4
I.1- Définition	4
I.2- Exemple de phénomènes non linéaires	5
I.3- Expression mathématique de la non linéarité d'ordre deux	6
I.4- Phénomène de résonance	8
I.5- Expression générale de l'intensité du signal de second harmonique et accord de phase	9
I.5.1- Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω à l'intérieur du matériau non linéaire	9
I.5.2- Discussion sur les conditions de l'accord de phase	13
I.5.3- Obtention des franges de Maker	15
I.6- Relation entre l'hyperpolarisabilité moléculaire et la susceptibilité nonlinéaire macroscopique	16
II- Matériaux présentant des propriétés non linéaires de second ordre	22
II.1- Les différentes classes de matériaux	22
II.1.1- Les cristaux inorganiques	22
II.1.2- Les matériaux organiques	23
II.1.3- Les verres inorganiques	25
II.2- Les matériaux vitreux	25
II.2.1- Historique	25
II.2.2- Origines supposées de la GSH dans les verres massiques polés thermiquement	27
II.2.3- Récapitulatifs des principaux résultats issus de la bibliographie	27
II.2.4- Modèle physique décrivant l'établissement du champ électrostatique interne après poling	34
II.2.5- Le choix des systèmes vitreux étudiés et objectifs de cette étude	39

Chapitre 2 - Techniques expérimentales

I- Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS)	41
I.1- Principe théorique	41
I.2- Extraction et traitement du signal Exafs	44
II- Spectroscopie Vibrationnelle	46
II.1- Spectroscopie infrarouge	46
II.1.1- Principes	46
II.1.2- Analyse des spectres infrarouge	46
II.1.3- Conditions d'enregistrements	48
II.2- Spectroscopie Raman	49
II.2.1 - Introduction	49
II.2.2- Conditions d'enregistrements	50
III- Mesure des propriétés optiques nonlinéaires	50
III.1- Mesures des indices linéaires et non linéaires par interférométrie Mach-Zender	50
III.1.1- Principe et description du montage	51
III.1.2- Conventions et unités	53
III.2- Génération de second harmonique	54
III.2.1- Technique du poling	54
III.2.2- Montage de génération de seconde harmonique (GSH)	56
III.2.3- Expressions des intensités harmoniques détectées en fonction des éléments du tenseur non linéaire d'ordre deux	58

Chapitre 3- Les systèmes vitreux étudiés et mise en évidence du phénomène de génération de second harmonique au sein de ces matériaux

A- Les verres borophosphates de calcium à base d'oxyde de niobium ou de titane

I- Introduction	64
II- Synthèse et caractérisation physico-chimique des verres	64
II.1- Synthèse des verres borophosphates de calcium de niobium ou de titane	64
II.2- Dosage	67
II.3- Mesure de masse volumique	68
II.4- Analyse thermique différentielle	69
III- Caractérisation structurale des verres	71
III.1- Spectroscopie infrarouge	71
III.1.1- Rappels bibliographiques	71
III.1.1.1- Les composés phosphates	72
III.1.1.2- Les composés borophosphates	73
III.1.1.3- Composé incluant de l'oxyde de niobium ou de titane	74
a) Oxyde de niobium	74
b) Oxyde de titane	75
III.1.2- Résultats et discussion	76
III.1.2.1- spectroscopie IR de transmission	77
III.1.2.2- spectroscopie IR de réflexion	78
III.1.3- Conclusion de l'étude par spectroscopie infrarouge	82
III.2- Spectroscopie Raman	83
III.2.1- Matrice borophosphate de calcium	83
III.2.2- Introduction d'oxyde de niobium	86
III.2.3- Introduction d'oxyde de titane	92
III.2.4- Conclusion de l'étude par spectroscopie Raman	98
III.3- Etude de l'environnement local du niobium et du titane par EXAFS	99
III.3.1- EXAFS au seuil K du niobium	99
III.3.1.1- Traitement des spectres expérimentaux	99
III.3.1.2- Simulation de la couche d'oxygène	100
III.3.1.3- Discussion	104
III.3.2- Seuil K du titane	105
III.3.2.1- XANES	105
III.3.2.2- EXAFS	106
IV- Propriétés optiques	109
IV.1- Spectroscopie UV-Visible-pIR en transmission	109
IV.2- Mesures des indices linéaires et non linéaires	110

IV.3- Génération de second harmonique	114
IV.3.1- Traitement de poling classique et mesures en G.S.H en fonction de la composition des verres	114
IV.3.1.1- Conditions de poling	114
IV.3.1.2- Génération de second harmonique	118
IV.3.2- Cyclage sur les verres borophosphates de calcium à base de niobium	121
IV.3.3- Effacement de la SH par illumination	127
V- Conclusion et perspectives	128
<u>B.I- Les verres borates $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ à base d'oxyde de titane ou de niobium</u>	130
I- Système borate vitreux	130
I.1- Introduction	130
I.2- Rappels bibliographiques	130
II-Elaboration et caractérisation physico-chimique des verres $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:x\text{TiO}_2$ ou Nb_2O_5 avec $(x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4)$	132
II.1- Elaboration	132
II.2- Dosages et mesures des masses volumiques	133
II.3- Analyse thermique différentielle	134
III- Caractérisation structurale des verres	135
III.1- Spectroscopie infrarouge	136
III.1.1- Conditions d'enregistrement et d'analyse	136
III.1.2- Résultats et discussion	136
III.2- Spectroscopie Raman	141
III.2.1- Matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$	141
III.2.2- Verres $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:x\text{TiO}_2$ et Nb_2O_5 (avec $0,1 \leq x \leq 0,4$)	142
III.2.3- Conclusion de l'analyse Raman	145
III.3- Spectroscopie EXAFS	146
III.3.1- Conditions expérimentales	146
III.3.2- Seuil K du niobium	146
III.3.3- Seuil K du titane	148
III.3.3.1- XANES	148
III.3.3.2- EXAFS	150
III.4- Conclusion	152
IV- Propriétés optiques	153
IV.1- Spectroscopie UV-Visible-pIR en transmission	153
IV.2- Mesures de la susceptibilité d'ordre trois	154
IV.3- Traitement de poling et mesures de la génération de second ordre	155
V- Conclusion	157

B.II- Les verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-MgO}$	158
I- Introduction	158
II- Elaboration et caractérisation physico-chimiques	160
II.1- Elaboration	160
II.2- Dosages	161
II.3- Mesures des densités et analyse thermique différentielle	162
III- Caractérisations structurales par spectroscopie Raman	162
IV- Propriétés optiques	164
IV.1- Spectroscopie UV-visible-pIR en transmission	164
IV.2- Rappels des propriétés optiques non linéaires de troisième ordre des verres à base d'oxyde de tellure	165
IV.3- Traitement de poling et génération de second harmonique	166
V- Caractérisation par spectroscopie d'absorption X-(E.X.A.F.S)	168
VI- Conclusion	170

Chapitre 4- Caractérisation des surfaces polarisées de matériaux vitreux et corrélations structure - activité non linéaire

A- La silice vitreuse	171
I- Objectifs de l'investigation structurale de la silice vitreuse polée	171
I.1- Description générale de l'organisation structurale de la silice vitreuse	172
I.2- Défauts présents dans la silice vitreuse	173
I.3- Origine moléculaire de la génération de second harmonique dans la silice vitreuse	174
I.4. Objectifs de notre étude	176
II- Spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène	177
II.1- Mesures expérimentales	177
II.1.1- Conditions d'enregistrement	177
II.1.2- Traitement et analyse qualitative des données expérimentales	178
<i>a- Etude en polarisation</i>	179
<i>b- Etude comparative des différents échantillons pour un même angle de polarisation</i>	180
II.2- Simulation des spectres expérimentaux	182
II.2.1- Recherche du modèle structural représentatif du réseau vitreux SiO ₂	182
II.2.2- Calculs semi-empiriques par la méthode de Hückel étendue	185
II.2.3- Simulation des spectres expérimentaux au seuil d'absorption dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple	187
II.2.3.1- Approche du modèle théorique	187
II.2.3.2- Construction du cluster	189
<i>a- Simulation du seuil K de l'oxygène pour de la silice vitreuse</i>	189
<i>b- Simulation sur un amas construit à partir de la structure de la cristobalite α</i>	191
<i>c- Simulation sur un amas d'atomes relaxés construit à partir de la structure de la cristobalite α</i>	196
<i>d- Simulation sur amas construit à partir du cluster de Jesurum et al.</i>	198
II.3. Conclusion	200
III- Spectroscopie IR	202
III.1- Conditions d'enregistrement	202
III.2- Analyse des spectres expérimentaux IR	203
III.2.1- Spectroscopie infrarouge de transmission	203
III.2.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion	204
III.2.3- Analyse des spectres en modulation de polarisation	207
III.3- Discussion et conclusion	212
IV- Conclusion	213

B- <u>Les verres borophosphates de calcium à base d'oxyde de niobium</u>	215
I- Spectroscopie de photoélectrons X	215
I.1- Conditions d'enregistrement des spectres expérimentaux	215
I.2- Mise en évidence du phénomène de migration des ions sodium	216
I.3- Etude du pic O_{1s} au niveau des surfaces traitées par poling	218
II- Spectroscopie XANES	225
II.1- Seuil L_{II}-L_{III} du niobium en polarisation	226
II.2- Analyse qualitative du seuil K de l'oxygène	228
III- Spectroscopie IR	233
III.1- IR en réflexion spéculaire	233
IV- Conclusions	236

Conclusion générale

Le contexte...

Afin de répondre à une demande toujours croissante dans le domaine des communications et mémorisation de l'information, de nombreuses recherches ont porté sur le développement de systèmes tout optique ou électro-optique pour la détection, le stockage et le transfert de l'information. La compétition régnant sur la mise au point de tels systèmes optiques intégrés se concentre depuis quelques années sur la synthèse et l'optimisation de matériaux non-linéaires optiquement. L'engouement suscité par ces matériaux repose principalement sur leur potentialité dans les domaines de l'amplification, la modulation, la transmission, la conversion en fréquence de la lumière dans des échelles de temps très courtes jusqu'à quelques femtosecondes. Au cours de ces dernières années, beaucoup des processus non-linéaires mis en œuvre dans ces dispositifs peuvent être obtenus en remplaçant le milieu non-linéaire d'ordre trois (tout optique) par un milieu à non-linéarité de second ordre (électro-optique) où l'efficacité des systèmes est considérablement améliorée. La possibilité de combiner deux ondes du rayonnement incident pour donner, soit un doublage, soit une sommation ou une différence de fréquence est effectivement à la base de nombreuses applications. La génération paramétrique dans un matériau non-linéaire, dont la génération de second harmonique (GSH) est un cas particulier, a ainsi permis le développement des sources accordables sur de larges plages spectrales (Oscillateur et Amplificateur Paramétrique Optique).

L'accroissement du domaine d'application de ces milieux non-linéaires nécessite la mise au point de nouveaux matériaux à non-linéarité d'ordre deux répondant à des possibilités d'utilisation et d'intégration plus grandes. Les verres inorganiques disposent de qualités indéniables pour le développement de tels dispositifs : mise en forme aisée, faible coût et surtout grande diversité de composition, résistance au vieillissement. A priori, l'absence de susceptibilité d'ordre deux dans les verres en raison de leur caractère centro-symétrique pourrait empêcher leur utilisation. Cependant, la création d'effets non-linéaires de second ordre dans les fibres ou les verres massiques associée à des techniques de quasi-accord de phase laissent entrevoir des applications, dans le domaine des modulateurs ou convertisseurs de fréquence par exemple. Récemment, un coefficient électro-optique de 6pm/V a été obtenu dans une fibre germanosilicate par polarisation sous champ électrique (Poling) [FUJ-1995]. Ce résultat est toujours extrêmement débattu puisqu'il n'a à ce jour pu être reproduit par d'autres équipes de recherche, mais il a ouvert des perspectives très intéressantes pour les matériaux vitreux.

[FUJ-1995] T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, M. Sceats, *Electron. Lett.* 31, 573 (1995)

Le propos général de cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte et dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) et le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (C.P.M.O.H., Université de Bordeaux I). De plus, ce travail est soutenu par une coopération efficace avec plusieurs autres laboratoires de recherche notamment du L.U.R.E. (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) et du L.P.C.M. (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université de Bordeaux I).

Nos objectifs...

Notre démarche consiste tout d'abord à élaborer des verres susceptibles de présenter des propriétés optiques de second ordre, à caractériser leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leur organisation structurale. Elle s'attache ensuite à développer des méthodes de polarisation sous champ électrique permettant d'induire des non-linéarités optiques d'ordre deux, de contrôler la reproductibilité des expériences et de vérifier la stabilité temporelle de la GSH dans de tels matériaux.

Parallèlement, un effort important doit porter sur la compréhension des mécanismes responsables de la non-linéarité d'ordre deux dans les verres. Ceci afin de mieux prévoir les compositions adéquates et les conditions de polarisation pour obtenir une efficacité et une durabilité de conversion compétitive par rapport à celles des cristaux inorganiques.

Le mémoire...

La première partie de ce mémoire est consacrée à une brève description du phénomène optique non-linéaire d'ordre deux et expose les critères de choix des matériaux vitreux susceptibles de présenter ce phénomène.

La deuxième partie concerne la description des techniques et dispositifs expérimentaux utilisés (spectroscopie vibrationnelle, absorption X, dispositifs de mesures des propriétés non-linéaires de troisième et second ordre).

La troisième partie portant sur l'étude des matériaux vitreux susceptibles de générer une non-linéarité d'ordre deux est scindée en deux thèmes. Dans le premier thème, nous avons développé l'étude des verres borophosphates de calcium et de niobium (ou de titane) depuis leur élaboration, analyses physico-chimique et structurale jusqu'à leurs propriétés optiques non-linéaires ($\chi^{(3)}$, $\chi^{(2)}$ et traitement de « poling »). Le deuxième thème revêt un caractère plus prospectif et peut constituer les bases d'une future voie de recherche. Nous abordons ainsi les matériaux potentiellement attractifs que sont les verres borates de titane ou de niobium ou les

systèmes à base d'oxyde de tellure dont nous décrirons la synthèse, leurs principales caractéristiques physico-chimiques et structurales et les premiers résultats de G.S.H.

Enfin la dernière partie nous permettra de mieux appréhender les mécanismes à l'origine de la GSH en caractérisant les régions non-linéaires induites sous les interfaces en contact avec les électrodes lors du traitement de poling. Pour cela, nous utiliserons plusieurs techniques de caractérisation de surface capables de nous apporter des informations sur les transformations structurales de ces régions (XANES, IR de réflexion, XPS). Ce travail sera centré sur la silice vitreuse de type Hérasyl® et les verres borophosphates de calcium et de niobium polés.

I- Introduction à l'optique non-linéaire

Depuis l'avènement du laser au début des années 60, les premières études d'optique non-linéaire ont suivi de près l'invention et le développement de sources lasers de forte puissance crête et délivrant des impulsions très courtes. L'optique non-linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse diélectrique d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique.

I.1- Définition

Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement.

Si l'onde lumineuse est peu intense, la polarisation P reste proportionnelle au champ E et l'onde réémise est alors de même fréquence que l'onde lumineuse fondamentale. Dans un milieu linéaire, la polarisation macroscopique induite par une onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme (en respectant les unités internationales SI) :

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega)$$

$\chi^{(1)}$: susceptibilité diélectrique linéaire, tenseur d'ordre deux

P : polarisation linéaire

ϵ_0 : permittivité du vide

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. Ceci est à l'origine de la non-linéarité optique dans les milieux diélectriques. La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique E [BUT-1990] :

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E(\omega)E(\omega) + \chi^{(3)} E(\omega)E(\omega)E(\omega)+\dots) \quad (1.1)$$

$$= (P + P^n)$$

$\chi^{(n)}$: susceptibilités diélectriques d'ordre n éventuellement complexes (tenseur de rang $n+1$).

P^n : polarisation non-linéaire

Cette équation est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'ondes impliquées sont loin de toute résonance.

Différents systèmes d'unités sont communément utilisés en optique non-linéaire : le système d'unités internationales SI et le système cgs [BOY-1992]. Nous nous sommes placés dans le cadre du système SI et en adoptant la convention (1.1) la susceptibilité d'ordre deux et trois s'exprime donc en $(m.V^{-1})$ et $(m^2.V^{-2})$, respectivement.

I.2- Exemple de phénomènes non-linéaires

Etant donné la diversité des effets non-linéaires, nous nous attacherons à présenter brièvement les phénomènes que nous avons pu mesurer et étudier. Ils se rapportent principalement au phénomène non-linéaire de second ordre.

✓ Le deuxième terme de l'expression précédente (1.1) permet une combinaison de deux ondes initiales donnant naissance à une troisième onde. La fréquence de cette dernière peut coïncider avec la somme ou la différence des deux fréquences initiales.

La génération de second harmonique (GSH), mesurée au cours de ce travail, en est un cas particulier. Elle permet le doublage de la fréquence d'une onde se propageant dans le milieu non-linéaire considéré. Les deux ondes fondamentales possèdent alors la même fréquence (ω) et s'ajoutent pour produire un rayonnement cohérent à (2ω) . La première observation de génération de second harmonique a été réalisée par Franken et ses collaborateurs, peu de temps après l'invention du Laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis [FRA-1961]. Le rendement de conversion du faisceau incident (694,3nm) en un rayonnement de second harmonique (~347,1 nm) était alors très faible soit de l'ordre de 10^{-8} .

L'effet Pockels correspond à un effet électro-optique linéaire où l'indice du matériau est modifié sous l'application d'un champ électrique statique ou de basse fréquence externe. Un matériau présentant un fort indice non-linéaire de second ordre est par conséquent susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif en tant que modulateur ou commutateur optique.

✓ La technique de mesure des non-linéarités optiques de troisième ordre de nos verres est basée sur **l'effet Kerr**. Ce phénomène non-linéaire d'ordre trois correspond à la variation de l'indice de réfraction (n) d'un matériau sous l'effet d'un rayonnement lumineux intense. Dans un matériau isotrope présentant une non-linéarité d'ordre trois, le terme $\chi^{(3)}$ est relié à la contribution non-linéaire de l'indice de réfraction (n_2).

L'indice de réfraction en fonction de l'intensité I du faisceau incident peut donc s'écrire comme :

$$n = n_0 + n_2 I$$

$$n_2 \text{ (m}^2/\text{W)} = 3 \chi^{(3)} / 2 \epsilon_0 n_0^2 c \text{ (SI)}$$

où n_2 est l'indice non-linéaire, n_0 est l'indice de réfraction linéaire, c est la vitesse de la lumière dans le vide et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide pour une configuration où les fréquences des champs pompe et sonde sont différentes.

Ce procédé peut être utilisé dans des applications de type commutateur optique car la variation d'indice induite suivant l'intensité (I) du rayonnement laser est extrêmement rapide (de l'ordre de la dizaine de femtosecondes). Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés liées aux effets linéaires et non-linéaires :

Ordre	Tenseur	Effet	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires, Réfraction	fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de second harmonique : - 2ω ; ω, ω Transposition de fréquence - ω_3 ; $-\omega_1, \pm\omega_2$ Effet Pockels : $(-\omega ; \omega, 0)$	Doubleurs de fréquences Amplification et Oscillateur paramétrique optique Modulateurs électro-optiques
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique - 3ω ; ω, ω, ω Mélanges à 4 ondes : $(-\omega_4 ; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ Effet Kerr optique : $(-\omega_s ; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	Spectroscopie Effet Raman stimulé Portes optiques ultra-rapides

Tableau 1.1.1 : Principaux phénomènes linéaires et non-linéaires et quelques applications.

I.3- Expression mathématique de la non-linéarité d'ordre deux

Dans le cas de la génération de second harmonique, une onde incidente de fréquence ω se combinant avec elle-même induit dans le milieu une polarisation de fréquence 2ω . La polarisation à l'harmonique (2ω) peut être définie comme suit :

$$1) P^n(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega)$$

Dans le cas qui nous intéresse ici, on peut également montrer que :

$$2) P^n(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_{dc}(0) E(\omega) E(\omega)$$

$$\text{On posera } \chi_{\text{effectif}}^{(2)} = \chi^{(3)} E_{dc}(0) + \chi^{(2)} \quad (1.2)$$

Cette deuxième expression traduit le fait qu'une polarisation de fréquence (2ω) peut-être générée via une interaction entre la susceptibilité d'ordre trois et un champ constant $E_{dc}(\omega=0)$ susceptible d'être généré durant le traitement de poling.

➤ En considérant le cas général où toute expression de $\chi^{(2)}$ sera en réalité une valeur effective dont la définition est donnée par (1.2), la polarisation de l'onde à (2ω) s'exprime de la façon suivante :

$$P^n(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) \quad (SI)$$

$$\text{avec } P_1(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{jk} K \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$$

K est un facteur numérique traduisant le nombre de permutations distinguables de l'ensemble des fréquences et incluant un facteur $1/2$ consécutif au fait que le champ est en réalité la partie réelle de l'expression généralement donnée en exponentielle imaginaire. Dans le cas précis de la GSH, le facteur K est égal à $1/2$ [BUT-1990].

$$K(-\omega_\sigma, \omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{l+m-n} p$$

*p est le nombre de permutation des fréquences distinctes de $(\omega_1, \dots, \omega_n)$,
 n : ordre de la non-linéarité, m : nombre de fréquence égale à zéro dans l'ensemble $(\omega_1, \dots, \omega_n)$ et $l=1$ si $\omega_\sigma \neq 0$, sinon $l=0$.*

La susceptibilité diélectrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes $\chi_{ijk}^{(2)}$ suivant les axes (x, y, z) d'un repère cartésien. Dans le domaine de fréquence hors résonance, Kleinman a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk [KLE-1962]. On aboutit alors aux relations suivantes et seules 18 composantes du tenseur restent indépendantes :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{kji} = \chi_{kij} = \chi_{kji}$$

Les composantes de la polarisation à 2ω suivant les trois axes d'un repère cartésien (x, y, z) s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}$$

Suivant la symétrie du milieu considéré, certaines composantes du tenseur peuvent s'annuler. Dans le cas particulier des matériaux centrosymétriques, tous les termes dans le tenseur de susceptibilité d'ordre deux sont nuls.

Certains auteurs utilisent la notation d_{il} au lieu des composantes du tenseur d'ordre deux et la relation qui les lie est la suivante : $\chi_{ijk} = 2d_{il}$ [GUE-1990]. Par analogie avec les coefficients piézoélectriques, une notation contractée à deux indices d_{il} est souvent rencontrée où l est équivalent à : $xx = 1 \quad yy = 2 \quad zz = 3 \quad yz = zy = 4 \quad xz = zx = 5 \quad xy = yx = 6$

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}$$

I.4- Phénomène de résonance

Généralement, les non-linéarités sont exaltées lorsque les fréquences des champs mis en jeu dans l'expérience sont proches des fréquences de transition du matériau. Autrement dit, le phénomène de résonance implique des transitions électroniques entre les niveaux occupés et les niveaux vacants. Le temps de réponse de ces processus est plus long car contrôlé par le temps de relaxation de la population excitée. Cette exaltation est également observée lorsque l'on s'approche de la résonance tout en conservant des temps de réponse très courts.

Pour obtenir un phénomène de génération de second harmonique par un effet non-linéaire non résonant, il faut donc éloigner les longueurs d'ondes de travail de la bande d'absorption du matériau. Les non-linéarités non résonantes plus faibles purement électroniques impliquent uniquement la distorsion du nuage électronique et en conséquence présentent des temps de réponse très courts (de l'ordre de la dizaine de femtosecondes).

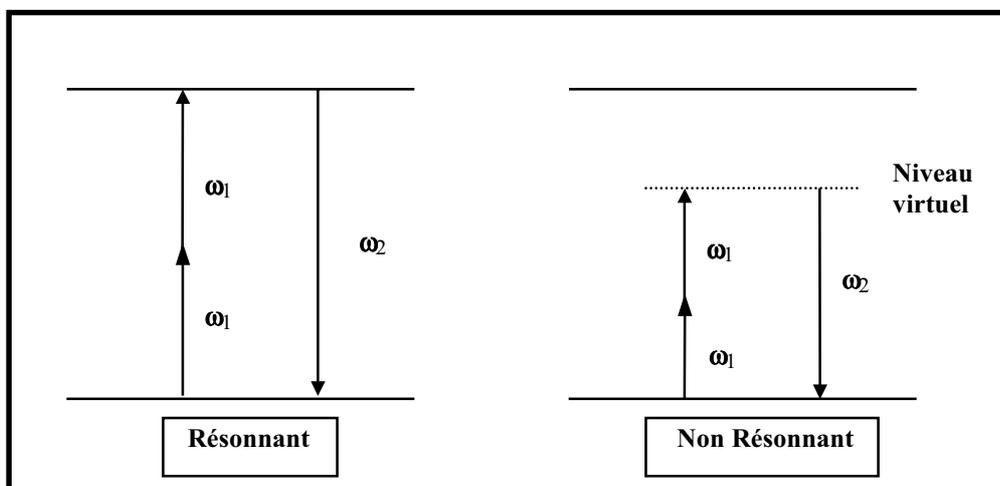


Figure 1.1.1 : Représentation schématique du doublement de fréquence résonnant et non résonnant.

I.5- Expression générale de l'intensité du signal de second harmonique et accord de phase

I.5.1- Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω à l'intérieur du matériau non-linéaire

Le développement est réalisé dans l'approximation d'une onde idéale plane monochromatique. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les phénomènes sont induits par des impulsions ultra-brèves et donc polychromatiques. Cela nécessiterait une adaptation des équations de propagation pour tenir compte de tels paramètres que nous n'explorerons pas dans le cadre de ce manuscrit par souci de simplification.

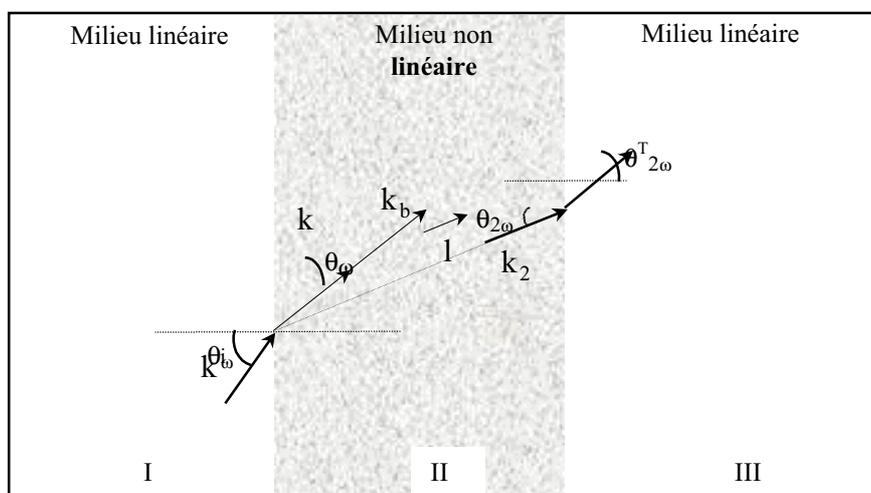


Figure 1.1.2 : Représentation schématique des vecteurs d'ondes des ondes harmonique et fondamentale se propageant dans l'air et dans le verre.

- **Dans la région I**, nous écrivons le champ électrique de l'onde incidente fondamentale $E^i(\omega)$ de fréquence ω suivant l'expression ci-dessous. Rappelons que le champ est en réalité la partie réelle de l'expression généralement donnée en exponentielle imaginaire sur laquelle on effectuera le raisonnement.

$$E^i(\omega) = \hat{e}_i E_\omega^i \exp[i(k^i \cdot r - \omega t)]$$

k^i : vecteur d'onde incident avec $k_i = \omega n_o / c$

E_ω^i : amplitude du champ de l'onde fondamentale incidente

\hat{e}_i : vecteur unitaire donnant la direction du champ perpendiculaire à k^i dans le cas d'un milieu isotrope.

- Dans la région II, le champ électrique transmis à la fréquence ω s'écrit :

$$E(\omega) = \hat{e} E_{\omega} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

\mathbf{k} : vecteur d'onde incident avec $k = \omega n_{\omega} / c$

E_{ω} : amplitude du champ de l'onde fondamentale transmise

\hat{e} : vecteur unitaire donnant la direction du champ perpendiculaire à \mathbf{k} dans le cas d'un milieu isotrope.

La relation entre E_{ω}^i et E_{ω} est régie par les coefficients de Fresnel ([BRU-1965]). La relation entre \mathbf{k} et \mathbf{k}_i est gérée par les lois de Descartes, et en particulier :

$$n_0 \sin \theta_{\omega}^i = n_{\omega} \sin \theta_{\omega}$$

La propagation de cette onde à l'intérieur du matériau va induire une oscillation cohérente des dipôles du milieu considéré. Ce phénomène entraîne la création d'une polarisation macroscopique, dont la composante oscillant à 2ω nous intéresse. La *phase* de cette polarisation n'est pas constante au sein du matériau, au lieu de cela des fronts de phase constante se déplacent à travers le milieu. Ceci est à l'origine de l'idée d'une "onde" de polarisation ou *onde forcée*, bien que la polarisation ne se déplace effectivement pas dans l'espace [BUT-1991, HER-1995]. Cette *onde forcée* à la fréquence 2ω et de vecteur d'onde égal à $2\mathbf{k} = \mathbf{k}_b$ se crée ponctuellement au passage de l'onde à la fréquence ω . On remarquera que pour cette *onde forcée* $k_b = 2k = \frac{(2\omega)}{c} n_b$, où $n_b = n_{\omega}$ et sa vitesse de propagation $v_b = c/n_b$ est donc égale à celle de l'onde ω .

Cependant, il faut rappeler que l'on ne peut pas réellement employer le terme de propagation pour cette *onde forcée*. Par contre, la résolution des équations de Maxwell montre qu'une onde lumineuse de second harmonique dite *onde libre* de fréquence 2ω se propage réellement dans le milieu matériel. La vitesse de propagation de cette *onde libre* ($v(2\omega) = c/n(2\omega)$) est différente de celle de l'*onde forcée*. Les deux ondes, *libre et forcée*, à 2ω vont donc interférer tout au long de la traversée du matériau non-linéaire. La condition d'accord de phase sera réalisée lorsque les deux *ondes libre et forcée* seront synchronisées en phase afin d'optimiser le transfert d'énergie vers l'onde de second harmonique ou *onde libre*.

La direction de propagation définie par le vecteur d'onde \mathbf{k}_2 diffère cependant de la direction de propagation de l'onde de fréquence ω et par conséquent de l'*onde forcée*.

En exprimant la loi de Descartes pour ces différentes ondes, on démontre que l'angle $\theta_{2\omega}$ est effectivement différent de l'angle θ_{ω} (Figure 1.1.2) :

$$n_0 \sin \theta_{\omega}^i = n_{\omega} \sin \theta_{\omega} = n_b \sin \theta_{\omega} = n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega}$$

onde ω onde forcée onde libre
 $n_b = n_{\omega}$

Nous écrivons le champ électrique $E(2\omega)$ de l'onde libre de fréquence 2ω comme :

$$E(2\omega) = \hat{e}_2 E_{2\omega} \exp[i(k_2 \cdot r - 2\omega t)]$$

Dans le cas simple de l'approximation de l'enveloppe lentement variable et en supposant que l'épaisseur du matériau non-linéaire est suffisamment faible pour que k et k_2 soient considérés comme colinéaires (soit pour $\theta_{2\omega} \approx \theta_{\omega}$), considérons l'équation suivante tirée des équations de Maxwell :

$$\frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2}{2\epsilon_0 c^2 k_2} P^n e^{-ik_2 z}$$

:la distance parcourue dans la direction de propagation commune

Cette équation de propagation est valable pour des ondes planes se propageant dans un milieu non linéaire peu dispersif et peu épais et pour des impulsions lumineuses de durées supérieures à 100 femtosecondes. Il faudrait prendre en compte des termes d'ordre supérieur pour des durées d'impulsion plus courtes.

$$P^n(2\omega) = \frac{\epsilon_0}{2} [\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_{\omega} E_{\omega}] e^{i2kz}$$

$$D'où \frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2}{4c^2 k_2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_{\omega} E_{\omega} e^{i(2k-k_2)z} \quad (1.3)$$

Cette dernière expression est obtenue dans le cadre du régime d'interaction faible où l'amplitude de l'onde fondamentale est supposée rester constante.

La condition dite d'accord de phase ($2k-k_2 = 0$) pour laquelle $\frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = \text{cste}$ est ainsi obtenue. Par intégration de l'équation différentielle (1.3), cette condition implique un champ en sortie du matériau proportionnel à L la longueur parcourue dans le matériau. L'intensité générée est ainsi proportionnelle à L^2 (Figure 1.1.6).

Dans le cas général où cette condition d'accord de phase n'est pas vérifiée, l'intégration de l'équation différentielle (1.3) conduit à l'expression de l'intensité générée à la fréquence de 2ω pour une longueur de matériau traversée égale à L [BUT-1990] (en SI) :

$$I(2\omega) = \frac{2\pi^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 \lambda_{\omega}^2 c \epsilon_0} I(\omega)^2 (\chi_{\text{eff}}^{(2)})^2 L^2 \sin^2(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)^2 \quad (1.4)$$

$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$: coefficient non-linéaire de second ordre effectif correspondant à une combinaison de composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. Le calcul de ce coefficient doit prendre en compte les directions de polarisation des champs optiques de l'onde fondamentale et harmonique.

L : longueur non-linéaire sondée dans le matériau

n_{ω} : indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde $\lambda_{\omega} = 2\pi c / \omega$

et $n_{2\omega}$: indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde $\lambda_{2\omega}$

ϵ_0 : permittivité du vide

$I(\omega)$: intensité de l'onde fondamentale par unité de surface

Δk : différence des vecteurs d'ondes fondamentale et doublée

$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ avec $k(\omega) = 2\pi n_{\omega} / \lambda_{\omega}$ $k(2\omega) = 2\pi n_{2\omega} / \lambda_{2\omega}$

On a ainsi $\Delta k = 2\pi [n_{2\omega} - n_{\omega}] / \lambda_{2\omega}$ $\lambda_{2\omega} = 2\pi c / (2\omega) = \lambda_{\omega} / 2$

D'après la relation (1.4), il est donc nécessaire de trouver des matériaux possédant une forte valeur efficace de $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour obtenir un important signal. De plus, le rendement de conversion d'énergie $I(2\omega)/I(\omega)$ est proportionnel à $I(\omega)$ d'où l'intérêt d'utiliser un matériau possédant un seuil de dommage optique élevé.

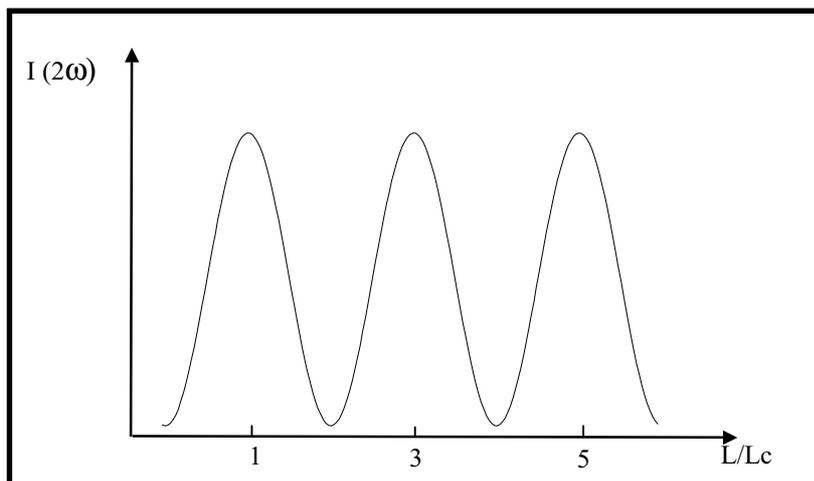


Figure 1.1.3 : Variation de l'intensité de l'onde de second harmonique avec la longueur du matériau non-linéaire.

Enfin, l'intensité générée à 2ω proportionnelle à $\sin^2(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)^2$ présente des maxima et minima (Figure 1.1.3). Chaque maximum étant obtenu pour une longueur L correspondant à $L = (2n+1)L_c$ où n est un entier quelconque, et L_c appelée longueur de cohérence est égale $\pi / \Delta k$. D'autre part, cette intensité s'annule lorsque $L = (2n)L_c$. Ainsi,

seule une longueur de cohérence L_c contribue effectivement à la génération de second harmonique (KDP, $L_c = 22\mu\text{m}$ à $\lambda = 1,06\mu\text{m}$) (Figure 1.1.3). Ainsi sur la Figure 1.1.6, on peut comparer le comportement de $I(2\omega)$ lorsque au cours de la traversée du matériau il y a ou non accord de phase.

• **Lorsque l'on considère la région III**, le champ électrique de l'onde de second harmonique transmise est donné par :

$$E^T(2\omega) = \hat{e}_T E_{2\omega}^T \exp[i(k_2^T \cdot r - 2\omega t)]$$

où E^T est l'amplitude de l'onde libre de SH transmise dans la région III.

k_2^T : vecteur d'onde transmis avec $k_2^T = 2\omega n_o/c$

$E_{2\omega}^T$: amplitude du champ de l'onde harmonique transmise

\hat{e}_T : vecteur unitaire donnant la direction du champ perpendiculaire à k_2^T

La relation entre le vecteur $E^T(2\omega)$ et le vecteur $E(2\omega)$ est régie par les coefficients de Fresnel. Enfin la relation entre les vecteurs d'ondes k_2^T et k_2 est gérée par les lois de Descartes, et en particulier :

$$n_0 \sin \theta_{2\omega}^T = n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega}$$

Lorsqu'il faudra ensuite exprimer l'intensité du faisceau transmis en sortie du matériau à la fréquence 2ω en fonction de l'intensité du faisceau incident à la fréquence ω , nous pourrons utiliser l'expression (I.4) en prenant en compte l'enveloppe de transmission de Fresnel pour les deux fréquences ω et 2ω dans l'expression du $\chi_{eff}^{(2)}$ (cf chapitre 2).

I.5.2- Discussion sur les conditions de l'accord de phase

Dans le cas le plus général où l'on tient compte du non alignement des vecteurs d'ondes des ondes libre et forcée à 2ω , la condition d'accord de phase est vectorielle et s'écrit comme $2k - k_2 = 0$. La colinéarité entre les vecteurs k et k_2 est nécessaire pour que cette condition soit remplie, ainsi que l'égalité des indices $n(2\omega)$ et $n(\omega)$.

Ceci est effectivement réalisable dans certains cristaux. Ainsi par exemple dans un cristal uniaxe d'axe Z où l'indice extraordinaire n_e est inférieur à l'indice ordinaire n_o , une direction de propagation commune aux deux ondes peut être trouvée. Le champ oscillant à la fréquence

ω a une propagation ordinaire ($E(\omega)$ perpendiculaire à l'axe Z du cristal) alors que le champ oscillant à 2ω a une propagation extraordinaire de telle façon que l'indice ordinaire $n_o(\omega)$ soit égal à l'indice extraordinaire $n_e(2\omega)$. La solution à ce problème peut être visualisée sur la Figure 1.I.4.

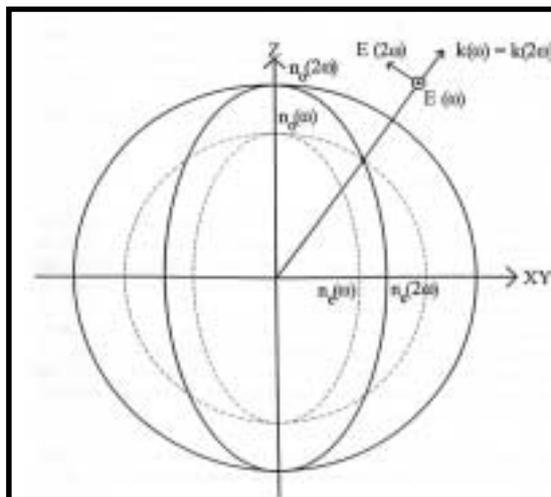


Figure 1.I.4 : Surfaces d'indices pour l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire dans le cas d'un cristal uniaxial négatif tel que $n_e < n_o$. La condition d'accord de phase est réalisée à l'intersection des surfaces d'indices $n_o(\omega)$ et de $n_e(2\omega)$.

La condition de l'accord de phase (ou "phase matching") est drastique dans la mesure où un très faible écart par rapport à la direction de propagation optimale fait sérieusement chuter l'efficacité de conversion en second harmonique (figure 1.I.5).

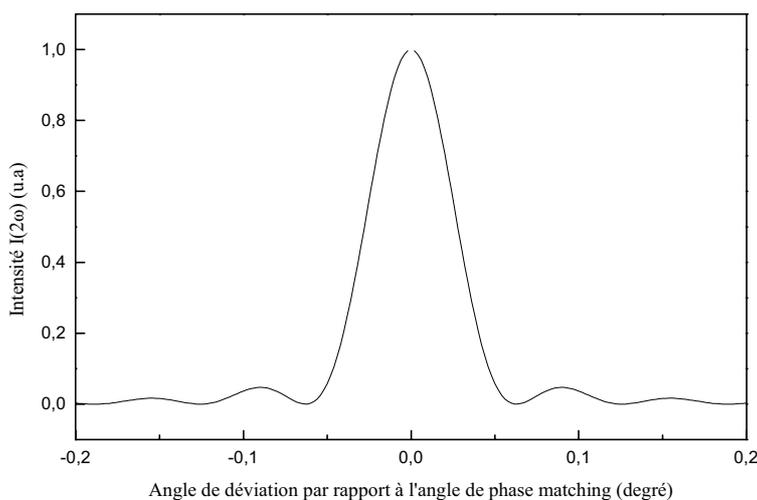


Figure 1.I.5 : Variation de l'intensité de $I(2\omega)$ en fonction de l'écart à la direction de phase matching pour un cristal KDP (d'épaisseur 1,23 cm) [YAR-1988].

C'est dans ce contexte que de nouvelles solutions technologiques telles que les conditions de quasi-accord de phase ou "quasi phase matching" (QPM) ont été recherchées. Pour les cristaux notamment LiNbO₃, l'obtention d'un quasi-accord de phase implique une variation périodique du signe de la susceptibilité d'ordre deux [ARM-1962, ORL-1996].

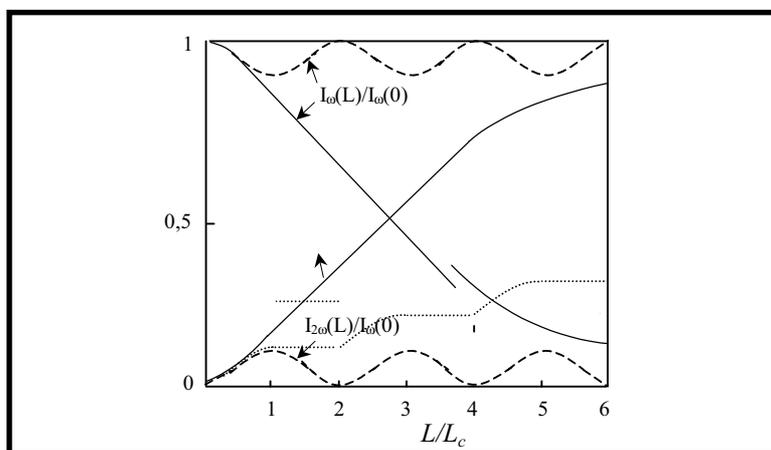


Figure 1.I.6 : Représentation schématique de l'intensité $I_{2\omega}$ et de l'intensité fondamentale I_ω normalisée en fonction de la longueur L du milieu pour un accord de phase (—), sans accord de phase (---) et l'intensité $I_{2\omega}$ normalisée pour un quasi phase matching (· · ·) [BUT-1990].

Pour un matériau vitreux, une variation périodique de l'amplitude de la non-linéarité de second ordre doit être imposée avec une période équivalente à la longueur de cohérence. Consécutivement un accroissement significatif du signal devrait également être observé dans les verres (Figure 1.I.6). Deux solutions ont été proposées par Kazansky *et al.* pour obtenir un quasi-accord de phase dans un verre polé thermiquement [KAS-1994], [KAZ-1997] :

- soit le verre est polé de façon uniforme à l'air puis un effacement sélectif de la non-linéarité est réalisé par un faisceau d'électrons ou un faisceau de lumière UV,
- soit le verre est polé sous vide en utilisant des électrodes espacées périodiquement.

I.5.3- Obtention des franges de Maker

Lorsque l'on fait varier la longueur effective L du milieu traversé par l'onde fondamentale en changeant continûment l'angle d'incidence de cette onde sur le matériau, l'interaction entre l'onde libre et l'onde forcée donne lieu à des interférences, se propageant à 2ω [MAK-1962]. L'intensité $I(2\omega)$ transmise si ($L \gg L_c$) présente alors une suite alternée de maxima et de minima formant ce que l'on nomme des **franges de Maker** (Figure 1.I.7).

L'enveloppe des oscillations correspond à la fonction de transmission de $I(2\omega)$. Le matériau est en effet sondé avec un faisceau incident d'une intensité $I^i(\omega)$ et l'intensité transmise $I^T(2\omega)$ est alors mesurée afin d'analyser la réponse non-linéaire du milieu considéré. Pour exprimer $I^T(2\omega)$, l'expression précédente (1.4) peut être reprise où $I(\omega)$ est ici équivalent à $I^i(\omega)$ et où dans l'expression de $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ toutes les conditions de transmission des faisceaux à travers les deux interfaces air/matériau sont intégrées. Dans le chapitre suivant, nous verrons effectivement comment ce $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ varie à la fois en fonction de θ et des coefficients de transmission de Fresnel. L'absence de franges de Maker indique que la région non-linéaire L^{nl} est inférieure à la longueur de cohérence, le terme d'interférence de la relation (1.2) n'ayant pas encore pris un caractère oscillant.

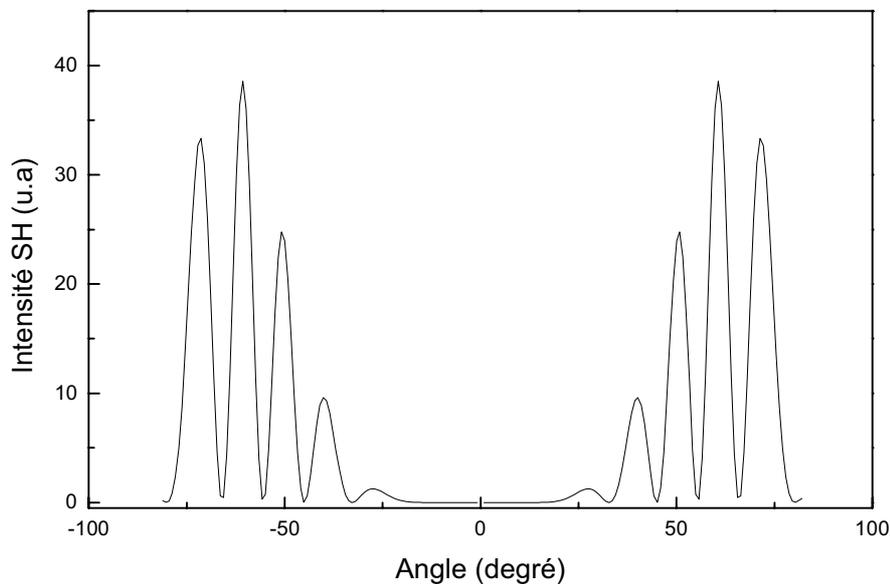


Figure 1.1.7 : Représentation des franges de Maker

I.6- Relation entre l'hyperpolarisabilité moléculaire et la susceptibilité non-linéaire macroscopique

A l'échelle microscopique lorsqu'une onde lumineuse pénètre dans un matériau, son champ électrique provoque un déplacement des électrons induisant des dipôles microscopiques au sein de celui-ci ou bien modifie un éventuel dipôle permanent (μ). Le moment dipolaire dans la molécule dépend du champ électromagnétique qui y règne, c'est à dire le champ local E sensiblement différent du champ électrique appliqué en raison de la polarisation du milieu. Effectivement, les interactions dipolaires locales produisent des effets d'écrans vis à vis du

champ appliqué. Le champ local au niveau d'un dipôle microscopique est ainsi la somme du champ appliqué et du champ dû à ses dipôles voisins $E_{\text{dipôle}}$. Dans les milieux non polaires isotropes et homogènes étant donné la complexité de la détermination d'une relation précise entre le champ appliqué et le champ local, une correction moyenne de type Lorentz est généralement introduite où n'intervient que la polarisation du milieu $P(\omega)$ [BUT-1990]:

$$E_{\text{local}}(\omega) = E(\omega) + \frac{P(\omega)}{3\epsilon_0}$$

Le champ local $E(\omega)$ peut être considéré comme proportionnel au champ appliqué selon la correction moyenne de type Lorentz :

$$E(\omega) = f_\omega E(\omega) \quad (1.5)$$

Le facteur f_ω est un facteur de correction qui dépend de la fréquence (ω) du champ appliqué tenant compte des interactions dipolaires locales. Il est donné pour une fréquence fixée dans l'approximation de Lorentz comme ([LOR-1952]) :

$$f_\omega = \frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega) + 2}{3} \quad \epsilon_r^{(1)}(\omega) : \text{permittivité diélectrique du vide à la fréquence } \omega.$$

➤ La relation entre la polarisation moléculaire p et le champ local E_1 est l'équivalent microscopique de l'équation (1.1) [ADA-1989]:

$$p = \mu + \alpha E + \beta E E + \gamma E E E \dots \quad (1.6)$$

α : tenseur de polarisabilité linéaire .

β, γ : tenseurs de polarisabilités non-linéaires

quadratique et cubique respectivement (nommés hyperpolarisabilités).

Afin de relier les propriétés macroscopiques d'un matériau aux propriétés des molécules qui le constituent, il est nécessaire d'exprimer la polarisation macroscopique en fonction de celle microscopique. Si le matériau est homogène, la polarisation macroscopique peut s'exprimer comme la somme des contributions de l'ensemble des dipôles microscopiques occupant une unité de volume :

$$P = N \langle p \rangle$$

où N est le nombre de dipôles microscopiques de vecteur de polarisation p par unité de volume. $\langle p \rangle$ correspond à la valeur moyenne des dipôles p (tenant compte de la position et de l'orientation).

Dans le cas le plus général où il existe une combinaison du champ optique $E(\omega)$ et d'un champ électrostatique interne $E_{dc}(0)$ via la susceptibilité d'ordre trois en plus d'une réorientation de dipôles sous l'effet de traitement de poling, la polarisation moléculaire à 2ω s'exprime comme [BUT-1990]: :

$$p_i(2\omega) = \sum_{JK} 1/2\beta_{IJK} E_J(\omega)E_K(\omega) + \sum_{JKM} 3/2\gamma_{IJKM} E_J(\omega)E_K(\omega)E_M(0)$$

$\forall I, J, K, M$ égaux à X, Y ou Z définissant le repère lié à la molécule.

Le tenseur de susceptibilité effective de second ordre s'exprime alors comme :

$$\chi_{\text{effectif}}^{(2)} = N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} \langle \beta \rangle + N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} f^0 \langle \gamma \rangle E_{dc}(0)$$

où le facteur correctif f^0 est appelé le coefficient d'Onsager dans le cas d'un champ statique [ONS-1936].

✓ En considérant les composantes β_{IJK} du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire exprimées dans le repère (X, Y, Z) de la molécule, la moyenne orientationnelle $\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk}$ calculée dans le repère du laboratoire (x, y, z) peut s'écrire comme [SIN-1987], [KUZ-1989] :

$$\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk} = \int_{\Omega} a_{iI} a_{jJ} a_{kK} \beta_{IJK} G(\Omega) d\Omega \quad (1.7)$$

$\forall i, j, k$ égaux à x, y ou z et $\forall I, J, K$ égaux à X, Y ou Z .

où a_{iI} sont les éléments de la matrice de passage de la base (XYZ) liée à la molécule à la base (xyz) décrivant le système macroscopique.

β_{IJK} : composante de l'hyperpolarisabilité moléculaire selon les axes propres de la molécule

La fonction de distribution orientationnelle $G(\Omega)$, où $d\Omega$ représente la variation de l'angle solide ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\psi$), exprime la densité de molécules dont les axes propres sont orientés de la même façon par rapport aux axes du laboratoire.

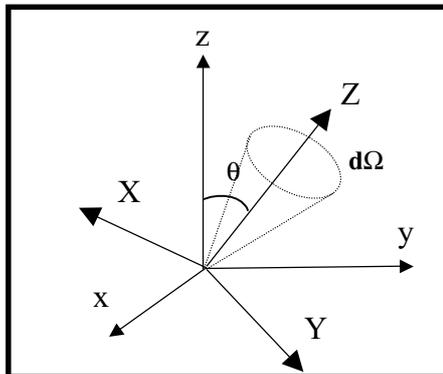


Figure 1.1.8 : Représentation de la variation de l'angle solide.

Ainsi l'axe Z peut être choisi comme étant la direction du moment dipolaire de la molécule. Pour un matériau polé présentant un champ électrostatique interne $E_{dc}(0)$ dirigé selon l'axe z , la fonction de distribution peut être exprimée comme :

$$G(\Omega) = \frac{e^{-\left(\frac{U_{int} + U_{dc}}{kT}\right)}}{\int e^{-\left(\frac{U_{int} + U_{dc}}{kT}\right)} d\Omega}$$

$$G(\Omega) = \frac{e^{-\left(\frac{U_0 + U_{\mu} + U_{dc}}{kT}\right)}}{\int e^{-\left(\frac{U_0 + U_{\mu} + U_{dc}}{kT}\right)} d\Omega}$$

k : constante de Boltzmann et T : température de l'échantillon

$U_{int} = U_0 + U_{\mu}$ est l'énergie interne de la molécule, où U_0 est uniformément distribué selon Ω et U_{μ} associé à l'énergie d'interaction coopérative entre les dipôles des molécules réorientées et les molécules voisines. Cette dernière représente l'écart à la sphéricité de l'énergie interne. C'est donc en l'absence de tout autre facteur de contrainte que le champ local est une fonction de θ .

$U_{dc} = -\mu \cdot E_{dc}(0)$ est l'énergie d'interaction de la molécule, dont le moment dipolaire est k_b , avec le champ électrique statique local $E_{dc}(0)$. $U_{dc} = -\mu \cdot E_{dc}(0) \cos\theta$ ne dépend donc que de l'angle θ .

La méconnaissance du potentiel d'interaction dipolaire U_{μ} nous amène à négliger cette contribution devant celle du potentiel d'interaction électrique plus importante ($|U_{\mu}| \ll |P^n|$).

Si le couplage entre les moments dipolaires et le champ statique est très faible ($\frac{\mu E_{dc}}{kT} \ll 1$), on peut effectuer un développement limité au premier ordre et l'on obtient alors comme expression de $G(\Omega)$.

$$G(\Omega, E_p) \approx \left(1 + \frac{\mu E_{dc}}{kT}\right) \frac{e^{-\frac{U_0}{kT}}}{\int \left(1 + \frac{\mu E_{dc}}{kT}\right) e^{-\frac{U_0}{kT}} d\Omega}$$

En supposant U_0 uniformément distribué selon Ω et ($\frac{\mu E_{dc}}{kT} \ll 1$) on peut simplifier l'expression comme :

$$G(\Omega, E_p) \approx \frac{(1 + \frac{\mu E_{dc}}{kT} a_{zz}) e^{-\frac{U_0}{kT}}}{\int (1 + \frac{\mu E_{dc}}{kT} a_{zz}) e^{-\frac{U_0}{kT}} d\Omega} \approx \frac{(1 + \frac{\mu E_{dc}}{kT} a_{zz})}{\int d\Omega} \quad (1.8)$$

Si l'on considère négligeable le terme $\int \frac{\mu E_{dc}}{kT} d\Omega$ avec $\int d\Omega = 8\pi^2$

D'un point de vue macroscopique, le matériau isotrope soumis à un champ électrique statique suivant l'axe z du laboratoire devient un milieu uniaxe, seuls les éléments du tenseur χ_{333} et χ_{113} sont alors non nuls (cf chapitre 2, expression (2.1)).

✓ **Cas particulier d'une molécule bâtonnet monodimensionnelle (Figure 1.I.9):**

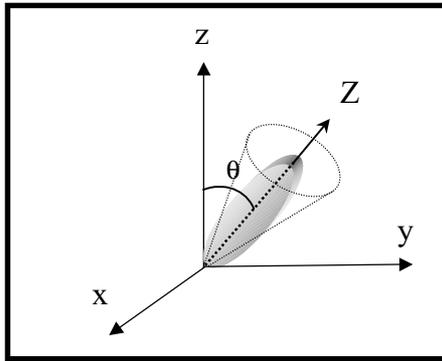


Figure 1.I.9 : Molécule filiforme en interaction avec un champ électrique statique.

La fonction de distribution $G(\Omega)$ est alors fonction uniquement de l'angle polaire θ . En insérant l'expression (1.8) dans celle vu précédemment (1.7) et en considérant que pour une molécule monodimensionnelle seul $\beta_{zzz} \neq 0$ et que seul χ_{333} et χ_{113} sont non nuls, on aboutit à la relation suivante :

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \sin \theta \left(1 + \frac{\mu E_{dc} \cos \theta}{kT} \right) a_{zz} a_{zz} a_{zz} \beta_{zzz} d\theta$$

avec $a_{zz} = \cos \theta$

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = 1/2 \int_0^\pi \frac{\mu E_{dc}}{kT} \beta_{zzz} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta$$

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = \frac{\mu E_{dc}}{5kT} \beta_{zzz}$$

de même pour $\langle \beta_{zzz} \rangle_{xxz} = \frac{\mu E_{dcl}}{15kT} \beta_{zzz}$

$$\text{d'où } \begin{cases} \chi_{333} = \chi_{zzz} = \frac{1}{\epsilon_0} N f^3 f^0 \beta_{zzz} \frac{\mu E_{dc}}{5kT} \\ \chi_{113} = \chi_{xxz} = \frac{1}{\epsilon_0} N f^3 f^0 \beta_{zzz} \frac{\mu E_{dc}}{15kT} \end{cases} \quad (1.9)$$

avec $E_{dc} = f^0 E_{dc}$ où le facteur correctif f^0 est le coefficient d'Onsager dans le cas d'un champ statique, et où les coefficients de Lorentz sont supposés tous égaux.

Ce développement au premier ordre montre que le rapport $\chi_{333}/\chi_{113} = 3$. Cependant si l'on considère les ordres supérieurs, ce rapport dépend de $\frac{\mu E_{dc}}{kT}$ [LEC-1997, SIN-1987]. Ainsi lorsque le couplage entre les molécules et le champ statique est très important, le rapport χ_{333}/χ_{113} augmente rapidement et dans le cas extrême où le couplage entraînerait l'orientation de la totalité des molécules parallèlement à E_{dc} , le tenseur se réduirait à la seule composante χ_{333} .

Dans le cas plus complexe où la molécule n'est plus monodimensionnelle un développement a été réalisé par S. Le Boiteux (communication privée au CPMOH) ne considérant aucune égalité supposée entre les différents β_{IJK} tous pris en compte. La relation générale pour χ_{zzz} s'écrit alors comme :

$$\langle \beta_{IJK} \rangle_{zzz} = \frac{\mu E_{dc}}{kT5} \left\{ \beta_{zzz} + \frac{(\beta_{zxx} + \beta_{xxz} + \beta_{zxx}) + (\beta_{yyz} + \beta_{zyy} + \beta_{zyy})}{3} \right\}$$

$$\text{d'où } \chi_{zzz} = \frac{1}{\epsilon_0} N f^3 f^0 \left(\frac{1}{5} \frac{\mu E_{dc}}{kT} \left(\beta_{zzz} + \frac{(\beta_{zxx} + \beta_{xxz} + \beta_{zxx}) + (\beta_{yyz} + \beta_{zyy} + \beta_{zyy})}{3} \right) \right)$$

En conclusion, le modèle proposé pour exprimer la réponse non-linéaire macroscopique à partir de celle microscopique demeure très insuffisant. En effet, une intégration exacte de l'expression (1.7) tout en négligeant U_μ réalisée par A. Le Calvez montre bien que pour un couplage important entre le moment dipolaire et le champ appliqué le rapport χ_{333}/χ_{113} s'écarte de la valeur trois [LEC-1997]. Cependant, aucune évaluation sérieuse de l'énergie U_μ n'a été proposée à ce jour. Enfin, la modification du milieu par la migration des ions mobiles sous l'effet du poling n'est pas prise en compte dans ce modèle.

II- Matériaux présentant des propriétés non-linéaires de second ordre

II.1- Les différentes classes de matériaux

II.1.1- Les cristaux inorganiques

Certains cristaux inorganiques non centrosymétriques ont été sélectionnés pour diverses applications (OPO par exemple) en considération de leur faible perte aux longueurs d'ondes fondamentales et harmoniques, de leur capacité à être en accord de phase à la longueur d'onde désirée ainsi que de la valeur de leur coefficient non-linéaire pour la conversion de fréquence. Les cristaux anisotropes les plus communément utilisés dans les dispositifs optiques et électrooptiques sont LiNbO₃ et le dihydrogénophosphate de potassium KDP. Ces matériaux biréfringents présentent un bon accord de phase (Tableau 1.II.1.).

Matériau	Symétrie	d (pm/V) $\lambda=1,064\mu\text{m}$	Domaine de transmission (nm)	Seuil de dommage optique (GW/cm ²)
Quartz (SiO ₂)	32	$d_{11} = 0,34$	200 – 1500	1,2
LiNbO ₃	3m	$d_{33} = 34,40$	350 – 4500	0,1
KDP (KH ₂ PO ₄)	$\bar{4}2m$	$d_{36} = 0,63$	200 – 1500	1
KTP (KTiOPO ₄)	mm2	$d_{33} = 13,70$	350 – 4500	0,65
ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	$\bar{4}2m$	$d_{36} = 0,76$	150 – 1400	0,4 (530 nm)
β -BBO (β -BaB ₂ O ₄)	3m	$d_{11} = 4,1$	190 – 3000	4,6 (1064 nm)

Tableau 1.II.1 : Comparaison des performances des différents matériaux doubleurs de fréquence ([CHE-1987, NIE-1993]).

Pour les matériaux constitués d'atomes de métaux de transition en coordinence six, Chen a montré que le phénomène de génération de second harmonique dépendait principalement des octaèdres [MO₆] et de leur degré de distorsion [CHE-1986].

Outre leurs coûts relativement élevés, leurs élaborations difficiles, leurs fragilités (hygroscopique, faible seuil de dommage optique) les cristaux inorganiques ne sont pas toujours des candidats idéaux pour des applications intégrées. Effectivement, ces matériaux ne peuvent que difficilement se présenter sous forme de guide d'onde, à l'exception de LiNbO₃.

II.1.2- Les matériaux organiques

Les matériaux organiques ont connu un essor considérable en raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de conception de matériaux multifonctionnels. De plus, ils possèdent des hyperpolarisabilités supérieures à celles des matériaux inorganiques les rendant très attractifs pour l'optique non-linéaire d'ordre deux.

Afin de déterminer l'efficacité de la génération de second harmonique de microcristaux organiques ou inorganiques le test de GSH sur poudre est classiquement utilisé et permet de préciser aisément si une structure est non centrosymétrique [KUR-1968].

Matériau	β (10^{-30} esu)	d (pm/V) $\lambda=1,064\mu\text{m}$	Domaine de transmission (nm)	Domage optique (GW/cm ²)
Urée (NH ₂ CONH ₂)	0,45	$d_{14} = 2,3$	210-1400	5 (1064 nm)
MNA (méthylnitroaniline)	42	$d_{11} = 394$ <i>(pas de phase matching)</i> $d_{12} = 59$	480-2000	

Tableau 1.II.2 : Performances de cristaux organiques doubleurs de fréquence ([ZYS-1982, [LEV-1979],[NIE-1993]).

Les relations entre les hyperpolarisabilités moléculaires du second ordre (β) et les susceptibilités macroscopiques ont été étudiées sur des structures cristallines de façon approfondie par Chemla, Oudar *et al.* [CHE-1975, OUD-1977] et complétée par des travaux , notamment de Zyss, introduisant des modèles moléculaires semi-empiriques qui permettent de calculer l'hyperpolarisabilité (β) [ZYS-1979] :

- La forte hyperpolarisabilité (β) a pour origine l'asymétrie du nuage électronique π pour les molécules à fort **transfert de charge intramoléculaire** (groupement accepteur/donneur interagissant à travers un système conjugué).

- La valeur de (β) s'accroît en fonction de la longueur de conjugaison reliant les groupements accepteur et donneur et de la planéité de la molécule favorisant la conjugaison.

Expérimentalement, l'hyperpolarisabilité (β) des molécules est mesurée en utilisant la technique de génération de second harmonique en présence d'un champ statique en solution (EFISH).

• Les cristaux organiques ne sont pas encore rencontrés dans les applications d'optique intégrée étant donnée la difficulté d'obtenir des monocristaux stables et de haute qualité. D'autre part, la formation de l'édifice cristallin macroscopique à partir des molécules non centrosymétriques avec un β élevé peut aboutir à une structure centrosymétrique où la susceptibilité effective résultante est nulle. Plusieurs techniques d'élaboration peuvent contourner ce genre de problèmes en brisant la centrosymétrie, comme les films monomoléculaires Langmuir Blodgett [BLO-1937], ou encore des polymères orientés par corona poling pouvant contenir des chromophores [WIL-1984], [EIC-1989]. Cette technique de corona poling correspond au chauffage du matériau au-dessus de sa température de transition où les molécules sont libres de s'orienter préférentiellement lorsque l'on applique un champ électrique. Puis l'échantillon est refroidi à la température ambiante avec le champ maintenu afin de conserver l'orientation des molécules (Figure 1.II.1).

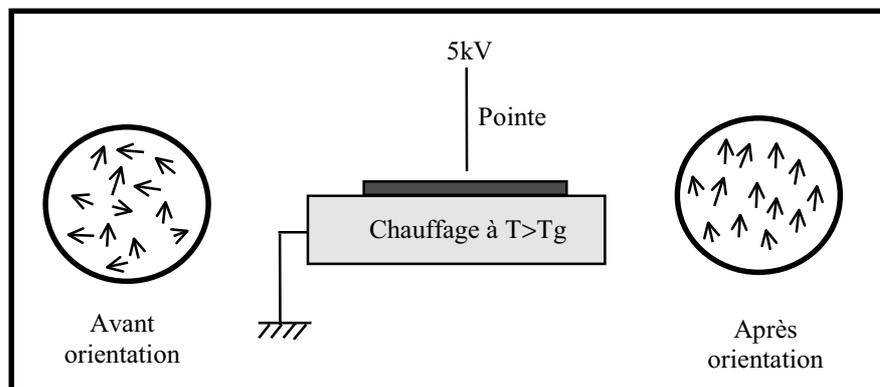


Figure 1.II.1 : Orientation d'un film par effet Corona.

Cette dernière classe de matériaux présente beaucoup d'avantages notamment la bonne maîtrise des techniques de fabrication de films de polymères amorphes et leur compatibilité avec des substrats variés (verres, métaux, cristaux...). La dilution des molécules actives dans une matrice polymère, ou leur greffage directement à la chaîne ou encore la réticulation du film polymérique sont les principales voies d'élaboration [HUB-1988]. La réalisation de modulateur électrooptique et doubleur de fréquence en structure guidée dans ces systèmes se développent actuellement.

Outre leur faible seuil de dommage optique, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur instabilité temporelle. Les non-linéarités de second ordre ont effectivement tendance à relaxer au cours du temps et l'absence de compacité des molécules actives diminue la valeur du $\chi^{(2)}$ par rapport aux composés inorganiques.

•Enfin, l'étude de la dispersion et du greffage de molécules organiques dans des matrices minérales ou organo-minérales réalisées par voie sol-gel constitue une nouvelle voie de recherche par rapport à l'insertion de molécules dans des polymères organiques [KEN-1991], [GRI-1991].

II.1.3- Les verres inorganiques

De part leur faible coût, leur bonne qualité optique (large fenêtre de transmission, bonne résistance à l'endommagement, faible coefficient d'absorption α), et leur composition modulable, les verres se présentent comme des matériaux de choix pour l'optique intégrée. Effectivement, les matériaux vitreux sont susceptibles de s'intégrer aisément dans des dispositifs sous forme de guides d'ondes ou de constituants de cœur de fibre optique.

Le développement de matériaux vitreux présentant des non-linéarités optiques d'ordre deux offre donc de nouvelles perspectives dans le domaine de la conversion de fréquences, la commutation optique ou la modulation de faisceaux lasers. Dans ces systèmes, on peut espérer compenser les éventuelle faibles non-linéarités d'ordre deux en accumulant les effets sur de grandes longueurs d'interaction.

II.2- Les matériaux vitreux

II.2.1- Historique

Signalons que les milieux centrosymétriques tels que les verres ne sont pas susceptibles de générer un second harmonique sous l'effet d'un rayonnement laser.

La première observation de ce phénomène optique non-linéaire a été réalisée dans les années 1980 par Sasaki et Ohmari sur des fibres de silice dont le cœur est dopé au germanium et illuminé par un laser Nd :YAG [SAS-1981]. Osterberg et Margulis ont ensuite enregistré un rendement de conversion de trois ordres de grandeur supérieurs sur des fibres SiO₂ dopées au Ge et P en utilisant un laser Nd :YAG ($R_{\text{conv}} = 5\%$) [OST-1986 et 1987]. L'irradiation préalable par un faisceau laser de forte puissance de ces fibres de silices dopées pendant quelques heures est absolument nécessaire pour briser la centrosymétrie initiale des matériaux vitreux.

Stolen et Tom ont proposé un modèle basé sur l'apparition d'un champ statique $E_{\text{st}}(0)$ issu du couplage entre l'onde laser à la fréquence fondamentale, l'onde doublée dans le matériau $E(2\omega)$ et la susceptibilité d'ordre trois du milieu $\chi^{(3)}$:

$$E_{\text{st}}(0) \propto \chi^{(3)} E^*(2\omega) E(\omega) E(\omega) \cos(\Delta kz) \quad (1.10)$$

où Δkz représente le désaccord de phase en un point z du milieu.

Enfin, l'émergence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux effective provient d'une interaction entre la susceptibilité d'ordre trois et le champ statique $E_{dc}(0)$:

$$\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)} E_{dc}(0) \quad (1.11)$$

La périodicité du $\chi^{(2)}$ imposée par la modulation du champ statique $E_{st}(0)$ correspond exactement à la condition d'accord de phase dans ces systèmes.

Par suite en irradiant simultanément la fibre par deux faisceaux lasers à la fréquence fondamentale et doublée, ils ont considérablement réduit le temps d'exposition nécessaire, passant à quelques minutes [STO-1987].

L'ordre de grandeur du champ électrique produit suivant l'expression (1.10) ($E_{dc} \sim 10^2$ V/m) n'était pas suffisante. Un nouveau modèle d'effet photovoltaïque cohérent a finalement résolu le problème. Le photocourant cohérent, généré par un procédé d'ionisation de défauts induit par un pompage à un ou deux photons, crée un champ électrostatique oscillant spatialement de l'ordre de 10^4 - 10^5 V/m. Ce champ peut induire une susceptibilité d'ordre deux effective $\chi^{(2)}$ via la susceptibilité d'ordre trois selon l'expression (1.11) cohérente avec les phénomènes observés [DIA-1989, DIA-1992].

Du point de vue microscopique, la formation périodique de dipôles associés à des centres colorés E' , libérant des électrons par ionisation de liaisons $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$ ou $\equiv\text{Ge-Si}\equiv$, serait à l'origine de la séparation de charge photoinduite générant le champ électrostatique $E_{st}(0)$ [HOS-1992].

De plus, l'effacement de la non-linéarité dans la fibre peut être facilement réalisé par un traitement thermique (500°C) ou une illumination à une longueur d'onde dans le visible (bleu-vert). En outre, un nouveau traitement permet la restauration du $\chi^{(2)}$ effectif [OUE-1988].

Les études réalisées jusqu'ici sur des fibres se sont alors étendues à des verres massiques en utilisant un procédé différent de celui de la **photoinduction**. Au début des années 90, des chercheurs américains ont observé des non-linéarités optiques d'ordre deux ($\chi^{(2)}$) dans des verres massiques, notamment de la silice soumise à un traitement particulier dit de **poling thermique** [MYE-1991]. Le procédé est une technique de polarisation utilisant l'action d'une différence de potentiel couplée à une élévation de température de l'échantillon (cf chapitre 2). Par la suite, nous emploierons le terme de procédé de "poling" ou de "polarisation" indifféremment. Ainsi, ils observèrent une susceptibilité $\chi^{(2)}$ permanente de l'ordre de 1pm/V correspondant à environ 20% du $\chi_{33}^{(2)}$ de LiNbO_3 (conditions de poling : 5kV/mm, 250-300°C, quelques heures).

II.2.2- Origines supposées de la GSH dans les verres massiques polés thermiquement

L'origine de la génération de second harmonique dans les matériaux vitreux polés reste toujours mal connue. Un modèle, présenté par Myers *et al.*, s'appuie sur le transport et le piégeage de charges portées par des impuretés mobiles mais aussi sur une orientation de défauts induits par le traitement de poling thermique. Deux mécanismes ont ainsi été proposés à l'origine de la susceptibilité effective à la température T :

$$\chi^{(2)}(2\omega) = \chi^{(3)}(\omega, \omega, 0)E_{dc} + \frac{N\beta^* \mu E_{dc}}{\epsilon_0 5kT} \quad (1.12)$$

où β^* est l'hyperpolarisabilité efficace corrigée du champ local.

Les deux termes de cette expression sont reliés au champ électrostatique généré par la migration des ions mobiles afin d'écranter le champ électrique lors du traitement de poling. L'important champ E_{dc} de l'ordre de 10^7 V/cm est ainsi créé sur deux régions étroites (quelques μm) aux niveaux des surfaces en contact avec les électrodes [MYE-1991 ; LEC-1997].

- le premier mécanisme, proche de celui proposé pour les fibres, repose sur le couplage entre la susceptibilité $\chi^{(3)}$ et le champ électrostatique interne E_{dc} .
- le deuxième considère la réorientation directionnelle d'entités hyperpolarisables ou de liaisons polaires sous l'effet du champ E_{dc} , lesquelles possèdent un moment dipolaire permanent μ et une hyperpolarisabilité β (N correspond à la densité volumique de dipôles, k est la constante de Boltzman).

Au stade actuel des recherches, le mécanisme donnant lieu à la génération de second harmonique dans les verres "polés" est encore très débattu.

II.2.3- Récapitulatifs des principaux résultats issus de la bibliographie

• **L'ensemble des études réalisées par l'équipe américaine** (R.A Myers, S.R.J. Brueck, N. Mukherjee, T. Alleys) sur diverses qualités de silice fondue massique a abouti aux conclusions suivantes [MYE-1991 ; MUK-1994, ALL-1-1998, ALL-2-1998] :

- Le signal de second harmonique apparaît du côté de l'anode sur une épaisseur d'environ 5-15 μm selon les matériaux. La formation de la non-linéarité est un procédé dynamique lié à l'écrantage du champ électrique externe par la migration des porteurs de charges mobiles

créant une large région de déplétion à l'anode où les entités négatives sont immobiles. Une accumulation des cations mobiles est supposée à la cathode alors que la région centrale du matériau reste électriquement neutre.

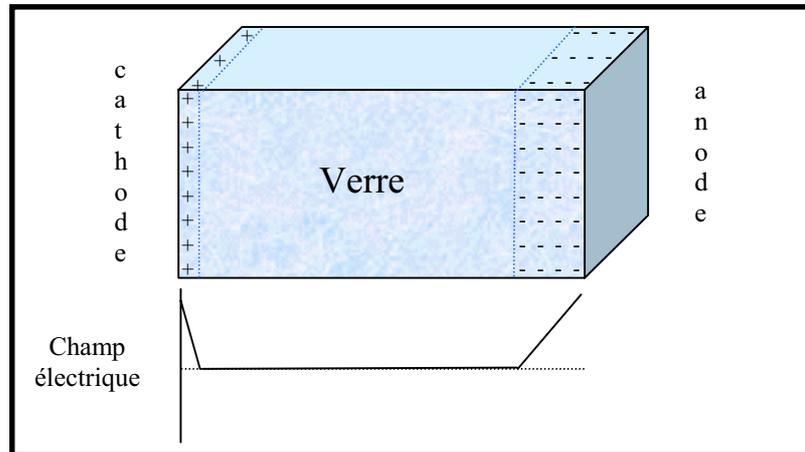


Figure 1.II.2 : Représentation schématique de la région de déplétion chargée négativement (anode) et de l'accumulation de cation mobile (cathode) dans le cas d'un écrantage total du champ électrique externe.

- L'intense champ électrique résultant (10^6 - 10^7 V/cm) casse l'isotropie du verre dans cette région et la non-linéarité SH augmente avec le champ électrique appliqué comme V^2 (V est la tension du poling).

- L'épaisseur de la région non-linéaire s'accroît avec un temps de poling plus long.

- Les conditions optimales pour un traitement de poling pour de la silice vitreuse correspondent à un domaine de température compris entre 250-300°C. La valeur du $\chi^{(2)}$ diminue à des températures supérieures et est nulle pour des températures inférieures ($\sim 200^\circ$)

- Le premier modèle proposé reposant sur l'existence d'un simple porteur de charge en l'occurrence Na^+ en tant qu'impureté n'expliquait pas certains résultats expérimentaux comme des épaisseurs de région non-linéaire variables, l'alternance de charges mise en évidence à la surface anodique par Kazansky *et al*, des effets d'hystérésis liés à l'histoire de l'échantillon vis à vis du traitement de poling thermique. Un deuxième procédé de transport de charge plus lent d'ions a alors été proposé. Ainsi dans un deuxième temps, la migration d'ions H_3O^+ par exemple pourrait participer à la formation de la charge d'espace (différence de mobilité de 10^4 avec les ions Na^+).

• **L'équipe de l'Université de Southampton (Kazansky *et al*)** a publié de nombreux travaux depuis 1993 dont les résultats les plus marquants sur les verres massiques sont résumés ici ([PRU-1-1999], [PRU-2-1999], [WAD-1997], [TAK-1996],[KAZ-1996], [KAZ-1-1994], [KAZ-2-1994]) :

- Le signal SH a été aussi observé à l’anode suivant une loi en puissance du type V^2 .
- Le champ électrostatique intense ($\sim 10^7$ V/cm) dans une région étroite sous la surface anodique pourrait être figée entre deux couches de charge d’espace : une région de déplétion chargée négativement et une couche chargée positivement créée par l’ionisation ou la diffusion par le champ électrostatique intense de molécule entre la région de déplétion et l’anode.

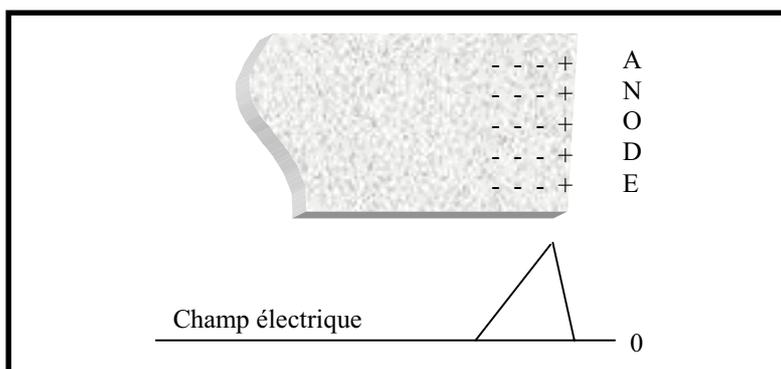


Figure 1.II.3 : Représentation du modèle de neutralisation à l’anode proposé par Kazansky présentant la situation après que le champ électrique externe soit éteint et les électrodes retirées (l’anode était à droite).

- La distribution de charge détectée sur des verres polés par LIPP (laser induced pressure pulse) serait en accord avec ce modèle. Une distribution de charge complexe avec l’inversion de régions chargées est observée par cette technique de LIPP. La couche positive à la surface des échantillons serait causée par l’émission d’électrons du verre vers l’électrode ou l’attraction d’ions positivement chargés de l’air et la couche négative en dessous créée par la migration des cations.

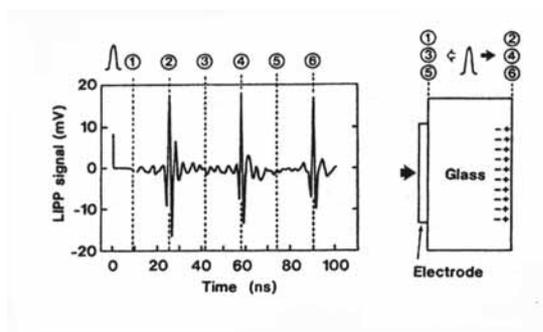


Figure 1.II.4 : Mesures LIPP et le profil de charge correspondant cinq jours après le poling selon Kazansky et al. [KAZ-1996].

Leurs résultats montrent qu’un signal de SH est observé uniquement dans les verres de quartz fondu contenant des impuretés de Na en relativement haute concentration $\geq 0,4$ ppm.

L'influence du sodium sur le courant mesuré durant le poling thermique a été étudiée en fonction de la température :

- la diminution du courant initial, observée pour une température de poling supérieure à 200°C, semble liée à la migration des ions mobiles Na^+ limitée par la formation d'une région de déplétion. Le temps de relaxation du courant semble corrélé avec le temps de poling nécessaire pour atteindre la saturation de la GSH.

- Travaillant de façon approfondie sur les fibres de silice dopées afin d'obtenir une structure avec un quasi-accord de phase par un poling périodique, ils ont reporté une technique de poling sous vide secondaire (10^{-8} bar) sur des verres massiques limitant l'élargissement de la non-linéarité au delà des surfaces des électrodes. La réponse de SH en fonction du temps de poling est différente pour des échantillons de silice Hérasil polés sous vide et à l'air. Les porteurs de charge correspondraient aux ions Na^+ , puis dans un deuxième temps aux ions H_3O^+ uniquement dans le cas des verres polés à l'air. Ces derniers provoqueraient un élargissement de la zone non-linéaire anodique selon le modèle de Alley *et al.* précédemment cité.

- Tout récemment étudiant des verres de silice préparés par la méthode sol-gel en polarisant sous vide (8-12kV, 280°C), ils ont obtenu des non-linéarités d'ordre deux importantes ($>1\text{pm/V}$), supérieures à la silice fondue de type Hérasil (taux équivalents en $[\text{OH}]$ et inférieurs en $[\text{Na}^+]$). La zone non-linéaire localisée sous la surface anodique ($\sim 20\ \mu\text{m}$) est moins uniforme que dans le cas des verres SiO_2 commerciaux. Ceci serait lié à l'organisation structurale inhomogène de la silice préparée par voie sol gel composée de microdomaines ou "grains". Un modèle a alors été suggéré s'appuyant sur le rôle joué par les défauts en surface de ces "grains" sur l'établissement des propriétés électriques de la couche de déplétion durant le poling.

•Etude du profil de la région non-linéaire :

Pureur *et al.* ont trouvé récemment, utilisant une technique de caractérisation optique par franges de Maker spatiales assistée par un prisme, que le maximum du profil gaussien de la non-linéarité serait localisé en dessous de la surface anodique à une profondeur dépendant de la température de poling et du voltage ($I_{\text{max}} = 2,5\ \mu\text{m}$ sous l'anode, avec une largeur à mi-hauteur de $5,5\ \mu\text{m}$ pour un poling de 270°C, 5,3kV pendant 30min) [PUR-1998] (Figure 1.I.5).

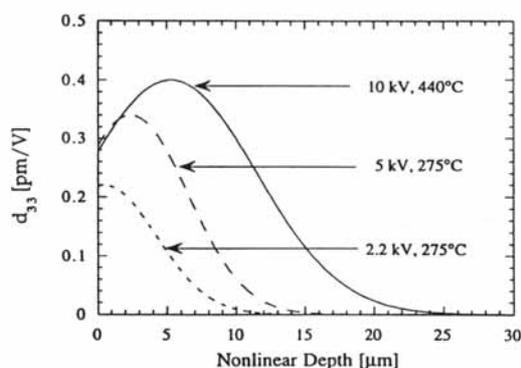


Figure 1.II.5 : Profils de type gaussien de la non-linéarité de second ordre où la surface en contact avec l'anode correspond à 0 μm .

Margulis et Laurell [MAR-1996] ont étudié les régions des verres massifs affectés par les procédés de poling en utilisant un interféromètre pour contrôler la vitesse d'attaque par une solution de HF. Ils ont montré qu'une région chargée négativement était formée sur 5,5 μm sous la surface anodique.

La corrélation entre les vitesses d'attaque d'une solution de HF (plus lente pour une région polée) et les champs locaux, les charges, les changements structuraux, n'est cependant pas complètement élucidées. Agarwal et Tomozawa ont postulé que l'accroissement de la vitesse d'attaque correspond à une décroissance de l'angle moyen Si-O-Si qui donne lieu à une plus grande réactivité [AGA-1997]. Carlson *et al.* ont montré qu'une région de déplétion ionique est plus résistante à l'attaque de HF [CAR-2-1974].

T. Alley et S.R.J. Brueck ont montré par AFM une visualisation du profil de la région non-linéaire attaquée par une solution de HF. La complexité des effets du poling se manifeste par plusieurs vitesses d'attaque enregistrées dans cette région, notamment un canal étroit vers 7 μm sous l'anode séparant deux régions où la vitesse d'attaque du HF est nettement plus lente. Le résultat important étant que suivant le temps de poling le profil de cette région se modifie. Cela confirme la formation dynamique d'une région de déplétion impliquant plusieurs types de porteurs de charges avec des vitesses de migration différentes et/ou des modifications structurales intrinsèques au réseau vitreux [ALL-2-1998].

•**Depuis quelques années plusieurs techniques de poling** ont vu le jour produisant des non-linéarités de second ordre permanentes et importantes de l'ordre de 0,5-1pm/V : comprenant le poling thermique sous un champ appliqué de haut voltage, le corona poling pour des guides d'onde vitreux, l'implantation de charges par exposition sous un faisceau d'électron ou de proton [OKA-1992, KAZ-1993, HEN-1996].

Plus récemment, Fujiwara *et al.* ont pu mesurer un effet électro-optique sur une fibre germanosilicate polée avec un champ électrique intense sous irradiation UV (laser Ar⁺($\lambda = 193\text{nm}$)) et ont reporté un coefficient électro-optique de 6 pm/V [FUJ-1995].

Dernièrement, ils ont également obtenu dans un verre germanosilicate par poling assisté par UV (Conditions de poling assisté par UV : Tension de 10^5 V/cm, laser Ar⁺($\lambda = 193\text{nm}$, 100mJ/cm^2 , 10 pulse/ps)). [FUJ-1997] :

- Un important coefficient SH dépassant celui de d_{22} dans LiNbO₃ soit $d_{33} = 3,4 \pm 0,3$ pm/V et $d_{31} = 1,1 \pm 0,3$ pm/V

- Un indice de réfraction anisotrope a été observé, lequel est une évidence directe de la suppression de la centrosymétrie dans le milieu vitreux.

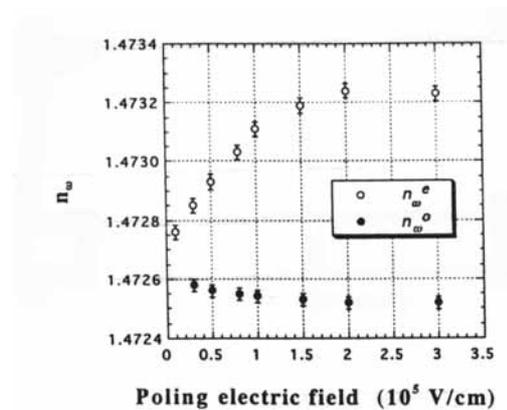


Figure 1.II.6 : Indice de réfraction à la longueur d'onde fondamentale en fonction du champ électrique de poling.

Même si ces derniers résultats n'ont pu encore être confirmés par d'autres groupes de recherche, ils ont démontré l'avantage d'un poling sous UV, notamment pour obtenir une non-linéarité dans les verres comparable à celle des cristaux, et ont ouvert un nouveau champ d'investigation grâce à la résolution spatiale de cette technique pour créer des structures polées périodiquement pour un quasi accord de phase.

Mais le traitement par poling thermique reste l'une des techniques les plus prometteuses pour des applications pratiques, la non-linéarité générée étant généralement importante (1 pm/V) et le matériau ne semblant pas dégradé par ce traitement.

•Verres polés de compositions originales :

Depuis peu l'étude et la génération de non-linéarité du second ordre dans des verres fortement concentrés en sodium (sodo-calcique) se développe pour des applications de guide d'onde. La technique originale de poling est basée sur la formation d'une zone de déplétion à

plus basse température de poling, la haute tension étant appliquée par palier progressif ceci pour une limitation du courant. L'observation par MEB, couplée à un système d'analyse EDS a mis en évidence une région de déplétion de 18 μm pour les ions Ca^{2+} . Un problème majeur demeure pour ces verres sodocalciques relié à l'effacement de la GSH sous irradiation et au cours du temps [GAR-1998, QIU-1998].

Plusieurs équipes Japonaises se sont spécialisées dans le poling dans des verres à base d'oxyde de tellure :

Les premières études sur les verres à base d'oxyde de tellure polés thermiquement ont porté sur les systèmes $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ avec des valeurs comparables voire supérieures à celles enregistrées dans les verres de silice polés ([TAN-1993], [NAS-1994], [TAN-1995]). Ils ont alors suggéré que la contribution prépondérante au signal de second harmonique proviendrait d'une réorientation des entités $[\text{TeO}_n]$ modifiant la répartition des doublets $5s^2$ très hyperpolarisables.

Explorant de nouveaux systèmes tels que $\text{TeO}_2\text{-ZnO-MgO}$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$, ils ont révélé dernièrement que la température de poling optimum est proportionnelle à la température de transition vitreuse de ces systèmes ([TAN-1996, NAR-1-1998, NAR-2-1998]). Ce phénomène est intéressant puisqu'il suggère que la GSH est associée à la relaxation structurale dans un domaine de température proche de celui de la transition vitreuse. La génération de second harmonique découle donc, dans les verres à base d'oxyde de tellure, d'un phénomène différent de celui mis en jeu dans SiO_2 pour laquelle les températures de transition vitreuse et de poling sont très différentes ($>300^\circ\text{C}$) [NAS-1-1995].

En dehors des verres silicates à base d'oxyde de plomb, un système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$ a été étudié par Nasu *et al.* afin d'étudier l'influence de l'entité hyperpolarisable TiO_2 sur la génération de second harmonique. La présence de TiO_2 , et une température supérieure à 200°C semblent être les conditions indispensables dans ces verres pour observer un signal de second harmonique ($\chi^{(2)} \sim 0,02 \text{ pm/V}$) [NAS-2-1995].

La seule étude réalisée en 1995 sur des systèmes phosphates vitreux est, à notre connaissance, celle de Watanabe *et al.* sur des métaphosphates de calcium et de magnésium polés thermiquement où ils ont enregistrés des faibles valeurs pour la non-linéarité du métaphosphate de magnésium de deux ordres de grandeurs plus faible que celle du métaphosphate de calcium ($\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ pm/V}$) [WAT-1995].

II.2.4- Modèle physique décrivant l'établissement du champ électrostatique interne après poling

Un modèle a été développé par les physiciens du C.P.M.O.H. décrivant l'établissement du champ électrique statique interne après poling dans un verre de silice contenant quelques ppm de sodium, afin de dégager les paramètres physiques contrôlant l'amplitude, la structure spatiale et l'évolution temporelle de ce champ [LEC-1997], [LEC-1998]. Nous exposerons ici brièvement la démarche et les résultats obtenus par A. Le Calvez *et al* s'inspirant du modèle de conduction ionique proposé par A. Von Hippel *et al*. Ce modèle est ainsi basé sur la migration des impuretés ioniques contenues dans le verre pour écranter le champ électrique appliqué .

Le phénomène a été modélisé en considérant le verre comme un électrolyte solide ayant des concentrations égales de cations et d'anions répartis de façon uniforme dans l'échantillon. De plus, aucune réaction chimique n'est supposée avoir lieu au niveau des électrodes. A l'instant $t = 0$, une différence de potentiel ($ddp = V_0$) est appliquée entre les deux électrodes bloquantes situées de part et d'autre de l'échantillon d'épaisseur L . Afin de déterminer le champ électrique statique induit dans le matériau, la distribution de charge dans l'échantillon doit être déterminée en présence de la différence de potentiel. La distribution spatiale de charge dans l'échantillon est régie par les équations différentielles de diffusion et par l'équation de Poisson :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_c}{\partial t} &= D_c \frac{\partial^2 N_c}{\partial x^2} - \mu_c \frac{\partial N_c}{\partial x} E - \mu_c N_c \frac{\partial E}{\partial x} \\ \frac{\partial N_a}{\partial t} &= D_a \frac{\partial^2 N_a}{\partial x^2} + \mu_a \frac{\partial N_a}{\partial x} E + \mu_a N_a \frac{\partial E}{\partial x} \\ \frac{\partial E}{\partial x} &= - \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon} (z_c N_c - z_a N_a) \end{aligned}$$

où μ_i , D_i , $z_i e$ correspondent respectivement à la mobilité, à la constante de diffusion et à la charge des espèces. E symbolise le champ électrique du milieu (à $t=0$, $E = \frac{V}{L}$), ϵ la constante diélectrique du milieu, enfin N_a et N_c sont les concentrations en anion et cation.

L'absence de réaction chimique aux électrodes implique que les flux d'anions et de cations soient nuls sur celles-ci: $J_c(0) = J_c(L) = J_a(0) = J_a(L) = 0$. La répartition spatiale des cations et des anions à l'équilibre en fonction de la distribution de potentiel dans le milieu a été étudiée en régime permanent. La forme du potentiel a été déterminée à partir de l'équation de Poisson

avec la condition aux limites $V(0)-V(L) = V_o$: $\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon}(z_c N_c - z_a N_a)$.

En tenant compte du fait qu'il n'est pas possible d'accroître indéfiniment la concentration d'anions ou de cations dans des zones particulières de l'échantillon, l'équation du potentiel est alors modifiée :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon} \left(z_c N_{co} \frac{\exp\left(\frac{-z_c e}{kT} V(x)\right)}{1 + \frac{N_{co}}{N_{cm}} \left[\exp\left(\frac{-z_c e}{kT} V(x)\right) - 1 \right]} - z_a N_{ao} \frac{\exp\left(\frac{-z_a e}{kT} V(x)\right)}{1 + \frac{N_{ao}}{N_{am}} \left[\exp\left(\frac{-z_a e}{kT} V(x)\right) - 1 \right]} \right) \quad (1.13)$$

où N_{co} et N_{ao} sont respectivement le nombre de cations et anions présents dans l'échantillon par unité de volume (à l'instant $t = 0$)

N_{cm} et N_{am} : nombre de sites maximum pour les cations et anions par unité de volume, respectivement.

Une première intégration de (1.13) en prenant comme conditions aux limites :

- l'annulation du potentiel ainsi que sa dérivée au centre de l'échantillon.
- l'égalité des dérivées du potentiel sur les électrodes afin de respecter la condition d'électroneutralité conservée après traitement du matériau.

La deuxième intégration a été réalisée de façon numérique et l'évolution du potentiel dans un échantillon de silice dont les anions sont supposés fixes est présentée sur la figure 1.II.7 ($V_o = 3$ kV, 3 ppm de Na, $N_{cm} = 10 N_{co}$, $z_c = z_a = 1$). Dans la silice, les ions sodium présents en tant qu'impuretés (qqz ppm) constituent l'espèce ionique la plus mobile [SHI-1996]. En se déplaçant, ces ions créent une zone chargée négativement fixe au niveau de l'anode [CAR-1972, CAR-1-1974, CAR-2-1974].

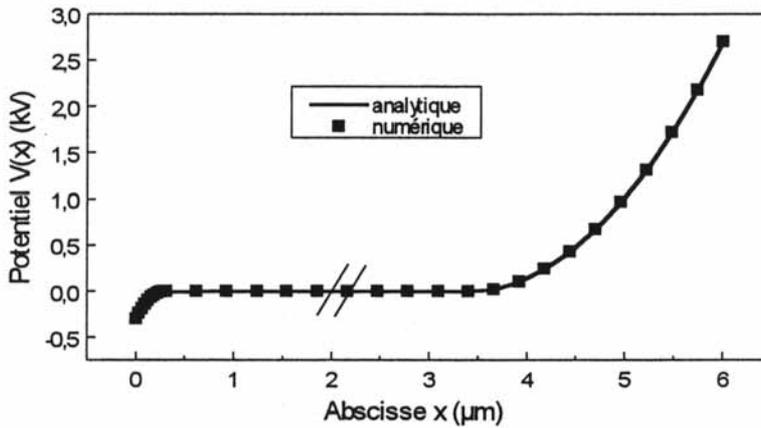


Figure 1.II.7 : Evolution du potentiel dans un échantillon de silice ($V_0 = 3kV$, 3 ppm de Na, $N_{cm} = 10 N_{co}$, $z_c = z_a = 1$), $0 \mu m$ correspond la cathode.

L'importante dissymétrie du potentiel électrique entre l'anode et la cathode provient du fait que les anions sont supposés immobiles alors que les cations peuvent se déplacer dans le milieu. Notons de plus que le potentiel, et donc le champ électrique, est maximum au niveau des électrodes alors qu'à l'intérieur du verre, le champ électrique externe est écranté.

La dpp appliquée au cours du poling étant suffisamment importante pour négliger le terme $\exp\left(\frac{-ze}{kT}V(x)\right)$ dans la quasi-totalité de l'échantillon, une résolution analytique a pu être effectuée pour tenter d'obtenir une évaluation plus fine des phénomènes. L'intégration des équations d'évolution du potentiel au niveau de l'anode et de la cathode permet de calculer analytiquement la forme du profil du potentiel dans l'échantillon :

$$V_a(x) = \left(\sqrt{V_{sl}} - \sqrt{\frac{z_a e N_{am}}{2\epsilon}} x \right)^2$$

$$V_c(x) = - \left(\sqrt{-V_{so}} - \sqrt{\frac{e}{2\epsilon}} (z_c N_{cm} - z_a N_{a0}) x \right)^2$$

où V_{sl} et V_{so} sont deux constantes d'intégration qui peuvent être déterminées à partir des conditions aux limites imposées par la différence de potentiel et la valeur du champ aux interfaces.

Les résultats montrent que les cations ont tous migré vers la cathode en provoquant une quasi saturation des sites cationiques au voisinage de la cathode et une déplétion de ceux-ci au niveau de l'anode. La distribution de charge $\rho(x)=(N_c(x)-N_a(x))e$ calculée grâce à la connaissance du profil spatial du potentiel est représentée sur la figure suivante :

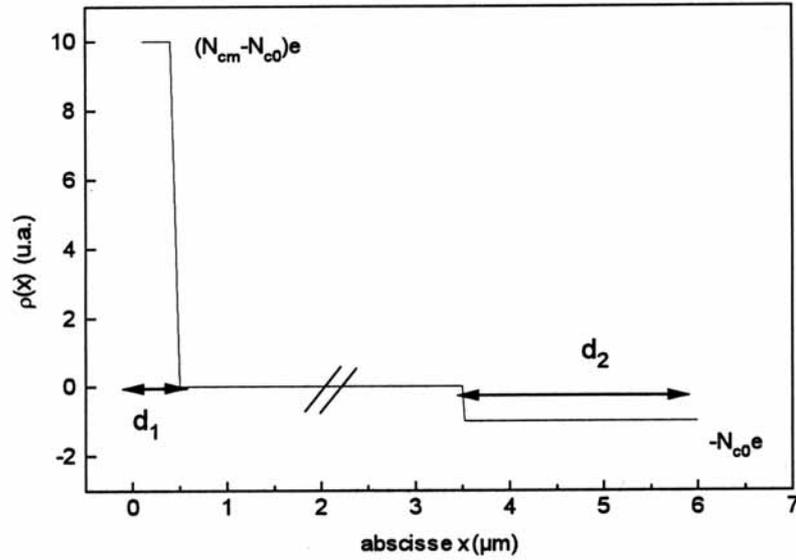


Figure 1.II.8 : Représentation de la distribution de charges dans l'échantillon. Les conditions sont celles utilisées pour le calcul du potentiel (Figure 1.II.7).

Les distances d_1 et d_2 ont été définies en écrivant $V_c(d_1) = 0$ et $V_a(d_2) = 0$:

$$\sqrt{\frac{2\varepsilon V_{sl}}{eN_{c0}}} = d_2$$

$$\sqrt{\frac{-2\varepsilon V_{so}}{e(N_{cm} - N_{c0})}} = d_1$$

L'immobilité des anions entraîne $N_{am} = N_{a0}$, tandis que l'électroneutralité de l'échantillon implique que $z_c = z_a = 1$ et $N_{c0} = N_{a0} = N_{am}$.

Lorsque l'on fige la répartition spatiale de charges en abaissant la température de l'échantillon rapidement et que l'on supprime la différence de potentiel entre les 2 électrodes, un champ électrique statique apparaît dans l'échantillon. Le calcul de ce champ s'effectue en utilisant le théorème de Gauss dans trois domaines caractéristiques correspondant aux trois densités de charges exprimées précédemment. L'expression analytique du champ k_b obtenue est ainsi la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < x < d_1 : E(x) = \frac{N_{c0}d_2e}{\varepsilon} \frac{x}{d_1} \\ d_1 < x < x_2 : E(x) = \frac{N_{c0}d_2e}{\varepsilon} \\ x_2 < x < L : E(x) = \frac{N_{c0}d_2e}{\varepsilon} \left[1 - \frac{x - x_2}{d_2} \right] \end{array} \right.$$

Une hypothèse impliquant le dépôt de charges présentes dans l'air sur les surfaces du verre polé a ensuite été proposé par A. Le Calvez *et al.*. Ces charges pourraient se déposer sur les surfaces de l'échantillon afin d'écranter la charge Q déplacée au cours du poling vers l'anode et la cathode. Le profil du champ statique E_0 dans l'échantillon, si la charge Q était compensée, serait alors nul à l'intérieur de l'échantillon et maximal aux niveaux des surfaces.

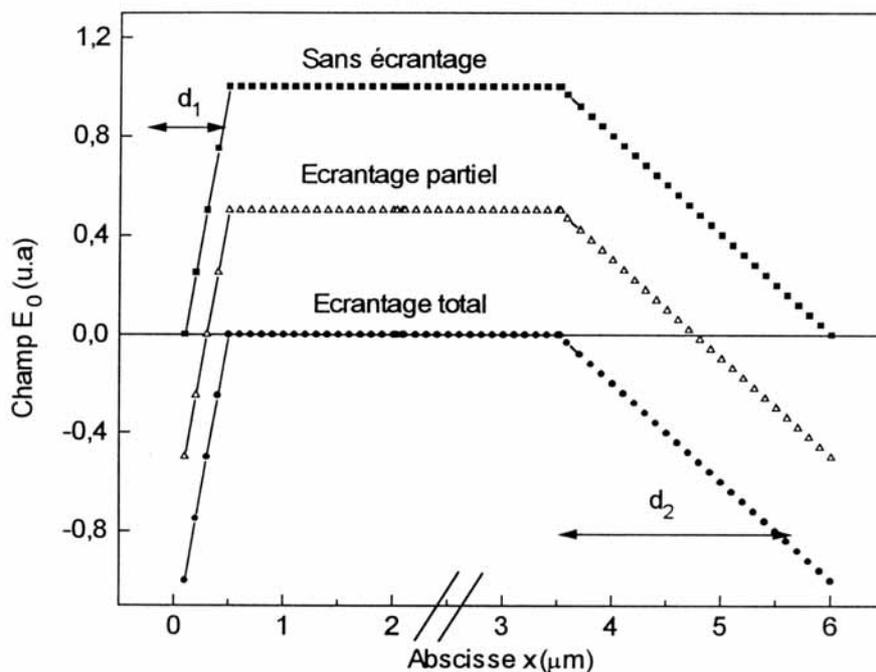


Figure 1.II.9 : Evolution du champ statique E_0 dans le verre après poling créée par la distribution de charge $\rho(x)$.

➤ En résumé, les paramètres tels que la tension V_0 appliquée, la longueur d_2 sur laquelle est écranée la tension électrique, les concentrations en anions et cations, contrôlent la charge totale Q déplacée au voisinage de l'anode et de la cathode. Le champ statique E_{dc} proportionnel à la charge totale Q pourrait ainsi influencer sur l'amplitude de la polarisation non-linéaire générée dans l'échantillon selon l'expression citée précédemment (1.12) traduisant les mécanismes mis en jeu par la GSH.

Les aspects cinétiques du poling ont été, de plus, pris en compte pour déterminer le temps caractéristique nécessaire au système pour atteindre l'équilibre. L'expression du temps caractéristique alors obtenue s'exprime comme :

$$\tau = \frac{d_2 L}{ze} \frac{1}{V_0 D} = \frac{d_2 L}{ze D_0} \frac{1}{V_0} kT e^{\frac{E_a}{kT}}$$

Où le coefficient de diffusion s'exprime selon une loi d'Arrhenius: $D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$
 E_a : énergie d'activation de l'espèce ionique mise en mouvement.
 T : température , k : constante de Boltzmann.

Cette dernière expression révèle l'influence de la température T , la tension V_0 , la distance d_2 et l'épaisseur L sur le temps caractéristique de la migration des ions. Le temps caractéristique a été estimé entre quelques minutes à quelques secondes pour un domaine de température compris entre 300°C et 350°C alors que pour une température inférieure à 200°C, il passe à plusieurs heures (pour 1ppm de Na, $V_0 = 3kV$).

➤ Afin de mieux refléter l'expérience, la modélisation du champ électrique statique dans le matériau devra être améliorée en considérant notamment les électrodes comme non bloquantes pour tenir compte de l'éventuelle migration d'espèces comme H_3O^+ par exemple.

II.2.5- Le choix des systèmes vitreux étudiés et objectifs de cette étude

L'intérêt croissant suscité par l'élaboration de matériaux vitreux à propriétés optiques de second ordre, nous ont incités à nous engager vers des compositions vitreuses originales dans un objectif de prospection et d'une meilleure compréhension du phénomène.

Le choix des matériaux s'est porté sur des verres minéraux oxygénés devant répondre à plusieurs critères basés sur les mécanismes envisagés pour la GSH :

1) Ils doivent a priori posséder un $\chi^{(3)}$ élevé pour induire une susceptibilité d'ordre deux macroscopique $\chi^{(2)}$ via l'interaction avec le champ statique interne.

2) De plus, ils peuvent comporter des entités noncentrosymétriques, qui orientées sous champ électrique pourront induire directement un $\chi^{(2)}$ macroscopique.

Ces deux critères sont généralement étroitement corrélés imposant la présence d'ions à configuration électronique d^0 (Ti^{4+} , Nb^{5+} , ...) ou ns^2 (Te^{4+} , ...) présentant des susceptibilités

d'ordre trois 10 à 50 fois supérieures à la silice et une hyperpolarisabilité microscopique importante.

La corrélation des relations existantes entre les valeurs absolues des susceptibilités $\chi^{(3)}$ et la composition des verres avait été clairement démontrée dans le cadre d'une collaboration entre le CPMOH et l'ICMCB. Pour les verres contenant les ions d^0 , l'intensité des valeurs de $\chi^{(3)}$ repose essentiellement sur les polarisabilités ou hyperpolarisabilités des liaisons Ti-O ou Nb-O. Les non-linéarités importantes des verres à base d'oxyde de tellure proviennent directement de l'existence de la paire électronique $5s^2$ apportée par les ions tellure (IV).

3) **D'un point de vue expérimental** : les tensions appliquées de l'ordre de quelques kilovolts lors du traitement de poling peuvent provoquer le claquage des verres comme cela a pu être observé pour des verres riches en oxydes d'alcalins. La variation du potentiel de quelques kV sur une dizaine de microns génère un champ statique ($E_{st} = 10^7$ V/cm) du même ordre de grandeur que la tension de claquage diélectrique du verre dans les régions en contact avec les électrodes.

Un contrôle de la quantité d'ions mobiles à l'origine du champ statique interne au cours du poling apparaît indispensable et les verres très riches en ions alcalins ont donc été écartés. De plus, les matériaux vitreux doivent présenter une tension de claquage diélectrique élevée.

4) En outre, une absorption dans le domaine proche infrarouge et visible serait dommageable pour l'amplitude du signal harmonique de second ordre. Les verres doivent présenter une fenêtre de transmission s'étendant de 350-400nm à $2\mu\text{m}$.

Dans ce contexte, trois familles de verres oxygénés seront étudiées :

-Des verres borophosphates de calcium comportant des ions de configuration électronique d^0 (Ti(IV) ou Nb(V)) avec un dopage contrôlé en sodium.

-Dans une optique plus prospective : des verres borates comportant des ions de configuration électronique d^0 (Ti(IV) ou Nb(V)) et des verres à base d'oxyde de tellure (IV), dont les entités hyperpolarisables (TeO_4 , TeO_{3+1} , TeO_3) ont été parfaitement identifiées. Ces derniers présentent les susceptibilités non-linéaires d'ordre trois les plus élevées.

-Bibliographie chapitre 1-

- [ADA-1989] R. Adair, L.L. Chase, S. A. Payne, Phys. Rev. B, 39, 5, (1989), 3337.
- [AGA-1997] A. Agarwal, M. Tomorowa, J. Non-Cryst. Solids, 209, (1997), 166.
- [ALL-1-1998] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R. A. Myers, J. Non-Cryst. Solids, 242, (1998), 165-176
- [ALL-2-1998] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, Opt. Lett, 23, 15, (1998), 1170.
- [ARM-1962] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S Pershan, Phys. Rev. Vol. 127, (1962), 1918.
- [BLO-1937] K.B. Blodgett, I. Langmuir, Phys. Rev, 51, (1937), 964.
- [BOY-1992] R.W. Boyd, Nonlinear opt., Academic Press, San Diego, (1992).
- [BRU-1965] G. Bruhat, " Cours de Physique Générale, Ed. Massson, Paris, (1965).
- [BUT-1990] P.N. Butcher, D. Cotter, The elements of non linear optics, Cambridge University Press, (1990).
- [CAR-1972] D.E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale, J. Am. Ceram. Soc., 55, (1972), 337.
- [CAR-1-1974] D.E. Carlson, J. Am. Ceram. Soc., 57, (1974), 291.
- [CAR-2-1974] D.E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale, J. Am. Ceram. Soc., 57, (1974), 295.
- [CHE-1975] D. S. Chemla, J. L. Oudar, Jerphagnon J., J. Phys. Rev. B, 12, (1975), 4534.
- [CHE-1987] D. S. Chemla, J. Zyss, Nonlinear Opt. Prop. Org. Molec. Cryst., 2, (1987), 78.
- [CHE-1986] C. T. Chen, G.Z. Liu, Ann. Rev. Mater. Sci., 16, (1986), 203.
- [DIA-1989] E. M. Dianov, P. G. Kazansky, D. Y. Steparov, Sov. J. Quamtun Electron, 19, (1989), 575.
- [DIA-1992] E. M. Dianov, P. G. Kazansky, D. S. Starodubov, D. Y. Steparov, Sov. Lightwave Com., 2, (1992), 83.
- [EIC-1989] M. Eich, A. Sen, H. Looser, G.C. Bjorklural, J.D. Swaler, R. Twieg, D.Y. Yoon, J. Appl. Phys., 66(6), (1989), 2559.
- [FRA-1961] P. A. Franker, A.E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., 7, (1961), 118.
- [FUJ-1995] T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, M. Sceals, Electron Lett., 31, (1995), 573.
- [FUJ-1997] T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima, appl. Phys. Lett., 71(8), (1997), 1032.
- [GAR-1998] F.C. Garcia, I.C.S Carvalho, E.N. Hering, W. Margulis, B. Lesche, Appl. Phys. Lett., 72, (1998), 3252.
- [GRI-1991] P. Griesmar, C. Sanchez, G. Puccethi, I. Ledoux, J. Zyss Molec. Eng., 1, (1991), 205.
- [GUE-1990] R. D. Guenther, " Modern Optics ", ed John Wiley and Sons, (1990).
- [HEN-1996] L.J. Henry, B.V. Mc grath, T.G. alley, J.J. Kester, J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 13, 11, (1996), 827.
- [HER-1995] W.N. Herman and L.M. Hayden, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 12, No. 3, p. 416-427 (1995)
- [HOS-1992] H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta, H. Kawazoe, Phys. Rev. B, 46, (1992), 1145.
- [HUB-1988] M.A. Hubbard, N. Minomi, C. Ye, T.J.Marks, J. yong, G.K. wong, Nonlinear Opt. Prop.Org. Mater., SPIE, 971, (1988), 136.
- [KAS-1994] R. Kashyap, G. P. Veldhuis, D. C. Rogers, P. F. Mckee, Appl. Phys. Lett., 64, (1994), 1332.
- [KAZ-1993] P.G. Kazansky, A. Kanal, P.St.J. Russel, Opt. Lett., 18, 14, (1993), 1141.
- [KAZ-1996] P.G. Kazansky, A.R. Smith, P.St.J. Russel, G.M. Yong, G.M. Seesler, Appl. Phys. Lett., 68(2), (1996), 269.
- [KAZ-1-1994] P. G. Kazansky, L. Dong, P.St.J. Russel, Elec. Lett., 30, 16, (1994), 1345.
- [KAZ-2-1994] P.G. Kazansky, A. Kamal, P.St.J. Russel, Opt. Com., 110, (1994), 611.
- [KAZ-1997] P.G. Kazansky, V. Prureri, J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 14, 11, (1997), 3170.

- [KEN-1991] J.J. Mac Kenzie, D.R. Ulrich, Eds : SPIE Proc., “ Sol Gel Optics ”, 1328, (1991).
- [KLE-1962] D.A. Kleinman, Phys. Rev, 26, (1962), 1977.
- [KUR-1968] S. K. Kurtz, T. T. Perry, J. appl. Phys., 39(8), (1968), 3798.
- [KUZ-1989] M.G. Kuzyk, K.D. Singer, H.E. Zahn, L.A. King, J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 6, 4, (1989), 742.
- [LEC-1997] A. Le Calvez, thèse, Université de Bordeaux I, (1997).
- [LEC-1998] A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, Eur. Phys. J., D7, (1998), 1.
- [LEV-1979] B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thumord, R.T. Lynch, J. L. Bernstein, J. appl. Phys., 50(4), (1979), 2523.
- [LOR-1952] H. A Lorentz, “ The Theory of electrons ”, Dover, New York, (1952).
- [MAK-1962] P.D. Maker, R.W. Therrhune, M. Nisonoff, C.M. Savage, Phys. Rev. Lett., 8, (1962), 21.
- [MAR-1996] W. Margulis, F. Laurell, Opt. Lett., 21, 21, (1996), 1786.
- [MUK-1994] N.Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 11, (1994), 665.
- [MYE-1991] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck, Optics Letters, 16, (1991), 1732-1734.
- [NAS-1994] H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 178, (1994), 23.
- [NAS-1-1995] H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito, H. Okamoto, J.Matsuoka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 181, (1995), 83-86.
- [NAS-2-1995] H.J. Nasu K, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito, H. Hosomo, J. Opt. Soc. Am. B : opt. Phys., 12, (1995), 644.
- [NAR-1-1998] A. Naragasaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, J. Appl. Phys., 83, 39, (1998), 3986.
- [NAR-2-1998] A. Naragasaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., 81(10), (1998), 2735.
- [NIE-1993] W. Nie, Adv. Mater., 5, 7-8, (1993), 520.
- [OKA-1992] A. Okada, K. Ishii, K. Mito, K. Sasaki, Appl. Phys. Lett., 60, (1992), 2852.
- [ONS-1936] L. Onsager, “ Electric Moments of Molecules in Liquids ”, J. Am. Chem. Soc., 58, (1936), 1486.
- [ORL-1996] S. Orlov, A. Yoriv, M. Segev, Appl. Phys. Lett., 68(12), (1996), 1610.
- [OST-1986] U.Österberg, W. Margulis, Opt. Lett, 11, (1986), 516.
- [OST-1987] U.Österberg, W. margulis, Opt. Lett, 12, (1987), 57.
- [OUD-1977] J.L. Oudar, D.S. Chemla, j. Chem. Phys., 66, (1977), 2664.
- [OUE-1988] F. Ouellette, K. O. Hill, d.C. Johnson, Opt. Lett., 13, (1988), 515.
- [PRU-1-1999] V. Pruneri, F. Samoggia, G. Boufrate, P. G. Kazansky, G.M. Yong, Appl. Phys. Lett., 74, 17, (1999), 2423.
- [PRU-2-1999] V. Pruneri, G. Bonfiante, P.G. Kazanski, Appl. Phys. Lett., 74, (1999), 2578.
- [PUR-1998] D. Pureur, A.C. Liu, M.J.F., Digonnet, G.S. Kino, Opt. Lett., 23, (1998), 588.
- [QIU-1998] M. Qiu, F. Pi, G. Orriols, M. Bibiche, , J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 15, (1998), 1362.
- [SAS-1981] Y. Sasaki, W. Ohmari, Appl. Phys. Lett., 39, (1981), 466.
- [SHI-1996] D.W. Shin, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, 203, (1996), 262.
- [SIN-1987] K. D. Singer, M. G. Kuzyck, J.E. John, , J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 4, (1987), 268.
- [STO-1987] R.H. Stolen, H.W.K. Tom, Opt. Lett., 12, (1987), 585.
- [TAK-1996] H. Takebe, P.G. Kazansky, P.St.J. Russel, K. Morigana, Opt. Lett., 21, 7, (1996), 468.
- [TAN-1993] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, Jpn. J. Appl. Phys., 32, (1993), L843.
- [TAN-1995] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, J. Non-Cryst. Solids, 185, (1995), 123.
- [TAN-1996] K. Tanaka, A. Naragezaki, K. Hirao, N. Soga, J. Appl. Phys., 79, (1996), 98.

- [WAD-1997] N. Wada, K. Morinaga, H. Takebe, V. Pruneri, P.G. Kazansky, “ Bragg Grating, Photosensitivity and poling in glass fibers and waveguides : applications and fundamentals, OSA, Technical Digest Series, 17, (1997), 302. Opt. Lett., 23, (1998), 588.
- [WAT-1995] Y. Watanabe, N. Takeshita, t. Tsuchiya, M. Hosono, H. Kawazoe, technical Digest Series, 22, Opt. Soc. Am., SUB, 1, (1995), 2-92.
- [WIL-1984] D.J. Williams, “ Organic Polymeric and Non Polymeric Materials large Optical Non linearities ”, Angew. Chem. Int. Ed. engl., 23, (1984), 690.
- [YAR-1988] A. Yariv, “ Quantum Electronics ”, Ed. J. Wiley and Sons, (1988).
- [ZYS-1979] J. Zyss, J. Chem. Phys., 70(7), (1979), 3341.
- [ZYS-1982] J. Zyss, J. Non-Cryst. Solids, 47, 2, (1982), 211.

I- Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS)

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux désordonnés. La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) permet de caractériser l'environnement de l'atome sondé en précisant sa nature, le nombre des premiers voisins et la distance les séparant de l'atome absorbeur.

I.1- Principe théorique

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et excitation ou éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L ...) de l'atome absorbeur.

Une expérience d'absorption de rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité I du faisceau qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I_0 et transmise I avant et après traversée de l'échantillon au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ du matériau à l'énergie E selon :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

Le spectre d'absorption du rayonnement X représente la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E ; $\mu(E)$ présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités appelées seuil d'absorption sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide. La figure représente schématiquement l'aspect d'une partie du spectre d'absorption X d'un matériau, autour d'un seuil d'absorption.

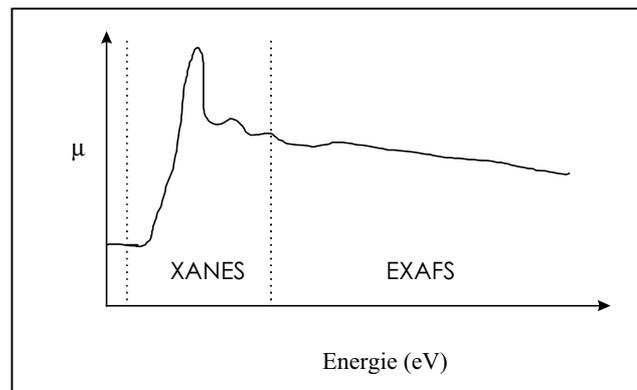


Figure 2.1.1: Schéma d'un spectre d'absorption de rayon X au voisinage d'un seuil d'absorption.

◇ **Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures) :**

La partie du spectre située entre le seuil d'absorption et environ 50 eV après le seuil d'absorption constitue le XANES (contenant le préseuil, le seuil et le post-seuil). L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction.

Dans le post-seuil, le libre parcours moyen de l'électron dans cette gamme d'énergie est grand et il sera sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins. De ce fait, un spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en termes d'ordre à moyenne distance d'un matériau (3Å-15Å) et est caractérisé par des diffusions multiples de l'onde émise par l'atome sondé rétrodiffusée par l'ensemble de ces voisins. L'exploitation de ce domaine d'énergie sera traité plus longuement dans le chapitre 4.

◇ **Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) :**

La région du spectre située au-delà des cinquante premiers eV constitue le domaine de l'EXAFS.

Les oscillations de $\mu(E)$ qui caractérisent cette région ne sont présentes que dans le cas où l'atome absorbeur est en phase condensée. Elles sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie (100-1000eV), les interférences sont correctement décrites en ne considérant que les diffusions simples avec les atomes voisins en première approximation.

- Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ en fonction de l'énergie des photons incidents est donné par la règle d'or de Fermi [KON-1988] :

$$\mu(E) \propto \left| \langle \psi_{\text{exc}} | \epsilon \cdot r | \psi_{\text{fond}} \rangle \right|^2 N_{\text{exc}}(E) \delta(\hbar\nu - (E_{\text{ex}} - E_{\text{fond}}))$$

où ψ_{fond} et ψ_{exc} : fonctions d'onde de l'état fondamental et excité

E_{ex} et E_{fond} : énergies de l'état fondamental et excité

$\epsilon \cdot r$: opérateur de transition dipolaire avec ϵ vecteur polarisation et r la variable d'espace

$N_{\text{exc}}(E)$: densités d'états vacants dans l'état excité

δ : distribution de Dirac traduisant la conservation de l'énergie

Comme l'indique la règle d'or de Fermi, $\mu(E)$ le coefficient d'absorption des photons X est proportionnel au carré du moment de transition $\left| \langle \psi_{\text{exc}} | \epsilon \cdot r | \psi_{\text{fond}} \rangle \right|^2$. Le moment de

transition est non nul uniquement lorsque les relations suivantes sont vérifiées ; il s'agit des règles de sélection dipolaires :

$$\Delta l = l_{\text{final}} - l_{\text{initial}} = \pm 1$$

$$\Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{initial}} = 0, \pm 1$$

- Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane, la partie oscillante du coefficient d'absorption au seuil K est donnée par la relation suivante :

$$\chi_i(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) e^{(-2k^2 \sigma_j^2)} e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$$

Le module du vecteur d'onde associé à l'onde électronique du photoélectron est noté k (\AA^{-1}). L'indice j désigne les atomes rétrodiffuseurs identiques d'une même couche à la distance R_j de l'atome absorbeur et en nombre N_j . S_0 est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques. L'amplitude de rétrodiffusion de l'onde par un atome de type j est représentée par A_j et $\phi_{ij}(k)$ correspond au déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome de type j et la sortie et l'entrée de l'électron dans la sphère de potentiel de l'atome absorbeur.

$e^{(-2k^2 \sigma_j^2)}$ est un terme d'amortissement introduisant la notion de désordre structural local. Le facteur de Debye-Waller σ_j atténuant le signal aux fortes valeurs de k caractérise la dispersion des distances R_j induite par le désordre statistique ou/et par les vibrations thermiques.

$e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda_i(k)}\right)}$ est un terme d'amortissement du signal surtout sensible aux faibles valeurs de k provenant des pertes inélastiques dans le processus de diffusion. Le terme $\lambda_i(k)$ ($\lambda_i(k) = k/\Gamma_i(k)$) décrit le libre parcours moyen du photoélectron, où $\Gamma_i(k)$ correspond à la constante du libre parcours moyen.

I.2- Extraction et traitement du signal Exafs

L'exploitation des spectres EXAFS repose sur la technique de transformation de Fourier permettant d'accéder à la fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome central pris comme référence. Le nombre de voisins autour de l'atome absorbeur (noté N_j) ainsi que les distances interatomiques R_j et l'estimation du désordre σ sont ainsi accessibles si l'on connaît les fonctions de déphasage entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée et les fonctions d'amplitude $A_j(k)$ caractérisant l'atome rétrodiffuseur. Ces fonctions de déphasage et d'amplitude peuvent être extraites d'un spectre EXAFS expérimental de composé de référence ou de données théoriques répertoriées par Teo et Lee ou Mac Kale [TEO-1977 ; TEO-1986 , MAC-1986].

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence χ , définie sur le domaine EXAFS par :

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0) / (\mu_0 - \mu_c)$$

μ désigne le coefficient d'absorption expérimental, μ_0 le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est à dire l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins et μ_c l'absorption du fond continu avant le seuil dû essentiellement à la diffusion des photons dans le matériau (diffusion Rayleigh et Compton). Le fond continu μ_c est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et soustrait à l'ensemble du signal. L'absorption atomique de l'élément absorbant μ_0 est paramétrée par un polynôme de degré allant de 1 à 6, puis soustraite au signal d'absorption après le seuil. Ceci permet d'obtenir le signal EXAFS $\chi(k)$.

La chaîne de programme écrite par A. Michalowicz permet l'extraction informatique du signal EXAFS $\chi(k)$ selon cette méthode ainsi que son analyse [MIC-1990].

Le spectre $\chi(k)$ se présente comme la somme de sinusoïdes amorties. Afin de compenser la perte de signal due à cet amortissement aux grandes valeurs de k , le spectre est pondéré par un terme en k^n avec $n = 1, 2, 3...$

Une fonction de distribution radiale décalée par rapport aux déphasages $\phi_{ij}(k)$ est ensuite obtenue par la transformée de Fourier (TF) du signal $k^n \chi(k)$ permettant le passage de l'espace des $k(\text{Å}^{-1})$ à celui des distances $R(\text{Å})$. Celle-ci est constituée de différents pics ou composantes correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome central. On considère que les pics sont bien résolus pour des écarts de distances au moins égaux à $0,2 \text{ Å}$. Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de Fourier (TF) consiste à sélectionner

une ou plusieurs composantes du module de la TF. Ce filtrage est suivi d'une transformée de Fourier inverse du signal sélectionné (TF^{-1}).

La fin de cette analyse consiste à simuler le signal EXAFS filtré pour une sphère de coordination donnée. Cette simulation permet la détermination et l'affinement des paramètres structuraux R_i , N_i et σ_i^2 pour la sphère de coordination sélectionnée où le nombre de paramètres ajustables est limité à :

$$2\Delta R_{\text{fil}}\Delta k/\pi \quad \Delta R_{\text{fil}} \text{ est la largeur du filtre (\AA)}$$

$$\Delta k \text{ est la largeur du spectre simulé}$$

L'ajustement entre le signal théorique et expérimental est obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés. Le facteur d'accord est exprimé comme :

$$\rho = \frac{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{cal}}(k))^2}{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k))}$$

La simulation conduit à une incertitude sur les distances estimée à 0,02 Å. La précision sur les nombres de voisins est de 20 à 30% si l'on utilise une référence pour l'extraction des paramètres de phase et d'amplitude. Par contre, elle peut aller jusqu'à 100% si l'on utilise les fonctions tabulées de Teo et Lee.

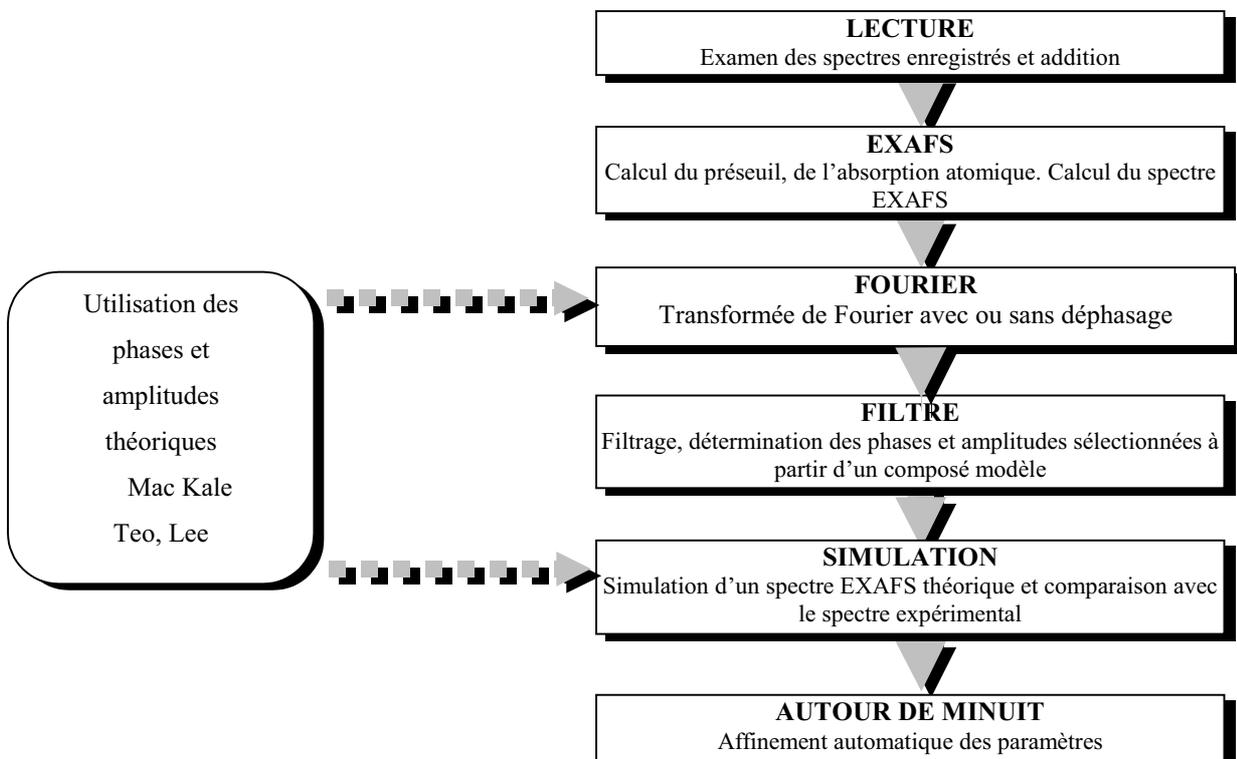


Figure 2.I.2: Résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programmes de A. Michalowicz.

II- Spectroscopie Vibrationnelle

II.1- Spectroscopie infrarouge

II.1.1- Principes

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques.

II.1.2- Analyse des spectres infrarouge

- Dans le cas de réseau désordonné, l'analyse des spectres infrarouge ne peut s'appuyer sur la théorie des groupes applicable uniquement dans le cadre des molécules isolées ou de réseaux périodiques. L'interprétation courante de spectre infrarouge de matériaux vitreux reste la comparaison avec les spectres réalisés sur des phases cristallisées voisines. L'interprétation des spectres vibrationnels des verres est généralement basée sur une approche simplifiée qui considère le spectre comme contenant, pour chaque sorte de groupement structural, une seule bande dans le domaine des modes d'élongation symétrique ou antisymétrique. Mais de nombreuses études ont démontré la présence de plusieurs composantes pour un même mode de vibration pour les matériaux vitreux.

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux, le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux.

• Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge s'effectue en transmission. Dans le cas des verres massiques, cela imposerait d'utiliser des épaisseurs de l'ordre de quelques microns étant donnée la forte absorption liée aux vibrations du réseau vitreux. Cette façon de procéder est inenvisageable pour l'étude de nos matériaux, c'est pourquoi nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge en réflexion.

L'inversion de Kramers-Krönig permet d'obtenir des informations sur les constantes optiques à partir du spectre de réflexion et de remonter aux véritables valeurs des fréquences et intensités des bandes d'absorption.

Le spectre de réflexion infrarouge du verre est une mesure directe de la réflectance $R(\omega)$ à chaque longueur d'onde. La réflectance est définie par l'expression suivante :

$R = I_{\text{réf}}/I_{\text{inc}}$ où $I_{\text{réf}}$ et I_{inc} représentent respectivement l'intensité de l'onde réfléchie et incidente. La réflectance $R(\omega)$ est fonction à la fois de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption variant avec la fréquence infrarouge. La réflectance $R(\omega)$ spéculaire obtenue expérimentalement est effectivement reliée à la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ par la relation de Fresnel en incidence normale : [ABE-1972].

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

et

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} = \tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$$

où \tilde{n} est l'indice complexe du milieu, n et k sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction à la fréquence considérée. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau sont liés au coefficient de réflexion sous incidence normale par la relation :

$$r(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \text{ et } R(\omega) = r(\omega) \cdot r(\omega)^* = \rho(\omega)^2$$

Le coefficient de réflexion $\tilde{r}(\omega)$ s'écrit :

$$\tilde{r}(\omega) = \rho(\omega)e^{i\phi(\omega)}$$

où $\rho(\omega)$ représente l'amplitude du coefficient de réflexion et $\phi(\omega)$ sa phase.

Pour accéder aux constantes optiques n et k et à la fonction diélectrique complexe qui caractérisent les modes de vibration, on peut traiter le spectre de réflexion par l'inversion de Kramers-Krönig.

Les relations de causalité de Kramers-Krönig permettent de relier la partie réelle et imaginaire d'une grandeur physique. Ainsi, on peut déterminer la phase en tout point ω_a du spectre en fonction de la réflectance $R(\omega)$:

$$\phi(\omega_a) = -\frac{1}{2\pi_0} \int \ln \left| \frac{\omega + \omega_a}{\omega - \omega_a} \right| \frac{d \ln R(\omega)}{d\omega} d\omega$$

Connaissant l'amplitude ρ ($\rho = \sqrt{R(\omega)}$) et la phase $\phi(\omega)$ du coefficient de réflexion, on en déduit les indices de réfraction n et le coefficient d'extinction k

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\Phi(\omega)]}$$

et

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin[\Phi(\omega)]}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\Phi(\omega)]}$$

Les fréquences des modes de vibrations qui seront prises en compte lors de la discussion seront donc issues de la conversion du spectre de réflexion par inversion de Kramers-Krönig et nous avons présenté la partie imaginaire du coefficient diélectrique ($v \cdot \text{Im}(\epsilon)$) dont les pôles donnent la position précise des modes de vibrations caractéristiques des échantillons vitreux massiques.

II.1.3- Conditions d'enregistrements

Le spectromètre infrarouge est un Nicolet 740 à transformée de Fourier équipé d'une source global constituée d'un barreau en carbure de silicium. Ce dernier chauffé à environ 1100°C émet un faisceau infrarouge utilisable dans le domaine de 6000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Le spectromètre est formé d'un interféromètre de Michelson permettant de comparer les interférences entre le faisceau IR incident et le faisceau après transmission ou réflexion de l'échantillon. Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions de la vapeur d'eau. Les spectres de réflexion spéculaire ont été enregistrés sous incidence normale en utilisant un accessoire de réflexion spéculaire Specac et le spectre de référence est de nouveau obtenu à l'aide d'un miroir d'or dont la réflectance est proche de 100%. Le faisceau infrarouge est focalisé sur un détecteur DTGS piézoélectrique. Les spectres IR résultent d'une coaddition de 200 interférogrammes. Nous avons utilisé une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

II.2- Spectroscopie Raman

II.2.1 - Introduction

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est donc nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge. D'autre part, lorsque l'échantillon est transparent dans le visible, comme c'est le cas des verres faisant l'objet de notre étude, cette énergie incidente reste inférieure à celle des premiers niveaux électroniques excités. Il n'y a donc pas d'absorption et seuls les processus de diffusion ordinaire peuvent intervenir. Cette diffusion se fait dans toutes les directions de l'espace et la lumière diffusée est habituellement détectée dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusé est inchangée. Ce processus le plus probable est celui de la diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident avec un retour du système à son état initial. La diffusion Raman de probabilité plus faible correspond à une diffusion avec un changement de fréquence. Le système ne revenant pas à son état de vibration initial, il y a alors réémission d'une lumière à des fréquences $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_v$ (Raman Stokes) et $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_v$ (Raman anti-Stokes), les fréquences ν_v correspondant aux transitions entre niveaux d'énergie de vibration (Figure 2.II.1) pouvant par ailleurs être observées en infrarouge.

La spectroscopie Raman est donc tout à fait complémentaire de la spectroscopie infrarouge, dans la mesure où elle fait intervenir les modifications du tenseur de polarisabilité électrique par les modes de vibration, et non plus sur celles du moment dipolaire électrique. Les règles de sélections qui régissent l'activité des modes de vibrations sont donc différentes en infrarouge et en Raman.

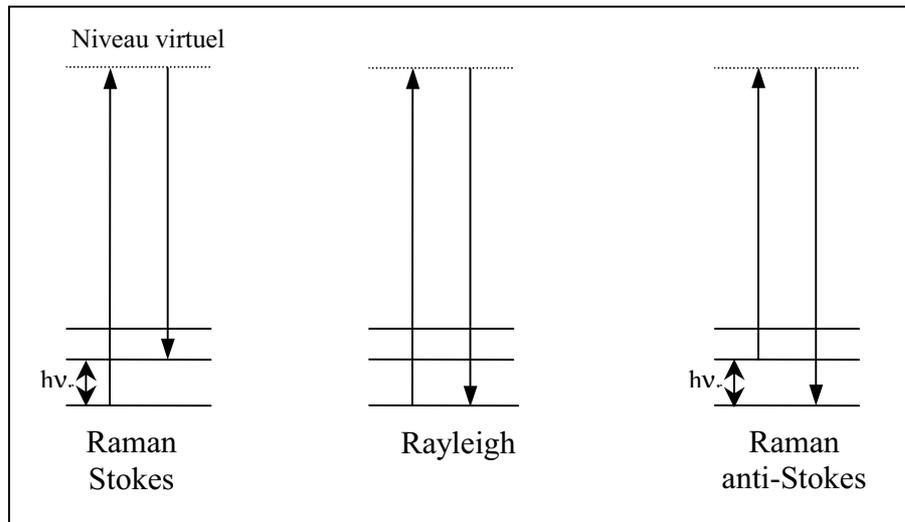


Figure 2.II.1 : Représentation schématisée de la diffusion Rayleigh et diffusion Raman.

II.2.2- Conditions d'enregistrements

Les expériences Raman ont été réalisées avec un spectromètre à triple monochromateur Dilor Z24. La raie d'émission à 514,5 nm d'un laser à argon ionisé (Spectra Physics Modèle 2030) a été utilisée comme source excitatrice avec une puissance incidente de 200mW. Le signal est détecté en utilisant un photomultiplicateur Hamamatsu couplé à un système de comptage de photon. Les spectres ont été enregistrés en polarisation parallèle (VV) de 70 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 à 3 cm^{-1} .

III- Mesure des propriétés optiques non-linéaires

Cette partie est largement inspirée des travaux de L. Canioni et A. Le Calvez qui ont respectivement développé au cours de leur thèse les montages pour les mesures non-linéaires de troisième ordre et de génération de second harmonique au C.P.M.O.H. ([CAN-1994], [LEC-1997]).

III.1- Mesures des indices linéaires et non-linéaires par interférométrie

Mach-Zender

De multiples techniques sont utilisées pour mesurer les non-linéarités optiques d'ordre trois (montage Kerr, mélange à quatre ondes dégénérées...). La technique interférométrique utilisée est basée sur l'effet Kerr optique, c'est à dire la variation de l'indice de réfraction sous l'effet de l'intensité du faisceau laser.

III.1.1- Principe et description du montage

Les indices non-linéaires de nos verres ont été mesurés à l'aide d'un interféromètre Mach Zehnder développé au C.P.M.O.H. lors de la thèse de L. Canioni. La méthode de mesure des indices non-linéaires par interférométrie Mach Zehnder est une technique instrumentale dite pompe – sonde : un faisceau pompe permet de générer la non-linéarité dans le matériau tandis qu'un faisceau sonde permet de détecter les perturbations générées. Une représentation schématique du montage interférométrique est donnée à la figure 2.III.1.

Les faisceaux pompe et sonde proviennent tous les deux d'un même laser titane saphir, accordable de 720 à 860 nm, générant des impulsions d'une durée de 120 femtosecondes polarisées linéairement, avec un taux de répétition de 81,4 MHz, avec une puissance crête de 140 kW. Le contrôle de la longueur d'onde, de la largeur et de la puissance des impulsions permettent de réaliser des mesures absolues de la non-linéarité.

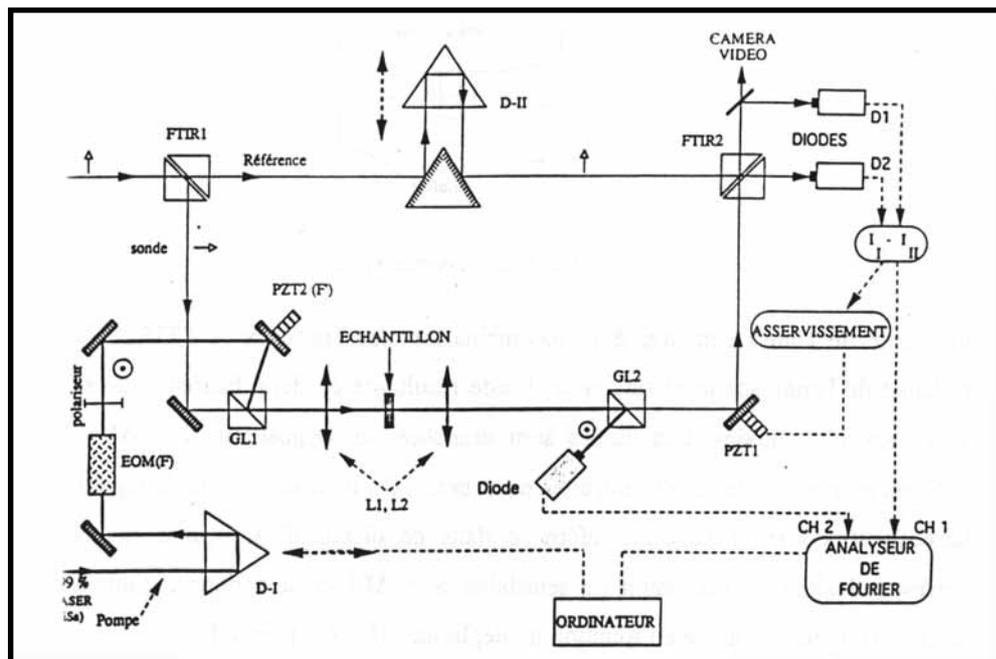


Figure 2.III.1 : Schéma du montage interférométrique.

Pour isoler le signal non-linéaire de troisième ordre, il faut préalablement s'affranchir de l'effet linéaire (Figure 2.III.2). A partir de la source cohérente, deux faisceaux de même intensité sont créés (séparatrice) formant les deux bras de l'interféromètre (bras sonde et référence). Sans échantillon, un désaccord de phase entre les deux faisceaux peut être compensé au niveau de la deuxième séparatrice grâce à un retard sur le bras référence permettant d'égaliser les chemins optiques des deux faisceaux de l'interféromètre.

Lorsqu'un milieu d'indice de réfraction différent de celui de l'air est placé dans le bras sonde, il se produit un déphasage entre les faisceaux sonde et référence, détecté par le dispositif électronique composé de deux diodes en sortie de montage.

Une fois l'échantillon placé dans le bras sonde sans appliquer le faisceau pompe, les chemins optiques dans les deux bras sont égalisés à l'aide du retard sur le bras référence.

La dispersion d'indice de réfraction du milieu provoque une variation de vitesse de groupe de l'onde impulsionnelle et donc polychromatique dans le vide et dans l'échantillon. Dans les conditions expérimentales, les valeurs n_g mesurées sont les vitesses de groupe liées à l'indice linéaire par la relation : $n_g = n_o - \lambda(dn/d\lambda)$ où $dn/d\lambda =$ dispersion d'indice. Dans le domaine de longueur d'onde exploré, la dispersion d'indice $dn/d\lambda$ est relativement faible et autorise l'assimilation de n_g à n_o .

Pour réaliser la mesure de non-linéarité, le faisceau intense dit faisceau pompe interagit avec l'échantillon et provoque un retard de phase lu par l'onde dite sonde. Ce retard de phase résulte de la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité du faisceau pompe (effet Kerr optique).

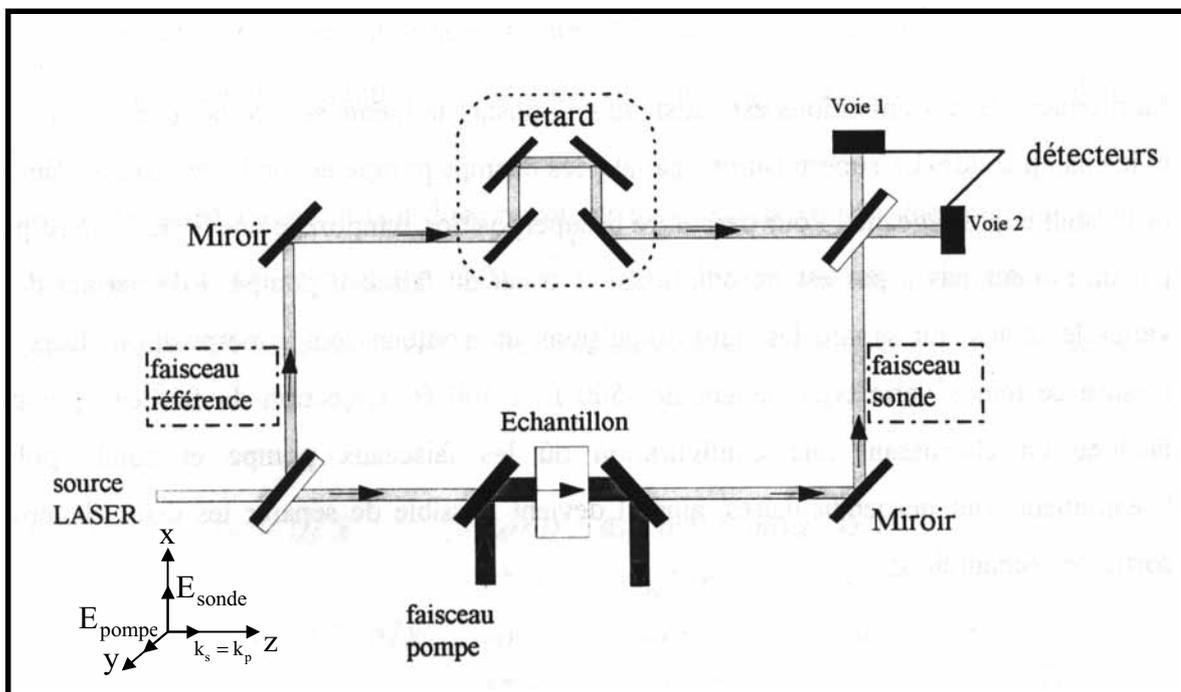


Figure 2.III.2 : Représentation schématique du principe de la technique pompe-sonde.

Ainsi l'étude de la phase du faisceau sonde par rapport au faisceau de référence permet de réaliser la mesure de non-linéarité. L'amplitude du déphasage mesuré permet de déterminer la

valeur absolue de la susceptibilité $\chi_{\text{xyy}}^{(3)}$ pour une parfaite superposition spatiale et temporelle du champ pompe et du champ sonde, soit pour $\tau = 0$.

On exprime la valeur du déphasage introduit par l'échantillon par un rapport de proportionnalité en terme d'intensité entre la valeur mesurée et celle correspondant à la valeur maximale entre les deux diodes mesurées pour un déphasage de $\pi/2$ ($\Delta\Phi$)

Equation valable pour des non-linéarités de type électronique [CAN-1994] :

$$\chi_{\text{xyy}}^{(3)} = \frac{\Delta\Phi \lambda^2 2cn_0^2 \epsilon_0 \sqrt{1 + \frac{\tau_p^2}{\tau_s^2}}}{P_p^c 4\pi \arctan(l\lambda n_0 / 2\pi W_0^2)}$$

avec τ_j durée de l'impulsion
 P_p^c puissance crête du faisceau pompe
 W_0 largeur du faisceau dans la zone d'interaction
 λ longueur d'onde de travail
 l longueur de l'échantillon

III.1.2- Conventions et unités

La configuration du montage expérimental disponible au C.P.M.O.H. permet d'accéder à la composante χ_{xyy} [CAN-1994]. L'indice non-linéaire n_2 est relié à la composante $\chi_{\text{xyy}}^{(3)}$ par la relation :

$$n_{2 \text{ mesuré}} = \frac{3\chi_{\text{xyy}}^{(3)}}{2n_0^2 c \epsilon_0} \quad \text{indice que nous noterons } n_{2\text{xyy}}$$

La littérature présente en général la composante $\chi_{\text{xxx}}^{(3)}$. En tenant compte des conditions de symétrie de Kleiman pour un processus non résonnant nous pouvons écrire :

$$\chi_{\text{xxx}}^{(3)} = 3\chi_{\text{xyy}}^{(3)}$$

ainsi l'indice non-linéaire généralement présenté dans les publications $n_{2\text{xxx}}$ est défini suivant la relation : $n_{2\text{xxx}} = 3 n_{2\text{xyy}}$

$$n_{2\text{présenté}} = 3n_{2\text{mesuré}}$$

Nous donnerons systématiquement les valeurs de $n_{2\text{xxx}}$ après multiplication par un facteur trois de l'indice effectivement mesuré.

III.2- Génération de second harmonique

III.2.1- Technique du poling

La génération de second harmonique par un matériau vitreux nécessite l'utilisation de la technique de poling pour briser l'isotropie des verres selon les mécanismes précédemment cités (chapitre 1). La conception et la réalisation de l'appareil de poling ont été menées à l'ICMCB. La figure 2.III.3 représente le schéma de principe du dispositif expérimental.

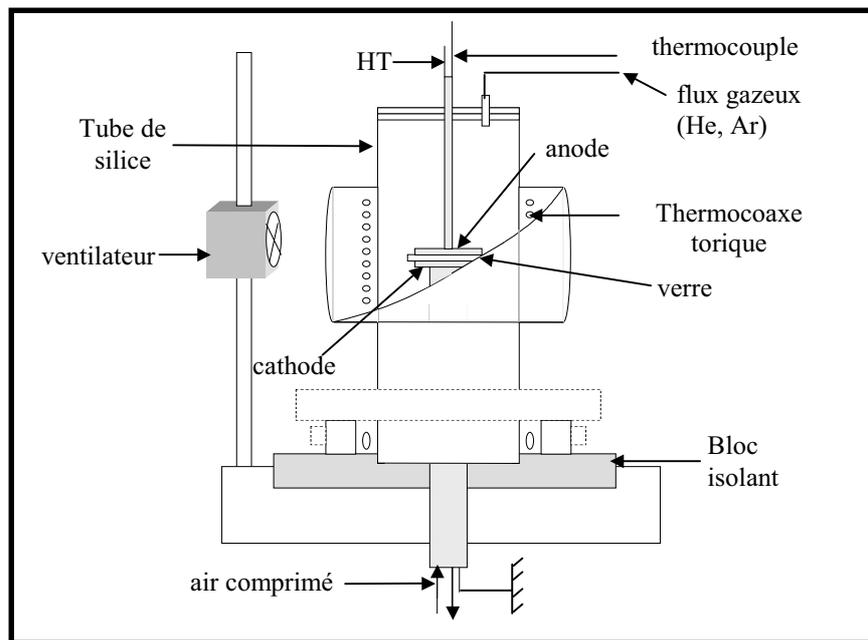


Figure 2.III.3 : Schéma de principe du montage du poling thermique.

L'expérience de poling proprement dite consiste à placer l'échantillon ($\varnothing=10-20\text{mm}$, $e=2-3\text{ mm}$) entre deux électrodes planes en acier inoxydable (cathode $\varnothing=15\text{ mm}$ reliée à la masse, anode $\varnothing=5\text{mm}$), l'enceinte cylindrique transparente permet le contrôle du centrage et du contact des électrodes avec l'échantillon. L'enceinte isolée est un tube de quartz ($h=250\text{mm}$, $\varnothing=40\text{mm}$) hermétiquement fermé aux extrémités afin de permettre des expériences sous vide primaire ou sous atmosphère inerte dont la pression est contrôlée par un manomètre.

Le mode opératoire peut se décomposer en trois étapes :

1°) Mise en équilibre thermique de l'échantillon

Le verre est tout d'abord chauffé à une température (entre 200-350°C suivant l'échantillon) pendant environ 15 à 20 minutes. Le four concentrique dont le chauffage assuré par un thermocoaxe bobiné permet d'obtenir une température très homogène au sein de l'échantillon et peut coulisser le long de l'enceinte en quartz. La montée en température est assurée par un régulateur programmable (Eurotherm de type 91) relié à un thermocouple chromel-alumel. Une sonde thermique de type K glissée dans l'anode permet de contrôler la température au niveau de l'échantillon afin de prévoir la compensation des pertes calorifiques qui s'effectuent entre le four, le tube de silice et l'échantillon.

2°) Application de la haute tension

Une fois l'équilibre thermique obtenu, nous appliquons alors la haute tension (30-50 kV/cm) pendant environ une heure. L'électrode anodique est reliée à la haute tension fournie par une alimentation stabilisée pouvant varier de 0 à 5,5 kV. Elle est amenée au contact de l'échantillon en coulisant à travers un bloc en téflon assurant le centrage des électrodes.

3°) Trempe

L'échantillon est enfin refroidi jusqu'à la température ambiante tout en maintenant le champ électrique externe. La trempe est facilitée par le coulissage du four le long du tube de quartz permettant de sortir rapidement l'échantillon de la zone chaude du four. La cathode surmonte un tube creux refroidissant en acier inoxydable ($\varnothing=10$ mm) dans lequel circule de l'air comprimé isolé de l'atmosphère régnant dans l'enceinte. Pour accélérer le processus de trempe, un ventilateur est placé en face de la zone à refroidir. Une fois que le régulateur du four indique une température proche de la température ambiante, le potentiomètre du régulateur de la haute tension est mis à 0 kV. L'échantillon est enfin retiré de l'enceinte.

Traitement de depoling :

Ce procédé thermique supprime la non-linéarité d'ordre deux au sein de l'échantillon par un simple chauffage de l'échantillon à 300°C pendant une heure sans application de la haute tension.

III.2.2- Montage de génération de seconde harmonique (GSH)

Le montage expérimental de la génération de second harmonique utilise comme source lumineuse fondamentale un laser solide saphir dopé titane continu à modes bloqués (modèle Mira 900P de chez Cohérent), accordable entre 790 et 900 nm, pompé par un laser à argon ionisé (modèle Innova 400-10 de chez Cohérent). Ce laser Titane-Saphir délivre des impulsions dont la durée temporelle est de l'ordre d'une centaine de femtosecondes dont la fréquence de répétition est de 76 MHz, avec une puissance moyenne de l'ordre du Watt. La puissance crête délivrée par cette source vaut environ 130kW, ce qui permet en focalisant le faisceau sur une tâche de rayon $w = 30 \mu\text{m}$, d'atteindre des intensités crêtes $I_c \approx 5 \text{ GW/cm}^2$. Le montage est présenté sur la figure 2.III. 4.

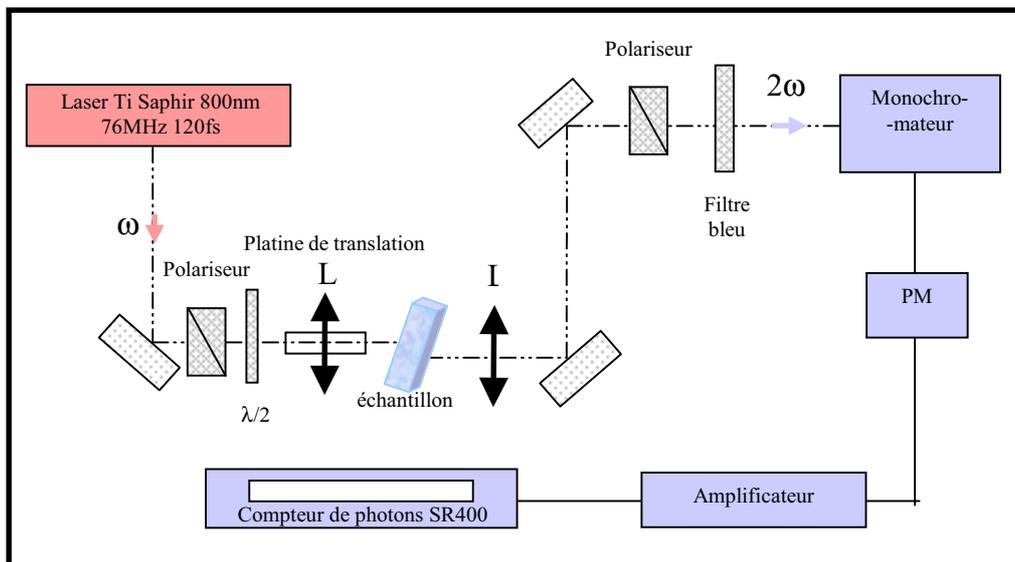


Figure 2.III.4 : Schéma de principe du montage expérimental de génération de second harmonique.

Le faisceau laser de polarisation linéaire fixée est focalisé sur l'échantillon à analyser à l'aide d'une lentille de 10 cm de focale placée sur une platine de translation. La platine de translation permet notamment de déplacer finement le col du faisceau à l'intérieur du matériau afin de sonder différentes profondeurs de l'échantillon. Les faisceaux transmis par l'échantillon sont collimatés à l'aide d'une deuxième lentille puis envoyés sur le système d'analyse. Après élimination par un filtre et un monochromateur des photons de fréquence ω , les photons (2ω) sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur couplé à un amplificateur et à une chaîne de comptage. Le photomultiplicateur (Hamamatsu modèle R4220P) présente une sensibilité optimum entre 400 et 450 nm, un faible bruit (5 coups par seconde) et un temps de réponse rapide. Les impulsions issues du photomultiplicateur sont amplifiées et dénombrées par une chaîne de comptage rapide (Stanford Research SR445 et SR400). La cadence de

comptage du système de détection, limitée à 13 ns par la dispersion temporelle des électrons atteignant l'anode du photomultiplicateur, est égale à la cadence des impulsions fournies par le laser Ti-Saphir.

La lame $\lambda/2$ et le prisme de glan placés respectivement sur le trajet du faisceau incident et transmis permettent la sélection des combinaisons des polarisations, c'est à dire entre les polarisations s et p respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.

Un deuxième montage de génération de second harmonique de principe similaire utilisant un laser Nd :YAG (10 Hz, 4ns, 30mJ) fonctionnant à $1,06 \mu\text{m}$ couplé à une chaîne de comptage synchronisée a été réalisé au CPMOH par E. Freysz et S. Montant. La puissance crête associée est de l'ordre de 7,5 MW. La figure 2.III.5 représente le schéma de fonctionnement du dispositif complémentaire de celui plus lourd présenté précédemment. La puissance fournie par un laser Nd : Yag Q switché nanoseconde ($\sim 3 \text{ GW}$) et l'utilisation de la longueur d'onde à $1,06 \mu\text{m}$ nous permet d'observer la génération de second harmonique dans des verres dans lesquels la bande d'absorption intrinsèque est décalée vers 400 nm, domaine de résonance du second harmonique du laser Ti : Saphir utilisé dans le premier montage. La sensibilité de ce montage a été évaluée et correspond à une non-linéarité de volume minimale mesurable en transmission égale à $\chi^{(2)}_{\text{min}} = 10^{-3} \text{ pm/V}$.

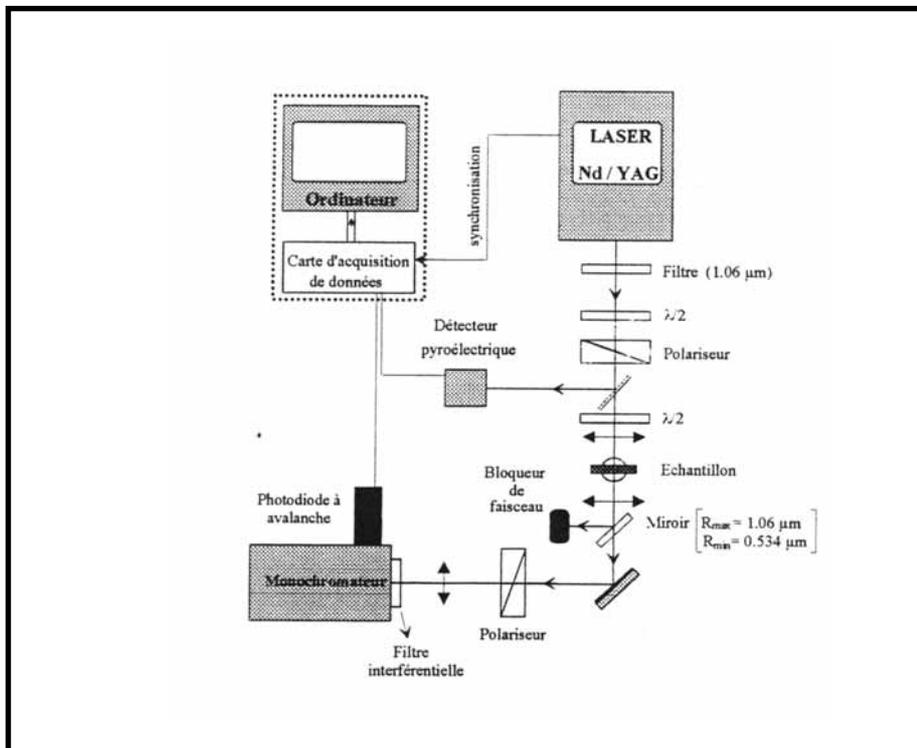


Figure 2.III.5 : Schéma de principe du deuxième montage expérimental de génération de second harmonique.

III.2.3- Expressions des intensités harmoniques détectées en fonction des éléments du tenseur non-linéaire d'ordre deux

Dans le montage de génération de second harmonique, l'onde fondamentale et l'onde harmonique sont polarisées perpendiculairement (s) ou parallèlement (p) au plan d'incidence (k;z), (Figure 2. III.6). La lame $\lambda/2$ et le glan d'analyse nous permettent respectivement de sélectionner la polarisation de l'onde fondamentale et d'analyser celle de l'onde harmonique.

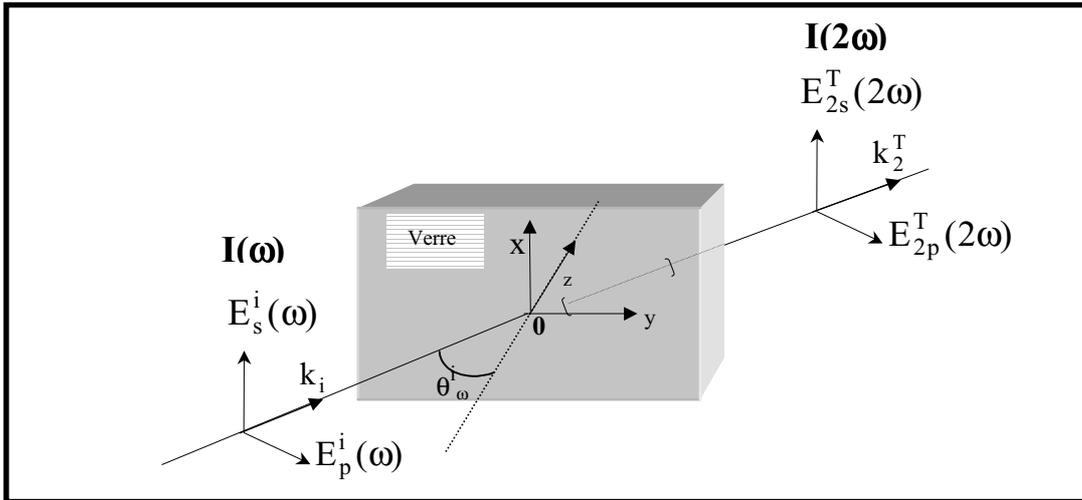


Figure 2.III.6 : Illustration des polarisations s et p du champ électrique de l'onde fondamentale incidente et harmonique transmise.

Le vecteur d'onde et les amplitudes des champs de polarisation s ($E_s(\omega)$) et de polarisation p ($E_p(\omega)$) de l'onde fondamentale incidente s'écrivent en considérant leur projection dans le repère xyz (Figure 2.III.7). Si l'on choisit effectivement de faire tourner le verre autour de l'axe x, alors s est selon cet axe et l'axe y est dans le plan d'incidence, z étant la normale à l'échantillon.

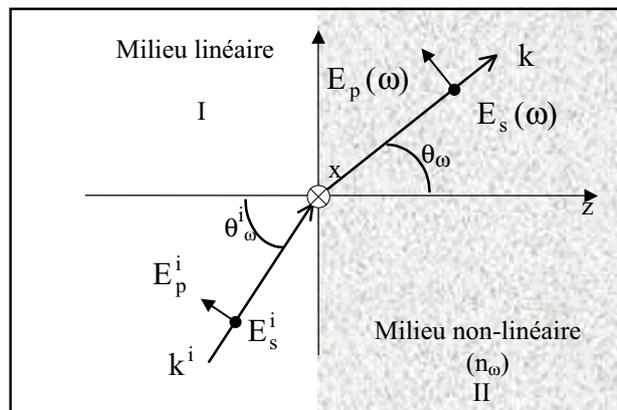


Figure 2.III.7 : Géométrie de l'échantillon par rapport au plan d'incidence (y,z).

$$k^i = \begin{vmatrix} 0 \\ \sin \theta_\omega \\ \cos \theta_\omega \end{vmatrix} \quad E_S^i(\omega) = E_S^i(\omega) \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad E_P^i(\omega) = E_P^i(\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ \cos \theta_\omega \\ -\sin \theta_\omega \end{vmatrix}$$

- Dans une première approximation, nous considérerons uniquement la variation d'indice entre l'air (n_0) et le verre (n_{s0}) où l'indice de ce dernier est pris comme uniforme dans le volume sans tenir compte de la variation d'indice dans les deux régions non-linéaires.

A l'intérieur du matériau non-linéaire, le vecteur d'onde devient :

$$k = \begin{vmatrix} 0 \\ \sin \theta_\omega \\ \cos \theta_\omega \end{vmatrix}$$

où θ_ω est défini par les lois de Descartes : $n_0(\omega)\sin\theta_\omega^i = n_\omega\sin\theta_\omega$, $n_0(\omega)$ et n_ω étant respectivement les indices du milieu linéaire et non-linéaire.

A l'intérieur du matériau non-linéaire, les champs incidents $E_S^i(\omega)$ et $E_P^i(\omega)$ transmis à travers l'interface sont exprimés dans le repère $(x y z)$ en tenant compte des coefficients de Fresnel :

$$E_S(\omega) = E_S^i(\omega) \begin{vmatrix} L_{XX}(\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_X^i(\omega)L_{XX}(\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$E_P(\omega) = E_P^i(\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ L_{YY}(\omega) \cos \theta_\omega^i \\ -L_{ZZ}(\omega) \sin \theta_\omega^i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_Y^i(\omega)L_{YY}(\omega) \\ E_Z^i(\omega)L_{ZZ}(\omega) \end{vmatrix}$$

où les coefficients $L_{ii}(\omega)$ sont les coefficients de Fresnel [BRU-1965, LEC-1997], qui permettent d'exprimer les champs transmis à travers une interface.

- Après avoir exprimé le champ électrique $E(\omega)$ de polarisation s ou p de l'onde fondamentale dans le repère $(x y z)$, nous allons exprimer dans ce même repère les composantes de $P(2\omega)$ induites dans le matériau (région II) par l'onde fondamentale dans un cas général :

$$P_i(2\omega) = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} L_{jj}(\omega) E_j^i(\omega) L_{kk}(\omega) E_k^i(\omega) \quad (2.1)$$

$$\forall (i,j,k) \text{ égaux à } (x, y, z)$$

• Une fois le traitement de poling effectué, le matériau vitreux initial n'est plus isotrope par apparition d'un champ électrostatique permanent et/ou par réorientation d'entités polaires dans la direction de champ électrique appliqué. Cette symétrie uniaxiale suivant la direction normale à la surface des échantillons (noté axe z) correspond à un groupe de symétrie $C_{\infty v}$ pour le matériau. Suivant ces considérations de symétrie et celles de Kleinman, l'expression du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ devient :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{113} & 0 & 0 \\ \chi_{113} & \chi_{113} & \chi_{333} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Les composantes de la polarisation à 2ω suivant les trois axes d'un repère cartésien xyz s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{113} & 0 & 0 \\ \chi_{113} & \chi_{113} & \chi_{333} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{xx}^2 E_x^{i^2}(\omega) \\ L_{yy}^2 E_y^{i^2}(\omega) \\ L_{zz}^2 E_z^{i^2}(\omega) \\ 2L_{yy}L_{zz} E_y^i(\omega)E_z^i(\omega) \\ 2L_{xx}L_{zz} E_x^i(\omega)E_z^i(\omega) \\ 2L_{xx}L_{yy} E_x^i(\omega)E_y^i(\omega) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Suivant l'expression précédente (2.1), les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ non nuls d'un matériau uniaxe du milieu se résument à :

$$\chi_{113}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$$

et

$$\chi_{333}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}$$

Dans nos expériences de GSH sur les verres polarisés, l'axe optique z constitue également la normale à l'échantillon.

En tenant compte des relations (2.1 et 2.3), les composantes du champ harmonique généré $E_i(2\omega)$ peuvent s'exprimer comme :

$$\begin{aligned}
 E_{2x}(2\omega) &\propto P_x(2\omega) = 2\chi_{113}L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega)E_x^i(\omega)E_z^i(\omega) \\
 E_{2y}(2\omega) &\propto P_y(2\omega) = 2\chi_{113}L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega)E_y^i(\omega)E_z^i(\omega) \\
 E_{2z}(2\omega) &\propto P_z(2\omega) = \chi_{333}L_{zz}(\omega)^2|E_z^i(\omega)|^2 + \chi_{113}\left[L_{yy}(\omega)^2|E_y^i(\omega)|^2 + L_{xx}(\omega)^2|E_x^i(\omega)|^2\right]
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

Les facteurs de proportionnalité font intervenir les termes d'interférences entre onde forcée et onde libre discutés au chapitre 1.

- Ces différentes expressions vont nous permettre de calculer les champs rayonnés à 2ω en fonction des polarisations des champs incidents à la fréquence ω .

A l'extérieur du matériau non-linéaire (région III) les champs $E_{2s}^T(2\omega)$ et $E_{2p}^T(2\omega)$ transmis à travers l'interface sont exprimés dans le repère (x, y, z) en tenant compte des coefficients de Fresnel (Figure 2.III.8) :

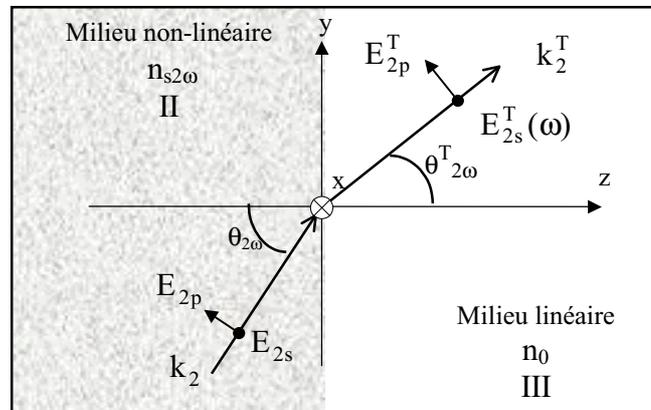


Figure 2.III.8 : Géométrie de l'échantillon par rapport au plan d'incidence (y,z) pour l'onde de second harmonique.

$$\begin{aligned}
 E_{2s}^T(2\omega) &= E_{2s}^T(2\omega) \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = E_{2s}(2\omega) \begin{vmatrix} L_{xx}^T(2\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_x(2\omega)L_{xx}^T(2\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \\
 E_{2p}^T(2\omega) &= E_{2p}^T(2\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ \cos \theta_{2\omega}^T \\ -\sin \theta_{2\omega}^T \end{vmatrix} = E_{2p}(2\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ L_{yy}^T(2\omega) \cos \theta_{2\omega} \\ -L_{zz}^T(2\omega) \sin \theta_{2\omega} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ E_{2y}(2\omega)L_{yy}^T(2\omega) \\ E_{2z}(2\omega)L_{zz}^T(2\omega) \end{vmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Ces différentes expressions vont nous permettre de calculer les composantes du champ transmis à 2ω en fonction des polarisations des champs incidents à la fréquence ω .

• Ainsi par exemple, pour une polarisation s de l'onde incidente (ω) et de l'onde transmise (2ω), seul $E_x^i(\omega) \neq 0$ et si on regarde la composante suivant x de l'onde harmonique, soit en polarisation s :

$$E_{2x}^T = E_{ss}^T(2\omega) = 0 \quad \text{car} \quad E_z^i(\omega) = 0$$

En raisonnant de façon analogue pour les différentes polarisations et d'après (2.4 et 2.5), on arrive aux relations suivantes (avec $s \rightarrow x$; $p \rightarrow (y,z)$) :

$$\begin{aligned} E_{ss}^T(2\omega) &= 0 & (2.6) \\ E_{ps}^T(2\omega) &= 0 \\ E_{sp}^T(2\omega) &\propto L_{zz}^T(\omega)P_z(2\omega) = \chi_{113}L_{xx}(\omega)^2|E_x^i(\omega)|^2L_{zz}^T(2\omega) \\ E_{pp}^T(2\omega) &\propto P_y(2\omega)\cos\theta_{2\omega}^TL_{yy}^T(2\omega) - P_z(2\omega)\sin\theta_{2\omega}^TL_{zz}^T(2\omega) = \\ &= 2\cos\theta_{2\omega}^TL_{yy}^T(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega)E_y^i(\omega)E_z^i(\omega) \\ &\quad - \sin\theta_{2\omega}^TL_{zz}^T(2\omega)\left[\chi_{333}L_{zz}(\omega)^2|E_z^i(\omega)|^2 + \chi_{113}L_{yy}(\omega)^2|E_y^i(\omega)|^2\right] \end{aligned}$$

Soit d'après (2.6) et la définition de $\begin{cases} E_y^i = E_p^i \cos\theta_\omega^i \\ E_z^i = -E_p^i \sin\theta_\omega^i \end{cases}$ et $E_x^i = E_s^i$

On obtient d'une façon générale, l'expression des champs transmis sous la forme :

$$\begin{cases} E_{sp}^T(2\omega) = C\chi_{113}|E_s^i(\omega)|^2 \\ E_{pp}^T(2\omega) = [D\chi_{113} + F\chi_{333}]|E_p^i(\omega)|^2 \end{cases} \quad (2.7)$$

Ces deux dernières relations (2.7) démontrent que la composante s de l'onde harmonique est toujours nulle. Ainsi expérimentalement, seules les intensités $I_{sp}(2\omega)$ et $I_{pp}(2\omega)$ sont mesurées. L'onde harmonique transmise est donc polarisée p et d'intensité égale à :

$$\begin{aligned} I_{ss}(2\omega) &= I[s(\omega), s(2\omega)] = 0 & (I_{ss}(2\omega) \text{ pour } E_s^i(\omega) \text{ et } E_s^T(2\omega)) \\ I_{ps}(2\omega) &= I[p(\omega), s(2\omega)] = 0 \end{aligned}$$

$$I_{sp}(2\omega) = I[s(\omega), p(2\omega)] = [C'\chi_{113}]^2 I_s^2(\omega)$$

$$I_{pp}(2\omega) = I[p(\omega), p(2\omega)] = [F'\chi_{333} + D'\chi_{113}]^2 I_p^2(\omega)$$

où le premier indice désigne la polarisation de l'onde fondamentale et le second celle de l'onde doublée (par exemple : $I_{ss}(2\omega)$ pour $E_s^i(\omega)$ et $E_s^T(2\omega)$).

Les expressions des coefficients C', D' et F' font intervenir les indices des milieux, les angles d'incidence des différentes ondes, ainsi que les facteurs d'interférences. Ces formules trop lourdes pour être décrites ici ont fait l'objet d'une programmation par Annie Le Calvez sous le logiciel Maple [LEC-1997].

Une calibration réalisée sur un cristal de quartz cristallin, a permis de connaître la valeur minimale de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux de volume détectable par le montage utilisant le laser Titane-saphir. Le signal de GSH associé est proportionnel à $[\chi^{(2)}L_C^s]^2$ où L_C^s est la longueur de cohérence ($L_C^s = \pi/(k(2\omega)-k(\omega)) = 10 \mu\text{m}$ pour le quartz à 800 nm). En se référant au quartz, la non-linéarité de volume minimale mesurable en transmission est de l'ordre de 2.10^{-5} pm/V [LEC-1997].

Signalons les limites de ces mesures effectuées à angle externe fixé : impossibilité d'accéder à l'épaisseur de la zone polée et d'effectuer des comparaisons qualitatives rigoureuses entre les $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ des différents verres. Des mesures réalisées par expérience de franges de Maker sont donc sérieusement envisagées pour le futur qui nous permettrons d'accéder à de telles informations.

-Bibliographie chapitre 2-

- [ABE-1972] F. Abelès, Opt. Prop. Solids, North Holland Publishing Company, Amsterdam-London, (1972).
- [BRU-1965] G. Bruhat, " Cours de Physique Générale, Ed. Masson, Paris, (1985).
- [CAN-1994] L. Canioni, thèse, Université de Bordeaux I, (1994).
- [KON-1988] D.C. Koningsberger, R. Prins, " X-Ray Absorption Principles, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES ", Wiley-Intersciences ed., (1988).
- [LEC-1997] A. Le Calvez, thèse, Université de Bordeaux I, (1997).
- [MAC-1986] A.G. Mac Kale, G.S. Knapp, S.K. Chan, Phys. Rev., B33, (1986), 831.
- [MIC-1990] A. Michalowicz, thèse, Université Paris Val de Marne, (1990).
- [TEO-1977] B.K. Teo, P.A. Lee, A.L. Simons, P. Eisenberg, B.M. Kinkoid, J. Am. Chem. Soc., 99, (1977), 3854.
- [TEO-1986] B.K. Teo, " Exafs : Basic Principles and Data Analysis ", ed Springer-Verlag, Berlin, (1986).

I- Introduction

La grande stabilité de la matrice $x\text{NaPO}_3-(1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dans un large domaine vitrifiable (étudiée par J.F. DUCEL [DUC-1-1992], [DUC-1993]), nous a orientés vers le choix du système voisin $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ où nous pensions obtenir des verres de bonne qualité optique susceptibles d'accueillir des oxydes d'éléments de transition (TiO_2 , Nb_2O_5) en quantités importantes. La susceptibilité non-linéaire d'ordre trois est intrinsèque au matériau et dépend uniquement de la composition du verre. La présence d'entités à fort $\chi^{(3)}$ dans le milieu vitreux est donc, a priori nécessaire pour obtenir un signal de second harmonique significatif. A cet effet nous avons donc introduit de l'oxyde de niobium ou de titane dans ces verres borophosphates de calcium.

Nous désirions d'autre part mieux cerner le rôle des ions alcalins mobiles sur le signal de second harmonique. Afin d'étudier l'influence du paramètre champ électrostatique (E_{dc}), il est donc essentiel de pouvoir faire varier la concentration en sodium dans nos matériaux vitreux. Les atomes de calcium ont été substitués aux atomes de sodium à la fois pour contrôler le taux en sodium dans nos verres mais aussi pour éviter le claquage de nos échantillons au cours du traitement de poling. Ce dernier problème est souvent rencontré dans des verres ayant des concentrations en sodium supérieures ou égales à quelques pour-cent molaires.

Notre choix s'est donc arrêté sur les compositions suivantes :

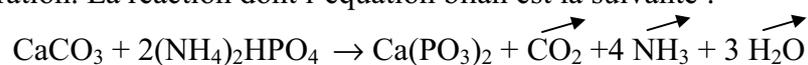
$$(1-y) (0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7)-y \text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ ou } \text{TiO}_2$$

avec $y = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ ou $y = 0, 0,1, 0,2$ respectivement.

II- Synthèse et caractérisation physico-chimique des verres

II.1- Synthèse des verres borophosphates de calcium de niobium ou de titane

Afin de faciliter l'élaboration de nos matériaux vitreux nous avons procédé à la synthèse en phase solide de la phase cristalline $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ non commercialisée. Les précurseurs ont été choisis avec une pureté élevée afin de contrôler le taux de sodium présent dans les verres au final de l'élaboration. La réaction dont l'équation bilan est la suivante :



nécessite pour une parfaite condensation du réseau phosphate et l'élimination des produits issus de la décomposition des réactifs de départ, l'hydrogénophosphate de diammonium et le

carbonate de calcium, de respecter un traitement thermique approprié. La synthèse est réalisée dans une nacelle en alumine sous un courant d'oxygène. Afin de limiter les écarts de composition pour une série de verres, nous préparons une quantité importante de réactif, conservé dans un dessiccateur. La qualité du produit est systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X avant toute fusion.

La pureté et la provenance pour les poudres commerciales utilisées pour la synthèse des différents verres sont indiquées dans le tableau ci dessous :

Réactifs
CaCO ₃ : Merck (99,95%)
(NH ₄) ₂ HPO ₄ : Merck (99%)
B ₂ O ₃ : Merck (99%)
Nb ₂ O ₅ : Aldrich (99,99%)
TiO ₂ : Aldrich (99,99%)
Na ₂ B ₄ O ₇ : Aldrich (99,95%)

Tableau 3.A.II.1 : provenance et pureté des réactifs.

Les réactifs (Ca(PO₃)₂, B₂O₃, CaCO₃, Nb₂O₅ ou TiO₂) ont été mélangés en proportions stoechiométriques et finement broyés dans un mortier puis placés dans un creuset en platine.

Un palier à 650 °C pendant 3heures, avec une montée en température lente (300°C/h), est respecté afin d'éliminer le dioxyde de carbone avant la fusion des réactifs. Les réactifs sont ensuite portés à la fusion jusqu'à 1300°C (1350° pour les verres à base d'oxyde de niobium ou de titane) pendant 30 minutes après avoir effectué un palier à 850°C pendant une heure. Le traitement en température s'effectue sous un courant d'oxygène pour éviter la réduction de l'oxyde de niobium ou de titane. Enfin le liquide est trempé entre deux plaques en graphite préchauffées à environ 250°C pour éviter un choc thermique trop brutal.

En respectant le même protocole d'élaboration, la poudre cristalline de β-Ca(PO₃)₂ a, quant à elle, été fondue à plus basse température (1150°C). Nous avons ainsi obtenu un verre transparent et apparemment non hygroscopique. Cependant, la pauvre durabilité chimique vis à vis des solutions aqueuses généralement observée pour les verres phosphates a été confirmée par Brown *et al.* qui ont étudié la dégradation de Ca(PO₃)₂ par hydrolyse [BRO-1957].

Immédiatement après la trempe, les verres sont recuits sous un courant d'oxygène à une température inférieure à 30°C de leur température de transition vitreuse pendant 10 heures afin de diminuer les contraintes internes créées lors de la trempe. En effet le refroidissement

en surface étant plus rapide qu'au cœur du verre lors de la trempe, le recuit permet de supprimer ces contraintes résiduelles d'origine thermiques ou mécaniques. Néanmoins, la température de recuit doit être inférieure à la température de transition vitreuse (T_g) pour ne pas induire une dévitrification éventuelle. Cette recristallisation est observée notamment pour le métaphosphate de calcium recuit à des températures proches du T_g [ABE-1976].

Pour la série des verres borophosphates de calcium et de niobium, seul le verre contenant 10% molaire d'oxyde de niobium est parfaitement incolore et n'absorbe donc pas dans le domaine des longueurs d'onde des expériences d'optique non-linéaire. Cette composition a alors été utilisée pour l'élaboration d'une série de verres où le taux en sodium varie suivant la concentration du composé $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ introduite dans le mélange initial (Tableau 3.A.II.2).

Les traitements thermiques des différentes compositions des verres ont été rassemblés dans le tableau 3.A.II.2 ci-dessous :

Compositions	Traitement thermique Palier et fusion (°C)	Recuits (°C)	Notation
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ≤ 100 ppm de Na	850 (30 mn) 1150 (30mn)	490	PCa
$0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7$ ≤ 100 ppm de Na	850 (30 mn) 1300 (30mn)	570	BPCa
$0,9(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7):0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ ≤ 100 ppm de Na		600	BPCa-10% Nb_2O_5
$0,8(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7):0,2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ≤ 100 ppm de Na		630	BPCa-20% Nb_2O_5
$0,7(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7):0,3\text{Nb}_2\text{O}_5$ ≤ 100 ppm de Na	850 (30 mn) 1350 (30mn)	650	BPCa-30% Nb_2O_5
$0,9(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-(0,1-x)\text{CaB}_4\text{O}_7-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7):0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 ppm, 800 ppm, 1300ppm de Na		600	BPCa-10% Nb_2O_5 500 ppm, 800 ppm ou 1300ppm
$0,9(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7):0,1\text{TiO}_2$ ≤ 100 ppm de Na		580	BPCa-10% TiO_2
$0,8(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7):0,2\text{TiO}_2$ ≤ 100 ppm de Na		600	BPCa-20% TiO_2

Tableau 3.A.II.2 : Elaboration des verres phosphates et borophosphates de calcium et de niobium ou de titane.

Les échantillons vitreux obtenus sont de forme circulaire d'environ 20mm de diamètre et de 3 à 4 mm d'épaisseur. Une coloration violette due à la présence de Ti^{3+} est observée pour les verres borophosphates de calcium contenant des taux importants en oxyde de titane et ne peut être éliminée par une fusion et un recuit sous oxygène. Cette réduction du titane couramment observée dans les verres phosphates ou borophosphates alcalins [BRO-1997] ne nous a pas permis de dépasser un taux en oxyde de titane supérieur à 20% molaire. Etant donnée la difficulté d'élaboration de verres borophosphates de calcium et de titane incolore, nous avons concentré nos efforts sur le système comprenant de l'oxyde de niobium. En outre, la plus grande quantité d'oxyde de niobium introduit dans la matrice vitreuse devrait permettre de compenser une efficacité non-linéaire de troisième ordre moindre par rapport à l'oxyde de titane [VOG-1989].

II.2- Dosage

L'analyse chimique de la série de verres borophosphates de calcium a été effectuée par le service central d'analyse du C.N.R.S. à Vernaison et leurs compositions sont indiquées dans le tableau 3.A.II.3.

Verres	P (%)		B (%)		Ca (%)		Nb (%) ou Ti (%)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
BPCa	27,4	28,2	2,0	2,2	20,7	20,3		
BPCa-10%Nb ₂ O ₅	24,8	24,5	1,8	1,9	17,7	17,6	8,5	9
BPCa-20%Nb ₂ O ₅	21,2	21,1	1,5	1,6	15,0	15,2	18,4	17,6
BPCa-30%Nb ₂ O ₅	17,8	17,9	1,4	1,4	13,2	12,8	24,7	25,5
BPCa-10%TiO ₂	26,8	27,0	2,0	2,1	19,5	19,4	2,7	2,6
BPCa-20%TiO ₂	25,4	25,6	1,8	2,0	18,5	18,4	5,6	5,5

Tableau 3.A.II.3 : Composition en pourcentage massique des différents verres borophosphates de calcium et de niobium ou de titane (incertitude : $\pm 0,5$ % massique).

II.3- Mesure de masse volumique

Les mesures de masse volumique effectuées sur deux échantillons reposent sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans le diéthylorthophtalate dont la masse volumique en fonction de la température est parfaitement connue. L'incertitude expérimentale est estimée à $0,02\text{g/cm}^3$. Les masses volumiques des verres sont représentées sur la figure 3.A.II.1.a et b.

La substitution de CaO à Na₂O dans les mêmes proportions molaires diminue légèrement la masse molaire de la matrice borophosphate de calcium ($0,48\text{CaO}-0,43\text{P}_2\text{O}_5-0,09\text{B}_2\text{O}_3$) vis à vis de celle de composition analogue avec le sodium. En conséquence, la masse volumique devrait diminuer avec l'introduction du calcium si le volume spécifique du verre n'évolue pas. Or nous constatons qu'elle augmente, ce qui doit être la signature d'une réticulation du réseau vitreux induite par l'introduction de l'oxyde de calcium.

En outre, nous observons que la masse volumique évolue linéairement avec le taux d'oxyde de niobium ou de titane comme cela a pu être observé pour les verres borophosphates de sodium et de niobium ou de titane [CAR-1995 et 1996].

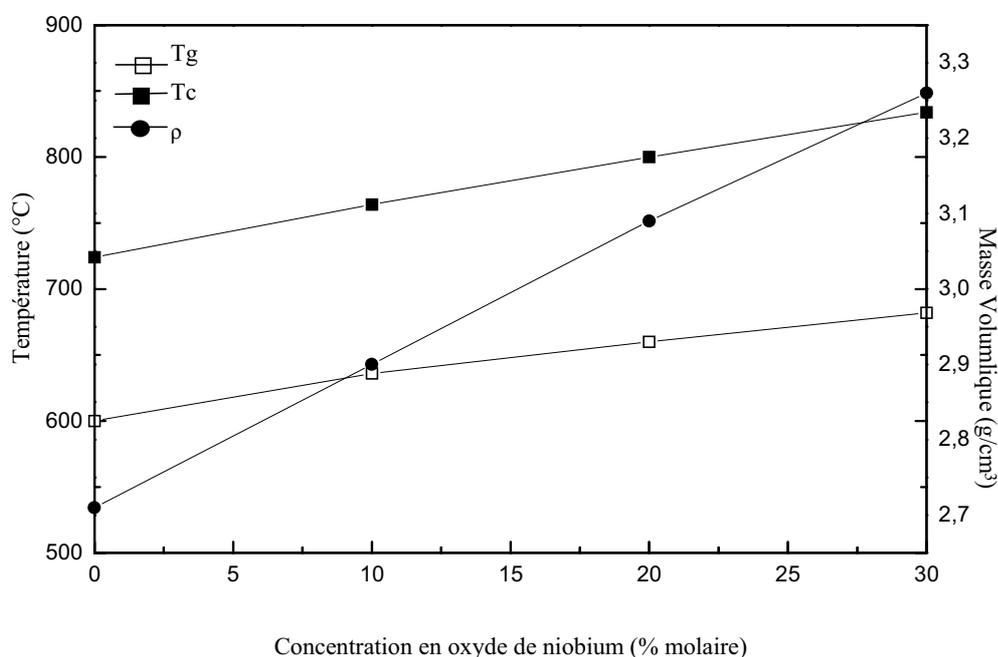


Figure 3.A.II.1.a : Masses volumiques et températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borophosphates de niobium.

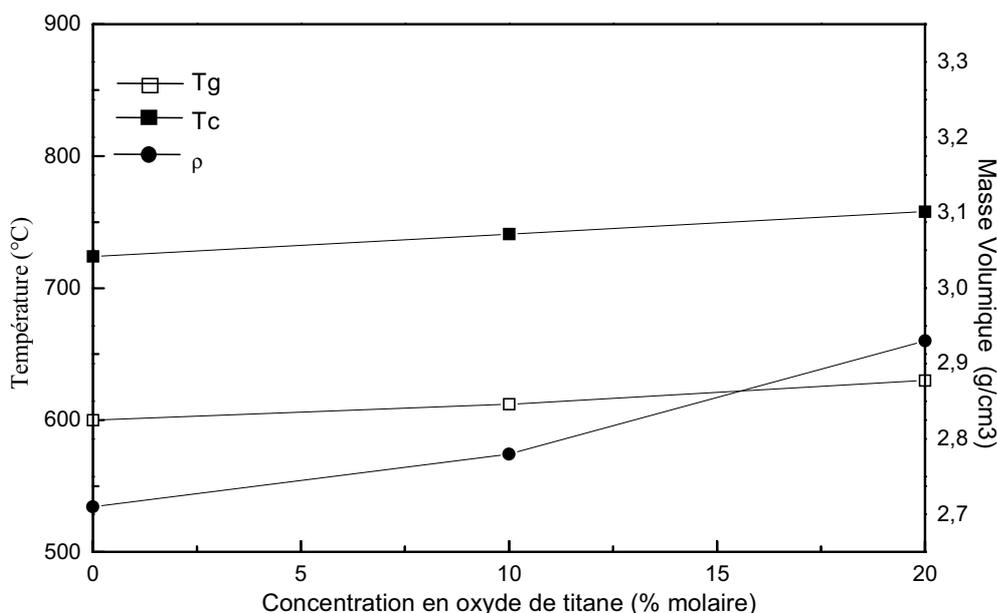


Figure 3.A.II.1.b : Masses volumiques et températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borophosphates de titane.

II.4- Analyse thermique différentielle

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC - Seiko Instruments Inc.). Le verre finement broyé est placé dans un creuset en platine chauffé jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée de 10°C/min.

L'évolution de la température de transition vitreuse ainsi que la température de cristallisation des différents verres est reportée dans le tableau 3.A.II.4.

Composition	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔT=Tc-Tg
Ca(PO ₃) ₂	540	703	163
0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇	600	724	124
0,9(0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇):0,1Nb ₂ O ₅	636	764	128
0,8(0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇):0,2Nb ₂ O ₅	660	800	140
0,7(0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇):0,3Nb ₂ O ₅	682	834	152
0,9(0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇):0,1TiO ₂	612	741	129
0,8(0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇):0,2TiO ₂	630	758	128

Tableau 3.A.II.4 : Températures de cristallisation et de transition vitreuse des verres phosphates de calcium, borophosphates de calcium et de niobium ou de titane.

L'écart $\Delta T = T_c - T_g$ ($\geq 100^\circ\text{C}$) étant important, les verres peuvent être considérés comme stables par rapport à la cristallisation.

La température de transition vitreuse est un paramètre sensible à la modification de l'organisation du réseau vitreux, dépendant de la densité de recouvrement des liaisons covalentes, du nombre et de la longueur des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène.

Lorsque le caractère ionique de la liaison entre l'oxygène et le cation modificateur ou intermédiaire diminue, la température de transition vitreuse augmente consécutivement au renforcement de la liaison entre cation et oxygène du réseau. Sur la base de ces considérations, l'augmentation de la température de transition vitreuse peut s'interpréter comme une augmentation de la réticulation du réseau assurée par les cations.

La température de transition vitreuse augmente en substituant CaO à Na₂O. Elle augmente également par introduction de B₂O₃ dans le métaphosphate de calcium. Comme l'ont montré les travaux de Villa *et al.*, la présence d'atome de bore dans une matrice phosphate rend l'enchevêtrement du réseau vitreux plus important pour le système borophosphate de sodium [SCA-1987], [VIL-1-1987], [VIL-2-1987]. Les résultats obtenus indiquent donc une condensation du réseau vitreux, suite d'une part à l'introduction du bore dans la matrice vitreuse du métaphosphate de calcium et d'autre part à la substitution du calcium au sodium.

En outre, l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'introduction croissante d'oxyde de transition est clairement mise en évidence sur cette dernière figure (Figure 3.A.II.1). Une évolution similaire a également été observée pour des verres titanophosphates de calcium (TiO₂-Ca(PO₃)₂) [BRO-1997], niobophosphates de sodium [JAZ-1988], borophosphates de sodium à base d'oxyde de titane ou de niobium [CAR-1995, CAR-1996].

Cette augmentation est très probablement le reflet d'un renforcement de la structure lorsque le pourcentage en oxyde de métaux de transition croît. La création d'un réseau à caractère plus covalent doit être favorisée par la formation progressive de liens entre les chaînes de phosphate plus courtes et les entités polyédriques de titane ou de niobium. Ces résultats sont en accord avec l'augmentation parallèle de la masse volumique, précédemment observée, en fonction de l'accroissement en oxyde de titane ou de niobium.

III- Caractérisation structurale des verres

L'absence d'ordre à longue distance rend l'analyse structurale des matériaux vitreux relativement complexe et ne permet pas l'utilisation de techniques de détermination structurale telle la diffraction des rayons X ou des neutrons classiquement utilisée pour les phases cristallisées. Néanmoins, ce désordre structural des verres n'exclut pas un ordre à courte et moyenne distance pouvant être caractérisé par des méthodes spécifiques d'investigation.

La spectroscopie vibrationnelle permet une approche de l'ordre à moyenne distance prenant en compte les atomes situés à des distances de l'ordre de 5 à 10Å. Comme dans les cristaux, les molécules ou les entités constituant le verre sont en interaction et par conséquent ne vibrent pas indépendamment les unes des autres. Ainsi la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont des outils sensibles et parfaitement adaptés pour obtenir des informations structurales complémentaires sur les matériaux vitreux.

C'est en collaboration avec B. Desbat et T. Buffeteau (spectroscopie infrarouge) ainsi que M. Couzi (spectroscopie Raman) du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire que nous avons pu analyser nos échantillons.

En outre, l'ordre local dans les matériaux amorphes peut être caractérisé précisément grâce à l'utilisation de la spectroscopie d'absorption X. Par analyse des oscillations EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), cette technique sélective permet d'accéder à l'environnement local de l'atome sondé en définissant sa nature, le nombre de ces premiers voisins et leurs distances relatives.

III.1- Spectroscopie infrarouge

III.1.1- Rappels bibliographiques

Afin de faciliter l'analyse des spectres infrarouges des verres borophosphates de calcium et de niobium ou de titane, nous avons fait le choix de présenter brièvement les résultats issus de la spectroscopie infrarouge de composés phosphates, borophosphates et enfin niobates et titanates.

III.1.1.1- Les composés phosphates

L'existence de deux types de liaison P-O présents dans les verres phosphates permet de dissocier, par analogie avec les résultats obtenus pour des phases cristallisées [RUL-1991], les vibrations associées :

- aux groupements P-O_{nb} : correspondant aux liaisons P-O non-pontantes présentes notamment dans les verres métaphosphates (entité en milieu de chaîne notée [PO₂]⁻) et pyrophosphates (entité terminale notée [PO₃]²⁻).

- aux groupements P-O_b : correspondant aux liaisons P-O-P pontantes entre deux tétraèdres [PO₄] dans les chaînes phosphates.

Les groupes structuraux formés par des oxygènes pontants ou par des oxygènes non-pontants peuvent effectivement différer au niveau de la constante de force et donner lieu à des modes d'élongation indépendants [LAZ-1972].

Les liaisons P=O et P-O⁻, telles qu'elles sont habituellement représentées, sont indifférenciables en spectroscopie vibrationnelle. Il faut en fait considérer la globalité du groupement oxygéné du phosphore où les électrons π ainsi que la charge négative sont effectivement délocalisés sur les deux ou trois liaisons que forment l'atome de phosphore avec les deux oxygènes non pontants du groupement [PO₂] ou les trois oxygènes non pontants du groupement [PO₃], respectivement :



où le symbole Ø correspond à un oxygène lié à un deuxième atome de phosphore pour former un pont P-O-P entre deux tétraèdres [PO₄].

Les matériaux phosphatés vitreux ou cristallisés présentent suivant leurs compositions des vibrations caractéristiques :

- Le spectre d'absorption infrarouge spécifique des chaînes phosphates quasi infinies d'un **métaphosphate** comprend des bandes associées aux vibrations d'élongation des groupements [PO₂]⁻ et [P-O-P] [COR-1969, EFI-1997, RUL-1991].

- Le domaine de vibration des entités P-O-P se situe dans la région de 700-950 cm^{-1} :

$$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}) : 860-940 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{s}}(\text{P-O}) : 750 \text{ cm}^{-1} \text{ de plus faible intensité}$$

- Les groupements $[\text{PO}_2]^-$: $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}) : 1080-1330 \text{ cm}^{-1}$

$$\nu_{\text{s}}(\text{P-O}) : 1020-1200 \text{ cm}^{-1}$$

• L'augmentation du taux en oxyde modificateur provoque le passage progressif d'une structure constituée de chaînes quasi infinies des métaphosphates vers des unités structurales anioniques $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ caractéristiques des pyrophosphates, voire pour de très fortes concentrations vers des unités élémentaires $[\text{PO}_4]^{3-}$ constitutives des orthophosphates.

- Le spectre **des composés pyrophosphates** présente des bandes associées aux groupements terminaux $(\text{PO}_3)^{2-}$ dont les modes de vibrations se situent dans la région de 1120-1080 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$) et 1000-1050 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$) respectivement, et des bandes associées aux ponts (P-O-P) (700-950 cm^{-1}) [STA-1981].

- Enfin **les composés orthophosphates** sont caractérisés par un spectre de vibration présentant une bande intense se situant généralement vers 950-1050 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de l'anion $[\text{PO}_4]^{3-}$ et l'absence de bande dans la région de 700 à 900 cm^{-1} .

III.1.1.2- Les composés borophosphates

L'environnement des atomes de bore dans des verres borophosphates de sodium a pu être mis en évidence par des expériences de RMN du ^{11}B par J.F. Ducelet *et al.* [DUC-1994]. Pour de faible concentration en oxyde de bore, les modes de vibration des groupements boratés correspondraient vraisemblablement à des atomes de bore en coordination quatre ne possédant pas d'atome d'oxygène non-pontant. En plus des bandes observées en spectroscopie infrarouge pour les composés phosphates, les bandes de vibrations des entités tétraédriques $[\text{BO}_4]$ des groupements BPO_4 ont été observées entre 1000-830 cm^{-1} et 794-738 cm^{-1} comme le reportent Gözel *et al.* Enfin, une bande à 611 cm^{-1} est associée aux vibrations de déformation du groupement BPO_4 [GÖZ-1997].

III.1.1.3- Composé incluant de l'oxyde de niobium ou de titane

a) Oxyde de niobium

• **Coordination du niobium (V) :**

Dans les oxydes, le niobium adopte généralement une coordinence composée de six atomes d'oxygène formant des octaèdres plus ou moins distordus. Les octaèdres peuvent se trouver isolés ou former des chaînes monodimensionnelles, des couches bidimensionnelles jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel comme dans le cas de LiNbO_3 par exemple, par la mise en commun de sommets, arêtes ou faces. Néanmoins, quelques oxydes comme $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ par exemple peuvent contenir des tétraèdres $[\text{NbO}_4]$ en faible proportion de l'ordre de 3,5% [GAT-1964].

Dans les verres, la présence d'octaèdres $[\text{NbO}_6]$ a effectivement été confirmée dans le réseau vitreux $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ par Fukumi et Sakka en utilisant la spectroscopie Raman [FUK-1988]. La coexistence d'unité $[\text{NbO}_6]$ et $[\text{NbO}_4]$ n'a été décelée que pour des compositions très faibles en oxyde de niobium ($x < 15\%$ molaire) et les groupements $[\text{NbO}_4]$ se transforment en $[\text{NbO}_6]$ quand le taux en oxyde de niobium augmente [RAC-1987, GAO-1989].

De précédentes analyses structurales réalisées par spectroscopie Raman et EXAFS sur des verres phosphates de niobium ou borophosphates de sodium et de niobium [JAZ-1988, CAR-1996], nous ont conduits pour cette étude à postuler pour l'ensemble des atomes de niobium une occupation de sites uniquement octaédriques.

• **Fréquences de vibrations actives en infrarouge :**

Des six modes normaux de vibrations pour une molécule octaédrique isolée selon la théorie des groupes, seuls les modes ν_3 de vibration antisymétrique d'élongation Nb-O et ν_4 de vibration de déformation O-Nb-O sont actifs en infrarouge. De façon générale pour un spectre infrarouge, les composés cristallisés comprenant des octaèdres $[\text{NbO}_6]$ présentent des bandes intenses et larges dans le domaine entre $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Tableau 3.A.III.1).

[NbO ₆]	Infrarouge	
	ν_3	ν_4
SbNbO ₄	600	350

Tableau 3.A.III.1 : Fréquences des modes de vibrations actifs en spectroscopie infrarouge pour un octaèdre de niobium du composé SbNbO_4 cristallisé où les octaèdres $[\text{NbO}_6]$ sont peu distordus par rapport à la symétrie idéale O_h [AYY-1986].

De même pour les composés vitreux, les bandes de vibrations associées aux liaisons Nb-O sont attendues dans ces gammes de fréquence. Par exemple, Tatsumisago *et al.* ont étudié par spectroscopie infrarouge les systèmes vitreux $\text{Li}_2\text{O-RO-Nb}_2\text{O}_5$ (R= Ba, Ca, Mg). Le verre LiNbO_3 notamment, composé d'octaèdres $[\text{NbO}_6]$ reliés par les sommets, présente deux bandes d'absorptions à 700 et 610 cm^{-1} [TAT-1983 ; ARA-1995]. Seule la phase $30\text{Li}_2\text{O-20BaO-50Nb}_2\text{O}_5$ vitreuse présenterait de plus une faible proportion d'octaèdres NbO_6 connectés par les arêtes caractérisés par des bandes IR additionnelles observées à 850 et 500 cm^{-1} à ce dernier type d'association d'octaèdres [TAT-1993].

b) Oxyde de titane

• Coordination du titane IV:

Dans la plupart des composés oxydes cristallisés, les atomes de titane adoptent la coordinence six. Néanmoins, des composés formés par des tétraèdres $[\text{TiO}_4]$ peuvent exister telle la phase cristallisée Ba_2TiO_4 [BLA-1961]. Enfin par exemple le titanate de potassium $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ou le silicate de titane $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ contiennent des sites $[\text{TiO}_5]$ correspondant respectivement à des bipyramides trigonales et pyramides à base carrée possédant une liaison courte et quatre plus longues [AND-1961, PON-1996].

La plupart des études réalisées sur des verres titanates afin de définir la coordinence des atomes de titane a montré que son environnement pouvait varier de six, cinq à quatre atomes d'oxygène voisins ou une combinaison de deux sortes de sites :

Dans le système phosphate de titane, Brow *et al.* reportent la présence **d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$** à partir d'une analyse Raman.

Dans les verres silicates, la présence simultanée du titane dans deux environnements différents a été suggérée par beaucoup d'auteurs. Les verres du système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ présenteraient deux types de sites : tétraédriques $[\text{TiO}_4]$ et octaédriques $[\text{TiO}_6]$ dont la proportion augmenterait pour un taux croissant en TiO_2 [IMA-1995].

Les études par diffusion des neutrons et absorption X ont permis de mettre en évidence le titane **en coordinence cinq** notamment dans les verres silicates de titane et d'alcalins ([LOS-1974], [YAR-1986], [PON-1996]). Tout dernièrement F. Farges étudiant des verres de compositions $\text{A}_2\text{O-TiO}_2\text{-2XO}_2$ (A = Na, K, Rb et X = Si ou Ge) par EXAFS a confirmé que le titane en coordinence cinq est principalement présent dans des sites pyramidaux à base carrée ([FAR-1999]).

Les verres phosphates et borophosphates de sodium et de titane, étudiés au sein de notre équipe en couplant le Raman et le XAFS, sont également constitués d'un mélange d'octaèdres

[TiO₆] et de pyramides à base carrée [TiO₅] ([FAR-1994, CAR-1995]). De même l'étude du système métaphosphate de calcium et de titane réalisée par Brow *et al.* a révélé la présence d'unités [TiO₅] et [TiO₆] ([BRO-1997]).

• **Fréquence de vibration infrarouge :**

Les bandes de vibration des liaisons Ti-O dans les octaèdres peu déformés sont attendues entre 700 et 500 cm⁻¹, 360 et 450cm⁻¹. Néanmoins, des bandes dans le domaine de 800 à 700 cm⁻¹ peuvent être dues à des octaèdres fortement déformés comme dans le cas de KTiOPO₄.

Par spectroscopie infrarouge, Cheng *et al.* ont étudié le système vitreux principalement composé de TiO₂ (30 à 60 % molaire en TiO₂) et BaO. La bande vers 550 cm⁻¹ a été attribuée au mode de vibration d'élongation de la liaison Ti-O dans un octaèdre par analogie avec le spectre infrarouge de BaTiO₃ où les sites octaédriques sont peu déformés [CHG-1986].

En symétrie tétraédrique, seul ν_5 et ν_4 sont actifs en infrarouge. Le composé Ba₂TiO₄ présente des bandes de vibration attribuables uniquement à des tétraèdres [TiO₄].

[TiO ₄]	ν_4 IR	ν_5 IR
Ba ₂ TiO ₄	780	371

Tableau 3.A.III.2 : Fréquences des modes de vibrations actifs en spectroscopie infrarouge pour un tétraèdre de titane du composé cristallisé Ba₂TiO₄.

La spectroscopie infrarouge ne permet pas de différencier précisément les différents types de polyèdres occupés par le titane étant donné la proximité de leur domaine de fréquence de vibration. Dans le système P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅-TiO₂ et P₂O₅-Nb₂O₅-TiO₂-Fe₂O₃, Rachkoskayas et Bobkova ont ainsi associé les bandes d'absorption centrées vers 650 et 520, et 470 cm⁻¹ à la présence d'octaèdres [TiO₆] et de tétraèdres [TiO₄] sans plus de précision [RAC-1987].

III.1.2- Résultats et discussion

La série de matériaux vitreux borophosphates de calcium et de niobium de composition (1-y)(0,9Ca(PO₃)₂-0,1CaB₄O₇) : y Nb₂O₅ (y = 0, 0,1, 0,2, 0,3) a été étudiée par spectroscopie IR de transmission pour analyser les modes caractéristiques des groupements OH présents en faible proportion et IR de réflexion afin d'étudier les modes fondamentaux de plus basse fréquence. Les conditions d'enregistrement des spectres infrarouges sont décrites dans le chapitre 2.

III.1.2.1- spectroscopie IR de transmission

Le spectre de transmission des verres $(1-y) \text{BPCa}-y\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($y = 0, 10, 20, 30$) a été analysé dans le domaine de nombre d'onde 2000 à 5000 cm^{-1} (Figure 3-A.III.1)

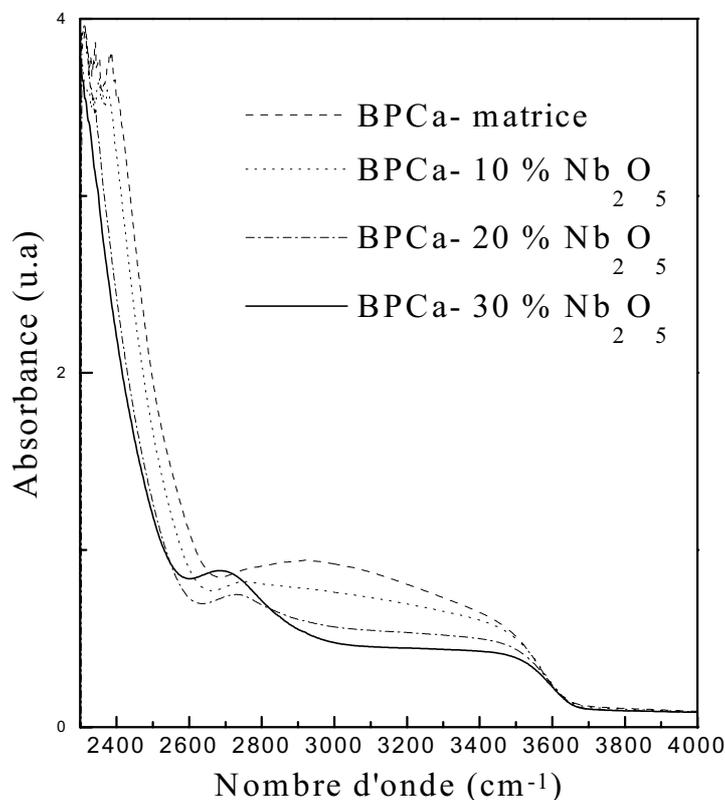


Figure 3.A.III.1 : Spectres infrarouges réalisés en transmission des verres borophosphates de calcium et de niobium $(1-x)(0,9\text{CaPO}_3-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7) :x\text{Nb}_2\text{O}_5$

Le spectre présente une bande large couvrant le domaine de 2600 à 3600cm^{-1} . L'étendue de cette bande d'absorption correspondant aux vibrations des entités $-\text{OH}$ traduit la distribution importante des vibrateurs hydroxyles dans la matrice borophosphate. L'environnement autour des groupements hydroxyles est effectivement très divers dans le matériau vitreux. Lorsqu'on augmente le taux en oxyde de niobium, une bande vers 2700 cm^{-1} devient de mieux en mieux résolue au détriment des bandes à plus haute fréquence. Proportionnellement, les bandes situées entre 2900 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} associées à la vibration d'entités $-\text{OH}$ libres ou formant une liaison hydrogène plus faible diminuent lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente.

La bande caractéristique à 2700 cm^{-1} se trouve très proche du domaine des modes d'élongation des liaisons O-H liées à un atome de phosphore décrit par E.M. Efimov et Y.I Ryskin. L'infrarouge des verres pyrophosphates de zinc et d'alcalin présente effectivement quatre bandes intenses couvrant le domaine de $1600\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ et de $1900\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ associées aux vibrations $\equiv\text{P-O-H}$ [EFI-1998]. Cette bande à 2700 cm^{-1} est certainement caractéristique de groupements hydroxyles P-O-H formant une liaison hydrogène relativement forte. Cette liaison hydrogène (O-H \cdots O) possède une distance $d_{\text{o-o}}$ bien définie contrairement à la distribution étendue associée à la large bande dans le domaine de $2700\text{ à }3600\text{ cm}^{-1}$ observée pour la matrice vitreuse. D'après la littérature, la fréquence à 2700 cm^{-1} peut être associée à une distance $d_{\text{O-O}}$ égale à $2,60\text{ \AA}$ plus courte que celle à $2,70\text{ \AA}$ caractérisée par des fréquences situées vers 3200 cm^{-1} [DUN-1974]. Les sites autour des groupements hydroxyles semblent être ainsi mieux définis dans le réseau vitreux formé en présence d'oxyde de niobium.

Le front d'absorption observé vers 2500 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences lorsque le taux en oxyde de niobium augmente. Le front d'absorption correspond vraisemblablement à l'harmonique des modes de vibration des groupements phosphates. Le décalage en fréquence observé peut s'interpréter sur la base d'une diminution de la concentration des groupements phosphates dans les verres lorsque le rapport $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ augmente.

Par ailleurs, une amélioration de la résistance des matériaux vitreux à l'hydratation a été observée pour des verres métaphosphates d'alcalins et de titane et interprétée comme une conséquence de la formation de liaisons Ti-O-P [VER-1994]. De nos résultats, nous pouvons également conclure que l'accroissement en oxyde de métaux de transition entraîne une diminution du nombre de groupements hydroxyles par la formation de liaison Ti-O-P ou Nb-O-P empêchant l'hydratation des chaînes phosphates.

III.1.2.2- spectroscopie IR de réflexion

Les spectres de la série de verres $(1-y)\text{BPCa-yNb}_2\text{O}_5$ ($y = 0, 10, 20, 30$) et $(1-y)\text{BPCa-yTiO}_2$ ($y = 0, 10, 20$) sont présentés sur la figure 3.A.III.2.

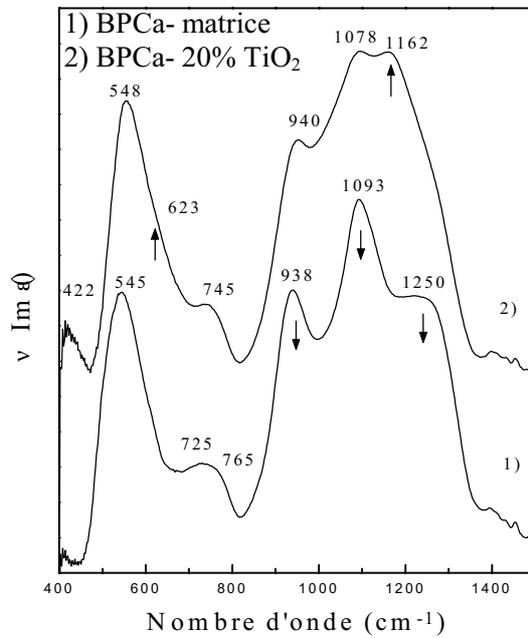
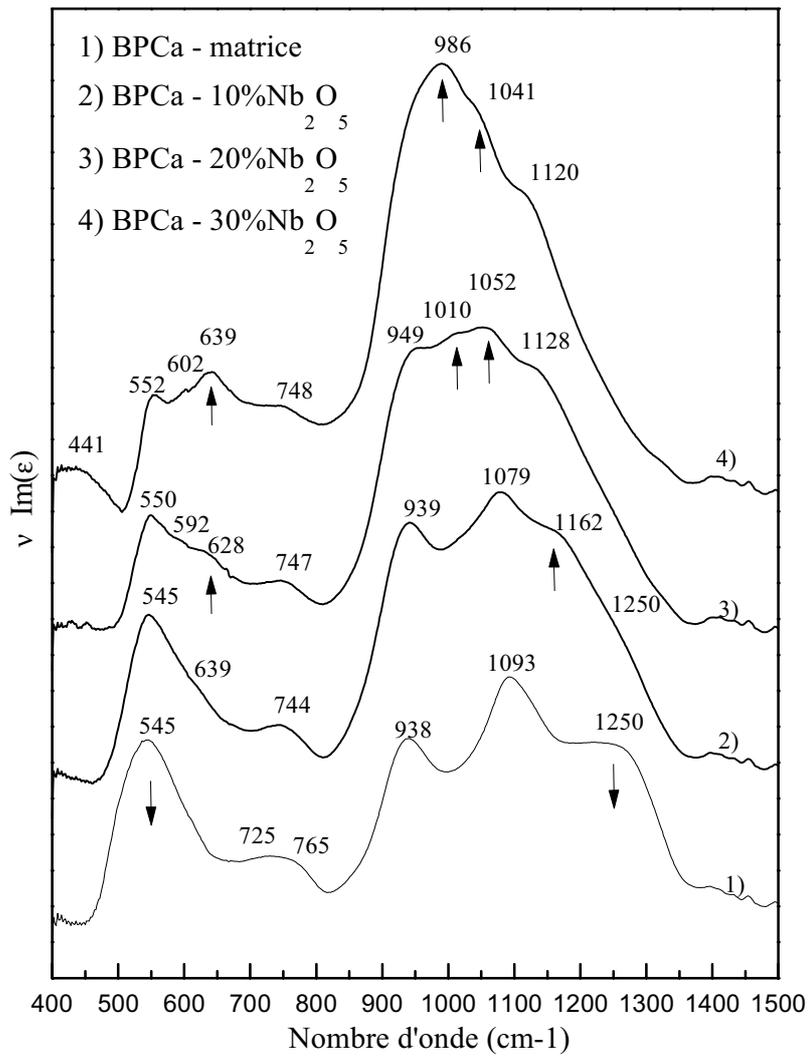


Figure 3.A.III.2 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'onde représentatif de l'absorption infrarouge, des verres borophosphates de calcium et de niobium et de titane.

- La matrice borophosphate de calcium $0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7$ -

Le spectre de la matrice borophosphate de calcium présente plusieurs bandes caractéristiques centrées à 545 cm^{-1} , $725-765\text{ cm}^{-1}$ (bande faible), 938 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} .

En se basant sur les données de la littérature précédemment citée, le domaine entre 1100 et 1300 cm^{-1} peut être relié aux vibrations du groupement (PO_2). La bande à 1250 cm^{-1} et la bande importante à 1093 cm^{-1} sont associées respectivement au mode de vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement (PO_2).

Dans le domaine de 900 à 970 cm^{-1} , les modes de vibrations antisymétriques de P-O-P sont à l'origine d'une forte absorption vers 938 cm^{-1} .

Dans le domaine de 700 à 800 cm^{-1} , la bande large de faible intensité associée à ν_s (P-O-P) est proche du doublet observé pour les structures à chaînes. A ce mode pourrait se superposer un mode de vibration d'élongation symétrique issu des entités (P-O-B).

La bande à 545 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations $\delta_{\text{O-P-O}}$ et $\delta_{\text{P-O-P}}$.

- La série borophosphate de calcium et de niobium ou de titane -



De profonds changements sont observés sur les spectres infrarouges avec la présence d'oxyde de niobium ou d'oxyde de titane en proportion croissante (Figure 3.A.III.2).

Les études de Brow *et al.* en RMN du phosphore et spectroscopie Raman réalisées sur des verres métaphosphates de titane $x\text{TiO}_2-(1-x)\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ont montré que le réseau métaphosphate est dépolymérisé avec l'introduction d'oxyde de titane. Ils indiquent la formation croissante d'unités tétraédriques terminales des chaînes phosphates (noté Q_1 ou (PO_3)) avec un seul oxygène pontant un autre atome de phosphore [BRO-1997]. Par analogie avec ces travaux et nos résultats obtenus en spectroscopie XPS (cf chapitre 4 partie B), nous considérerons la possibilité de former des groupements terminaux (PO_3). Ces entités (PO_3) sont associées à la coupure de pont P-O-P lorsque l'on introduit des pourcentages croissants en oxyde de niobium dans la matrice borophosphate de calcium. Par souci de simplification vis à vis de l'analyse des spectres vibrationnels, nous avons considéré que les groupements (PO_3) correspondent à des unités terminales de chaînes phosphates associées à des liaisons à caractère plus ionique (P-O \cdots Nb ou P-O \cdots Ca) que les liaisons P-O-P ou P-O-B. Néanmoins,

il nous faut préciser que les oxydes de niobium ou de titane, contrairement à l'oxyde de calcium considéré comme modificateur, sont généralement qualifiés d'oxydes intermédiaires et peuvent participer à la formation du réseau vitreux.

• **Influence de l'introduction de niobium ou de titane sur les vibrations du réseau borophosphate :**

- Domaine de vibration des entités (PO₃) et (PO₂) -

Dès l'introduction de 10% de Nb₂O₅ dans la matrice vitreuse (ou de 20% TiO₂), les bandes associées aux vibrations d'élongation des entités (PO₂) (1250 cm⁻¹ et 1093 cm⁻¹) diminuent en intensité relative. La présence d'oxyde de niobium fait croître une bande à 1162 cm⁻¹. Enfin à partir de 20% en oxyde de niobium, on observe une bande à 1010 cm⁻¹ qui se déplace à plus basse énergie vers 986 cm⁻¹ pour le composé à 30% de Nb₂O₅.

Il est relativement difficile de différencier les bandes correspondantes aux groupements (PO₃) et (PO₂) dont l'attribution précise est compliquée par l'interaction entre les deux types de vibrations. L'analyse de ce domaine de fréquence s'appuie notamment sur les travaux de E.M Efimov. Pour le groupement (PO₃), il prévoit deux composantes pour le mode de vibration d'élongation antisymétrique et une composante pour celui symétrique pour un verre pyrophosphate de zinc :

$\nu_{as}(PO_3)$	$\nu_{as}(PO_3)$	$\nu_s(PO_3)$
1164	1098	1030

Tableau 3.A.III.3 : fréquences (cm⁻¹) de vibration infrarouge dans le domaine 1300-1100 cm⁻¹ pour un verre pyrophosphate de zinc par analogie avec l'attribution vibrationnelle du cristal α -Zn₂P₂O₇, [EFI-1997].

La bande à 1162 cm⁻¹ qui se décale progressivement vers 1128 cm⁻¹ puis 1120 cm⁻¹ suivant la composition croissante en oxyde de niobium a ainsi été associée à la composante haute fréquence de l'élongation antisymétrique du groupement terminal (PO₃).

Le massif à 1079 cm⁻¹ pour le verre avec 10% molaire en Nb₂O₅ recouvre l'absorption issue de la composante basse fréquence $\nu_{as}(PO_3)$ et la vibration d'élongation symétrique (PO₂). Lorsque le taux en oxyde de niobium atteint 30% de Nb₂O₅, la composante à 1041 cm⁻¹ doit présenter un caractère de vibration d'élongation $\nu_{as}(PO_3)$ majoritaire.

La composante à plus basse fréquence du massif qui apparaît vers 1010 cm⁻¹ pour le verre à 20% molaire en Nb₂O₅ (986 cm⁻¹ pour la composition la plus riche en oxyde de niobium) est située dans le domaine des modes de vibration antisymétrique d'unité monomère (PO₄). Cependant la proportion certainement faible dans nos matériaux de monomères (PO₄) étant donnée leur composition, nous a conduit à lui associer plutôt la vibration d'élongation symétrique d'entités (PO₃).

Lorsque nous introduisons de l'oxyde de niobium, les fréquences de vibrations observées sont plus basses que celles des composés pyrophosphates de zinc. Par comparaison avec les travaux de Husson *et al.* étudiant par spectroscopie infrarouge et Raman l'influence du cation M (M = Sb, Ta, Nb) sur la liaison chimique pour le composé CsM(PO₄)₂ [HUS-1995], nous pouvons penser que le glissement des fréquences associées aux vibrations d'élongation P-O observé avec l'introduction d'oxyde de niobium est le reflet de l'association des liaisons P-O avec les atomes de niobium (P-O-Nb) affaiblissant ainsi la constante de force de la liaison P-O. Cette perturbation est d'autant plus marquée que l'ajout croissant d'oxyde de niobium forme, par coupure de pont P-O-P, de plus en plus de groupements (PO₃) susceptibles de se lier à plusieurs atomes de niobium.

- Domaine de vibration des entités (P-O-P) -

En outre les vibrations à 938 cm⁻¹ ainsi que celles du domaine compris entre 720 et 750 cm⁻¹ associées aux oxygènes pontants P-O-P semblent être affectées par l'introduction d'oxyde de niobium. Ces modifications sont néanmoins dans des proportions moindres par rapport à celles des oxygènes des entités (PO₂). Un déplacement à plus haute énergie de la bande à 938 cm⁻¹ est mis en évidence. Pour un taux de 30% molaire d'oxyde de niobium, cette dernière est considérablement masquée par la bande d'élongation symétrique $\nu_s(\text{PO}_3)$. De plus, une légère diminution en intensité de la bande vers 748 cm⁻¹ est observée.

Les bandes associées aux vibrations de déformation $\delta_{\text{O-P-O}}$ et $\delta_{\text{P-O-P}}$ diminuent progressivement comme le taux en oxyde de métaux de transition augmente.

-Vibration d'élongation de la liaison Nb-O-

D'après la littérature, les principales bandes d'absorption infrarouge des octaèdres [NbO₆] sont attendues autour de 700-600 cm⁻¹ et 500-300 cm⁻¹ (Tableau 3.A.III.1). Nous voyons effectivement apparaître très nettement des bandes caractéristiques des vibrations du [NbO₆] à 639 cm⁻¹ et 602 cm⁻¹ correspondant aux vibrations antisymétriques d'élongation $\nu_{(\text{Nb-O})}$ et une

bande vers 441 cm^{-1} pour la concentration la plus riche en oxyde de niobium associée à la vibration de déformation $\delta_{(\text{O-Nb-O})}$.

-Vibration d'élongation de la liaison Ti-O-

Pour le verre borophosphate de calcium et 20 % molaire en oxyde de titane, un épaulement associé à la vibration d'élongation Ti-O est observé vers 622 cm^{-1} . Une attribution précise de cette bande semble difficile ; néanmoins, aucune bande de vibration de groupements $[\text{TiO}_4]$ ne semble apparaître sur le spectre dans le domaine de fréquence entre 700 et 800 cm^{-1} , et l'épaulement observé vers 622 cm^{-1} peut être rapporté à des entités $[\text{TiO}_6]$ présentes dans le verre.

III.1.3- Conclusion de l'étude par spectroscopie infrarouge

En résumé, la structure de la matrice borophosphate de calcium est profondément modifiée par l'introduction d'oxyde de niobium. Il y a coupure et raccourcissement des chaînes phosphates par l'introduction d'un oxyde Nb_2O_5 que l'on peut qualifier d'intermédiaire. L'octaèdre de niobium $[\text{NbO}_6]$ semble utiliser les oxygènes des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ non pontants principalement des groupements terminaux (PO_3) en bout de chaîne phosphate pour former des liaisons P-O-Nb. Ce dernier résultat est confirmé par la spectroscopie infrarouge en transmission révélatrice d'une diminution de la concentration en hydroxyles. En effet, cette décroissance a été interprétée comme conséquence de la formation de liaisons Nb-O-P lesquelles diminuent l'hydratation des chaînes, les groupements hydroxyles restants ayant tendance à former des liaisons hydrogènes pour une distance $d_{\text{O-O}}$ plus courte en accord avec la condensation du réseau.

L'analyse des spectres infrarouges pour les verres borophosphates de titane a abouti à des conclusions équivalentes pour l'action de l'oxyde de titane sur la matrice borophosphate de calcium. En accord avec Brow *et al.*, l'introduction de TiO_2 a pour conséquence un raccourcissement des chaînes phosphates et formation de liaison Ti-O-P renforçant la cohésion du réseau vitreux.

III.2- Spectroscopie Raman

Les spectres sont présentés sur les figures 3.A.III.4 et 3.A.III.7 et ont été enregistrés en polarisation parallèle (VV) de 70 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 à 3 cm^{-1} (cf. chapitre 2).

III.2.1- Matrice borophosphate de calcium

La matrice borophosphate de composition $0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7$ analysée présente un spectre Raman pour lequel les modes de vibration sont dominés par ceux des unités phosphates largement majoritaires. Afin de les interpréter, nous allons tout d'abord regarder comment la forme du spectre Raman du métaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ est modifiée par une "dépolymérisation" du réseau, puis quel est l'effet de la substitution partielle de B_2O_3 à P_2O_5 sur le spectre Raman de phosphates alcalins vitreux au travers de la littérature.

- **Pour les verres métaphosphates**, la région spectrale entre 1300-1050 cm^{-1} contient les bandes dues aux vibrations des groupements (PO_2) de milieu de chaîne phosphate. La région entre 1000-600 cm^{-1} contient les bandes provenant des vibrations d'élongation des groupements (P-O-P) des chaînes. Finalement, la région entre 600 et 200 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des groupements (PO_2) et des groupements (P-O-P). Dans le cas du métaphosphate de calcium reporté notamment par Pemberton *et al.* et plus récemment par Brow *et al.*, le spectre Raman est caractérisé par la présence de deux bandes intenses apparaissant vers 1178 cm^{-1} et 693 cm^{-1} ($\nu_s(\text{PO}_2)$ et $\nu_s(\text{P-O-P})$ respectivement) (tableau 3.A.III.4).

- **Effet d'une "dépolymérisation" du réseau métaphosphate de calcium :**

L'addition dans le réseau de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ d'un modificateur comme CaO , étudié à la fois par Bertoluzza *et al.* et Pemberton *et al.*, provoque une coupure des chaînes phosphates. La forme du spectre Raman lorsque le taux en oxyde modificateur augmente a tendance à se rapprocher de celui observé pour les entités $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ dans les composés pyrophosphates [RUL-1991 ; PEM-1991]. La présence d'une distribution de chaînes phosphates plus courtes augmente la proportion d'entités terminales $[\text{PO}_3]$ dont la vibration d'élongation symétrique caractéristique se situe dans le domaine de 1000-1050 cm^{-1} . D'autres changements significatifs ont lieu sur le spectre Raman comme l'élargissement de la bande à 700 cm^{-1} associée à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$. La décroissance de la longueur des chaînes entraînent un élargissement de cette bande vers

des valeurs de fréquences plus élevées. Une augmentation en intensité relative de deux bandes vers 550cm^{-1} et surtout vers 350cm^{-1} est aussi observée lors du raccourcissement des chaînes phosphatées [BER-1994].

Les spectres Raman des verres borophosphates :

Scagliotti, Villa *et al.* ont largement étudié le système $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \dots$) par spectroscopie Raman et RMN du ^{31}P . Avec l'addition d'oxyde B_2O_3 une dépolymérisation des groupes phosphatés est mise en évidence [SCA-1987 ; VIL-1-1987 ; VIL-2-1987].

Avec l'ajout de bore, l'intensité et la fréquence de la bande ($1150-1160\text{cm}^{-1}$) associée aux vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{PO}_2)$ pour les chaînes métaphosphates décroissent. Une nouvelle bande ($1010-1040\text{cm}^{-1}$) apparaît associée à la vibration $\nu_s(\text{PO}_2)$ d'entités phosphates (PO_2) reliées à des atomes de bore par des ponts P-O-B. L'introduction du bore change aussi les spectres dans le domaine de vibration des entités (P-O-P). Pour une matrice borophosphate de sodium présentant la même proportion de bore par rapport au phosphore ($\text{B}/(\text{B}+\text{P}) = 0,173$), il apparaît dans ce domaine, de part et d'autre de la bande centrée à 700cm^{-1} associée aux vibrations $\nu_s(\text{P-O-P})$, un épaulement à plus haute fréquence situé à 763cm^{-1} et un épaulement à 637cm^{-1} reliés aux vibrations d'élongation (P-O-B) [DUC-1993] (tableau 3.A.III.4).

Assignation	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\alpha \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	BPNa	Assignation
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$	1274		1249	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$		1208		
$\nu_s(\text{PO}_2)$	1178		1157	$\nu_s(\text{PO}_2)$
	1134			
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$		1102	1113	
$\nu_s(\text{PO}_3)$		1072	1074	$\nu_s(\text{PO}_2)$ perturbé par la présence de bore
$\nu_s(\text{PO}_3)$	1022	1055		
$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$		972		
$\nu_s(\text{P-O-P})$	779	775	763	$\nu_s(\text{P-O-B})$
$\nu_s(\text{P-O-P})$	693		689	$\nu_s(\text{P-O-P})$
			637	$\nu_s(\text{P-O-B})$
$\delta(\text{O-P-O})$ et $\delta(\text{P-O-P})$	334, 382		350	$\delta(\text{O-P-O})$ et $\delta(\text{P-O-P})$

Tableau 3.A.III.4 : Positions et attributions des raies Raman pour le verre $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ([PEM-1991]), le composé $\alpha \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisé ([PEM-1991] [BRO-1997]) et la matrice borophosphate de sodium ($\text{B}/(\text{B}+\text{P}) = 1,173$) ([DUC-1993]).

• **Matrice borophosphate de calcium :**

Le spectre Raman de la matrice borophosphate de calcium présente une forme générale similaire aux spectres Raman des phosphates de calcium ou borophosphates de sodium avec trois massifs principaux situés dans les régions de $1250-1030\text{ cm}^{-1}$, $780-650\text{ cm}^{-1}$ et $400-300\text{ cm}^{-1}$ (Figure 3.A.III.3).

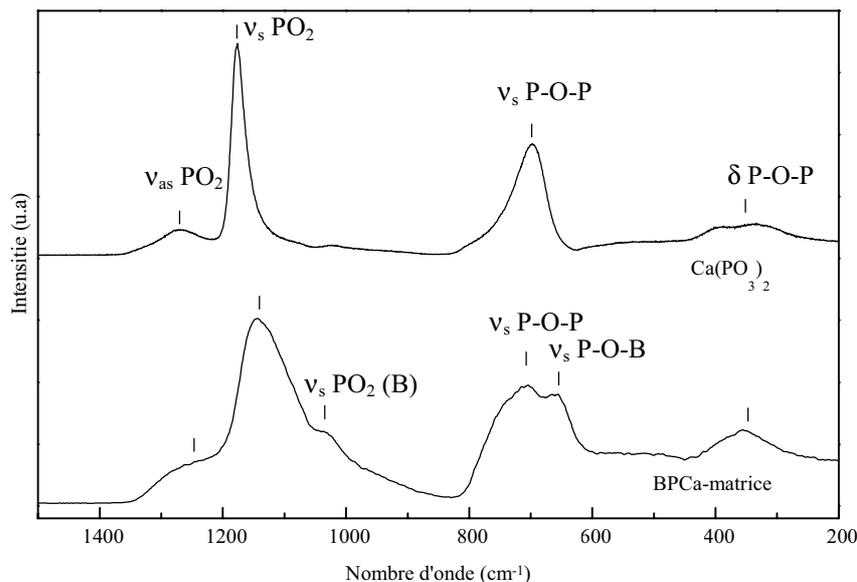


Figure 3.A.III.3: Spectre Raman des verres $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et borophosphates de calcium (matrice- BPCa).

Par analogie avec les attributions des bandes dans les composés cités précédemment, la bande intense à 1143 cm^{-1} peut être associée aux vibrations symétriques $\nu_s(\text{PO}_2)$ des entités $[\text{PO}_2]$ présentes dans les chaînes phosphatées.

La bande vers 1251 cm^{-1} peut être assignée aux vibrations d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$. L'épaule observé à 1037 cm^{-1} correspond vraisemblablement à la vibration d'élongation symétrique $\nu_s(\text{PO}_2)$ d'entités $[\text{PO}_2]$ reliées à des atomes de bore.

Le massif intense dans le domaine de vibration des entités $[\text{P-O-P}]$ dans les chaînes phosphatées est constitué de trois composantes entre $600-700\text{ cm}^{-1}$. La bande légèrement plus intense centrée à 703 cm^{-1} doit provenir des vibrations d'élongation $\nu_s(\text{POP})$. L'épaule observé vers 750 cm^{-1} est probablement issu de ces mêmes modes de vibration mais associés à des chaînes plus courtes alors que l'épaule observé vers 660 cm^{-1} peut provenir des vibrations d'élongation des groupements $[\text{B-O-P}]$.

Enfin, la bande très faible vers 510 cm^{-1} et celle plus large à 348 cm^{-1} sont probablement reliées aux vibrations de déformation δ (O-P-O) et δ (P-O-P) des entités $[\text{PO}_2]$ et $[\text{POP}]$ respectivement.

III.2.2- Introduction d'oxyde de niobium

L'analyse de l'évolution des spectres Raman en fonction de l'introduction d'oxyde de niobium doit être réalisée par comparaison avec les précédentes attributions des bandes pour la matrice borophosphate de calcium, et en considérant les bandes supplémentaires associées aux liaisons Nb-O.

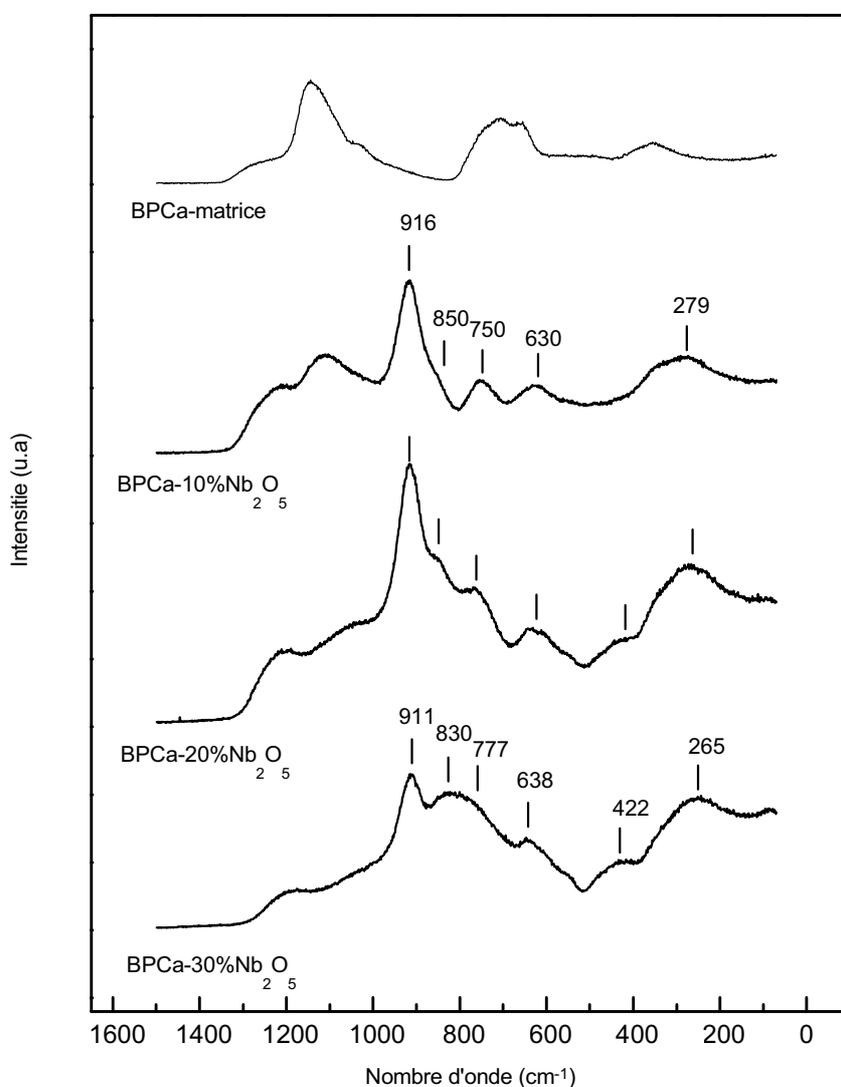


Figure 3.A.III.4 : Spectres de diffusion Raman pour les verres borophosphates de calcium à base de niobium.

• **Modification des bandes du réseau borophosphate :**

A cause de la très forte polarisabilité des liaisons Nb-O comparée à celle des liaisons P-O ou B-O, l'addition de Nb₂O₅ dans la matrice vitreuse masque très rapidement le spectre des entités borophosphates. Toutefois, même aux plus fortes concentrations en oxyde de niobium ($y = 0,30$), dans le domaine des hautes fréquences entre 1250 et 1000 cm⁻¹, les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation P-O restent encore visibles sur les spectres Raman, en épaulement des bandes très intenses dues aux vibrations des liaisons Nb-O.

L'introduction croissante d'oxyde de niobium provoque un glissement progressif vers les basses fréquences des bandes à 1251cm⁻¹ et 1143 cm⁻¹ vers 1181cm⁻¹ et 1036 cm⁻¹ respectivement. Ces évolutions sont le reflet d'une modification de la matrice borophosphate, c'est à dire d'un raccourcissement des chaînes, dû à l'incorporation d'atomes de niobium et formation d'édifices mixtes du type :

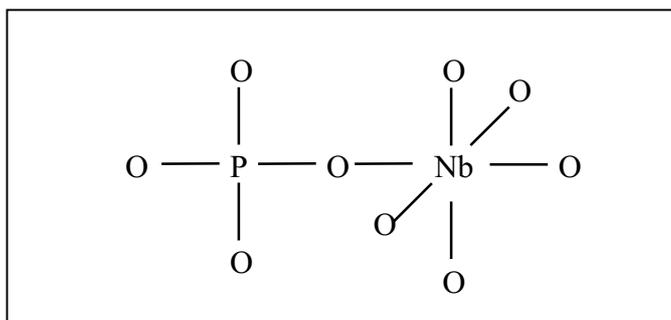


Figure 3.A.III.5: Représentation schématique de l'association des tétraèdres [PO₄] et octaèdres [NbO₆].

Ainsi, nous attribuons les bandes à 1181 et 1036 cm⁻¹ ($y = 0,3$) aux vibrations d'élongation ν_{as} et ν_s des groupements terminaux (PO₃), tels que définis au paragraphe III.1.2.2. Cette hypothèse semble être la plus probable, mais demanderait confirmation par une étude de ces verres par RMN (MAS) du ³¹P.

• **Les bandes Raman de la liaison (Nb-O) :**

L'émergence de plusieurs bandes avec l'addition d'oxyde de niobium est observée vers 916 cm⁻¹ (911 cm⁻¹ pour la concentration la plus riche en oxyde de niobium), 850 cm⁻¹ (830 cm⁻¹) et à plus basse fréquence 750 (777 cm⁻¹) 630 (638 cm⁻¹), 554 cm⁻¹, 432 (422) cm⁻¹ , 335 cm⁻¹ et 279 cm⁻¹ est caractéristique de la présence d'oxyde de niobium dans nos matériaux. D'une façon générale, les spectres Raman de composé phosphate de niobium cristallisés présentent un ensemble de bandes dont seules celles à haute fréquence (entre 1000-1250 cm⁻¹) sont effectivement attribuées aux vibrations du réseau phosphate [HUS-1995]. Comme pour

l'analyse des spectres infrarouges, nous examinerons l'évolution des spectres Raman en considérant que l'oxyde de niobium forme essentiellement des entités octaédriques [NbO₆].

- Domaine entre 1000 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ -

La forme caractéristique des spectres Raman de nos composés comprenant de l'oxyde de niobium est l'émergence de bandes dans le domaine de 750-1000 cm⁻¹ lesquelles peuvent être associées aux vibrations d'élongation de la liaison Nb-O (ν_1). Lorsque plusieurs types d'octaèdres [NbO₆] sont présents, des bandes Raman multiples dues aux élongations Nb-O peuvent être observées dans ce domaine de fréquence. Lorsque le taux en oxyde de niobium augmente, les bandes vers 850-830cm⁻¹ et vers 750-780cm⁻¹ croissent en intensité relative par rapport à la bande intense à 916 cm⁻¹ formant une bande très large centrée vers 820 cm⁻¹ pour la composition la plus riche en oxyde de niobium.

➤ Différents composés cristallisés présentent une bande de vibration d'élongation Nb-O (ν_1) dans le domaine d'énergie compris entre 750 et 900 cm⁻¹ (Tableau 3.A.III.5) :

Composés cristallisés	Pic Raman (ν_1, cm⁻¹)	Références
SrLaMgNbO ₆	790	[BLA-1973]
α NbPO ₅	800	[CON-1975]
Ba ₂ YNb ₂ O ₆	830 (épaulement) 765	[BLA-1973]
Sr ₃ MgNb ₂ O ₉	840	[BLA-1973]
ANb ₂ O ₆ (A = Sr, Pb, Ba)	850-875	[REP-1979]
ANb ₂ O ₆ (A = Ca, Mn, Mg...)	900	[HUS-1977]

Tableau 3.A.III.5 : Bande de vibration (ν_1) de quelques composés cristallisés entre 750 et 900 cm⁻¹.

Des études réalisées notamment par Mc. Connel *et al.*, Shannon *et al.* ou par Husson et Repelin sur des phases niobates cristallisées, ou encore celles de Fukumi *et al.* pour des verres niobosilicates ont permis de dégager plusieurs paramètres influençant la position des bandes Raman de vibration Nb-O [CON-1976, SHA-1976, FUK-1988].

La fréquence de ces bandes peut être reliée d'une part à la distorsion du site octaédrique impliquant une déviation par rapport à la symétrie idéale Oh et d'autre part aux types de liaisons Nb-O formés dans l'octaèdre [NbO₆].

Shannon a ainsi clairement mis en évidence le déplacement des bandes vers des fréquences plus élevées lorsque le degré de distorsion de l'octaèdre augmente mais aussi lorsque le nombre de liaisons terminales Nb-O_t pointant vers des ions modificateurs croît.

Pour différents composés de structure type perovskite, le déplacement observé de la bande associée à la vibration d'élongation (ν_1) située entre 760 et 790 cm⁻¹ vers de plus hautes fréquences de 800 à 850 cm⁻¹ peut effectivement s'interpréter par la distorsion croissante du site occupé par le niobium reliée à l'association croissante des octaèdres [NbO₆] par leurs sommets (*Tableau 3.A.III.5*) :

Les composés A₂BNbO₆ correspondant à la structure de type perovskite ordonnée sont constitués d'octaèdres [NbO₆] liés par les sommets à six octaèdres [BO₆]. Le composé SrLaMgNbO₆ présente une vibration centrée à 790 cm⁻¹ (ν_1) caractéristique d'octaèdres [NbO₆] non distordus de symétrie Oh. L'éclatement de la bande de vibration (ν_1) en une large bande à 765 cm⁻¹ et un épaulement à 830 cm⁻¹ proviendrait d'un léger désordre statistique dans la structure de la phase Ba₂YNbO₆. Dans le cas de Sr₃MgNb₂O₉ où la structure présente un ordre 1:2 entre les cations en sites octaédriques fortement distordus, la déviation par rapport à la symétrie Oh entraîne un éclatement des bandes. La symétrie des sites occupés par le niobium partageant ses sommets avec trois octaèdres [NbO₆] et trois octaèdres [MgO₆] est C_{3v}, et la bande (ν_1) est alors observée vers 840 cm⁻¹ [*WEL-1984, BLA-1973*].

Le composé α -NbPO₅ correspond à des chaînes d'octaèdres [NbO₆] parallèles à l'axe c connectées entre elles par des tétraèdres [PO₄] pour former une structure tridimensionnelle (*Figure 3.A.III.5*). Ces polyèdres [NbO₆] liés par les sommets ne possèdent pas de liaison terminale et sont distordus donnant ainsi lieu à une alternance de liaisons courtes et longues [*CON-1976*]. Cette structure présente une bande à 800 cm⁻¹ en accord avec la distorsion importante des octaèdres [NbO₆].

Dans les composés niobates ANb₂O₆ (A = Sr, Ba, Pb) de structure dérivant de la pérovskite de type "blocs 1x2" où les octaèdres s'associent par leurs sommets en couches de doubles octaèdres liés par une arête, le spectre Raman présente une bande vers 850-875 cm⁻¹. Cette bande est associée aux liaisons Nb-O perpendiculaires aux couches d'octaèdres correspondant à l'association par un sommet. Les bandes situées entre 770-400 cm⁻¹ correspondent aux

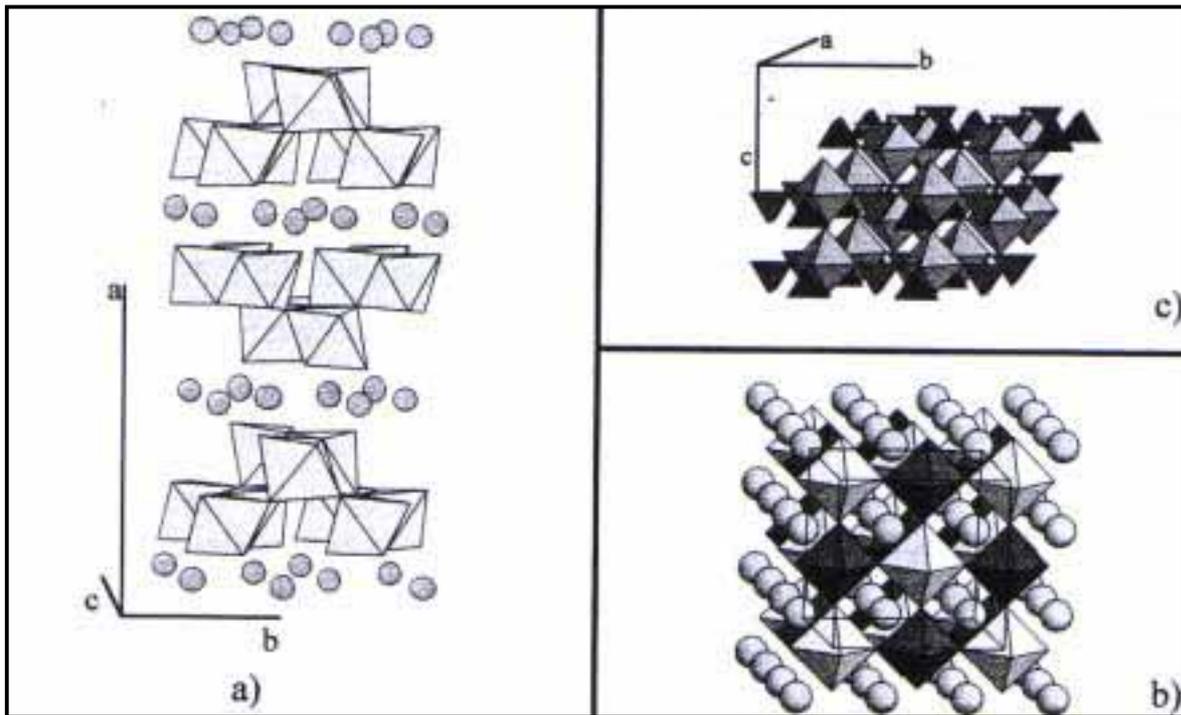


Figure 3.A.III.6 : Représentations tridimensionnelles des structures : ANb_2O_6 ($A = Ca, Mn, Mg$) (a), $A_2BB'O_6$ (perovskite ordonné) (b), $NbPO_5$ (c).

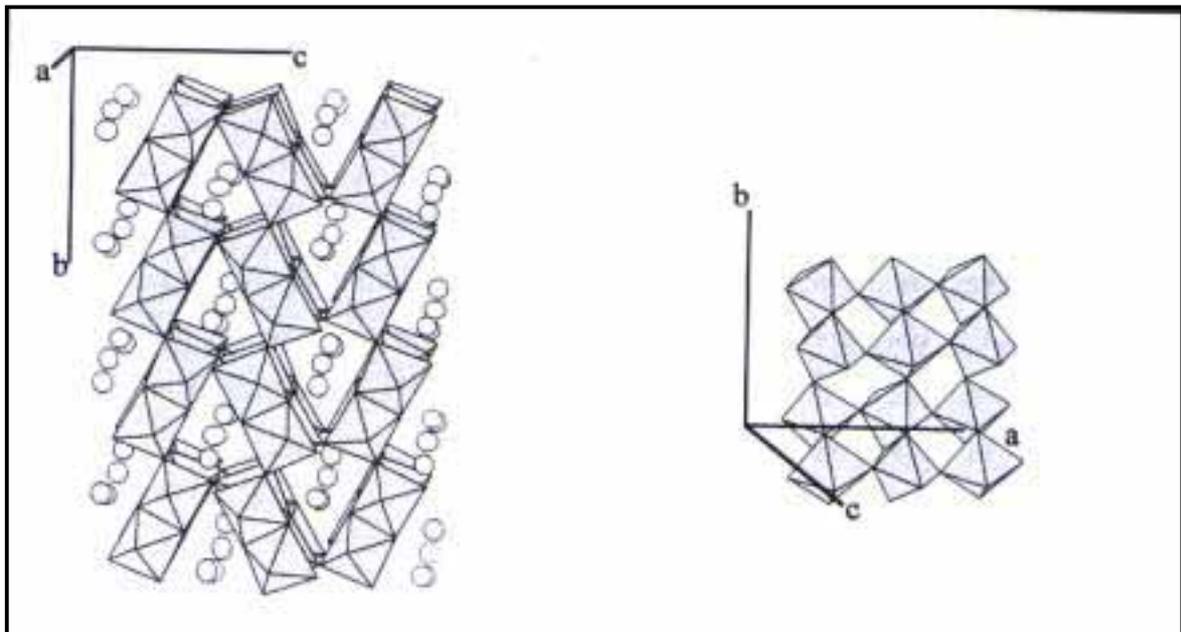


Figure 3.A.III.6 : Représentation tridimensionnelle de la structure de $BaNb_2O_6$ et représentation de l'association des octaèdres $[NbO_6]$ par leurs sommets et arêtes dans $BaNb_2O_6$ (d).

mouvements des liaisons Nb-O dans la couche où l'oxygène relie deux atomes de niobium [REP-1979].

Les bandes vers 900 cm^{-1} sont généralement attribuées à un octaèdre très distordu ayant une liaison courte Nb-O non pontante. Une telle bande de vibration a effectivement été observée dans des structures de type colombite MNb_2O_6 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$). Dans cette structure, chaque octaèdre $[\text{NbO}_6]$ met en commun cinq sommets et deux arêtes pour former des doubles chaînes. Ce type d'octaèdre possédant une liaison courte terminale serait à l'origine de la bande vers 900 cm^{-1} [HUS-1977].

➤ Ainsi dans nos verres :

- **la bande la plus intense observée vers 916 cm^{-1}** peut être attribuée à des octaèdres $[\text{NbO}_6]$ distordus possédant au moins une liaison Nb-O courte pointant vers un ion modificateur, Ca^{2+} dans notre cas [FUK-1988].

- **nous attribuons la bande à 830 cm^{-1}** à des vibrations Nb-O d'octaèdres distordus pouvant présenter une association par leur sommet avec au moins un autre octaèdre de niobium. L'émergence d'une large bande entre $830\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ au détriment de celle à 911 cm^{-1} peut s'expliquer par la diminution d'octaèdres présentant une liaison courte non pontante (de l'ordre de $1,7\text{Å}$). La bande vers 780 cm^{-1} est certainement à associer à des octaèdres moins distordus comme dans le cas de SrLaMgNbO_6 . L'augmentation de l'intensité relative de cette dernière bande lorsque le taux en oxyde de niobium augmente peut certainement s'interpréter comme un accroissement de sites octaédriques plus symétriques.

- Domaine de fréquence inférieure à 650 cm^{-1} -

D'une manière générale, la présence de bandes en dessous de 790 cm^{-1} traduit l'existence d'octaèdres généralement moins distordus avec tous les oxygènes pontants deux atomes de niobium [FUK-1988].

Les bandes vers $638, 554$ et 422 cm^{-1} dont l'intensité augmente progressivement avec le taux en oxyde de niobium peuvent être associées respectivement aux modes de vibration ν_1 d'octaèdres moins distordus et aux modes de vibration (ν_3 et ν_5) de la liaison Nb-O. Plus précisément, par comparaison avec les spectres obtenus pour des borophosphates de sodium et de niobium pour des taux supérieurs à 30% de Nb_2O_5 où la bande à 670 cm^{-1} et celle à 250 cm^{-1} voient leur intensité croître comme dans les structures de type bronze de tungstène

($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), la bande vers 638 cm^{-1} peut être le reflet d'un début d'association des octaèdres pour former un réseau tridimensionnel [CAR-1996, ROS-1970].

Enfin, la région de $380\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ correspond aux mouvements de déformation angulaire O-Nb-O. Les bandes vers 330 cm^{-1} et 270 cm^{-1} peuvent ainsi être reliées aux vibrations relatives aux mouvements de distorsion des octaèdres.

Assignation	Matrice BPCa	BPCa-10%Nb ₂ O ₅	BPCa-20%Nb ₂ O ₅	BPCa-30%Nb ₂ O ₅	Assignation
$v_{as}(\text{PO}_2)$	1251	1204	1202	1181	$v_{as}(\text{PO}_2)$ et $v_{as}(\text{PO}_3)$
$v_s(\text{PO}_2)$	1143	1118			$v_s(\text{PO}_2)$
$v_s(\text{PO}_3)$	1037		1037	1036	$v_s(\text{PO}_3)$
		916	914	911	$v(\text{Nb-O})$ liaison courte
		850	850	830	$v(\text{Nb-O})$
$v_s(\text{POP})$	750	750	765	777	$v(\text{Nb-O})$
$v_s(\text{POP})$	703				
$v_s(\text{POB})$	660	630	637	638	$v(\text{Nb-O})$
			610	610	$v(\text{Nb-O})$
		554	554	554	$v(\text{Nb-O})$
$\delta(\text{O-P-O})$ et	510	432	422	422	$\delta\text{ O-Nb-O}$
$\delta(\text{P-O-P})$	348	335	333	335	
		279	265	265	$\delta\text{ O-Nb-O}$

Tableau 3.A.III.6 : Récapitulatif des positions et assignations des bandes Raman pour la série de verres borophosphates de calcium et de niobium.

III.2.3- Introduction d'oxyde de titane

La figure 3.A.III.7 présente l'évolution des spectres Raman des verres borophosphates de calcium et de titane de composition $(1-y)(0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7) : y\text{TiO}_2$ avec $y = 0,1, 0,2$. Des changements significatifs ont lieu sur le spectre Raman avec l'addition d'oxyde de titane dans la matrice borophosphate de calcium de même nature que ceux observés avec l'addition d'oxyde de niobium.

- **Modification des bandes du réseau borophosphate**

Les intensités relatives des bandes dans le domaine entre 1000 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} s'atténuent alors que parallèlement celles des bandes situées à 933 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 350 cm^{-1} s'intensifient avec la teneur croissante en oxyde de titane.

L'introduction d'oxyde de titane s'accompagne d'une modification de la forme du massif associé précédemment aux vibrations d'élongation P-O. En effet, une bande située à 1033cm^{-1} augmente progressivement alors que celle située vers 1146cm^{-1} diminue et se déplace vers 1105cm^{-1} lorsque le taux en oxyde de titane augmente. L'évolution des bandes situées vers 1033cm^{-1} et 1146cm^{-1} associées respectivement aux modes de vibration symétrique $\nu_s(\text{PO}_3)$ et $\nu_s(\text{PO}_2)$ indique un accroissement des entités (PO_3) en accord avec l'analyse précédente pour les verres borophosphates de calcium et de niobium.

Le massif entre 650cm^{-1} et 710cm^{-1} de la matrice associé aux vibrations d'élongation symétrique P-O-P et P-O-B se scinde progressivement en deux bandes situées pour la composition la plus riche en titane vers 750cm^{-1} et 630cm^{-1} . L'émergence d'un pic vers 750cm^{-1} peut ainsi être interprétée comme un mode d'élongation symétrique P-O-P de chaînes phosphates plus courtes confirmant l'hypothèse d'une coupure des chaînes avec l'introduction d'oxyde de titane.

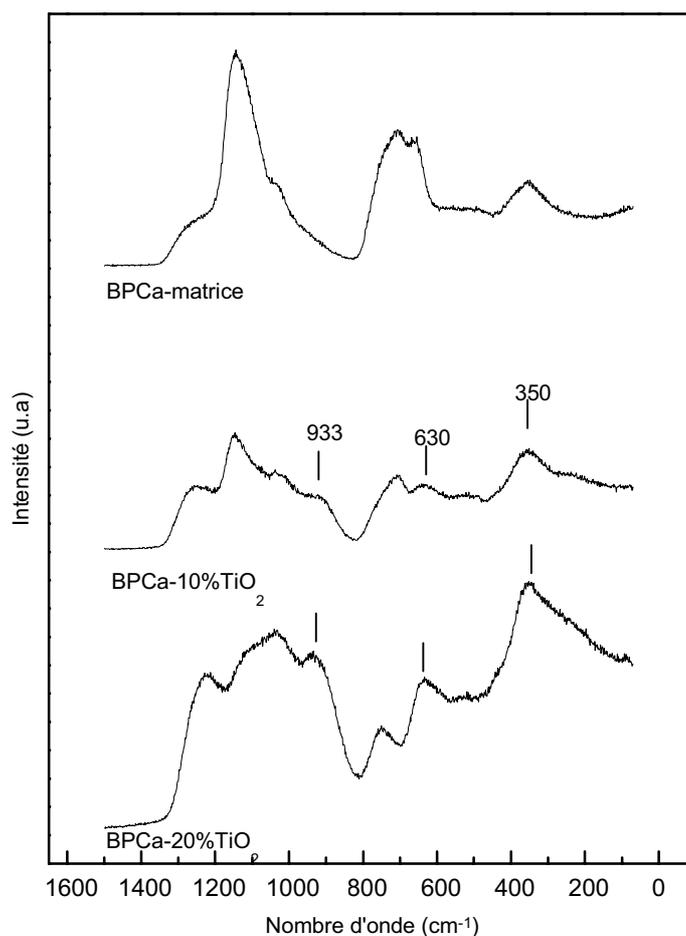


Figure 3.A.III.7 : Spectres de diffusion Raman pour les verres borophosphates de calcium à base de titane.

• **Les bandes de diffusion Raman de la liaison (Ti-O) :**

Les bandes situées à 933 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 350 cm^{-1} s'intensifient avec la teneur croissante en oxyde de titane peuvent être associées à la vibration de la liaison Ti-O.

Une étude de S. Sakka *et al.*, analysant la position de la bande Raman (ν_1) en fonction de la distance interatomique Ti-O et la coordinence des ions Ti^{4+} révèle que la position de cette bande se décale vers de plus hautes fréquences lorsque la distorsion autour du polyèdre augmente ou que l'une des distances Ti-O se raccourcit [SAK-1989].

Le tableau ci contre regroupe l'ensemble des bandes Raman (ν_1) de plus haute fréquence des différents composés cristallisés cités dans cette partie :

Composés cristallisés	Pic Raman (ν_1, cm^{-1})	Coordination	Références
TiO_2 (rutile)	618	6	[OCA-1992]
TiO_2 (anatase)	640	6	[OCA-1992]
$\text{La}_2\text{MgTiO}_6$	725	6	[BLA-1973]
NaTiOPO_4	745	6	[BAM-1988]
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	884	6	[BAM-1987]
Y_2TiO_5	810	5	[SAK-1989]
$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	824	5	[MAR-1992]
$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	905	5	[SAK-1989]
Ba_2TiO_4	760	4	[SAK-1989]

Tableau 3.A.III.7 : Fréquences du pic Raman correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O et le nombre de coordination de l'atome de titane Ti^{4+} dans des cristaux titanates.

-Domaine entre 800 et 1000 cm^{-1} -

Différents travaux issus de la littérature associent au domaine de fréquence entre 800 et 950 cm^{-1} la vibration d'élongation Ti-O au sein d'un polyèdre de coordination quatre, cinq ou six :

Site tétraédrique : Dans les verres $\text{K}_2\text{O}-2\text{TiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{O}-2\text{TiO}_2$ reportés par Sakka *et al.* où la proportion des unités octaédriques s'affaiblit considérablement, une bande intense à respectivement 885 cm^{-1} et 880 cm^{-1} est attribuée aux groupements tétraédriques et la bande vers 600 cm^{-1} caractérise les sites octaédriques peu déformés [SAK-1990].

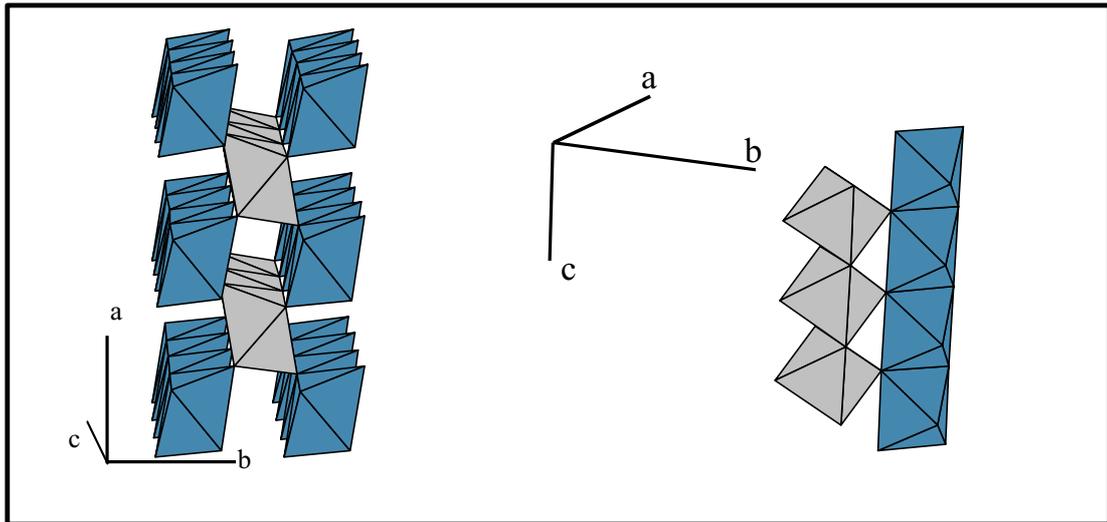


Figure 3.A.III.8 : Représentations tridimensionnelles et de deux colonnes d'octaèdres $[TiO_6]$ isolées de la structure TiO_2 (rutile).

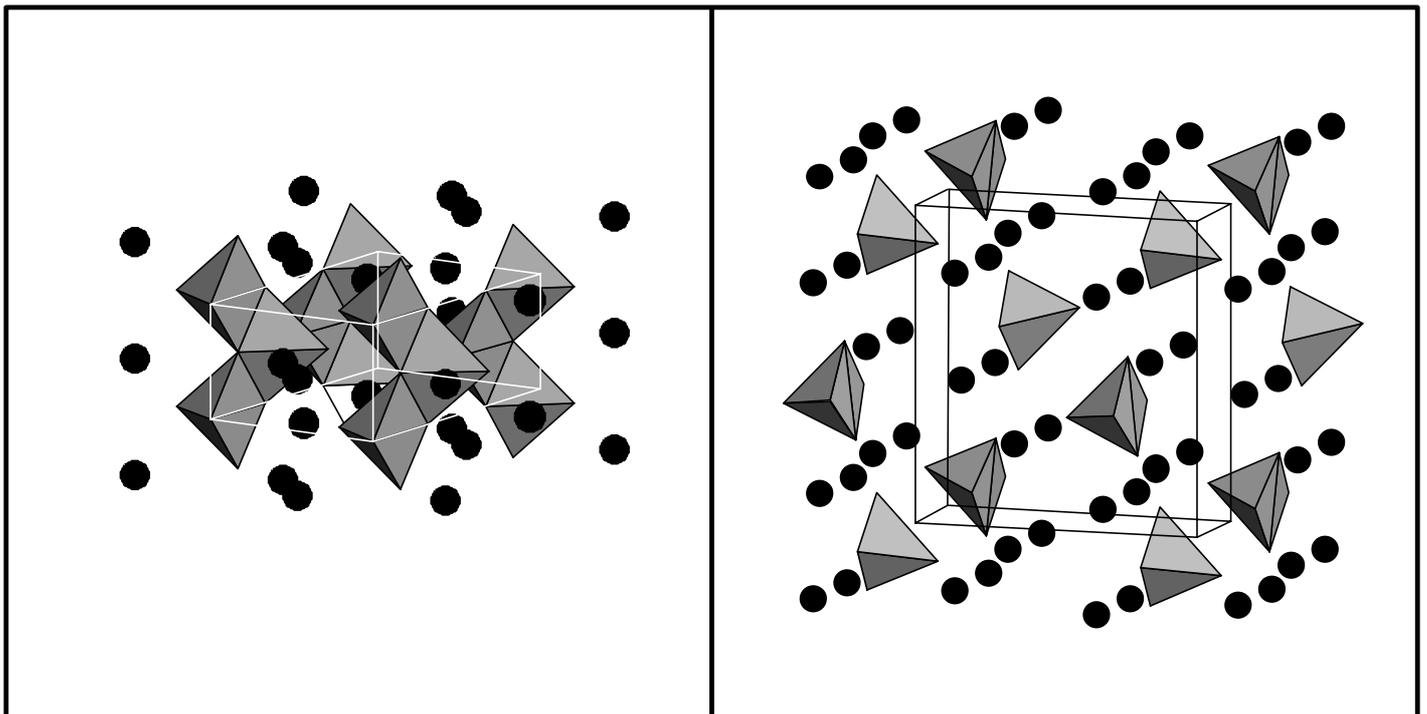


Figure 3.A.III.9 : Représentations tridimensionnelles des structures $K_2Ti_2O_5$ et Y_2TiO_5 où le titane se trouve avec une coordinence cinq $[TiO_5]$.

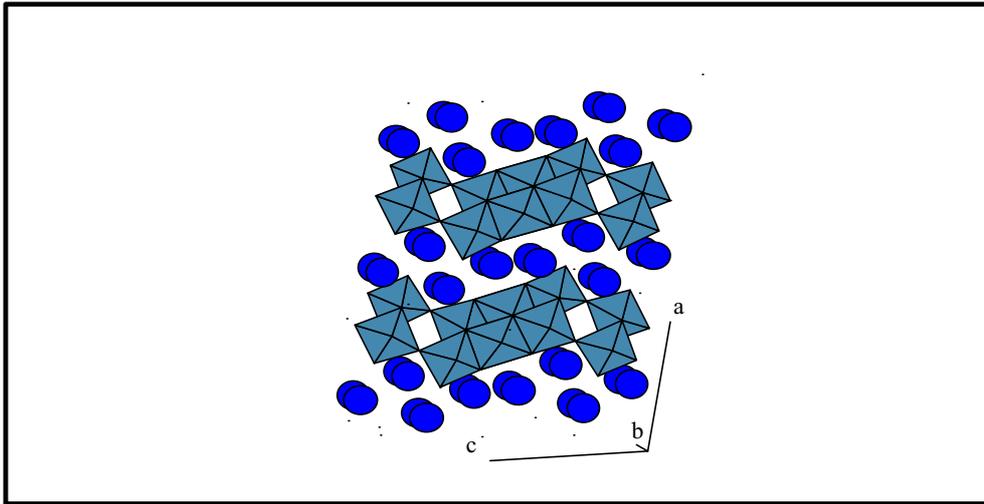


Figure 3.A.III.10 : Représentation tridimensionnelle de la structure $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

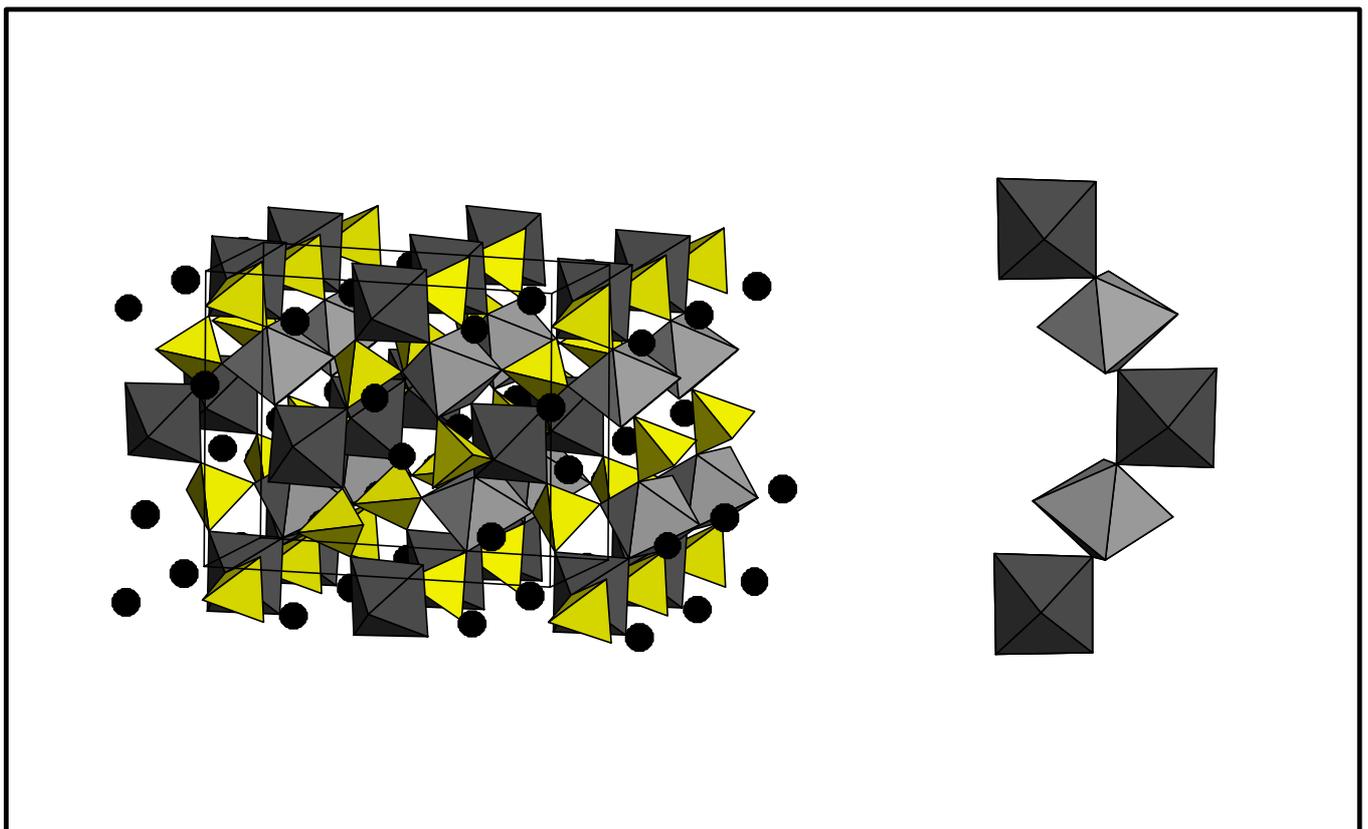


Figure 3.A.III.11 : Représentation de la structure de KTiOPO_4 ainsi que l'enchaînement des octaèdres $[\text{TiO}_6]$.

Lorsque les sites octaédriques sont très déformés, comme dans $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ par exemple, la bande de vibration d'élongation peut se situer dans le domaine entre 850 à 900 cm^{-1} . Dans le système $x\text{TiO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ étudié par Brow *et al.*, la bande Raman proche de 810 cm^{-1} représente une liaison relativement courte Ti-O dans un site octaédrique ([BRO-1997]).

La coordinence cinq du titane peut aussi générer une bande de vibration dans cette gamme de fréquence. Le composé $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, par exemple, présente une bande vers 905 cm^{-1} associée à la présence d'entité $[\text{TiO}_5]$ possédant une liaison Ti-O très courte ($1,57\text{Å}$). Pour les composés Y_2TiO_5 et la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, la liaison courte Ti-O des pyramides à base carrée ($1,78\text{Å}$ et $1,66\text{Å}$ pour la fresnoïte) est reliée respectivement aux bandes à 810 cm^{-1} et 825 cm^{-1} [SAK-1989, MAR-1992].

Les travaux réalisés par T. Cardinal, C. Duchesne et E. Fargin couplant la spectroscopie XAFS et Raman sur des phosphates et borophosphates de sodium et de titane vitreux, ont montré clairement que la bande entre 915 et 936 cm^{-1} correspond à une liaison courte titanyle associée au titane en coordinence cinq dans des pyramides à base carrée [KRI-1993, FAR-1996, CAR-1995]. Brow *et al.* utilisant la spectroscopie Raman et RMN du ^{31}P ont confirmé récemment ces résultats sur des verres métaphosphates de calcium et de titane [BRO-1997].

Par analogie avec ces dernières conclusions, la bande qui émerge nettement à 933 cm^{-1} sur nos spectres Raman peut être associée à la vibration d'élongation Ti-O de liaison terminale courte au sein d'une pyramide à base carrée.

-Domaine entre 700 et 800 cm^{-1} -

La bande à 750 cm^{-1} peut aussi être attribuée à des entités $[\text{TiO}_6]$. Certains composés cristallisés particuliers tels $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ de type péroskite ou NaTiOPO_4 présentent effectivement une bande située respectivement vers 725 cm^{-1} et 745 cm^{-1} associée à des octaèdres $[\text{TiO}_6]$. Ces octaèdres sont peu déformés et isolés dans le cas de $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ où ils sont connectés par leurs sommets à six octaèdres $[\text{MgO}_6]$ alors que pour le composé NaTiOPO_4 ils sont reliés entre eux par deux de leurs sommets pour former des chaînes Ti-O-Ti.

Cependant ce domaine de fréquence correspond également à des groupements $[\text{TiO}_4]$ peu déformés, comme dans le cas de Ba_2TiO_4 . En effet, le spectre Raman de Ba_2TiO_4 où les tétraèdres $[\text{TiO}_4]$ sont distordus, présente une bande située vers 761 cm^{-1} attribuée à la vibration symétrique d'élongation Ti-O des entités de symétrie tétraédrique [GON-1971].

-Domaine entre 600 et 400 cm⁻¹-

L'évolution de la bande à 630 cm⁻¹ et la présence de l'épaule à 430 cm⁻¹ avec l'augmentation du taux en oxyde de titane peut s'interpréter en considérant la présence croissante d'entités TiO₆ peu ou légèrement distordues dans le verre. Si on se reporte au composé TiO₂ de type rutile ou anatase, constitué d'octaèdres faiblement distordus, leurs spectres présentent effectivement des pics intenses respectivement à 618 cm⁻¹, 448 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹, 515 cm⁻¹ et 398 cm⁻¹ [OCA-1992]. L'accroissement de cette bande lorsque le taux en oxyde de titane croît est certainement le reflet d'une augmentation de la concentration des sites octaédriques occupés par les atomes de titane, incluant vraisemblablement ceux liés à un autre [TiO₆] par des liaisons Ti-O-Ti, en accord avec les résultats obtenus par Brow *et al.* dans les phosphates de titane et métaphosphates de calcium et de titane [BRO-1997].

III.2.4- Conclusion de l'étude par spectroscopie Raman

En résumé, lorsque de l'oxyde de niobium est ajouté à la matrice vitreuse borophosphate de calcium, de nouvelles bandes intenses associées aux vibrations des sites oxygénés du niobium apparaissent sur les spectres Raman.

La modification du réseau borophosphate, mise clairement en évidence par spectroscopie infrarouge, est confirmée par spectroscopie Raman. Même si les bandes de vibration du réseau borophosphate sont en partie masquées par les fortes bandes de vibration Nb-O, une évolution du réseau vers la formation de chaînes plus courtes augmentant la proportion d'entités terminales [PO₃] est effectivement révélée pour des taux croissants en oxyde de niobium.

D'autre part, l'évolution des intensités relatives des bandes associées aux vibrations Nb-O dans le domaine de fréquence 750-1000 cm⁻¹ est le reflet d'une modification de la géométrie locale autour du niobium. Lorsque le taux en oxyde de niobium augmente, la proportion de sites très distordus présentant une liaison courte de l'ordre de 1,7Å diminue et les sites semblent devenir plus symétriques.

Pour de faible concentration en oxyde de niobium, les groupements [NbO₆] sont certainement dispersés et sont seulement connectés au réseau borophosphate par des liaisons Nb-O-P. L'augmentation de la concentration en unités octaédriques de niobium développe la possibilité d'une association des groupements [NbO₆] par mise en commun de sommets voire pour des concentrations très riches en oxyde de niobium, créer un début d'organisation tridimensionnelle.

Dans le cas des verres borophosphates de calcium et de titane où la proportion d'ions de transition introduits est nettement plus faible que pour les verres correspondant à base de niobium, une modification comparable du réseau de la matrice borophosphate de calcium est également observée. En effet, les chaînes sont progressivement raccourcies par l'addition d'oxyde de titane formant des unités PO_3 terminales comme le témoigne l'évolution du massif à haute fréquence entre 1000 et 1250 cm^{-1} .

Le réseau vitreux des borophosphates de calcium et de titane semble formé à la fois d'octaèdres (TiO_6) distordus et de pyramides à base carrée (TiO_5) reliés au réseau phosphaté par des liaisons P-O-Ti. De plus lorsque le taux en oxyde de titane augmente, les entités ont une probabilité plus grande de s'associer par leurs sommets en formant des liaisons Ti-O-Ti.

A cette étape de la caractérisation structurale de nos matériaux, une analyse complémentaire en E.X.A.F.S. est apparue nécessaire afin de préciser l'environnement des atomes de niobium et de titane, et de confirmer ou infirmer certaines hypothèses émises lors de l'étude par spectroscopie vibrationnelle de nos matériaux.

III.3- Etude de l'environnement local du niobium et du titane par EXAFS

Les verres de compositions $(1-y) (0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7)-y \text{Nb}_2\text{O}_5$ où $y = 0,1, 0,2, 0,3$ et $0,8 (0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7)-0,2 \text{TiO}_2$ ont été sélectionnés pour l'étude EXAFS.

III.3.1- EXAFS au seuil K du niobium

III.3.1.1- Traitement des spectres expérimentaux

L'analyse du signal EXAFS est réalisée suivant le procédé décrit précédemment dans le chapitre 2. Le signal EXAFS $\chi(k)$ a été extrait entre 19033 eV et 19896 eV et le seuil a été initialement mesuré à $E_0 = 19022 \text{ eV}$ (maximum du seuil d'absorption). En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion avec l'énergie, une pondération en k^3 a été appliquée au signal EXAFS. La transformée de Fourier du signal normalisé et pondéré a été effectuée en utilisant une fenêtre de type Kaiser (avec $\tau = 2,5$) entre $k_{\min} = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $k_{\max} = 14,3 \text{ \AA}^{-1}$, la valeur k_{\max} étant limitée par le rapport signal/bruit. Le choix de la fenêtre détermine l'importance des pics secondaires produits lors de la transformée de Fourier.

Nous avons utilisé pour l'analyse des spectres EXAFS les fonctions de phase et d'amplitude théoriques calculées par B.K. Teo pour l'ensemble des spectres.

Les transformées de Fourier du signal expérimental $k^3\chi(k)$ ont été réalisées dans les mêmes conditions pour les différents composés afin de permettre une comparaison entre les spectres. Les modules des transformées de Fourier des spectres expérimentaux sont reportés à la figure A.III.12.

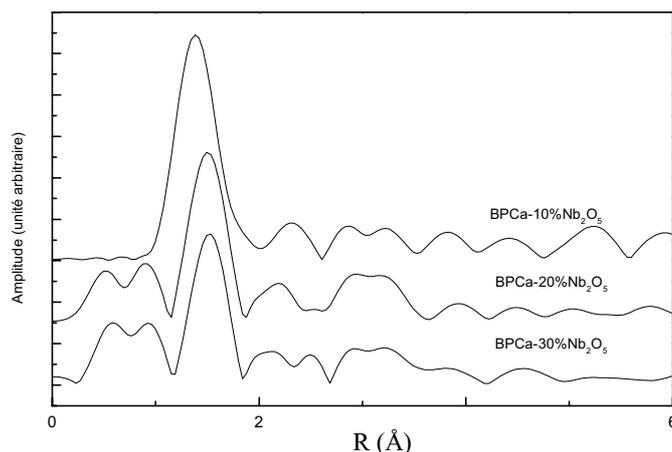


Figure 3. A.III.12 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres des verres borophosphates de calcium et de niobium.

III.3.1.2- Simulation de la couche d'oxygène

La contribution de la couche d'atomes d'oxygène premiers voisins a été isolée par une transformée de Fourier inverse entre 1,14 et 1,96 Å.

La proportion croissante de niobium dans la matrice vitreuse a deux effets majeurs sur ce premier pic, une diminution de son amplitude et de sa largeur à mi-hauteur ainsi que le déplacement de son maximum vers des distances plus grandes.

Dans l'hypothèse d'un site octaédrique isolé pour le niobium en accord avec les résultats obtenus en Raman, nous avons tout d'abord tenté de simuler les spectres EXAFS avec une seule distance Nb-O pour une seule couche de 6 atomes d'oxygène ($d_{\text{Nb-O}} \approx 2,0$ Å). L'intervalle choisi pour la transformation de Fourier inverse a une largeur $\Delta R_{\text{fil}} \approx 0,8$ Å et la simulation du signal EXAFS filtré est effectuée sur un intervalle d'une largeur $\Delta k \approx 11,8$ Å⁻¹. Ceci implique un nombre de paramètres indépendants pour la simulation N_{ind} égal à 6. Le nombre de paramètres qui peuvent être ajustés ne doit pas dépasser six paramètres au maximum. Nous avons pu ainsi faire varier E_0 , σ , Γ , et R sans cependant obtenir un bon

accord entre le spectre expérimental et théorique. La période du spectre simulé est effectivement trop longue pour les faibles valeurs de k et trop courte pour les grandes valeurs de k [FAR-1994, TEO-1986].

En s'appuyant sur les données Raman prévoyant l'existence de sites $[\text{NbO}_6]$ possédant une liaison courte ($d_{\text{Nb-O}} \approx 1,7\text{\AA}$), l'introduction de deux types de distance Nb-O différentes dans la simulation a permis d'améliorer la qualité de celle-ci. Nous avons pour cela pris en compte deux sous-couches où nous avons fixé le nombre d'oxygènes voisins ($N_1 = 1$ pour la distance courte; $N_2 = 5$ pour la distance longue) et nous avons fait varier E_0 , σ , Γ , R_1 et R_2 où E_0 , σ , Γ sont pris identiques pour les deux sous-couches. L'affinement obtenu n'est cependant pas tout à fait satisfaisant.

Nous avons alors considéré un modèle à trois sous-couches pour trois types de distances Nb-O en se basant sur l'environnement local du niobium des verres borophosphates de sodium et de niobium étudié en spectroscopie Raman et EXAFS [CAR-1996] et les données cristallographiques de phases cristallisées. Dans ces composés vitreux et cristallins, les octaèdres $[\text{NbO}_6]$ distordus donnent bien lieu à une liaison courte et longue de part et d'autre du plan carré équatorial.

Ainsi dans le réseau cristallin de NbOPO_4 , les octaèdres $[\text{NbO}_6]$ sont liés par les sommets pour former des chaînes, et possèdent effectivement une liaison Nb-O courte (1,78 Å), une longue (2,20 Å) suivant l'axe c , et quatre distances équivalentes dans le plan équatorial (1,97 Å) du site octaédrique distordu. Les meilleurs affinements des spectres EXAFS de NbOPO_4 réalisés par S. Bruque *et al.* ont été obtenus en prenant en compte trois sous-couches d'oxygène, deux d'entre elles correspondant aux distances Nb-O des oxygènes apicaux de l'octaèdre distordu et l'autre correspondant au plan équatorial ($R_{O1} = 1,67\text{\AA}$, $N_1 = 1$; $R_{O2} = 2,34\text{\AA}$, $N_2 = 1$; $R_{O3} = 1,94\text{\AA}$, $N_3 = 4$) [BRU-1995].

De même dans une structure de type perovskite LaNb_3O_9 où les octaèdres sont liés par les sommets dans les trois directions de l'espace, une distorsion du site conduit à trois types de distances Nb-O, l'une courte égale à $d_{\text{Nb-O}} = 1,89\text{\AA}$, l'autre longue $d_{\text{Nb-O}} = 2,07\text{\AA}$; et quatre dans le plan équatorial $d_{\text{Nb-O}} = 1,98\text{\AA}$.

Dans les structures de type colombite MNb_2O_6 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [HUS-1977], chaque octaèdre $[\text{NbO}_6]$ mettant en commun cinq sommets et deux arêtes possède également trois types de distances Nb-O. L'octaèdre $[\text{NbO}_6]$ se différencie néanmoins de ceux rencontrés dans les deux autres structures par une distance courte correspondant à une liaison apicale caractéristique d'un sommet libre (1,77 Å pour $M = \text{Ca}$).

Nous avons ainsi introduit trois types de distances en fixant le nombre d'oxygènes voisins pour la simulation du spectre EXAFS en accord avec la littérature :

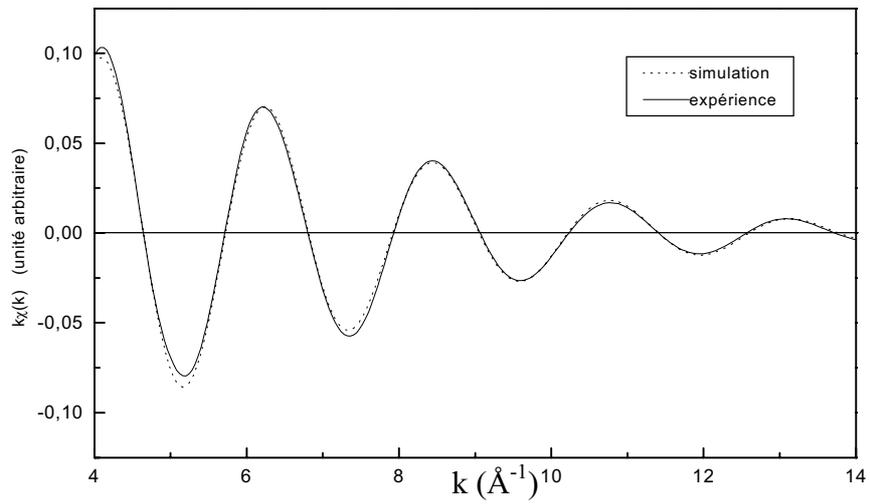
La première sous-couche correspond à la distance moyenne $d_{\text{Nb-O}}$ de la liaison courte ($N_1 = 1$ fixé) et la deuxième sous-couche correspond à la distance moyenne $d_{\text{Nb-O}}$ d'une liaison longue ($N_2 = 1$ fixé). Enfin, la troisième sous-couche correspond à la distance moyenne $d_{\text{Nb-O}}$ des liaisons dans le plan carré ($N_3 = 4$ fixé). Confirmant notre hypothèse, les simulations successives en faisant varier les paramètres $R_1, R_2, R_3, E_0, \sigma, \Gamma$, où E_0, Γ et σ sont communs pour les trois couches afin de respecter la limitation du nombre de paramètres variables, sont meilleures que lorsque l'on considère seulement deux liaisons Nb-O différentes.

Cependant pour le composé le plus riche en oxyde de niobium, un bon accord entre les spectres théorique et expérimental n'a pu être obtenu avec cette modélisation. Nous avons donc supposé que la distorsion des sites octaédriques pouvait être atténuée notamment avec un allongement de la liaison courte et un raccourcissement de la liaison longue. Comme les nombres N_1, N_2, N_3 ne peuvent pas varier le nombre de paramètres indépendants étant limité, nous avons essayé différents jeux de valeurs entières en conservant $N_1+N_2+N_3 = 6$. La meilleure simulation est obtenue pour le jeu $N_1 = 1, N_2 = 2$ et $N_3 = 3$. Les proportions réelles qui ne sont pas entières sont donc estimées à $N_1 = 1 \pm 0,5, N_2 = 2 \pm 1, N_3 = 3 \pm 1,5$.

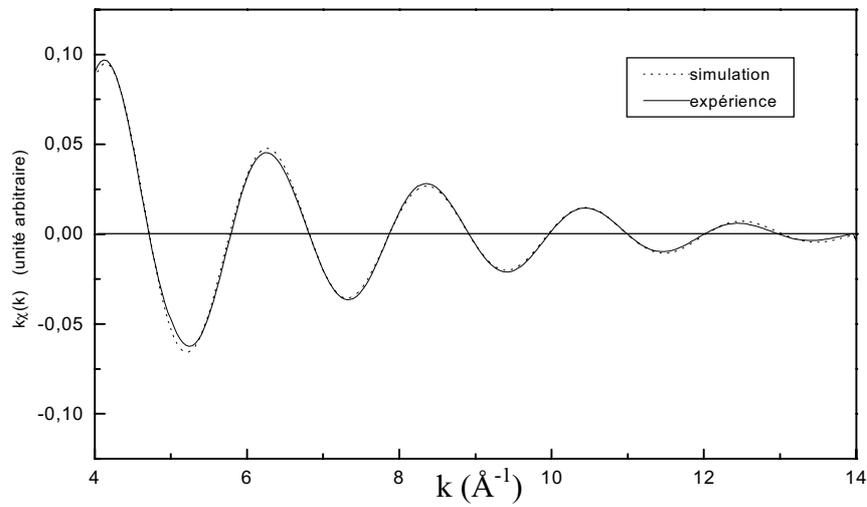
Les résultats des différentes simulations sont rassemblés dans le tableau 3.A.III.8 La figure A.III.13 illustre l'accord entre les spectres EXAFS expérimentaux et théoriques issus des simulations.

Verres	Nombre de voisins N	Distances R ($\pm 0,02 \text{ \AA}$)	Facteurs de Debye-Waller $\sigma^2 (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	E (eV)	facteur d'accord ρ
BPCa- 10%Nb ₂ O ₅	1	1,67	4,8	19026,1	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	4	2,02			
	1	2,16			
BPCa- 20%Nb ₂ O ₅	1	1,72	5,6	19026,5	$8 \cdot 10^{-3}$
	4	2,01			
	1	2,14			
BPCa- 30%Nb ₂ O ₅	1	1,76	3,3	19025,1	$6,5 \cdot 10^{-3}$
	3	2,01			
	2	2,14			

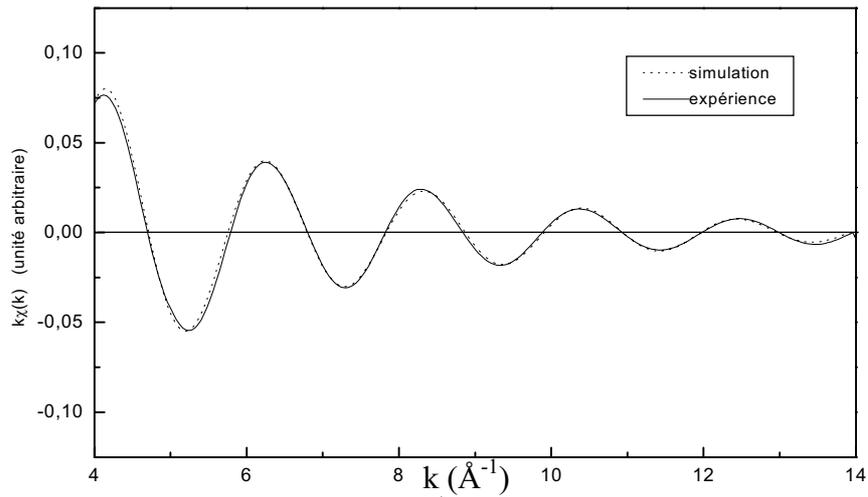
Tableau 3.A.III.8 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des verres borophosphates de calcium et de niobium.



a)



b)



c)

Figure 3.A.III.13 : Simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre borophosphate de calcium contenant 10% Nb_2O_5 (a), 20% Nb_2O_5 (b), 30% Nb_2O_5 (c).

III.3.1.3- Discussion

L'existence d'octaèdre $[\text{NbO}_6]$ présentant une liaison courte terminale pressentie par spectroscopie Raman, est confirmée par l'analyse EXAFS. Par analogie avec la structure de type colombite, cette liaison courte Nb-O est associée à un oxygène engagé dans une liaison ionique avec un ion alcalino-terreux. Aux plus faibles concentrations en oxyde de niobium, le site du niobium peut être décrit comme un octaèdre possédant quatre distances équivalentes dans le plan carré (2,02 Å) et deux liaisons axiales l'une courte (1,67 Å) et l'autre longue (2,16 Å).

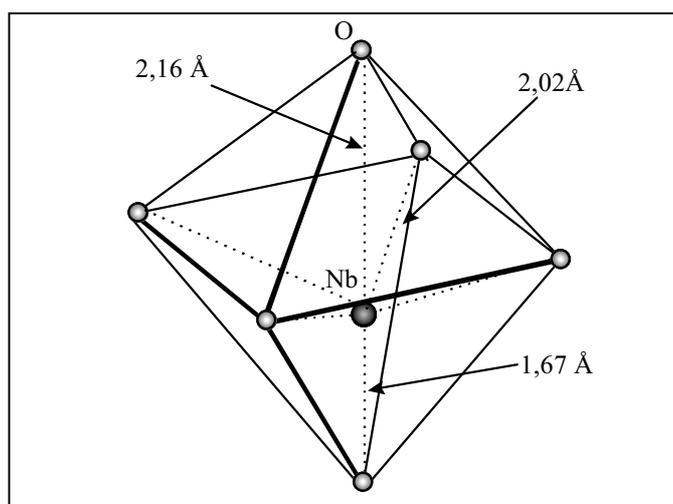


Figure A.III.14 : Représentation schématique envisageable d'un octaèdre $[\text{NbO}_6]$ pour une faible concentration en oxyde de niobium d'un verre borophosphate.

Cette liaison courte, estimée de l'ordre de 1,67 Å pour la concentration de 10% molaire en oxyde de niobium, s'allonge progressivement lorsque la composition s'enrichit en oxyde de niobium (1,76 Å pour BPCa-30% Nb_2O_5). Ce dernier résultat concorde avec les informations issues de la spectroscopie Raman annonçant une diminution de la proportion des octaèdres $[\text{NbO}_6]$ présentant une liaison très courte ($d_{\text{Nb-O}} \approx 1,7\text{Å}$) lorsque le taux en oxyde de niobium atteint 30% molaire. En outre, le facteur de Debye-Waller σ caractérisant la dispersion des distances induite par le désordre statistique ou/et par les vibrations thermiques diminue légèrement pour la concentration la plus riche en oxyde de niobium. Cette diminution pourrait ainsi se traduire par une dispersion moins importante des distances Nb-O comme le souligne l'allongement de la liaison courte Nb-O observé pour la matrice vitreuse contenant 30% molaire d'oxyde de niobium. Cela implique vraisemblablement la formation d'octaèdres moins distordus et/ou présentant moins d'atomes d'oxygène terminaux associés à un ion alcalino-terreux en accord avec l'évolution du rapport $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ qui diminue lorsque le taux en oxyde de niobium augmente.

III.3.2- Seuil K du titane

Les spectres d'absorption au seuil K du titane sont obtenus sur un spectromètre EXAFS III. La méthode de détection utilisée est la fluorescence. Le monochromateur est composé de deux monocristaux Si (111).

III.3.2.1- XANES

Le spectre XANES du verre BPCa-20%TiO₂ est normalisé en prenant le point d'inflexion de la première oscillation après le seuil comme unité et est calibré en énergie en utilisant une feuille de titane (4966 eV). La figure 3.A.III.7 présente le spectre XANES après normalisation où l'on observe un préseuil constitué d'un seul pic relativement large de faible intensité.

L'intensité du préseuil est considérée comme une bonne signature de la symétrie du site autour de l'atome absorbant. Lorsque le site occupé par l'atome de titane n'est pas centrosymétrique comme dans le cas de Ba₂TiO₄ (T_d) ou le verre K₂O-TiO₂-2SiO₂ (C_{4v}), le spectre est caractérisé par un préseuil intense contrairement à un site centrosymétrique (O_h) caractérisé par un préseuil de très faible intensité [YAR-1986] (Figure 3.A.III.15).

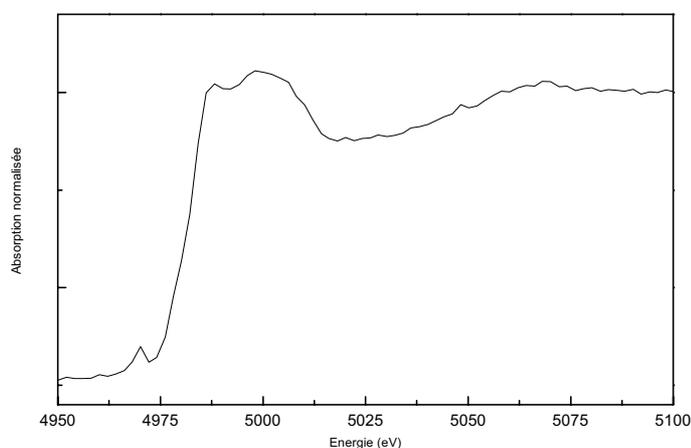


Figure 3.A.III.15 : Spectres XANES du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.

La hauteur du préseuil observé pour notre verre indique une faible proportion de polyèdres non centrosymétriques. La mauvaise résolution du préseuil n'a pu nous permettre de définir précisément le type de polyèdre occupé par le titane par comparaison de sa position à celles de composés de références. Cependant la forme large du préseuil et sa faible intensité peuvent

être rapprochées de celles rencontrées pour les verres phosphates et borophosphates de sodium et de titane ($\leq 20\%$ molaire TiO_2). Le titane y adopte deux types de sites octaédriques et pyramidaux à base carrée dont la proportion de ces derniers augmente avec le taux en oxyde de titane [FAR-1994, CAR-1995].

III.3.2.2- EXAFS

-Traitement des spectres expérimentaux -

La transformée de Fourier (TF) du signal normalisé et pondéré par k^3 a été effectuée en utilisant une fenêtre de Kaiser (avec $\tau = 2,5$). Le seuil a été fixé à $E_0 = 4988,1$ eV. Nous avons porté sur la figure 3.A.III le module de la transformée de Fourier (TF). Sur la transformée de Fourier, le premier pic le plus intense correspond à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène premiers voisins. Un autre pic de plus faible intensité apparaît à une distance plus importante liée à la rétrodiffusion d'atomes de titane proches voisins.

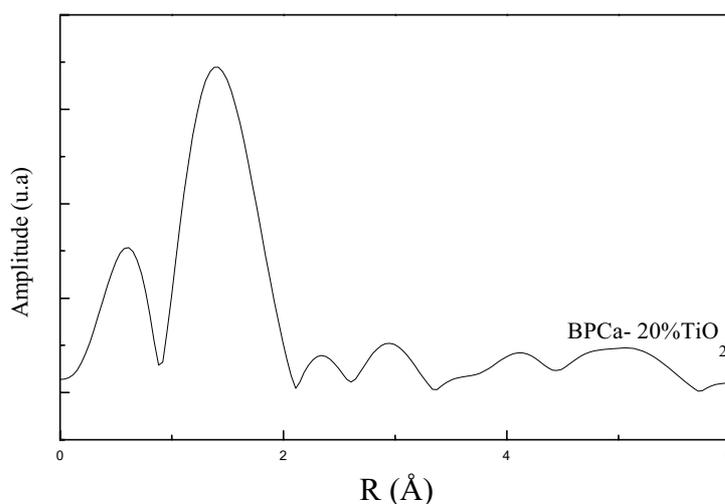


Figure 3.A.III.16: Transformée de Fourier $k^3 \chi(k)$ du spectre du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.

- Simulation de la première sphère de coordination-

La contribution de la couche d'atomes d'oxygène premiers voisins a été isolée entre 0,89 et 2,6 Å par une transformée de Fourier inverse. Le signal EXAFS résultant a été simulé en utilisant le procédé décrit au chapitre 2 et les fonctions de phase et d'amplitude tabulées par B.K. Teo *et al.* ont été utilisées pour l'ensemble des simulations.

Lors de la première simulation, nous avons considéré une seule distance pour la liaison Ti-O. Les distances obtenues pour les meilleures simulations se situent entre 1,93 et 1,96 Å pour un nombre de voisins compris entre cinq et six en accord avec les résultats Raman et XANES

qui prévoient un mélange de site octaédrique et pyramidal à base carrée. Cependant le spectre simulé $k^3\chi(k)$ possède une période trop longue pour les faibles valeurs de k et trop courte pour les grandes valeurs de k , nous avons alors introduit deux types de distance Ti-O. Pour cette simulation, nous avons considéré deux sous-couches où nous avons fait varier R_1 , R_2 , E_0 , σ , Γ (E_0 , σ , Γ communs aux deux couches) et fixé le nombre de voisins ($N_1 = 1$ pour la distance courte et $N_2 = 5$ pour la distance longue). L'introduction de la liaison courte a notablement amélioré la simulation. Un nouvel essai faisant varier le nombre de voisins tout en fixant les distances pour respecter la limitation du nombre de variables indépendantes nous a amené à considérer un nombre de voisins égal à cinq. Nous avons également considéré deux sous couches où nous avons fait varier R_1 , R_2 , E_0 , σ , Γ (E_0 , σ , Γ communs aux deux couches) et fixé le nombre de voisins ($N_1 = 1$ pour la distance courte et $N_2 = 4$ pour la distance longue). Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir la meilleure simulation dont les résultats sont reportés dans le Tableau 3.A.9.

La simulation de la première sphère de coordination du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane confirme la présence d'un site pyramidal à base carrée présentant une distance courte Ti-O (1,82 Å) relativement plus longue que celles généralement rencontrées dans ces sites ($\text{NaTiOSiO}_4 = 1,71 \text{ Å}$ [PON-1996]). Nous concluons ainsi à l'existence de sites pyramidaux à base carré et/ou de sites octaédriques distordus.

- Simulation couplé de la deuxième sphère de coordination-

Nous avons filtré et simulé la deuxième sphère de coordination pour le verre BPCa-20%TiO₂. Nous avons alors considéré une couche ($N_1 = 1$ pour un atome de titane dans la deuxième sphère de coordination). Nous avons fait varier R_1 , E_0 , σ , Γ en respectant le nombre de paramètre variable. La simulation aboutit à une distance Ti...Ti égale à 3,38 Å correspondant à un titane dans la deuxième sphère de coordination pour le verre borophosphate à 20% molaire de titane. Cette simulation est représentée sur la figure 3.A.III.17. Cette distance ($R_{\text{Ti-Ti}} = 3,38 \text{ Å}$) est équivalente à celle trouvée dans les verres phosphates ou borophosphates de sodium et de titane.

Nous pouvons ainsi supposer que les polyèdres de titane s'associent par les sommets pour former des liaisons du type Ti-O-Ti-O avec un angle inférieur à 180°. Cependant nous ne pouvons omettre la possibilité d'une rétrodiffusion de l'onde par un atome de calcium ou de phosphore susceptible d'être présent dans la deuxième sphère de coordination.

Verre	Sphère de coordination	Nombre de voisins N	Distances R ($\pm 0,02 \text{ \AA}$)	Facteurs de Debye-Waller $\sigma^2 (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	E (eV)	facteur d'accord ρ
BPCa-20%TiO ₂	Ti-O	1	1,82	2,7	14998,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
		4	1,93			
	Ti-Ti	1	3,38	2,9	4988,13	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.A.9 : Résultats des simulations EXAFS de la première et deuxième sphère de coordination du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.

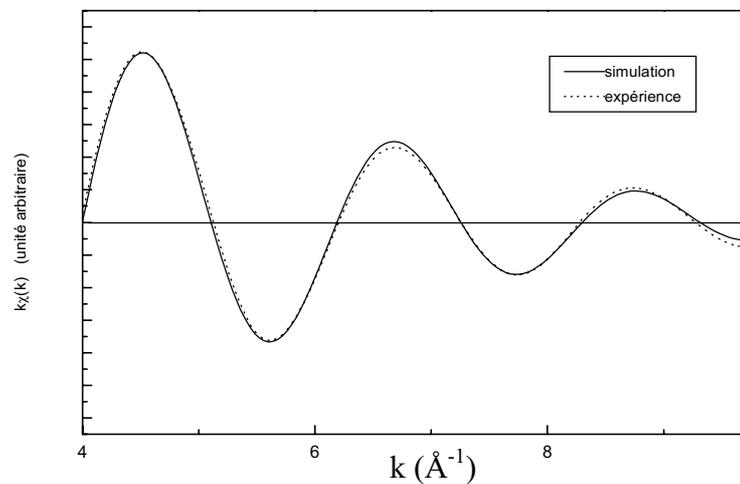


Figure 3.A.III.17 : Simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre borophosphate de calcium contenant 20% TiO₂.

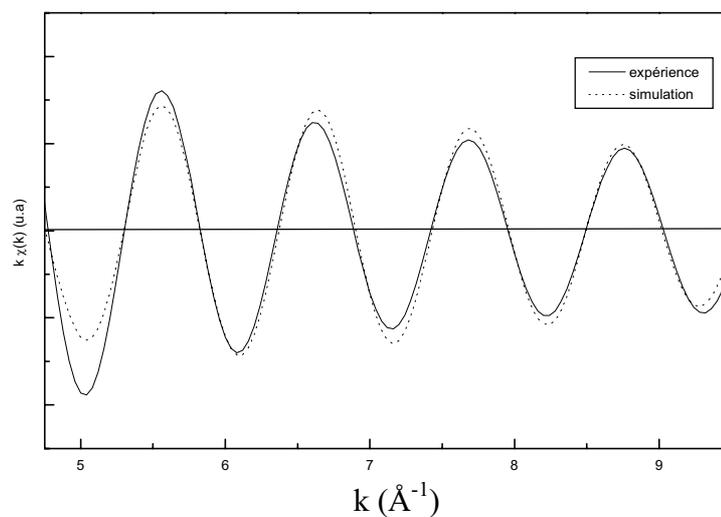


Figure 3.A.III.18 : Simulation des oscillations EXAFS de la deuxième couche du verre borophosphate de calcium contenant 20% TiO₂.

IV- Propriétés optiques

IV.1- Spectroscopie UV-Visible-pIR en transmission

Les spectres de transmission des verres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-Vis-pIR CARY 2415 (Varian) entre 250 nm et 1500 nm (Figure 3.A.IV.1).

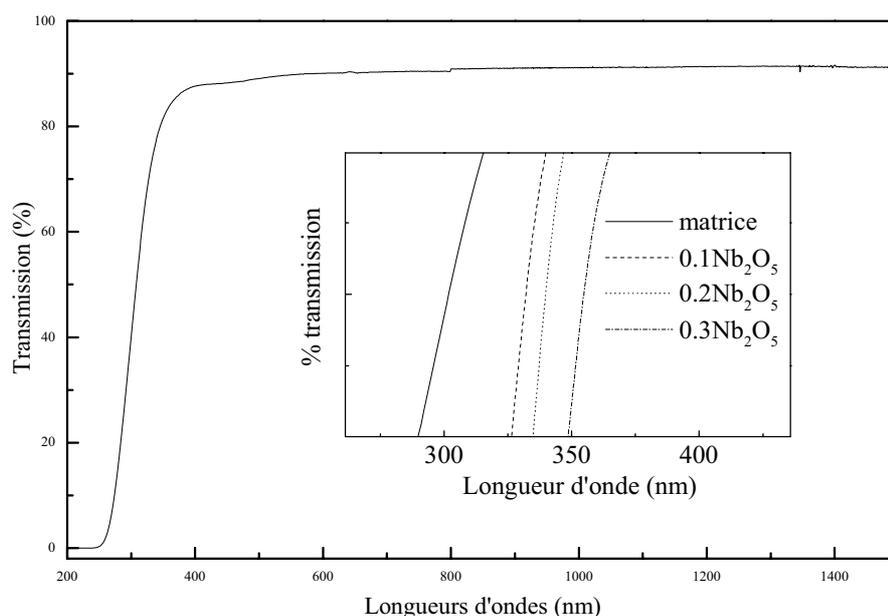


Figure 3.A.IV.1 : Spectres de transmission des verres borophosphates de calcium avec leurs longueurs d'ondes de coupures pour des spectres normalisés dont l'épaisseur des échantillons a été ramenée à 1mm.

Les verres borophosphates de niobium transmettent sur un large domaine de longueurs d'onde, de la région proche infrarouge au visible. Le pourcentage de transmission variant entre 80% et 90% est lié à la réflexion multiple sur les faces avant et arrière de l'échantillon et aucune absorption dans la limite de sensibilité du spectrophotomètre (2% en transmission) n'a pu être clairement mis en évidence dans le domaine compris entre 500 et 1500 nm.

Une évolution de l'absorption est observée sur les spectres normalisés à 1mm d'épaisseur pour des taux croissants en ion de transition (figure 3.A.IV.1). La longueur d'onde de coupure est définie par l'intersection de la pente caractéristique de l'absorption et de l'axe des abscisses. Les longueurs d'ondes de coupure et énergies correspondantes sont données dans le tableau (Tableau.3.A.IV.1) :

Verres	E_c (eV)	λ_c (nm)
BPCa-Matrice	5,2	236
BPCa-10% Nb ₂ O ₅	4	312
BPCa-20% Nb ₂ O ₅	3,8	324
BPCa-30% Nb ₂ O ₅	3,5	353
BPCa-10% TiO ₂	3,6	343
BPCa-20% TiO ₂	3,5	354

Tableau 3.A.IV.1 : Longueurs d'onde de coupure λ_c et énergie de coupure des verres borophosphates de calcium (BPCa) et de niobium ou de titane.

Dans la matrice borophosphate, le gap optique observé correspond à des transitions électroniques depuis une bande de valence constituée d'orbitales essentiellement 2p de l'oxygène vers une bande de conduction constituée essentiellement d'orbitales 3p du phosphore et du calcium.

Les longueurs d'ondes de coupure croissent légèrement avec la concentration en niobium ou titane mais restent dans le domaine des proches UV. Cette absorption est liée à la présence d'un ion de transition car le spectre normalisé de la matrice montre une longueur d'onde de coupure nettement plus basse. Les verres ayant la même concentration en niobium (10% molaire) et des taux variables en sodium possèdent la même longueur d'onde de coupure. Les fréquences de coupure, à concentration en ions de transition équivalente, sont plus élevées dans le cas des borophosphates de titane.

Dans le cas des ions de transition isolés, cette absorption peut être interprétée comme une transition électronique des orbitales moléculaires principalement localisées sur l'oxygène vers les orbitales moléculaires antiliantes principalement localisées sur le niobium ou le titane. Comme cela a été précédemment reporté pour le phosphate ou borophosphate de sodium et de niobium, ([CAR-1996], [JAZ-1988]), l'évolution de l'énergie de coupure avec la composition du verre est en accord avec l'association progressive des octaèdres de niobium ou des entités de titane provoquant un élargissement des bandes de valence et de conduction. La diminution de l'énergie de coupure avec le taux croissant en oxyde de niobium ou de titane peut ainsi s'interpréter comme un effet de la concentration et/ou de l'association des entités de niobium ou de titane.

IV.2- Mesures des indices linéaires et non-linéaires

Les indices linéaires et non-linéaires des verres borophosphates de niobium (ceux avec de l'oxyde de titane sont en cours) ont été mesurés par l'utilisation d'un interféromètre Mach-Zenhder en collaboration avec l'équipe de L. Sarger du CPMOH (cf chapitre 2). La source laser est un oscillateur titane saphir (respectivement un oscillateur paramétrique optique

pompé par un oscillateur titane Saphir) délivrant des impulsions femtosecondes à 800 nm (respectivement à 1,5µm [MAR-1998]). Les indices linéaires, non-linéaires et la susceptibilité d'ordre trois mesurés à 800 nm et à 1,5µm (domaine de longueur d'onde des télécommunications 1500-1600 nm) sont donnés dans le tableau 3.A.IV.2. Pour chaque longueur d'onde, l'efficacité de la réponse non-linéaire de troisième ordre augmente avec la proportion d'oxyde de niobium. Pour le verre le plus concentré en oxyde de niobium, l'indice non-linéaire est quatre fois supérieur à celui de la matrice.

Vogel *et al.* étudiant différents systèmes vitreux contenant TiO₂ ou Nb₂O₅ ont montré que l'introduction d'ions de configuration d⁰ contribue de façon prépondérante aux non-linéarités des verres où la variation de n₂ dépend de la polarisabilité de la liaison Ti-O ou Nb-O [VOG-1991].

<i>Verres</i>	<i>Longueur d'onde 800 nm</i>			<i>Longueur d'onde 1.5µm</i>		
	<i>n₀</i>	<i>n₂</i>	<i>χ⁽³⁾</i>	<i>n₀</i>	<i>n₂</i>	<i>χ⁽³⁾</i>
	±0.03	(10 ⁻¹⁹ m ² /W) ±10%	(10 ⁻²¹ m ² /V ²) ±10%	±0.03	(10 ⁻¹⁹ m ² /W) ±10%	(10 ⁻²¹ m ² /V ²) ±10%
BPCa-matrice	1,56	0,86	0,37	1,57	0,5	0,2
BPCa-10%Nb ₂ O ₅	1,61	1,63	0,75			
BPCa-20%Nb ₂ O ₅	1,67	2,33	1,15	1,66	1,61	0,79
BPCa-30%Nb ₂ O ₅	1,76	3,65	2,0	1,71	2,35	1,16
Herasil silica glass	1,46	0,72	0,26	1,47	0,12	0,05
SF59	1,97	9,0	6,2	1,88	4,50	2,70

Tableau 3.A.IV.2 : Indices linéaires et non-linéaires des verres borophosphates de calcium et de niobium (BPCa correspond à la composition 0.9 Ca(PO₃)₂, 0.1 CaB₄O₇), Hérasil SiO₂ et SF59 à deux longueurs d'ondes (800nm et 1,5µm).

La variation de la susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration en ions de transition (Nb (V)) est reportée sur la figure 3.A.IV.2. Cette figure représente à la fois les performances des verres borophosphates de sodium et de calcium.

Verres borophosphates de calcium et de niobium					
Nb ₂ O ₅ (%molaire)	ρ (g/cm ³)	Nb _{exp} (10 ⁻³ mol/cm ³)	n ₀	χ ³ (10 ⁻²¹ m ² /V ²)	n ₂ (m ² /W)
0	2,71	0	1,56	0,39	9,05*10 ⁻²⁰
10	2,9	2,67	1,61	0,78	1,7*10 ⁻¹⁹
20	3,1	6,1	1,67	1,2	2,43*10 ⁻¹⁹
30	3,2	8,5	1,76	2,1	3,83*10 ⁻¹⁹

Tableau 3.A.IV.3 : Valeurs des indices linéaires et non-linéaires en fonction de la concentration volumique des ions Nb.

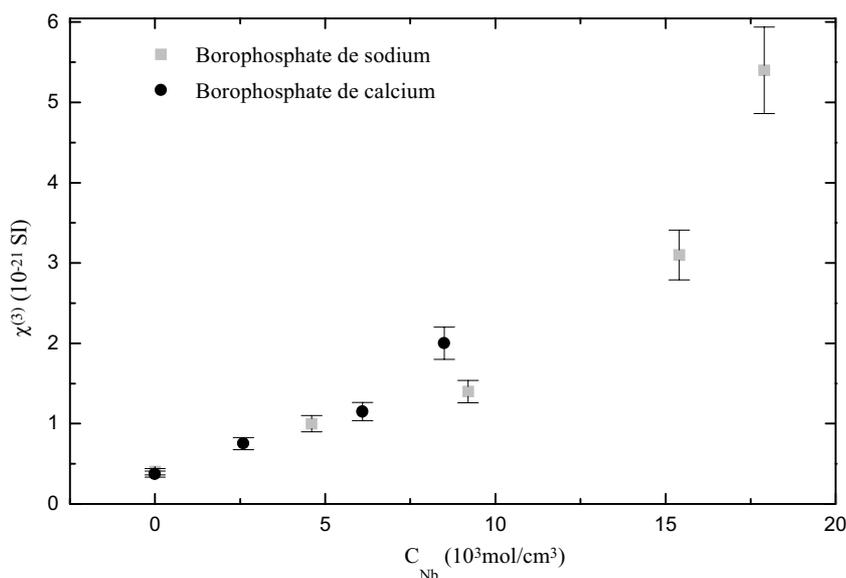


Figure 3.A.IV.2 : Susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration en ions de transition (Nb) introduits dans la matrice borophosphate de calcium comparativement à celle de sodium ($\lambda = 800 \text{ nm}$) [CAR-1997].

Dans le domaine de concentration du système étudié, l'ordre de grandeur de la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ est en accord avec les valeurs expérimentales et calculées issues d'une étude ultérieure sur des verres borophosphates de sodium [CAR-1997] (Figure 3.A.IV.2). Ces calculs avaient été réalisés sur la base de la théorie de "l'orbitale de liaison" introduites par Lines pour les cristaux diélectriques et récemment étendus aux verres oxydes ([LIN-1991], [LEB-1997]) (Tableau 3.A.IV.3).

E. Lines a développé un modèle semi-empirique afin d'estimer la réponse optique de cristaux non résonnants en terme de perturbation locale des orbitales moléculaires de liaison par un champ électrique appliqué. Ce modèle adopte un caractère local résultant de l'interaction entre l'ion métallique d^0 et les atomes d'oxygène voisins.

Les orbitales moléculaires de la liaison métal-ligand sont tout d'abord déterminées par un calcul variationnel où la liaison métal-oxygène est assimilée à une liaison de type σ . Dans le formalisme de la théorie dite de "l'orbitale de liaison", chacune des orbitales liantes et antiliantes est une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques centrées aux sites du cation et de l'anion.

La réponse des électrons à la perturbation du champ électrique de l'onde électromagnétique couple les orbitales de la bande de valence essentiellement de type p anionique et de la bande de conduction formée par les orbitales vides du cation

(essentiellement d, s et p). Pour les matériaux comportant des éléments de transition de la série 3d, 4d et 5d, une description de l'évolution de l'indice non-linéaire n_2 prend ainsi en considération l'influence des orbitales d vides sur la polarisabilité. La contribution des orbitales d à la réponse non-linéaire croît lorsque la longueur de la liaison métal-ligand diminue ($r \leq 2,3\text{Å}$) et devient prépondérante pour ($r \leq 2\text{Å}$).

L'influence du champ électrique appliqué est déterminée par un calcul de perturbation, en supposant que la contribution prédominante à la polarisation est parallèle à la liaison métal-oxygène. La polarisabilité et hyperpolarisabilité ne sont supposées être significatives que selon l'axe de la liaison.

Une fois la détermination des polarisabilités d'ordre un et trois microscopiques réalisée, une estimation théorique de la susceptibilité macroscopique peut être faite. Ce modèle permet ainsi d'évaluer les réponses microscopiques linéaires et non-linéaires par le calcul de la polarisabilité de la liaison métal-ligand, puis par sommation et moyenne par effet de volume de remonter aux réponses macroscopiques.

Ce modèle a été appliqué par C. Duchesne [DUS-1993] aux verres phosphates de titane en supposant que la réponse non-linéaire est essentiellement le résultat de la forte hyperpolarisabilité des liaisons Ti-O. Dans le cas des verres borophosphates de sodium et de niobium ou de titane, une estimation des susceptibilités linéaires et non-linéaires a été réalisée par T. Cardinal *et al.* en supposant que la contribution de la matrice est dissociée de celle des liaisons métal-oxygène formées au sein du verre.

Sur la base de ces travaux, l'augmentation de l'hyperpolarisabilité observée pour nos verres a ainsi été reliée à la présence d'éléments de transition en proportion croissante. Ceci est effectivement attendu pour des cations de configuration d^0 comme Nb^{5+} polarisant le nuage électronique des atomes d'oxygène à travers la formation d'une liaison métal-ligand. L'accroissement du $\chi^{(3)}$ résultant de l'introduction progressive d'ions $4d^0$ (Nb(V)) est ainsi essentiellement expliqué par la contribution des orbitales 4d à la réponse linéaire et non-linéaire, en accord avec le modèle de Lines. La susceptibilité $\chi^{(3)}$ n'est cependant pas linéaire avec la concentration des cations (Nb^{5+}) dans le verre (figure 3.A.IV.2). Une exaltation de la non-linéarité est effectivement observée pour des taux croissants en niobium. L'évolution comparable entre les deux séries de matériaux nous laisse envisager que cette exaltation est reliée à la formation d'un réseau Nb-O tridimensionnel [CAR-1997].

IV.3- Génération de second harmonique

IV.3.1- Traitement de poling classique et mesures en G.S.H en fonction de la composition des verres

Des observations expérimentales ([MYE-1991, ALL-1998, PUR-1998]), confirmées par un modèle microscopique basé sur la migration ionique ([MYE-1991, LEC-1997]), indiquent que les méthodes d'élaboration des verres (puretés des verres, conditions de fusions et recuits...) et les paramètres de poling (la température, la tension de polarisation, la durée du poling...) ont une influence sur le signal non-linéaire de second ordre, notamment sur son amplitude ou sur l'étendue de la région non-linéaire.

D'autre part, l'équation (1.1) (Chap.1) propose quatre paramètres importants susceptibles de contrôler l'amplitude du $\chi^{(2)}$ effectif : la non-linéarité d'ordre trois, la valeur du champ statique induit, la quantité des entités hyperpolarisables ou des liaisons polaires orientées et leurs valeurs d'hyperpolarisabilité β .

Nous avons pour objectif premier d'étudier l'influence de la composition chimique des verres sur le $\chi^{(2)}$ induit. Nous avons regardé successivement l'influence du taux croissant en sodium sur la génération de second harmonique et la proportion d'entités hautement hyperpolarisables dans nos matériaux, à l'origine de la susceptibilité d'ordre trois. L'ensemble des mesures en Génération de Second Harmonique a pu réalisée grâce une collaboration avec l'équipe de E. Freysz du CPMOH.

IV.3.1.1- Conditions de poling

Les verres (10×10×3 mm) sont insérés entre deux électrodes planes en contact direct et polarisés classiquement suivant le procédé décrit dans le chapitre 2. Nous avons utilisé une électrode anodique plus petite que la surface de l'échantillon afin d'éviter le court circuit entre les deux électrodes lié au claquage de l'air.

- **L'étude de l'influence de la tension appliquée lors du poling** sur l'efficacité de la GSH issue de la bibliographie a démontré que le signal SH serait proportionnel au carré de la tension appliquée [TAK-1996, ALL-1998]. Nous avons donc fixé la tension maximale (3 kV) ne provoquant pas de claquage diélectrique pour l'ensemble des échantillons afin de conserver les mêmes conditions de poling pour une analyse comparative.

L'étude de l'influence de la température :

Nous avons réalisé une étude sur la variation de l'amplitude du signal en fonction de la température de poling sur tous les échantillons afin de déterminer la température optimum de poling pour les verres borophosphates. Le poling a été effectué à une tension constante (3kV) et un temps de poling d'une heure. En dessous d'une température de 250°C, nous n'obtenons aucun signal de second harmonique en accord avec les résultats de Myers *et al.* sur de la silice vitreuse [MYE-1991]. Pour une température de 250°C, en mesurant le signal en polarisation [pp], nous n'avons pas obtenu de signal homogène sur l'échantillon mais de toutes petites zones localisées de très faible intensité. A 300°C, les signaux de second harmonique sont alors devenus beaucoup plus intenses, de un à deux ordres de grandeur supérieurs. La température de 300°C a été considérée comme optimale puisque pour une température supérieure (350°C) une diminution de la GSH a été observée. Les résultats pour un échantillon borophosphate de calcium contenant 10% molaire Nb₂O₅ sont reportés dans le tableau suivant :

Température de poling	I _{pp} (u.a)
200°C	pas de signal détectable
250°C	0,05 ± 0,002
300°C	1,2 ± 0,1
350°C	0,15 ± 0,01

Tableau 3.A.IV.4 : Intensité I_{pp} du signal SH pour un verre borophosphate de calcium et 10% Nb₂O₅ (I_{pp} (SiO₂ Vitreosil) = 100 u.a).

Lorsqu'un échantillon (matrice et BPCa- 30% Nb₂O₅), polé à une température (à 320°C) supérieure à celle optimale, est ensuite dépolarisé puis repolarisé (à 300°C), il retrouve alors sa valeur initiale I_{pp} (SH) d'un poling classique à 300°C. Ce résultat indique que le matériau n'a pas été modifié de façon irréversible par une polarisation à trop haute température.

➤ La décroissance du signal dans ce domaine de température pourrait être liée à une compétition entre l'agitation thermique (kT) intervenant sous la forme de (1/kT) dans la réponse non-linéaire et l'interaction des moments dipolaires μ avec le champ statique E_{dc} régnant dans les régions proches des interfaces. Cette hypothèse peut être prise en compte dans la mesure où l'on considère la possibilité d'une contribution du mécanisme d'orientation des dipôles au phénomène de GSH.

Il faut noter d'autre part que les échantillons recuits ensuite à une température comprise entre 300°C et 400°C pendant 1 h ne présentent plus de signal de second harmonique. Les échantillons peuvent ainsi être dépolarisés à la température de poling sans appliquer un champ électrique. La réversibilité de la génération de second harmonique est rencontrée également dans les échantillons de silice [MYE-1991]. Une relaxation de la distribution de la charge d'espace est généralement évoquée pour expliciter ce phénomène sans toutefois indiquer clairement le mécanisme mis en jeu.

- Il existe une **dépendance du signal non-linéaire avec le temps de poling**. Plusieurs échantillons de la matrice borophosphate de calcium ont été testés en modifiant le temps de poling en conservant la température et le champ constant (à 300°C et 3kV) dont l'évolution est représentée sur la figure suivante (Figure 3.A.IV.3).

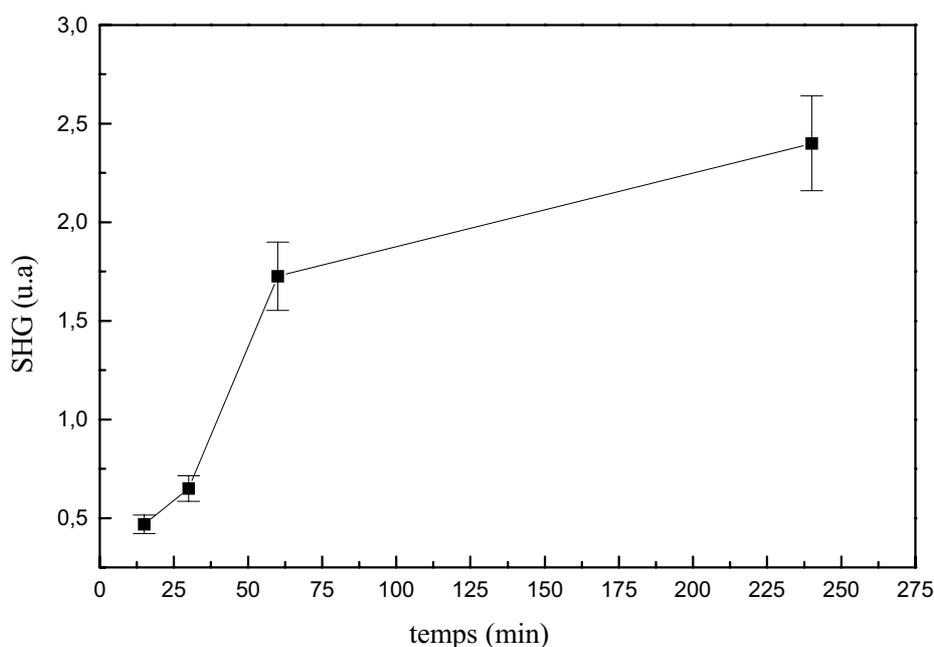


Figure 3.A.IV.3 : Dépendance du signal SH par rapport au temps de poling pour la matrice borophosphate ($e = 3\text{mm}$).

Une croissance rapide de l'amplitude du signal de SH est observée pour des temps de poling inférieur ou égal à une heure. Pour un temps de poling supérieur à une heure, le signal SH augmente moins rapidement sans toutefois atteindre la saturation pour un échantillon polé pendant 4 h.

Le résultat est relativement surprenant si on le compare au temps d'établissement du champ statique lié à la diffusion des ions sodium (quelques secondes). Des mesures réalisées

in situ durant le poling montre effectivement une très rapide apparition d'un signal de second harmonique (quelques secondes) [MUK-1994]. Cependant, des mesures réalisées par Takebe *et al.* sur de la silice de type Hérasil confirment qu'une dizaine de minutes à une heure sont nécessaires pour que le signal de SH sature [TAK-1996].

- **Lorsque nous polarisons par un contact physique direct entre les électrodes** et la surface du verre, nous observons une non-linéarité non uniforme sur la surface de l'échantillon mais qui peut être améliorée par un temps de poling plus long ou par un procédé de cyclage (développé plus loin). D'autre part, nous avons remarqué sur l'ensemble de nos échantillons une surface non-linéaire importante liée à l'étalement du champ qui n'est pas confiné au niveau des électrodes. La surface non-linéaire ne semble effectivement pas être spatialement limitée à la surface des électrodes.

Pour améliorer le contact entre les échantillons et les électrodes nous avons tenté de déposer par évaporation des électrodes d'or ou de platine d'une épaisseur d'environ 1 μm ; puis une fois le poling effectué l'électrode métallique est éliminée. Ce procédé outre des problèmes de diffusion éventuels dans le verre, présente l'inconvénient de devoir éliminer les électrodes par un nettoyage chimique avec une solution d'acide chlorhydrique diluée. Ce traitement chimique peut altérer la qualité du polissage et ainsi créer des centres de diffusion néfastes pour les tests optiques. Par ailleurs, aucune amélioration au niveau de l'amplitude de la GSH n'a été enregistrée mais le signal généré semble être plus uniforme que dans le cas d'un contact direct. L'utilisation d'électrodes transparentes (ITO) déposées sur le verre pourrait être un compromis et fera vraisemblablement l'objet d'une étude ultérieure.

- Plusieurs essais réalisés **pour différentes épaisseurs (entre 1 et 5 mm) d'un verre borophosphate** contenant 30% molaire de Nb_2O_5 , dans les mêmes conditions de poling n'ont révélé aucune modification au niveau de la réponse non-linéaire dans les limites de sensibilité de la technique. Cette observation est en accord avec les résultats et conclusions de Myers sur la silice vitreuse. Si le champ électrique appliqué est compensé sur quelques microns (5 à 10 μm) grâce à l'écrantage résultant de la migration des ions mobiles, le champ électrique statique interne à l'origine de la GSH est donc limité à ces régions non-linéaires proche de la surface et ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon.

IV.3.1.2-Génération de second harmonique

La génération de second harmonique a été mise en évidence dans nos verres en utilisant le dispositif de génération de second harmonique dont la source est un laser titane : saphir (800 nm, chapitre 2) (cf chapitre 2, tableau 3.A.IV.4). La configuration utilisée pour l'expérience est décrite sur la figure ci-dessous. Le faisceau issu du laser Titane-Saphir à modes bloqués continu est focalisé à l'aide d'une lentille de courte focale au niveau de la face d'entrée de l'échantillon. Celui-ci est orienté avec un angle d'incidence non nul par rapport au faisceau. La lentille de focalisation montée sur une platine de translation permet de faire varier finement la position du faisceau à l'intérieur du matériau.

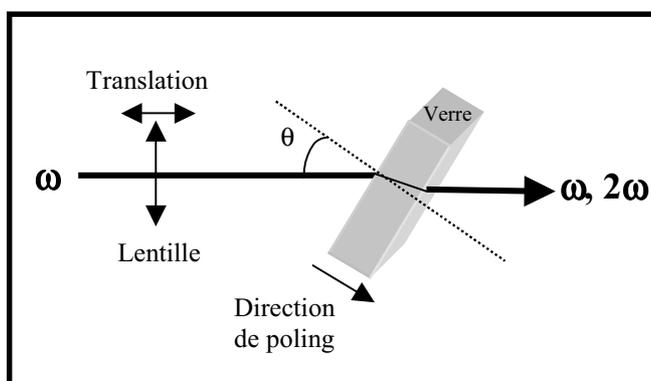


Figure 3.A.IV.4 : Configuration du montage pour l'expérience de génération de second harmonique dans les verres polés.

Les valeurs du signal harmonique typiquement observées sur un échantillon de borophosphate pour un angle d'incidence $\theta \approx 55^\circ$ sont données sur la figure 3.A.IV.5. Seule une polarisation p du signal SH est générée lorsque l'angle $\theta \neq 0$. Dans le plan d'incidence, l'axe z étant choisi comme la direction du champ électrique appliqué.

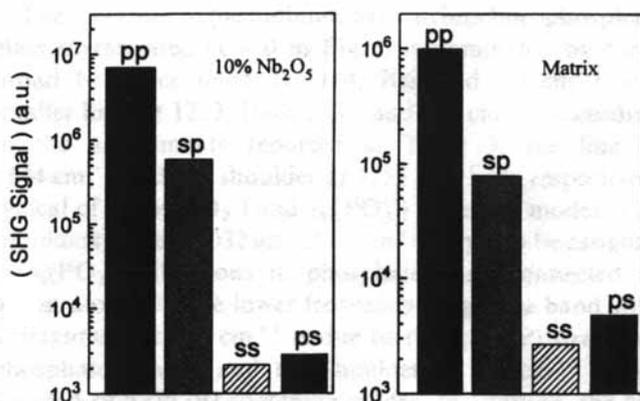


Figure 3.A.IV.5 : Signaux SH pour différentes configurations des polarisations du faisceau pompe et de second harmonique (sp correspond à une polarisation s du faisceau fondamental et une polarisation p du faisceau harmonique) pour un verre borophosphate contenant 10% Nb₂O₅ et la matrice ($\lambda = 800$ nm).

Les résultats collectés sont en bon accord avec la symétrie uniaxe attendue. La composante s du signal de second harmonique est 10^3 à 10^4 plus basse que celle de la composante p. Les signaux générés par un verre de silice SiO₂ commercial (Vitreosil) sont systématiquement comparés avec le signal donné par les verres borophosphates polés sous les mêmes conditions. La reproductibilité des mesures de GSH a été testée en employant les mêmes conditions de poling sur des verres de même composition, provenant du même bain ou préparés séparément [NAZ-1997].

Nous avons remarqué qu'une succession de cycles de poling-depoling sur nos verres avait visiblement tendance à améliorer les résultats. Seul l'échantillon de la matrice n'a pas fait l'objet de poling-depoling successifs.

Les résultats reportés ne tiennent pas compte d'un possible effet d'hystérésis, et ce sont les valeurs les plus élevées qui sont présentées ici. Les échantillons vitreux ont alors été dépolarisés puis repolés pendant cinq heures pour essayer d'obtenir la saturation du signal SH pour un temps plus important (Tableau 3.A.IV.5).

Echantillons	Tg (°C)	Conditions de poling	Signal SH I _{pp} (u.a) (± 10%)
Silice Vitreosil ou Hérasil	1180	300°C, 3kV, 5h	100
Silice Suprasil I ou 2	1180		1 ou 0,1
Ca(PO ₃) ₂	540		0,1
0,9Ca(PO ₃) ₂ :0,1CaB ₄ O ₇ (BPCa)	600		1-2
BPCa- 10%Nb ₂ O ₅	636		4-10
(100, 500, 800, 1300 ppm de Na)			
BPCa- 20%Nb ₂ O ₅	660		12
BPCa- 30%Nb ₂ O ₅	682		16
BPCa- 10%TiO ₂	612		1-2
BPCa- 20%TiO ₂	630		2

Tableau 3.A.IV.5 : I_{pp} (2ω) pour les verres phosphates, borophosphates de calcium et de niobium (ou titane) comparativement aux valeurs obtenues pour la silice (λ = 800 nm).

- Influence de la composition -

- L'amplitude des signaux se situe entre celle obtenue pour la silice Suprasil et celle détectée sur la silice Vitreosil ou Hérasil. La non-linéarité $\chi^{(2)}$ de la matrice borophosphate et phosphate de calcium est grossièrement estimée être dix fois et cent fois plus basse que celle induite dans le verre de silice Vitreosil, respectivement.

Ces résultats indiquent clairement que des formateurs de verre autres que SiO_2 ou TeO_2 peuvent produire une non-linéarité de second ordre.

Le verre métaphosphate de calcium possède des valeurs de SH faibles du même ordre de grandeur que celles reportées par Watanabe *et al.* [WAT-1995]. L'introduction d'oxyde de bore dans la matrice phosphate modifie l'efficacité du signal SH. L'influence majeure des entités $[\text{BO}_4]$ sur la structure de la matrice métaphosphate est de raccourcir les chaînes en créant davantage d'entités $[\text{PO}_3]$ en bout de chaîne phosphate et d'assurer la connexion des chaînes entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Cette évolution en composition et organisation structurale de la matrice semble favoriser la réponse non-linéaire de second ordre.

- Pour un échantillon contenant 10% molaire d'oxyde de niobium, dans la limite de l'incertitude de mesure, le signal de second harmonique ne semble pas être dépendant de la concentration de sodium dans les verres, laquelle varie de 100 à 1300 ppm.

- Dans une première approche, l'introduction du niobium dans la matrice borophosphate de calcium semble faciliter la réponse SH, et la susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ de ces verres est estimée égale à environ 10%, jusqu'à 40% pour le verre le plus riche en oxyde de niobium, de celle de la non-linéarité de la silice vitreosil.

Néanmoins à ce stade de l'expérimentation, une perte du signal peut être envisagée par absorption de l'onde de second harmonique à la longueur d'onde de 400 nm proche de la bande d'absorption intrinsèque, surtout pour les verres les plus riches en oxyde de niobium.

Le fait de se placer aussi près de la bande d'absorption entraîne une dispersion des indices ainsi qu'une probable exaltation de la susceptibilité qu'il faudra prendre en compte pour une quantification précise.

D'autre part, une étude systématique de l'optimisation du signal SH mériterait d'être étudiée en fonction de l'alternance de la polarisation et de la dépolarisation par cyclage.

La localisation de la non-linéarité induite a été sondée en transmission au niveau de la tranche de l'échantillon. Ce qui a été réalisé en propageant le faisceau fondamental parallèlement aux surfaces en contact avec les électrodes suivant l'épaisseur de l'échantillon (Figure 3.A.IV.6).

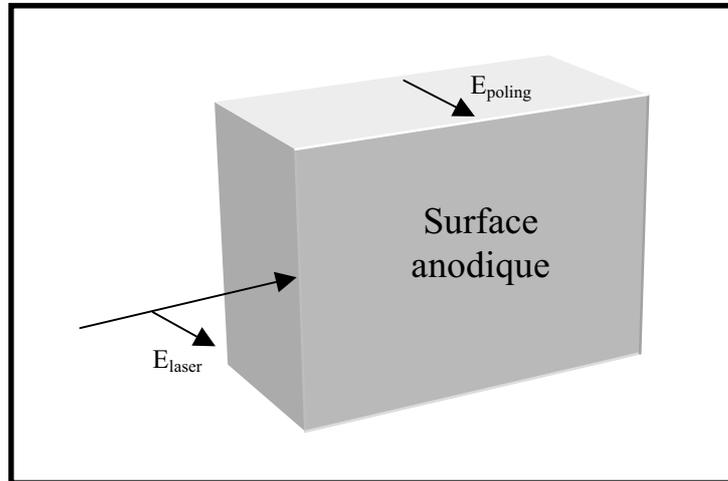


Figure 3.A.IV.6 : Configuration expérimentale en GSH pour déterminer la localisation de la non-linéarité induite. Le faisceau fondamental se propage perpendiculairement au champ appliqué pendant le poling.

Aucun signal de second harmonique n'a été enregistré dans le volume de l'échantillon mais uniquement dans la région de la surface anodique. Ce résultat est en bon accord avec les observations de Kazansky pour un échantillon de silice fondue [KAN-1994].

D'après les travaux d'A. Le Calvez au CPMOH, le signal généré attendu du côté de l'anode doit être cent fois plus important que celui à la cathode. Ceci pourrait expliquer qu'en transmission, le signal semble localisé à l'anode. Une expérience réalisée en réflexion sur de la silice vitreuse a révélé l'existence d'une non-linéarité aux deux interfaces.

D'autre part, l'épaisseur de la zone non-linéaire générée dans un échantillon de borophosphate de calcium avec 10% de niobium (condition de poling : 300°C, 3kV, 1h) a pu être estimée inférieure à 10 μm . En effet, après le polissage des deux faces du verre polé pour une surface éliminée d'une épaisseur estimée à 10 μm , le signal SH a disparu. Une estimation précise de l'épaisseur de la région non-linéaire est actuellement en cours par simulation de mesure réalisée avec la technique des franges de Maker.

IV.3.2- Cyclage sur les verres borophosphates de calcium à base de niobium

Au cours des études préliminaires, nous avons remarqué qu'une répétition du traitement de poling alternant avec une étape de dépoliarisation améliorerait la réponse non-linéaire. Alley *et al.* reportent également une réponse différente au niveau de la vitesse d'établissement du

signal SH de la silice vitreuse suivant le nombre de cycles de poling [ALL-1998]. Cependant aucune étude systématique n'a été réalisée, à notre connaissance, pour expliquer clairement ce phénomène d'hystérésis dans les matériaux polés. Ces observations expérimentales nous ont conduit à adopter une procédure expérimentale comportant une succession de cycles de polarisation/dépolarisation à une température et tension constantes dans le double objectif d'améliorer l'homogénéité et d'optimiser l'amplitude des non-linéarités induites par le poling (Figure 3.A.IV.7).

1) Le premier type de cyclage consiste à élever la température de l'échantillon jusqu'à 300°C, puis à lui appliquer une différence de potentiel pendant une heure. Afin de dépolariser l'échantillon, la haute tension est ensuite coupée en conservant la même température pendant une heure. Enfin, la haute tension est à nouveau appliquée pendant une heure. L'échantillon a été testé sur l'expérience de G.S.H après avoir été polarisé trois fois en alternance avec deux dépolarisations.

2) Le second type de cyclage est une succession de poling classique. Une fois la température de l'échantillon montée à 300°C, la haute tension est appliquée pendant une heure puis une trempe jusqu'à température ambiante est réalisée tout en maintenant la ddp. Ceci est répété plusieurs fois et entre chaque expérience de poling, l'échantillon est dépolarisé pendant une heure à 300°C. Le signal de second harmonique est alors contrôlé après chaque cycle de poling/depoling par le deuxième montage utilisant un laser YAG : Nd (1,06µm). L'intensité des signaux a été normalisée toujours par rapport à la même silice Vitreosil de référence.

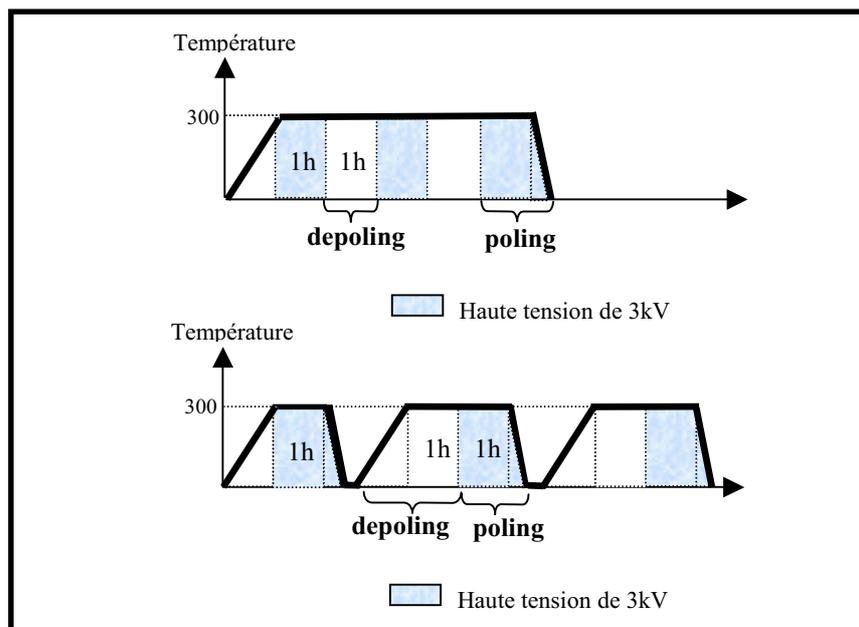


Figure 3.A.IV.7 : Différents type de cyclages comprenant une étape de polarisation et une de dépolarisation.

-Résultats-

Les deux types de cyclages ont pu être testés sur des matériaux de composition et d'élaboration identiques. Les échantillons proviennent d'un même verre borophosphate de calcium à 30% molaire d'oxyde de niobium coupé en deux morceaux (10×10×3 mm). Les verres dont les surfaces ont été préalablement nettoyées dans un bain d'alcool avec ultrasons pendant quelques minutes sont insérés entre deux électrodes planes en contact direct.

Pour le premier type de cyclage, le signal SH obtenu correspond quasiment à celui d'un seul poling sur un échantillon vierge. Nous obtenons un signal plus faible que lorsque l'échantillon subit une succession de cycles de poling/depoling classiques. Ce résultat nous permet de confirmer l'importance fondamentale de l'étape de trempe qui permet de figer le système dans sa configuration modifiée par l'application de la différence de potentiel associée à une élévation de température.

Ne perdant pas de vue l'objectif de cette étude, c'est-à-dire obtenir un signal homogène sur l'échantillon et se rapprocher le plus possible du signal obtenu sur les verres de silice, nous avons donc décidé de continuer à poler nos verres selon le deuxième type de cyclage. Nous avons pour cela considéré deux compositions radicalement différentes : la matrice et le borophosphate à 30% molaire en oxyde de niobium dont les résultats sont reportés dans le Tableau 3.A.IV.6.

Référence (GSH Laser Nd:YAG pour les cyclages)			
SiO ₂ Vitreosil		I(2ω) = 100 u.a	
Composés	Tg (°C)	Traitement de poling	Signal observé I(2ω) (u.a)
BPCa (matrice)	600	300°C, 3kV, 1h	1,6 ± 0,2
		Optimisation par cyclage	25± 2
BPCa-30% Nb₂O₅	682	300°C, 3kV, 1h	1 ± 0,2
		Optimisation par cyclage	26± 2

Tableau 3.A.IV.6 : Résultats du cyclage pour deux verres borophosphates de calcium : la matrice et le verre contenant 30% molaire en Nb₂O₅.

Le procédé d'optimisation du signal de SH montre la même progression qui peut être reproduite sur les différents verres borophosphates (Figure 3.A.IV.8). Un certain nombre de cycles préliminaires est nécessaire pour observer un important accroissement de la réponse, puis atteindre un niveau constant.

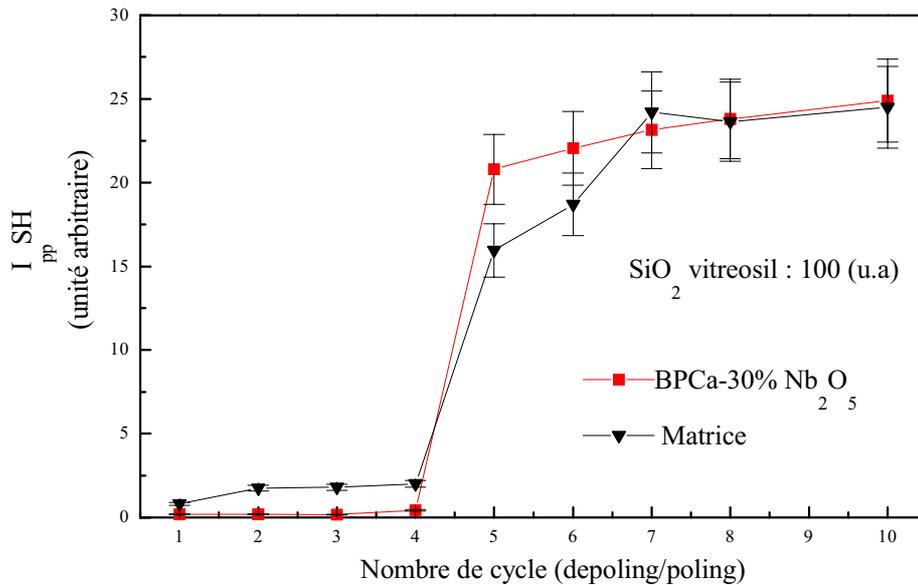


Figure 3.A.IV.8 : Intensité du signal SH en fonction du nombre de cycles de polarisation/dépolarisation ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$).

A la vue de ces résultats, il est vraisemblable que nos verres présentent un effet mémoire dans la mesure où, à chaque nouvelle mesure de génération de second harmonique, le signal ne donne pas une intensité identique mais plutôt supérieure. Mais surtout, une meilleure homogénéité est systématiquement observée comme si chaque nouveau cycle améliorait le précédent. Pourtant, lorsque nous dépolarisons un verre, à 300°C pendant une heure, nous n'observons plus de signal de SH.

En outre, le verre le plus riche en niobium et la matrice atteignent des maxima équivalents alors que la susceptibilité $\chi^{(3)}$ mesurée du verre contenant 30% de Nb₂O₅ est environ quatre fois plus importante que celle de la matrice. Ce résultat peut paraître surprenant car la susceptibilité d'ordre trois est supposée jouer un rôle important dans la réponse de SH.

L'effet de seuil enregistré pour le signal de second harmonique pourrait être imputé à un mauvais contact entre les électrodes et la surface de nos verres. Afin de vérifier cette dernière hypothèse, des expériences ont alors été réalisées sur un deuxième appareillage de poling où l'électrode anodique de diamètre réduit présente un bien meilleur contact avec la surface des matériaux. Un signal SH de cinq à dix fois moins important que celui obtenu par cyclage a été enregistré sur différents matériaux vitreux. Néanmoins, l'amélioration du contact semble donner dès le premier poling un signal SH d'emblée supérieur à ce que l'on obtient avec une grande électrode.

Parallèlement, nous avons tenté de reproduire le procédé de cyclage dans les mêmes conditions (température, tension, temps et nombres de cycles) sur cet autre appareillage de poling qui diffère notamment pour la technique de chauffage assurée par un thermocoaxe situé sous la cathode (Tableau 3.A.IV.7).

Le poling successif ou avec une étape de dépoliarisation réalisée sur la matrice n'a pas conduit à une exaltation de l'amplitude du signal. Mais il est à noter que la taille réduite de l'électrode ($\varnothing \approx 2$ mm) ne nous a pas permis de contrôler parfaitement son positionnement sur la surface du verre entre deux cycles de poling et il était donc quasiment impossible de polariser au même endroit. Effectivement, nous avons enregistré lors des poling successifs des zones polées distinctes dont le signal est équivalent éloignées d'une distance de l'ordre de grandeur de l'incertitude du positionnement de l'électrode sur la surface du verre.

Echantillon 0.9Ca(PO ₃) ₂ :0.1CaB ₄ O ₇	Traitement de poling	Mesures S.H. I _{pp} (u.a) (±10%)
Matrice n°1	300°C, 3kV, 1h I=4μA	1 ^{ère} mesure : 1,7
		2 ^{ème} mesure : 2,2
		3 ^{ème} mesure : 1,9
Matrice n°2	300°C, 3kV, 1h I=5μA	1 ^{ère} mesure : 0,9
		2 ^{ème} mesure : 1,2
		3 ^{ème} mesure : 1,7
Résultats quasi-équivalents pour trois zones polées distinctes Elargissant la surface de la région polée		
Matrice n°2-a	300°C, 3kV, 1h, I=4μA dépoliarisé entre deux poling	1 ^{ère} mesure : 1,3
		2 ^{ème} mesure : 1,5
Matrice n°2-b	300°C, 3kV, 1h, I=4μA dépoliarisé entre deux poling	1 ^{ère} mesure : 0,9
		2 ^{ème} mesure : 0,7
		3 ^{ème} mesure : 1,2
Conclusion : effet du cyclage difficile à analyser		

Tableau 3.A.IV.7 : Résultats normalisés par rapport à la même silice Vitreosil de l'étude de polarisation d'une matrice borophosphate de calcium obtenus avec l'appareillage de poling d'E. Freysz (CPMOH) ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$).

-Discussion-

Les résultats obtenus par un cyclage (poling/depoling) en polarisant rigoureusement la même zone pourraient s'interpréter sur la base d'éventuels réarrangements structuraux se produisant dans les régions non-linéaires. La configuration initiale du matériau ne serait pas rigoureusement restaurée lors de l'étape de dépoliarisation du verre. Ces réarrangements pourrait alors faciliter l'expérience de poling suivante et donc l'apparition d'un signal de second harmonique plus intense et surtout plus homogène.

Apparemment, l'établissement initial de la GSH est limité par un procédé qui requiert plus d'énergie que celui nécessaire une fois l'échantillon repolé après une étape de dépoliarisation. Dans une première approximation, l'abaissement de l'énergie d'activation associée à la

migration des ions mobiles pourrait être une origine possible de ce phénomène. La conductivité ionique requiert une énergie d'activation pour surmonter les barrières énergétiques coulombienne due à l'interaction électrostatique entre cation et anion et à l'expansion du volume local nécessaire à la diffusion interstitielle [ELE-1994]. Au cours du traitement de poling, certains cations monovalents acquièrent effectivement à une température donnée une énergie de vibration suffisante pour s'échapper du puits de potentiel qui correspond à leur position entre les oxygènes non pontants (cf. chapitre 4 partie B). Ayant pu se dissocier de leurs sites originels constitués par les charges fixes en extrémités de chaînes, ils peuvent alors se déplacer par sauts successifs entre les interstices. Lorsque le verre est trempé, les charges n'ont plus assez d'énergie pour s'échapper de leur nouveau site. Une fois les ions mobiles dissociés de leurs pièges, l'énergie d'activation nécessaire pour les déplacer pourrait alors être inférieure pour les traitements de poling suivants.

Cependant, le fait que la génération de la non-linéarité ne soit pas aussi rapide que le prédit un modèle de charges d'espace implique un mécanisme différent de celui relié uniquement à la migration du sodium. L'amplitude, la largeur de la région et l'établissement de la non-linéarité pourraient potentiellement être expliqués par un modèle de charge d'espace complété par un autre modèle prenant en compte l'orientation de dipôles ou une réorganisation structurale du verre.

Au vu des résultats obtenus, le procédé de poling dans les verres pourrait se décomposer en deux étapes :

- Durant la première étape, des cations mobiles (Na^+) se déplacent vers la cathode laissant derrière eux une région chargée négativement. Durant cette étape, un fort champ électrique E_{dc} se forme très rapidement aux interfaces. Le champ créé génère un signal de second harmonique $\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)}E_{dc}$. La vitesse de formation de cette région de déplétion (qqs secondes) est déterminée par la conductivité ionique du verre qui est relativement importante à une température de 300°C.

- Durant la seconde étape du procédé de poling la séparation de charge dans la région de déplétion est maintenue sous l'action d'un fort champ électrique interne statique. Des modifications structurales doivent avoir lieu, principalement liées au phénomène réorientationnel ou à une diffusion de nouveaux ions nécessitant une énergie d'activation supérieure, comme des atomes de Ca^{2+} dans des verres sodocalciques ou H^+ dans la silice [GAR-1998, ALL-1998, PRU-1-1999]. La contribution à la GSH de ces derniers phénomènes

nécessitant plus de temps et/ou d'énergie s'ajouterait au $\chi^{(3)}E_{dc}$ dont l'établissement est beaucoup plus rapide.

Entre outre, une comparaison quantitativement exacte du $\chi_{eff}^{(2)}$ pour les différents verres ne sera réellement possible que lorsque nous connaîtrons précisément l'épaisseur de la région non-linéaire. Il faudra alors tenir compte dans nos calculs des indices des verres de compositions différentes et de la dispersion de ces indices ($n_{2\omega}$ et n_{ω}). Les difficultés à corréler la valeur de la susceptibilité d'ordre trois intrinsèque du matériau à l'efficacité de SH pourraient également provenir d'une méconnaissance de la véritable valeur du $\chi^{(3)}$ dans les régions non-linéaires. D'autre part, il est relativement difficile de ne prendre en compte que le paramètre de susceptibilité d'ordre trois en omettant l'influence de l'organisation structurale des ces matériaux. Cette dernière est effectivement très différente de la matrice borophosphate au verre contenant 30% molaire de Nb_2O_5 . Par exemple, la quantité et le type de groupement hydroxyle présent dans le verre peuvent avoir un fort ascendant sur les propriétés de conductivité dans le matériau [PRU-2-1999].

IV.3.3- Effacement de la SH par illumination

Une décroissance du signal non exponentielle avec le temps sous irradiation laser dans le proche IR a été observée dans les verres borophosphates de calcium et de niobium [NAZ-1997]. La vitesse de décroissance dépend de la concentration en oxyde de niobium ; plus la composition est riche en niobium plus la vitesse de décroissance est rapide. Cette évolution semble ainsi être reliée à l'augmentation de l'absorption à 400 nm avec l'accroissement de la concentration en oxyde de niobium. Ce comportement original caractérisant nos échantillons a été de même observé pour la silice polée soumise à une lumière laser UV, ou pour des verres sodocalciques exposés à une radiation laser IR intense [DEL-1994, GAR-1998].

Cette observation devrait permettre de réaliser une condition de quasi-accord de phase par voie optique. En effet, en faisant interférer dans l'échantillon deux ondes de même intensité issues d'un laser fonctionnant au voisinage de la bande d'absorption du milieu, il est possible d'effacer périodiquement la non-linéarité d'ordre deux induite par le poling. Ainsi en alternant dans le verre des zones linéaires et non-linéaires sur des distances de l'ordre d'une dizaine de microns dépendant de la dispersion d'indice du milieu nous pourrions vraisemblablement obtenir un quasi-accord de phase. En faisant varier le pas du réseau, il est possible de choisir la longueur d'onde autour de laquelle le quasi-accord de phase pourrait être réalisé. La très bonne résolution spatiale de cette technique pourrait permettre de pallier le

problème d'étalement du signal SH lorsque le poling est réalisé à l'air avec des électrodes espacées périodiquement.

Une étude plus poussée a été réalisée par S. Montant et E. Freysz au CPMOH sur le phénomène d'effacement de la non-linéarité induite dans les verres borophosphates afin de confirmer la faisabilité d'un tel procédé. L'évolution du signal de second harmonique a été étudiée en fonction du temps d'exposition au faisceau laser Ti :Saphir, de son intensité et de sa longueur d'onde (800-900nm) [MON-1-1999, MON-2-1999]. Le procédé d'effacement est aussi observé lorsque l'échantillon est exposé à un faisceau laser dans le proche UV. La relaxation du $\chi^{(2)}$ induite par le faisceau IR ou proche UV serait reliée à un processus d'absorption à deux ou un photons respectivement. La dépendance du signal SH par rapport au temps est en accord avec un simple modèle de diffusion impliquant des porteurs de charge photoexcités. Dans les verres, la création de porteurs de charge, éventuellement par libération de charges piégées, a effectivement été envisagée. En diffusant vers la surface, ils vont neutraliser les charges accumulées dans les régions non-linéaires lors du poling réduisant l'amplitude du champ électrique statique E_{dc} et entraînant la diminution de la susceptibilité d'ordre deux. Si la longueur d'onde (exemple : Nd :Yag 1,064 μ m) est située loin des bandes d'absorption à un ou deux photons le processus d'effacement est négligeable.

V- Conclusion et perspectives

◆ La composition des verres a été sélectionnée pour étudier l'effet des ions niobium (ou titane) et sodium sur l'efficacité de la génération de second harmonique. D'un point de vue structural, la matrice vitreuse peut être décrite comme formée de chaînes de tétraèdres [PO₄] liés par les sommets, de longueurs variables et connectées entre elles par des entités [BO₄] assurant une tridimensionalité à la structure. L'introduction de niobium (ou de titane) dans la matrice vitreuse coupe le réseau borophosphate en des chaînes de type métaphosphate plus ou moins courtes suivant la proportion en oxyde de niobium introduite.

Dans ce réseau formateur, le niobium est localisé dans des sites octaédriques distordus s'associant lorsque la concentration en niobium augmente. Ces dernières considérations structurales expliquent l'amplitude de la non-linéarité de troisième ordre, en accord avec l'approche de la théorie de Lines. Pour les verres à base d'oxyde de titane, nous concluons à l'existence de sites pyramidaux à base carrée et/ou de sites octaédriques distordus occupés par le titane.

◆ Ce travail démontre clairement que la génération de second harmonique dans les verres par un poling thermique n'est pas restreinte aux systèmes à base d'oxyde de tellure ou de silice et peut être étendue à d'autres verres oxydes.

Les études suivant la composition des matériaux ont abouti aux résultats suivants :

- Des variations de la concentration en sodium de 100 ppm jusqu'à 1300 ppm ne semblent pas affecter l'intensité de la SH.
- Le signal de SH tend vers un maximum après plusieurs cycles de poling/depoling et son homogénéité est considérablement améliorée par ce procédé.
- La concentration croissante en oxyde de niobium semble faciliter l'établissement de la réponse non-linéaire par un poling thermique classique. L'optimisation des mesures de GSH pour différentes proportions d'oxyde de niobium n'a cependant pas clairement démontré une corrélation entre l'efficacité des verres et leurs valeurs de susceptibilité $\chi^{(3)}$ dans nos conditions expérimentales.

Au vu des résultats obtenus, le rôle fondamental pour la GSH de l'histoire de l'échantillon vis à vis du poling et la nécessité d'établir une méthodologie stricte de polarisation des échantillons afin de procéder à des études comparatives ont clairement été démontrés.

◆ Cependant, nous sommes conscients de la limitation des informations extraites des mesures de GSH effectuées en transmission pour un angle fixé. Une meilleure comparaison des réponses non-linéaires des différents verres pourrait être obtenue grâce à l'utilisation de la méthode de franges de Maker. Ainsi, des expériences de franges de Maker seront prochainement réalisées sur nos matériaux vitreux. Elles devraient nous permettre d'extraire de précieuses informations par simulation numérique du profil des franges de Maker. Notamment, nous pourrions déterminer la valeur absolue (en pm/V) de la susceptibilité non-linéaire de second ordre et l'épaisseur de la région non linéaire.

◆ En outre, une étude systématique des propriétés de conductivité de ces verres pourrait permettre de déterminer plus précisément les conditions de température et de tension appliquée optimales pour chaque composition. Il est à noter que la conductivité protonique dans les verres phosphates est exceptionnellement haute par rapport aux autres verres oxydes. Ainsi, il est raisonnable de penser que le déplacement des protons joue certainement un rôle important dans la formation de la couche non-linéaire active dans les verres borophosphates.

➤ L'origine du phénomène de GSH reste une question ouverte à ce stade de l'investigation et une étude de la proche surface caractérisant l'organisation structurale des régions non-linéaires des matériaux polés semble être tout à fait nécessaire pour saisir les mécanismes mis en jeu ce qui est l'objet du chapitre 4.

B.I- Les verres borates $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ à base d'oxyde de titane ou de niobium

I- Système borate vitreux

I.1- Introduction

Contrairement aux verres silicates ou à base d'oxyde de tellure, les systèmes où l'oxyde de bore joue le rôle de formateur du réseau vitreux ont été jusqu'alors peu étudiés dans la littérature du point de vue de leur propriété optique non-linéaire de second ordre. Afin de compléter notre étude de potentialité des verres oxydes, nous avons choisi d'étudier la matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. Celle-ci sous forme cristallisée ou vitreuse a été étudiée au sein du laboratoire comme matrice hôte pour les luminophores dopés avec Ce^{3+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} [JOU-1996, SAU-1980] ou Cu^+ [JAC-1997] pour une utilisation potentielle comme source solide pour laser accordable dans le visible.

La matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ étant facilement vitrifiable, nous avons pensé qu'il serait très intéressant d'utiliser ce système pour y incorporer de grandes quantités d'oxyde de niobium ou de titane. Le choix de l'oxyde de niobium ou de titane s'inscrit dans le même objectif que celui poursuivi lors de l'étude des verres borophosphates de calcium et vise à augmenter leur susceptibilité d'ordre trois. Nous espérons effectivement clarifier la corrélation éventuelle entre la susceptibilité d'ordre deux et trois dans ce nouveau système vitreux. Nous avons ainsi opté pour les deux systèmes suivants :



I.2- Rappels bibliographiques

Le réseau vitreux de l'oxyde de bore B_2O_3 peut être décrit, en accord avec la littérature, comme constitué de cycles boroxols où le bore est uniquement tricoordonné [PED-1978, HAN-1988]. Ces cycles s'associent pour former des feuilletts et confèrent ainsi une bidimensionalité au réseau vitreux. Une représentation schématisée d'un cycle boroxol est donnée sur la figure 3.B.I.1.

Les composés borates d'alcalin ou alcalino-terreux contenant uniquement des triangles plans $(\text{BO}_3)^{3-}$ peuvent être classés selon trois catégories principales :

- Les orthoborates, correspondant aux plus fortes concentrations en ions modificateurs, sont formés par des groupements $(BO_3)^{3-}$ isolés.
- Les pyroborates comportent des groupements isolés $(B_2O_5)^{4-}$ avec un seul oxygène mis en commun.
- Enfin, les métaborates associent les unités élémentaires triangulaires $(BO_3)^{3-}$ en chaînes quasi-infinies ou en cycles $(B_3O_6)^{3-}$ (figure 3.B.I.1).

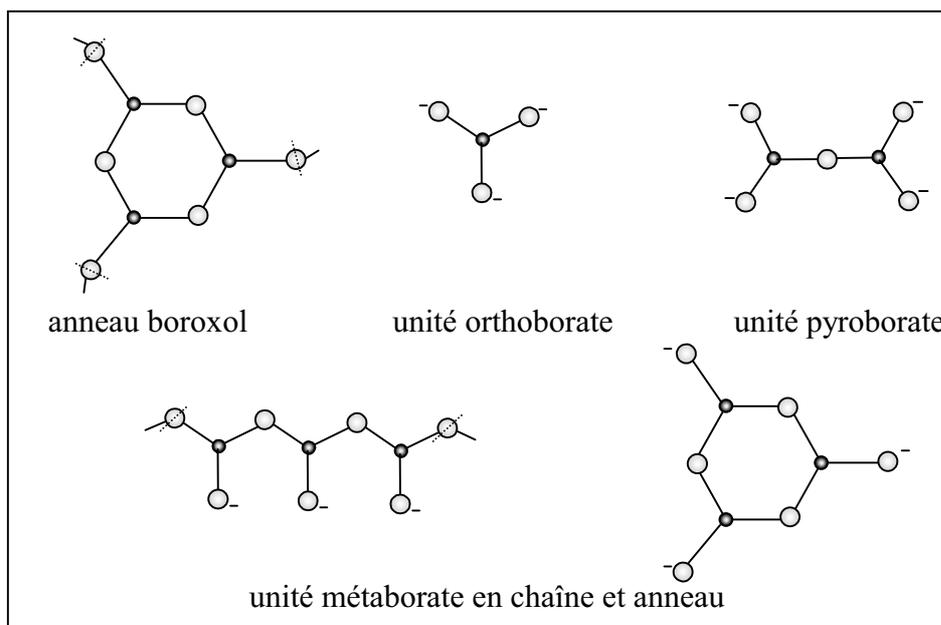


Figure 3.B.I.1 : Groupements structuraux des verres borates constitués d'entités élémentaires (BO_3) triangulaires.

Les études en RMN du ^{11}B réalisées par Bray *et al.* comme celles en spectroscopie vibrationnelle effectuées par Krogh-Moe et Konijnendijk ainsi que Kamitsos *et al.*, ont mis en évidence une grande diversité d'unités structurales présentes dans les systèmes borates d'alcalin ou alcalino-terreux [BRA-1963, KRO-1965, KON-1975, KAM-1987]. Ces groupements issus de l'association complexe d'unités structurales élémentaires (des triangles plans $(BO_3)^{3-}$ et des tétraèdres $(BO_4)^{5-}$) sont représentés sur la figure 3.B.I.2. Ils peuvent être décrits comme des cycles à six atomes comprenant des atomes de bore et d'oxygène. Dans ces cycles, un ou deux atomes de bore sont en coordinence quatre.

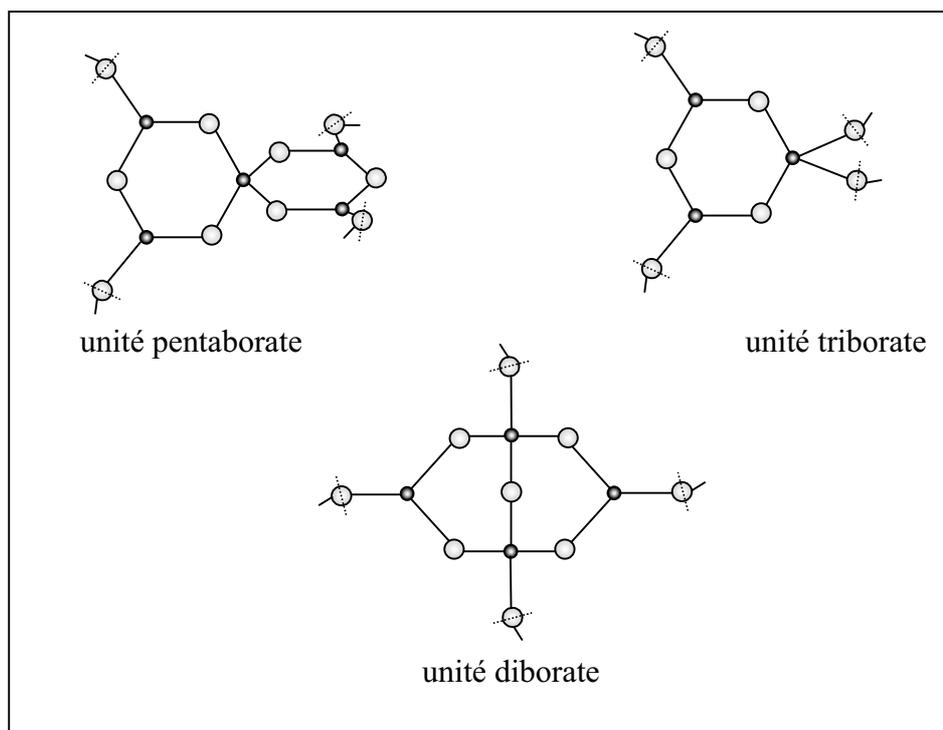


Figure 3.B.I.2 : Groupements structuraux des verres borates constitués d'entités élémentaires (BO_3) triangulaires et (BO_4) tétraédriques.

Les verres borates comprenant une faible concentration en alcalin possèdent un réseau où les interconnexions entre groupements structuraux sont réalisées par les unités élémentaires tétraédriques (BO_4) conférant ainsi un caractère tridimensionnel à la structure. Pour une composition de 30% molaire en oxyde d'alcalin, la fraction d'atome de bore en coordination quatre atteint sa valeur maximale. Puis pour un taux supérieur, la concentration en groupements tétraédriques (BO_4) diminue au profit de groupements (BO_3) présentant des oxygènes non-pontants. Comme conséquence de la formation d'oxygène non pontant, une dépolymérisation progressive du réseau est reportée pouvant aboutir à une rupture complète du réseau vitreux constitué alors de petits groupements borates isolés.

II- Elaboration et caractérisation physico-chimique des verres (1-x) $LaMgB_5O_{10}$:x TiO_2 ou Nb_2O_5 avec (x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4)

II.1- Elaboration

Les verres borates sont préparés à partir des réactifs La_2O_3 (Johnson Matthey, 99,99%), MgO (Cerac, 99,95%), B_2O_3 (Aldrich 99,9%), TiO_2 (Aldrich, 99,99%), Nb_2O_5 (Aldrich, 99,99%) en proportions stœchiométriques. Néanmoins, les pertes probables en B_2O_3 pendant la fusion sont compensées par un excès de cet oxyde (6%) introduit dans le mélange de départ. Le mélange finement broyé est ensuite placé dans un creuset en platine, lui-même introduit dans un four. La température est progressivement portée à $1350^\circ C$ en effectuant un

palier de 30 minutes. Puis, le liquide est coulé dans un moule en graphite préchauffé à environ 250°C pour limiter les chocs thermiques lors de la trempe. Les contraintes au sein du matériau sont ensuite relaxées par un recuit de 10 heures à une température inférieure de 30°C à sa température de transition vitreuse. La fusion et la trempe pour les matériaux contenant de l'oxyde de niobium ou de titane sont réalisées sous courant d'oxygène pour éviter l'éventuelle réduction du niobium ou de titane. Les verres obtenus sont parfaitement transparents et incolores. Cependant, une légère coloration jaune-marron apparaît pour les concentrations très riches en oxyde de titane.

II.2- Dosages et mesures des masses volumiques

Les matériaux vitreux ont été dosés par le service d'analyse central de Vernaison (CNRS) permettant ainsi de vérifier les proportions des différents éléments présents dans les verres. Les résultats sont en bon accord avec les quantités initialement introduites, néanmoins un léger excès en lanthane est observé pour l'ensemble des échantillons.

Les masses volumiques des verres ont été systématiquement mesurées par la méthode hydrostatique. Les compositions ainsi que les masses volumiques des différents verres sont reportées dans le tableau 3.B.I.1

Matériaux vitreux	ρ (g/cm ³)	La (%)		B (%)		Mg (%)		Nb (%) ou Ti (%)	
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Matrice LaMgB ₅ O ₁₀	3,47	38,2	36,8	14,1	14,3	5,7	6,4		
0,9LaMgB ₅ O ₁₀ :0,1TiO ₂	3,52	36,7	36,0	13,5	14	5,9	6,3	1,4	1,4
0,8LaMgB ₅ O ₁₀ :0,2TiO ₂	3,54	35,8	34,9	12,7	13,6	5,3	6,1	3,0	3,0
0,7LaMgB ₅ O ₁₀ :0,3TiO ₂	3,55	35,0	33,8	12,4	13,1	5,1	5,9	4,8	5,0
0,6LaMgB ₅ O ₁₀ :0,4TiO ₂	3,57	33,4	32,2	12,2	12,5	4,8	5,6	7,6	7,4
0,9LaMgB ₅ O ₁₀ :0,1Nb ₂ O ₅	3,63	36,0	34,1	13,2	13,3	4,9	6,0	5,1	5,0
0,8LaMgB ₅ O ₁₀ :0,2Nb ₂ O ₅	3,67	31,8	31,5	11,3	12,2	4,4	5,5	10,4	10,5
0,7LaMgB ₅ O ₁₀ :0,3Nb ₂ O ₅	3,71	30,5	28,3	11,1	11,0	3,9	4,9	15,5	16,2
0,6LaMgB ₅ O ₁₀ :0,4 Nb ₂ O ₅	3,76	25,6	25,0	9,5	9,7	4,3	4,4	20,9	22,3

Tableau 3.B.I.1 : Composition en pourcentage massique et masse volumique des différents verres borates de niobium ou de titane (incertitude : ± 0,5 % massique).

II.3- Analyse thermique différentielle

Nous avons déterminé les températures de transition vitreuse et de cristallisation par analyse thermique différentielle dont les résultats sont reportés dans le tableau suivant. Concernant les verres des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ ou Nb_2O_5 , la température de transition vitreuse est pratiquement indépendante du taux en oxyde de métaux de transition introduit.

Une étude réalisée sur des systèmes vitreux borates d'alcalin a clairement montré la dépendance vis à vis de la composition des propriétés physiques telle la température de transition vitreuse. Cette dernière reliée à la rigidité du réseau dépend effectivement du nombre moyen de liaisons B-O pontantes (B-O-B) par nombre d'atomes de bore. L'insertion d'oxyde alcalin M_2O de faible rayon ionique favorise la formation d'entités borates tétraédriques, alors que la formation d'atomes de bore tricoordonnés avec un oxygène non pontant est favorisée par des cations de plus grosse taille ce qui se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse [KAM-1997].

Par analogie, les résultats observés précédemment pourraient être ainsi expliqués par la formation d'un réseau borate de moins en moins rigide. Celui-ci serait constitué de façon croissante par des unités structurales où l'atome de bore se présente en coordinence trois avec des atomes d'oxygène non pontants parallèlement à une diminution des unités tétraédriques (BO_4) assurant les connexions entre les différents groupements structuraux.

Composition	Tg (°C)	Tc (°C)	$\Delta T = Tc - Tg$
Matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$	669	863	194
0,9 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,1 TiO_2	667	862	195
0,8 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,2 TiO_2	666	848	182
0,7 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,3 TiO_2	665	843	178
0,6 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,4 TiO_2	660	838	178
0,9 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,1 Nb_2O_5	660	854	194
0,8 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,2 Nb_2O_5	651	855	204
0,7 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,3 Nb_2O_5	648	829	181
0,6 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:0,4 Nb_2O_5	643	820	177

Tableau 3.B.I.2 : Températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borates de niobium ou de titane.

III- Caractérisation structurale des verres

Une étude par RMN du ^{11}B réalisée par N. El Jouhari *et al.* avait mis en évidence la grande similitude de l'ordre à courte distance dans le verre $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ et le cristal de même composition. La proportion de bore tétracoordonné ainsi obtenu est de $58 \pm 4 \%$ dans le matériau vitreux. Le réseau vitreux de la matrice possède vraisemblablement une organisation relativement proche du composé cristallisé [JOU-1996].

La structure du composé cristallisé a été parfaitement déterminée par diffraction des rayons X à partir d'un monocristal de $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (Figure 3.B.I.3). Cette structure de symétrie monoclinique ($P2_1/c$) peut être décrite brièvement comme un empilement de feuillets parallèles au plan $(\bar{1}02)$ où les atomes de magnésium et de lanthane, assurant la cohésion du réseau, s'insèrent entre les couches. Chacun de ces feuillets est constitué de groupements de tétraèdres (BO_4) et de triangles (BO_3) reliés par leurs sommets. L'atome de lanthane se place dans un site de coordinence dix, entouré de trois tétraèdres (BO_4) et de deux triangles (BO_3). L'atome de magnésium occupe un octaèdre distordu avec quatre distances normales (2,06 à 2,09Å) et deux plus longues (2,29 et 2,31 Å). Ces octaèdres sont associés en dimères par une arête commune. Ils assurent le lien entre les chaînes en zig-zag parallèles à l'axe b formées par les polyèdres $[\text{LaO}_{10}]$ associées par des arêtes [SAU-1980].

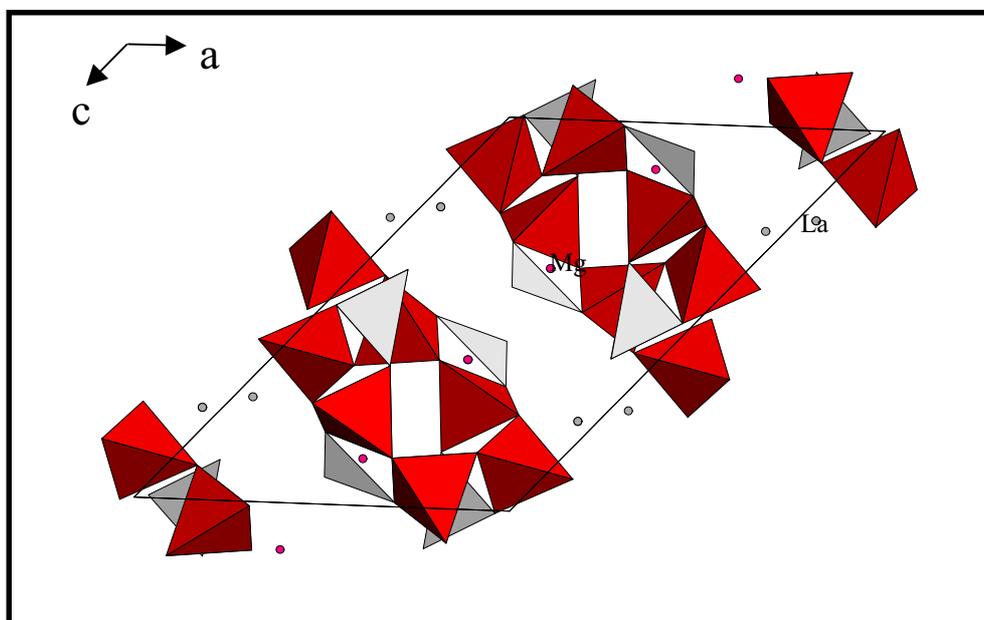


Figure 3.B.I.3 : Projection de la structure de $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ sur le plan (101) où sont représentés les polyèdres de coordination du bore.

Etant donnée l'importante diffusion des groupements niobates ou titanates par comparaison avec celle des groupements borates, nous ne pouvons déterminer à partir des seuls spectres Raman, l'évolution de l'organisation du réseau borate suivant l'addition croissante d'oxyde de niobium ou de titane.

La caractérisation structurale de nos matériaux vitreux a donc nécessité l'utilisation de la spectroscopie infrarouge de réflexion ainsi que la spectroscopie EXAFS pour préciser l'environnement des atomes de niobium et de titane.

III.1- Spectroscopie infrarouge

III.1.1- Conditions d'enregistrement et d'analyse

Les verres borates $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}\text{-TiO}_2$ ou Nb_2O_5 sont étudiés en spectroscopie infrarouge de réflexion dans les mêmes conditions décrites dans le chapitre 2.

Les données ont été enregistrées entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} et nous limitons le spectre entre 400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour ne pas prendre en compte la réflexion de la face arrière. La représentation $v\text{Im}(\epsilon)$ utilisée, issue de la conversion de Kramers-Kröning, permet de situer les fréquences des modes d'absorption.

III.1.2- Résultats et discussion

La complexité des spectres infrarouges liée à la grande diversité des groupements structuraux présents dans les verres borates ne permet pas une interprétation aisée. Les attributions des bandes des spectres infrarouges observées pour nos échantillons vitreux sont principalement basées sur les travaux de Krogh-Moe et Kamitsos *et al.* réalisés sur les verres borates d'alcalin et alcalino-terreux [*KRO-1965, KAM-1987, KAM-1991*].

Afin de donner une interprétation plus précise des différentes régions d'absorption, Rulmont *et al.* considèrent l'éclatement en deux composantes du domaine de vibration considéré pour chaque unité structurale élémentaire (BO_3) et (BO_4). Ces deux composantes correspondent aux vibrations d'élongation de liaison (B-O^-) non-pontante et à celles associées à la liaison pontante (B-O ou B-O-B) plus longue attendue à des fréquences plus basses [*RUL-1996*].

Araujo *et al.*, étudiant le système vitreux $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ par spectroscopie infrarouge, indiquent également la coexistence de groupements (BO_3) ($\nu_{\text{as}} \text{B-O} = 1383\text{ cm}^{-1}$) et (BO_4) (ν_{as}

B-O = 965 cm^{-1}) confirmant le rôle modificateur de l'ion La^{3+} dans la structure du verre borate [ARA-1997].

Les figures 3.B.I.4 et 3.B.I.5 illustrent l'évolution des bandes d'absorption pour les verres de composition $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{TiO}_2$ ou Nb_2O_5 (avec $0 \leq x \leq 0,4$).

En accord avec les résultats Krogh-Moe et Kamitsos *et al.*, trois régions d'absorption distinctes sont effectivement observées sur les spectres infrarouges de nos matériaux vitreux :

- $1450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$: vibrations d'élongation antisymétrique de la liaison B-O dans les unités triangulaires BO_3 ,
- $1100\text{-}850\text{ cm}^{-1}$: $\nu_{\text{as (B-O)}}$ dans les unités tétraédriques (BO_4),
- $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$: vibrations de déformation $\delta(\text{O-B-O})$ ou $\delta(\text{B-O-B})$.

- Matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ -

• Dans le domaine de fréquence des triangles (BO_3) :

La bande de plus haute fréquence sur le spectre de la matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ vers 1368 cm^{-1} est associée à la vibration $\nu_{\text{as (B-O)}}$ de groupements borates comprenant divers arrangements d'anneaux à six membres. Cette bande ne donne pas d'information plus précise sur la nature de ces unités structurales.

Une deuxième bande, dans la région de vibration des triangles BO_3 , apparaît vers 1268 cm^{-1} . Cette bande peut être assignée :

- soit à la vibration d'élongation B-O dans des groupements boroxols (B_2O_3 vitreux : 1260 cm^{-1}) ou triborates et pentaborates [KRO-1965],
- soit à la vibration d'élongation B-O dans les unités pyroborates $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ ou orthoborates BO_3^{3-} (composés cristallins pyroborates et orthoborates vers respectivement 1250 et 1270 cm^{-1}) [KAM-1987].

• Dans la région de vibration des tétraèdres (BO_4), trois bandes à 1050 cm^{-1} , 888 cm^{-1} et 960 cm^{-1} forment un massif relativement large.

- Les bandes à 1050 cm^{-1} et 888 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison B-O dans des groupements triborates et/ou pentaborates.

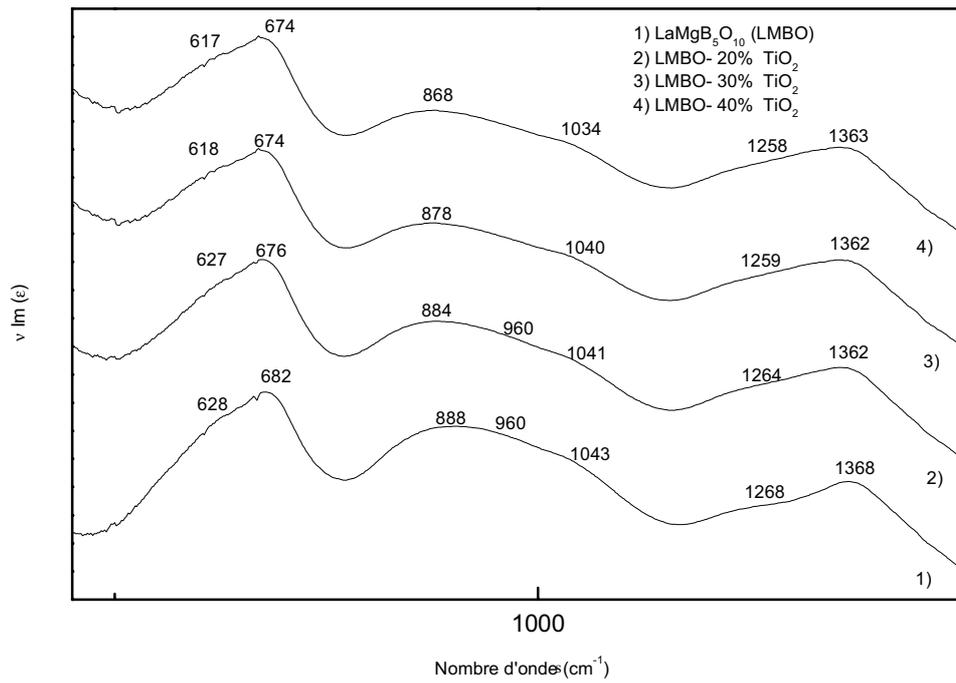


Figure 3.B.III.2 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'ondes des verres borates de niobium.

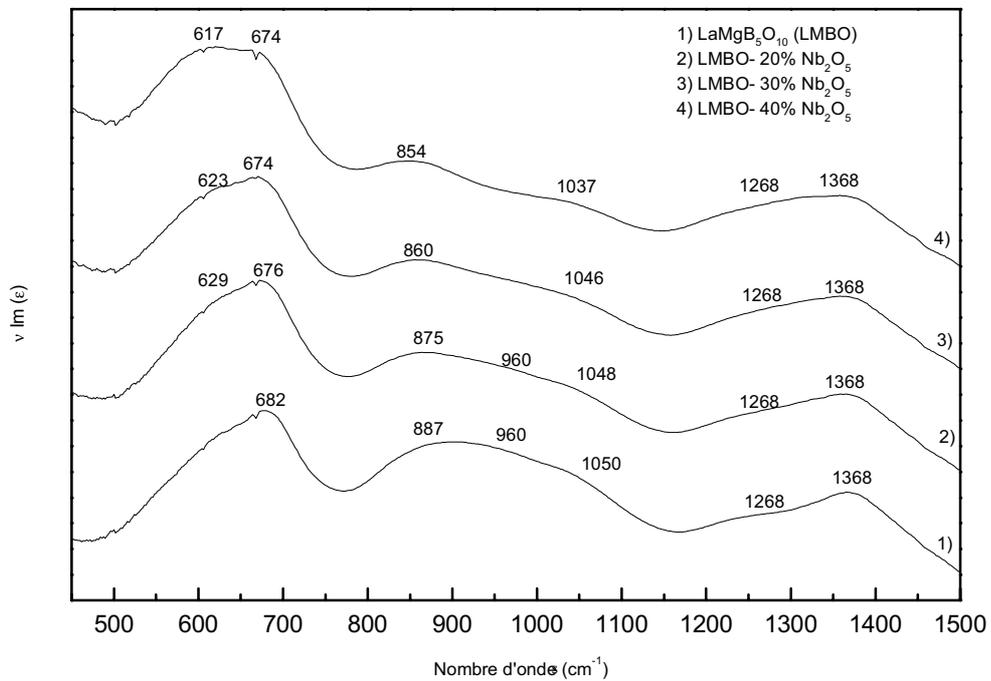


Figure 3.B.III.3 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'ondes des verres borates de titane.

- Les vibrations d'élongation associées aux tétraèdres (BO_4) des groupements structuraux diborates donnent lieu à l'absorption observée vers 960 cm^{-1} , par analogie avec le composé diborate de lithium (à 970 cm^{-1}) [KRO-1965].

• La bande vers $690\text{-}620\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation O-B-O et B-O-B issues de la contribution de plusieurs unités structurales composées de triangles (BO_3) ou des groupements complexes d'anneaux contenant un ou deux tétraèdres (BO_4).

- Influence de l'introduction d'oxyde de titane ou de niobium sur le réseau borate -

Les spectres infrarouges semblent subir des modifications comparables lors de l'introduction de niobium ou de titane avec un caractère plus marqué pour la série de composition $(1-x) \text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 0,4$).

• La région d'absorption des unités (BO_4) montre une décroissance générale en intensité relative lors de l'introduction d'oxyde de métaux de transition, ceci est d'autant plus visible pour l'oxyde de niobium.

Plus spécifiquement, l'intensité de la bande à 960 cm^{-1} associée aux groupements diborates décroît clairement relativement à celles à 1050 et 888 cm^{-1} attribuées aux groupements triborates ou/et pentaborates. Dans les deux systèmes vitreux $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}\text{-TiO}_2$ ou Nb_2O_5 , on assiste à l'accroissement d'une bande dans la région de 1268 à 1258 cm^{-1} ainsi qu'un déplacement des bandes à 888 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} vers des fréquences plus basses et enfin un épaulement dans le domaine des bandes de déformation B-O-B.

La croissance progressive de la bande à 1268 cm^{-1} avec l'introduction d'oxydes de métaux de transition, à corrélérer avec la décroissance significative du domaine de vibration (BO_4), est vraisemblablement le reflet de la formation supplémentaire d'atomes de bore en coordinence trois au détriment du bore en coordinence quatre présent notamment dans les groupements de type diborates.

• L'épaulement observé vers 630 cm^{-1} pourrait être associé à l'émergence d'une bande d'absorption liée à la vibration d'élongation de la liaison Nb-O (ou Ti-O suivant le système considéré) dans des sites octaédriques en accord avec la littérature (cf. chap 3.A.III.1.3) se superposant aux vibrations de déformation du réseau borate.

Un récapitulatif des positions et attributions des bandes pour la série de verres borates de niobium ou de titane est présenté dans le tableau suivant :

Assignation	Position (cm ⁻¹) Matrice	Position (cm ⁻¹) Nb ₂ O ₅ ou TiO ₂
Vibration d'élongation dans le triangle (BO₃)		
v _{as} (B-O) dans différents anneaux borates	1368	1370-1363
v _{as} (B-O) anneau boroxol ou dans des groupements tri, tétra, pentaborates	1268	1268-1258 (↗)
v _{as} (B-O) unité pyroborate et/ou orthoborate	1268	1268-1258 (↗)
Vibration d'élongation dans le tétraèdre (BO₄)		
v _{as} (B-O) groupements tri, tétra, pentaborates	1050	1050-1035 (↘)
v _{as} (B-O) groupement diborate	960	960 (↘↘)
v _{as} (B-O) groupements tri, tétra, pentaborates	888	888-854 (↘)
Vibration de déformation (B-O-B) et (O-B-O) et Vibration d'élongation (Nb-O) ou (Ti-O)		
δ(O-B-O) et δ(B-O-B) et v _{as} (Nb-O) ou (Ti-O)	682, 628	676-674 628-617 (↗↗)

Tableau 3.B.I.3 : Positions en fréquences et attributions des bandes infrarouges pour la série de verres borates de niobium ou de titane (↗ ou ↘ indique l'évolution de l'intensité de la bande avec le taux en oxyde ajouté).

Par analogie avec les systèmes borates vitreux alcalin et alcalino-terreux [KAM-1997], nous pouvons conclure que l'addition de TiO₂ ou de Nb₂O₅ dans le réseau semble transformer progressivement les tétraèdres rigides (BO₄) en des triangles plus flexibles (BO₂O⁻) avec un oxygène non pontant. Ce réarrangement structural local favorise l'insertion des atomes de niobium ou de titane probablement en coordinence six.

III.2- Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman des verres des deux systèmes $(1-x) \text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{TiO}_2$ ou Nb_2O_5 (avec $0 \leq x \leq 0,4$) sont présentés sur les figures 3.B.I.6 a et b. Ils ont été enregistrés en polarisation parallèle (VV) de 70 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 à 3 cm^{-1} en utilisant un spectromètre dont les caractéristiques sont détaillées au chapitre 2.

III.2.1- Matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$

Cinq bandes d'intensité significative sont observées à 681, 769, 840, 930-960 et 1400 cm^{-1} sur le spectre Raman de la matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (figures 3.B.I.6 a et b et tableau 3.B.I.4).

La bande la plus intense à 769 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration symétrique de la liaison B-O d'un anneau à six membres contenant un ou deux tétraèdres $[\text{BO}_4]$. En outre, l'absence de la bande caractéristique à 806 cm^{-1} indique que le réseau vitreux ne comporte quasiment pas d'unité boroxol.

Le massif entre 930 et 980 cm^{-1} est certainement issu de plusieurs contributions. Etant donné la proportion d'oxyde modificateur et la quantité d'atomes de bore en coordinence quatre dans la matrice vitreuse, cette large bande doit certainement correspondre majoritairement aux vibrations d'unités constituées d'anneaux contenant un ou deux tétraèdres $[\text{BO}_4]$ (pentaborate, triborate et diborate) et en plus faible proportion à celles des liaisons B-O d'unités orthoborates.

La bande à 840 cm^{-1} correspond vraisemblablement à la bande de vibration ($\nu_{(\text{B-O})}$) d'unités pyroborates $(\text{B}_2\text{O}_5)^4+$, ce qui est confirmé par la présence d'une bande de plus faible intensité à 1280 cm^{-1} ($\nu_{(\text{B-O})}$).

L'étalement de la bande vers 681 cm^{-1} est certainement dû à un recouvrement des bandes de diffusion de différentes unités structurales. Cette large bande tire certainement son origine de la vibration d'unités pentaborates. Néanmoins, les unités métaborates de type anneaux et chaînes diffusent dans cette gamme de fréquence ainsi que plus faiblement les groupements diborates. La présence des unités diborates est corroborée par les bandes peu intenses vers 525 cm^{-1} et à 1110 cm^{-1} [KAM-1987]. Enfin dans le domaine de plus haute fréquence, **la large bande vers 1400 cm^{-1}** est due à la vibration des liaisons B-O des triangles BO_3 possédant un oxygène non-pontant.

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des positions en fréquences et les attributions pour la matrice $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ ainsi que celles de quelques composés borates vitreux ou cristallisés issues de la littérature.

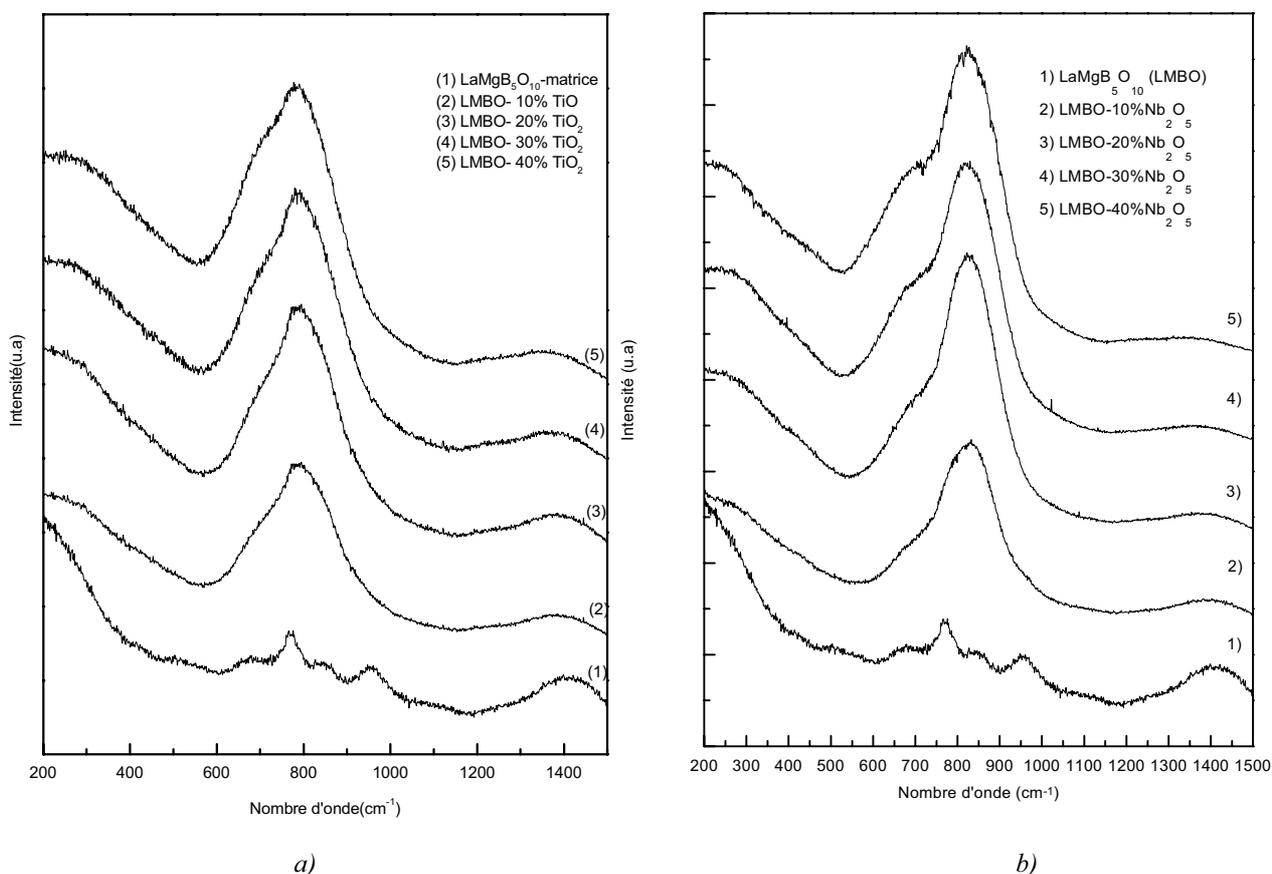
Attribution	Matrice (cm^{-1})	Références (cm^{-1})
ν_s (B-O) dans différents anneaux borates à six membres contenant un ou deux tétraèdres $[\text{BO}_4]$.	769	760-780 cm^{-1} verres $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)
ν_{as} (B-O) groupements tri, tétra, pentaborates. ν_s (B-O) groupements pentaborates	Massif 930-980 681	925 unité pentaborate $\text{K}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$ cristallisé 660 verres borates de lithium
ν_s (B-O) groupement diborate	Massif 930-980 681	composé $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 930, 970 et 980 670
ν_s (B-O) groupement diborate ν_s (B-O) tétraèdre (BO_4) particulièrement dans les unités diborates	525 1100	
ν_s (B-O) anneau boroxol		806 cm^{-1} (B_2O_3 vitreux)
ν_s (B-O $^-$) des triangles BO_3 possédant un oxygène non-pontant	1400	1400-1500 verres $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).
ν_s (B-O) d'unité métaborate de type anneau et chaîne	681	respectivement 630 et 725 $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (>40% mol en oxyde alcalin)
ν_s (B-O) d'unité pyroborate (B_2O_5) ⁴⁻	840 1280	840 et 1280 composé cristallin pyroborate
ν_s (B-O $^-$) d'unités orthoborates BO_3 ³⁻	Massif 930-980	927 cm^{-1} orthoborate de lithium cristallisé $3\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Tableau 3.B.I.4 : Positions en fréquences et attributions des bandes Raman pour la matrice vitreuse et composés borates issus de la littérature [CHR-1990,KAM-1987].

III.2.2- Verres (1-x) $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$:x TiO_2 et Nb_2O_5 (avec $0,1 \leq x \leq 0,4$)

Lors de l'introduction d'oxyde de titane ou de niobium dans la matrice, deux bandes formant un massif très intense relié aux vibrations des sites oxygénés du titane ou du niobium apparaissent. Ce massif reste globalement identique quel que soit le pourcentage de TiO_2 ou

de Nb_2O_5 introduit, ce qui indique que la structure locale du titane ou du niobium au sein du verre reste similaire quelle que soit la composition.



Figures 3.B.I.6 a et b : Spectres Raman des verres $(1-y)LaMgB_5O_{10}-yTiO_2$ et $(1-y)LaMgB_5O_{10}-yNb_2O_5$ (avec $y = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$).

- Introduction d'oxyde de niobium -

L'addition d'oxyde de niobium provoque la totale disparition des bandes caractéristiques des verres borates masquées par l'émergence d'une nouvelle **bande intense à 826 cm⁻¹ ainsi qu'un épaulement intense à 700 cm⁻¹**. Une augmentation de la concentration en oxyde de niobium jusqu'à 40% molaire aboutit à un léger déplacement de la fréquence de vibration vers 823 cm⁻¹ et la bande vers 700 cm⁻¹ augmente légèrement en intensité relative.

Le polyèdre de niobium formé dans le verre par interaction avec les groupements borates semble difficilement identifiable étant donné que les vibrations caractéristiques du niobium en coordinence quatre ou six sont relativement proches dans ce domaine de fréquence. Les travaux de E.V. Kolobkova, pour un système borate de niobium [KOL-1989], attribuent la

bande à 815 cm^{-1} aux vibrations des tétraèdres $[\text{NbO}_4]$ majoritaires et l'épaulement à 650 cm^{-1} est associé au polyèdre $[\text{NbO}_6]$.

Néanmoins comme nous l'avons vu précédemment, le site tétraédrique $[\text{NbO}_4]$ est exceptionnel et la coexistence de sites octaédriques et tétraédriques dans les systèmes vitreux silicates et phosphates ne se rencontre que pour des taux relativement faibles en oxyde de niobium. Une autre interprétation peut ainsi être donnée en considérant les deux bandes comme issues de vibration d'élongations de liaisons Nb-O dans un polyèdre $[\text{NbO}_6]$.

D'après la littérature, la bande intense vers 826 cm^{-1} peut être attribuée à un octaèdre $[\text{NbO}_6]$ possédant des liaisons non pontantes et/ou présentant une distorsion relativement importante [FUK-1988]. En outre, cette bande peut traduire une association des octaèdres par leurs sommets, comme pour le composé $\text{Sr}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ isotype de $\text{Sr}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ où les sites occupés par le niobium partageant leurs sommets avec trois octaèdres $[\text{NbO}_6]$ et trois octaèdres $[\text{MgO}_6]$ donnent lieu à une bande vers 830 cm^{-1} [FUK-1988]. De même, $\alpha\text{-NbPO}_5$ présente une bande vers $\nu_{(\text{Nb-O})}$ 800 cm^{-1} reflétant l'association d'octaèdres en chaîne avec une alternance de liaisons courtes et longues.

L'épaulement vers 700 cm^{-1} correspond généralement à l'existence d'octaèdres moins distordus associés entre eux par chaque atome d'oxygène pontant un deuxième atome de niobium comme dans LiNbO_3 (680 cm^{-1}), [FUK-1988].

- Introduction d'oxyde de titane -

Lorsque l'on rajoute de l'oxyde de titane (TiO_2), toutes les bandes de la matrice sont également masquées par l'apparition de **deux nouvelles bandes très intenses autour de 788 cm^{-1} et de 710 cm^{-1}** spécifiques de vibrations Ti-O.

De telles fréquences de vibration entre $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ont été attribuées par beaucoup d'auteurs aux modes de vibration d'élongation Ti-O dans les unités tétraédriques isolées observés dans la phase cristalline Ba_2TiO_4 ($\nu_{(\text{Ti-O})}$ 760 cm^{-1}).

D'après la connaissance courante sur l'organisation structurale dans les verres titanates, des nombres de coordination plus importants peuvent être présents dans nos verres. Selon les travaux de Sakka *et al.* [SAK-1989], les fréquences de vibration Raman des cristaux titanates reflètent la distance Ti-O la plus courte ou la distorsion du polyèdre de coordination de l'ion Ti^{4+} , sans rendre directement compte de la coordination du titane.

- Ainsi la fréquence vers 780 cm^{-1} peut également être associée à des octaèdres déformés $[\text{TiO}_6]$ pouvant présenter une ou plusieurs liaisons Ti-O relativement courtes ($1,85\text{ \AA}$). Pour des fréquences plus basses (740 cm^{-1}) ont été observées des associations d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ formant des chaînes Ti-O-Ti, comme pour le composé NaTiPO_5 [BAM-1988].

L'épaulement vers 710 cm^{-1} peut être attribué à la vibration des liaisons Ti-O dans un site octaédrique plus régulier comme dans le cas de $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$, où les octaèdres sont isolés et peu distordus (725 cm^{-1}) [BLA-1973].

- Pour des fréquences légèrement plus élevées, on observe des pyramides à base trigonale $[\text{TiO}_5]$ comme pour les composés Y_2TiO_5 ($\nu_{(\text{Ti-O})}$ 801 cm^{-1} dont la liaison courte apicale d $\text{Ti-O} = 1,78\text{ \AA}$).

III.2.3- Conclusion de l'analyse Raman

L'étude des verres $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{TiO}_2$ et Nb_2O_5 (avec $0 \leq x \leq 0,4$) par spectroscopie Raman nous a permis de confirmer l'organisation du réseau borate de la matrice obtenue par spectroscopie infrarouge. La matrice vitreuse semble être constituée majoritairement de groupements complexes associant des anneaux à six membres possédant un ou deux tétraèdres $[\text{BO}_4]$. Nous pouvons affirmer de plus, d'après la position des bandes, qu'aucun groupement de type boroxol n'est présent dans la matrice borate. Enfin, la vibration des liaisons B-O⁻ confirme la présence de triangles BO_3 possédant un oxygène non-pontant dans des unités de type pyroborate $(\text{B}_2\text{O}_5)^{3-}$ et métaborate en chaînes et anneaux.

Les spectres Raman n'évoluent pratiquement pas suivant une concentration croissante en oxyde de titane ou de niobium. Ceci traduit une organisation locale des polyèdres de coordination du titane ou du niobium quasi-invariante quel que soit le taux en oxyde de niobium ou de titane au sein de la matrice borate.

Concernant les verres du système borate de niobium, l'analyse des spectres Raman a révélé la coexistence d'octaèdres $[\text{NbO}_6]$ possédant des liaisons non pontantes et/ou présentant une distorsion relativement importante et d'autres, plus symétriques, sans oxygène non pontants. Etant donné les fréquences observées, nous en avons conclu que les octaèdres de niobium semblent s'associer avec au moins un deuxième octaèdre formant un réseau local d'octaèdres $[\text{NbO}_6]$ à une ou deux ou trois dimensions.

Pour les verres borates de titane, le domaine de fréquence des bandes ne permet pas de déterminer avec certitude l'environnement de l'atome de titane. La spectroscopie Raman nous renseigne néanmoins sur la présence très probable d'entités octaédriques distordues présentant au moins une liaison relativement courte (1,85 Å) ; mais nous ne pouvons totalement exclure, avec cette seule technique, la possibilité de rencontrer des entités en coordinence quatre ou cinq.

L'incertitude relative sur l'attribution des bandes Raman associées au polyèdre de coordination du titane ou à celui du niobium devrait être levée grâce à une étude par spectroscopie Exafs au seuil K du titane et du niobium.

III.3- Spectroscopie EXAFS

III.3.1- Conditions expérimentales

Les spectres d'absorption au seuil K du niobium (19022 eV) et du titane (4988 eV) ont été enregistrés à température ambiante en transmission sur un spectromètre de la station EXAFS III. Nous avons utilisé un monochromateur à deux cristaux Si (311) donnant une résolution de 2,5 eV pour le niobium et de 1,5 eV pour le titane. Les intensités incidentes et transmises sont mesurées à l'aide de deux chambres à ionisation remplies d'un mélange hélium-néon.

III.3.2- Seuil K du niobium

Un verre de composition $0,6\text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : 0,4\text{Nb}_2\text{O}_5$ a pu être étudié et nous avons traité les spectres d'absorption X selon le procédé décrit dans le chapitre 2. Les signaux ont été extraits entre 19030 et 19856 eV. La transformée de Fourier du signal EXAFS normalisée et pondérée par k^3 a été effectuée en utilisant une fenêtre de Kaiser (avec $\tau = 2,5$). Les fonctions de phase et d'amplitude tabulées par B.K. Teo *et al.* ont été utilisées. Sur la figure 3.B.I.7 est représenté le module de transformée de Fourier où la couche correspondant aux premiers atomes d'oxygène voisins se distingue nettement. La contribution de la couche d'atomes d'oxygène premiers voisins a été isolée entre 1,10 et 1,89 Å.

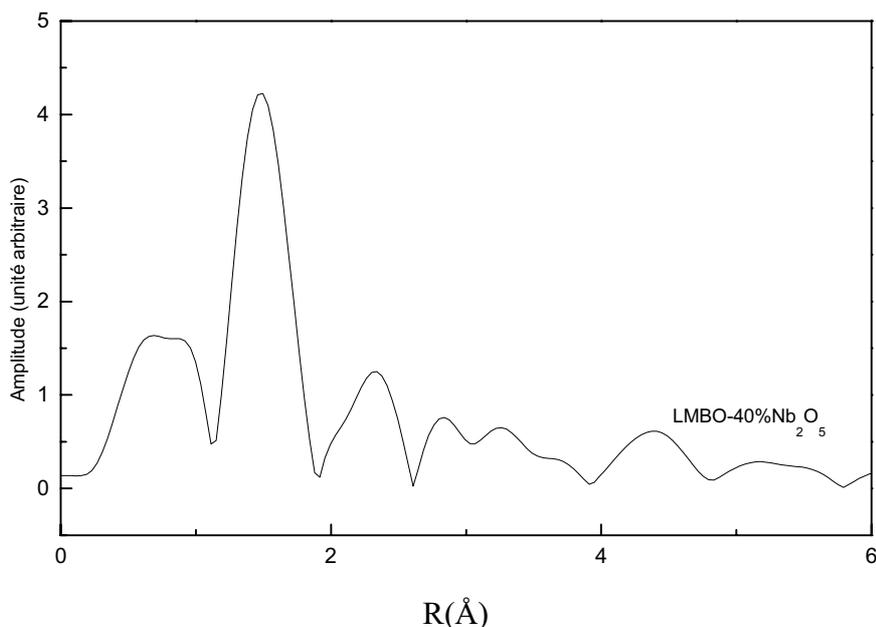


Figure 3.B.I.7 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres du verre $0,6LaMgB_5O_{10}-0,4Nb_2O_5$ (LMBO-40% Nb_2O_5).

Comme pour les verres borophosphates, après avoir tenté de simuler le spectre EXAFS avec un seul type de distance Nb-O, la meilleure simulation est obtenue pour un site formé d'une liaison courte (1,72 Å), d'une liaison longue (2,14 Å), et de quatre liaisons moyennes qui correspondraient à celles situées dans le plan équatorial (tableau 3.B.I.5). Nous avons introduit trois types de distances en fixant le nombre de voisins à 1, 1 et 4 et fait varier les paramètres R_1 , R_2 , R_3 , E_0 , σ , Γ (E_0 , σ , Γ communs aux trois couches) comme l'autorise le choix de l'intervalle de filtrage. Une étude de la deuxième sphère de coordination n'a pu être réalisée pour confirmer l'association des polyèdres $[NbO_6]$ étant donné le faible rapport signal sur bruit.

Verre	N	σ^2 (10^{-3}Å^2)	R ($\pm 0,02$)	E (eV)	ρ facteur d'accord
LMBO-40% Nb_2O_5	1	5,7	1,72	19023,25	$8,1 \cdot 10^{-3}$
	1		2,14		
	4		2,01		

Tableau 3.B.I.5 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination du verre $0,6LaMgB_5O_{10}-0,4Nb_2O_5$ (LMBO-40% Nb_2O_5).

En conclusion, pour ce verre riche en oxyde de niobium, l'EXAFS permet de confirmer la présence prédominante d'octaèdres $[\text{NbO}_6]$, ceci contrairement aux résultats reportés par E.V. Kolobkova. Ces polyèdres $[\text{NbO}_6]$ présentant trois types de distances se rencontrent comme nous avons pu le voir précédemment dans les verres borophosphates de niobium et silicates de potassium et niobium [CAR-1996]. D'après la similitude des spectres Raman quelle que soit la composition, cette conclusion peut être étendue à l'ensemble des verres de la série $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 0,4$).

III.3.3- Seuil K du titane

III.3.3.1- XANES

Les spectres XANES des verres de composition $(1-x)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10} : x\text{TiO}_2$ ($x = 0,2, 0,4$) sont représentés sur la figure 3.B.I.8. Les spectres XANES sont normalisés en prenant le point d'inflexion de la première oscillation après le seuil comme unité. La calibration en énergie est réalisée en utilisant une feuille de titane et permet de ramener la précision sur l'énergie à environ 0,3 eV au niveau du seuil (4966 eV).

Le préseuil observé sur les spectres XANES normalisés est constitué d'un seul pic. Il est la signature d'une absence de centre d'inversion, pour une partie au moins, des sites occupés par le titane.

Nous avons comparé la proportion relative des sites non centrosymétriques dans les deux matériaux vitreux en considérant la hauteur et la position du préseuil. Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau 3.B.I.6.

Lors de l'analyse Raman, nous avons émis l'hypothèse que l'environnement local autour du titane restait inchangé quelle que soit la concentration en oxyde de titane. La position et la hauteur du préseuil pour les deux compositions quasiment équivalentes sont en parfait accord avec cette précédente conclusion.

Nous avons alors comparé la position du préseuil dans ces matériaux à celles de composés cristallisés $\beta\text{Ba}_2\text{TiO}_4$, TiO_2 (anatase) et du verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$ considérés comme des références pour la géométrie du site occupé par le titane (respectivement tétraédrique, octaédrique et pyramide à base carrée) [YAR-1986]. L'énergie du pic des verres borates de titane, en réajustant la calibration de façon à pouvoir comparer les énergies à celles enregistrées lors d'une étude antérieure [CAR-1995], ne correspond pas à l'énergie caractéristique des sites tétraédriques. De plus, les deux spectres des verres borates de titane ne présentent pas le préseuil intense caractéristique d'un atome de titane tétracoordonné observé sur le composé $\beta\text{Ba}_2\text{TiO}_4$. Sa position en énergie se situe dans le domaine des sites pyramidaux à base carrée ou octaédrique.

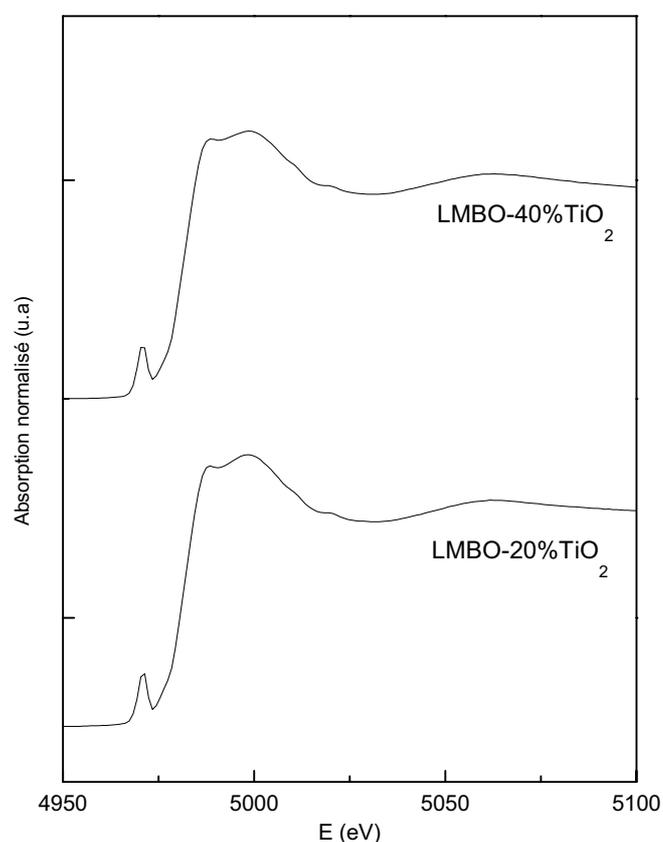


Figure 3.B.I.8 : Spectres XANES des verres borates contenant 20% molaire de titane et 40% molaire de titane (LMBO-20%TiO₂ et LMBO-40%TiO₂ respectivement, calibration feuille de titane $E_{seuil} = 4966$ eV).

L'hypothèse d'une occupation par le titane de sites octaédriques distordus peut être conservée lorsque l'on considère le spectre du composé $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ [PON-1996]. Dans ce composé cristallisé où le titane est en coordinence six, l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ est très déformé avec six longueurs différentes de liaison Ti-O et le préseuil présente un seul pic intense. L'intensité

du préseuil est suffisamment importante pour annoncer effectivement des sites octaédriques non centrosymétriques dans nos verres borates.

Verres	Position du pic ($\pm 0,3$ eV)
Ba ₂ TiO ₄	4968,2
K ₂ O-TiO ₂ -2SiO ₂	4969,5
	4967,5
TiO ₂ (Anatase)	4970,7
	4972,8
LMBO-20%TiO ₂	4970,8
LMBO-40%TiO ₂	4970,9

Tableau 3.B.I.6 : Paramètres du préseuil pour les verres borates de titane (1-x)LaMgB₃O₁₀: xTiO₂ (x = 0,2, 0,4) et les composés de référence [CAR-1995].

III.3.3.2- EXAFS

-Traitement des spectres expérimentaux -

La transformée de Fourier du signal normalisé et pondéré par k^3 a été effectuée en utilisant une fenêtre de Kaiser (avec $\tau = 2,5$). Les fonctions de phase et d'amplitude tabulées par B.K. Teo *et al.* ont été utilisées pour l'ensemble des simulations. L'énergie du seuil est autorisée à varier pour les simulations afin d'assurer le transfert de ces paramètres tabulés à nos matériaux vitreux. Le seuil a été fixé à $E_0 = 4988,4$ eV. Les modules de la transformée de Fourier très voisins pour les deux verres sont représentés sur la figure 3.B.I.9. Sur chaque transformée de Fourier, le premier pic le plus intense correspond à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène premiers voisins.

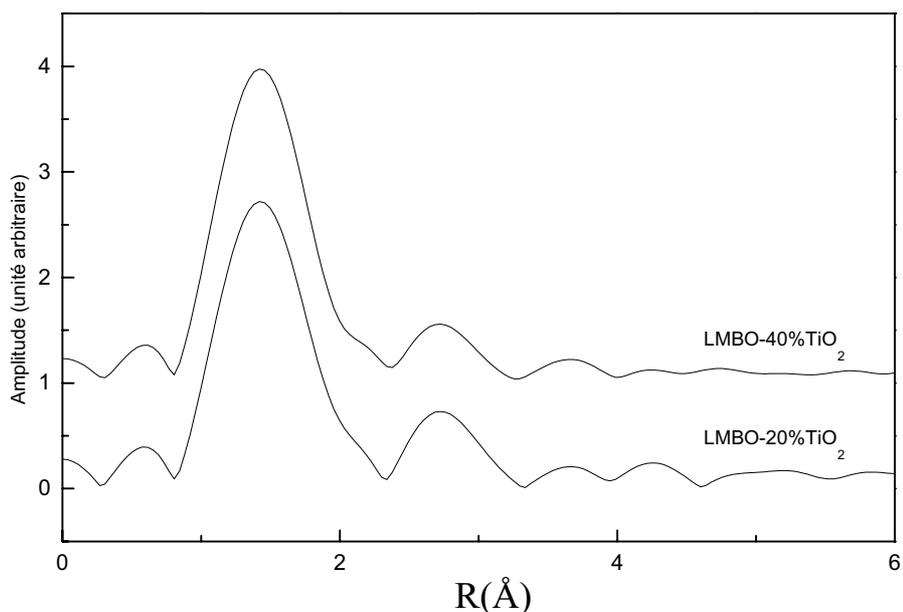


Figure 3.B.I.9 : transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres des verres borates de titane (20 et 40% molaire de titane, LMBO-20%TiO₂ et LMBO-40%TiO₂ respectivement).

- Simulation de la première sphère de coordination-

La contribution de la couche d'oxygènes premiers voisins a été isolée entre 0,78 et 2,35 Å par une transformée de Fourier inverse. Le signal EXAFS résultant a été simulé en utilisant le procédé décrit précédemment.

Pour la première simulation, nous avons supposé une seule distance pour la liaison Ti-O. Les distances obtenues pour les meilleures simulations se situent vers 1,96 Å pour un nombre de voisins égal à six en accord avec les résultats XANES. Ce résultat correspond à la distance moyenne observée dans les octaèdres du composé TiO₂ rutile = 1,97 Å. Cependant les spectres simulés $k^3\chi(k)$ pour les deux verres possèdent une période trop longue pour les faibles valeurs de k et trop courte pour les grandes valeurs de k ce qui est généralement observé lorsque deux distances différentes sont présentes.

Par la suite, nous avons donc introduit deux types de distances dans la simulation. La simulation converge pour deux liaisons Ti-O relativement courtes ($N_1 = 2$, $R_1 = 1,87$ Å) et quatre autres distances plus longues ($N_2 = 4$, $R_2 = 2,02$ Å). Ces résultats très différents de ceux observés pour les verres phosphates, borophosphates ou silicates sont cependant en accord avec les travaux de C. Schmutz *et al.* sur des phosphates de titane amorphes [SCH-1993].

Les résultats des meilleures simulations sont donnés dans le tableau 3.B.I.7. Pour ces simulations, nous avons considéré deux sous-couches où nous avons fait varier R_1 , R_2 , E_0 , σ ,

Γ (E_0 , σ , Γ communs aux trois couches) et fixé le nombre de voisins ($N_1 = 2$ pour la distance courte et $N_2 = 4$ pour la distance longue).

Verres	N	σ^2 (10^{-3}Å^2)	R ($\pm 0,02$)	E (eV)	ρ facteur d'accord
LMBO-20%TiO ₂	2	6	1,87	5002,6	4,8.10 ⁻³
	4		2,02		
LMBO-40%TiO ₂	2	4,8	1,86	5002,6	4,3.10 ⁻³
	4		2,01		

Tableau 3.B.I.7 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des verres (1-y)LaMgB₅O_{10-y}TiO₂ (avec y = 0,2; 0,4, LMBO-20%TiO₂ et LMBO-40%TiO₂ respectivement).

En conclusion, la combinaison de l'analyse des spectres XAFS et Raman nous a permis d'identifier l'environnement local du titane qui n'évolue pas avec un taux croissant en oxyde de titane. Le site occupé par l'atome de titane est un octaèdre distordu présentant deux types de distances, deux courtes (1,87 Å) vraisemblablement non pontantes et quatre plus longues (2,02 Å). La distance la plus courte de l'ordre de 1,87 Å dans le polyèdre de coordination du titane pour les verres borates de titane est en bon accord avec le domaine de fréquence Raman attendu pour un octaèdre [TiO₆] distordu présentant de telles liaisons non pontantes.

III.4- Conclusion

Les analyses réalisées en spectroscopie infrarouge ont permis de caractériser le réseau borate et de suivre son évolution avec l'introduction d'oxyde de niobium ou de titane. La matrice vitreuse semble être principalement constituée de groupements complexes associant des anneaux à six membres possédant un ou deux tétraèdres [BO₄]. La proportion de liaisons B-O⁻ non pontantes présentes initialement dans des unités de type pyroborate (B₂O₅)³⁻ et métaborate en chaînes et anneaux, est augmentée par l'introduction d'oxyde de niobium ou de titane. Les tétraèdres BO₄ se transforment progressivement en des triangles BO₂O⁻ avec un oxygène non pontant favorisant l'insertion des atomes de niobium ou de titane.

L'analyse couplée des résultats Raman et EXAFS a permis de montrer que la structure locale autour de l'ion de transition n'évolue quasiment pas avec l'accroissement de sa concentration dans la matrice borate.

Plus précisément, le niobium s'insère dans des sites octaédriques distordus présentant une liaison courte (1,72 Å), une liaison longue (2,14 Å), et quatre liaisons moyennes dans le plan équatorial. Selon les résultats Raman, les octaèdres semblent s'associer partiellement par mise en commun de leurs sommets de sorte qu'il se forme une alternance de liaisons courtes et longues comme dans le cas de α -NbPO₅.

En ce qui concerne les verres borates de titane, l'étude EXAFS indique que le titane adopte une coordinence six et présente deux types de distances, quatre longues (2,02 Å) et deux plus courtes (1,86 Å). Le polyèdre distordu où l'atome de titane est probablement déplacé vers une arête est donc non centrosymétrique.

IV- Propriétés optiques

IV.1- Spectroscopie UV-Visible-pIR en transmission

Les spectres de transmission des verres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-Vis-pIR CARY 2415 (Varian) entre 200 nm et 2000 nm. L'ensemble des matériaux présente le même type de spectre de transmission que celui présenté sur la figure 3.B.I.10.

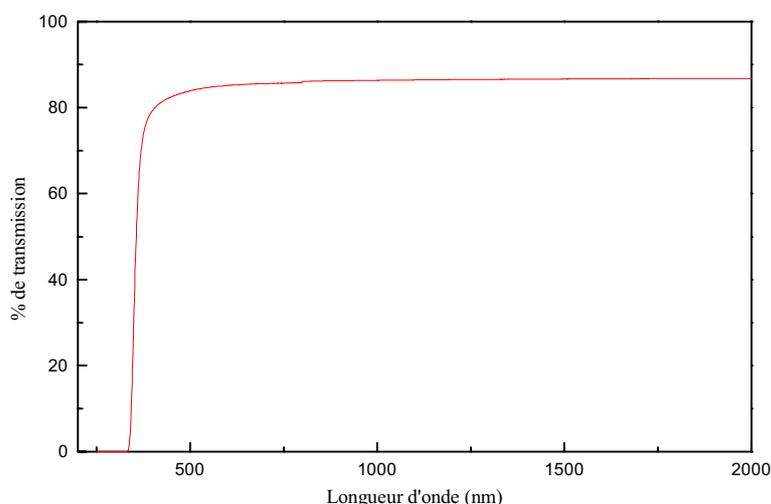


Figure 3.B.I.10 : Spectre de transmission du verre borate de titane contenant 40% molaire de titane.

Les verres borates à base d'oxyde de titane ou de niobium transmettent dans un large domaine de longueur d'onde, de la région proche infrarouge au visible. Le pourcentage de transmission variant entre 80% et 90% est relié au fait qu'un certain pourcentage de pertes est dû aux réflexions multiples sur les deux faces du verre.

Verres LaMgB ₅ O ₁₀ (LMBO)	λ_c	Ec
LMBO-matrice	204	6
LMBO-10%Nb ₂ O ₅	302	4,1
LMBO-20%Nb ₂ O ₅	314	3,9
LMBO-30%Nb ₂ O ₅	325	3,8
LMBO-40%Nb ₂ O ₅	336	3,7
LMBO-10%TiO ₂	321	3,9
LMBO-20%TiO ₂	326	3,8
LMBO-30%TiO ₂	329	3,8
LMBO-40%TiO ₂	334	3,7

Tableau 3.B.I.8 : Longueur d'onde et énergie de coupure pour les verres borates à base d'oxyde de niobium ou de titane.

La matrice borate a une longueur d'onde de coupure d'environ 204 nm légèrement plus basse que celle de la matrice borophosphate. L'introduction d'oxyde de titane ou de niobium diminue le domaine de transmission des verres à matrice borate, ce qui se caractérise par un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les hautes longueurs d'onde (Tableau 3.B.I.8). Ceci a également été observé pour les verres borophosphates et relié à une transition électronique des orbitales principalement localisées sur l'oxygène vers les orbitales antiliantes principalement localisées sur le niobium ou le titane.

IV.2- Mesures de la susceptibilité d'ordre trois

Les mesures des indices linéaires et non-linéaires des verres borates utilisant un interféromètre Mach-Zehnder décrit dans le chapitre 2 sont actuellement en cours. Le verre borate avec 40% molaire de titane a été mesuré à la longueur d'onde 1,5 μ m ainsi que les verres borophosphates de sodium et de titane pour comparaison. Les indices linéaires, non-linéaires et la susceptibilité d'ordre trois mesurés à 1,5 μ m sont donnés dans le tableau 3.B.I.9.

Verres	n_0 ± 0.03	n_2 ($10^{-19} \text{m}^2/\text{W}$) $\pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ ($10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$) $\pm 10\%$
BPNa-26,3%TiO ₂	1,65	1,07	0,53
BPNa-33,3%TiO ₂	1,66	1,61	0,79
BPNa-42,2%TiO ₂	1,71	2,35	1,16
LMBO-40%TiO ₂	1,74	1,14	0,56

Tableau 3.B.I.9: Résultats des mesures des indices linéaires et non-linéaires du verre borate avec 40% molaire de titane et des verres borophosphates de sodium et de titane (BPNa correspond à la composition 0.95 NaPO₃, 0.05 Na₂B₄O₇), à la longueur d'onde 1,5μm.

L'introduction de cations (Ti⁴⁺), de configuration d⁰ dans la matrice vitreuse contribue de façon prépondérante aux non-linéarités des verres et la variation de n₂ dépend de la polarisabilité de la liaison Ti-O. La valeur observée pour le verre borate contenant 40% molaire de TiO₂ est en accord avec la concentration volumique en titane relativement faible, du même ordre de grandeur que celle du verre borophosphate contenant 26,3% molaire en oxyde de titane.

Pour les verres borates de titane, les atomes (Ti⁴⁺) occupent des sites moins asymétriques et ne présentent pas de liaison aussi courte que dans le cas des verres borophosphates de titane. Dans ces derniers verres, les atomes de titane ont effectivement tendance à occuper un mélange de site octaédrique et pyramidal à base carrée. Lorsque les verres s'enrichissent en oxyde de titane, la proportion augmente en site pyramidal à base carrée en formant des enchaînements Ti-O-Ti-O avec alternance de liaisons courtes et longues à l'origine de l'exaltation de leurs valeurs de susceptibilités non-linéaires d'ordre trois.

IV.3- Traitement de poling et mesures de la génération de second ordre

Les résultats obtenus en génération de second harmonique pour les verres borates sont rassemblés ci-dessous. Ils ont fait l'objet d'une étude à la fois en température (200°C à 400°C par pas de 50°C) et en tension (2kV à 5kV par pas de 0,5kV) avant d'aboutir à du signal de SH. Ces verres présentent une réponse non-linéaire de second ordre pour des compositions contenant des proportions les plus riches en oxydes de métaux de transition (TiO₂ ou Nb₂O₅) supérieure à 20% molaire. Une dépendance du signal suivant la composition est ainsi clairement visible pour ce type de matériaux. Contrairement aux phosphates, la matrice ne semble pas donner de signal du moins dans la limite de sensibilité de cette technique. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les verres à base de titane, il semblerait que

l'augmentation de la susceptibilité d'ordre trois intrinsèque et/ou la concentration en entité hyperpolarisable du matériau améliorent la réponse de GSH.

Référence		GSH Laser Nd:YAG	
SiO ₂ Hérasil		I(2 ω) = 100 u.a	
Composés	T _g (°C)	Traitement de poling	Signal observé I(2 ω) (u.a)
LaMgB₅O₁₀	667	300°C, 4,5kV, 5h	non détectable
LaMgB ₅ O ₁₀	20% TiO ₂	300°C, 4,5kV, 5h	0,04 ± 0,005
	30% TiO ₂		0,8 ± 0,1
	40% TiO₂		5 ± 0,1
LaMgB ₅ O ₁₀	30% Nb ₂ O ₅	300°C, 4,5kV, 5h	0,02 ± 0,005
	40% Nb ₂ O ₅		0,03 ± 0,005

Tableau 3.B.I.10: Résultats des mesures en GSH ainsi que les conditions de poling optimales pour obtenir du signal.

Un modèle théorique appelé “théorie des groupements anioniques” a été proposé par Chen pour les susceptibilités non-linéaires optiques dans les cristaux. La susceptibilité non-linéaire dans les cristaux inorganiques serait reliée à un effet localisé induit par l'interaction entre l'onde lumineuse incidente et les électrons de certains clusters anioniques. Ainsi, le coefficient de génération de second harmonique du cristal est déterminé selon Chen comme résultant de la superposition géométrique de l'ensemble de tous les coefficients de GSH microscopiques des groupements anioniques considérés ([MO₆] où dans notre cas M = Nb, Ti, unité [PO₄] pour les phosphates, unité [BO₄]...) [CHE-1986].

- L'influence de la matrice hôte ne peut pas complètement être exclue, même si contrairement au verre borophosphate, la matrice exempte d'ions de transition ne présente pas de réponse non-linéaire. Suivant les études réalisées par Lawandy *et al.* [NAG-1995], une dépendance de la GSH en fonction de la composition en bore a été mise en évidence dans un verre borosilicate de barium. Ils ont expliqué ce comportement en reliant le maximum de l'intensité du signal de SH à la présence plus importante d'entité [BO₃] pouvant présenter des oxygènes non pontants au détriment d'entités [BO₄]. Les verres borates de compositions les plus riches en oxyde de niobium ou de titane présentent effectivement une proportion maximale en entités [BO₃] et oxygènes non pontants.

- L'évolution du réseau borate peut, d'un autre côté, avoir une influence sur la polarisation des unités $[\text{TiO}_6]$ ou $[\text{NbO}_6]$ visiblement responsable de la non-linéarité optique, les phénomènes de GSH étant effectivement fonction de la polarisabilité des sites actifs. Par ailleurs, Chen a pu montrer que pour des unités $[\text{MO}_6]$ non isolées l'efficacité de la GSH dépend de leurs modes de distorsion. L'origine des propriétés optiques de doublage de fréquence dans les verres borates de titane ou de niobium peut ainsi être reliée aux phénomènes de distorsion et de polarisation des unités octaédriques $[\text{TiO}_6]$ ou $[\text{NbO}_6]$.

La réponse de SH observée pour les verres plus riches en oxyde de titane ou de niobium ne semble pas être liée à une distorsion croissante du site octaédrique étant donné les résultats obtenus en Raman ou EXAFS mais très certainement à une augmentation de la proportion d'entités hyperpolarisables et/ou de la susceptibilité d'ordre trois. Les résultats obtenus pour nos verres borates montrent une plus grande efficacité des entités $[\text{TiO}_6]$ vis à vis des octaèdres $[\text{NbO}_6]$ à corréler éventuellement à une différence de polarisabilité entre la liaison Ti-O et Nb-O. D'autre part, l'association des entités hyperpolarisables peut générer une exaltation de l'hyperpolarisabilité $\langle\beta\rangle$ moléculaire par délocalisation des électrons le long de la liaison Ti-O-Ti-O comme a pu le montrer E. Fargin par calcul ab-initio [CAR-1997]. Cette association des octaèdres $[\text{TiO}_6]$ dans le verre borate à 40% molaire en TiO_2 , qui présente un signal de SH nettement plus fort, n'a cependant pas pu être clairement mise en évidence par spectroscopie Raman ou EXAFS. Cela reste purement expectatif et il peut aussi y avoir des problèmes de conductivité dans ces verres non élucidés.

V- Conclusion

L'influence des ions de transition a clairement été mise en évidence dans ces matériaux borates pour la génération de second harmonique. Les résultats obtenus sur ces matériaux, même s'ils ne présentent pas des valeurs aussi intéressantes que celles des verres borophosphates, offrent des perspectives encourageantes pour les verres riches en oxyde de titane. Effectivement, le verre contenant 40% molaire de titane possède une réponse non-linéaire du même ordre de grandeur que les verres borophosphates.

Ces résultats pourraient certainement être considérablement améliorés avec l'application d'une tension importante qui semble vraisemblablement être le facteur limitatif pour observer du signal dans ces matériaux, et/ou un traitement de cyclage pour le verre le plus riche en oxyde de titane. L'application d'une tension importante pourrait être facilitée par un poling réalisé sous un vide secondaire.

B.II- Les verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-MgO}$

I- Introduction

Les verres à base d'oxyde de tellure (IV) sont considérés comme d'excellents candidats pour des applications optiques grâce à leurs propriétés physiques attractives comme leurs indices de réfraction élevés, leur bonne transmission en infrarouge ou leurs constantes diélectriques importantes. De plus, ils suscitent un très grand intérêt dans la communauté scientifique pour leurs propriétés optiques non-linéaires. Depuis peu, nous nous intéressons aux verres à base d'oxyde de tellure pour la GSH et ce chapitre présente les premiers résultats obtenus. Récemment la possibilité de doublage de fréquence a effectivement été démontrée lorsque ces verres étaient soumis à un traitement de poling [TAN-1993].

Malgré une forte absorption à 380-400nm, ces derniers présentent plusieurs intérêts vis-à-vis de la non-linéarité d'ordre deux :

- ✓ Tout d'abord, leurs susceptibilités non-linéaires d'ordre 3 sont parmi les plus élevées pour les verres oxygénés. L'origine des valeurs, environ 20 à 50 fois celle de la silice [NAS-1990], est maintenant bien comprise : les hyperpolarizabilités gouvernant la réponse optique non-linéaire sont liées à la présence de la paire électronique $5s^2$ présente sur l'atome de tellure (IV) ([BER-1994, SAB-1997, JEA-1998]).
- ✓ D'autre part, ils possèdent une température de transition vitreuse relativement basse (300-350°C) permettant un poling à une température très proche mais légèrement inférieure à la température de transition vitreuse
- ✓ De plus, la structure des verres à base d'oxyde de tellures paraît intéressante pour l'optique non-linéaire de second ordre car ils sont composés d'entités structurales asymétriques. Ces entités sont reliées entre elles par des ponts $\text{Te}_{\text{ax}}\text{O}_{\text{eq}}\cdots\text{Te}$ en mettant en commun un oxygène (une liaison axiale et une liaison équatoriale). L'environnement local de l'atome de tellure peut effectivement être décrit soit comme (Figure 3.B.II.1):

- **une bipyramide à base triangulaire TeO_4E** (incluant le doublet électronique non lié E) : deux atomes d'oxygène sont en position dite axiale ($d_{\text{Te-Oax}} \approx 2,11\text{\AA}$; $\hat{A}_{(\text{Oax}-\text{Te}-\text{Oax})} \approx 160^\circ$) et les deux autres atomes d'oxygène sont situés dans le plan équatorial ($d_{\text{Te-Oeq}} \approx 1,90\text{\AA}$; $\hat{A}_{(\text{Oeq}-\text{Te}-\text{Oeq})} \approx 100^\circ$), la paire libre électronique $5s^2$ du tellure occupe également ce plan déformant la bipyramide,

- **une pyramide trigonale TeO_3** : le sommet est occupé par le tellure et la base est formée par les trois atomes d'oxygène, la paire électronique $5s^2$ étant dirigée perpendiculairement et à l'opposé de la base pyramidale,

- ou **en coordinence 3+1** : Intermédiaire entre les deux situations précédentes, l'atome de tellure est alors lié à trois atomes d'oxygène à des distances comparables et le quatrième à une distance supérieure à $2,2\text{\AA}$. Cette configuration distordue est probablement la plus réaliste.

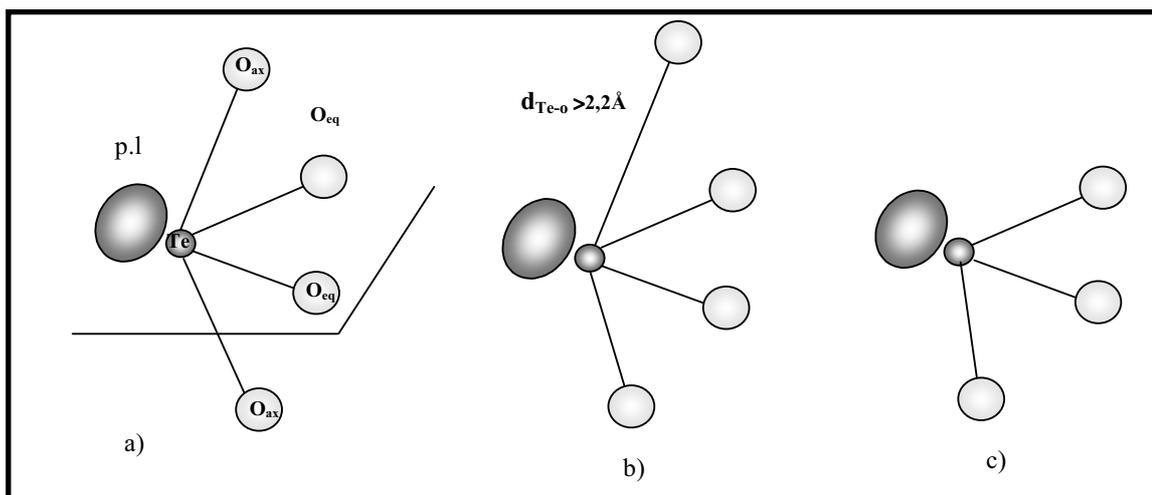


Figure 3.B.II.1 : Illustration de l'état de coordination des atomes de tellure dont la paire libre (p.l) est également représentée a) bipyramide trigonale TeO_4 b) polyèdre TeO_{3+1} c) TeO_3 pyramide trigonale [SHI-1996].

L'objectif principal de cette étude est l'établissement d'un signal de second harmonique dans des verres massiques à base d'oxyde de tellure par une procédure de poling adaptée.

Nous avons sélectionné un système, sur la base de travaux d'une équipe japonaise [TAN-1-1996, TAN-2-1996], comprenant une forte concentration en TeO_2 et des ions de transition à configuration d^{10} (Zn^{2+}) ($\chi^{(3)}$ élevé), dont la synthèse est facilitée par la présence d'ion Mg^{2+} . Du point de vue de l'élaboration, une faible addition d'un oxyde modificateur permet effectivement la formation

d'un verre stable fortement concentré en TeO_2 alors que l'oxyde de tellure pur ne peut prendre une forme vitreuse sans une trempe extrêmement rapide (méthode dite d'hypertrempe).

Ces matériaux doivent, en outre, posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques afin de supporter un traitement de poling.

II- Elaboration et caractérisation physico-chimiques

II.1- Elaboration

Des essais préliminaires de poling sur des matériaux vitreux à base d'oxyde de tellure ont révélé des problèmes de fragilité pour ces verres et ont permis d'aboutir à la conclusion suivante : une bonne pureté des réactifs est nécessaire pour l'obtention de verres pouvant supporter un traitement de poling. En effet, la présence de Na de l'ordre de 3% massique provoque un rapide claquage diélectrique du verre. Le verre est alors détérioré formant des domaines concentriques inhomogènes en composition comme le souligne la photo 3.B.II.1 obtenue par microscopie électronique à balayage MEB. Par analyse de fluorescence X, nous avons détecté au niveau des disques une concentration anormale de sodium avoisinant 10% à 15% massique (Na^+) après le traitement de poling sur la surface anodique.

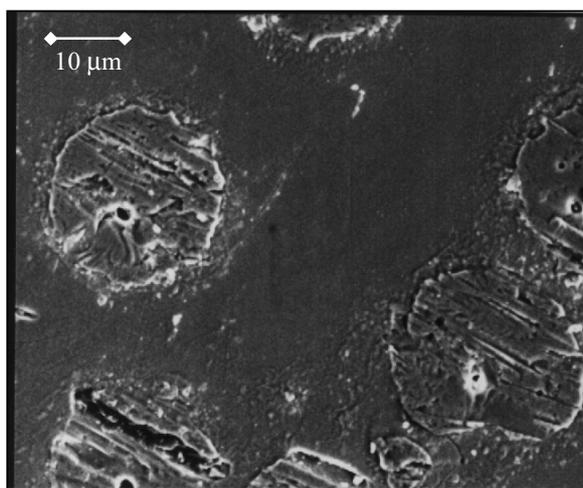


Photo 3.B.II.1 : Image de la surface anodique d'un verre à base d'oxyde de tellure contenant 3% molaire de sodium après un traitement de poling.

Les réactifs utilisés pour l'élaboration des verres tellures sont des poudres commerciales dont la pureté et la provenance sont indiquées dans le tableau suivant.

réactif	Fournisseur	pureté
α -TeO ₂ (paratellurite)	Cerac	99.9996%
ZnO	Cerac	99.9996%
MgO	Cerac	99.9995%

Tableau 3.B.II.1 : provenance et pureté des réactifs.

Les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques et finement broyés dans un mortier, en vue d'obtenir un échantillon vitreux d'environ 6g. La poudre est ensuite placée dans un creuset en platine puis est portée directement à la fusion à une température variant de 900°C à 950°C pendant 20 minutes. Le creuset est agité au milieu de la fusion pour assurer une parfaite homogénéité du mélange réactionnel. Le liquide est alors trempé entre deux plaques de graphite préchauffées à environ 200°C pour limiter les chocs thermiques lors de la trempe. Le verre est ensuite recuit, généralement à une température inférieure de 30°C à sa température de transition vitreuse pendant 10h afin de relaxer les contraintes mécaniques infligées au matériau lors de la trempe. La pesée des réactifs se fait avec le port d'un masque et de gants et la fusion du mélange se pratique sous hotte où le port d'un masque à oxygène est obligatoire pour des raisons de sécurité.

II.2- Dosages

Afin de vérifier la composition de chaque verre élaboré, nous avons dosé les différents éléments présents par microscopie électronique à balayage couplé d'un système d'analyse. Ce dernier équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet d'analyser la surface d'un matériau suite à son interaction avec un faisceau d'électrons balayant l'échantillon. Le MEB est très proche de la microsonde électronique dans son concept ne différant qu'au niveau du système d'imagerie plus développé par rapport au système d'analyse quantitative moins sensible. Les résultats obtenus, notamment sur deux échantillons de même composition théorique, montrent une bonne correspondance entre les pourcentages molaires théoriques et expérimentaux.

	% mol. théorique	verre n°1 (% mol.)	Verre n°2 (% mol.)	% mol. théorique	verre (% mol.)
MgO	5	4,12±0,44	3,84±0,47	10	9,98±0,42
TeO ₂	70	70,80±0,76	70,56±0,80	70	70,46±0,82
ZnO	25	25,07±0,92	25,60±0,97	20	19,56±0,86

Tableau 3.B.II.2 : Dosage par analyse EDS des différents verres.

II.3- Mesures des densités et analyse thermique différentielle

Les résultats des mesures de densité effectuées ($\pm 0,02\text{g/cm}^3$) sur les échantillons ainsi que ceux des analyses thermiques sont reportés dans le tableau suivant. Nous remarquons une faible diminution de la température de transition vitreuse et de la masse volumique lorsque l'on augmente la concentration en magnésium qui tendrait à révéler une diminution de la rigidité du réseau.

Composé	Tg(°C)	Tc(°C)	Masse volumique (g/cm^3)
70TeO ₂ -25ZnO-5MgO	342	398	5,39
70TeO ₂ -20ZnO-10MgO	337	407	5,33

Tableau 3.B.II.3 : Température de transition vitreuse et de cristallisation et masse volumique des verres à base d'oxyde de tellure.

III- Caractérisations structurales par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des deux verres du système MgO-ZnO-TeO₂ sont présentés sur la figure 3.B.II.2. Ils présentent des formes relativement similaires avec trois bandes principales situées à environ $740\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$, $410\text{-}420\text{ cm}^{-1}$.

L'étude par diffusion Raman des verres du système ZnO-TeO₂ a été réalisée par T. Sekiya *et al.* dont l'attribution des bandes est résumée dans le tableau ci-dessous :

Positions des bandes (cm ⁻¹)	Attribution
790	$\nu_{\text{Te-O}^-}$ (TeO ₃₊₁ et TeO ₃)
740	$\nu_{\text{Te-O}}$ (TeO ₃₊₁)
640	$\nu_{\text{Te-O}}$ (TeO ₄)
400	$\nu_{\text{Te-O}}$ (réseau continu de groupements TeO _n)
280	$\nu_{\text{Te-O}}$ (TeO ₃ ayant des oxygènes non pontants)

Tableau 3.B.II.4 : Entités détectées par T. Sekiya *et al.* par spectroscopie Raman dans les verres du système TeO₂-ZnO [SEK-1994].

Lorsque le pourcentage en ZnO augmente, l'accroissement en intensité d'une large bande vers 740 cm⁻¹ au détriment de celle à 650cm⁻¹, respectivement attribuées aux vibrations des groupements TeO₃₊₁ et TeO₄, est visible [SEK-1994, BER-1995].

L'évolution de la structure d'un verre à base d'oxyde de tellure avec l'introduction croissante d'oxyde alcalin (R = Li, Na, K, Rb, Cs...) a également été étudiée. Pour un taux croissant en ions modificateurs, T. Sekiya *et al.* ont proposé un modèle de coupure des ponts Te-O-Te du réseau vitreux continu TeO₂, entraînant la formation progressive d'entités TeO₃₊₁ [SEK-1992].

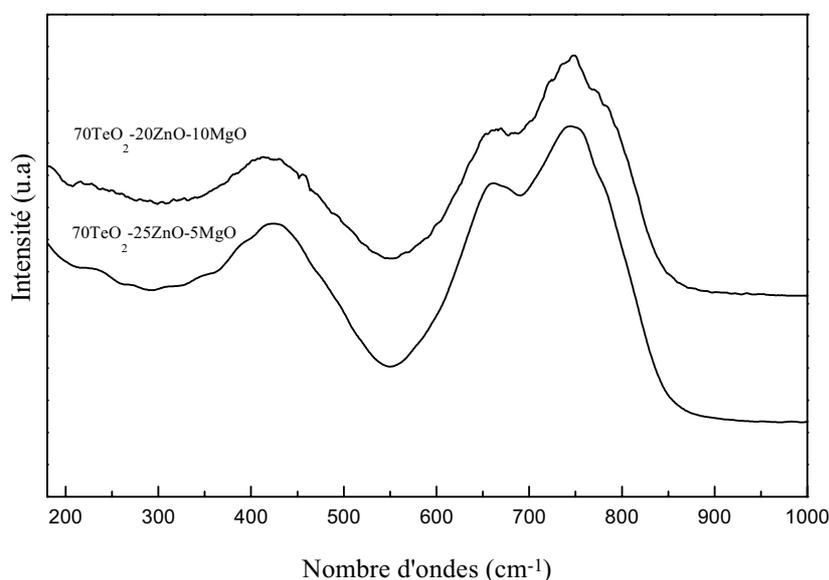


Figure 3.B.II.2 : Spectres Raman des verres à base d'oxyde de tellure, de zinc et magnésium.

Les spectres Raman de nos échantillons présentent également une intensité de la bande vers 750 cm^{-1} (TeO_{3+1}) supérieure à celle située à environ 670 cm^{-1} (associée aux TeO_4). Pour la concentration la plus riche en MgO, le rapport des intensités des deux bandes I_{750}/I_{670} semble augmenter. Cette observation indique l'accroissement de la concentration en entités TeO_{3+1} au détriment des motifs TeO_4 .

Nous observons, de plus, un épaulement à plus haut nombre d'ondes (780 cm^{-1}) pour cette composition. Nous pouvons attribuer, en accord avec Sekiya *et al.* cette dernière vibration aux groupements Te-O^- des polyèdres TeO_{3+1} et TeO_3 . Parallèlement, la bande située à 450 cm^{-1} , relative aux modes de déformation $\delta\text{Te-O-Te}$ s'atténue légèrement démontrant la diminution des enchaînements $\text{Te}_{\text{eq}}-\text{O}^{\cdots}\text{Te}_{\text{ax}}$ d'un réseau continu d'entités TeO_n ($n= 4, 3+1$ et/ou 3). On note de plus une large bande diffuse peu intense vers 300cm^{-1} qui pourrait être attribuée au mode de vibration des pyramides TeO_3 ayant des oxygènes non pontants.

En conclusion, l'augmentation de la teneur en modificateur MgO dans ces verres, où nous avons substitué l'oxyde MgO à ZnO pour une teneur en TeO_2 constante, semble s'accompagner d'une légère transformation des entités TeO_4 vers des entités TeO_{3+1} puis TeO_3 éventuellement.

IV- Propriétés optiques

IV.1- Spectroscopie UV-visible-PIR en transmission

Ces spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre double faisceau UV-Visible-PIR CARY 2415 (Varian). Ils ont été normalisés et ramenés à une épaisseur constante de l'échantillon égale à 1mm de manière à pouvoir les comparer.

Les verres à base de TeO_2 transmettent sur un large domaine de longueurs d'ondes, de la région du visible jusqu'à l'infrarouge lointain (spectre 3.B.II.5). L'introduction d'un oxyde alcalino-terreux (MgO) dans le système TeO_2 décale légèrement la longueur d'onde de coupure λ_c vers l'UV. L'addition d'un oxyde alcalino-terreux semble donc améliorer les propriétés de transmission des verres vis à vis des systèmes TeO_2 -ZnO. Les valeurs de longueurs d'ondes et d'énergies de coupures pour les tellures de zinc sont issues de la thèse d'A. Berthereau [BER-1995].

Verres	E_c (eV)	λ_c (nm)
75TeO-25ZnO*	3,44	360
70TeO-30ZnO*	3,46	358
70TeO-25ZnO-5MgO	3,59	346
70TeO-20ZnO-10MgO	3,63	342

Tableau 3.B.II.5 : Fréquence de coupure λ_c et énergie de coupure des verres à base d'oxyde de tellure de magnésium et zinc et tellure de zinc [BER-1995].

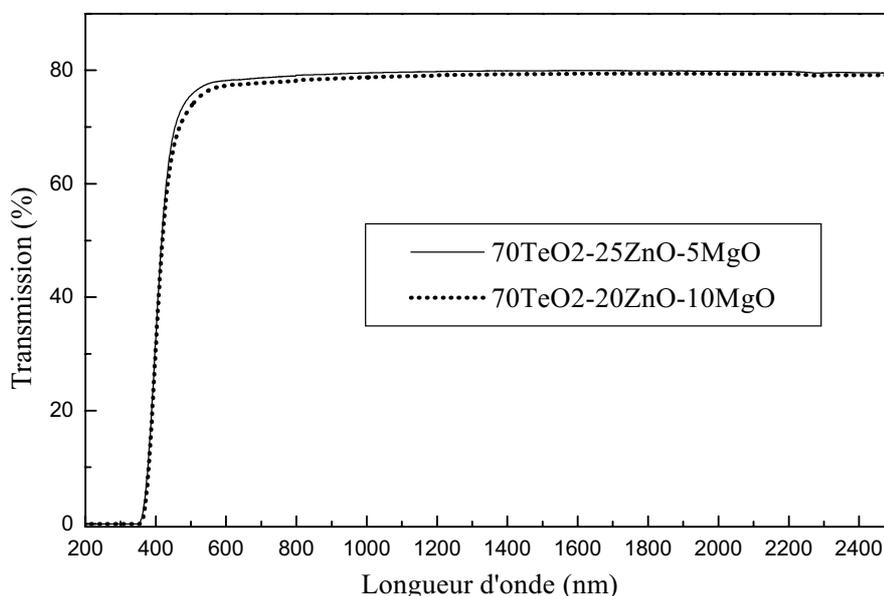


Figure 3.B.II.3 : Spectres de transmission des verres tellures de magnésium et zinc.

IV.2- Rappels des propriétés optiques non-linéaires de troisième ordre des verres à base d'oxyde de tellure

Comme nous l'avons souligné précédemment, les indices non-linéaires des verres à base d'oxyde de tellure sont jusqu'à cinquante fois supérieurs à ceux de la silice vitreuse et les électrons $5s^2$ sont à l'origine de cette non-linéarité élevée.

L'évaluation des polarisabilités moyennes par calculs ab-initio des entités (TeO_n) constitutives du réseau vitreux a permis de conclure que les entités (TeO_4) (bipyramide à base triangulaire)

possèdent une polarisabilité supérieure à celle des entités (TeO₃) (pyramide trigonale) [BER-1995]. Ainsi les verres à base de TeO₂ présenteront un indice non-linéaire n_2 d'autant plus important qu'ils seront constitués d'entités (TeO₄).

Les performances des verres à base d'oxyde de tellure peuvent être renforcées par la présence d'un deuxième oxyde de métal lourd fortement polarisables tels Tl₂O, Bi₂O₃, PbO ou par celle d'oxyde de métaux de transition de configuration d^0 (Nb₂O₅, WO₃) ou d^{10} (ZnO).

L'introduction d'un ion modificateur change généralement la structure du verre en transformant progressivement les entités (TeO₄) en (TeO₃₊₁) puis (TeO₃). Cette évolution a tendance à décroître l'indice n_2 non-linéaire. Cependant, si l'ion modificateur possède une paire électronique libre ns^2 , n_2 augmente lorsque le taux d'oxyde modificateur croît. Les valeurs de l'indice non-linéaire n_2 les plus élevées sont à ce jour celles des verres du système TeO₂-Tl₂O où l'addition d'un cation Tl (I) à paire électronique ns^2 libre renforce l'hyperpolarisabilité du verre à base d'oxyde de tellure. L'indice non-linéaire est effectivement deux fois plus important que celui du verre SF59 mesuré à 1,5 μ m [JEA-1998].

Les mesures sur nos deux verres sont en cours mais à titre indicatif, la valeur de l'indice linéaire et non-linéaire mesurés à 800 nm pour deux verres du système binaire TeO₂-ZnO est indiquée ci dessous :

Verres	n_0 ± 0.03	n_2 $(10^{-19} \text{m}^2/\text{W}) \pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ $(10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2) \pm 10\%$
75TeO ₂ -25ZnO	2,13	15,3	12,2
70TeO ₂ -30ZnO	2,11	14,7	11,5
SF59	1,97	9	6

Tableau 3.B.II.6 : Résultats des mesures des indices linéaires et non-linéaires des verres du système TeO₂-ZnO et SF59 à la longueur d'onde de 800 nm [BER-1995].

IV.3- Traitement de poling et génération de second harmonique

Le traitement de poling des verres à base d'oxyde de tellure est délicat, il nécessite le contrôle rigoureux de la montée en température, de l'application de l'électrode et de la haute tension.

Nous avons considéré les conditions de poling de l'équipe japonaise pour les systèmes ZnO-TeO₂ ou ZnO-MgO-TeO₂ [TAN-1994]. La dépendance de la GSH en fonction de la température du poling pour le dernier système a clairement été démontrée [TAN-1-1996, TAN-2-1996]. L'intensité de la SH augmente, atteint un maximum vers 280°-290° puis décroît lorsque la température augmente.

Référence SiO ₂ Hérasil		GSH Laser Nd:YAG I(2ω) = 100 u.a		
Composés		Tg (°C)	Traitement de poling	Signal observé I(2ω) (u.a)
70TeO₂	25ZnO-5MgO	342	280°C, 3,5kV, 30min	6 ± 0,5
	20ZnO-10MgO	337		10 ± 0,8

Tableau 3.B.II.7 : Résultat des mesures en GSH sur des verres 70TeO₂-25ZnO-5MgO et 70TeO₂-20ZnO-10MgO

Nous nous sommes donc placés à une température susceptible de présenter le maximum de signal (280°C). Nous avons alors rencontré des problèmes, de cristallisation ou de tache noire liée très certainement à la réduction en tellure métallique, résolus par un temps de poling réduit à 30mn. En dessous de 2kV (280°, 1h), aucun signal de second harmonique n'a été enregistré.

Nous avons obtenu du signal de SH sur ces deux verres grâce à un traitement de poling adapté (280°, 3,5kV, 30mn) avec une montée lente en température, une application progressive du champ électrique externe et une trempe beaucoup moins brutale que celle des verres borophosphates ou borates.

Le verre présentant 10% molaire en MgO donne le signal de SH le plus important. Le rapport $I_{pp}(SH_{5\%MgO}) / I_{pp}(SH_{10\%MgO}) = 0,6$ correspond à celui enregistré par Tanaka *et al.* pour une température de poling fixée à 280°C. Ces valeurs pour des temps de poling très courts donnent des résultats presque comparables à ceux des verres borophosphates.

✓ D'autre part nous avons tenté pour des verres du système TeO₂-Nb₂O₅-MgO de poler les échantillons de composition 85TeO₂-15Nb₂O₅-5MgO et 85TeO₂-10Nb₂O₅-10MgO. Nous avons alors obtenu le même signal pour les deux verres ($I_{pp}(SH) \approx 3$ u.a pour un poling à 280°C, 2,5 kV, 30mn).

Les conditions n'ont pas été optimisées pour ces verres mais nous obtenons, malgré la différence de composition, le même ordre de grandeur pour l'intensité du signal SH que pour le système ZnO-MgO-TeO₂.

Dans le cas des verres à base d'oxyde de tellure, l'origine de la GSH serait largement liée à une orientation des dipôles sous l'action du champ électrique externe. Les régions non-linéaires sont généralement considérées comme supérieures à la longueur de cohérence, contrairement aux systèmes vitreux polarisés loin de leurs températures de transition vitreuse (silice, borophosphate). La région où prendrait place le phénomène de réorientation des dipôles électriques serait plus étendue à l'intérieur du volume des verres.

Des études précédentes ont montré que l'intensité du signal de SH semble augmenter avec un accroissement de la concentration en ZnO dans le système binaire ZnO-TeO₂ [TAN-1994]. Ce phénomène a été expliqué sur la base de l'augmentation de la flexibilité du réseau du verre. En effet le nombre d'entités pyramidales à base triangulaire TeO₃ augmente proportionnellement avec la concentration de ZnO ainsi que le nombre d'oxygènes non pontants. Dans un verre où la flexibilité du réseau vitreux est importante, l'orientation des sites polaires du tellure peut avoir lieu plus facilement.

Vraisemblablement, ce raisonnement peut s'adapter au système vitreux ZnO-TeO₂-MgO dont la rigidité du réseau vitreux semble s'atténuer suivant les résultats de l'analyse thermique différentielle avec l'accroissement en MgO. Un accroissement d'entité TeO₃ et TeO₃₊₁ avec l'augmentation en MgO est en effet confirmé par les résultats de spectrométrie Raman. Ainsi l'orientation des dipôles électriques dans la direction du champ électrique externe pourrait être à l'origine de l'anisotropie optique dans ces verres.

V- Caractérisation par spectroscopie d'absorption X-(E.X.A.F.S)

Une étude EXAFS au seuil K du tellure pour le verre 70TeO₂-25ZnO-5MgO polé a été réalisée afin de mettre en évidence les effets de réorientation des entités polaires oxygénées du tellure. Cette expérience a été effectuée en modifiant l'angle d'incidence entre le faisceau RX et la normale à la surface du matériau (Figure 3.B.II.4).

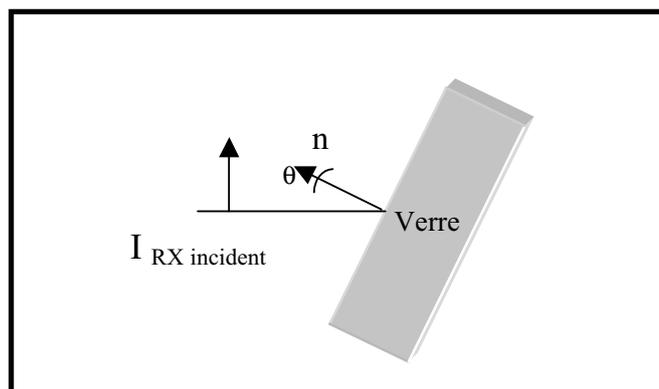


Figure 3.B.II.4 : Angle entre le faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon d'épaisseur égale à 2 mm (avec un angle $\theta \approx 0^\circ, 20^\circ$ et 40°).

En effet, le rayonnement synchrotron étant polarisé linéairement, nous avons pu réaliser une expérience en fonction de l'angle entre le champ électrique E de l'onde électromagnétique et la surface du matériau.

Les spectres EXAFS au seuil K du tellure (31813 eV) ont été enregistrés au LURE sur la station EXAFS III en fluorescence X avec un monochromateur à double réflexion de Bragg constitué de deux cristaux et fournissant une résolution de l'ordre de 2,5 eV.

Sur la figure 3.B.II.5, les premières oscillations EXAFS de la première couche autour de l'atome de tellure sont nettement visibles et sont très différentes suivant les trois angles d'incidence entre le faisceau RX et la normale à la surface du matériau distincts. De même, la figure 3.B.II.6 représentant l'allure du seuil révèlent des différences pour des angles variables.

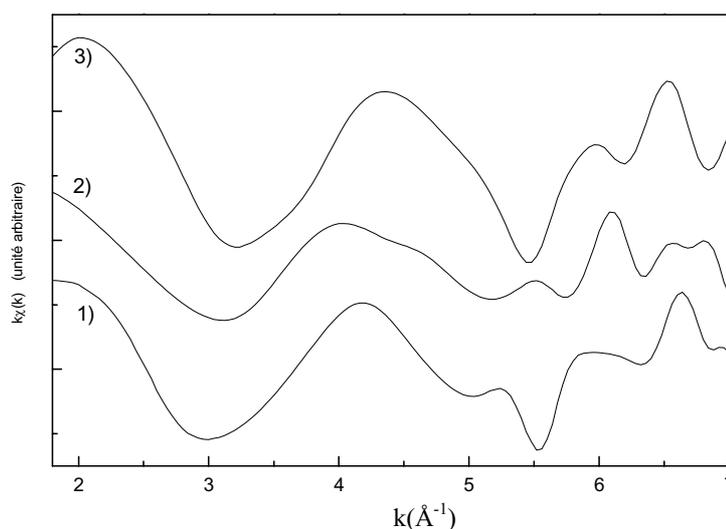


Figure 3.B.II.5 : Oscillations EXAFS de la première couche du verre $70\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO}\text{-}5\text{MgO}$ après poling suivant trois angles différents (1) le faisceau est orienté suivant la normale à la surface du matériau, 2) avec un angle d'environ 20° , 3) avec un angle d'environ 40° .

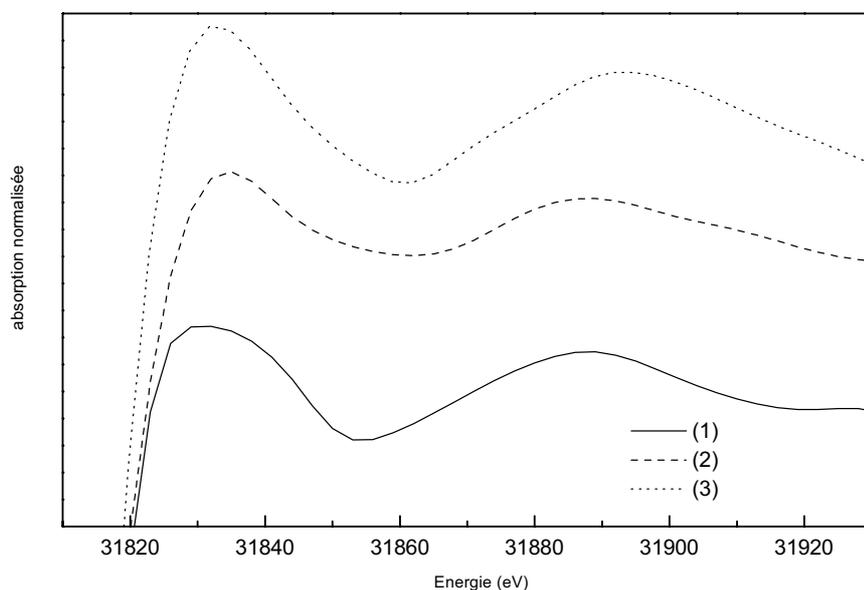


Figure 3.B.II.6 : Seuil du spectre XANES du verre $70\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO}\text{-}5\text{MgO}$ après poling suivant trois angles différents (1) le faisceau est orienté suivant la normale à la surface du matériau, 2) avec un angle d'environ 20° , 3) avec un angle d'environ 40° .

Malheureusement, la mauvaise qualité du signal EXAFS à partir de $k = 5,5 \text{ \AA}^{-1}$ ne nous permet pas d'effectuer une véritable exploitation de la 1^{ère} sphère de coordination du tellure par transformée de Fourier. Néanmoins ces premiers résultats révèlent clairement un effet d'anisotropie locale autour des atomes de tellure. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'une orientation des dipôles parallèlement avec le champ électrique externe et nous incite fortement à pousser plus loin ces investigations préliminaires.

VI- Conclusion

Nous avons pu développer un traitement de poling adapté à des verres à base d'oxyde de tellure et ainsi obtenir un signal de second harmonique important. Ces premiers résultats très prometteurs nous permettent d'envisager d'étendre nos recherches en génération de second harmonique vers des compositions vitreuses à base d'oxyde de tellure plus originales et de poursuivre les investigations réalisées en EXAFS en polarisation pour caractériser les réorganisations structurales engendrées par le traitement de poling.

-Bibliographie chapitre 3-

- [ABE-1976] Y. Abe, T. Arokou, A. Naruse, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, (1976), 487.
- [ALL-1998] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R. A. Myers, *J. Non-Cryst. Solids*, 242, (1998), 165-176
- [AND-1961] S. Anderson, A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 14, (1961), 1245.
- [ARA-1995] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva et A. S. B. Sombra, *J. Phys., Condens. Matter*, 7, (1995), 9723-9730.
- [ARA-1997] A.C. Vaz de Araujo, I.T. Webers, B.S Santos, B.J.P. Da Silva, *J. Non-Cryst. Solids*, 219, (1997), 160-164.
- [AYY-1986] P. Ayyub, M.S. Multari, V.R. Palkar, R.V. Jaycraghavan, *Phys. Rev. B*, 34, 11, (1986), 8137.
- [BAM-1987] C.E. Bamberger, G.M. Begun, D.E. Hoertherley, *J. Am. Ceram. Soc. Commun.*, 70, (1987), 48.
- [BAM-1988] C.E. Bamberger, G.M. Begun, O.B. Cavin, *J. Solid State Chem.*, 73, (1988), 317.
- [BER-1994] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, *Mater. Res. Bull.*, 29, 9, 1994, 933-941.
- [BER-1995] A. Berthereau, thèse, Université de Bordeaux I, (1995).
- [BLA-1961] J.A. Bland, *Acta Cryst.*, 14, (1961), 875.
- [BLA-1973] G. Blasse, F. Corsmit, *J. Solid State Chem.*, 6, (1973), 513-518.
- [BRA-1963] P.J. Bray, J.G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, 4, (1963), 37.
- [BRO-1957] E.H. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith, W.E. Brown, A.W. Frazier, *J. Phys. Chem.*, 61, (1957), 1669.
- [BRO-1997] R.K. Brow, D.R. Tallant, W.L. Warren, A. McIntyre, D.E. Day, *Phys. Chem. Glasses*, 38, 6, (1997), 300.
- [BRU-1995] S. Bruque, M. Martinez Lara, L. Moreno, T. Ramirez-Cardenaz, J. Chaboy, M. Marziali, S. Stizza, *J. Solid State Chem.*, 114, (1995), 317.
- [CAR-1995] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, *J. Solid State Chem.*, 120, (1995), 151.
- [CAR-1996] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33, (1996), 597.
- [CAR-1997] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S. Leboiteux, *J. Non-Cryst. Solids*, 222, (1997), 228-234.
- [CHE-1986] C. T. Chen, G.Z. Liu, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16, (1986), 203.
- [CHG-1986] J. Cheng, W. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, 80, (1986), 135.
- [CHR-1990] G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, M.A. Karakossides, *Phys. Chem. Glasses*, 31, 3, (1990), 109.
- [CON-1976] A.A. Mc. Connel, J.S. Anderson, G.N.R. Rao, *Spectrochim. Acta*, 32A, (1976), 1067.
- [COR-1969] D.E.C. Corbridge, *In Topics in Phosphorus Chemistry*, 6, Interscience, New-York, (1969), 235.
- [DEL-1994] J. M. Dell, M. J. Joyce, G. O. stone, *Spie*, 2289, (1994), 185.
- [DUC-1992] J.F. Duce, J.J Videau, *Mater. Lett.*, 13, (1992), 271.
- [DUC-1993] J.F. Duce, J.J Videau, M. Couzi, *Phys. Chem. Glasses*, 34, 5, (1993), 212.
- [DUC-1994] J.F. Duce, J.J. Videau, K.S. Suh, K.J. Senegas, *Phys. Chem. Glasses*, 35, (1994), 10.

- [DUN-1974] Structure and bonding -vol 18- J.D. Dunitz, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New-York, (1974).
- [DUS-1993] C. Duschene, thèse, Université de Bordeaux I, (1993).
- [EFI-1997] A.M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids, 209, (1997), 209-226.
- [EFI-1998] E.M Efimov, J. Non-Cryst. Solids, 232-234, (1998), 99-106.
- [ELE-1994] C. Desportes, M. duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. hamnou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, " Electrochimie des Solides ", Press Universitaires de Grenoble, (1994).
- [FAR-1994] E. Fargin, C. Duchesne, R. Olazcuaga, G. Le Flem, C. Cartier, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, A. Ducasse, J. Non-Cryst. Solids, 168, (1994), 132.
- [FAR-1996] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, , G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, J. Non-Cryst. Solids, 203, (1996), 96-101.
- [FAR-1999] F. Farges, J. Non-Cryst. Solids, 244, (1999), 25.
- [FUK-1988] K. Fukumi et S. Sakka, J. Mater. Sci., 28, (1988), 4305.
- [GAO-1989] H. Gao, Z. Wang, S. wang, J. Non-Cryst. Solids, 112, (1989), 332.
- [GAR-1998] F.C. Garcia, I.C.S Carvalho, E.N. Hering, W. Margulis, B. Lesche, Appl. Phys. Lett., 72, (1998), 3252.
- [GAT-1964] B.M. Gatehouse, A.D. Wadsley, Acta Cryst., 17, (1964), 1545.
- [GON-1971] F. Gonzales-Vichez, P. Griffith, JCS Dalton, 1/2425, (1971), 1416.
- [GÖZ-1997] G. Gözel, M. Kizilyalli, R. Kniep, J. Solid State. Chem., 129, (1997), 196-199.
- [HAN-1988] A.C. Hannon, R.N. Sinclair, J.A. Blackman, A.C. Wright, F ;L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids, 106, (1988), 116.
- [HUS-1977] E. Husson, Y. Repelin, Nguyen Q. D., Brusset H. Spectrochim. Acta, 33A, (1977), 995.
- [HUS-1995] E. Husson, Y. Repelin, Y. Piffard A. Verbaere, Eur. J. State Inorg. Chem., 32, (1995), 1077-1088.
- [IMA-1995] S. Imanura, T. Nakai, H. Karai, T. Ito, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 91, (1995), 1261.
- [JAC-1997] A. Jacob, thèse, Université de Bordeaux 1, (1997).
- [JAZ-1988] A. El Jazouli, J.C. Viala, C. Parent, G. Le Flem, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 73, (1988), 433-439.
- [JEA-1998] B. Jeansannetas, . Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le boiteux, P. Segonds, L. Sager, accepted to J. Solid State Chem.
- [JOU-1996] N. El Jouhari, C. Parent, G. Le Flem, J. Solid State Chem., 123, (1996), 398.
- [KAM-1987] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, Phys. Chem. Glasses, 28, (1987), 203.
- [KAM-1991] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, J. Mol. Struct., 247, (1991), 1-16.
- [KAM-1997] E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, C.P. Varsamis, H. Jain, J. Non-Cryst. Solids, 222, (1997), 59-68.
- [KAN-1994] P.G. Kazansky, P. St. J. Russel, Opt. Commun., 110, (1994), 611.
- [KOL-1989] E.V. Kolobkova, Fiz. Khim. Stekla, 15, 4, (1989), 533.
- [KON-1975] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids, 18, (1975), 307.
- [KRI-1993] S. Krimi, A. El Jazouli, L. Rabardel, M. Couzi, I. Marsouni, G. Le Flem, J. Solid State Chem., 102, (1993), 400.
- [KRO-1965] Krogh-Moe, J. Phys. Chem. Glasses, 6 (2), (1965), 46.

- [LAZ-1972] A.N. Lazarev, Vibrational spectra and structure of silicates, consultants Bureau New-York, (1972).
- [LEB-1997] S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duschesne, E. Fargin, G. Le Flem, J. Appl. Phys, 81, 3, (1997), 1481
- [LEC-1997] A. Le Calvez, thèse, Université de Bordeaux I, (1997).
- [LIN-1991] M.E. Lines, Phys. Rev. B, 43, 14, (1991), 11978.
- [LOS-1974] A.A. Loshmaanov, V.N. Sigaev, R.Y. Khodakoskaya, N.M. Pavluskin, I.I. Yamzin, Proc. 10th Int. Congr. Glass Kyoto, 12, (1974).
- [MAR-1992] S.A. Margraf, S.K. Sharma, J. Am. Ceram. Soc., 75, (1992), 2630.
- [MAR-1998] M.O. Martin, thèse, Université de Bordeaux I, (1998).
- [MON-1-1999] S. Montant, A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, Appl. phys. lett., 74, 18, (1999), 2623-2625.
- [MON-2-1999] S. Montant, thèse, Université de Bordeaux I, (1999).
- [MUK-1994] N.Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys., 11, (1994), 665.
- [MYE-1991] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R. Brueck, Opt. Lett., 16, n°22, (1991), 1732.
- [NAG-1995] Y. Nageno, J. H. Kyung, N. M.Lawandy, Opt. Lett., 20, 21, (1995), 2180.
- [NAS-1990] H. Nasu, O. Matsushita, H. Kobayashi, K. Kubodera, J. Non-Cryst. Solids, 124, (1990), 275.
- [NAZ-1997] V. Nazabal, E. Fargin, J.J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse, M. Couzi, J. Solid state chem., , 133, 2, (1997), 529-535.
- [OCA-1992] M. Ocana, J. Garcia-Ramos, C. Serna, J. Am. Ceram. Soc., 75, (1992), 2010-2012.
- [PED-1978] C. Pedrini, Phys. Stat. Sol. (b),87, (1978), 273.
- [PEM-1991] J. Pemberton, L. Latizadeh, J. Fletcher, S. H. Risbud, Chem. Mater., 3, (1991), 195-200.
- [PON-1996] C.W. Ponader, H. Boek, J.E. Dickinson, , J. Non-Cryst. Solids, 201, (1996), 81.
- [PRU-1-1999] V. Pruneri, F. Samoggia, G. Boufrate, P. G. Kazansky, G.M. Yong, Appl. Phys. Lett., 74, 17, (1999), 2423.
- [PRU-2-1999] V. Pruneri, G. Bonfiante, P.G. Kazanski, Appl. Phys. Lett., 74, (1999), 2578.
- [PUR-1998] D. Pureur, A.C. Liu, M.J.F., Digonnet, G.S. Kino, Opt. Lett., 23, (1998), 588.
- [RAC-1987] Rachkovskaya, Bubkova, J. Non-Cryst. Solids, 90, (1987), 617.
- [RAY-1974] N. H Ray, J. Non Cryst. Solids, 15, (1974), 423-434.
- [REP-1979] Y. Repelin, E. Husson, Brusset H., Spectrochimica Acta, 35A, (1979), 937.
- [ROS-1970] S.D. Ross, J. Phys. C : Solid State Phys., 3, (1970), 1785.
- [RUL-1991] A. Rulmont, R.Cahay, M ;Liegeois-duckaerts, P.Tarte, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, (1991), 207-219.
- [RUL-1996] A.Rulmont, P. Tarte, S. Khorari, M. Almou, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. T.33, (1996), 537-550.
- [SAB-1997] J.C. Sabadel, thèse, Université de Montpellier II, (1997).
- [SAK-1989] S. Sakka, F. Miyaji, K. Fukumi, J. Non-Cryst. Solids, 112, (1989), 64.
- [SAK-1990] S. Sakka, H. Kozuka, K. fukumi, F. Miyaji, J. Non-Cryst. Solids, 123, (1990), 176-181.
- [SAU-1980] B. Saubat, M. Vlasse, C. Fouassier, J. Solid State Chem., 34, (1980), 271.
- [SCA-1987] M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli, J. Non-Cryst. Solids, 93, (1987), 350.

- [SCH-1993] C. Schmutz, P. Barboux, F. ribot, F. tautelle, M. Verdaguer, C. fernandez-Lozerro, J. Non-Cryst. Solids, 170, (1993), 250-262.
- [SEK-1992] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, J. Non-Cryst. Solids, 144, (1992), 128.
- [SEK-1994] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, J. Non-Cryst. Solids, 168, (1994), 106.
- [SHA-1976] R.D. Shannon, Acta Cryst. A, 32, (1976), 751.
- [SHI-1996] Y. Shimizuagawa, K. Hirao, J. Mater. Res., 11, 10, (1996), 2651.
- [STA-1981] G.T. Stranford, R.A. Condrate Sr., B.C. Cornilsen, J. Molec. Struct., 73, (1981), 231.
- [TAN-1993] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, Jpn. J. Appl. Phys., 32, (1993), 843.
- [TAN-1994] K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, S. Yamagata, A. Mito et H.J. Nasu, Proc. SPIE, 2289, (1994), 167.
- [TAN-1-1996] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, 203, (1996), 49.
- [TAN-2-1996] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, J. Appl. Phys, 79(7), (1996), 3798.
- [TAK-1996] H. Takebe, P.G. Karonsky, P.St. Russel, K. Moringa, Opt. Lett., 21, (1996), 21.
- [TAT-1983] M. Tatsumisago, A. Hanada, T. Minami, M. Tanaka, J. Non-Cryst Solids, 56, (1983), 423.
- [TEO-1986] B.K. Teo, " Exafs : Basic Principles and Data Analysis ", ed Springer-Verlag, Berlin, (1986).
- [VIL-1-1987] M. Villa, J. Non-Cryst. Solids, 94, (1987), 101.
- [VIL-2-1987] M.Villa, K. Garduner, G. Chiodelli, J. Solid State Chem., 69, (1987), 19.
- [VER-1994] D.E. Vernacotola, J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses, Vol.35, N°4, (1994).
- [VOG-1989] E.M. Vogel, J. Am. Ceram. Soc., 72, 5, (1989), 719.
- [VOG-1991] E.M. Vogel, Phys. and Chem. Of Glasses, Vol. 32, 6,(1991).
- [WAT-1995] Y. Watanabe, N. takeshita, t. Tsuchiya, M. Hosono, H. Kawazoe, technical Digest Series, 22, Opt. Soc. Am., SUB, 1, (1995), 2-92.
- [WEL-1984] A.F. Wells Structural inorganic chemistry, fifth edition, Clarendon Press Oxford, 1984.
- [YAR-1986] C.A. Yarker, P.A. Johnson, A.C. Wright, J. Wong, R.B. Greeger, F.W. Lytle, R.N. Sinclair, , J. Non-Cryst. Solids, 79, (1986), 117.

Comme nous avons pu le voir à travers la littérature et nos propres études en GSH, il n'est pas évident de savoir si la susceptibilité d'ordre deux est induite par un champ statique intense via le $\chi^{(3)}$ ou par orientation d'entités dipolaires polarisables.

A partir de la valeur maximale du champ limité par le claquage diélectrique intrinsèque de la silice ($\sim 10^7$ V/cm), il est possible de justifier des valeurs de $\chi^{(2)} \leq 0,5$ pm/V pour la silice via son $\chi^{(3)}$ ($\sim 3 \times 10^{-22}$ m²/V²). Cependant un ordre de grandeur supérieur a été mesuré qui peut s'expliquer [FUJ-1997]:

- par l'incertitude sur l'épaisseur et la distribution de la couche non-linéaire,
- par une valeur plus importante du $\chi^{(3)}$ dans la couche polée,
- et/ou par une orientation d'entités dipolaires polarisables [KAZ-1997].

Une étude a été entreprise sur les verres de silice de type Hérasil et borophosphates de calcium et de niobium pour tenter de mettre en évidence des modifications structurales susceptibles d'être corrélées aux mécanismes à l'origine de la génération de second harmonique. Dans le cas d'un matériau vitreux massif, la non-linéarité optique de second ordre est induite dans le verre sur une profondeur de l'ordre de quelques microns au voisinage de la surface en contact avec les électrodes ([MYE-1991],[LEC-1997]). Le phénomène étant confiné sur quelques microns sous la surface, cette investigation a nécessité l'utilisation de technique de caractérisation de surface.

A- La silice vitreuse

I- Objectifs de l'investigation structurale de la silice vitreuse polée

La silice est un matériau courant dans la technologie de l'information notamment dans la micro-électronique ou l'optoélectronique, dans l'élaboration des fibres optiques par exemple.

Malgré une susceptibilité d'ordre trois relativement faible ($\chi^3 = 3 \times 10^{-22}$ m²/V²), la silice tient une place primordiale dans les matériaux vitreux à propriété optique non-linéaire de second ordre [BOY-1992]. La silice vitreuse possède effectivement l'efficacité de conversion la plus forte pour des verres massifs polés thermiquement. Néanmoins, la silice vitreuse ne peut devenir réellement compétitive face aux matériaux cristallins couramment utilisés comme doubleurs de fréquence. Une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la SH induite par le traitement de poling thermique pourrait certainement contribuer à augmenter sa réponse et devrait permettre d'orienter les recherches vers d'autres compositions vitreuses potentiellement plus performantes.

I.1- Description générale de l'organisation structurale de la silice vitreuse

La structure du réseau de la silice vitreuse est considérée comme formée de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ connectés entre eux par leur sommet. Chaque atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium assure l'interconnexion des unités structurales $[\text{SiO}_4]$ adjacentes. La structure de la silice vitreuse correspond ainsi à un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

Malgré la non périodicité du réseau, les distances atomiques Si-O et O-O respectent une distance moyenne égale à $1,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $2,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$ respectivement et l'angle moyen dans le tétraèdre O-Si-O a été reporté égal à $109,7 \pm 0,4^\circ$ [WRI-1994].

La silice vitreuse peut aussi être décrite comme formée d'anneaux constitués d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants (Figure 4.A.I.1). Ces anneaux sont de dimensions variables de 3 à 8 atomes de silicium. La silice est néanmoins constituée principalement de cycles à six atomes de silicium [KUB-1988].

Le désordre structural de la silice vitreuse est causé principalement par la variation des angles Si-O-Si, et, dans une faible proportion, par la présence d'un plus petit ou plus grand nombre de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ par anneau formé [BEL-1972]. En d'autre terme, la silice vitreuse au lieu d'être caractérisée par une valeur parfaitement définie de l'angle Si-O-Si, l'est par une large distribution d'angles s'étalant de 120 à 180° . Dans la silice vitreuse, l'angle Si-O-Si moyen, initialement déterminé par Mozzi et Warren, est généralement estimé à 144° [MOZ-1969]. La valeur moyenne de la distance interatomique entre premier voisin Si-Si extraite de la courbe de distribution radiale issue d'expérience de diffusion des rayons X est communément évaluée à $3,07 \text{ \AA}$.

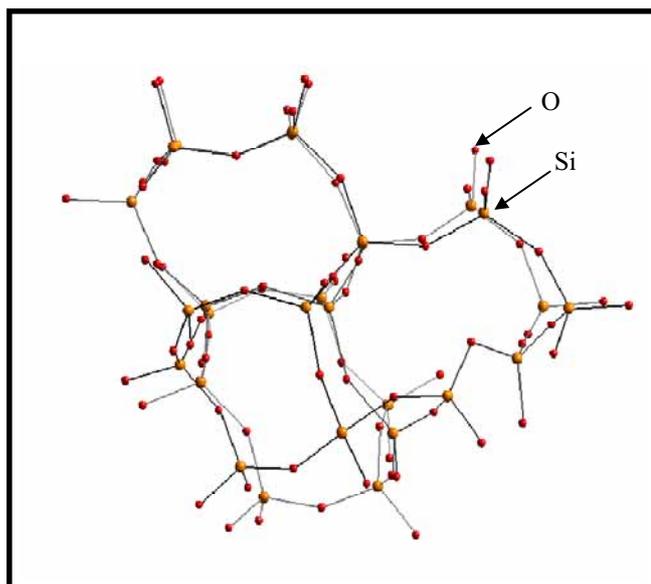


Figure 4.A.I.1 : Illustration de l'organisation en anneaux du réseau de la silice vitreuse.

Par ailleurs, l'addition d'un oxyde alcalin à la silice vitreuse brise le réseau aléatoirement continu et requière la formation d'atomes d'oxygène non pontants. L'atome d'oxygène non pontant (NBO) est lié de façon covalente à un seul atome de silicium, la liaison insatisfaite donne ainsi lieu à une charge ionique laquelle s'associe avec les espèces cationiques (Na^+). Le nombre de ces oxygènes non pontants présents dans le verre est supposé fixé par la neutralité électrique du matériau. La silice SiO_2 Hérasil de haute pureté ne présente qu'une très faible proportion de Na^+ (de l'ordre de quelques ppm), ce qui implique une proportion théorique tout aussi réduite en oxygènes non pontants.

I.2- Défauts présents dans la silice vitreuse

De nombreux défauts peuvent être présents dans la silice vitreuse notamment la lacune d'oxygène (neutre notée $\equiv\text{Si}^\bullet \dots \bullet\text{Si}\equiv$; ou positive appelé centre E' notée $\equiv\text{Si}^\bullet \dots \text{Si}\equiv$), le pont et le radical peroxyde ($\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-O-O}^\bullet$), l'oxygène et le silicium non pontant. Ces défauts sont associés à des ruptures de liaison dans l'enchaînement entre les atomes de silicium et d'oxygène caractéristiques d'un désordre à très courte distance. Ces ruptures peuvent être créées par irradiation ou pendant l'élaboration du verre [EDW-1982 ; EDW-1985].

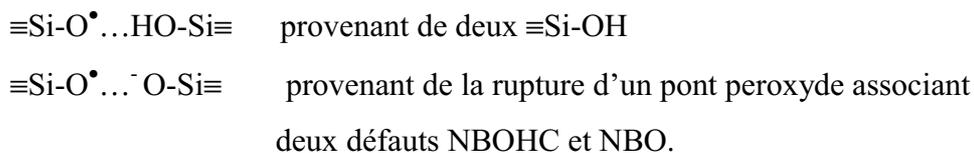
En outre, les groupements OH présents dans le réseau vitreux sont généralement considérés comme des défauts intrinsèques. Ils peuvent être formés par l'introduction d'impuretés comme l'hydrogène ou l'eau moléculaire entraînant l'hydrolyse d'un pont Si-O-Si pour former deux groupements hydroxyles liés à deux atomes de silicium.

Les principaux défauts liés à l'oxygène correspondent donc à un groupement hydroxyle lié à un atome de silicium, à un oxygène non pontant (neutre ou chargé négativement) et à la formation d'oxygène interstitiel (pont et radical peroxyde).

- **Les entités $\equiv\text{Si-OH}$ sont considérées comme précurseurs de centres d'oxygène non-pontants neutres ou chargés.** Les défauts alors générés correspondent à des entités de type $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ ou $\equiv\text{Si-O}^-$ appelées dans la littérature NBOHC (Non Bridged Oxygen Hole Center) et NBO (Non Bridged Oxygen) [MIC-1990].

- Ces derniers défauts $\equiv\text{Si-O}^-$, initialement créés par une coupure d'un pont Si-O-Si, peuvent être révélés par le déplacement d'une impureté (Na^+) formant à l'origine une liaison à caractère fortement ionique avec l'oxygène.

- Deux types de sites NBOHC créés par les rayons gamma ont effectivement été reportés [MIC-1990]:



- Pour Edwards et Fowler, l'entité Si-O^\bullet serait à l'origine du défaut pont peroxyde. La coupure homolytique de la liaison O-H de deux entités hydroxyles entraînant le départ d'hydrogène moléculaire permet l'association des deux Si-O^\bullet pour former le pont peroxyde. Enfin par des calculs semi-empiriques, ils annoncent que la présence d'un pont peroxyde induirait une distance d'équilibre Si-Si égale à $3,17\text{\AA}$ [EDW-1982, EDW-1985].

I.3- Origine moléculaire de la génération de second harmonique dans la silice vitreuse

Malgré de nombreuses études réalisées pour tenter de comprendre l'origine de la susceptibilité d'ordre deux, il existe encore peu de connaissance du point de vue moléculaire sur l'origine de la génération de second harmonique dans les matériaux vitreux.

- **Les défauts NBOHC** ont été premièrement cités par Mukherjee *et al.* comme étant impliqués dans la génération de second harmonique dans les verres SiO_2 [MUK-1994].

Des publications ont effectivement montré que l'irradiation des échantillons de silice par des rayons gama favorisait la réponse non-linéaire de second ordre [TAN-1995]. Pour Tanaka *et al.*, la création de site NBOHC ou NBO supplémentaire pourrait être la cause de l'augmentation du signal de second harmonique.

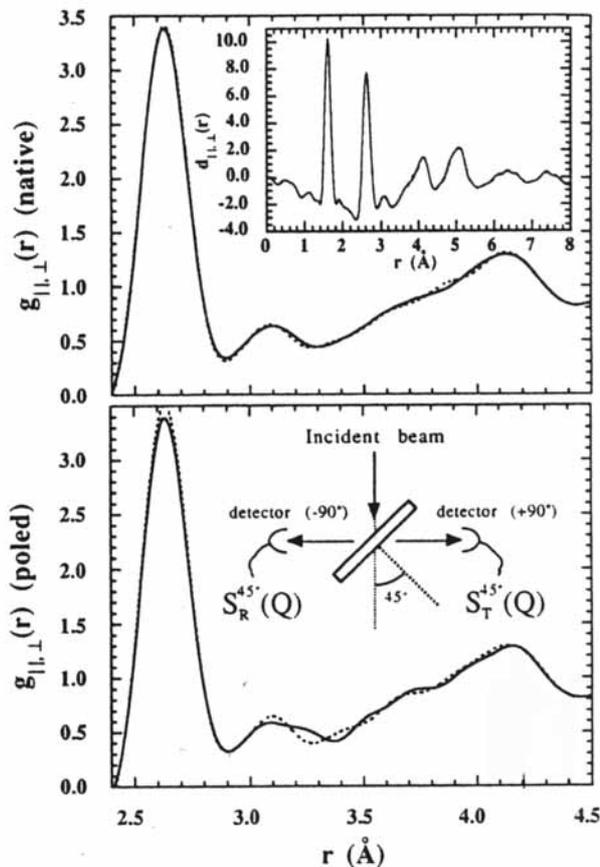
De même Henry *et al.* [HEN-1995] proposent que les centres NBO chargés, lesquels dérivent des sites de défaut hydroxyle permanent ou métastable, contribuent à établir une charge d'espace dans la région proche de la surface. Ils spéculent que lorsqu'un échantillon de silice possédant des défauts $\equiv\text{Si-OH}$ est polé, il libère de l'hydrogène moléculaire formant ainsi un centre NBOHC ou NBO ($\equiv\text{Si-O}^\bullet$ ou $\equiv\text{Si-O}^-$).

Deux ans auparavant, Nasu *et al.* ont montré une dépendance directe entre la concentration en hydroxyle et la génération de second harmonique pour des échantillons de silice synthétisés par diverses méthodes [NAS-1993]. Comme le taux en hydroxyle de ces verres initiaux augmente, le signal de second ordre augmenterait [NAS-1995]. L'influence sur la GSH des groupements hydroxyles a été récemment confirmée par les travaux de Imai *et al.*, insérant

des quantités contrôlées de molécules d'eau dans le verre par traitement hydrothermal [IMA-1998].

Sur la base de ces résultats, les entités NBO et NBOHC, plus mobiles d'un point de vue rotationnel qu'un oxygène lié à deux atomes de silicium, seraient susceptibles de se réarranger plus facilement lors du traitement de poling (300°C et 3kV). Les centres Si-O• ou Si-O⁻ sont effectivement une source de dipôles pouvant s'aligner parallèlement à un fort champ électrostatique E_{dc} ($E_{dc} \sim 10^7$ V/cm) induit par la migration des ions sodium lors du traitement de poling. L'orientation éventuelle des entités non pontantes parallèlement au champ électrostatique E_{dc} serait localisée au niveau des interfaces anodiques et cathodiques (5 à 15 μm et 2 à 5 μm respectivement).

• Récemment, C. Cabrillo *et al.* révèlent une anisotropie structurale en sondant le matériau polé par diffusion inélastique des neutrons en fonction de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface du matériau (Figure 4.A.I.2) [CAB-1998].



*Figure 4.A.I.2 :
Représentation de la fonction de distribution radiale pour les deux directions, perpendiculaire (trait plein) et parallèle (pointillé) à la surface pour un verre non polé et polé.*

Cet effet a été relié à une altération structurale dans la région anodique polée dans la direction du champ électrique appliqué lors du traitement de poling. Ils concluent effectivement à un accroissement partiel de l'ordre de 0,17 Å des distances Si-Si premiers

voisins dans la direction perpendiculaire à la surface par ouverture de l'angle Si-O-Si estimé à 167° dans la région non-linéaire anodique. Ils émettent de plus l'hypothèse que cette ouverture de l'angle est à associer à une transition du verre isotrope vers une structure partiellement ordonnée. La structure de la région non-linéaire s'orienterait vers la structure du cristal cubique de type cristobalite β comme une conséquence de l'alignement des liaisons Si-O-Si perpendiculairement à la surface.

• Enfin, Henry *et al.* à partir de données de GSH associées à des études par charges images, RPE, et spectroscopie infrarouge en transmission, proposait qu'un effet d'orientation de liaison pourrait s'ajouter à l'effet de charge d'espace pour générer une non-linéarité dans certains verres de silice. Ils ont proposé que la structure du défaut optiquement actif, en plus des défauts NBOHC ou NBO précédemment cités, puisse correspondre à un pont peroxyde en configuration cis possédant un moment dipolaire. Ils prévoient que la liaison peroxyde serait figée dans cette configuration énergiquement instable lors du refroidissement du traitement de poling et retrouverait sa conformation trans lors de la dépolarisation thermique [HEN-1995].

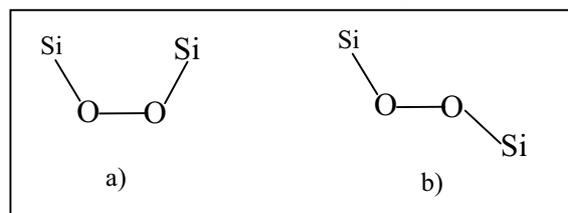


Figure 4.A.I.3 : Configuration cis (a) et trans (b) du pont peroxyde.

I.4. Objectifs de notre étude

La caractérisation d'un verre SiO_2 par spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène vise à obtenir des informations sur l'environnement électronique de l'oxygène en surface supposé modifié par le traitement de poling.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser la silice vitreuse polée sur un domaine plus étendu (1 à 2 microns) afin d'accéder à des informations complémentaires sur la modification moléculaire du réseau vitreux soumis à un traitement de poling.

Ces études ont pour objectif de mettre en évidence l'éventuelle orientation de la liaison Si-O non pontante ou le réarrangement impliquant la formation de nouvelles liaisons entre les atomes d'oxygène et de silicium au cours du traitement de poling.

Nous avons ainsi réalisé une série d'expériences d'absorption X au seuil K de l'oxygène en utilisant la polarisation linéaire du rayonnement synchrotron couplée à une étude de spectroscopie IR en réflexion spéculaire et modulation de polarisation sur des échantillons de

silice SiO₂ Herasil non polés, polés et dépolés en examinant les surfaces en contact avec l'anode et la cathode.

II- Spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène

La partie du spectre d'absorption X comprise entre les quelques eV en dessous du seuil et le domaine situé à environ 50-100 eV au delà du seuil constitue le XANES (X Ray Absorption Near Edge Structures). Près du seuil, l'énergie cinétique du photoélectron d'une dizaine d'électronvolts implique un libre parcours moyen important de l'ordre de 10-30Å. De ce fait, l'absorption de rayons X près du seuil est caractérisée par des diffusions multiples de l'onde émise par l'atome absorbeur et réfléchi par l'ensemble de ses voisins. Ainsi le photoélectron sera sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins. C'est donc un outil sensible et sélectif pour appréhender l'environnement local à moyenne distance autour d'un atome absorbeur. L'étude des structures au niveau du seuil permet d'obtenir des informations sur la structure électronique et la stéréochimie de l'absorbeur.

Le programme CONTINUUM de C.R. Natoli [NAT-1980], basé sur la théorie de la diffusion multiple, permet de simuler les spectres expérimentaux en tenant compte des processus de diffusion (simple et multiple) que subit le photoélectron soumis aux potentiels des atomes qui entourent l'atome absorbant. Cette technique est sensible à l'agencement des atomes dans l'amas et à leur nature chimique, elle est donc adaptée à la compréhension de phénomènes impliquant des variations de structures sous contrainte extérieure, par un traitement de poling par exemple. Cette compréhension est possible sous réserve que l'expérience soit confrontée à des modèles structuraux prenant en compte ces variations de structures.

II.1- Mesures expérimentales

II.1.1-Conditions d'enregistrement

Les mesures ont été effectuées au LURE sur l'anneau Super ACO (avec deux modes de fonctionnement l'un à 24 paquets ($I_{\max} = 350$ mA), l'autre à 2 paquets ($I_{\max} = 120$ à 150 mA) sur le poste expérimental SA 72, les énergies accessibles allant de 10 - 2000 eV.

L'énergie des rayons X est sélectionnée par un monochromateur à réseau torique nous permettant d'étudier le seuil K de l'oxygène à partir de 520 eV. Le flux de photon I_0 est déterminé par la mesure du courant de neutralisation d'une grille métallique insérée sur la trajectoire du faisceau. Le signal d'absorption X mesuré est détecté en considérant les

électrons Auger au moyen d'un channeltron. La résolution expérimentale est estimée à 0,5 eV. La profondeur d'échappement des électrons détermine l'épaisseur de l'échantillon sondé. Dans cette gamme d'énergie, la profondeur analysée est de l'ordre de quelques dizaines d'Å conférant à la spectroscopie XANES un caractère d'analyse de surface. Les échantillons utilisés sont des lames de verre à faces parallèles d'environ 5 mm d'épaisseur.

Le rayonnement synchrotron issu de l'accélération de particules relativistes nous a permis de faire une étude en polarisation. En effet, le rayonnement synchrotron étant polarisé linéairement, nous avons pu réaliser une étude en fonction de l'angle entre le champ électrique E de l'onde électromagnétique et la surface du matériau (Figure 4.A.II.1). Nous avons sélectionné plusieurs angles ($\theta = 90^\circ$, 110° et 145°) correspondant à l'angle entre le faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon.

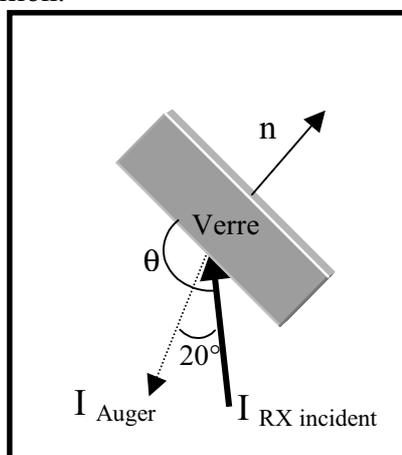


Figure 4.A.II.1 : Angle de polarisation entre le faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon (θ) ($20^\circ =$ angle entre le détecteur et le faisceau incident).

S'il existe une réorientation préférentielle de liaisons oxygénées non pontantes consécutivement au traitement de poling, le spectre d'absorption X au seuil K de l'oxygène doit présenter des différences suivant l'angle de polarisation. En opposition, les spectres expérimentaux issus de surfaces non polies devraient être superposables pour différents angles de polarisation.

II.1.2- Traitement et analyse qualitative des données expérimentales

Nous avons enregistré les seuils K de l'oxygène en polarisation de quatre échantillons issus du même verre non polé, polé cathode, polé anode et dépolarisé anode. Les spectres expérimentaux ont été traités en soustrayant le fond continu avant seuil, modélisé par une droite. Le signal est ensuite normalisé en considérant le point d'inflexion de la 1^{ère} oscillation EXAFS comme unité.

Les bandes d'absorption au seuil K de l'oxygène correspondent à des transitions d'un niveau de cœur 1s vers des états de symétries p vacants suivant les règles de sélection dipolaires électriques qui régissent le processus. Dans l'approche fondée sur la théorie des orbitales moléculaires, les niveaux vacants vers lesquels les transitions ont lieu sont construits à partir des orbitales atomiques de symétrie p de l'atome d'oxygène et d'orbitales atomiques de symétrie adaptée des atomes voisins (ici le silicium).

Les spectres expérimentaux présentent des formes analogues à celles observées dans la littérature pour des silices vitreuses étudiées au seuil K de l'oxygène [MAR-1985]. Ils présentent un préseuil à faible énergie ($E = 534$ eV), un seuil d'absorption relativement large ($E = 540$ eV) suivi d'une première oscillation EXAFS à environ 20 eV après le seuil.

a- Etude en polarisation

Aucune évolution des spectres en fonction de l'angle de polarisation n'est observée pour tous nos échantillons. Les spectres pour l'échantillon non polé obtenus en faisant varier l'angle de polarisation entre la surface du matériau et le champ E de l'onde incidente sont présentés sur la Figure 4.A.II.2.

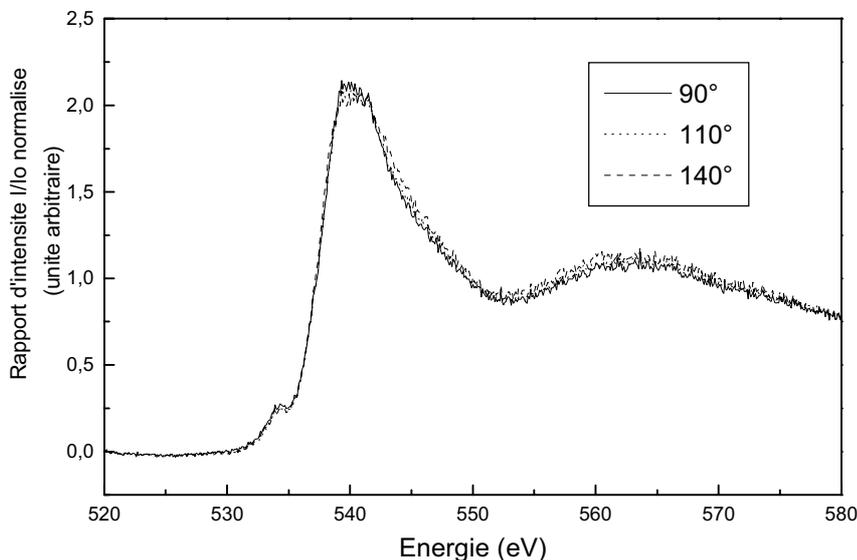


Figure 4.A.II.2 : Spectre d'absorption X au seuil K de l'oxygène pour un échantillon de SiO_2 vitreux non polé.

L'étude en polarisation de la silice polée ne montre pas clairement d'orientation préférentielle des atomes à la surface de nos échantillons que ce soit à la cathode ou à l'anode. Aucun effet de réorientation des entités non pontantes parallèlement au champ électrostatique

E_{dc} comme nous l'avions tout d'abord supposé n'a pu être mis en évidence dans la limite de sensibilité de cette technique.

b- Etude comparative des différents échantillons pour un même angle de polarisation

Une comparaison des spectres expérimentaux des quatre échantillons non polé, polé anode, polé cathode et dépolé anode a ensuite été effectuée pour un seul angle de polarisation ($\theta = 110^\circ$). Pour un angle de 110 degrés, la direction normale à la surface de l'échantillon est dirigée vers le détecteur assurant ainsi la meilleure détection possible des électrons auger. Seuls les spectres enregistrés pour une seule position de l'échantillon ($\theta = 110^\circ$) seront donc présentés (Figure 4.A.II.3).

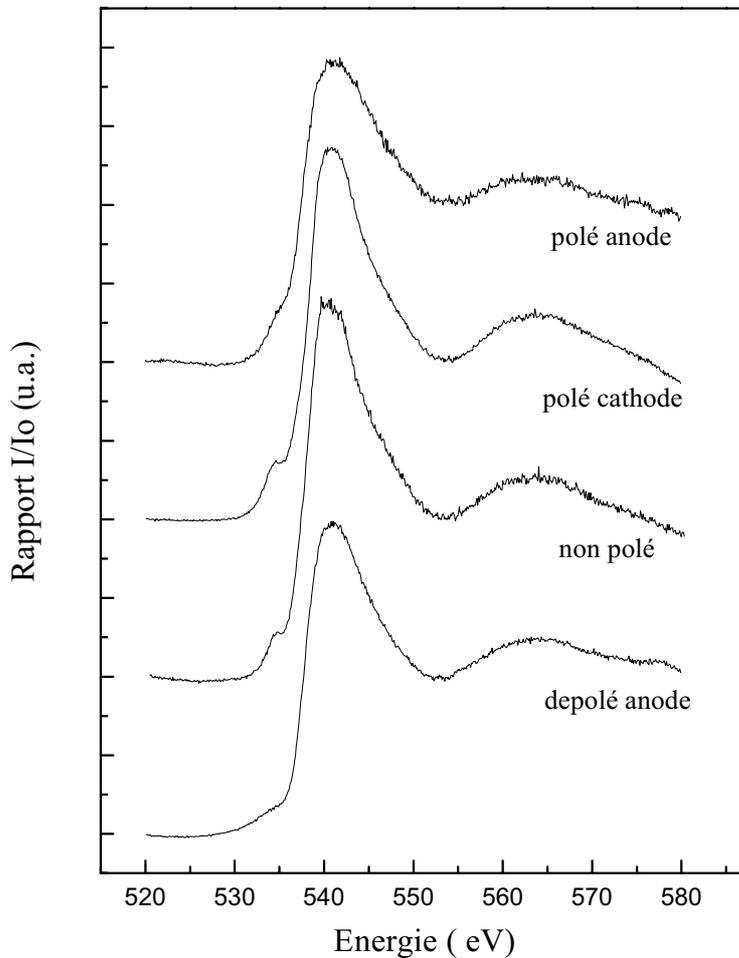


Figure 4.A.II.3 : Spectre d'absorption X au seuil K de l'oxygène des surfaces des échantillons SiO_2 Hérasil vitreux non polé, polé (surfaces anodique et cathodique) et dépolé (surface anodique) pour un angle de polarisation de 110° .

- **Les spectres des échantillons non polés, polés cathode et polés anode** ont une allure générale similaire ce qui montre que la structure électronique et l'environnement des atomes d'oxygène dans nos trois échantillons est proche. Cependant, ils présentent des différences faibles mais significatives :

- **Un élargissement du pic principal à 540 eV pour les échantillons polés** nettement plus marqué pour l'échantillon polé du côté de l'anode. Cet élargissement traduit vraisemblablement une augmentation du désordre à la surface du matériau induit par le poling, plus important à l'anode qu'à la cathode.

- **Parallèlement, le préseuil apparaît moins bien résolu pour les échantillons polés.** Ceci est lié à l'élargissement du pic principal précédemment discuté. Son intensité augmente pour les échantillons polés, à la cathode comme à l'anode. Il est impossible d'aller plus loin dans l'interprétation de ces évolutions car nous ne savons pas à l'heure actuelle, attribuer de façon certaine l'origine de ce préseuil.

- **Le spectre de l'échantillon dépolé côté anode** est très différent à la fois du spectre de l'échantillon non polé et de celui de l'échantillon polé. On observe **une diminution très importante de l'intensité du préseuil.**

Qualitativement, ce résultat montre que l'étape de depoling modifie l'environnement et la structure électronique des atomes d'oxygène de surface. De plus, on ne retrouve pas après cette étape le matériau non polé de départ. Ceci montre que le processus de poling modifie de façon irréversible l'arrangement local des atomes en surface du matériau.

Pour aller plus loin dans l'interprétation jusque là très qualitative de nos résultats, les bandes du spectre expérimental doivent être maintenant attribuées et reliées à la nature des oxygènes supposés présents dans nos composés : oxygènes pontants Si-O-Si, non pontants (Si-O⁻, Si-OH). Pour ce faire, nous avons réalisé des calculs de diffusion multiple et de structure de bande. Il s'agit là d'une approche complémentaire dans l'interprétation et la modélisation.

II.2- Simulation des spectres expérimentaux

II.2.1- Recherche du modèle structural représentatif du réseau vitreux SiO₂

La simulation des spectres expérimentaux nécessite la connaissance des positions cristallographiques des atomes. Nous allons donc chercher à construire des amas d'atomes possédant une structure similaire à celle rencontrée dans les matériaux vitreux.

- La plupart des modèles décrivant la structure du réseau vitreux repose sur l'une ou l'autre des deux hypothèses classiques (Figure 4.A.II.4) :

- le modèle des cristallites proposé notamment par Lebedev [LEB-1940],
- ou le modèle du réseau aléatoire continu proposé par Zachariasen pour décrire l'arrangement atomique dans le verre dépourvu de périodicité [ZAC-1932].

Une des premières descriptions du réseau vitreux à moyenne distance s'appuie sur la théorie dite des cristallites, laquelle envisage le verre comme constitué par des microcristallites aléatoirement orientées. Cependant, la présence de telles cristallites n'a jamais été clairement démontrée expérimentalement.

Dans des modèles plus récents s'appuyant sur l'hypothèse d'une structure paracrystalline, l'organisation du verre est assimilée à un assemblage de régions où les arrangements atomiques sont identiques à ceux des phases cristallines et dont l'ordre à moyenne distance est compris dans un domaine d'une dizaine d'Å. Ces cristallites sont alors jointes ensemble par des domaines désorientés paracrystallins lesquels possèdent des anneaux de différentes tailles [WRI-1991].

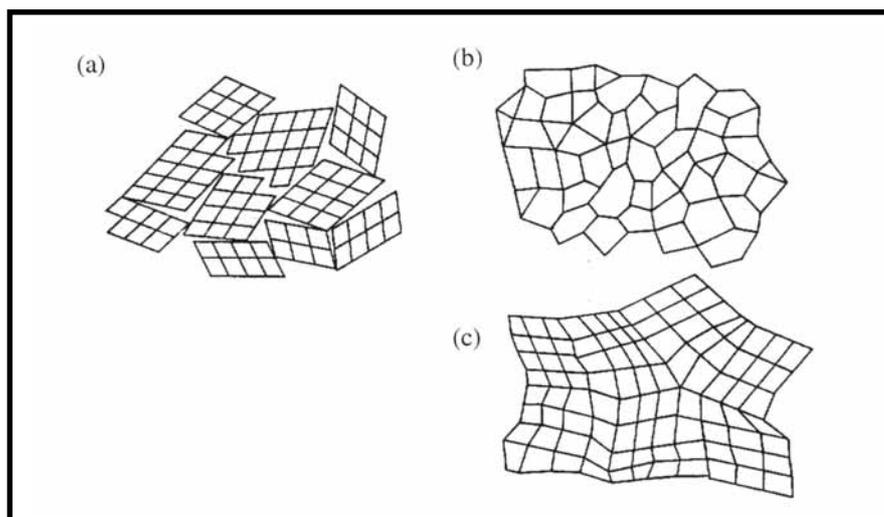


Figure 4.A.II.4 : Représentation schématique de l'ordre à moyenne distance
– cristallite (a) – réseau désordonné continu (b) – paracristal (c) –.

• D'une manière générale, la silice vitreuse se différencie des phases cristallines polymorphes par des modifications de l'ordre à moyenne distance plutôt qu'à courte distance. Néanmoins, la description de l'organisation structurale des verres peut s'appuyer sur des résultats obtenus sur des phases cristallines voisines que ce soit pour l'ordre à courte ou à moyenne distance.

Nous avons naturellement recherché comme modèle, pour nos amas d'atomes de rayon n'excédant pas quelques Å, une phase cristalline SiO₂ dont la structure nous apparaissait la plus proche de celle de la silice vitreuse.

A pression atmosphérique la silice anhydre existe à l'état solide sous trois formes cristallines, lesquelles sont stables dans le domaine de température indiqué ci dessous :

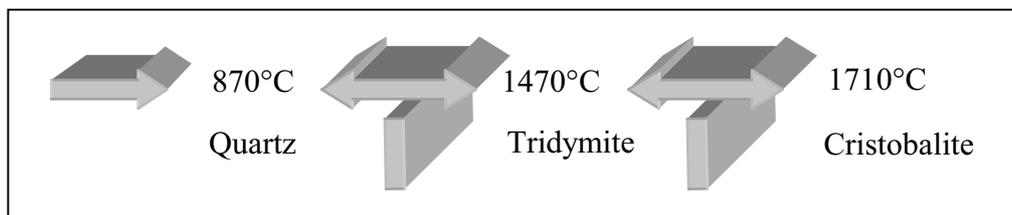


Figure 4.A.II.5 : Illustration des domaines de température de stabilité des trois formes cristallines de la silice cristallisée.

La cristallisation du liquide est difficile et il se solidifie généralement sous forme de verre. Les trois formes cristallines principales, quartz, tridymite et cristobalite sont formées à partir de tétraèdres [SiO₄] liés ensemble tel que chaque atome d'oxygène soit commun à deux tétraèdres [CAR-1958].

Dans le cas de la silice vitreuse où les liaisons Si-O sont très largement covalentes, un réarrangement vers l'état cristallin totalement ordonné ne peut avoir lieu qu'à des températures élevées ou en présence d'un solvant comme l'eau dans des conditions hydrothermales. Carr et Fyfe ont observé que la silice vitreuse cristallise via la cristobalite vers le quartz lorsque la température décroît [CAR-1958].

Le résultat d'une recristallisation à haute température de la silice vitreuse passe ainsi tout d'abord par la formation d'une phase cristalline de type cristobalite. La cristobalite contient uniquement des anneaux à six membres, alors que le quartz contient des anneaux à six mais aussi à huit membres (Figure 4.A.II.6). L'accroissement de la taille des anneaux et l'élargissement de leur distribution en taille a tendance à accroître en proportion la densité. La cristobalite diffère effectivement du quartz par une structure plus ouverte et la valeur de sa

densité ($2,32 \text{ g/cm}^{-3}$) est ainsi plus proche de la valeur obtenue dans la silice vitreuse ($\rho = 2,2 \text{ g/cm}^{-3}$).

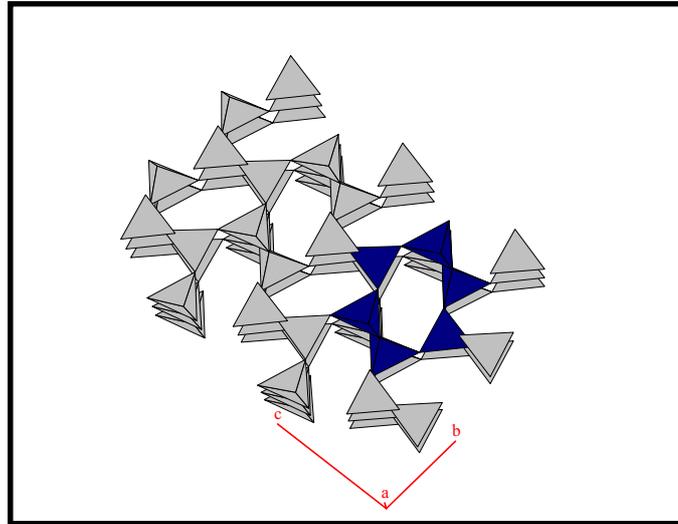


Figure 4.A.II.6 : Représentation tridimensionnelle de la structure cristobalite α .

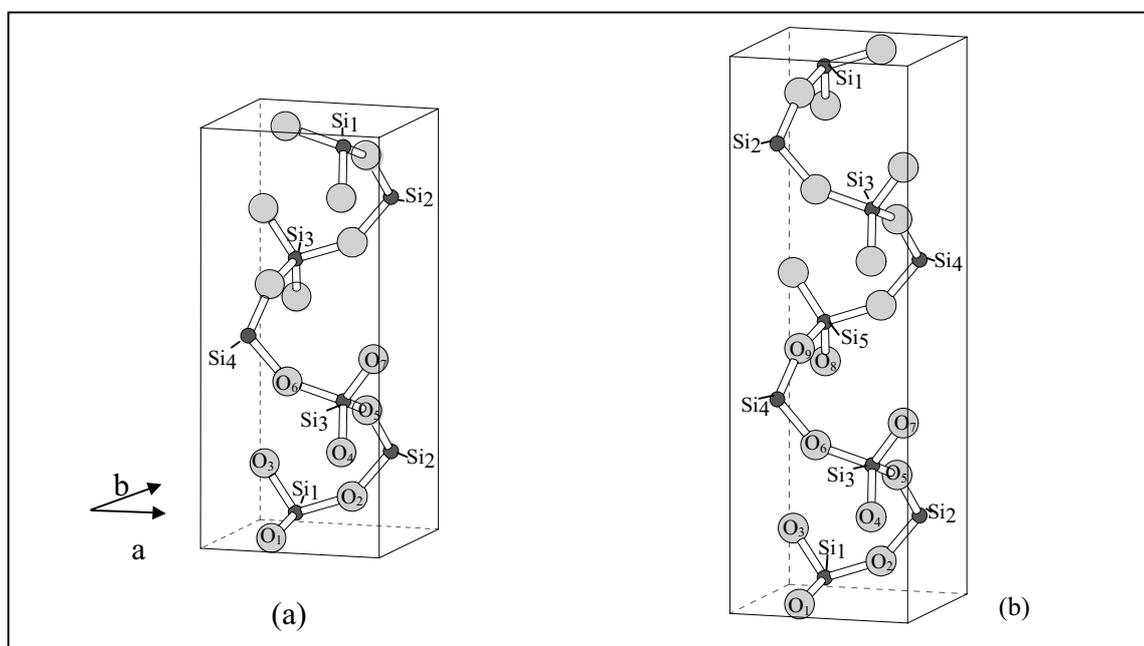
A pression ambiante, il existe deux phases de la cristobalite : une forme basse et une forme haute température (α et β respectivement). Cette transition de phase est dite displacive et ne nécessite pas de rupture de liaison chimique contrairement aux transitions dites reconstructives. Les formes α et β diffèrent seulement d'une rotation d'un tétraèdre par rapport à un autre. Cette rotation provoque une faible distorsion de la structure entraînant de légères modifications de l'arrangement local des atomes. La forme α de la cristobalite est constituée de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ légèrement distordus, où les longueurs de liaisons prennent les valeurs de $1,608\text{\AA}$ à $1,601\text{\AA}$, l'angle Si-O-Si moyen est égal à $146,8^\circ$ [DOL-1965]. Les données cristallographiques issues de la diffraction des RX et des neutrons n'ont pas réussi à lever l'ambiguïté existant sur la structure de la phase β . Un modèle classique a tout d'abord proposé une phase ordonnée, puis d'autres modèles considèrent la cristobalite β comme une phase désordonnée résultant d'un équilibre dynamique ou statique entre deux formes [NIE-1937, SWA-1995]. Selon Peacor, la longueur moyenne de la liaison Si-O est égale à $1,615\text{\AA}$ et l'angle moyen Si-O-Si vaut $147,7^\circ$ [PEA-1973].

De nombreuses variétés polymorphes cristallines SiO_2 ont été employées comme modèle de la structure de la silice vitreuse. Une des phases la plus souvent utilisée est la cristobalite, notamment la phase β . Cependant, la simulation des spectres expérimentaux nécessite la connaissance précise des positions cristallographiques des atomes. C'est pourquoi dans une première approche, nous avons tout d'abord effectué nos calculs de densités d'états par la

méthode de Huckel étendue ou de diffusion multiple en prenant en compte la structure de la cristobalite α , comme modèle représentatif de la structure du verre.

II.2.2- Calculs semi-empiriques par la méthode de Hückel étendue

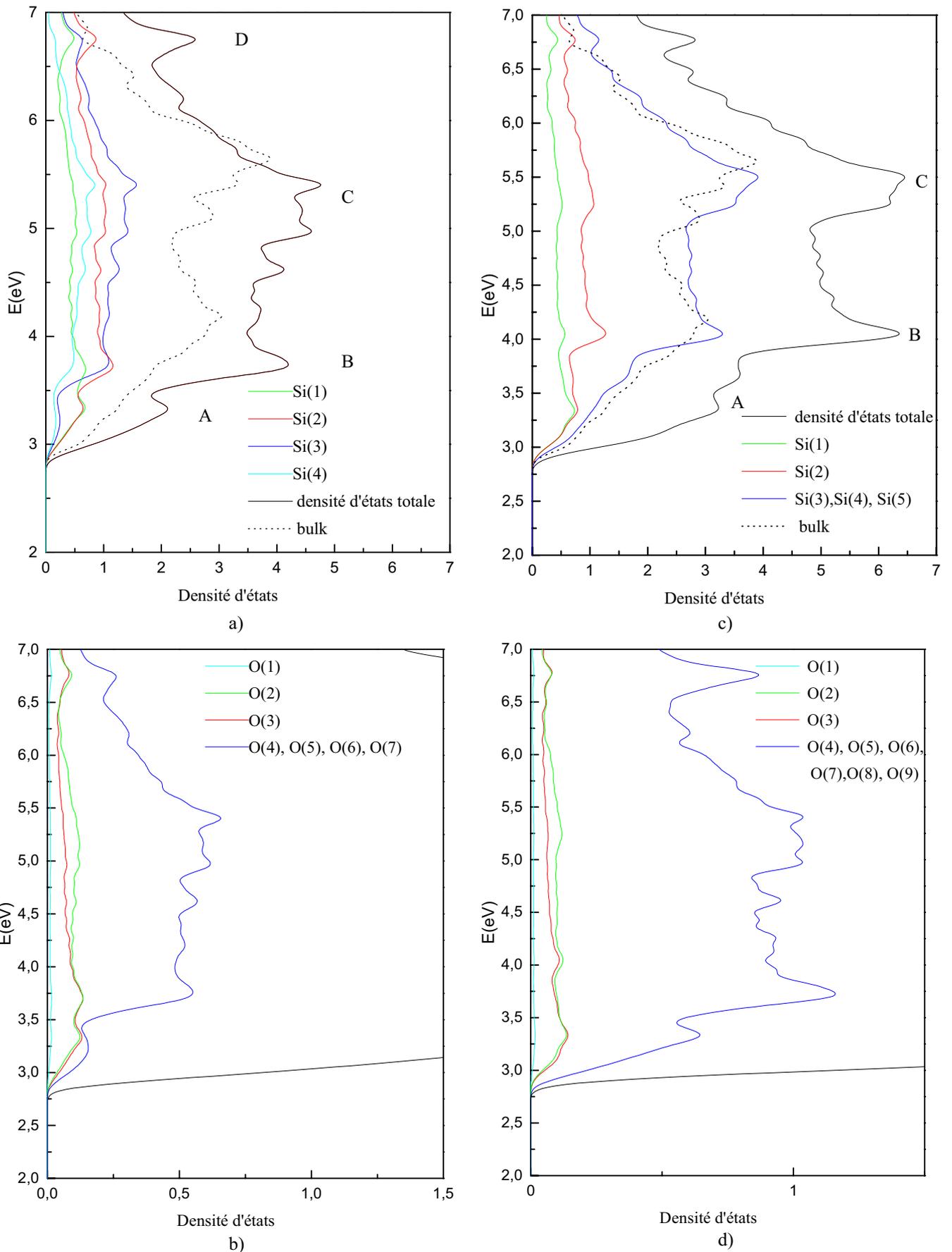
Afin de permettre une assignation plus précise des bandes observées sur les spectres expérimentaux réalisés au seuil K de l'oxygène, des calculs ont été réalisés par A. Villesuzanne (ICMCB) par la méthode de Hückel étendue sur la base de la structure de la cristobalite α . La méthode semi-empirique EHTB (Extended Hückel Tight-binding Method) est applicable aux molécules comme aux solides cristallins et apporte des informations qualitatives pour les grandeurs énergétiques (bandes interdites, positions relatives et largeurs des bandes d'énergie...).



Figures 4.A.II.7.a et b : Mailles élémentaires des deux couches Si_7O_{14} (a) et Si_9O_{18} (b) sélectionnées pour le calcul par la méthode EHTB (les atomes O_1 et Si_1 sont les plus proches de la surface).

Ces calculs ont été réalisés pour une couche Si_7O_{14} afin de modéliser l'effet de la surface, les atomes en bord de couche représentent deux fois la surface (001) et ceux au cœur de la couche représentent le bulk (Figure 4.A.II.7.a). La bande de conduction pour une couche Si_7O_{14} est principalement due à la contribution des orbitales 3p vides des atomes de silicium. La densité d'état pour les atomes d'oxygène est effectivement comparativement faible (environ dix fois plus faible) ce qui correspond au caractère relativement ionique du composé (Figure 4-A II.8.b).

Chapitre 4-Caractérisation des surfaces polées de matériaux vitreux



Figures 4.A.II.8 : Densité d'états pour les couches Si_7O_{14} et Si_9O_{18} .

Le prépic A observé sur la densité d'états vacants totale pour l'ensemble de la couche Si_7O_{14} est issu essentiellement de la contribution des atomes de silicium Si (1) et Si (2) (Figure 4.A.II.8.a). Puis une structure apparaît à environ 0,5 eV plus haut en énergie, de largeur environ égale à 3eV avec deux composantes B et C distantes de 1,5 eV. Enfin un dernier pic D apparaît à 3,4 eV par rapport au pied de la structure.

La faible participation des orbitales 2p des atomes d'oxygène au prépic A prend en compte les orbitales de tous les oxygènes de la couche Si_7O_{14} (Figure 4.A.II.8.b). Néanmoins lorsque l'on considère la contribution de chaque type d'atome d'oxygène, cette participation provient principalement des oxygènes proches de la surface (O(2) et O(3)) (Figure 4.A.II.8.b).

Afin de diminuer l'effet de la surface, nous avons augmenté le nombre de couches de SiO_2 pour passer à Si_9O_{18} (Figure 4.A.II.7.b). On observe à nouveau l'émergence sur la densité d'états vacants totale du prépic A et du massif à deux composantes principales B et C espacées de 1,5eV provenant de la contribution plus importante des atomes de silicium issus du volume (Figure 4.A.II.8.c). Le prépic A séparé de la première bande d'environ 1 eV est toujours issu de la participation majoritaire des orbitales 3p des atomes de silicium Si (1) et Si (2) proche de la surface. De façon analogue à la couche Si_7O_{14} , la participation au prépic A en faible proportion des orbitales 2p des atomes d'oxygène prend en compte les orbitales de tous les oxygènes de la couche Si_9O_{18} (Figure 4.A.II.8.d).

Pour le prépic A observé sur la densité d'états vacants totale, nous aurions ainsi affaire à des orbitales moléculaires créées à partir d'un mélange d'orbitales localisées essentiellement sur les atomes de silicium proches de la surface. Seul le prépic A peut effectivement être associé à la surface (Si(1) et (2), O(2) et O(3) essentiellement) mais son observation expérimentale dépend de son intensité réelle, c'est à dire comparée à celle du composé massif pris dans sa totalité.

La transition étudiée lors de l'enregistrement du seuil K de l'oxygène, correspond au départ d'un électron sur une couche 1s profonde de l'oxygène, vers des niveaux 2p vacants de l'oxygène. Ces derniers se retrouvent en faible proportion dans la bande de conduction, du fait du faible caractère covalent de la liaison Si-O. Tous les oxygènes de la couche considérée (essentiellement les oxygènes de surface) étant représentés dans le préseuil A de la bande de conduction, nous pouvons en conclure que tous les oxygènes de la région sondée par la spectroscopie XANES peuvent donner lieu à des transitions vers les niveaux localisés autour

de A, bien que les poids prépondérants pour les atomes de silicium soient sur les atomes de silicium de surface.

II.2.3- Simulation des spectres expérimentaux au seuil d'absorption dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple

II.2.3.1- Approche du modèle théorique

C. R. Natoli *et al.* ont mis au point un programme qui permet de calculer les spectres XANES dans le formalisme de la diffusion multiple [NAT-1980]. Etant donné le caractère local de la spectroscopie XANES, cette méthode de calcul permet d'obtenir des données structurales pour des systèmes non cristallins ne présentant pas d'ordres à longue distance : composés amorphes, systèmes dilués ou présentant des impuretés, surfaces et interfaces.

La quantité calculée par ce programme est la section efficace d'absorption des photons X. Elle est reliée à la probabilité $\mu(E)$ par unité de temps qu'a un électron de transiter d'un état initial vers un état final après absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$ dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Cette probabilité est donnée par la règle d'or de Fermi dont l'expression est donnée dans le chapitre II.

La théorie de la diffusion multiple basée sur une technique de résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer la fonction d'onde de l'état initial et final dans le cadre d'une approximation monoélectronique.

L'état initial d'où est éjecté le photoélectron correspond à un niveau profond. La fonction d'onde associée étant localisée sur l'atome absorbeur, on considère une fonction d'onde atomique qui diffère très peu de celle tabulée par Clementi et Roetti [CLE-1974].

La fonction d'onde de l'état final doit décrire le comportement du photoélectron diffusé une ou plusieurs fois par les atomes voisins du photoabsorbeur et se déplaçant dans le potentiel généré par l'ensemble des atomes de l'amas considéré. La construction des fonctions d'ondes se développant en harmoniques sphériques nécessite la modélisation de ce potentiel.

Le modèle de potentiel dans lequel se déplace le photoélectron est un potentiel de type muffin-tin où l'espace est divisé en trois régions :

- La première région est constituée de sphères centrées sur chaque atome de l'amas dans lesquelles le potentiel est pris sphérique. Les sphères atomiques ne se recouvrent pas en principe.
- La deuxième région est une zone interstitielle comprise entre les sphères centrées sur les atomes. Elle est délimitée par une sphère extérieure englobant la totalité des

sphères atomiques. Le potentiel associé à cette région est constant et égal à la moyenne volumique sur toute la région interstitielle.

- La troisième région correspond à la zone externe à la sphère extérieure précédemment citée dont le potentiel est considéré comme nul.

Le principe du calcul est le suivant :

La densité de charge moléculaire totale est calculée à partir des densités de charges atomiques de chaque atome obtenues à partir des fonctions d'ondes tabulées par Clementi et Roetti. Elle permet de déterminer le potentiel Coulombien moléculaire.

L'approximation (Z+1) est généralement utilisée pour tenir compte de la relaxation des niveaux électroniques de l'atome absorbeur. Ces niveaux réagissent effectivement à la création du trou profond résultant de l'éjection du photoélectron par absorption d'un photon. Cette approximation consiste à prendre pour orbitales de l'absorbeur de numéro atomique Z, les orbitales de l'atome de numéro atomique Z + 1 en retirant un électron de l'orbitale de cœur à partir de laquelle se fait la transition.

Pour le seuil K de l'oxygène, la configuration électronique de l'atome excité s'obtient dans l'approximation Z+1 en considérant les orbitales atomiques du fluor et un remplissage électronique comportant un trou sur l'orbitale 1s : $1s^1 2s^2 2p^4$. L'écrantage peut être pris en compte en ajoutant un électron supplémentaire sur la dernière orbitale occupée ($1s^1 2s^2 2p^5$). Pour le seuil K de l'oxygène la meilleure simulation obtenue pour le potentiel de l'état excité est un état relaxé (Z+1) et non écranté.

Un potentiel d'échange et de corrélation est ajouté au potentiel Coulombien. Les potentiels les plus souvent utilisés sont le potentiel $X\alpha$, le potentiel de Dirac-Hara [HAR-1967] et le potentiel de Hedin et Lundqvist [HED-1971].

Le potentiel $X\alpha$ est uniquement un potentiel d'échange qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli dans la forme supposée de la fonction d'onde du problème à N électrons. Slater a proposé de considérer comme valeur du potentiel d'échange la moyenne de l'énergie d'échange sur tous les états occupés [SLA-1972]. Le potentiel d'échange $X\alpha$ peut s'écrire sous la

forme :

$$U_{X\alpha}(\text{S.I.}) = -\frac{3\alpha e^2}{4\pi} k_f(\text{S.I.})$$

α : paramètre variable

k_f : moment d'un électron à l'énergie de Fermi

C'est un potentiel réel qui ne rend donc pas compte des pertes inélastiques. Il est en outre indépendant de l'énergie du photoélectron.

Le potentiel de Dirac-Hara est lui dépendant de l'énergie mais reste un potentiel réel sans prise en compte des pertes inélastiques. Le potentiel de Hedin-Lundqvist est un potentiel complexe dépendant de l'énergie dont la partie imaginaire permet d'extraire le libre parcours moyen du photoélectron et rend ainsi compte des pertes inélastiques intrinsèques.

Le potentiel d'échange $X\alpha$ a été choisi pour les calculs présentés par la suite. La valeur de α pour l'oxygène et le silicium est celle calculée par Schwartz [SCH-1972], soit $\alpha = 0,74447$ et $\alpha = 0,72751$ respectivement. Le zéro en énergie sur les figures correspond au zéro du calcul fixé par la valeur du potentiel interstitiel.

II.2.3.2- Construction du cluster

La première étape du calcul dans le cadre de la théorie de diffusion multiple consiste à modéliser le solide par un amas d'atomes formé autour du photoabsorbeur oxygène de couches successives de ces voisins jusqu'à obtenir un bon accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental.

a- Simulation du seuil K de l'oxygène pour de la silice vitreuse

Des premiers calculs de diffusion multiple ont été réalisés au seuil K de l'oxygène par Marcelli *et al.* dans le cadre de l'étude de la densification de la silice vitreuse [MAR-1985]. Ils ont reporté les spectres XANES d'un cristal de quartz, d'une silice naturelle et suprasil présentés sur la Figure 4.A.II.9.

Ces spectres présentent un épaulement dans la montée du seuil d'absorption, une raie principale avec un épaulement après le seuil et une résonance large à environ 21 eV après la raie principale très comparable aux spectres que nous avons enregistrés. La différence essentielle entre le cristal et le verre provient de l'intensité de la raie principale d'absorption et de la résonance à haute énergie.

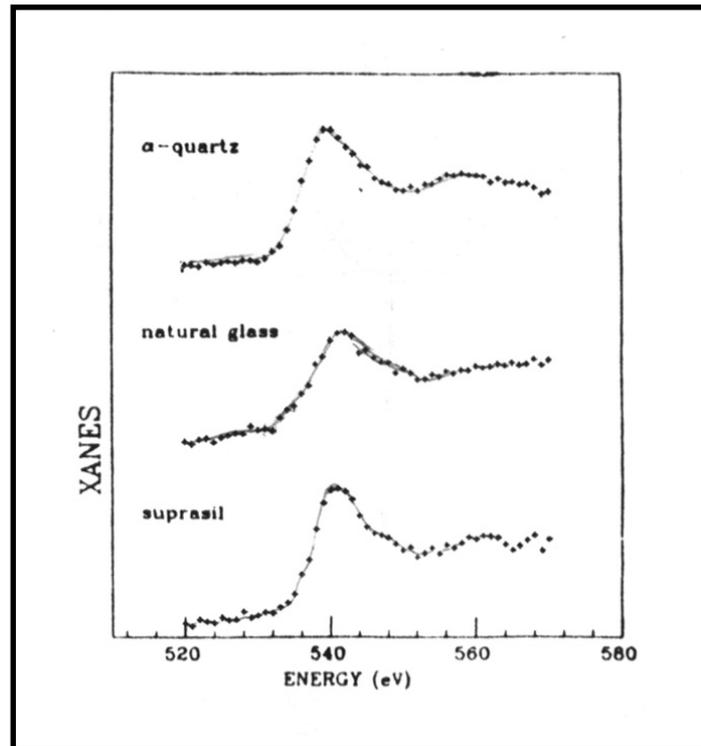
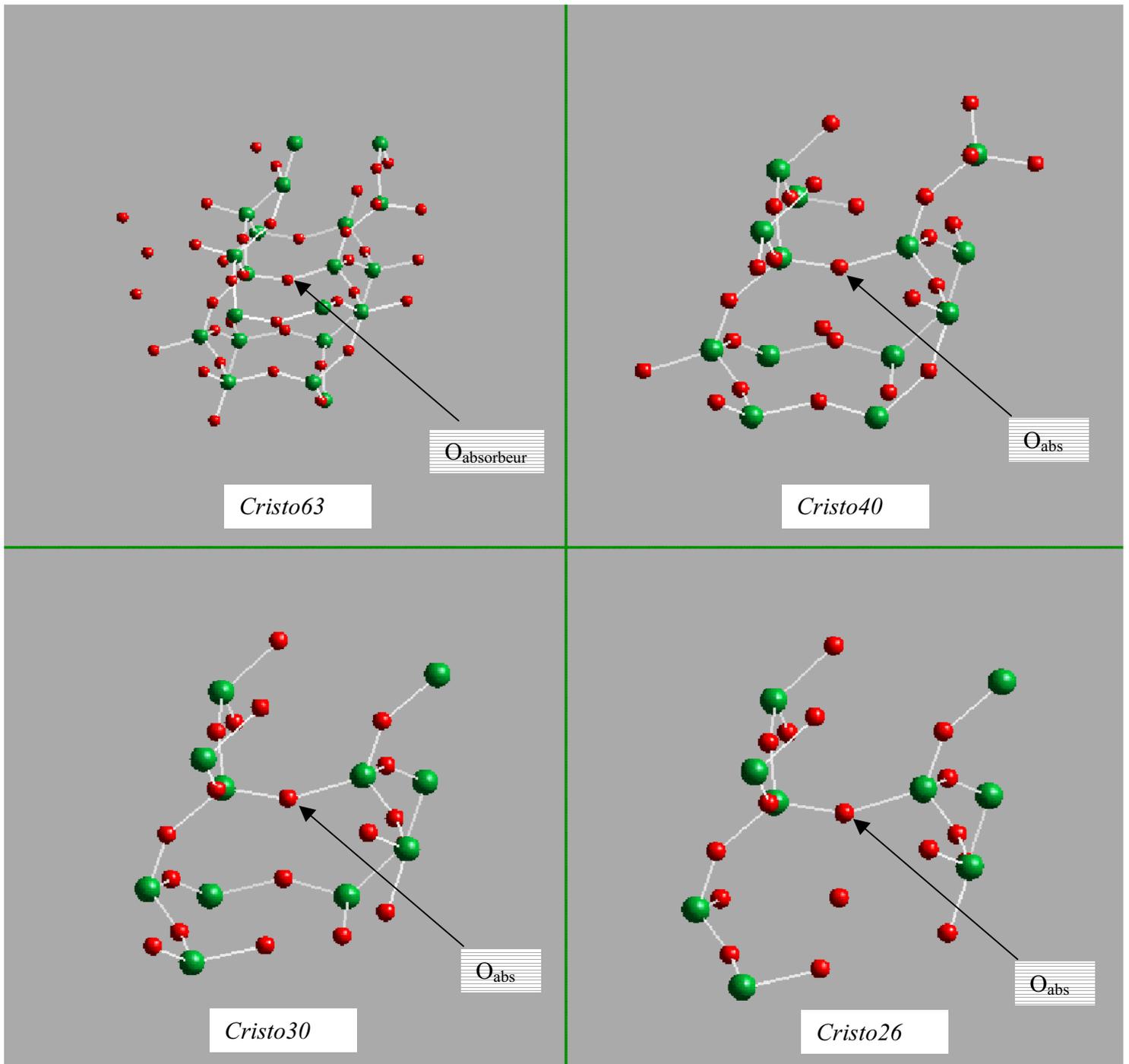


Figure 4.A.II.9 : Spectres XANES d'un cristal de quartz, d'une silice naturelle et suprasil.

L'amas d'atomes utilisé pour les calculs est construit avec un atome d'oxygène central et deux atomes de silicium voisins pour différents angles Si-O-Si. L'accord avec l'expérience est faible montrant qu'il est nécessaire de prendre en compte des atomes supplémentaires.

Davoli *et al.* en 1992, ont présenté une analyse des spectres XANES expérimentaux de la silice vitreuse à la fois aux seuils K du silicium et de l'oxygène et l'ont comparée à des calculs obtenus pour différente géométrie en faisant varier l'angle Si-O-Si entre deux tétraèdres [DAV-1992]. Les amas utilisés ont donc été étendus à deux couches autour de l'atome absorbeur et une simulation approchée des spectres expérimentaux a été obtenue sans toutefois arriver à simuler le préseuil.

Ces premiers résultats issus de la littérature, nous ont orientés vers un choix de cluster de taille plus importante afin d'intégrer l'ensemble des effets de diffusion multiple des sphères plus éloignées de l'atome absorbeur afin de simuler parfaitement l'ensemble des composantes du seuil d'absorption expérimental. Les progrès réalisés dans la puissance de calcul des gros ordinateurs ont permis d'envisager des amas d'une soixantaine d'atomes en conservant des temps de calculs raisonnables (quelques heures).



Figures 4.A.II.10 : Amas d'atomes issus de la structure cristobalite α avec 63 (Cristo63), 40 (Cristo40), 30 (Cristo30), 26 (Cristo26) atomes.

b- Simulation sur un amas construit à partir de la structure de la cristobalite α

La structure cristalline utilisée pour construire les différents amas utilisés pour les calculs est la cristobalite α (cf paragraphe II.2.6). Elle présente des distances Si-O proches de 1,61 Å et 1,60 Å et un angle moyen entre deux tétraèdres [SiO₄] de 146,8°. Le réseau de la cristobalite est formé par des anneaux constitués de six atomes de silicium et six atomes d'oxygène (Figure 4.A.II.6).

C'est donc à partir d'une description en terme d'anneau que nous avons choisi de construire les amas atomiques. La taille des différents amas d'atomes a été choisie en respectant une distance par rapport à l'atome absorbeur parfaitement définie tout en considérant un nombre d'atomes tels qu'ils forment plusieurs anneaux (63 atomes), deux anneaux (40 atomes), un anneau (30 atomes) ou aucun anneau (26 atomes). La Figure 4.A.II.11 montre le résultat des simulations pour des amas d'atomes de 26, 30, 40 et 63 atomes.

Les principales caractéristiques des différents amas d'atomes sont résumées dans le Tableau 4.A.II.1 et ils sont représentés sur les Figures 4.A.II.10, 12 et 15 (l'échelle de la taille des atomes n'est pas respectée pour permettre une visualisation des clusters).

Amas d'atomes	Nombre d'atomes	Provenance des amas d'atomes	Nombre d'anneaux	Atomes de Si et O pendants	Rayon de la sphère externe
Cristo 63	63	Cristobalite α	6	✓	5,86Å
Cristo 40	40	Cristobalite α	2	✓	5,01Å
Cristo30	30	Cristobalite α	1	✓	4,73Å
Cristo26	26	Cristobalite α	0	✓	4,45Å
Cr27an2	27	Cristobalite α	2		4,98Å
Cr20an1	20	Cristobalite α	1		4,98Å
Cristo40uni	40	Cristobalite α Relaxée	2	✓	5,01Å
Jes40	40	Jesurum	2	✓	5,18Å
Jes4027	27	Jesurum	2		5,18Å

Tableau 4.A.II.1 : Récapitulatif des principales caractéristiques des différents amas d'atomes.

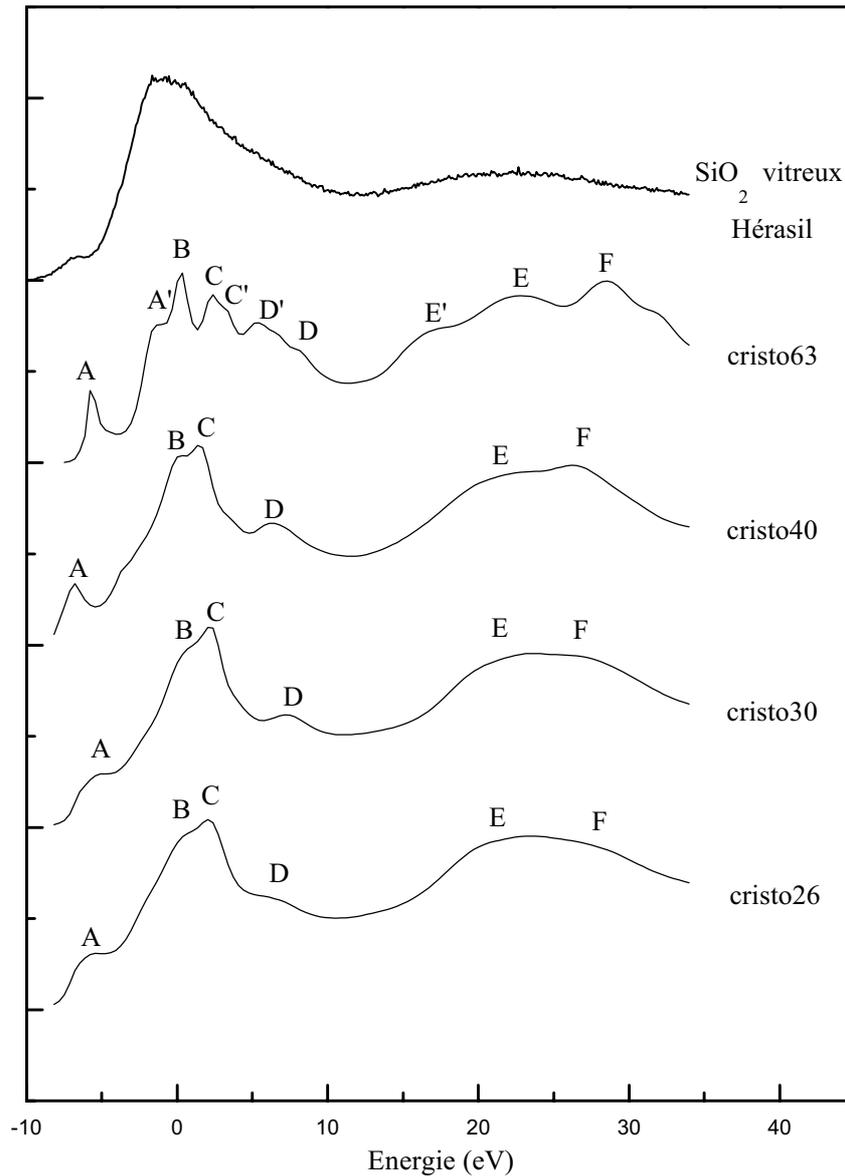


Figure 4.A.II.11 : Spectres simulés de SiO_2 au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles d'amas d'atomes comparés au spectre expérimental de la silice type Hérasil.

- **Un bon accord est obtenu pour un amas de 30 atomes** avec une distance par rapport à l'atome absorbeur définie de façon à former un anneau à 6 atomes de silicium. Cet anneau présente des liaisons avec des atomes de silicium que l'on qualifie de pendants, dans le sens où ils ne forment pas de nouveaux anneaux (Figure 4.A.II.10).

L'écart en énergie entre le préseuil A et le seuil B pour l'amas de 30 atomes est en bon accord avec celui observé pour le spectre expérimental ($\Delta E_{\text{exp}} = 5,9\text{eV}$). L'espacement entre le seuil et l'épaule à plus haute énergie est bien respecté sur le spectre calculé ($\Delta E_{\text{exp}} = 7\text{eV}$). De même, l'écart entre les composantes E et F simulant la première oscillation correspond bien aux résultats expérimentaux ($\Delta E_{\text{exp}} = 21\text{eV}$ et $25,4\text{eV}$).

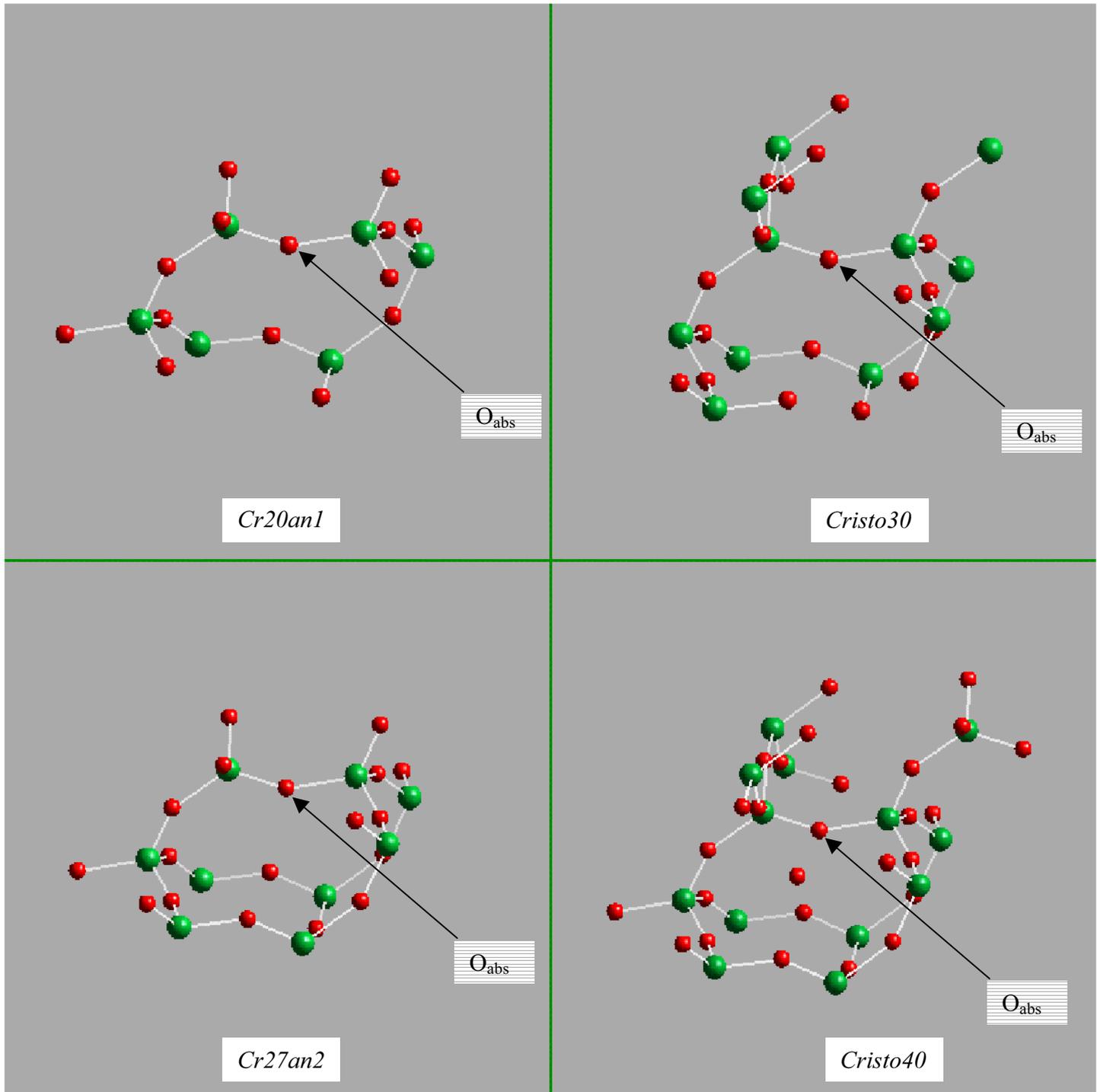
Le fait de fermer un deuxième anneau de silicium tout en maintenant des atomes de silicium pendants augmente la taille **du cluster et le fait passer à 40 atomes**. Cela a pour effet majeur d'écartier le préseuil A du seuil ($\Delta E_{\text{calc}} = 6,9\text{eV}$) et le pic D continue à pousser en intensité relative par rapport au seuil et à se rapprocher de la raie blanche ($\Delta E_{\text{calc}} = 6,2\text{eV}$). Néanmoins, l'accord avec l'expérience reste bon.

Enfin, le cluster à 63 atomes comprenant 6 anneaux ne modélise pas bien la forme du spectre d'absorption expérimental. Le passage à un amas de 63 atomes provoque au niveau de la raie blanche l'apparition de surstructures comprenant plusieurs pics distincts. En outre, la première oscillation EXAFS est relativement distordue par l'apparition de plusieurs composantes. Le résultat des calculs pour un amas de 63 atomes présentant un arrangement structural ordonné sur une distance de $11,72 \text{ \AA}$ ne rend pas compte du spectre expérimental mettant en évidence la nature amorphe de la silice vitreuse (pas de cohérence d'empilements d'atomes au delà de quelques \AA). L'ordre à moyenne distance dans le verre ne peut être correctement modélisé par une structure parfaitement ordonnée au-delà d'un certain rayon ou d'une certaine taille de l'amas d'atomes sélectionné. Ainsi, l'accord entre calcul et expérience est correct dès lors que l'on considère un amas à un ou deux anneaux de six atomes de silicium et six atomes d'oxygène.

En revanche si nous détruisons la structure en anneau, les principales résonances sont présentes sur le spectre simulé **pour l'amas à 26 atomes** mais leurs intensités et positions sont fort mal reproduites. Le préseuil A est effectivement trop important en intensité relative par rapport au seuil C. De même, la bande D située 2 eV après le seuil est trop intense pour simuler correctement la décroissance expérimentale du coefficient d'absorption après seuil. Un élargissement de la forme de la raie blanche du spectre calculé est donc observé. Enfin, la bande (composantes E et F) présentant un poids trop important en intensité reproduit mal la 1^{ère} oscillation EXAFS.

L'absence d'anneau pour le cluster à 26 atomes ne permet donc pas d'obtenir un meilleur accord entre les spectres calculé et expérimental.

➤ **A cette étape des calculs, nous pouvons conclure qu'une simulation satisfaisante des spectres expérimentaux peut être réalisée à partir d'un amas d'atomes formant au moins un anneau dont les coordonnées atomiques correspondent à la structure de la cristobalite α . Les amas de 30 ou 40 atomes ordonnés constitués d'un ou**



Figures 4.A.II.12 : Amas d'atomes issus de la structure cristobalite α avec 40 (*Cristo 40*) et 30 (*Cristo30*) atomes et sans atomes pendants à 27 (*Cr27an2*) et 20 (*Cr20an1*) atomes.

deux anneaux respectivement et d'atomes de silicium pendants modélisent donc correctement l'organisation à moyenne distance du matériau vitreux. Le caractère désordonné du matériau est confirmé par le désaccord entre expérience et calcul pour un amas de 63 atomes présentant un ordre cristallin à trop grande distance par rapport à l'atome absorbeur.

- Dans une seconde étape de nos calculs, nous avons voulu analyser l'influence des atomes de silicium pendants sur les structures de seuil en modifiant l'amas d'atomes contenant un anneau et deux anneaux. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la suppression des groupes d'atomes pendants de silicium et d'oxygène.

Deux amas ont été construits à partir **des clusters à 40 atomes comprenant 2 anneaux et à 30 atomes comprenant 1 anneau en supprimant les atomes de silicium pendants et les atomes d'oxygène associés.** Le premier cluster obtenu correspond à 27 atomes formant deux anneaux et le deuxième possède 20 atomes constitué d'un seul anneau. Les deux clusters sont représentés sur la Figure 4.A.II.12. L'analyse des spectres obtenus se fait en comparaison avec ceux obtenus précédemment pour les clusters initiaux à 40 atomes et 30 atomes (Figure 4.A.II.13).

Le spectre du cluster à 27 atomes conserve une forme globalement similaire à celle correspondant au cluster initial à 40 atomes . Les principales différences résident dans la diminution de l'intensité du préseuil A et une modification de la 1^{ère} oscillation. Le spectre issu du cluster à 20 atomes est quant à lui totalement modifié par la disparition du préseuil et de la bande D, l'écartement important entre les bandes B et C ($\Delta E_{\text{calc}} = 2,8\text{eV}$) et une modification des intensités relatives des composantes E et F de la première oscillation EXAFS.

En résumé, la suppression des atomes pendants à la fois de silicium et d'oxygène sur les deux amas à un et deux anneaux a ainsi pour effet majeur :

- la diminution du préseuil A pour le cluster à 27 atomes jusqu'à sa disparition pour celui à 20 atomes
- la modification de la composante E de la 1^{ère} oscillation EXAFS qui croit en intensité par rapport à la composante F pour les deux clusters.

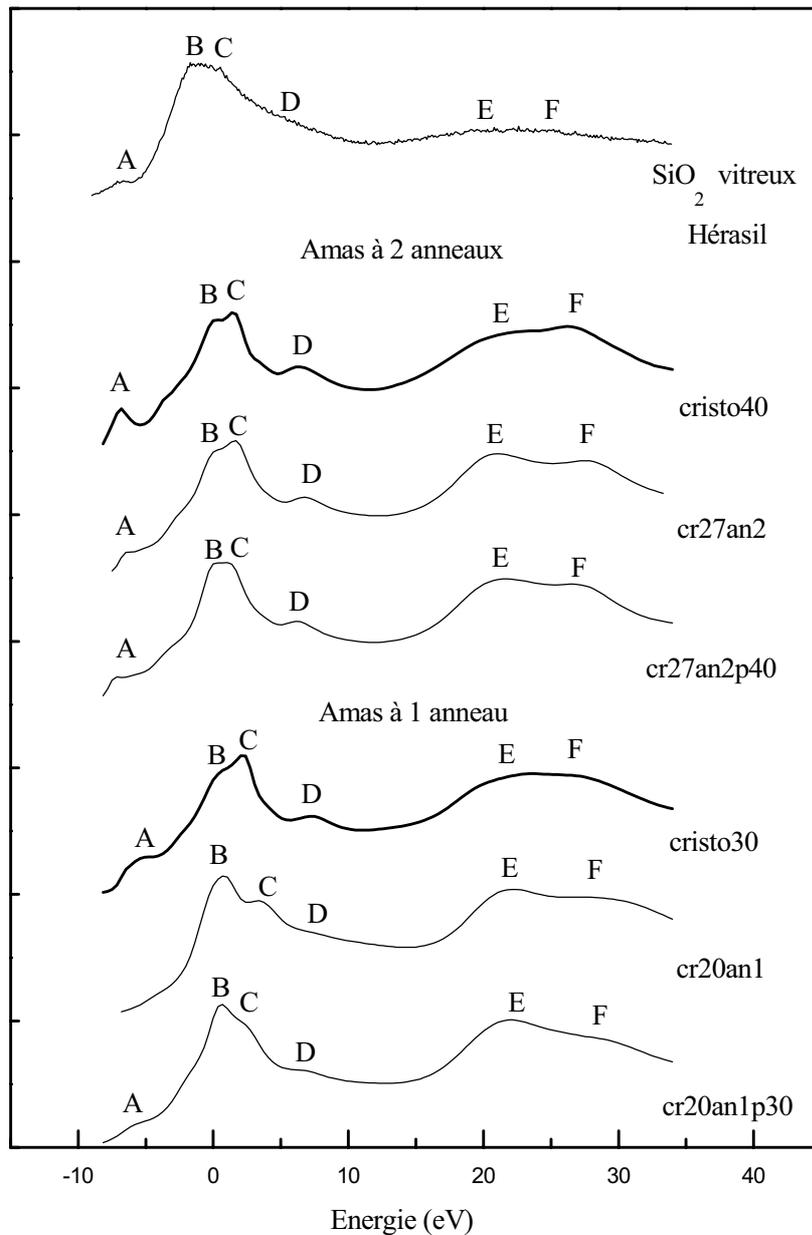


Figure 4.A.II.13 : Spectres simulés de SiO₂ au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles d'amas d'atomes, avec atomes pendants (cristo 40, cristo 30) ou sans atomes pendants (cr27an2 ; cr20an1) et modification du potentiel interstitiel (cr27an2p40 ; cr20an1p40).

Pour les deux amas sans groupements pendants, les potentiels ont été calculés en considérant un nombre d'atomes considérablement réduit mais dont les rayons par rapport à l'atome absorbeur ont été maintenus. Cette distance par rapport à l'atome absorbeur a du être conservée pour maintenir la formation des anneaux dans les deux clusters. Le potentiel interstitiel obtenu n'était certainement pas rigoureusement adapté. En effet, il ne tenait pas

compte des atomes pendants éliminés contenus dans la sphère de rayon égal à 4,978Å. Nous avons donc voulu tester l'effet d'un changement de la valeur du potentiel interstitiel en considérant dans de nouveaux calculs celui des amas à 40 atomes et 30 atomes avec des atomes de Si pendants et oxygènes associés. Il s'agit des calculs désignés par cr27an2p40 et cr20an1p30 figurant sur la figure 4.A.II.13

Notons que la forme du spectre du cluster cr27an2p40 se rapproche de celle du spectre simulé à 40 atomes de même les écarts en énergie entre les différentes bandes sont de nouveau comparables. On observe de nouveau un épaulement A au niveau du seuil d'absorption. Les seules différences notables entre les deux calculs effectués à potentiel interstitiel égal et amas avec ou sans groupements pendants sont situées au niveau des intensités relatives avec un préseuil A plus faible, une bande B et E plus importantes. Ce résultat est vérifié pour les calculs des amas à un ou deux anneaux.

➤ **En résumé, les spectres issus de la suppression des atomes de silicium et d'oxygène pendants, et en modifiant le potentiel interstitiel ou non, conservent une forme globalement similaire par rapport aux amas initiaux. Les principales résonances sont effectivement encore présentes. Le résultat principal de cette seconde étape de nos calculs est que l'intensité du préseuil A semble fortement corrélée à l'existence de liaisons -Si-O pendantes, c'est à dire non engagées dans un autre anneau.**

c- Simulation sur un amas d'atomes relaxés construit à partir de la structure de la cristobalite α

L'ordre à moyenne distance dans les verres fait toujours l'objet de nombreux modèles s'appuyant sur différentes hypothèses structurales. Entre les extrêmes d'un assemblage de cristallites parfaits et d'un réseau parfaitement désordonné, un passage progressif d'une structure désordonnée vers une structure plus ordonnée peut être envisagé. C'est pourquoi, nous avons réalisé une relaxation du cluster issu de la structure cristobalite en minimisant l'énergie avec un champ de force appliqué grâce au logiciel Cerius 3. L'objectif de cette relaxation était de tenter de modifier l'angle Si-O-Si et d'observer l'influence d'une nouvelle distribution angulaire sur le spectre calculé. Les distances Si-O sont fixées à 1,61Å et après relaxation on obtient une distance moyenne égale à 1,61Å, d'un angle O-Si-O moyen de 109,4° et d'un angle moyen Si-O-Si de 145°.

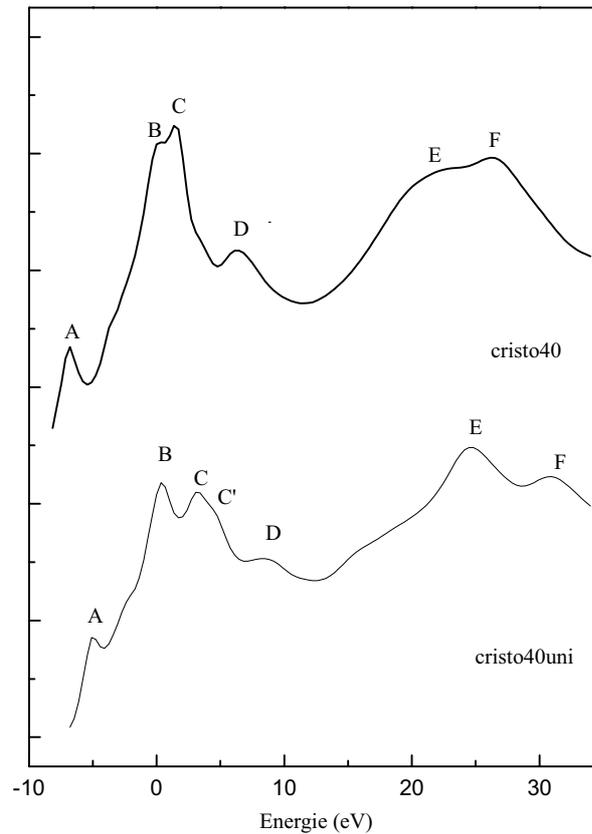
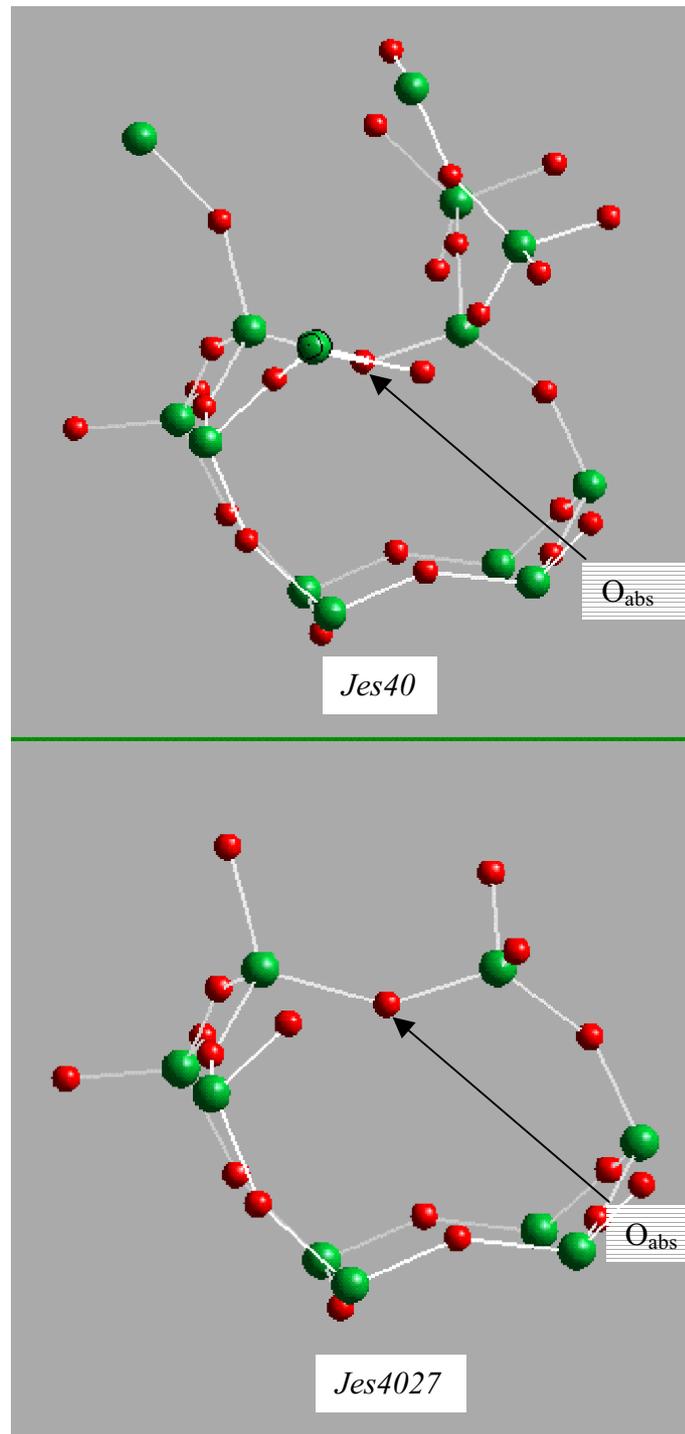


Figure 4.A.II.14 : Spectres simulés de SiO_2 au seuil K de l'oxygène pour un amas de 40 atomes relaxés.

Cette relaxation angulaire a été réalisée sur un cluster de 40 atomes formant deux anneaux avec des Si pendants . L'analyse se réfère au cluster de 40 atomes avec des Si pendants réalisé à partir des positions atomiques de la cristobalite (Figure 4.A.II.14).

Pour le cluster à 40 atomes relaxés, on observe une bande C, de plus faible intensité par rapport à celle de la bande B espacées de $\Delta E_{\text{calc}} = 2,8\text{eV}$, ainsi qu'un épaulement C' provoquant l'élargissement de la raie blanche. La bande D est bien positionnée à la fois en énergie mais aussi en intensité par rapport à la forme de la raie blanche expérimentale. De même, on observe un préseuil A positionné en énergie de façon comparable ($\Delta E_{\text{exp}} = -5,6\text{eV}$) dont l'intensité est légèrement supérieure à celle observée expérimentalement.

➤ **En conclusion, une relaxation angulaire pour un cluster issu de la cristobalite provoque l'élargissement de la raie blanche. Ceci a pour conséquence, l'obtention d'un préseuil moins bien résolu. Cependant, la 1^{ère} oscillation EXAFS est très mal simulée avec une intensité trop forte et des composantes présentant des poids trop importants.**



Figures 4.A.II.15 : Amas d'atomes issus du cluster de Jesurum et al avec 40 atomes (Jes40) et sans atomes pendants à 27 atomes (Jes4027).

d- Simulation sur amas construit à partir du cluster de Jesurum et al.

Pour tenter de mieux simuler les spectres expérimentaux à partir d'un modèle structural désordonné, nous avons considéré un cluster local de silice de 99 atomes réalisé par Jesurum *et al.* [JES-1996]. La construction de cet amas d'atomes est obtenue par l'assemblage de tétraèdres reproduisant la structure de la cristobalite β , mais une rotation de 5° suivant l'axe z est introduite aléatoirement pour générer un réseau désordonné. Cette construction du réseau a été réalisée par un logiciel basé sur un auto-assemblage de tétraèdres lequel imite la croissance cristalline ou la formation de verre à partir d'un liquide. Un tétraèdre est établi dans une somme d'orientation initiale (offset) puis copié, tourné suivant les lois locales de symétries et connecté au tétraèdre initial. L'assemblage est rapide supérieur à 1000 tétraèdres par minute, des modèles de 2000 à 10000 tétraèdres sont classiquement construits pour minimiser les effets de surface. Il a été supposé que la formation d'un réseau vitreux est similaire mais obtenue avec des lois locales légèrement différentes impliquant de petits changements dans l'orientation initiale (offset) ou au niveau des lois de rotation entre les tétraèdres. Des assemblages ordonnés ou désordonnés de 200 tétraèdres ont ainsi été réalisés par Jesurum *et al.* Un contrôle est réalisé continuellement pour tester les compatibilités stériques et pour vérifier que tous les sommets sont connectés, puis une minimisation de l'énergie est réalisée globalement après chaque addition de tétraèdres.

Afin de modéliser les spectres expérimentaux, nous avons sélectionné un amas d'atomes dans le cluster de Jesurum *et al.* proche de celui extrait de la cristobalite α afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux précédemment discutés (Figure 4.A.II.15). Nous avons donc centré notre travail sur la formation d'un cluster à 40 atomes à 2 anneaux avec six atomes de silicium avec des groupements de silicium et d'oxygène pendants.

Le spectre simulé du cluster de Jesurum à 40 atomes et deux anneaux, possédant des atomes de silicium pendants ($R_{\text{abs}} = 5,1764\text{\AA}$), ne présente pas exactement les mêmes résonances que celui issu de la cristobalite α (Figure 4.A.II.16).

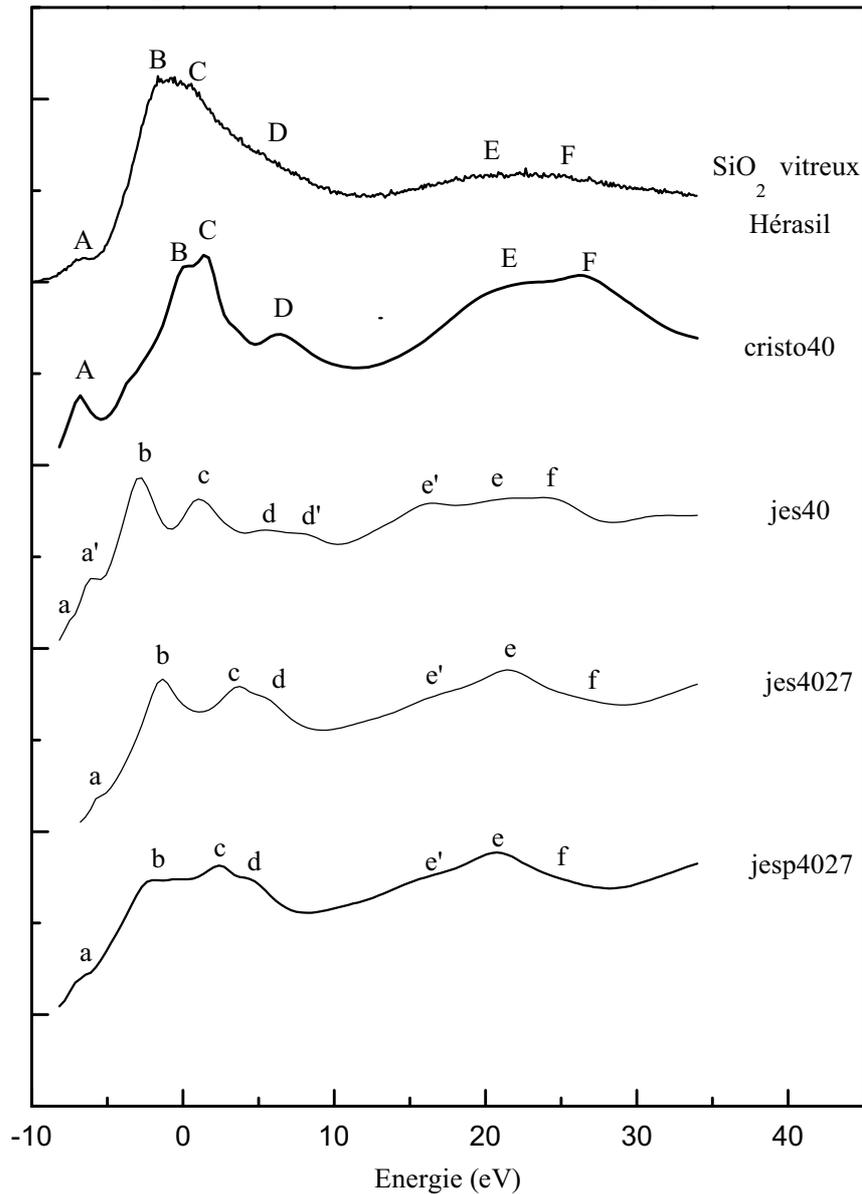


Figure 4.A.II.16 : Spectres simulés de SiO₂ au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles de cluster de Hobbs et al. avec (hb40) ou sans atomes pendants (hb4027).

Le spectre calculé présente un dédoublement des bandes principales A, D, E observé sur le spectre simulé à partir de la structure de la cristobalite α , en a et a', d et d', e et e'. La forme de la raie blanche expérimentale semble convenablement représentée notamment au niveau de la bande c qui simule bien la descente en énergie après le seuil. La raie blanche calculée est élargie par l'écartement des deux bandes b et c et l'éclatement de la bande D en deux composantes (d et d'). De plus, l'intensité relative entre le préseuil et la raie blanche croît en faveur du préseuil. Le fait de supprimer les atomes pendants du cluster à 40 atomes donnant un nouveau cluster à 27 atomes et 2 anneaux a un effet majeur sur l'intensité du préseuil qui diminue avec la disparition de l'épaule a' au niveau de la montée du seuil. De plus, on

observe un recouvrement entre les bandes c, d et d' qui augmente ainsi en intensité relative par rapport à la bande b. Le spectre simulé est relativement déformé et ne coïncide pas avec le spectre expérimental. L'utilisation du potentiel interstitiel du cluster à 40 atomes pour le cluster à 27 atomes (2 anneaux sans Si pendants) provoque la diminution considérable de la bande b aboutissant là encore à une très mauvaise représentation du spectre expérimental.

➤ **En conclusion, le désordre généré au sein du cluster, en jouant principalement sur une variation des angles Si-O-Si pour tenter de mieux représenter la structure vitreuse, a pour effet majeur un élargissement de la raie corrélativement à une moins bonne résolution du préseuil. Comme pour le cluster issu de la cristobalite α , la suppression des atomes de silicium et d'oxygène pendants entraîne une diminution du préseuil qui semble ainsi être associée à l'existence de liaison –Si-O pendants.**

II.3. Conclusion

- L'analyse qualitative des spectres expérimentaux peut être enrichie par les principaux résultats obtenus par le calcul de diffusion multiple. Une bonne simulation des spectres expérimentaux est obtenue par une structure cristobalite cristallisée. Pour obtenir un bon accord entre l'expérience et le calcul, l'amas construit à partir de la cristobalite α ne doit pas dépasser un rayon d'environ 5,85Å. Ce résultat confirme qu'une distance d'ordre à moyenne distance supérieure à 11,7Å ne peut être envisagée dans le verre en parfait accord avec la littérature [WRI-1991]. La représentation du spectre expérimental semble nécessiter un amas d'atomes constitué par au moins un anneau ainsi que des atomes pendants de silicium et atomes d'oxygène associés.

Un point majeur est la corrélation qui peut être faite entre la disparition des atomes pendants et la diminution du préseuil en intensité. L'attribution du préseuil au niveau des spectres expérimentaux peut ainsi être reliée à la présence de défauts dans la silice vitreuse. De plus, la distribution plus dispersée de la valeur de l'angle entre les atomes Si-O-Si autour de sa position bien définie dans la cristobalite, lors de la relaxation ou la modification du cluster [JES-1996], a pour effet principal l'élargissement de la raie blanche sur le spectre simulé.

- Au niveau de la surface polée notamment anodique, les modifications du spectre expérimental par rapport à celui du non polé peuvent être interprétées sur la base des résultats obtenus en simulation .

- Le traitement de poling semble provoquer l'apparition de défauts supplémentaires ainsi qu'en témoigne l'augmentation de l'intensité relative du préseuil et l'élargissement du seuil :

1) L'intensité croissante du prépic pourrait être le signe de la rupture de liaisons pontantes (Si-O-Si) au sein des anneaux dans l'hypothèse où le préseuil est associé à la présence de chaînes pendantes. En conséquence, le réseau vitreux de la silice polée présente une structure plus ouverte.

2) Ces anneaux brisés supplémentaires formés par l'action conjointe de l'élévation de température du matériau et le champ électrique externe doivent posséder une mobilité plus importante. Ainsi, l'élargissement de la raie d'absorption pourrait être le reflet d'une réorganisation des anneaux brisés sous le traitement de poling. La relaxation des anneaux ouverts se faisant sous contrainte lors du poling, elle pourrait générer un désordre supplémentaire au sein du matériau. Cette hypothèse est confortée par l'élargissement de la raie principale d'absorption observée pour le spectre simulé par les amas d'atomes désordonnés de Jesurum ou l'amas relaxé.

- Après le traitement de dépolarisation, la quasi-disparition du préseuil peut être associée à une diminution des anneaux brisés impliquant une décroissance des défauts intrinsèques dans la silice vitreuse.

1) L'élimination de défaut généré par une contrainte extérieure a effectivement été observée par relaxation du réseau grâce à une élévation de la température. Par exemple, une équipe japonaise a pu montrer que le réseau vitreux d'un film de silice endommagé par un rayonnement gamma reformait les liaisons brisées à température élevée [SUG-1991]. Le traitement thermique lors de l'étape de depoling pourrait donc favoriser naturellement la formation de liaison pontante.

2) Cependant, le réseau vitreux ne retrouve pas son organisation originelle comme le traduit la raie blanche plus large que celle du matériau non polé. Après le depoling, la conservation de l'élargissement de la raie blanche peut être comprise comme un désordre généré par une distorsion des anneaux, comme cela a été observé pour les amas d'atomes de Jesurum ou le cluster relaxé simulant le spectre expérimental. Dans ce réseau initialement contraint par le traitement de poling, seules des liaisons pontantes distordues doivent pouvoir se constituer et ainsi déformer les anneaux.

III- Spectroscopie IR

Les mesures réalisées par spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire sur de la silice vitreuse ont été effectuées dans le but d'analyser les surfaces d'échantillon de silice soumises aux traitements de poling. La spectroscopie vibrationnelle IR est effectivement un outil expérimental sensible pour étudier des changements structuraux causés par une contrainte extérieure.

III.1- Conditions d'enregistrement

Les échantillons ont été mesurés à la fois en mode réflexion et transmission dans le moyen infrarouge en utilisant le spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR Nicolet 740) avec une résolution de 4 cm^{-1} dont les principales caractéristiques ont été énoncées dans le chapitre 2.

En spectroscopie PM-IRRAS (Polarisation Modulation- Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), le signal est insensible aux absorptions parasites de l'environnement dans la mesure où l'absorption de l'environnement n'est pas polarisée (*Figure 4.A.III.1*). Le montage optique peut donc être placé à l'extérieur du spectromètre FTIR. L'interféromètre produit un faisceau infrarouge modulé en intensité à des fréquences basses (inférieures à 1,5kHz). Une composante polarisée linéairement est sélectionnée par un polariseur puis est modulée en polarisation à haute fréquence (62kHz), entre les composantes p et s, par le modulateur photo-élastique. Le faisceau infrarouge sous incidence rasante se réfléchit ensuite sur l'échantillon avant d'être focalisé sur un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure). Une composante du signal proportionnelle à la somme (R_p+R_s), est modulée uniquement aux fréquences basses alors qu'une deuxième composante, proportionnelle à la différence (R_p-R_s), est doublement modulée. Le traitement électronique du signal et l'acquisition simultanée des deux signaux permet d'obtenir le signal différentiel normalisé : $(R_p-R_s).J_2 / (R_p+R_s)$. La fonction de Bessel J_2 traduit l'efficacité du modulateur en fonction du nombre d'onde. Cette méthode permet, lorsque l'on fait l'acquisition simultanée des deux signaux, d'éliminer une grande partie des dérives et fluctuations dues au spectromètre et à l'environnement. Le gain sur le rapport signal sur bruit est estimé à deux ou trois ordres de grandeur. La profondeur sondée est environ $1 \mu\text{m}$. Les échantillons se présentent sous la forme de parallélépipèdes de 5mm d'épaisseur ($2 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}$) possédant un polissage optique avoisinant $\lambda/4$ ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

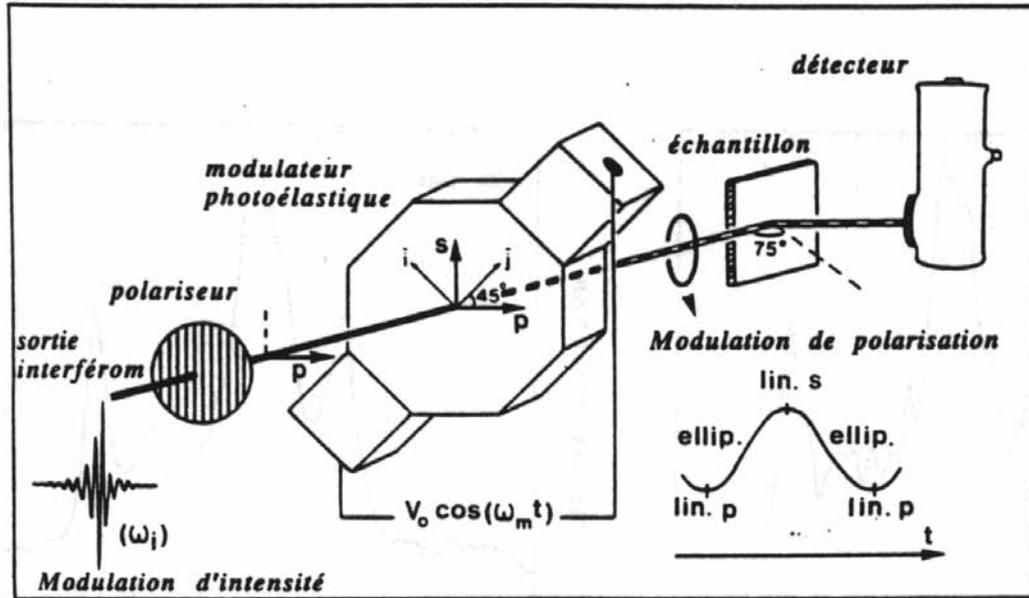


Figure 4.A.III.1 : Schéma de montage de la spectroscopie PM-IRRAS.

III.2- Analyse des spectres expérimentaux IR

III.2.1- Spectroscopie infrarouge de transmission

Les deux échantillons de silice vitreuse polés et non polés ont tout d'abord été analysés par spectroscopie IR en transmission.

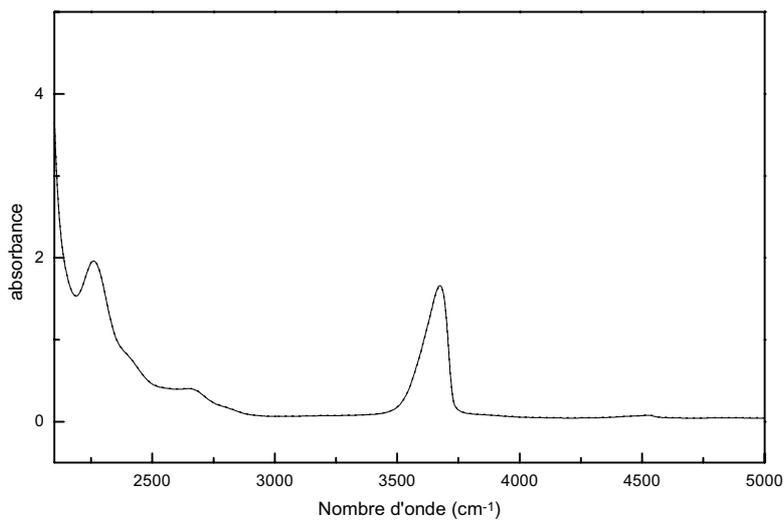


Figure 4.A.III.2 : Spectres d'absorption infrarouges réalisés en transmission d'un verre SiO_2 polé (trait plein) et non polé (pointillé).

Cette étude préliminaire a été effectuée afin de comparer les deux échantillons issus du même verre en prenant en compte l'effet de volume et ainsi de déterminer la proportion totale de groupements hydroxyles dans ces matériaux.

Les spectres de transmission présentent une bande peu intense à 3676 cm^{-1} attribuée aux groupements Si-OH [WAL-1978] (Figure 4.A.III.2). Un harmonique de la vibration d'élongation de la liaison Si-O située vers 1125 cm^{-1} est présent vers 2260 cm^{-1} sur le spectre IR de transmission [GAL-1975]. La quantité d'eau adsorbée en phase gazeuse sur la surface de la silice vitreuse n'est pas directement détectable par spectroscopie IR comme le montre l'absence de la bande à 3450 cm^{-1} caractéristique de l'eau physisorbée.

La relation utilisée par J.E. Shelby *et al.* pour déterminer la concentration en ions hydroxyles dans la silice prend en considération la valeur du coefficient d'absorption molaire associée à la bande d'absorption à $2,73\mu\text{m}$ [SHE-1982]: $[\text{OH}_{\text{ppm}}] = 42,69 A/e_{(\text{cm})}$ où A représente l'absorbance et e l'épaisseur de l'échantillon. Elle nous a permis d'estimer la teneur en groupement hydroxyle (OH) de nos échantillons de l'ordre de 130ppm.

III.2.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion

Un spectre de réflexion d'un verre de silice vitreuse enregistré en fonction du nombre d'ondes est présenté sur la figure 4.A.III.3. A cause de la forte absorption des bandes fondamentales, la profondeur de pénétration du faisceau IR en réflexion est de l'ordre de 1 à 2 μm . Dans ces conditions, les deux surfaces d'un échantillon non polé présentent des spectres identiques.

On distingue trois domaines de forte réflexion à 1123, 785 et 480 cm^{-1} attribués dans la littérature respectivement aux vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique, et aux vibrations de déformation de Si-O-Si ([SIM-1960], [BEL-1968]).

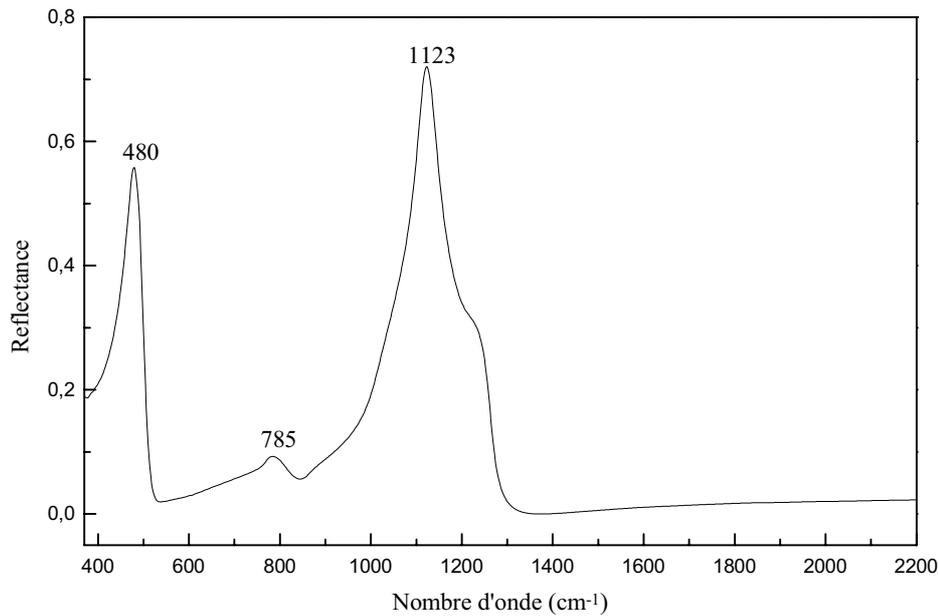


Figure 4.A.III.3 : Spectre infrarouge réalisé en réflexion spéculaire d'un verre SiO_2 hérafil.

Les spectres de réflexion sous incidence normale peuvent être directement convertis en spectre d'absorption correspondant par la méthode de Kramers-Krönig (cf chapitre 2). Nous avons ainsi déterminé les constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$ à partir des spectres de réflectance des surfaces des échantillons polés et non polés servant de référence, en utilisant un programme écrit par T. Buffeteau [BUF-1991]. Le spectre représentant le coefficient d'extinction $k(\nu)$ est reporté sur la figure 4.A.III.4. La détermination de $k(\nu)$ est essentielle pour réaliser une attribution vibrationnelle à partir d'un spectre de réflectance spéculaire d'un matériau massif. Le coefficient d'extinction permet effectivement une comparaison directe avec un spectre d'absorbance.

Afin de confirmer la validité de nos résultats obtenus par inversion de Kramers-Krönig, nous avons comparé la position de la bande à 1123cm^{-1} (ν_{ref}) mesurée directement sur les spectres de réflexion et la position de la bande à 1098cm^{-1} (ν) obtenue sur le spectre d'absorption issu de la méthode de Kramers-Krönig. La corrélation empirique directe ($\nu = 1,362+0,978\nu_{\text{ref}}$) exprimée par A. Agarwal *et al.* a ainsi pu être vérifiée [AGA-1995].

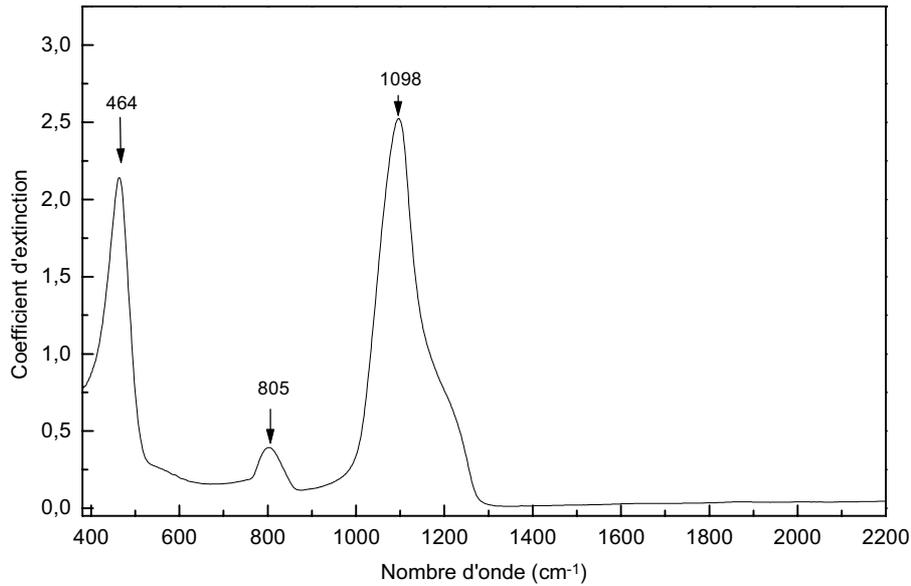


Figure 4.A.III.4 : Coefficient d'extinction d'un verre SiO₂ hérasil.

Notre objectif premier est de mettre en évidence des différences éventuelles d'absorption entre les échantillons soumis au traitement de poling et l'échantillon de référence non polé. Afin de révéler de telles modifications, nous avons effectué le rapport entre le coefficient d'extinction k pour les surfaces polées et celle non polées (Figure 4.A.III.5).

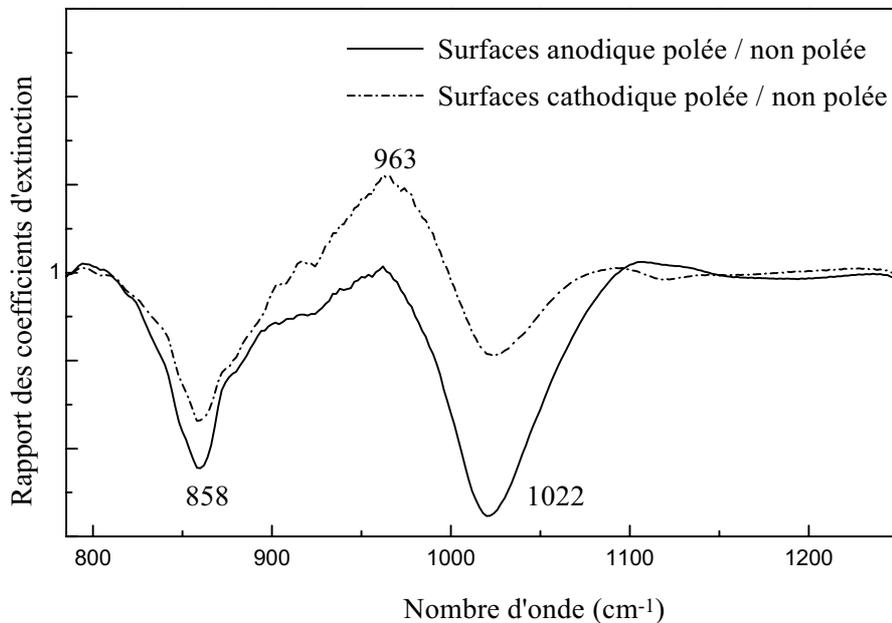


Figure 4.A.III.5 : Rapport coefficients d'extinction issus des spectres infrarouges de réflectance réalisés sur les surfaces anodiques polées, cathodiques polées et non polées d'un verre SiO₂ hérasil.

Nous observons clairement une diminution de l'absorption à 1022 et 858 cm^{-1} d'environ 4% au niveau de la surface anodique et de l'ordre de 2% à la surface cathodique par rapport à l'échantillon de référence. La limite de détection étant estimée égale à 0,1 %, les différences observées sont considérées comme significatives.

En outre, une différence d'intensité supplémentaire apparaît pour la surface cathodique. Un gain de 2 % centré à 963 cm^{-1} est effectivement observé.

Ces variations d'absorption à 1022, 858 et 963 cm^{-1} présentent des décalages par rapport aux vibrations Si-O-Si du réseau SiO_2 .

Nous avons pu associer la bande à 858 cm^{-1} comme étant une bande de vibration de déformation du groupement Si-OH. En effet, une bande due à la vibration du groupement hydroxyle est attendue dans le domaine de 870-820 cm^{-1} lorsque le groupement hydroxyle est lié à un atome de silicium [SOC-1980].

En nous appuyant sur des données issues de la littérature, la bande de vibration à 963 cm^{-1} a été attribuée aux oxygènes non-pontants de groupement Si-O $^-$ ([DEC-1978], [OCA-1989]).

L'attribution sans équivoque de la bande à 1022 cm^{-1} est plus difficile et deux hypothèses peuvent expliquer sa présence. Cette bande peut être associée soit à la vibration d'élongation du groupement Si-OH soit à une réorganisation anisotrope de la matrice vitreuse associée aux groupements Si-O-Si sous l'action du traitement de poling.

III.2.3- Analyse des spectres en modulation de polarisation

Au vu des résultats obtenus précédemment en spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire, nous désirons obtenir des informations supplémentaires sur les groupements Si-O-Si afin de nous permettre de mettre en évidence l'anisotropie structurale de la région non-linéaire. L'hypothèse associée à une réorganisation anisotrope de la matrice est en effet difficilement vérifiable par spectroscopie infrarouge de réflectance sous incidence normale sur ce type de système. La difficulté provient du fait que les modes observés dans ce domaine de fréquence ne sont pas associés à des vibrations parfaitement définies mais à une densité d'états vibrationnels.

La technique de modulation de polarisation PM-IRRAS est essentiellement utilisée pour déduire des informations sur l'organisation moléculaire, l'orientation, la conformation de films et de couches minces déposées sur des substrats [BLA-1993].

Le PM-IRRAS est une technique particulièrement adaptée pour révéler un effet d'anisotropie structurale. En effet, le champ électrique de l'onde incidente possède à la fois une composante normale à la surface du matériau mais aussi dans son plan. Les moments de transition partiellement ou totalement dans le plan et ceux perpendiculairement peuvent ainsi être décelés. Cette détection des moments de transition parallèle à la surface se produit avec une efficacité différente de ceux orientés suivant la normale à la surface.

Les spectres PM-IRRAS réalisés au niveau des surfaces anodiques et cathodiques ont été normalisés par rapport au signal PM-IRRAS de la surface isotrope non polée (Figure 4.A.III.6).

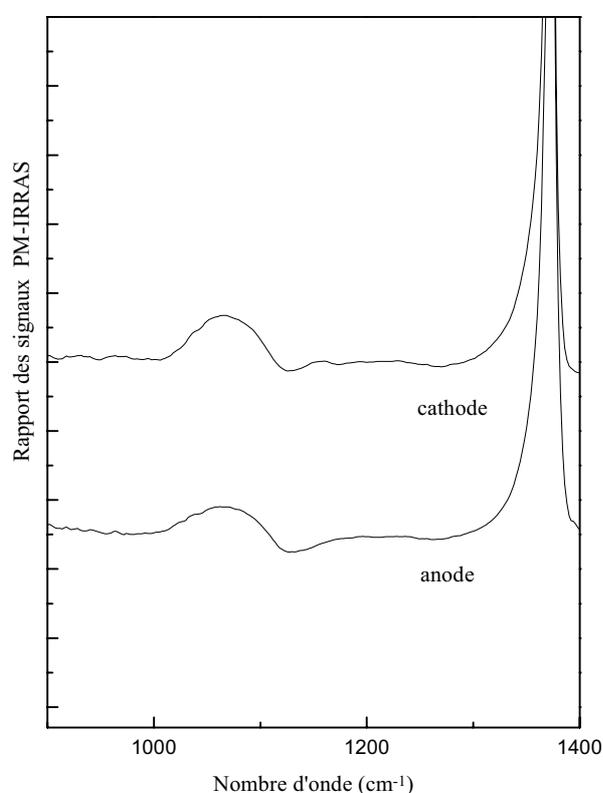


Figure 4.A.III.6 : Spectres représentant le rapport des signaux PM-IRRAS réalisés sur les surfaces anodiques polées, cathodiques polées à celui de la surface non polée d'un verre SiO₂ de type Hérasil.

A l'évidence, le comportement des surfaces polées est différent de celui des surfaces non polées. Ces perturbations peuvent être considérées comme significatives en sachant que les possibilités de détection du PM-IRRAS sont d'un ordre de grandeur supérieur aux variations observées (environ 2%).

Les modifications essentielles se situent dans le domaine de 1000-1100cm⁻¹ et 1300-1400cm⁻¹. Si le domaine de 1000-1100cm⁻¹ peut être associé aux modifications des vibrations

du réseau Si-O-Si, le domaine à $1300-1400\text{cm}^{-1}$ ne correspond à aucune vibration effective. Nous verrons à l'aide des calculs de simulation quelle est l'origine de cette forme spectrale. Ces spectres sont difficilement interprétables directement du fait de la complexité du signal PM-IRRAS mais cependant l'hypothèse anisotrope semble être une piste intéressante pour les comprendre.

L'hypothèse d'une anisotropie de la région présentant un phénomène de second harmonique s'appuie sur les résultats récents de C. Cabrillo, Kazansky *et al.* évoqués précédemment.

Plus que l'analogie entre la structure de la région non-linéaire du verre et celle de la cristobalite β , l'ouverture de l'angle Si-O-Si perpendiculairement à la surface nous a paru intéressant pour expliquer l'anisotropie structurale générée au niveau des groupements Si-O-Si pressentie en spectroscopie infrarouge. Cette modification de l'angle Si-O-Si dans une direction privilégiée doit élargir la distribution angulaire et déplacer sa valeur moyenne centrée vers 144° pour le verre isotrope vers des angles supérieurs.

Nous avons utilisé cette hypothèse pour simuler les constantes optiques anisotropes d'une couche de silice afin de reproduire les spectres PM-IRRAS observés.

Nous avons tout d'abord simulé une couche isotrope. Les propriétés optiques, dans un milieu isotrope, sont indépendantes de la direction de propagation d'une onde électromagnétique et peuvent alors être décrites par un indice de réfraction isotrope n_{iso} et un coefficient d'extinction isotrope k_{iso} . Nous avons ensuite simulé une couche anisotrope. La vitesse de propagation d'une onde caractérisée par l'indice de réfraction et l'absorption reliée au coefficient d'extinction dépendent alors de la direction de propagation.

Une couche non-linéaire générée par le poling thermique dans un matériau vitreux est généralement décrite par une symétrie uniaxe avec l'axe optique orienté perpendiculairement à la surface. L'isotropie dans le plan de la couche est supposée conservée et les propriétés optiques sont définies par :

$$\begin{aligned} n_x = n_y \neq n_z \quad \text{ou plus couramment} \quad n_o \neq n_e \\ k_x = k_y \neq k_z \quad \quad \quad k_o \neq k_e \end{aligned}$$

Les couples des constantes optiques ordinaires et extraordinaires, notés (n_o, k_o) et (n_e, k_e) , définissent les propriétés optiques dans le plan (x, y) de la couche et suivant l'axe z respectivement.

Les spectres ont été simulés par M. B. Desbat en considérant un système multicouches à l'aide d'un programme écrit par T. Buffeteau [BUF-1999]. La connaissance des indices optiques $k(\nu)$ et $n(\nu)$ de la couche non-linéaire supposée uniaxe et du matériau vitreux isotrope est nécessaire pour la simulation. Dans le cas de la couche anisotrope uniaxe, les constantes optiques anisotropes sont inconnues.

Afin d'analyser les effets sur la réponse en PM-IRRAS de la présence d'une couche anisotrope par rapport à un système isotrope, nous avons effectué plusieurs simulations. Dans une première approximation, nous avons fait l'hypothèse que le module du moment de transition se conserve lorsque l'on passe d'un système isotrope à un système uniaxe anisotrope impliquant la relation :

$$k_{\text{iso}} = 1/3 (k_x+k_y+k_z) = 1/3 (2k_o+ k_e) \quad (1)$$

Dans un premier temps, la perturbation a été effectuée pour une couche anisotrope de 5000Å. Il s'est avéré que les variations observées sur le spectre PM-IRRAS dans le domaine de 1000-1100 cm^{-1} étaient plus facilement reproduites en introduisant une anisotropie d'absorption centrée sur 1020 cm^{-1} . Nous avons ainsi imposé une faible variation de l'indice k centrée à 1020 cm^{-1} pour $k_{\text{max}} = 2,5$ telle que : $k_e > k_o$ et que la relation (1) soit respectée (Figure 4.A.III.7).

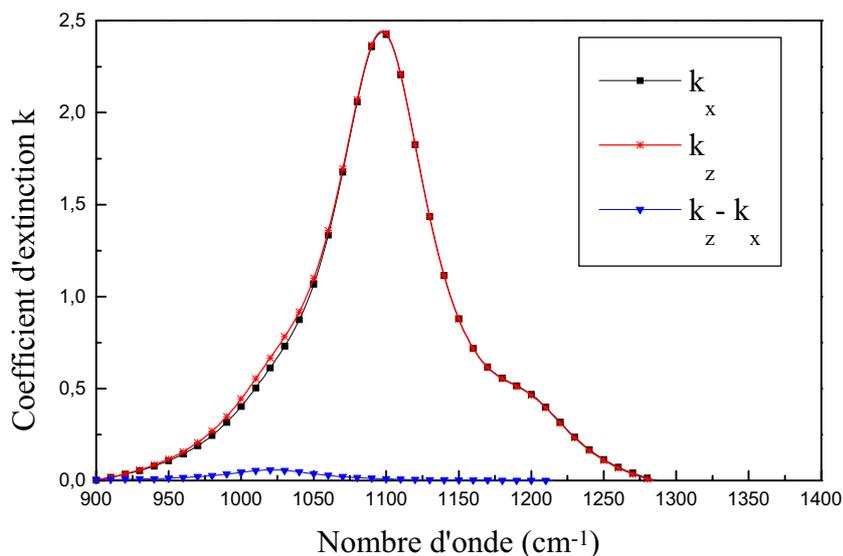


Figure 4.A.III.7 : Coefficients d'extinction ordinaire et extraordinaire ($k_o = k_x = k_y$ et $k_e = k_z$) présentant une faible variation de l'indice k centrée à 1020 cm^{-1} tel que $k_z > k_x$.

Cependant, ces spectres de simulation ne permettaient pas de reproduire le phénomène optique observé entre 1300-1400 cm^{-1} . Nous avons alors considéré que l'anisotropie d'absorption centré à 1020 cm^{-1} suivant z devait s'accompagner d'une anisotropie générale des indices de réfraction. Un jeu d'indices tenant compte de cette biréfringence à ainsi été réalisé avec $n_x = n_y = n_o = 1,44$ et $n_z = n_e = 1,47$.

Dans ces conditions, les spectres simulés présentent une forme générale reproduisant indéniablement celle des spectres expérimentaux. Ceci confirme que la grande valeur du signal PM-IRRAS normalisé à 1300-1400 cm^{-1} provient d'un phénomène purement optique et n'est pas due à l'apparition d'une absorption spécifique (Figure 4.A.III.8).

Les différences observées sur le spectre PM-IRRAS ne peuvent être simulées qu'à partir d'un modèle bien défini et de faibles fluctuations des paramètres à affiner provoquent de larges modifications du spectre simulé nous écartant rapidement du spectre expérimental.

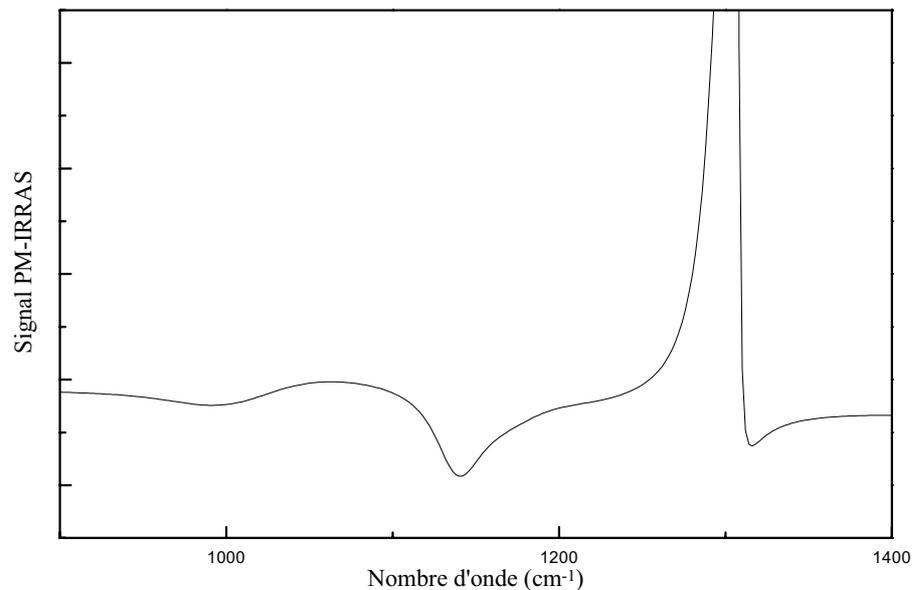


Figure 4.A.III.8 : Spectre représentant le signal PM-IRRAS simulé.

Par ellipsométrie infrarouge, nous pourrions remonter aux indices absolus de la couche non-linéaire et ainsi déterminer parfaitement les modifications d'indices liées à la présence de la couche anisotrope. Cette étape, nécessaire, demandera un effort de modélisation important.

III.3- Discussion et conclusion

La spectroscopie d'absorption IR en réflexion nous a permis de mettre en évidence une altération structurale induite par le traitement de poling thermique dans la silice vitreuse.

- Au niveau des surfaces soumises au traitement de poling, une diminution de l'absorption due à la vibration des groupements $\equiv\text{Si-OH}$ est observée. Cette décroissance est légèrement plus marquée à la surface correspondant à l'anode qu'à celle de la cathode.

De plus, une augmentation de l'absorption due aux vibrations associées aux oxygènes non pontants de type $\equiv\text{Si-O}^-$ a été relevée sur la surface en contact avec la cathode.

Ces variations peuvent être interprétées en considérant une diminution de la concentration en groupements hydroxyles souvent assimilés au précurseur de centre NBOH ou NBO au niveau de la surface anodique et cathodique et apparition de groupement $\equiv\text{Si-O}^-$ au niveau de la cathode.

Il est à noter que ces modifications d'absorption font intervenir deux paramètres :

- la concentration des espèces associées aux bandes d'absorption.
- le couplage entre le moment de transition relié aux unités structurales précédemment mis en cause et le champ E de l'onde infrarouge incidente.

L'influence de ces deux paramètres ne permet pas de quantifier le nombre d'entités Si-O^- par unité de volume à partir de l'intensité de la bande à 963 cm^{-1} .

- Les modifications semblent ainsi toucher préférentiellement les oxygènes non pontants suite vraisemblablement à la migration des charges mobiles que peuvent représenter les ions (Na^+) ou (H^+) par exemple.

- A la cathode, des coupures de pont Si-O-Si peuvent être envisagées, induites par la migration des cations provoquant la formation d'entités Si-O^- supplémentaires d'orientation aléatoire stabilisant partiellement les cations dans leurs nouveaux sites.

- La diminution observée à la fois à l'anode et à la cathode des entités hydroxyles OH liées aux atomes de silicium pourrait être corrélée à la migration des protons se libérant des liaisons Si-OH . Cette hypothèse se base sur la migration des ions H_3O^+ proposée par Alley *et al.* pour expliquer les divergences observées entre le comportement de GSH et le modèle de diffusion d'une seule espèce mobile pour la silice vitreuse polée thermiquement [ALL-1998]. L'origine

de cette migration a été associée à la présence de molécules H_2O à la surface [PRU-1999]. Elle n'interviendrait qu'après celle des ions alcalins étant donné leur coefficient de diffusion de deux ordres de grandeur inférieurs.

Ce déplacement éventuel d'ions H^+ s'accompagne théoriquement de la disparition des groupements hydroxyles $Si-OH$ et de la création d'oxygènes non-pontants $Si-O^-$ supplémentaires contribuant à la formation de la région de déplétion ce qui est vérifié à la cathode et en partie à l'anode. Toutefois à l'anode, l'orientation perpendiculaire à la surface de ces entités $Si-O^-$ sous l'action du champ lors du traitement de poling peut induire un moment de transition dont la direction est perpendiculaire à la surface et consécutivement ne possédant pas de signature spectrale. Ceci pourrait expliquer l'absence de croissance de la bande d'absorption correspondant à 963 cm^{-1} .

- A ces modifications semble s'ajouter une anisotropie structurale ayant pour origine les groupements $Si-O-Si$.

La modulation de polarisation contrairement à la réflexion spéculaire en incidence normale permet de sonder dans les trois directions de l'espace. Cette technique permet ainsi de mieux sonder l'anisotropie que la simple réflexion spéculaire. Le PM-IRRAS a clairement révélé une anisotropie structurale selon l'axe z reliée aux entités $Si-O-Si$ associée à une biréfringence optique induite par le traitement de poling thermique dans les régions du verre efficaces en génération de second harmonique.

Par ailleurs, la biréfringence optique a été vérifiée tout récemment par V. Rodriguez du LPCT pour des expériences de génération de second harmonique sur un verre borate de titane polé thermiquement. Effectivement, l'introduction d'une différence entre l'indice ordinaire et extraordinaire ($\Delta n = n_e - n_o = 0,001$) pour une couche non-linéaire de $10\mu m$ est nécessaire pour simuler correctement les spectres expérimentaux obtenus par la méthode de franges de Maker.

IV- Conclusion

L'étude réalisée par des spectroscopies complémentaires que sont l'infrarouge et l'absorption X a permis de mettre en évidence des modifications structurales à l'anode et à la cathode dans la silice vitreuse durant le traitement de poling.

Une faible proportion des liaisons pontantes $Si-O-Si$ est brisée au cours du traitement de poling et partiellement restaurée après le traitement thermique de depoling. Ces

transformations ont été interprétées comme provoquées principalement par la migration d'ions Na^+ et H^+ . Cependant, les modifications structurales induites par le poling dans les régions sous les interfaces en contact avec les électrodes ne sont pas complètement réversibles. Simultanément, une décroissance du nombre des liaisons hydroxyles (Si-OH) conjuguée à une augmentation des oxygènes non-pontants (Si-O^-) peut être interprétée en faveur d'une migration de protons durant le traitement de poling. Effectivement, des molécules d'eau adsorbées sur la surface sont supposées réagir avec le réseau vitreux pour briser les liaisons pontantes Si-O-Si et former des liaisons Si-OH , puis les protons peuvent se séparer des groupements hydroxyles pour donner des entités NBO (Si-O^-) et migrer de l'anode vers le volume du verre ou s'extraire de la surface proche de la cathode.

L'anisotropie structurale reliée aux entités Si-O-Si perpendiculaires à la surface associée à une biréfringence optique selon l'axe z ont ainsi été mises en évidence dans la silice vitreuse. Cette anisotropie provoquée par le traitement de poling doit participer à la génération du phénomène de second harmonique en brisant l'isotropie du verre de silice.

B- Les verres borophosphates de calcium à base d'oxyde de niobium

Le principal objectif de cette étude est la caractérisation de la surface des échantillons vitreux borophosphates de calcium et de niobium à différents stades du procédé de poling afin de relier les éventuels changements structuraux au niveau de la surface du verre à l'efficacité de la GSH [NAZ-1997].

L'intensité du signal de second harmonique et son homogénéité sur les verres a tout d'abord été optimisée par le procédé de poling. La caractérisation des surfaces des échantillons a alors pu être réalisée par des techniques spectroscopiques de surface complémentaires telle que l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures) et l'infrarouge en réflexion spéculaire [NAZ-1999].

I- Spectroscopie de photoélectrons X

I.1- Conditions d'enregistrement des spectres expérimentaux

La spectroscopie de photoélectron à rayonnement X s'appuie sur l'effet photoélectrique. Les photoélectrons émis par les atomes irradiés par des photons X sont analysés en terme d'énergie cinétique et obéissent à la loi de conservation de l'énergie. L'énergie du photon X incident est donc égale à la somme de l'énergie cinétique du photoélectron et de l'énergie nécessaire à extraire l'électron de cœur de l'atome. L'énergie de liaison de l'électron émis, et par conséquent son énergie cinétique, sera fixée par l'atome et son orbitale électronique mise en jeu, laquelle est elle même caractéristique du matériau dont il est issu. Ainsi, cette technique permet d'identifier un élément chimique, de caractériser son état chimique (états de valence ou degré d'oxydation) et de préciser la concentration relative des divers constituants d'un composé dans les premières couches superficielles ($\leq 50-100 \text{ \AA}$).

Les échantillons de verre massique $\text{BPCa-}\gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\gamma = 0, 10, 20, 30 \%$) ont été analysés sous ultraviole avec un spectromètre Escalab VG Scientific 220i-XL au CECAMA (CEntre de CAractérisation de Matériaux Avancés) par C.Labrugère:

-La source de rayon X monochromatique utilisée pour la quantification des éléments présents dans les matériaux vitreux correspond à une anode d'aluminium (rayonnement $\text{Al K}\alpha$ d'énergie 1486,6eV) combinée à un canon à électrons de faible énergie cinétique (15 eV) pour la compensation de charge.

-La source de rayon X non-monochromatique à anode de magnésium (rayonnement Mg K α d'énergie 1253,6eV) a été utilisée pour saisir les spectres O_{1s} permettant une meilleure compensation de charge.

L'énergie d'analyse est constante à environ 20eV. La précision de la mesure est évaluée à $\pm 0,2$ eV.

La pollution carbonée est systématiquement enregistrée sur les échantillons et est estimée inférieure à 25% atomique. Les énergies de liaisons ont été corrigées étant donné le caractère isolant de nos matériaux par rapport à l'énergie de liaison de l'électron 1s du carbone de pollution type CH_x, tabulée à 284,6eV. Seules les fonctions C-O ou C=O ont été identifiées après désomation du spectre C_{1s}, aucune trace de carbonate n'a été décelée sur les surfaces analysées. Les spectres O_{1s} de la surface des échantillons ont été étudiés en prenant en compte la contribution de la pollution carbonée.

I.2- Mise en évidence du phénomène de migration des ions sodium

Un de nos premiers objectifs était de mettre en évidence la migration des impuretés mobiles sous l'action du champ électrique extérieur lors du poling. L'impureté généralement citée dans la littérature et impliquée dans le phénomène de génération de second harmonique est le sodium [MYE-1991, MUK-1994]. L'analyse XPS nous a permis de focaliser sur la détection de la quantité de sodium présent dans les matériaux vitreux ayant subi un traitement de poling. En effet, cette technique peut être utilisée comme analyse élémentaire de surface, la profondeur d'analyse étant de l'ordre de 30 à 50Å dans cette gamme d'énergie.

Des mesures ont été réalisées au niveau de la section de la zone polée d'un verre borophosphate de calcium et 10% de Nb₂O₅ dopé à 1000 ppm de sodium (Figure 4.B.1). Ces premières mesures nous ont permis de vérifier de façon uniquement qualitative la migration des ions sodium au travers de l'échantillon lors du traitement de poling.

En effet, les mesures réalisées au niveau de la tranche sont enclines à de fortes imprécisions compte tenu des faibles quantités de sodium présentes dans le verre. De plus, la surface analysée ($\varnothing \approx 100 \mu\text{m}$) est supérieure à la région présentant le phénomène de génération de second harmonique (de 2 à une dizaine de microns de profondeur). En conséquence, une analyse directe des surfaces polées d'un verre possédant une concentration plus importante en sodium s'est révélée nécessaire (Figure 4.B.1).

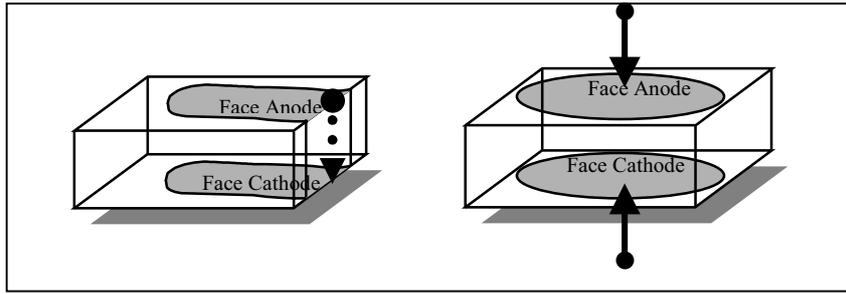


Figure 4.B.1 : Analyse par XPS de la tranche d'un verre polé borophosphate de calcium-10% molaire d'oxyde de niobium et 1000 ppm de Na et des surfaces anodiques et cathodiques d'un borophosphate de calcium-10% molaire d'oxyde de niobium et 10 000 ppm de Na.

Des expériences quantitatives ont donc ensuite été réalisées sur les surfaces anodiques et cathodiques d'un verre borophosphate de calcium et 10% de Nb_2O_5 dopé à 10 000 ppm de sodium afin de confirmer précisément l'accumulation des ions sodium au niveau de la surface.

Les échantillons subissent d'abord un balayage global (survey) en énergie de façon à déterminer les éléments présents sur la surface analysée. Les spectres obtenus confirment la présence des éléments attendus C, O, P, Ca, Nb, B et Na. Pour obtenir des informations quantitatives précises sur la composition superficielle, des accumulations de mesures sont ensuite effectuées sur les pics principaux. Les aires de chaque pic une fois normalisées, sont représentatives des concentrations atomiques des éléments présents en surface.

A cause du recouvrement des enveloppes spectrales B_{1s} et P_{2s} , les énergies de liaison de B_{1s} et la proportion de bore dans les verres borophosphates ont été déduites de la dessommation de la bande $[\text{B}_{1s} + \text{P}_{2s}]$ en deux composantes.

Les résultats relatifs aux différents éléments détectés en surface exprimés en pourcentage ou en rapport atomique sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées et ont été regroupés dans le Tableau 4.B.1. Ces mesures mettent clairement en évidence une accumulation des ions mobiles Na^+ au niveau de la surface cathodique au détriment de la surface anodique.

Echantillon	Anode (%atom)	Cathode (%atom)	Volume (%atom attendu)
P	15,0	15,0	17,8
B	5,2	4,9	4,0
Nb	2,4	2,3	2,2
Ca	10,0	9,0	9,4
Na	0,9	1,9	1,0
O	66,5	67,0	66,0
Rapport Na/Nb	0,40	0,80	0,45
Rapport Na/Ca	0,09	0,22	0,11

Tableau 4.B.1 : Pourcentages des différents éléments constituant les verres BPCa-10%Nb₂O₅-10 000 ppm Na (incertitude estimée d'environ 10%) et les rapports de l'aire sous pic de Na (1s) par les aires des pics Nb(3d) et Ca (2p).

I.3- Etude du pic O_{1s} au niveau des surfaces traitées par poling

Par analogie avec les résultats précédemment obtenus pour la silice vitreuse, la structure électronique de l'oxygène pour les verres borophosphates de calcium est supposée être modifiée par le traitement de poling. Nous avons donc étudié la structure électronique de cœur de l'oxygène de ces matériaux afin de compléter les informations issues des expériences réalisées au seuil K de l'oxygène en spectroscopie XANES.

L'étude du pic O_{1s} pour le verre borophosphate de calcium contenant 10% molaire d'oxyde de niobium a été entreprise. Les spectres des surfaces anodiques sont présentés pour des échantillons polés et dépolés sur les Figures 4.B.2.a et b respectivement. Les décompositions des pics sont effectuées à partir d'un mélange de composantes mathématiques de type courbe Gaussienne et Lorentzienne dont la position, la hauteur et la largeur sont affinées en utilisant le programme fourni par V.G scientifique.

Dans l'objectif de justifier l'assignation des différentes composantes du pic O_{1s}, des matériaux de référence ont été étudiés comme Ca(PO₃)₂ ou la matrice borophosphate de calcium (Figure 4.B.2.c et d). De même, les spectres O_{1s} de la série de verre BPCa-yNb₂O₅ avec y = 10%, 20%, 30 % molaire ont été enregistrés pour des échantillons fraîchement fracturés (Figure 4.B.2.e, f, g). Quatre composantes sont nécessaires pour obtenir la meilleure décomposition du pic O_{1s} dont les valeurs d'énergies de liaisons sont reportées dans le Tableau 4.B.2.

Chapitre 4-Caractérisation des surfaces polées de matériaux vitreux

Verres	O _{1s}	Na _{1s}	P _{2s}	B _{1s}	P _{2p}	Ca _{2p3/2}	Nb _{3d5/2}
Ca(PO ₃) ₂	533,3 (1,9) (POP) 531,6 (1,9) (PO ⁻)		191,4 (1,8)		134,2 (1,8)	347,5 (1,8)	
0,9Ca(PO ₃) ₂ - 0,1CaB ₄ O ₇ Matrice BPCa	533,3 (1,8) (POP) 532,0 (1,8) (POB) 531,2 (1,8) (PO ⁻) 530,5 (1,8)		191,8 (1,8)	193,3 (1,8)	134,2 (1,8)	347,6 (1,8)	
BPCa- 10%Nb ₂ O ₅	533,3 (1,8) (POP) 532,4 (1,8) (POB) 531,5 (1,8) (PO ⁻) 530,5 (1,8)	1072,4 (1,8)	191,5 (1,8)	193,3 (1,8)	134,0 (1,8)	347,4 (1,7)	208,1 (1,8)
BPCa- 20%Nb ₂ O ₅	533,3 (1,8) (POP) 532,4 (1,8) (POB) 531,3 (1,8) (PO ⁻) 530,5 (1,8)		191,6 (1,8)	193,3 (1,8)	134,1 (1,8)	347,4 (1,7)	208,2 (1,8)
BPCa- 30%Nb ₂ O ₅	533,3 (1,8) (POP) 532,4 (1,8) (POB) 531,3 (1,8) (PO ⁻) 530,5 (1,8)		191,5 (1,8)	193,2 (1,8)	134,0 (1,8)	347,5 (1,7)	208,1 (1,8)

Tableau 4.B.2 : Energie de liaison (eV), (largeur à mis-hauteur (eV)) des niveaux de cœur pour des composés vitreux fraîchement fracturés pris comme référence.

Les énergies de liaison mesurées varient d'un verre à l'autre ce qui est le résultat d'un effet de charge sur chaque échantillon étudié. Cependant, les énergies de liaison corrigées par rapport au pic C_{1s} (284,6eV) sont similaires aux résultats rencontrés dans la littérature sur des composés phosphatés ou borophosphatés (Tableau 4.B.3)[GRE-1979, DUC-1995, TRI-1974, MAR-1997].

Composés	O _{1s}	Na _{1s}	P _{2s}	B _{1s}	P _{2p}	Ca _{2p3/2}	Nb _{3d5/2}
NaPO ₃ [GRE-1979] v	533,9 (POP) 531,9 (PO ⁻)	1072,2	192,2		134,9		
Na ₂ B ₄ O ₇ [DUC-1995] v	532,1 (1,4) 531,3 (1,4) 530,4 (1,3)	1070,6 (1,6)		191,8 (1,8)			
0,95NaPO ₃ 0,05Na ₂ B ₄ O ₇ [DUC-1995] v	532,8 (1,5) (POP) 531,8 (1,4) (POB) 530,9 (1,4) (PO ⁻)	1071,0 (1,6)	191 (2,1)	192,3 (1,8)			
0,90Ca(PO ₃) ₂ -0,10Fe ₂ O ₃ [TRI-1974] v	531,5 et un épaulement à haute énergie de liaison				133,8	347,4	
NbTiP ₃ O ₁₂ [MAR-1997] c							208,2

Tableau 4.B.3 : Quelques valeurs d'énergie de liaison (eV) et (largeur à mis-hauteur (eV)) des niveaux de cœur relatives aux principaux éléments engagés dans diverses phases vitreuses (v) ou cristallines (c) issues de la bibliographie.

Figure 4.B.2.a : Spectre O_{1s} du verre BPCa-10% Nb_2O_5 polé du côté de l'anode.

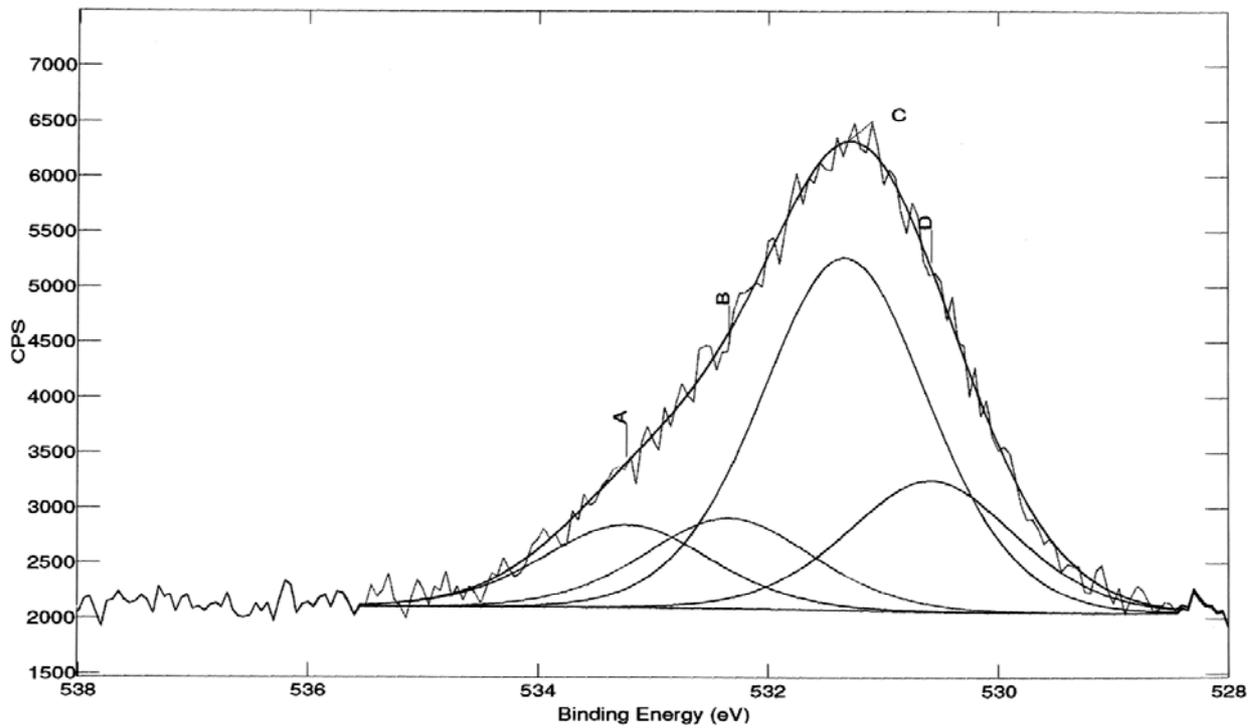


Figure 4.B.2.b : Spectre O_{1s} du verre BPCa-10% Nb_2O_5 dépolé du côté de l'anode.

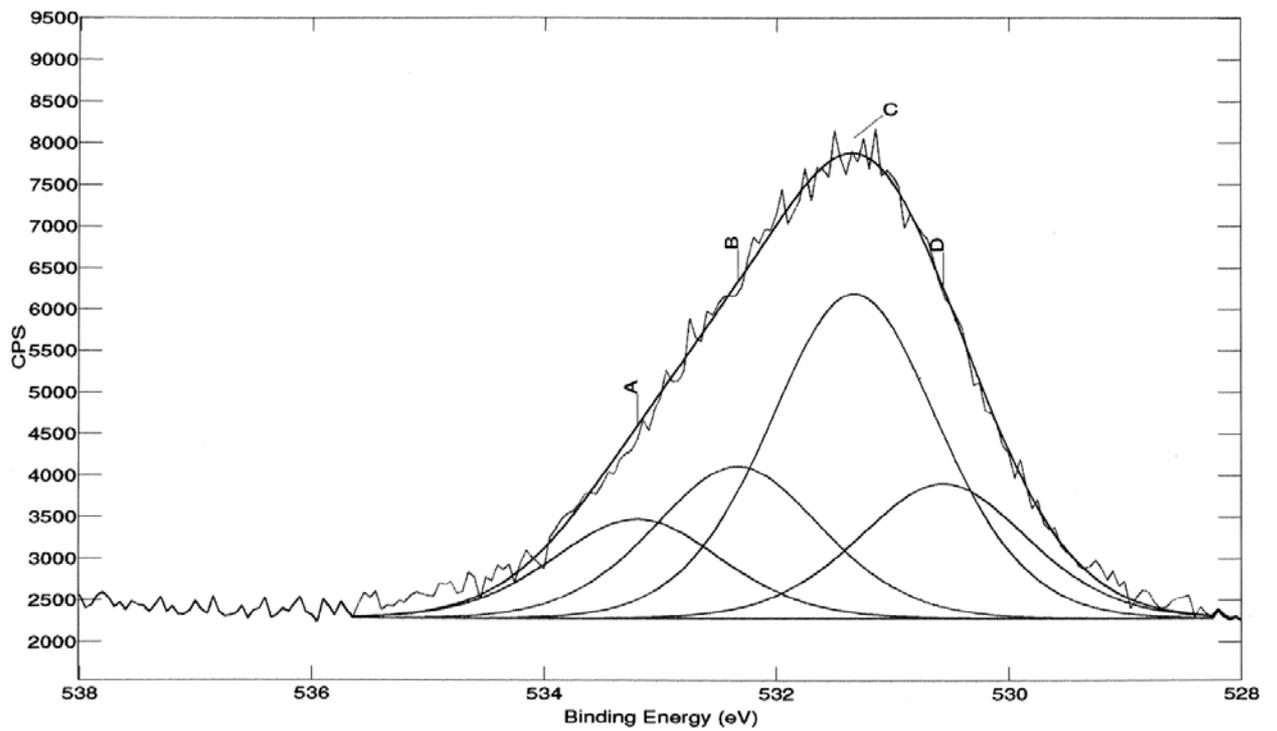


Figure 4.B.2.c : Spectre O_{1s} du verre $Ca(PO_3)_2$.

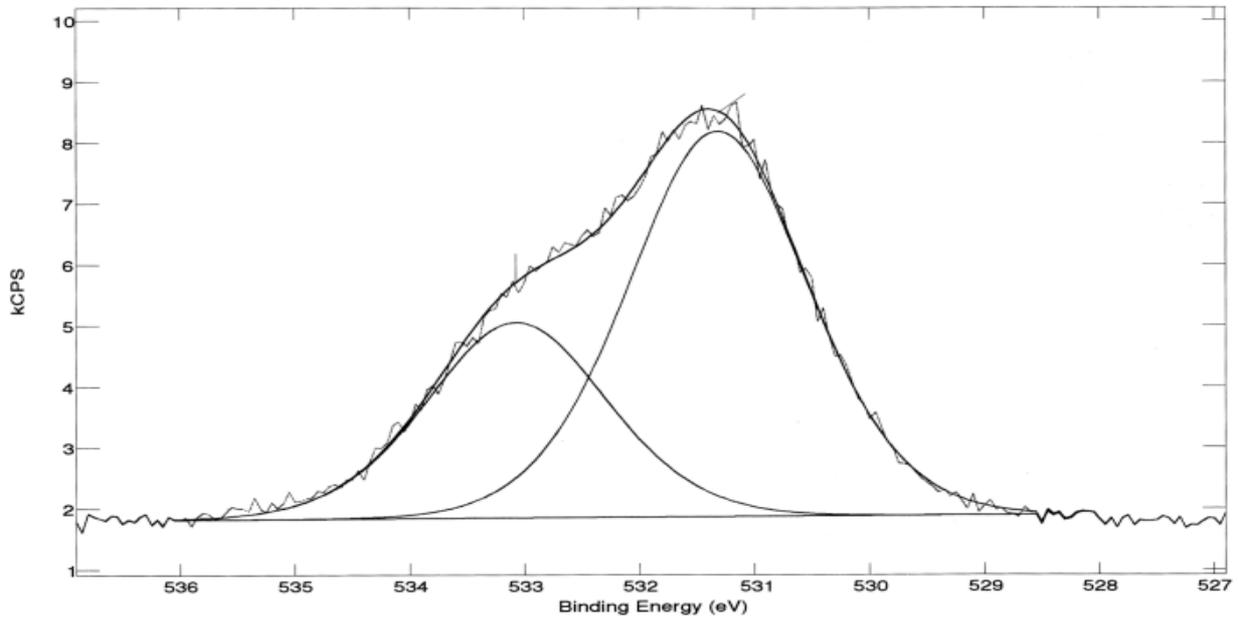


Figure 4.B.2.d : Spectre O_{1s} du verre BPCa.

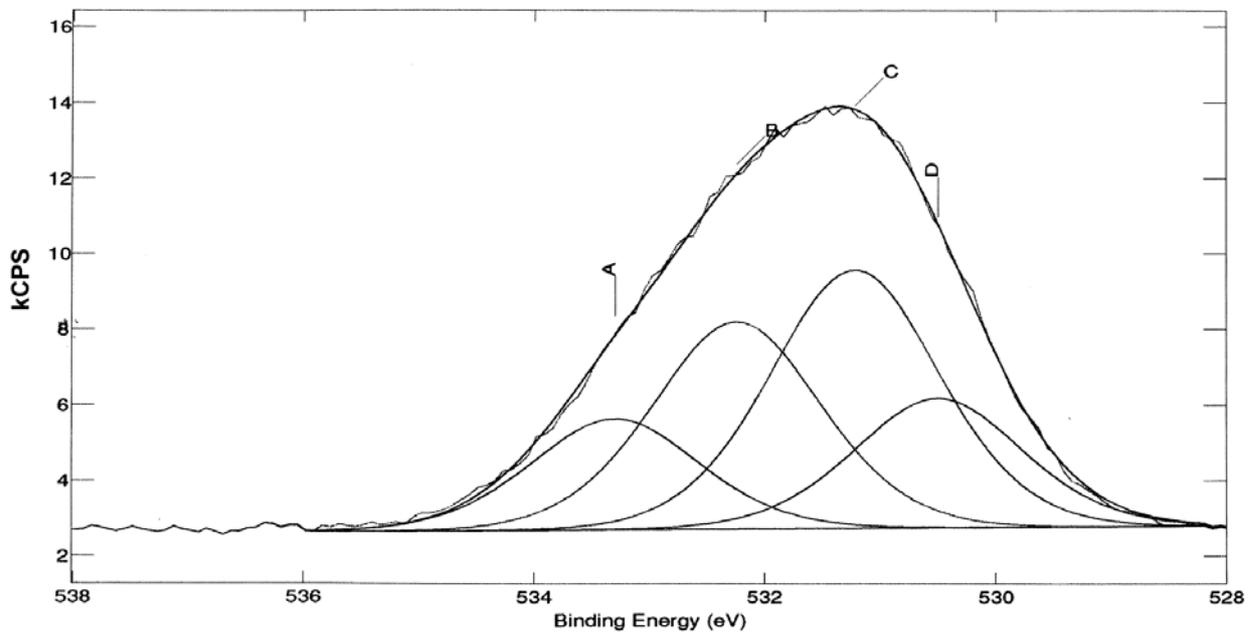


Figure 4.B.2.e : Spectre O_{1s} du verre BPCa-10% Nb_2O_5 .

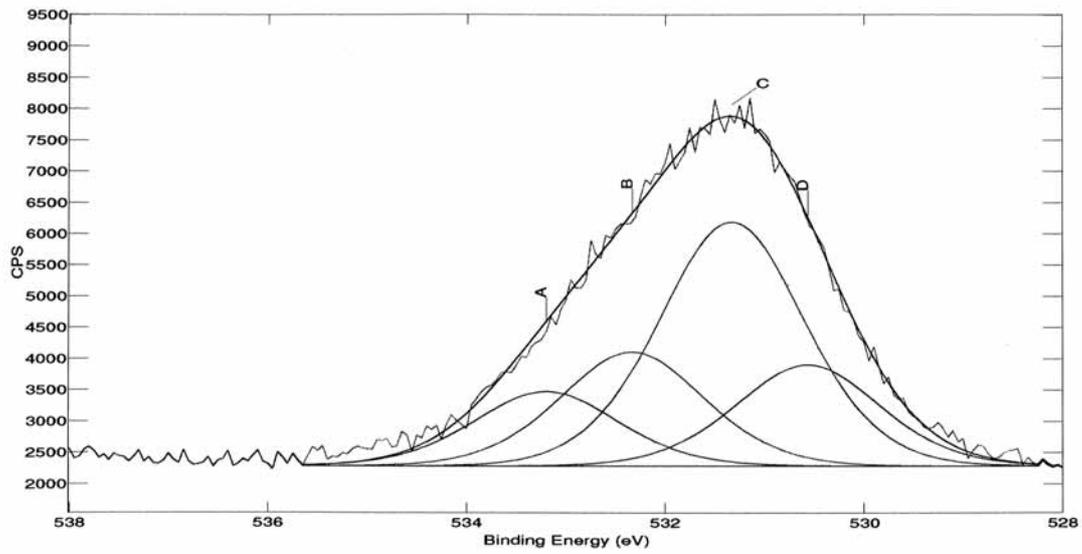


Figure 4.B.2.f : Spectre O_{1s} du verre BPCa-20% Nb_2O_5 .

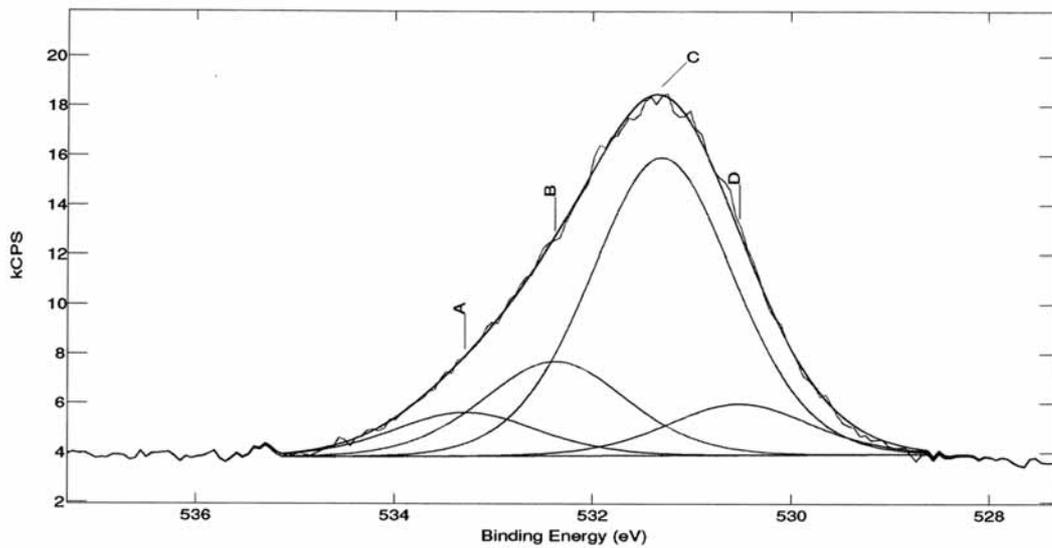
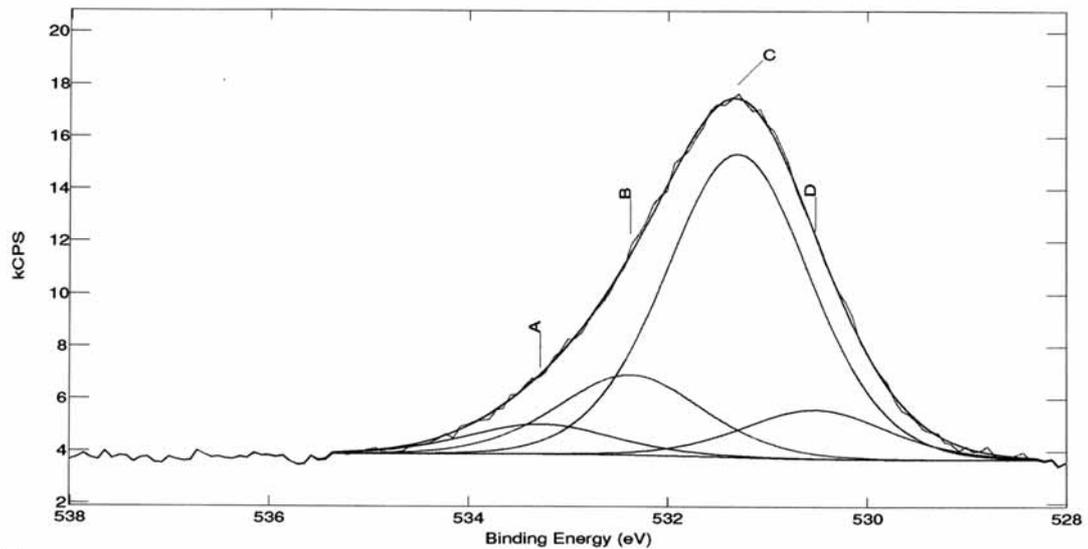


Figure 4.B.2.g : Spectre O_{1s} du verre BPCa-30% Nb_2O_5 .



De précédentes études ont été réalisées par Gresh *et al.* sur un verre NaPO_3 dont la structure est constituée de chaînes de tétraèdres phosphatés $[\text{PO}_4]$ reliés par les sommets, les ions sodium s'insérant entre les chaînes. Deux sortes de liaisons oxygénées peuvent être présentes dans le verre, soit des liaisons pontantes P-O-P soit des liaisons non-pontantes P-O $\bar{\cdot}$. L'analyse des spectres du pic O_{1s} a établi que la composante la plus haute en énergie de liaison est reliée aux oxygènes pontants (POP) et la plus basse aux oxygènes non-pontants (PO $\bar{\cdot}$) [GRE-1979].

Des mesures réalisées par Tricker *et al.* sur un verre $0,90\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-0,10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ont mis en évidence au niveau du pic O_{1s} un épaulement à plus haute énergie de liaison par rapport au pic principal sans lui donner d'attribution (Tableau 4.B.3) [TRI-1974].

Nous avons pu confirmer cette asymétrie du pic O_{1s} sur un verre métaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ fraîchement fracturé comme le montre clairement la Figure 4.B.2.c. Une décomposition du pic O_{1s} comparable à celle du verre NaPO_3 peut être utilisée étant donné leur analogie structurale [BRÜ-1980].

Une assignation des deux composantes nous paraît donc possible :

$$\text{P-O-P} \quad E_{\text{liaison}} = 533,3 (1,9) \text{ eV}$$

$$\text{P-O}\bar{\cdot} \quad E_{\text{liaison}} = 531,6 (1,9) \text{ eV}$$

La fraction des atomes d'oxygène pontants (P-O-P) par rapport aux non-pontants (P-O $\bar{\cdot}$) calculée à partir de l'aire mesurée pour chacune des deux composantes relatives au pic total O_{1s} est égale à 0,51 (Tableau 4.B.4). Le proche accord entre le rapport expérimental et celui calculé théoriquement ($R = 1/2$) confirme la validité quantitative de la désomation du pic O_{1s} .

Dans le cas des verres borophosphates de calcium en s'appuyant sur l'analyse des spectres des verres borophosphates de sodium [DUC-1995, BRO-1996], une troisième composante autour de 532,4 eV peut être associée aux liaisons P-O-B. Cette attribution est effectivement en accord avec l'ionocité intermédiaire de la liaison oxygénée quand on la compare à celle des liaisons P-O-P ou P-O $\bar{\cdot}$.

Dans ce domaine d'énergie on peut aussi localiser les liaisons C-O dues à la contamination de la surface. La proportion de carbone oxydé C-O a été quantifiée par désomation du pic C_{1s} . La contribution de la contamination au niveau du pic O_{1s} a ainsi pu être estimée inférieure à 8% atomique. Seule une faible part de la composante du pic O_{1s} à 532,3eV est donc représentative de la pollution carbonée.

La quatrième composante centrée à 530,5eV laquelle est introduite pour améliorer les résultats de l'affinement reste difficile à assigner et pourrait être associée à des atomes d'oxygène pendants d'extrême surface tels P-O-H par exemple.

Enfin, une comparaison des spectres XPS des verres de la série BPCa-yNb₂O₅ (avec y = 0, 10%, 20%, 30 % molaire) montre clairement une modification de la forme de la bande du pic O_{1s}. Ce changement se traduit par une asymétrie du pic indiquant un renforcement en intensité de la composante à basse énergie associée aux liaisons P-O⁻ (Figure 4.B.2.d à g).

Ces variations reflètent la formation croissante de liaisons oxygénées non pontantes P-O⁻ lors de l'introduction progressive d'oxyde de niobium dans la matrice vitreuse BPCa. La résolution de la technique XPS ne nous permet pas de distinguer à priori les oxygènes formant une liaison avec un atome de Ca²⁺ à caractère largement ionique d'une liaison plus covalente formée avec un atome de niobium Nb⁵⁺.

Il est à noter que par extension à la terminologie classiquement adoptée par exemple pour les verres silicates ou phosphates, nous avons conservé la notion de liaison pontante et non-pontante pour décrire la structure du réseau vitreux borophosphate de calcium et de niobium.

Les liaisons pontantes caractérisent ainsi les liaisons de nature largement covalente P-O-P et P-O-B constitutives du réseau de la matrice borophosphate. Et nous avons opposé à cette expression de liaison pontante le terme de liaison non-pontante P-O⁻ caractéristique d'un oxygène lié à un seul atome de phosphore formant une deuxième liaison de nature plus ionique avec soit un cation de Nb⁵⁺ soit un cation de Ca²⁺.

L'assignation des diverses composantes du pic O_{1s} ayant été effectuée, nous avons pu analyser les spectres concernant les surfaces anodiques polées et dépolées de l'échantillon BPCa-10%Nb₂O₅ (Figure 4-B.2.a et b).

La forme du spectre O_{1s} est modifiée entre les deux surfaces. Le spectre O_{1s} de la surface polée montre en effet une proportion importante d'oxygène non pontant P-O⁻ sensiblement similaire à celle du composé de référence BPCa-20%Nb₂O₅. Le spectre du composé dépolé tend à retrouver, quant à lui, la forme du pic O_{1s} du verre de référence BPCa-10%Nb₂O₅. Cette analyse est confirmée de façon plus quantitative par le suivi de la fraction des atomes d'oxygène non-pontants (P-O⁻) par rapport à la fraction des oxygènes pontants (P-O-P et P-O-B) aux différentes étapes du traitement de poling. Ce rapport calculé à partir des aires mesurées pour chacune des composantes relatives au pic O_{1s} total est reporté dans le tableau 4-B.4 pour les surfaces polées et dépolées à l'anode et la surface non polée.

Rapport	Non polé	Polé	Depolé
$\frac{[\text{P-O}^-]}{[\text{P-O-P}] + [\text{P-O-B}]}$	1,3	2	1,3

Tableau 4.B.4 : Rapports des aires sous pic des composantes de O(1s) associées à la concentration des oxygènes non-pontants (composante C) par la somme des aires des composantes reliées aux oxygènes pontants (composante A+B).

Cette évolution en intensité relative entre les composantes des oxygènes pontants et non-pontants au niveau de la surface anodique suggère une modification importante induite par le traitement de poling de la structure électronique de l'atome d'oxygène ainsi que de son environnement. L'action combinée du champ électrique et de la température durant l'étape de poling favorise la création d'oxygènes non-pontants alors que l'étape de depoling semble restaurer les liaisons pontantes au détriment des liaisons non-pontantes.

II- Spectroscopie XANES

Les mesures ont été effectuées au LURE sur l'anneau Super ACO sur les postes expérimentaux SA 32 et SA 72.

- Un réflecteur de Bragg à deux monocristaux Ge(111) a été utilisé comme monochromateur pour collecter les données expérimentales en polarisation au seuil L_{II}-L_{III} du niobium (SA 32). La détection du flux de photons incidents I₀ est réalisée par insertion d'une grille métallique sur le chemin optique du faisceau. La mesure du signal d'absorption I est effectuée par détection des électrons secondaires (rendement total d'électrons) au moyen d'un multiplicateur d'électrons (channeltron). La profondeur d'échappement des électrons détectés est de l'ordre de 100 Å et la résolution en énergie est voisine de 0,8eV.

- Les conditions d'enregistrement du seuil K de l'oxygène (SA 72) sont semblables à celles précédemment décrites pour les verres de silice dans le Chapitre IV-partieA dont nous rappelons rapidement les caractéristiques principales. Les rayons X sont monochromatisés par un monochromateur de type réseau torique. Le signal d'absorption X mesuré correspond au mode de détection des électrons auger et dans cette gamme d'énergie, la profondeur analysée est de l'ordre de quelques dizaines d'Å. La résolution expérimentale est estimée à 0,5 eV.

Les échantillons utilisés sont des lames de verre borophosphate de calcium et de niobium (BPCa-yNb₂O₅ avec y = 0, 10% et 30 % molaire) à faces parallèles d'environ 1 cm² de surface et 3 mm d'épaisseur.

II.1- Seuil L_{II} - L_{III} du niobium en polarisation

Les surfaces polées anodiques des verres borophosphates contenant 10 et 30% molaires en oxyde de niobium ont été analysées au seuil L_{II} - L_{III} du niobium où nous pensions obtenir des informations sur sa structure électronique en faisant varier l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la surface des matériaux vitreux. Ces spectres d'absorption X ont effectivement été enregistrés en polarisation afin de mettre en évidence une possible orientation par le traitement de poling des entités hyperpolarisables que sont les octaèdres distordus $[NbO_6]$ [11].

Les transitions dipolaires électriques autorisées ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$) aux seuils L_{II} - L_{III} pour un élément de la deuxième série des métaux de transition correspond à l'éjection d'un électron du niveau 2p de l'atome absorbeur vers ses niveaux 4d et 5s vides. Nous négligerons pour les seuils L_{II} - L_{III} les transitions vers les niveaux 5s étant donné leur faible probabilité d'existence.

La création d'un trou sur l'orbitale 2p de l'atome absorbeur entraîne un couplage spin-orbite de ce trou avec les autres électrons créant deux niveaux distincts $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ auxquels vont correspondre les transitions L_{III} et L_{II} respectivement. De plus dans l'état excité, l'interaction entre les couches incomplètes de moment orbital différent va donner lieu généralement à une structure multiplet complexe.

Le spectre expérimental est effectivement séparé en deux massifs correspondant au seuil L_{III} associé à la transition $2p^6 4d^0 \Rightarrow 2p_{3/2}^5 4d^1$ et au seuil L_{II} à plus haute énergie associé à la transition $2p^6 4d^0 \Rightarrow 2p_{1/2}^5 4d^1$. La valeur expérimentale du couplage spin-orbite Nb 2p est de l'ordre de $\Delta E (L_{II} - L_{III}) = 94\text{eV}$. Chaque massif est de plus scindé en deux pics distants de 3eV issus de l'effet du champ cristallin en symétrie octaédrique, qui dissocie les orbitales 4d du niobium en orbitales t_{2g} et e_g (Tableau 4.B.5).

Verres	BPCa-10%Nb ₂ O ₅		BPCa-30%Nb ₂ O ₅	
	L_{II}	L_{III}	L_{II}	L_{III}
E(t_{2g})	2468,6 eV	2374,3 eV	2468,5 eV	2374,4 eV
E(e_g)	2471,5 eV	2377,2 eV	2471,4 eV	2377,3 eV
$\Delta(E(t_{2g}) - E(e_g))$	2,9 eV	2,9 eV	2,9 eV	2,9 eV

Tableau 4.B.5 : Energies des différents pics issus du spectre XANES au seuil L_{II} - L_{III} du niobium pour les verres borophosphates de calcium contenant 10% ou 30% molaire en oxyde de niobium et évolution du champ de ligand Δ .

Au niveau des spectres expérimentaux, aucun pic supplémentaire indice de transitions multiples dû au couplage entre les électrons des couches incomplètes 2p et 4d n'est observé.

Les seuils L_{II} et L_{III} du niobium présentant les mêmes caractéristiques avec une intensité plus faible pour le seuil L_{II} , seuls les spectres XANES au seuil L_{III} sont présentés sur les Figures 4.B.3.a et b après soustraction d'un fond d'absorption continu obtenu par extrapolation du comportement linéaire de l'absorption avant seuil.

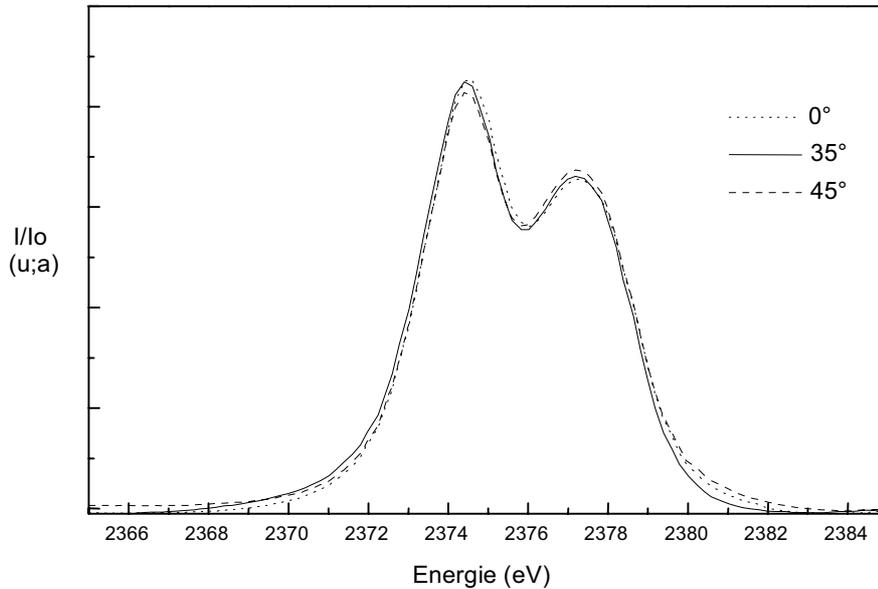


Fig 3.a

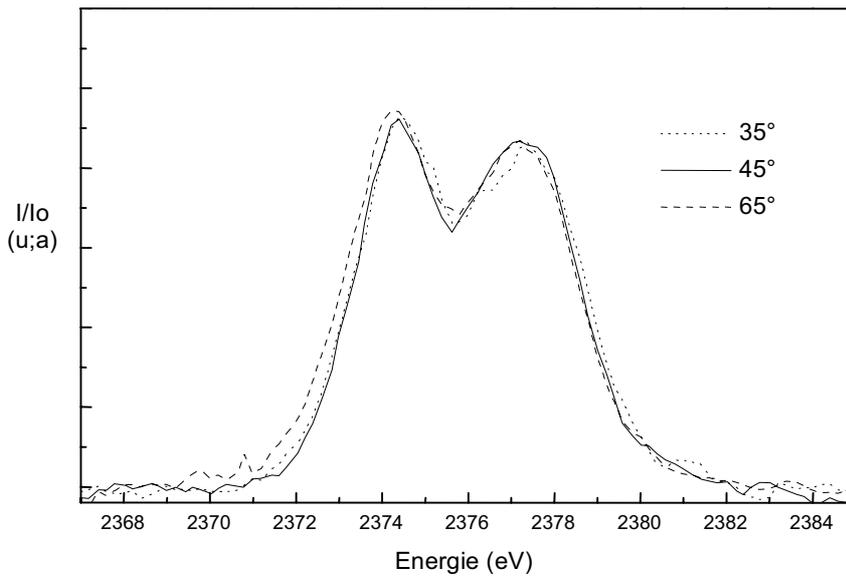


Fig 3.b

Figures 4.B.3.a et b : Spectres d'absorption X au seuil L_{III} du Nb réalisés en polarisation sur la surface polée anodique des verres BPCa-30% Nb_2O_5 (Fig 3.a) et BPCa-10% Nb_2O_5 (Fig 3.b).

Les expériences réalisées en polarisation sur les deux verres de teneur différente en oxyde de niobium n'ont révélé aucune différence entre les spectres XANES pour différents angles d'incidence dans la limite d'incertitude de la mesure. Les deux compositions vitreuses BPCa-10%Nb₂O₅ et BPCa-30%Nb₂O₅ présentent des intensités relatives entre les deux composantes du seuil L_{III} différentes (Figure 4.B.3.b et a respectivement).

La seconde composante à plus haute énergie décroît incontestablement en intensité pour le verre BPCa avec 30% molaire en oxyde de niobium. Ces différences reflètent le changement au niveau de la structure électronique des atomes de niobium entre les deux matériaux vitreux.

Cette décroissance en intensité du second pic du seuil L_{III} (ainsi que son aire), lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente, témoigne d'une diminution de la densité d'états vacants 4d. Des calculs multiplet pourraient permettre d'extraire des informations quantitatives de cette évolution en terme de champ cristallin, de couplage spin-orbite et de densité d'états vacants [GRO-1994].

Des spectres XANES sur la surface anodique d'un verre à 10% molaire d'oxyde de niobium polé pour différentes concentrations en sodium égales à 1000 et 10 000 ppm ont été enregistrés et se sont avérés identiques. L'introduction d'un taux supérieur en sodium dans la composition vitreuse d'un verre ayant subi un traitement de poling ne semble donc pas altérer la structure électronique et l'environnement des atomes de niobium.

La spectroscopie XANES au seuil L_{II}-L_{III} du niobium réalisée sur les surfaces anodiques des verres ne nous a pas permis de révéler, dans la limite de la sensibilité de cette technique, une orientation préférentielle des sites de niobium oxygénés lors du traitement de poling dans la limite de sensibilité de cette technique. Si une réorientation des entités hyperpolarisables [NbO₆] parallèlement au champ électrique externe appliqué au cours du poling a lieu au niveau de la région anodique non-linéaire seuls quelques pour cents de ces sites seraient donc concernés.

II.2- Analyse qualitative du seuil K de l'oxygène

La caractérisation des verres borophosphates de calcium et de niobium par spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène vise à obtenir des informations complémentaires par rapport à la spectroscopie XPS sur l'environnement électronique de l'oxygène en surface à différentes étapes du traitement de poling.

Les bandes d'absorption au seuil K de l'oxygène correspondent à des transitions d'un niveau de cœur 1s de l'atome absorbeur vers des états de symétrie p vacants suivant les règles de sélection dipolaires qui régissent le processus.

Les spectres expérimentaux ont été traités en soustrayant le fond continu avant seuil. Le signal est ensuite normalisé en considérant le point d'inflexion de la 1^{ère} oscillation EXAFS comme unité.

1) Pour la surface anodique polée de cette série de verres (matrice BPCa, BPCa-10% Nb₂O₅ et BPCa-30%Nb₂O₅), les spectres présentent d'une façon générale un préseuil à faible énergie ($E = 534$ eV), un seuil d'absorption relativement large ($E = 540$ eV) suivi d'un épaulement à plus haute énergie centré à 546 eV et enfin une première oscillation EXAFS à environ 25 eV après le seuil. (Figure 4.B.4.a).

□ Des informations complémentaires à la spectroscopie XPS sont obtenues avec l'apparition d'un prépic à plus basse énergie par rapport au pic principal d'absorption. Ce préseuil correspond à des transitions d'un niveau de cœur 1s vers des niveaux localisés associés aux orbitales atomiques p vacantes des atomes d'oxygène.

Nous avons premièrement supposé que des monocouches de sel carbonaté ou d'eau adsorbée sur la surface vitreuse sont à l'origine de ce prépic. Des auteurs ont effectivement associé la présence de la phase carbonatée Na₂CO₃ sur la surface vitreuse à l'émergence d'un préseuil et d'un épaulement situé après le seuil d'absorption sur les spectres XANES au seuil K de l'oxygène [DAV-1986, MAR-1985]. Ces deux résonances coïncideraient aux transitions $1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ et $1s \rightarrow \sigma^*_{C=O}$ respectivement. Or les matériaux étudiés sont des verres de type sodocalcique avec une forte concentration en sodium, ce qui n'est pas le cas dans les borophosphates de calcium présentant une concentration en sodium n'excédant pas 100 ppm. La présence d'une telle couche de carbonate de sodium dans nos matériaux est certainement à exclure. Les mesures XPS et IR en réflexion dont les résultats seront communiqués dans la partie suivante ont permis de confirmer sans ambiguïté l'absence de sel carbonaté ou d'eau adsorbée sur la surface de nos matériaux dans des proportions détectables.

Le prépic A (534 eV) est présent sur tous les spectres quelle que soit la composition du verre et nous l'avons attribué aux liaisons pendantes d'extrêmes surfaces du verre, comme des liaisons OH par exemple [WIR-1997].

□ Un épaulement B au niveau du préseuil A est mis en évidence à 532 eV pour les verres contenant de l'oxyde de niobium. Il est en effet absent sur le spectre de la matrice vitreuse. L'épaulement B croît en intensité avec la proportion en oxyde de niobium alors que l'intensité de la raie blanche décroît et s'élargit simultanément (Figure 4.B.4.a).

Figure 4.B.4 : Spectres XANES au seuil K de l'oxygène au niveau de la surface des verres BPCa-matrice, BPCa-10% Nb₂O₅ et 30% Nb₂O₅ polée anode (Fig 4-a) ; des verres BPCa-matrice et BPCa- 30% Nb₂O₅ polée cathode (Fig 4-b) ; du verre BPCa- 30% Nb₂O₅ polée anode et cathode (Fig 4-c) ; du verre BPCa- 10% Nb₂O₅ polée anode et dépolée anode (Fig 4-d).

Fig 4-a

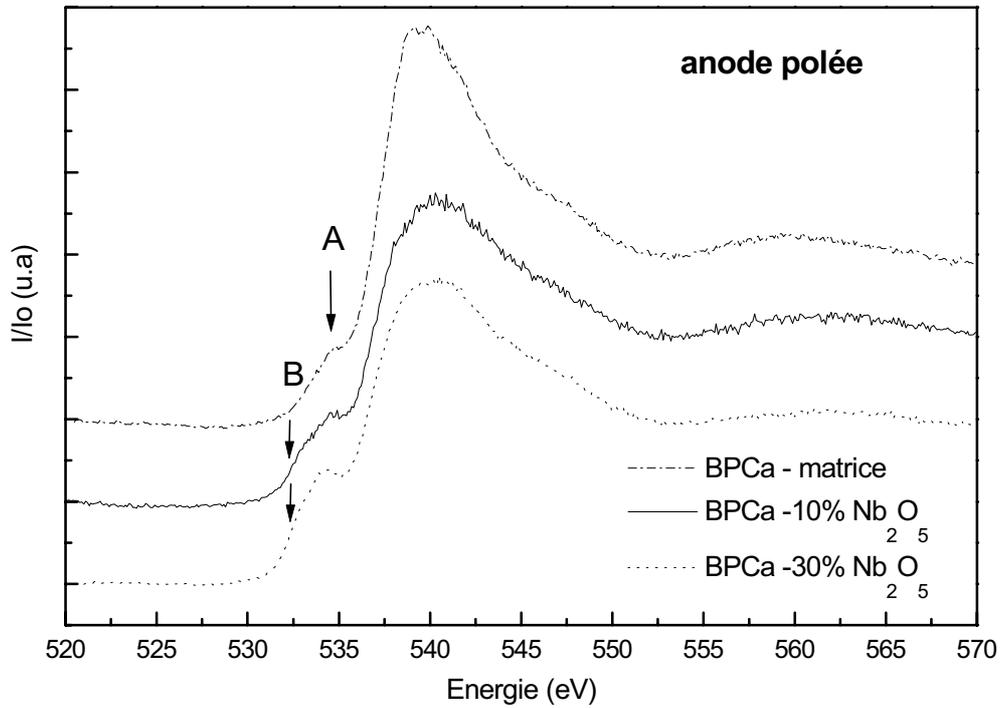


Fig 4-b

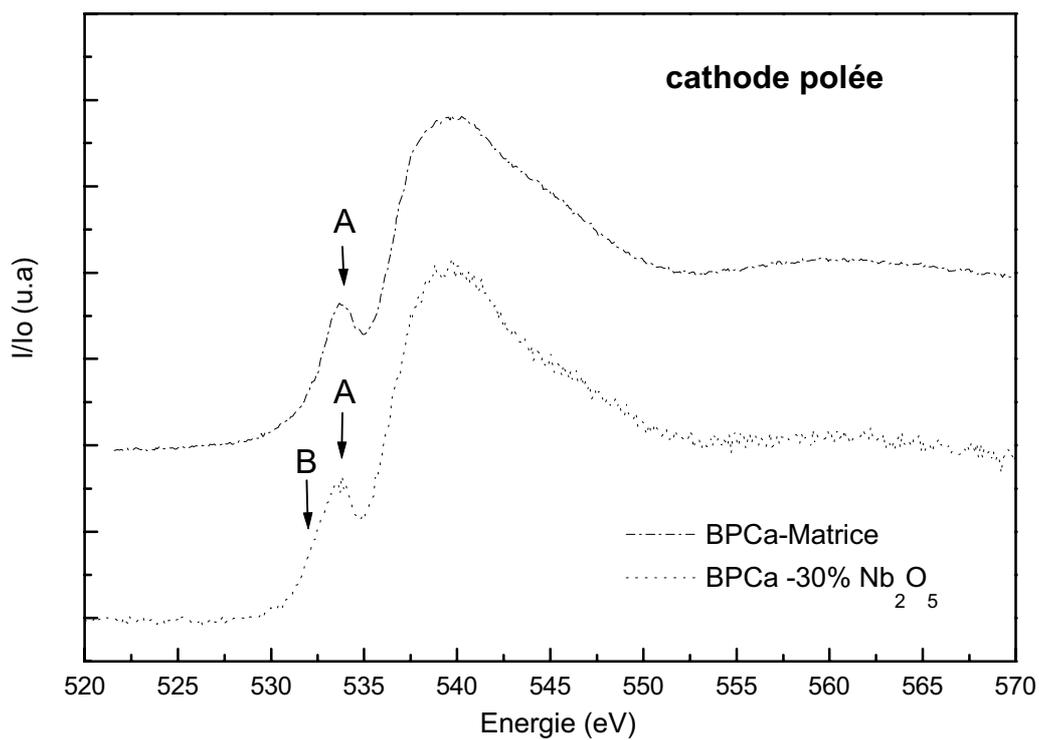


Fig 4-c

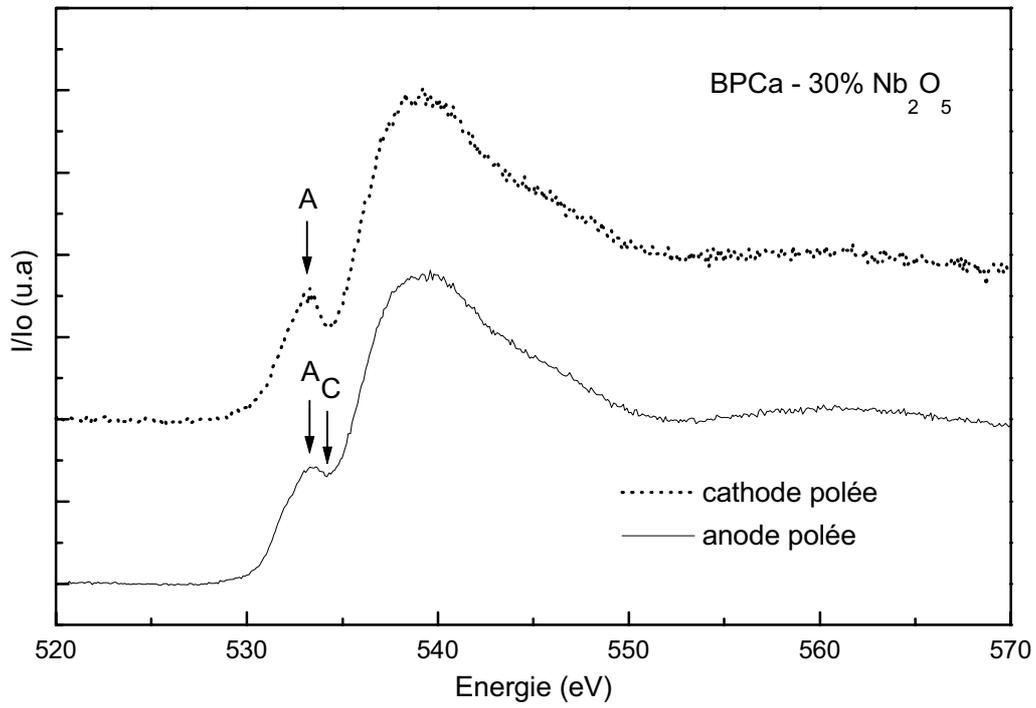
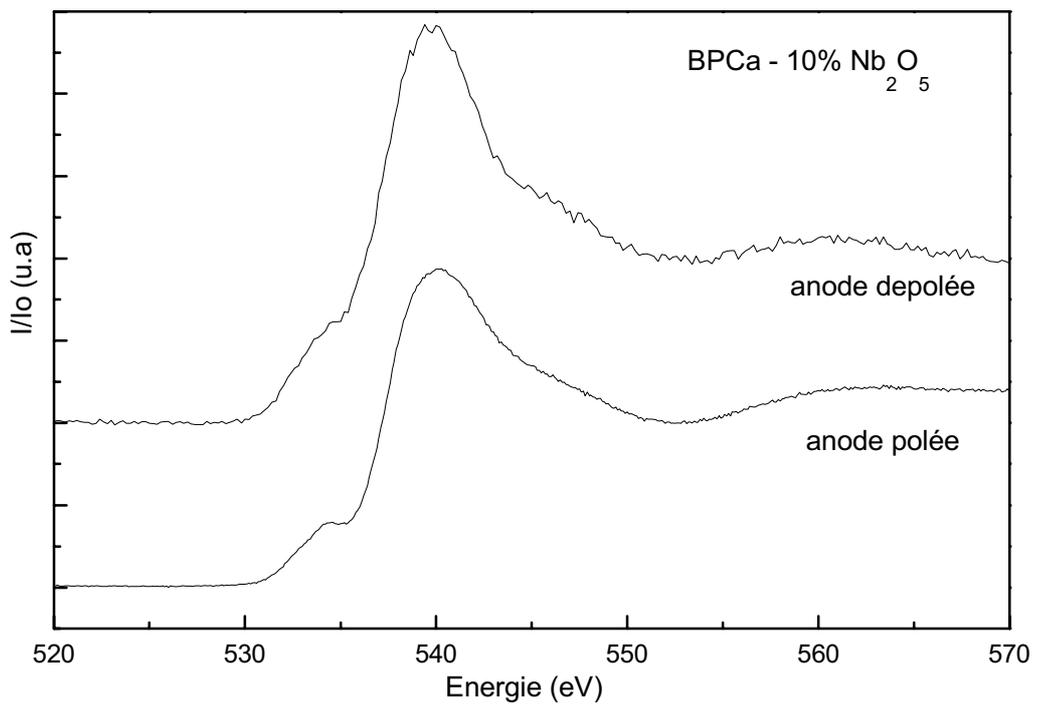


Fig 4-d



Ces variations mettent en évidence une modification de la structure électronique et de l'environnement des atomes d'oxygène par l'addition d'oxyde de niobium. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la diminution de l'intensité de la raie blanche combinée à son élargissement :

- la densité d'états vacants p sur les oxygènes du seuil devient moins importante.
- le nombre de sites différents pour l'oxygène croît ce qui revient à augmenter le désordre autour des atomes d'oxygènes.

Sur la base des hypothèses évoquées précédemment, l'épaulement B pourrait être dû aux transitions du niveau de cœur 1s vers des états inoccupés de symétrie p provenant du mélange des orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales 4d du niobium, caractérisant la liaison Nb-O [DAV-1986, BAK-1995].

Comme la proportion en oxyde de niobium introduite dans la matrice vitreuse augmente, le nombre de ces orbitales moléculaires croît. Aussi lorsque le taux en niobium s'élève la densité d'états vacants 2p sur les oxygènes liés aux atomes de niobium s'amplifie, ce qui se traduit par un accroissement de l'épaulement B. Consécutivement, la densité d'états de symétrie p vacants associés aux oxygènes non impliqués dans des liaisons O-Nb diminue et la raie blanche décroît.

Simultanément, le réseau ramifié du verre borophosphate est progressivement brisé par l'introduction d'oxyde de niobium augmentant le désordre de la structure vitreuse comme cela a été mis en évidence par spectroscopie RAMAN, IR en réflexion et confirmé par les résultats XPS, provoquant un élargissement supplémentaire de la raie blanche [NAZ-1997, NAZ-1999].

2) Lorsque l'on compare les surfaces polées anodiques et cathodiques, seule une différence de forme du préseuil apparaît sur les spectres que ce soit pour la matrice borophosphate ou un verre contenant de l'oxyde de niobium (Figure 4.B.4.b et 4.c).

En effet, des transitions nommées C apparaissent dans la montée du seuil sur le spectre anodique élargissant celui ci notablement. Ces transitions supplémentaires ne sont pas présentes sur le spectre cathodique où le prépic A est alors observé avec une meilleure résolution. Ces résultats impliquent une structure électronique et un environnement encore différent pour l'oxygène au niveau de la surface anodique. Les mesures pourraient donc révéler un désordre structural au niveau des oxygènes plus important sur la surface anodique.

3) Après l'étape de dépoling réalisée à 300°C pendant une heure sur un verre borophosphate de calcium BPCa-10% Nb₂O₅, la raie blanche devient plus intense et plus fine (Figure 4.B.4.d). La forme du spectre d'absorption X semble se rapprocher de celle observée pour la matrice polée avec une raie blanche plus intense et plus fine.

On peut donc supposer davantage d'états 2p vacants et moins de désordre structural, ce qui est cohérent avec la formation de ponts P-O-P lors du traitement thermique entraînant une diminution du nombre de liaisons -P-O⁻ non-pontantes.

Sur la base de la discussion menée sur les mesures effectuées par XPS, ce dernier résultat indiquerait une restructuration de la structure vitreuse en supposant que des atomes d'oxygène pontants soient restaurés sous traitement thermique au niveau de la surface anodique.

III- Spectroscopie IR

La spectroscopie Infrarouge en réflexion est essentiellement utilisée pour obtenir les bandes fondamentales d'absorption d'échantillon massif. Cette technique nous a permis de caractériser la série des verres borophosphates de calcium et de niobium comme nous avons pu le voir précédemment (cf. Chapitre 3 - partie A.III.1.2.2.).

Comme nous avons pu le montrer pour la silice vitreuse, la variation en intensité d'un mode de vibration peut être utilisée comme un outil précis pour l'investigation structurale de la surface d'un verre. En fonction de la surface du verre soumis ou non à un traitement de poling, cette technique peut mettre en évidence des modifications structurales subtiles.

III.1- IR en réflexion spéculaire

Nous avons réalisé une caractérisation par spectroscopie IR en réflexion spéculaire des surfaces anodiques et cathodiques d'un échantillon BPCa à 30% molaire de Nb₂O₅ que nous avons comparé à une surface non polée.

La figure 4.B.5 représente les spectres différences des fonctions représentatives de l'absorption infrarouge des surfaces polées et non polées en fonction du nombre d'ondes.

Les variations d'intensités observées sont situées au niveau du massif à 960-1150cm⁻¹ qui correspond aux bandes de vibrations symétriques et antisymétriques des entités [PO₃] en bout de chaînes.

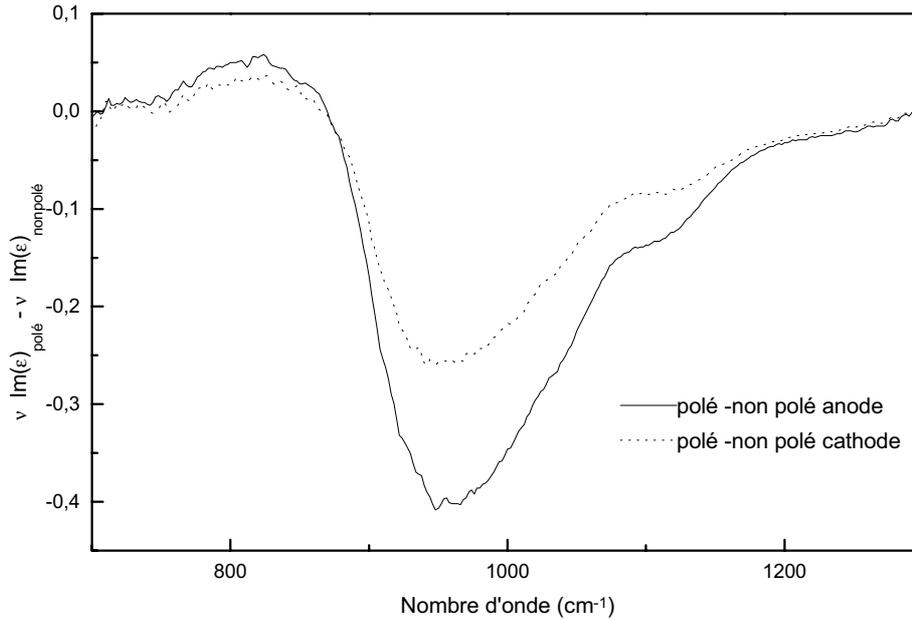


Figure 4.B.5 : Soustraction des spectres IR en réflexion spéculaire d'un verre borophosphate de calcium contenant 30% molaire de niobium polé et non polé.

La figure 4.B.6 montre les fonctions dont les pôles sont représentatifs des modes longitudinaux et transverses optiques obtenus par l'inversion de Kramers-Krönig. Les modes transverses optiques révèlent une baisse en intensité et semblent être plus affectés par le traitement de poling que les modes longitudinaux optiques. Cette diminution en intensité ne s'accompagne pas d'un déplacement du massif mais d'une baisse de l'absorption sur le spectre différence et sur les modes transverses optiques.

En une première hypothèse, cette diminution d'intensité peut être interprétée comme un affaiblissement global des forces de liaisons. Cependant, une telle baisse en intensité relative aux modes transverses impliquerait un déplacement vers les basses fréquences des modes longitudinaux optiques du fait de l'affaiblissement du module du moment de transition. En conséquence, cette hypothèse impliquant un affaiblissement de la force de l'oscillateur semble à exclure.

La deuxième hypothèse que nous pouvons proposer correspond à un effet de l'anisotropie orientationnelle. Cette diminution d'absorption peut être associée à une modification de l'orientation du moment de transition associé aux entités $[PO_3]$. En effet, on s'attend à ce que le moment de transition de la vibration symétrique du groupement $[PO_3]$ diminue et puisse s'annuler s'il est orienté perpendiculairement au champ E de l'onde IR polarisée.

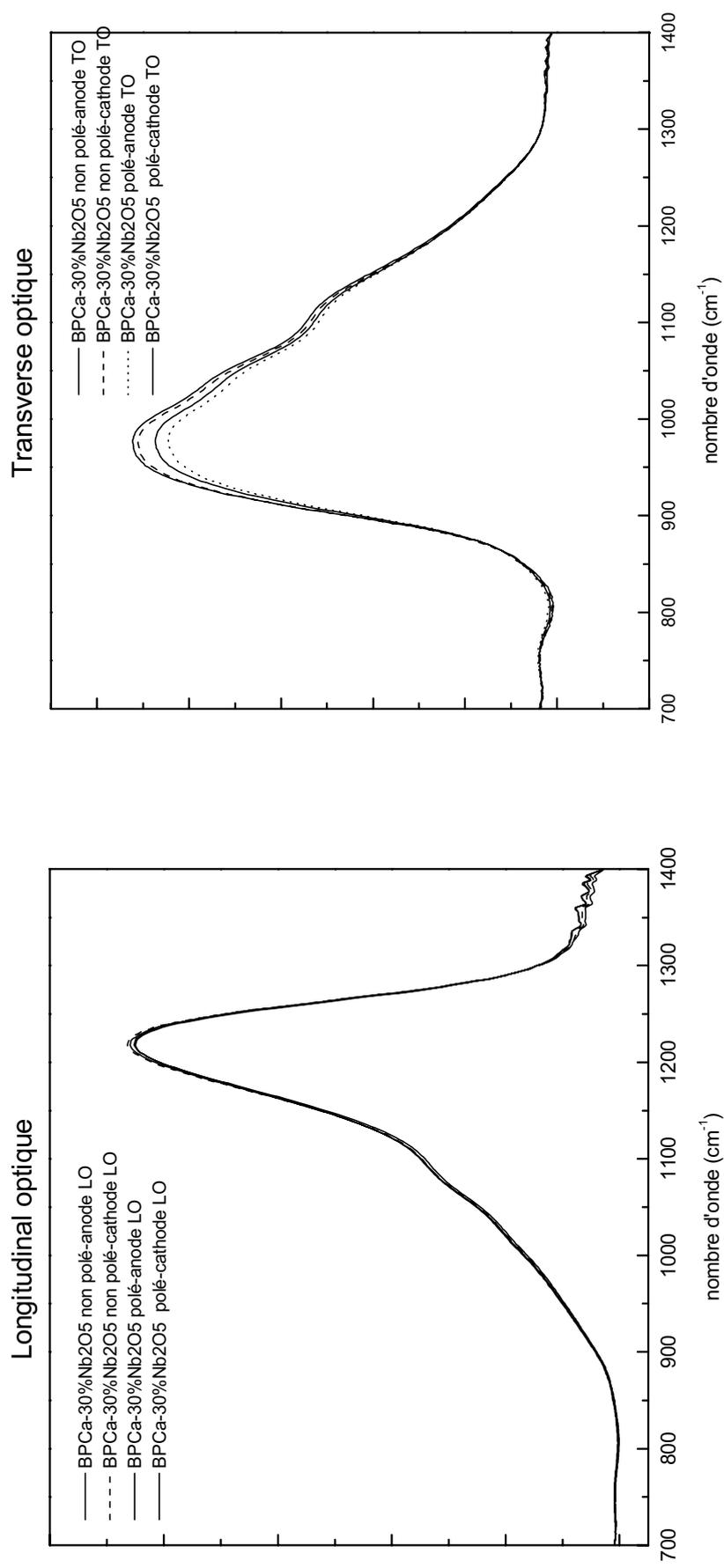


Figure 4.B.6 : Mode longitudinal et transverse optique extrait par inversion Kramers-Kroning des spectres IR en réflexion spéculaire des surfaces non polées et polées des verres BPCa-30% Nb₂O₅.

L'intensité des modes de vibration est proportionnelle au carré du produit scalaire du champ électrique et du moment de transition du mode excité :

$$I \propto |E|^2 \cdot |M|^2 \cos^2\theta$$

$|E|$ et $|M|$: module du champ électrique de l'onde incidente
et du moment de transition respectivement

θ : angle entre les deux vecteurs E et M

En réflexion spéculaire sous incidence normale seuls les moments de transitions possédant une projection dans le plan sont sondés. Le champ électrique associé à l'onde infrarouge d'incidence quasi normale à la surface de l'échantillon n'est sensible qu'au moment de transition parallèle à la surface de l'échantillon vitreux. Toute modification d'orientation du moment de transition, en accord avec une rotation des groupements $[\text{PO}_3]^{2-}$ suivant l'axe z, se traduit effectivement par une diminution de l'intensité des modes associés observés par cette méthode.

IV-Conclusions

Les mesures réalisées par spectroscopie XPS et XANES sur les verres borophosphates de calcium contenant différentes proportions d'oxyde de niobium et pour lesquels la génération de second harmonique a été optimisée aboutissent aux conclusions suivantes :

Les résultats XPS ont mis en évidence l'accumulation des ions sodium mobiles au niveau de la surface cathodique après un traitement de poling thermique, validant ainsi le mécanisme impliquant la diffusion des cations Na^+ de l'anode vers la cathode.

D'un autre côté, les spectres XANES au seuil $\text{L}_{\text{II}}\text{-L}_{\text{III}}$ du niobium ont permis de réfuter une réorientation sensible des sites $[\text{NbO}_6]$ au niveau des surfaces polées anodiques pour les verres borophosphates de calcium et de niobium dans la limite de sensibilité de la technique spectroscopique.

Les spectres XANES au seuil K de l'oxygène des deux surfaces anodique et cathodique présentent de faibles différences après le traitement de poling que ce soit pour la matrice ou pour un verre contenant de l'oxyde de niobium.

Les spectroscopies XPS et XANES apportent des informations complémentaires sur l'action du traitement de poling et de dépoling sur les surfaces anodiques des verres borophosphates de calcium. Effectivement, les résultats XPS nous permettent d'attester l'accroissement du rapport entre les atomes d'oxygène non-pontants comparés à ceux pontants P-O-P au niveau des surfaces polées anodiques et de la restauration de la structure électronique de l'oxygène après dépoling. Les résultats XANES montrent un désordre au niveau de la surface anodique polée plus important que sur la même surface dépolée.

Ces observations pourraient être expliquées par:

- la rupture sous un champ électrique externe de liaisons assurant des ponts entre les tétraèdres d'entité phosphate $[\text{PO}_4]$.
- Inversement, la formation de liaisons pontantes P-O-P lorsque le champ électrostatique interne est relaxé lors du traitement de dépoling thermique au niveau de la surface des verres.

La spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire sous incidence normale nous a permis de mettre en évidence l'orientation partielle des entités $[\text{PO}_3]$ en bout de chaîne suivant l'axe z sous l'action du traitement de poling. Cette orientation perpendiculairement à la surface des entités terminales $[\text{PO}_3]$ mobiles est en accord avec l'application d'un champ électrique perpendiculaire à la surface lors du traitement de poling.

La formation d'oxygène non-pontant associée à une orientation préférentielle des entités $[\text{PO}_3]$ pourrait participer à la suppression de l'isotropie du verre au niveau des régions non-linéaires par un mécanisme d'orientation selon l'axe z de ces entités et ainsi être une origine possible du phénomène de second harmonique dans les matériaux vitreux borophosphates de calcium et de niobium :

Les caractérisations structurales Raman, XANES et XPS montrent une progressive ouverture du réseau borophosphate lorsque l'on introduit des proportions d'oxyde de niobium, avec l'apparition d'oxygène non pontant un deuxième atome de phosphore. Une évolution comparable est mise en évidence par XANES et XPS sur la surface anodique pour une composition donnée lorsque celui ci est polé. Après un traitement thermique durant lequel la génération de second harmonique est effacée les oxygènes non pontants sont restaurés. Les mesures de réflectance montrent une légère mais significative différence entre 960 et 1150 cm^{-1} . Les transitions correspondantes sont attribuées aux modes de vibrations symétriques et antisymétrique des entités terminales $[\text{PO}_3]$ des chaînes phosphates constituant le verre. La décroissance du signal dans ce domaine peut être expliquée par la réorientation de ces groupements perpendiculairement à la surface anodique des verres. Sur la base de ces résultats, la cassure de l'isotropie induite dans les verres par poling est mise en évidence. De telles altérations peuvent être prises en compte pour l'efficacité de la SHG dans les verres borophosphates de niobium et doivent être clarifiées. Des calculs ab-initio pourraient fournir des informations prometteuses.

-Bibliographie chapitre 4-

- [AGA-1995] A. Agarwal, K. M. Davis, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 185, (1995), 191-198.
- [ALL-1998] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R. A. Myers, *J. Non-Cryst. Solids*, 242, (1998), 165-176
- [BAK-1995] G. J. Baker, G. N. Greaves, M. Surman, M. Oversluizen, *Nucl. Instrum. methods in Phys. Res. Sect. B*, 97, (1995), 375-382.
- [BEL-1968] R. T. Bell, N.F. Bird, P. Dean, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 1, (1968), 299.
- [BEL-1972] Bell R T, Dean P., Localisation of phonon in vitreous silica and related glasses. In : Douglas RW, Ellis B (ed) *International Conference on the Physics of Non Crystalline Solids*, 3rd, university of Sheffield, Wiley New-York, (1972), 443-452.
- [BOY-1992] R.W. Boyd, *Nonlinear opt.*, Academic Press, San Diego, (1992).
- [BRO-1996] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 194, (1996), 267-273.
- [BRÜ-1980] R. Brückner, H.U. Chun, H. Goretzki, M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids*, 42, (1980), 49-60.
- [BUF-1991] T. Buffeteau et B. Desbat, *Appl. Spectrosc.*, 45, (1991), 380.
- [BLA-1993] D. Blaudez, T. Buffeteau, J.C. Cornut, B. Desbat, N. Escrafe, M. Pezolet, J.M. Turllet, *Appl. Spectrosc.*, vol 47, 7, (1993), 869.
- [BUF-1999] T. Buffeteau, D. Blaudez, E. Péré, B. Desbat, *J. Phys. Chem, B*, 23, (1999).
- [CAB-1998] C. Cabrillo, G.J. Cuello, P. Garcia-Fernandez, F.J. Bernejo, V. Prunrei, P.G. Kazansky, S.M. Bennington, W.S. Howelles, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 20, (1998), 4361.
- [CAR-1958] Carr et Fyfe, *Am. Mineral.*, 43, (1958), 908.
- [CLE-1974] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables*, 14, (1974), 183.
- [DAV-1986] I. Davoli, A. Marcelli, A. Bianconi, M. Tomellini, M. Fanfoni, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 2979-2982.
- [DAV-1992] I. Davoli, E. Paris, S. Stizza, M. Benfatto, M. Fanfoi, A. Gargano, A. Bianconi, F. Seifert, *Phys. Chem. Miner.*, 19, (1992), 171-175.
- [DEC-1978] M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, 13, (1978), 2605.
- [DOL-1965] W. A. Dollase, *Z. Kristallogr., Kristallogeom., Kristallophys, Kristallochem*, 121, (1965), 369-377.
- [DUC-1995] J.F. Duce, J.J. Videau, D. Gonbeau, G. Pflister-Guillouzo, *Phys. Chem. Glasses*, 6, (1995), 247.
- [EDW-1982] A.H. Edwards, W.B. Fowler, *Phys. Rev. B* 26, (1982), 6649-6660.
- [EDW-1985] A.H. Edwards, W.B. Fowler, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, (1985), 841-857.
- [FUJ-1997] T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.*, 71(8), (1997), 1032.
- [GAL-1975] F.L. Galeener and G. Lucovsky, in : *Proc. 3rd Int. Conf. On Light Scattering in Solids*, ed. M. Balkanski, R.C.C. Leite and S.P.S. Porto, Flammarion Sciences, Paris, (1975) p.641.
- [GRE-1979] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, 34, (1979), 127-136
- [GRO-1994] F.M.F de Groot, Z.W. Hu, M.F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, M. Tronc, *J. Chem. Phys.*, 101, (1994), 6570.
- [HAR-1967] S. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn*, 22, (1967), 710.
- [HEN-1995] L. J. Henry, A.L. DeVilbiss, T.E. Tsai, *J. Opt. Soc. Am., B : Opt. Phys.*, Vol 12, n°11, (1995), 2037.
- [HED-1971] L. Hedin, B.I. Lundquist, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 2064, (1971).

Chapitre 4-Caractérisation des surfaces polées de matériaux vitreux

- [IMA-1998] H. Imai, S. Horinouchi, N. Asakuna, K. Fukao, D. Matsuki, H. Harishima, K. Sasaki, *Jpn J. Appl. Phys.*, 84, (1998), 5115.
- [JES-1996] C.E Jesurum, L.W. Hobbs, A.N Sreeman, B.A. Berger, *Nucl. Instrum. Methods*, B116, (1996), 18.
- [KAZ-1997] P.G. Kazansky, V. Prureri, *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, 14, 11, (1997), 3170.
- [KUB-1988] Kubicki J.D., Lasaga A.C., molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass : ionic and covalent models, *Amer. Mineral*, 73, (1988), 941-955.
- [LEB-1940] A.A. Lebedev, *Izv. Akad. Nauk. SSR*, 4, (1940), 584.
- [LEC-1997] A. Le Calvez, thèse, Université de Bordeaux I, (1997).
- [MAR-1985] A. Marcelli, I. Davoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Gargano, C.R. Natoli, P. Chiaradia, M. Fanfoni, E. Fritsch, G. Calas, J. Petiau, *J. Phys.*, C8, 48 N°12, (1985), 107-111.
- [MAR-1997] J. F. Marco, J. R. Ganado, F. J. Berny, *Polyhedron*, 16, N°17, (1997), 2961.
- [MIC-1990] S. Micnekun, T. Yamaraka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hona, *J. Appl. Phys.*, 68(3), (1990), 1212.
- [MOZ-1969] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, (1969), 164.
- [MUK-1994] N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, 11, (1994), 665.
- [MYE-1991] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck, *Opt. Lett.*, 16, (1991), 1732-1734.
- [NAS-1993] H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka, K. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, (1993), L 406.
- [NAS-1995] H.J. Nasu K, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito, H. Hosomo, *J. Opt. Soc. Am. B : opt. Phys.*, 12, (1995), 644.
- [NAT-1980] C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, F.W. Kutzler, *Phys. Rev. A*, 22, (1980), 1104.
- [NAZ-1997] V. Nazabal, E. Fargin, J.J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse, M. Couzi, *J. Solid State Chem*, 133, (1997), 529-535.
- [NAZ-1999] V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugère, G. Le Flem, S. Montant, E. Freysz, en cours de publication.
- [NIE-1937] W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr*, 96, (1937), 454.
- [OCA-1989] M. Ocana, V. Fornes, C.J. Serna, *J. Non-Cryst. Solids.*, 107, (1989), 187-192.
- [PEA-1973] D.R. Peacor, *Z. Kristallogr.*, vol. 138, 1973, 274-298.
- [PRU-1999] V. Pruneri, F. Samoggia, G. Boufrate, P. G. Kazansky, G.M. Yong, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 17, (1999), 2423.
- [SCH-1972] K. Schwartz, *Phys. Rev. B*, 5, (1972), 2466.
- [SLA-1972] J.C. Slater, K. h. Johnson, *Phys. Rev. B*, 5, (1972), 844.
- [SHE-1982] J.E. Shelby, J. Vitco, R.E. Benner, *Com. of Am. Ceram. Soc.*, vol 65 n°4, (1982), C59.
- [SIM-1960] I. Simon, in : *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. J.D. Mackenzie Butterworth, London, (1960), 138.
- [SOC-1980] *Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and sons, A. wiley., Interscience Publication, (1980).
- [SWA-1995] I.P. Swainson, M. T. Dove, *J. Phys. : Condens. Matter.*, 7, (1995), 1771-1788.

Chapitre 4-Caractérisation des surfaces polées de matériaux vitreux

- [SUG-1991] Y. Sugita, Y. Nara, N. Nakayama, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys., 30, (1991), 3209-3214.
- [TAN-1995] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, S. Yamagata, A. Mito, H. Nasu, Jpn. J. Appl. Phys., 34, (1995), 173
- [TRI-1974] M.J. Tricker, A.P. Winterbottom, A. Bishay, R.F. Moutran, J. Non-Cryst. Solids, 16, (1974), 303-307.
- [WAL-1978] G.E. Walrafen, S.R. Samanta, J. Chem. Phys., 69, (1978), 493.
- [WIR-1997] R. Wirth, Phys. Chem. Miner., 24, (1997), 561.
- [WRI-1991] A.C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, 129, (1991), 213.
- [WRI-1994] A.C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, 179, (1994), 84-115.
- [ZAC-1932] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, (1932), 3841.

Les objectifs atteints...

Ce travail avait pour objectif fondamental d'obtenir un signal de second harmonique dans des matériaux vitreux massiques de composition originale, mais aussi d'être en mesure de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu par ce phénomène. Après une étude bibliographique poussée, le choix des matériaux s'est donc porté sur des verres oxygénés devant répondre à plusieurs critères :

- une non linéarité d'ordre trois importante et une hyperpolarisabilité microscopique importante (Ti^{4+} , Nb^{5+} (d^0), Te^{4+} (ns^2), Zn (d^{10}),
- le contrôle des quantités d'ions mobiles (Na^+).

➤ **Notre premier choix s'est porté sur des verres borophosphates de calcium comportant des ions de configuration électronique d^0 (Ti(IV) ou Nb(V)) avec un dopage contrôlé en sodium. Le travail entrepris sur ces verres a abouti à des résultats particulièrement intéressants :**

✓ Dans un premier temps, au-delà d'une caractérisation physico-chimique de ces matériaux (analyse chimique, densité, analyse thermique différentielle), une étude structurale approfondie du réseau vitreux phosphate et de l'environnement des entités hyperpolarisables couplant les spectroscopies IR, Raman et Exafs, nous a permis de mettre en évidence :

-Une rupture et un raccourcissement des chaînes phosphates ainsi qu'une diminution des groupements hydroxyles présents dans la matrice phosphate avec l'introduction croissante d'oxyde de métaux de transition.

-Un environnement octaédrique $[\text{NbO}_6]$ distordu avec une liaison Nb-O non pontante de distance courte. Pour de fortes concentrations, ces entités tendent à devenir plus symétriques et à s'organiser au sein du matériau en réseau bidimensionnel voire tridimensionnel avec la création de ponts Nb-O-Nb. Les atomes de titanes occupent quant à eux un site pyramidal à base carrée $[\text{TiO}_5]$ et/ou un octaèdre $[\text{TiO}_6]$.

✓ Les matériaux vitreux présentent de bonnes qualités optiques mais aussi une excellente homogénéité et une fenêtre de transparence étendue, compatible avec les longueurs d'ondes utilisées pour les télécommunications. L'avantage de ces verres vis à vis de la silice vitreuse est leur composition modulable permettant d'ajuster leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. Ils présentent en effet, outre leurs possibilités de GSH, des indices non linéaires de

troisième ordre relativement élevés tout en ayant dans le proche infrarouge ($\approx 1,5 \mu\text{m}$) une bonne qualité optique. Cette non linéarité est directement reliée à la présence des entités $[\text{NbO}_6]$ possédant une forte hyperpolarisabilité.

Nous avons optimisé les conditions de poling, contrôlé la reproductibilité des résultats et la stabilité thermique et temporelle de nos matériaux massiques. Cela nous a permis de mettre en évidence un aspect fondamental : la zone non linéaire dans ces verres confinée à la surface est inférieure à environ $10\mu\text{m}$ d'épaisseur. Suivant la composition de ces verres, les études réalisées en GSH ont abouti aux résultats suivants :

- Des variations de la concentration en sodium de l'ordre de 100 ppm jusqu'à 10 000 ppm ne semblent pas affecter l'intensité du signal de second harmonique.
- Ce signal tend vers un maximum après plusieurs cycles de poling/depoling nous rapprochant ainsi de l'efficacité rencontrée dans la silice vitreuse. Ce procédé démontre le rôle essentiel que joue pour la GSH l'histoire de l'échantillon vis à vis du traitement de poling.
- La concentration croissante en oxyde de niobium semble faciliter la réponse non linéaire par un poling thermique classique. L'optimisation des mesures de GSH pour différentes proportions d'oxyde de niobium n'a cependant pas permis de démontrer de façon catégorique une corrélation entre l'efficacité des verres et leurs valeurs de susceptibilité $\chi^{(3)}$ dans nos conditions expérimentales. A notre avis, cela reste une question ouverte.

➤ **Nous avons alors étendu nos recherches à d'autres systèmes vitreux tels La_2O_3 - MgO - B_2O_3 - TiO_2 (ou Nb_2O_5) ou à base d'oxyde de tellure.**

✓ Le choix d'introduire de l'oxyde de titane ou de niobium dans la matrice borate s'inscrivait dans le même objectif que celui poursuivi lors de l'étude des verres borophosphates de calcium qui visait à augmenter leur susceptibilité d'ordre trois. Les premiers résultats obtenus pour les verres borates indiquent qu'ils présentent également de la génération de second harmonique après poling, mais jusqu'ici, l'efficacité de conversion reste inférieure à celles des borophosphates. Cependant, le verre le plus riche en oxyde de titane est un cas particulier très prometteur car il présente un ordre de grandeur équivalent aux verres borophosphates. Une dépendance en composition a ainsi été révélée dans ces matériaux où l'accroissement en ions de transition améliore significativement la réponse non linéaire.

La caractérisation structurale par spectroscopie IR, Raman et EXAFS, nous a permis de conclure que l'addition de TiO_2 ou de Nb_2O_5 dans la matrice borate semble progressivement transformer les tétraèdres rigides BO_4 en des triangles plus flexibles BO_2O^- avec un oxygène non pontant. Ce réarrangement structural local favorise l'insertion des atomes de niobium ou de titane. De plus, cette étude n'a pas permis de déceler de différences fondamentales au niveau de l'environnement local des entités hyperpolarisables qui se présentent comme des sites octaédriques $[\text{TiO}_6]$ ou $[\text{NbO}_6]$ distordus. Néanmoins, nous ne pouvons exclure la formation de liaisons Ti-O-Ti qui pourrait être à l'origine d'une exaltation de la susceptibilité d'ordre deux pour le verre le plus riche en oxyde de titane. Cette étude structurale devra être complétée par une étude de recristallisation de ces verres.

✓ **Les propriétés optiques très attractives des verres à base d'oxyde de tellure** nous ont amené après une analyse bibliographique à nous intéresser au système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-MgO}$. L'objectif principal visant à développer un procédé de poling adapté à ce type de matériaux a été largement atteint. Nous avons effectivement réussi à poser les bases permettant d'obtenir du signal de second harmonique pour des verres à base d'oxyde de tellure et de révéler un effet d'anisotropie local au sein de ces matériaux après polarisation. Ce dernier point doit être confirmé par des études plus approfondies.

➤ **Un travail de fond a été mené pour mieux comprendre les modifications induites à l'intérieur du matériau vitreux lors du poling en corrélation avec ses caractéristiques structurales.**

L'origine possible le plus souvent évoquée pour ce $\chi^{(2)}$ effectif est liée au couplage entre le $\chi^{(3)}$ du matériau et le champ statique interne E_{dc} . Une autre possibilité réside dans une orientation par le champ externe d'entités non-centrosymétriques à $\chi^{(2)}$ microscopiques.

✓ Partant de ces considérations, l'étude réalisée par XANES et IR sur la silice polée - que l'on peut qualifier de matériau modèle pour la GSH - a permis de mettre en évidence des modifications structurales induites par le poling touchant à la fois le réseau vitreux Si-O-Si et ses défauts intrinsèques pour les deux régions proches de la surface :

- Ces évolutions ont été interprétées comme une rupture partielle des anneaux constituant la silice vitreuse associée à une faible ouverture relative des angles Si-O-Si selon la direction du champ électrique lors du poling.

- la modification des entités oxygénées non pontantes par le traitement de poling mis en évidence par IR a été associée à la migration des ions mobiles (Na^+) et certainement (H^+).

- Lors du traitement de dépolarisation thermique, une restauration et/ou formation de pont siloxane est observée sans toutefois retrouver l'organisation initiale du verre.

Ces modifications sont associées à une biréfringence optique selon l'axe z du verre polarisé.

✓ Nous avons également révélé une évolution comparable dans les verres borophosphates de calcium à base de niobium. Les études réalisées par spectroscopie XPS, XANES et IR des surfaces des verres contenant différentes proportions en oxyde de niobium parachèvent ainsi nos investigations sur la silice et aboutissent aux conclusions suivantes :

- la migration des ions sodium vers la cathode clairement mis en évidence par XPS.
- la rupture sous champ électrique externe de liaisons assurant des ponts entre les tétraèdres d'entité phosphate [PO_4].
- inversement, la formation de liaisons pontantes P-O-P lorsque le champ électrostatique interne est relaxé lors du traitement de depoling thermique.
- une orientation partielle des entités [PO_3] en bout de chaîne suivant l'axe z en accord avec l'application d'un champ électrique perpendiculaire à la surface lors du traitement de poling mis en évidence par IR en réflexion.

En résumé, nous avons clairement mis en évidence la possibilité d'observer une non linéarité de second ordre importante dans des matériaux vitreux différents de la silice vitreuse habituellement étudiée. Grâce au développement de traitements de poling thermique appropriés, nous avons effectivement pu générer un signal de second harmonique dans des verres massiques variés de compositions modulables.

Une étude caractérisant des surfaces polarisées de matériaux vitreux a permis de faire le lien entre structure et activité non linéaire. L'ensemble des modifications structurales favorisant une réorganisation progressive du réseau doit contribuer de façon non négligeable à la génération de second harmonique en brisant l'isotropie des verres. L'étape de dépolarisation peut être interprétée comme une relaxation du réseau vers un état transitoire facilitant les modifications futures générées lors d'un prochain poling : migration d'ions (Na^+ , H^+), rupture des anneaux (des chaînes), réorientation des entités terminales (PO_3^{2-} , Si-O^\cdot) perpendiculairement à la surface...

Nouvelles voies de recherche...

Au vu des propriétés et des résultats très attractifs des verres à base d'oxyde de tellure, nous pouvons, dès à présent, penser à étendre nos recherches à de nouvelles compositions à base d'oxyde de tellure et de cations avec un doublet libre ns^2 (Tl, Bi) susceptibles d'accroître la réponse non linéaire de second ordre. Les investigations préliminaires réalisées en EXAFS afin de caractériser les réorganisations structurales engendrées par le traitement de poling devront être poursuivies.

En prolongement de nos recherches, une étude systématique des propriétés de conductivité des verres étudiés pourrait permettre de déterminer plus précisément les conditions de température et de tension optimales de poling pour chaque composition. La diminution de la rigidité du réseau vitreux semble jouer un rôle non négligeable dans l'établissement de la non linéarité de second ordre impliquant des mécanismes de réorganisation du réseau et/ou de réorientation de dipôles. Une caractérisation de celle-ci par diffusion de Brillouin paraît ainsi nécessaire et pourrait faciliter la prédiction de l'efficacité de génération de second harmonique suivant la composition du verre. Une caractérisation comparative de la mesure de la distance moyenne de plus forte cohésion ou longueur de cohérence déduite de l'enregistrement du pic de boson par spectroscopie Raman basse fréquence devrait donner des indications sur le degré d'ordre des verres polé et non polé. Ces valeurs devront être confrontées avec les mesures de conductivité thermique comme validation de leur signification.

Une extension des traitements de polarisation des verres sera réalisée dans le domaine du poling assisté par U.V-Visible en irradiant simultanément le verre à l'aide d'un laser dont la longueur d'onde doit être adaptée aux matériaux.

Perspective d'application pour l'optique intégrée...

Les résultats obtenus nous ont permis d'établir des contacts avec un certain nombre d'industriels en vue de développer des systèmes intégrés pouvant fonctionner pour des longueurs d'ondes typiquement comprises entre 1,3 et 1,6 μm . En particulier le développement d'un modulateur électro-optique planaire dont le fonctionnement reposera sur la génération d'un tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ non nul induit par poling dans ces verres oxydes est actuellement en cours.

Chapitre I	Pages
Figure 1.I.1 : Représentation schématique du doublement de fréquence résonnant et non résonnant.	9
Figure 1.I.2 : Représentation schématique des vecteurs d'ondes des ondes harmonique et fondamentale se propageant dans l'air et dans le verre.	9
Figure 1.I.3 : Variation de l'intensité de l'onde de second harmonique avec la longueur du matériau non linéaire.	12
Figure 1.I.4 : Surfaces d'indices pour les ondes ordinaires et extraordinaires dans le cas d'un cristal uniaxial négatif tel que $n_e < n_o$. La condition d'accord de phase est réalisée à l'intersection des surfaces d'indices $n_o(\omega)$ et de $n_e(2\omega)$.	14
Figure 1.I.5 : Variation de l'intensité de $I(2\omega)$ en fonction de l'écart à la direction de phase matching pour un cristal KDP (d'épaisseur 1,23 cm) [YAR-1988].	14
Figure 1.I.6 : Représentation schématique de l'intensité $I(2\omega)$ et de l'intensité fondamentale $I(\omega)$ normalisée en fonction de la longueur L du milieu pour un accord de phase (), sans accord de phase () et l'intensité $I(2\omega)$ normalisée pour un quasi phase matching () [BUT-1990].	15
Figure 1.I.7 : Représentation de franges de Maker.	16
Figure 1.I.8: Représentation de la variation de l'angle solide.	18
Figure 1.I.9 : Molécule filiforme en interaction avec un champ électrique statique.	20
Figure 1.II.1 : Orientation d'un film par effet Corona.	24
Figure 1.II.2 : Représentation schématique de la région de déplétion chargée négativement (anode) et l'accumulation de cation mobile (cathode).	28
Figure 1.II.3 : Représentation du modèle de neutralisation à l'anode proposé par Kazansky présentant la situation après que le champ électrique externe soit éteint et les électrodes retirées (l'anode était à droite).	29
Figure 1.II.4 : Mesures LIPP et le profil de charge correspondant cinq jours après le poling selon Kazansky et al. [KAZ-1996].	29
Figure 1.II.5 : Profils de type gaussien de la nonlinéarité de second ordre où la surface en contact avec l'anode correspond à $0 \mu\text{m}$	31
Figure 1.II.6 : Indice de réfraction à la longueur d'onde fondamentale en fonction du champ électrique de poling.	32
Figure 1.II.7: Evolution du potentiel dans un échantillon de silice ($V_0 = 3\text{kV}$, 3 ppm de Na, $N_{\text{cm}} = 10 N_{\text{co}}$, $z_c = z_a = 1$), $0 \mu\text{m}$ correspond à la cathode.	36

Figure 1.II.8 : Représentation de la distribution de charge dans l'échantillon. Les conditions sont celles utilisées pour le calcul du potentiel (figure 1.II.7). 37

Figure 1.II.9 : Evolution du champ statique E_0 dans le verre après poling créée par la distribution de charge $\rho(x)$. 38

Chapitre II

Figure 2.I.1 : Schéma d'un spectre d'absorption de rayon X au voisinage d'un seuil d'absorption. 41

Figure 2.I.2 : Résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programme de A. Michalowicz. 45

Figure 2.II.1 : Représentation schématisée de la diffusion Rayleigh et diffusion Raman. 50

Figure 2.III.1 : Schéma du montage interférométrique. 51

Figure 2.III.2 : Représentation schématique du principe de la technique pompe-sonde. 52

Figure 2.III.3 : Schéma de principe du montage du poling thermique. 54

Figure 2.III.4 : Schéma de principe du montage expérimental de génération de second harmonique. 56

Figure 2.III.5 : Schéma de principe du deuxième montage expérimental de génération de second harmonique. 57

Figures 2.III.6 : Illustration des polarisations s et p du champ électrique de l'onde fondamentale incidente et harmonique transmise. 58

Figure 2.III.7 : Géométrie de l'échantillon par rapport au plan d'incidence (y,z). 58

Figure 2.III.8: Géométrie de l'échantillon par rapport au plan d'incidence (y,z) pour l'onde de second harmonique. 61

Chapitre III

Figure 3.A.II.1.a : Masses volumiques et températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borophosphates de niobium. 68

Figure 3.A.II.1.b : Masses volumiques et températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borophosphates de titane. 69

Figure 3.A.III.1 : Spectres infrarouges réalisés en transmission des verres borophosphates de calcium et de niobium $(1-x)(0,9\text{CaPO}_3-0,1\text{CaB}_4\text{O}_7) :x\text{Nb}_2\text{O}_5$. 77

Figure 3.A.III.2 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'ondes représentatif de l'absorption infrarouge des verres borophosphates de calcium et de niobium et de titane.	78
Figure 3.A.III.3 : Spectre Raman des verres $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et borophosphates de calcium (matrice- BPCa).	85
Figure 3.A.III.4 : Spectres de diffusion Raman pour les verres borophosphates de calcium à base de niobium.	86
Figure 3.A.III.5 : Représentation schématique de l'association des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ et octaèdres $[\text{NbO}_6]$.	87
Figure 3.A.III.6 : Représentation tridimensionnelle des structures ANb_2O_6 (A = Ca, Mn, Mg) (a), $\text{ABB}'\text{O}_6$ (perovskite ordonnée) (b), NbPO_5 (c), représentation tridimensionnelle de la structure de BaNb_2O_6 et représentation de l'association des octaèdres $[\text{NbO}_6]$ par leurs sommets et arêtes dans BaNb_2O_6 (d).	90
Figure 3.A.III.7 : Spectres de diffusion Raman pour les verres borophosphates de calcium à base de titane.	93
Figure 3.A.III.8 : Représentations tridimensionnelles et de deux colonnes d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ isolées de la structure TiO_2 (rutile).	95
Figure 3.A.III.9 : Représentations tridimensionnelles des structures K_2TiO_5 et Y_2TiO_5 où le titane se trouve avec une coordinence cinq $[\text{TiO}_5]$.	95
Figure 3.A.III.10 : Représentation tridimensionnelle de la structure $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.	96
Figure 3.A.III.11 : Représentation de la structure de KTiOPO_4 ainsi que l'enchaînement des octaèdres $[\text{TiO}_6]$.	96
Figure 3. A.III.12 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres des verres borophosphates de calcium et de niobium.	100
Figure 3.A.III.13 : Simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre borophosphate de calcium contenant 10% Nb_2O_5 (a) , 20% Nb_2O_5 (b), 30% Nb_2O_5 (c).	103
Figure 3.A.III.14 : Représentation schématique d'un octaèdre distordu pour une faible concentration en oxyde de niobium d'un verre borophosphate.	104
Figure 3.A.III.15 : Spectres XANES du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.	105
Figure 3.A.III.16 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ du spectre du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.	106
Figure 3.A.III.17 : Simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre borophosphate de calcium contenant 20% TiO_2 .	108

Figure 3.A.III.18 : Simulation des oscillations EXAFS de la deuxième couche du verre borophosphate de calcium contenant 20% TiO ₂ .	108
Figure 3.A.IV.1 : Spectres de transmission des verres borophosphates de calcium avec leurs longueurs d'ondes de coupures pour des spectres normalisés à 1mm.	109
Figure 3.A.IV.2 : Susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration en ions de transition (Nb) introduits dans la matrice borophosphate de calcium comparativement à celle de sodium ($\lambda = 800$ nm) [CAR-1997].	112
Figure 3.A.IV.3 : Dépendance du signal SH par rapport au temps de poling pour la matrice borophosphate.	116
Figure 3.A.IV.4 : Configuration du montage pour l'expérience de génération de second harmonique dans les verres polés.	118
Figure 3.A.IV.5 : Signaux SH pour différentes configurations des polarisations du faisceau pompe et de second harmonique (sp correspond à une polarisation s du faisceau fondamental et une polarisation p du faisceau harmonique) pour un verre borophosphate contenant 10% Nb ₂ O ₅ et la matrice.	118
Figure 3.A.IV.6 : Configuration expérimentale en GSH pour déterminer la localisation de la non linéarité induite. Le faisceau fondamental se propage perpendiculairement au champ appliqué pendant le poling.	121
Figure 3.A.IV.7 : Différents types de cyclages comprenant une étape de polarisation et une de dépolarisation.	122
Figure 3.A.IV.8 : Intensité du signal SH en fonction du nombre de cycles de polarisation/dépolarisation.	124
Figure 3.B.I.1 : Groupements structuraux des verres borates constitués d'entités élémentaires (BO ₃) triangulaires.	131
Figure 3.B.I.2 : Groupements structuraux des verres borates constitués d'entités élémentaires (BO ₃) triangulaires et (BO ₄) tétraédriques.	132
Figure 3.B.I.3. : Projection de la structure de LaMgB ₅ O ₁₀ sur le plan (101) où sont représentés les polyèdres de coordination du bore.	135
Figure 3.B.I.4 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'ondes des verres borates de niobium.	138
Figure 3.B.I.5 : Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'ondes des verres borates de titane.	138
Figures 3.B.I.6. a et b : Spectres Raman des verres (1-y)LaMgB ₅ O ₁₀ -yTiO ₂ et (1-y)LaMgB ₅ O ₁₀ -yNb ₂ O ₅ (avec y = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4).	143

Figure 3.B.I.7 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres du verre $0,6\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}-0,4\text{Nb}_2\text{O}_5$.	147
Figure 3.B.I.8 : Spectres XANES des verres borates contenant 20% molaire de titane et 40% molaire de niobium (calibration feuille de titane $E_{\text{seuil}} = 4966$ eV).	149
Figure 3.B.I.9 : Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres des verres borates de titane (20 et 40% molaire de titane).	151
Figure 3.B.I.10 : Spectre de transmission du verre borate de titane contenant 40% molaire de titane.	153
Figure 3.B.II.1 : Illustration de l'état de coordination des atomes de tellure dont la paire libre (p.l) est également représentée a) bypyramide trigonale TeO_4 b) polyèdre TeO_{3+1} c) TeO_3 pyramide trigonale [SHI-1995].	159
Photo 3.B.II.1 : Image de la surface anodique d'un verre à base d'oxyde de tellure contenant 3% molaire de sodium après un traitement de poling.	160
Figure 3.B.II.2 : Spectres Raman des verres à base d'oxyde de tellure, de zinc et magnésium.	163
Figure 3.B.II.3 : Spectres de transmission des verres à base d'oxyde de tellure, de magnésium et zinc.	165
Figure 3.B.II.4 : Angle de polarisation entre le faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon.	169
Figure 3.B.II.5 : Oscillations EXAFS de la première couche du verre $70\text{TeO}_2-25\text{ZnO}-5\text{MgO}$ après poling suivant trois angles différents (1) le faisceau est orienté suivant la normale à la surface du matériau, 2) avec un angle d'environ 20° , 3) avec un angle d'environ 40° .	169
Figure 3.B.II.6 : Seuil du spectre XANES du verre $70\text{TeO}_2-25\text{ZnO}-5\text{MgO}$ après poling suivant trois angles différents (1) le faisceau est orienté suivant la normale à la surface du matériau, 2) avec un angle d'environ 20° , 3) avec un angle d'environ 40° .	170
 Chapitre IV	
Figure 4.A.I.1 : Illustration de l'organisation en anneaux du réseau de la silice vitreuse.	172
Figure 4.A.I.2 : Représentation de la fonction de distribution radiale pour les deux directions, perpendiculaire (trait plein) et parallèle (pointillé) à la surface pour un verre non polé et polé.	175
Figure 4.A.I.3 : Configuration cis (a)et trans (b) du pont peroxyde.	176
Figure 4.A.II.1 :Angle de polarisation entre le faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon (θ).	178

Figure 4.A.II.2 : Spectre d'absorption X au seuil K de l'oxygène pour un échantillon de SiO ₂ vitreux non polé.	179
Figure 4.A.II.4 : Spectre d'absorption X au seuil K de l'oxygène pour des échantillons de SiO ₂ Hérasil vitreux non polé, polé anode, polé cathode, dépolé anode pour un angle de polarisation de 110°.	180
Figure 4.A.II.4 : Représentation schématique de l'ordre à moyenne distance. – cristallite (a) -- réseau désordonné continu (b) – paracristal (c) –.	182
Figure 4.A.II.5 : Illustration des domaines de température de stabilité des trois formes cristallines de la silice cristallisée.	183
Figure 4.A.II.6 : Représentation tridimensionnelle de la structure cristobalite α.	184
Figures 4.A.II.7. a et b : Mailles élémentaires des deux couches Si ₇ O ₁₄ (a) et Si ₉ O ₁₈ (b) sélectionnées pour le calcul par la méthode EHTB (les atomes O _{1s} et Si ₁ sont les plus proches de la surface).	185
Figures 4.A.II.8 (a, b, c, d) : Densité d'états pour les couches Si ₇ O ₁₄ et Si ₉ O ₁₈ .	185
Figure 4.A.II.9 : Spectres XANES d'un cristal de quartz, d'une silice naturelle et suprasil.	190
Figures 4.A.II.10 : Amas d'atomes issus de la structure cristobalite α avec 63 (cristo63), 40 (cristo40), 30 (cristo30), 26 (cristo26) atomes.	191
Figures 4.A.II.11 : Spectres simulés de SiO ₂ au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles d'amas d'atomes comparés au spectre expérimental de la silice type Hérasil.	192
Figures 4.A.II.12 : Amas d'atomes issus de la structure cristobalite α avec 40(cristo 40) et 30 (cristo30) atomes et sans atomes pendants à 27 (Cr27an2) et 20 (Cr20an1) atomes.	193
Figure 4.A.II.13 : Spectres simulés de SiO ₂ au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles d'amas d'atomes, avec atomes pendants (cristo 40, cristo 30) ou sans atomes pendants(cr27an2 ; cr20an1) et modification du potentiel interstitiel (cr27an2p40 ; cr20an1p40).	195
Figure 4.B.14 : Spectres simulés de SiO ₂ au seuil K de l'oxygène pour un amas de 40 atomes relaxés.	197
Figures 4.A.II.15 : Amas d'atomes issus du cluster de Jesurum et al avec 40 atomes (Jes40) et sans atomes pendants à 27 atomes (Jes4027).	198
Figure 4.A.II.16 : Spectres simulés de SiO ₂ au seuil K de l'oxygène pour différentes tailles de cluster de Hobbs et al avec (hb40) ou sans atomes pendants (hb4027).	199

Figure 4.A.III.1 : Spectres d'absorption infrarouge réalisés en transmission d'un verre SiO ₂ polé (trait plein) et non polé (pointillé).	203
Figure 4.A.III.2 : Spectre infrarouge réalisé en réflexion spéculaire d'un verre SiO ₂ hérasil.	204
Figure 4.A.III.3 : Coefficient d'extinction d'un verre SiO ₂ hérasil.	205
Figure 4.A.III.4 : Rapport des indices d'extinction issus des spectres infrarouges de réflectance réalisés sur les surfaces anodiques polées, cathodiques polées et non polées d'un verre SiO ₂ hérasil.	205
Figure 4.A.III.5 : Spectres représentant le rapport des signaux PM-IRRAS réalisés sur les surfaces anodiques polées, cathodiques polées à celui de la surface non polée d'un verre SiO ₂ de type Hérasil.	207
Figure 4.A.III.6 : Coefficients d'extinction ordinaire et extraordinaire ($k_o = k_x = k_y$ et $k_e = k_z$) présentant une faible variation de l'indice k centrée à 1040 cm ⁻¹ tel que $k_z > k_x$.	209
Figure 4.A.III.7 : Spectre représentant le signal PM-IRRAS simulé.	210
Figure 4.B.1 : Analyse par XPS de la tranche d'un verre polé borophosphate de calcium-10% molaire d'oxyde de niobium et 1000 ppm de Na et des surfaces anodiques et cathodiques d'un borophosphate de calcium-10% molaire d'oxyde de niobium et 10 000 ppm de Na.	215
Figure 4.B.2.a : Spectre O _{1s} du verre BPCa-10%Nb ₂ O ₅ polé du coté de l'anode.	218
Figure 4.B.2.b : Spectre O _{1s} du verre BPCa-10%Nb ₂ O ₅ dépolé du coté de l'anode.	218
Figure 4.B.2.c : Spectre O _{1s} du verre Ca(PO ₃) ₂ .	219
Figure 4.B.2.c : Spectre O _{1s} du verre BPCa.	219
Figure 4.B.2.e : Spectre O _{1s} du verre BPCa-10%Nb ₂ O ₅ .	220
Figure 4.B.2.f : Spectre O _{1s} du verre BPCa-10%Nb ₂ O ₅ .	220
Figure 4.B.2. : Spectre O _{1s} du verre BPCa-10%Nb ₂ O ₅ .	220
Figures 4.B.3.a et b : Spectres d'absorption X au seuil L _{III} du Nb réalisés en polarisation sur la surface polée anodique des verres BPCa-30%Nb ₂ O ₅ (Fig 3.a) et BPCa-10%Nb ₂ O ₅ (Fig 3.b).	226
Figure 4.B.4 : Spectres XANES au seuil K de l'oxygène au niveau de la surface des verres BPCa-matrice, BPCa-10% Nb ₂ O ₅ et 30% Nb ₂ O ₅ polée anode (Fig 4-a) ; des verres BPCa-matrice et BPCa- 30% Nb ₂ O ₅ polée cathode (Fig 4-b); du verre BPCa- 30% Nb ₂ O ₅ polée anode et cathode (Fig 4-c) ; du verre BPCa- 10% Nb ₂ O ₅ polé anode et dépolé anode (Fig 4-d).	228
	229

- Figure 4.B.5 : Soustraction des spectres IR en réflexion spéculaire d'un verre borophosphate de calcium contenant 30. 232
- Figure 4.B.6 : Mode longitudinal et transverse optique extrait par inversion Kramers-Kroning des spectres IR en réflexion spéculaire des surfaces non polées et polées des verres BPCa-30% Nb₂O₅.B. 235

Chapitre I	Pages
Tableau 1.I.1 : Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications.	6
Tableau 1.II.1 : Comparaison des performances des différents matériaux doubleurs de fréquence ([CHE-1987, NIE-1993]).	22
Tableau 1.II.2 : Performances de cristaux organiques doubleurs de fréquence ([ZYSS-1982, LEV-1979],[NIE-1993]).	23
 Chapitre III	
Tableau 3.A.II.1 : provenance et pureté des réactifs.	65
Tableau 3.A.II.2 : Elaboration des verres phosphates et borophosphates de calcium et de niobium ou de titane.	66
Tableau 3-A.II.3 : Composition en pourcentage massique des différents verres borophosphates de calcium et de niobium ou de titane (incertitude : $\pm 0,5$ % massique).	67
Tableau 3-A.II.4 : Températures de cristallisation et de transition vitreuse des verres phosphates de calcium, borophosphates de calcium et de niobium ou de titane.	69
Tableau 3.A.III.1 : Fréquences des modes de vibrations actifs en spectroscopie infrarouge pour un octaèdre de niobium du composé SbNbO_4 cristallisé où les octaèdres $[\text{NbO}_6]$ sont peu distordus par rapport à la symétrie idéale O_h [AYY-1986].	74
Tableau 3.A.III.2 : Fréquences des modes de vibrations actifs en spectroscopie infrarouge pour un tétraèdre de titane du composé cristallisé Ba_2TiO_4 .	76
Tableau 3.A.III.3 : Fréquences (cm^{-1}) de vibration infrarouge dans le domaine $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ pour un verre pyrophosphate de zinc par analogie avec l'attribution vibrationnelle du cristal $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, [EFI-1997].	80
Tableau 3.A.III.4 : Positions et attributions des raies Raman pour le verre $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ([PEM-1991]), le composé $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisé ([PEM-1991] [BROW-1997]) et la matrice borophosphate de sodium ($\text{B}/(\text{B}+\text{P}) = 1,173$) ([DUC-1993]).	84
Tableau 3.A.III.5 : Bande de vibration (ν_1) de quelques composés cristallisés entre 750 et 900 cm^{-1} .	88
Tableau 3.A.III.6 : Récapitulatif des positions et attributions des raies Raman pour la série de verres borophosphates de calcium et de niobium.	92
Tableau 3.A.III.7 : Fréquences du pic Raman correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O et le nombre de coordination de l'atome de titane Ti^{4+} dans des cristaux titanates.	94

Tableau 3.A.III.8 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des verres borophosphates de calcium et de niobium.	102
Tableau 3.A.III.9 : Résultats des simulations EXAFS de la première et deuxième sphère de coordination du verre borophosphate de calcium contenant 20% molaire de titane.	108
Tableau 3.A.IV.1: Fréquence de coupure λ_c et énergie de coupure des verres borophosphates de calcium (BPCa) et de niobium ou de titane.	110
Tableau 3.A.IV.2 : Indices linéaires et non linéaires des verres borophosphates de calcium et de niobium (BPCa correspond à la composition 0.9 Ca(PO ₃) ₂ , 0.1 CaB ₄ O ₇), Hérasil SiO ₂ et SF59 à deux longueurs d'ondes (800nm et 1,5 μ m).	111
Tableau 3.A.IV.3: Valeurs des indices linéaires et non linéaires en fonction de la concentration volumique des ions Nb.	111
Tableau 3.A.IV.4 : Intensité I _{pp} du signal SH pour un verre borophosphate de calcium et 10% Nb ₂ O ₅ (I _{pp} (SiO ₂ Vitréosil) = 100 u.a).	115
Tableau 3.A.IV.5 : I _{pp} (2 ω) pour les verres phosphates, borophosphates de calcium et de niobium (ou titane) comparativement aux valeurs obtenues pour la silice.	119
Tableau 3.A.IV.6 : Résultats du cyclage pour deux verres borophosphates de calcium : La matrice et le verre contenant 30% molaire en Nb ₂ O ₅ .	123
Tableau 3.A.IV.7 : Résultats normalisés par rapport à la même silice Vitréosil de l'étude de polarisation d'une matrice borophosphate de calcium obtenus avec l'appareillage de poling d'E. Freysz (CPMOH).	125
Tableau 3-B.I.1 : Composition en pourcentage massique et masse volumique des différents verres borates de niobium ou de titane (incertitude : $\pm 0,5$ % massique).	133
Tableau 3-B.I.2 : Températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres borates de niobium ou de titane.	134
Tableau 3.B.I.3 : Positions en fréquences et attributions des bandes infrarouges pour la série de verres borates de niobium ou de titane (↗ ou ↘ indique l'évolution de l'intensité de la bande avec le taux en oxyde ajouté).	140
Tableau 3.B.I.4 : Positions en fréquences et attributions des bandes Raman pour la matrice vitreuse et composés borates issus de la littérature [KAM-1990,KAM-1987].	142
Tableau 3.B.I.5 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination du verre 0,6LaMgB ₅ O ₁₀ -0,4Nb ₂ O ₅ .	147
Tableau 3.B.I.6 : Paramètres du préseuil pour les verres de titane et les composés de référence [CAR-1995].	150

Tableau 3.B.I.7 : Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des verres $(1-y)\text{LaMgB}_5\text{O}_{10-y}\text{TiO}_2$ (avec $y = 0,2; 0,4$).	152
Tableau 3.B.I.8 : Longueur et énergie de coupure pour les verres borates à base d'oxyde de niobium ou de titane.	154
Tableau 3.B.I.9 : Résultats des mesures des indices linéaires et non linéaires du verre borate avec 40% molaire de titane et des verres borophosphates de sodium et de titane (BPNa correspond à la composition $0,95 \text{NaPO}_3, 0,05 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), à la longueur d'onde $1,5\mu\text{m}$.	155
Tableau 3.B.I.10 : Résultats des mesures en GSH ainsi que les conditions de poling optimales pour obtenir du signal.	156
Tableau 3.B.II.1 : provenance et pureté des réactifs.	161
Tableau 3.B.II.2 : Dosage par analyse EDS des différents verres.	162
Tableau 3.B.II.3 : Température de transition vitreuse et de cristallisation et masse volumique des verres à base d'oxyde de tellure.	162
Tableau 3.B.II.4 : Entités détectées par T. Sekiya et al par spectroscopie Raman dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [SEK-1994].	163
Tableau 3.B.II.5 : Fréquence de coupure λ_c et énergie de coupure des verres à base d'oxyde de tellure, de magnésium et zinc et tellure de zinc [BER-1995].	165
Tableau 3.B.II.6 : Résultats des mesures des indices linéaires et non linéaires des verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ et SF59 à la longueur d'onde de 800nm [BER-1995].	166
Tableau 3.B.II.7 : Résultat des mesures en SHG sur des verres $70\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO}\text{-}5\text{MgO}$ et $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}10\text{MgO}$	167
 Chapitre IV	
Tableau 4.A.II.1 : Récapitulatif des principales caractéristiques des différents amas d'atomes.	191
Tableau 4.B.1 : Pourcentages des différents éléments constituant les verres BPCa-10% Nb_2O_5 -10 000 ppm Na (incertitude estimée d'environ 10%) les rapports de l'aire sous pic de Na (1s) par les aires des pics Nb(3d) et Ca (2p).	216
Tableau 4.B.2 : Energie de liaison (eV) (FWHM (eV)) des niveaux de cœur pour des composés vitreux fraîchement fracturés pris comme référence.	217
Tableau 4.B.3 : Quelques valeurs d'énergie de liaison (eV) des niveaux de cœur relatives aux principaux éléments engagés dans diverses phases vitreuses (v) ou cristallines (c) issues de la bibliographie.	221

Tableau 4.B.4 : Rapports des aires sous pic des composantes de O(1s) associées à la concentration des oxygènes non-pontants (composante C) par la somme des aires des composantes reliées aux oxygènes pontants (composante A+B).	223
Tableau 4.B.5 : Energies des différents pics issus du spectre XANES au seuil L _{II} -L _{III} du niobium pour les verres borophosphates de calcium contenant 10% ou 30% molaire en oxyde de niobium et évolution du champ de ligand Δ .	225