



HAL
open science

Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique

Marc Dussauze

► **To cite this version:**

Marc Dussauze. Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00011055

HAL Id: tel-00011055

<https://theses.hal.science/tel-00011055>

Submitted on 18 Nov 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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Marc DUSSAUZE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

*Génération de second harmonique dans des
verres borophosphate de sodium et niobium
par polarisation thermique*

Soutenance le : 19 Juillet 2005

Après avis de :

MM. POUMELLEC Bertrand, Directeur de Recherche, Université Paris Sud
Rapporteurs
SMEKTALA Frédéric, Professeur, Université de Rennes
Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. DELMAS Claude, Directeur de Recherche, ICMCB
FARGIN Evelyne, Professeur, ICMCB
RODRIGUEZ Vincent, Maître de Conférence, Université Bordeaux 1
.....

Remerciements :

Ce travail a été réalisé en co-tutelle entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM). Je remercie vivement Mr Delmas et Mr Rayez, directeurs respectifs de l'ICMCB et du LPCM, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires durant ces trois années.

Mr Delmas m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, je l'en remercie particulièrement. Je suis très reconnaissant envers Mr Poumellec et Mr Smektala pour avoir accepté de juger mon travail.

Pour tout ce qu'ils m'ont appris, pour les longues discussions, pour ces trois années de travail dans une réconfortante bonne humeur et pour toutes les preuves d'amitié qu'ils m'ont données, je remercie du fond du cœur Mme Evelyne Fargin et Mr Vincent Rodriguez.

Beaucoup de personnes ont fortement contribué à ce travail. Je remercie, tout particulièrement, messieurs Cardinal et Adamietz pour tous ces moments inoubliables passés autour d'une « manip », d'une équation ou d'un café. Je tiens à remercier Mr Bidault, avec qui ce fût un réel plaisir de travailler. Je remercie également Mr Le Flem pour le grand intérêt qu'il a porté à mes travaux. Un grand merci à Mr Buffeteau, Mr Lahaye et Mme Labrugère pour le temps et le travail qu'ils m'ont consacrés.

A l'ensemble des membres du groupe V, j'adresse un grand MERCI pour ces trois années: merci à Véronique pour sa gentillesse et son aide dans l'enseignement ; спасибо à Artem pour tout ce que l'on a partagé ensemble, merci à Agnès, Fred et Jean pour leurs amitiés ; merci à Alain, Jean-Jacques, Roger, François pour l'ambiance chaleureuse.

Merci enfin à mes parents, mes frères, mes sœurs et grands parents d'être toujours là pour moi. Et le meilleur pour la fin, merci à mes enfants Margot et Thomas, un sourire de vous et ma vie prend un sens. Merci surtout à ma femme, ma Vivi, sans qui rien n'aurait été possible...

Introduction générale.....	7
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : Généralités sur l'optique non linéaire - Matériaux pour dispositifs électro-optiques

I- Introduction à l'optique non linéaire.....	10
I-1 Polarisation d'un matériau induit par une onde lumineuse.....	10
I-2 Exemples de phénomènes optiques non linéaires.....	12
I-3 Le tenseur de génération de second harmonique : $\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)$	15
I-4 Propagation de l'onde lumineuse.....	16
II- Les modulateurs électro-optiques.....	20
III- Matériaux et génération de second harmonique.....	22
III-1 Classes de matériaux et propriétés optiques non linéaires du second ordre.....	22
III-2 Génération de second harmonique dans les verres.....	24
III-2a Les vitrocéramiques.....	24
III-2b Les techniques de poling.....	25

CHAPITRE 2: Etude des verres borophosphate de sodium à base d'oxyde de niobium

I- Introduction	32
II- Synthèse	33
III- Analyse physico-chimique.....	34
III-1 Densité	34
III-2 Analyse thermique	35
III-3 Etude de la recristallisation du système bpnx.....	36
IV- Etude de la structurale locale	40
IV-1 Analyse par spectroscopie IR et Raman.....	40
IV-1a Le réseau phosphate.....	40
IV-1b Le réseau niobate	44
IV-2 XPS	50
IV-2a Principe général de la spectroscopie de photoélectron (XPS) et conditions expérimentales.....	50
IV-2b Résultats et discussion.....	51
V- Propriétés optiques.....	54
V-1 Absorption.....	54
V-2 Indice de réfraction.....	55
VI- Mesures diélectriques	56
VI-1 Principe de la méthode et conditions expérimentales.....	56
VI-2 Résultats et discussion	57

CHAPITRE 3

Polarisation thermique des verres étudiés – Optimisation et origine du $\chi^{(2)}$ induit.

I- Mesures des réponses ONL macroscopiques en génération de second harmonique : Analyse des franges de Maker.....	62
I-1 Montage expérimental.....	62
I-2 Simulations de verres polarisés thermiquement.....	63
I-3 Avantage de l'étude combinée de la transmission et de la réflexion de second harmonique.....	64
I-3a Influence de l'épaisseur de la zone non linéaire, L_{nl}	64
I-3b Influence du profil de $\chi^{(2)}$	68
II- Le traitement de poling thermique.....	70
II-1 Conditions générales de poling thermique.....	70
II-2 Modèle de base correspondant aux conditions expérimentales.....	72
II-3 Optimisation des facteurs température et haute tension.....	74
II-4 Mesure du courant et cinétique du traitement de poling.....	77
II-5 Influence de la haute tension.....	80
III- Optimisation en composition, relation structure propriété.....	83
IV- Caractérisation du verre polé.....	85
IV-1 Mise en évidence d'une couche déplétée en sodium – Relation avec un profil de $\chi^{(2)}$	86
IV-1a Résultats.....	86
IV-1b Discussion.....	89
IV-2 Mesures diélectriques d'un verre polarisé.....	90
IV-2a Résultats.....	90
IV-2b Description du modèle à deux couches.....	92
IV-2c Simulation de la conductivité ac d'un verre polarisé sur la base du modèle à deux couches.....	94
IV-3 Changements structuraux.....	97
IV-3a Résultats de l'analyse en spectroscopie vibrationnelle du verre polé.....	97
IV-3b Discussion.....	100
IV-4 Discussion générale.....	102
V- Mécanisme de dépolarisation.....	105

CHAPITRE 4: Poling thermique des verres déposés en couche mince

I- Introduction et bibliographie.	112
II- Mise en forme et poling des couches minces.	113
II-1 Conditions de dépôt.	113
II-2 Conditions générales de poling.	114
III- Caractérisations des films avant polarisation thermique.	115
III-1 Mesure optique.	115
III-2 Etude de la structure locale du niobium par spectroscopie Raman.	118
III- 3 Effet du traitement de poling - Etude du signal de réflexion de second harmonique	119
III-3a Résultats.	119
III-3b Discussion.	125
Conclusion générale :	129
ANNEXE 1: Spectroscopie vibrationnelle Infrarouge en réflexion spéculaire	134
A- Transformation de Kramers-Kronig.	134
B- Conditions expérimentales.	135
ANNEXE 2: Spectroscopie Raman.	136
A- Principe général de la spectroscopie Raman.	136
B- Conditions expérimentales d'analyse en micro-spectroscopie Raman.	136
ANNEXE 3 : Description de la cellule de poling	138

Introduction générale

De nos jours, les échanges de données numériques de par le monde sont de plus en plus importants. Pour satisfaire, à cette demande, l'utilisation du photon (de la lumière) à la place de l'électron permet un transport d'informations plus dense et plus rapide. Cette conversion des systèmes électriques vers des systèmes optiques a débuté par l'avènement des fibres optiques dans les années 80-90. Aujourd'hui, on trouve, sur le marché, des commutateurs, des routeurs, des modulateurs, des amplificateurs (etc..) optiques ou électro-optiques dont les principes reposent sur l'utilisation de phénomènes optiques non linéaires (ONL). Cependant, de nombreux progrès sont à faire pour améliorer les performances de ces composants, notamment par le développement de nouveaux matériaux.

Les cristaux inorganiques tel que LiNbO_3 sont les plus utilisés dans ce type d'application. Leur avantage principal vient de leurs fortes réponses optiques non linéaires, mais ils possèdent également de nombreux défauts : ils sont difficiles à mettre en forme et induisent d'importantes pertes d'intensité. A l'opposé, les verres sont faciles à mettre en œuvre et transportent la lumière avec un minimum de perte, mais du fait de la centro-symétrie de leurs structures, ils ne possèdent pas de propriété ONL d'ordre deux. Cependant, des techniques ont été développées comme le poling thermique et le poling optique, afin de briser cette isotropie. A travers l'étude des réponses optiques non linéaires d'ordre deux dans les verres, la silice vitreuse a été largement étudiée à la fois par les communautés des chimistes et des physiciens et fait aujourd'hui office de modèle. Néanmoins, les performances obtenues restent encore trop faibles par rapport aux matériaux cristallins. Ainsi, le développement de nouvelles compositions vitreuses est une voie de recherche qui devrait permettre de rendre viable les matériaux vitreux pour de telles applications.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Elle est le fruit de la collaboration entre le groupe matériaux pour l'optique de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), et le Laboratoire de Physico Chimie Moléculaire (LPCM). La démarche adoptée est de mettre au point de nouveaux verres et d'optimiser un traitement de polarisation adapté à ces compositions. Parallèlement, un effort particulier doit porter sur la compréhension des mécanismes responsables de la non linéarité d'ordre deux induite par le traitement. Pour finir,

le verre doit pouvoir être déposé en couche mince et polarisé afin de se rapprocher d'un dispositif électro-optique de type planaire.

Le mémoire se découpe en quatre chapitres, le premier introduit quelques généralités sur l'optique non linéaire, les composants électro-optiques et les différents matériaux candidats à de telles applications.

Le second décrit les verres étudiés, leur mise en forme, la structure locale du réseau vitreux, ainsi que les propriétés optiques linéaires et de conductivité ionique.

Le troisième chapitre peut être divisé en deux. Premièrement, il est fait une description détaillée de la technique d'analyse des franges de Maker et notamment de l'étude de la réflexion de second harmonique. Deuxièmement, ce chapitre présente l'optimisation du traitement de poling thermique et la caractérisation par différentes techniques du verre après polarisation. L'ensemble des données obtenues sera combiné pour permettre une meilleure compréhension des processus mis en jeu.

Pour finir, dans le chapitre quatre, sont développées, l'étude du verre déposé en couche mince, l'optimisation du traitement de poling ainsi que les effets de la polarisation sur les films vitreux.

CHAPITRE 1 :

Introduction à l'optique non
linéaire

Matériaux pour dispositifs
électro-optiques.

I- Introduction à l'optique non linéaire.

L'optique non linéaire a fait son apparition avec l'avènement du laser dans le début des années 60. Franken fut le premier, en 1961, [1] à observer la génération de second harmonique d'un cristal de quartz grâce à un laser à rubis. Par la suite, la possibilité de travailler avec des sources lasers intenses a permis d'observer, de mesurer et d'utiliser ces processus non linéaires. Cette première partie introduit les bases théoriques nécessaires à la description de ces phénomènes physiques.

I-1 Polarisation d'un matériau induit par une onde lumineuse.

La lumière est une onde électromagnétique, représentée par deux champs orthogonaux électrique et magnétique dont la propagation est décrite par les équations de Maxwell. Cette onde se propage suivant l'axe perpendiculaire aux deux vecteurs champs associés (onde transverse). Dans notre description de l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau, seul l'effet du champ électrique sera abordé, celui du champ magnétique est considéré comme négligeable dans les milieux diélectriques que nous aborderons. Pour l'ensemble des descriptions du manuscrit, on utilisera la convention suivante :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e} \cdot E_{\omega} \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} .$$

La matière est constituée de charges positives (noyaux) et négatives (électrons), ainsi l'effet de l'onde lumineuse sur un matériau peut être décrite à l'échelle microscopique par les mouvements de ces charges sous l'effet du champ électrique porté par la lumière. Dans le domaine de fréquence des ondes lumineuses (10^{13} - 10^{17} Hz), selon l'approximation de Born Oppenheimer, les mouvements des noyaux sont séparés des mouvements des électrons. Une onde lumineuse (terahertz) entraînera donc la création d'une **polarisation induite** correspondant à une déformation des nuages électroniques. Dans le cas d'une excitation faible, on peut représenter ces déplacements d'électrons par l'apparition d'un simple dipôle microscopique oscillant, proportionnel au champ, ce qui conduit à la génération d'une polarisation linéaire au niveau macroscopique. Cependant, si le champ électrique de l'onde

lumineuse est beaucoup plus intense (de l'ordre des forces de cohésion atomiques ($>10^6$ V/m)), les amplitudes des mouvements électroniques sont plus importantes et s'éloignent d'une oscillation harmonique. La polarisation microscopique résultante est alors développée en série en fonction du champ électrique local :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \vec{\mu}^{(0)} + \vec{\mu}^{(1)} + \vec{\mu}^{(nl)} \\ \vec{\mu} &= \vec{\mu}^{(0)} + \varepsilon_0 \alpha \vec{F}(\omega) + \varepsilon_0 \left[\frac{1}{2} \beta \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) + \frac{1}{6} \gamma \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.1)$$

$\mu^{(0)}$: Polarisation statique

$\mu^{(1)}$: Polarisation linéaire induite

$\mu^{(nl)}$: Polarisation non linéaire induite

F : Champ local

α : Polarisabilité

β, γ : Hyperpolarisabilité d'ordre deux et trois

De cette polarisation microscopique, il est nécessaire de remonter à la polarisation macroscopique correspondant aux observations faites par l'expérimentateur. On considère, alors, le matériau comme une distribution volumique de dipôles induits. La polarisation macroscopique, ainsi définie comme la résultante de tous les dipôles microscopiques, s'exprime, donc, de la même façon que pour la polarisation microscopique, comme un développement en série du champ électrique de l'onde lumineuse :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\underbrace{\chi^{(1)} \vec{E}(\omega)}_{\text{polarisation linéaire}} + \underbrace{\chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots}_{\text{polarisation non linéaire}}) \quad (1.2)$$

ε_0 : Permittivité diélectrique du vide

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

$\chi^{(n)}$: Susceptibilité d'ordre n , tenseur de rang $n+1$

Notons que dans l'expression de la polarisation microscopique, le champ local F n'est équivalent au champ de l'onde lumineuse E que s'il n'y a aucune interaction entre les

différents dipôles microscopiques (cas d'une molécule dans le vide où des milieux très dilués). Pour la matière condensée, le champ vu par chaque dipôle est, au contraire, modifié par celui des dipôles voisins. Dans le cas d'un matériau non polaire et isotrope, et dans le domaine des hautes fréquences (Thz), l'approximation de Lorentz-Lorenz [2,3] permet de prendre en compte ces interactions :

$$\vec{F}(\omega) = f_\omega \vec{E}(\omega) \quad \text{avec} \quad f_\omega = \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \quad (1.3)$$

f_ω : Facteur de correction du champ local, Lorentz-Lorenz.

$\varepsilon(\omega)$: Permittivité diélectrique à la fréquence ω

I-2 Exemples de phénomènes optiques non linéaires.

Les phénomènes optiques non linéaires peuvent être d'ordre deux ou trois suivant qu'ils font intervenir deux ou trois photons incidents. Les tenseurs macroscopiques, mis en jeu, sont alors $\chi^{(2)}$ pour le second ordre et $\chi^{(3)}$ pour le troisième ordre.

Dans cette partie, nous allons illustrer plus précisément les processus optiques non linéaires (ONL) quadratiques hors résonance, relatifs au terme $P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot [E(\omega)]^2$ de l'expression 1.2.

- Dans un premier temps, représentons l'**amplitude réelle** du champ incident total comme la somme de deux champs oscillants incidents (utilisation de deux sources de fréquences ω_1 et ω_2) :

$$E(t) = E_{\omega_1} \cos(\omega_1 t) + E_{\omega_2} \cos(\omega_2 t) \quad (1.4)$$

En utilisant la notation $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, l'expression de la polarisation non linéaire d'ordre deux devient :

$$P^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_{\omega_1} \cos(\omega_1 t) + E_{\omega_2} \cos(\omega_2 t))^2$$

$$P^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left\{ \begin{aligned} & \frac{E_{\omega_1}^2}{2} \cos 2\omega_1 t + \frac{E_{\omega_2}^2}{2} \cos 2\omega_2 t + \frac{E_{\omega_1}^2 + E_{\omega_2}^2}{2} \\ & + E_{\omega_1} E_{\omega_2} \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + E_{\omega_1} E_{\omega_2} \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

Puisqu'on ne raisonne que sur la partie réelle du champ (ce qui induit $P^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = P^{(2)}(\omega_3; -\omega_1, -\omega_2)$), on peut dégager cinq composantes oscillantes de fréquences différentes dans la polarisation :

→ Deux polarisations statiques :

$$P^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1) \cdot \frac{E_{\omega_1}^2}{2} \text{ et } P^{(2)}(0; \omega_2, -\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega_2, -\omega_2) \frac{E_{\omega_2}^2}{2}.$$

→ Deux termes de Génération de Second Harmonique (GSH) :

$$P^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1) \frac{E_{\omega_1}^2}{2} \cos(2\omega_1 t) \text{ et}$$

$$P^{(2)}(-2\omega_2; \omega_2, \omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega_2; \omega_2, \omega_2) \frac{E_{\omega_2}^2}{2} \cos(2\omega_2 t)$$

→ Un terme de Génération de Fréquence Somme (GFS) :

$$P^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) \cdot E_{\omega_1} E_{\omega_2} \cos[(\omega_1 + \omega_2)t]$$

→ Un terme de Génération de Fréquence Différence (GFD) :

$$P^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, -\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, -\omega_2) E_{\omega_1} E_{\omega_2} \cos[(\omega_1 - \omega_2)t]$$

- Dans le cas simple où l'on utilise qu'une seule source de fréquence ω , l'expression (1.5) contient alors :

→ Un terme de génération de second harmonique :

$$P^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \cdot E^2(\omega)$$

→ Une polarisation statique :

$$P^{(2)}(0; \omega, -\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) \cdot E^2(\omega)$$

- Prenons maintenant le cas d'un **phénomène électro-optique : l'effet Pockels**. Le matériau subit une excitation optique à une fréquence ω et une excitation statique comme un champ électrique externe (E_0). Le tenseur d'hyperpolarisabilité du second ordre, correspondant à la combinaison de ces deux fréquences se note, $\chi^{(2)}(-\omega;\omega,0)$. La polarisation macroscopique peut alors s'exprimer au premier ordre de la façon suivante :

$$\vec{P}(-\omega; \omega, 0) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} + \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \cdot \vec{E}_0] \cdot \vec{E}(\omega) \quad (1.7)$$

La polarisation linéaire, c'est-à-dire l'indice de réfraction du matériau, est modifiée par le terme $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \cdot E_0$. Ce processus est à la base des commutateurs et modulateurs électro-optiques qui seront développés dans la partie II du chapitre 1.

Cette description des effets d'ONL d'ordre deux peut naturellement être faite pour les effets d'ordre trois. Le tableau suivant résume les principaux phénomènes d'ordre deux et trois utilisés pour des applications.

Tenseur	Effet	Applications
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Génération de second harmonique (GSH)	Doubleurs de fréquence
$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	Génération de fréquence somme (GFS) Génération de fréquence différence (GFD)	Amplification, Mélangeur de fréquence, Détection de signaux infrarouge...
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Effet Pockels	Modulateurs optiques
$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique	Spectroscopie
$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	Mélange à quatre ondes	Effet Raman stimulé
$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_s, \omega_p)$	Effet Kerr optique	Portes optiques ultra-rapides

Tableau 1 : Principaux processus optiques non linéaires et leurs applications.

I-3 Le tenseur de génération de second harmonique : $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$

En première définition, le tenseur d'hyperpolarisabilité du second ordre est de rang 3 $3 \times 3 \times 3$: $\chi^{(2)}_{\mu\alpha\beta}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$. Pour le cas particulier de la génération de second harmonique ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$), le tenseur de susceptibilité est invariant à toutes permutations entre α et β . Ainsi, l'écriture de ce tenseur se réduit à une matrice 3×6 : $\chi^{(2)}_{\mu\alpha\beta}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi^{(2)}_{\mu m}(-2\omega; \omega, \omega)$, où m prend les valeurs de 1 à 6 dont les correspondances sont indiquées dans le tableau 2 :

m	1	2	3	4	5	6
$\alpha\beta$	xx	yy	zz	zy	zx	xy
				yz	xz	yx

Tableau 2 : Correspondance entre les coefficients m et $\alpha\beta$

La polarisation quadratique sera donc notée :

$$\begin{bmatrix} (P^{(2)}_{2\omega})_x \\ (P^{(2)}_{2\omega})_y \\ (P^{(2)}_{2\omega})_z \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi^{(2)}_{11} & \chi^{(2)}_{12} & \chi^{(2)}_{13} & \chi^{(2)}_{14} & \chi^{(2)}_{15} & \chi^{(2)}_{16} \\ \chi^{(2)}_{21} & \chi^{(2)}_{22} & \chi^{(2)}_{23} & \chi^{(2)}_{24} & \chi^{(2)}_{25} & \chi^{(2)}_{26} \\ \chi^{(2)}_{31} & \chi^{(2)}_{32} & \chi^{(2)}_{33} & \chi^{(2)}_{34} & \chi^{(2)}_{35} & \chi^{(2)}_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E_\omega)_x^2 \\ (E_\omega)_y^2 \\ (E_\omega)_z^2 \\ 2(E_\omega)_y(E_\omega)_z \\ 2(E_\omega)_x(E_\omega)_z \\ 2(E_\omega)_x(E_\omega)_y \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Dans la littérature [3], une autre notation emploie le tenseur de susceptibilité $d_{\mu m}(-2\omega; \omega, \omega)$. Il est simplement égal à la moitié du tenseur $\chi^{(2)}_{\mu m}(-2\omega; \omega, \omega)$:

$$d_{\mu m}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \cdot \chi^{(2)}_{\mu m}(-2\omega; \omega, \omega)$$

Rappelons que la polarisation macroscopique est liée la polarisation microscopique. Ainsi, tout élément de symétrie pouvant s'appliquer au milieu interviendra dans le tenseur $\chi_{\mu\nu}^{(2)}$. Ces opérations de symétrie permettent de diminuer notablement le nombre de variables indépendantes. Dans le cas d'un milieu possédant un centre d'inversion (ex : isotrope, cubique), le tenseur de polarisation quadratique sera nul. Pour un matériau non centrosymétrique, dipolaire, il sera non nul et les variables indépendantes pourront être obtenues grâce à une méthode basée sur la théorie des groupes. En guise d'exemple, notons le cas du cristal de quartz de classe de symétrie 32 :

$$d_{class32}(-2\omega, \omega, \omega) = \begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{avec } d_{14} \ll d_{11}, d_{14} \sim 0$$

I-4 Propagation de l'onde lumineuse.

Lors de la propagation d'une seule onde à la fréquence ω au sein d'un milieu non linéaire, on a montré (paragraphe I-2) l'existence de l'onde de second harmonique. Pour décrire leurs propagations, on considère ces deux ondes monochromatiques et planes. Le principe de causalité permet également de pas tenir compte des variations temporelles des champs électrique. Les expressions utilisées sont alors :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e}_1 \cdot E_\omega \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \quad \vec{E}(2\omega) = \vec{e}_2 \cdot E_{2\omega} \cdot e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}$$

\vec{e}_1, \vec{e}_2 : Vecteur unitaire

$E_\omega, E_{2\omega}$: Amplitude des champs électriques

k, k_2 : Vecteurs d'onde ; $k = \omega \cdot n / c$

L'équation de propagation d'une onde lumineuse plane obtenue à partir des équations de Maxwell se note [3] :

$$\nabla \cdot \nabla \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}(\omega) \quad (1.9)$$

Rappelons que, dans le cas d'un milieu non linéaire, la polarisation est :

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

L'expression (1.9) peut donc s'écrire :

$$\nabla \cdot \nabla \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{nl}(\omega) \quad (1.10)$$

$$\text{avec } \epsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}$$

L'approximation de l'enveloppe lentement décroissante considère les variations de $\mathbf{E}(\omega)$ **en amplitude et en phase** comme faible, selon l'axe de propagation. La dérivée du second ordre de l'expression (1.10) peut donc être négligée. Dans nos approximations (onde plane, monochromatique), on néglige aussi le terme de phase. La description suivante ne prend donc en compte que l'amplitude des champs électriques suivant une direction z . L'équation de propagation se simplifie et peut alors s'écrire aux fréquences ω et 2ω sous la forme :

$$\frac{\partial E_\omega}{\partial z} = \frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} P^{nl} e^{(-ik \cdot z)} \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial E_{2\omega}}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{2k} P^{nl} e^{(-ik_2 \cdot z)}$$

Si on ramène la polarisation non linéaire à l'expression de la polarisation quadratique suivant la direction z aux fréquences ω et 2ω :

$$P_{2\omega}^{nl} = P^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \cdot E_\omega^2 \cdot e^{(i2kz)}$$

$$P_\omega^{nl} = P^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) \cdot E_{2\omega} E_\omega \cdot e^{i(k-k_2)z} \quad (1.12)$$

Alors, le système d'équations (1.11) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_{2\omega}}{\partial z} &= \frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{2k_2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \cdot E_{\omega}^2 e^{i(2k-k_2).z} \\ \frac{\partial E_{\omega}}{\partial z} &= \frac{i(\omega)^2 \mu_0}{2k} \chi^{(2)}(-\omega; -2\omega, \omega) \cdot E_{2\omega} E_{\omega} e^{i(k_2-2k).z}\end{aligned}\quad (1.13)$$

On considère que l'intensité du faisceau fondamental suivant z reste constante (hypothèse de la pompe non déplétée). Avec les conditions $E_{\omega}(z)=E_{\omega}(0)$ et $E_{2\omega}(0)=0$, on obtient l'intensité de l'onde de second harmonique après une distance L :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_{\omega}^2 \cdot n_{2\omega}} \cdot I_{\omega}^2 L^2 \cdot \sin^2((2k-k_2).L/2) \quad (1.14)$$

Il apparaît dans l'équation précédente que l'intensité de second harmonique dépend de deux vecteurs d'onde. Ceci est décrit par la notion d'onde forcée (ou d'onde de polarisation) de vecteur d'onde $2k$ et d'onde libre de vecteur d'onde k_2 . L'onde forcée, contrairement à l'onde libre, ne se propage pas dans le matériau. Elle est créée au passage de l'onde incidente de fréquence ω . Les ondes forcée et libre vont donc interférer lors de la propagation dans le matériau. Si on note $\Delta k = 2k - k_2 = 2\omega(n_{\omega} - n_{2\omega})/c$, on peut distinguer deux cas :

- **L'accord de phase : $\Delta k = 0, n_{\omega} = n_{2\omega}$**

Les interférences sont constructives, les deux ondes forcée et libre sont en phase, le milieu n'est pas dispersif. Le transfert d'énergie vers la second harmonique est maximum.

- **Hors accord de phase (milieu dispersif): $\Delta k \neq 0, n_{\omega} \neq n_{2\omega}$**

Les deux ondes ne vont pas à la même vitesse. Les interférences font que l'amplitude de la second harmonique oscille lors de sa propagation.

On peut alors définir la notion de **longueur de cohérence** $L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right|$. Elle correspond à la distance à partir de laquelle le déphasage est de π . La figure 1 présente l'évolution de l'intensité normalisée de $I_{2\omega}$ en fonction du rapport L/L_c .

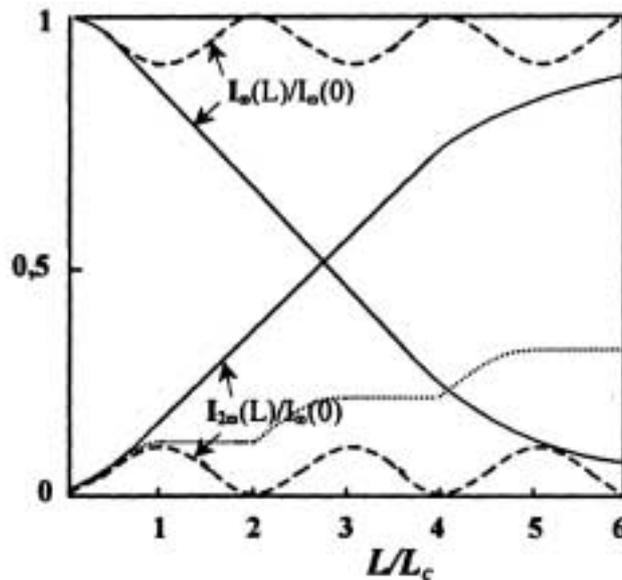


Figure 1 : Représentation schématique de l'intensité $I_{2\omega}$ et de l'intensité fondamentale I_ω normalisées en fonction de la longueur L du milieu pour un accord de phase (—), sans accord de phase (---), et de l'intensité de $I_{2\omega}$ pour un quasi-accord de phase. [3,4]

Cette partie théorique sur la propagation des ondes lumineuses dans un milieu non linéaire est cruciale pour différentes raisons. Premièrement, la modélisation de ces interférences va permettre de caractériser les propriétés ONL des matériaux (voir description des franges de Maker). Deuxièmement, en ce qui concerne les utilisations concrètes, il est obligatoire de pouvoir prévoir et contrôler ces phénomènes afin de les utiliser de manière constructive. En guise d'exemple, on peut noter la possibilité d'obtenir l'accord de phase dans certains cristaux[5]. Pour cela, on joue avec la biréfringence, afin de trouver une direction particulière pour laquelle on a égalité entre l'indice ordinaire à ω et l'indice extraordinaire à 2ω . Dans ce cas, l'accord de phase est parfait mais c'est une technique loin d'être évidente à réaliser. Une autre possibilité de contrer les interférences destructives est le **quasi-accord de phase**[5]. Cela consiste à alterner zone linéaire et zone non linéaire périodiquement d'une distance égale à la longueur de cohérence. La figure 1 montre que, dans ce cas, on n'utilise que la partie constructive du phénomène.

II- Les modulateurs électro-optiques.

Les principales applications industrielles qui sont visées par les travaux de cette thèse sont les dispositifs électro-optiques basés sur l'effet Pockels. La base de ces systèmes est un interféromètre de Mach-Zender, créé par guide d'onde (figure 2). Au moins l'une des branches de l'interféromètre doit présenter des propriétés optiques non linéaires du second ordre. Ainsi, l'effet Pockels, dû à l'interaction entre le champ électrique de la lumière guidée et le champ électrique externe appliqué, va modifier l'indice de réfraction du matériau d'une des branches par rapport à l'autre (cf. équation 1.7). A la sortie, les deux ondes interfèrent et l'on peut ainsi moduler, ou dans le cas extrême, détruire l'onde lumineuse. Ces systèmes permettent donc un encodage de la lumière, contrôlé par le champ électrique externe. Les phénomènes mis en jeu étant de nature électronique, les fréquences d'encodage visées doivent être très élevées (#100 GHz).

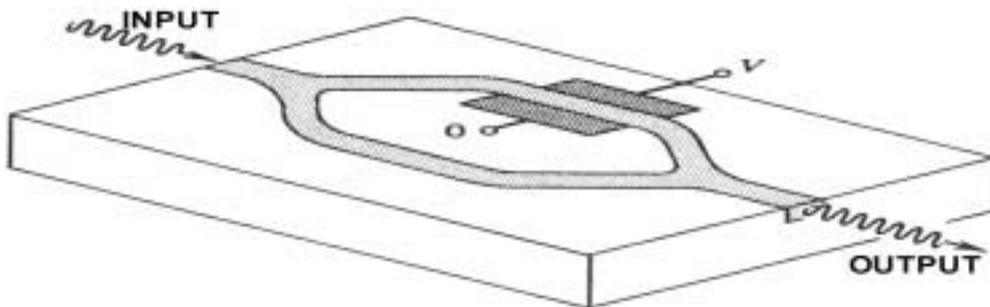


Figure 2 : Schéma de principe d'un modulateur électro-optique (interféromètre type Mach-Zender)

Le matériau utilisé dans la mise en œuvre d'un composant électro-optique devra pouvoir guider la lumière avec le minimum de pertes et posséder une réponse non linéaire d'ordre deux la plus forte possible, cela afin de limiter la valeur de la tension à appliquer et le trajet optique à des fins de miniaturisation du composant.

Pour caractériser cette dualité entre les valeurs de la tension externe et du tenseur de polarisation quadratique $\chi^{(2)}$, on note deux caractéristiques largement utilisées:

- le coefficient électro-optique r en pm/V qui est relié à la réponse statique du tenseur $\chi^{(2)}_{(-\omega;\omega,0)}$:

$$r = (2/n^4) \cdot \chi_{\text{eff}}^{(2)}_{(-\omega;\omega,0)}$$

- La tension $V\pi$ correspondant à la tension qu'il faut appliquer pour engendrer un déphasage de π entre les deux branches de l'interféromètre :

$$V\pi = (e \cdot \lambda_0 / L \cdot r \cdot n^3)$$

e : Distance entre les électrodes

L : Longueur des électrodes

λ_0 : Longueur d'onde

r : Coefficient électro-optique

n : Indice de réfraction

On peut remarquer que si le facteur le plus important est le coefficient électro-optique, il ne faut pas négliger la forme du système guidant, d'où l'intérêt de travailler avec des matériaux qui laissent une marge de manœuvre dans le choix des dimensions du système. En ce qui concerne les pertes d'intensité, celles-ci proviennent de la propagation au sein du guide d'onde et des couplages avec les fibres optiques aux entrées et sorties. Le tableau 2 rassemble les propriétés de base des classes de matériaux déjà utilisées pour ce type d'applications. Une étude plus détaillée des propriétés ONL du second ordre de ces différentes classes sera faite dans la partie III de ce chapitre.

	Cristaux inorganiques	Polymères	Silice
Coefficient électro-optique (pm/V)	30	100	0.02
$V\pi$ (V)	6	5	500
Fréquence GHz	10	100	100
Perte de signal par couplage (dB)	6	6	4
Perte par guidage (dB/cm)	0.5	0.4	10^{-5}
Durabilité	Bon	Mauvais	Bon
Coût de fabrication	Mauvais	Bon	Bon

Tableau 2 : Descriptif général des points forts et faibles de différentes classes de matériaux utilisées dans un système électro-optique.[6]

A l'heure actuelle, les modulateurs les plus répandus sont à base de monocristaux de LiNbO_3 . Cependant, ils possèdent de nombreux inconvénients liés à la mise en forme, et aux couplages avec les fibres optiques. Les polymères sont de très bons candidats pour la fabrication de modulateur d'usage courant à faible durée de vie.

Dans le cas des verres, les faibles valeurs de coefficients non linéaires d'ordre deux peuvent être compensés par l'augmentation du trajet optique. L'utilisation de matériaux vitreux permettrait d'obtenir des composants électro-optiques peu chers à la fabrication avec des pertes d'intensité de signal les plus faibles possibles. Cependant, les modulateurs mis au point à base de silice en technologie planaire possèdent des performances trop faibles et demandent donc des tensions V_π très importantes [7, 8]. La possibilité de polariser des fibres [9,10,11] a permis le développement, dans le cadre du projet GLAMOROUS [12], d'un système basé uniquement sur des fibres optiques possédant des performances prometteuses. Dans notre étude, l'objectif est d'obtenir des propriétés ONL supérieures à celles de la silice en travaillant sur de nouvelles compositions vitreuses.

III- Matériaux et génération de second harmonique.

La partie suivante va mettre l'accent sur la génération de second harmonique. Dans notre étude, c'est elle qui fait le lien principal entre les performances des matériaux et les performances attendues dans le cas d'une application électro-optique. Les propriétés ONL d'ordre deux seront abordées pour les différentes classes de matériaux et particulièrement pour les verres.

III-1 Classes de matériaux et propriétés optiques non linéaires du second ordre.

→ Les cristaux inorganiques

Les cristaux inorganiques furent les premiers matériaux étudiés dans le domaine de la génération de second harmonique. Comme développé dans la partie I-3, les cristaux organiques possèdent une non linéarité optique s'ils ne sont pas centrosymétriques. Leurs groupes d'espace permettent de connaître les éléments du tenseur de polarisation quadratique

différents de zéro. Le tableau suivant présente les cristaux les plus utilisés dans des applications basées sur leur réponse ONL.

Matériaux	Symétrie	d (pm/V)	Domaine de transmission (nm)
Quartz	32	d11=0.3	350-1500
LiNbO ₃	3m	d31=5.95 d33=34.40 d22=2.76	350-4500
KDP (KH ₂ PO ₄)	42m	d36=0.39	200-1500
KTP (KTiOPO ₄)	mm2	d33=13.70 d32=5.0 d36=0.53	350-4500

Tableau 3 : Valeurs du tenseur d_{ij} et domaine de transmission des cristaux les plus utilisés en ONL.[4,13].

→Les matériaux organiques.

De façon générale, les molécules organiques utilisées pour l'ONL sont des molécules dipolaires. Elles sont constituées de deux groupements : un donneur et un accepteur d'électrons, reliés par un système π conjugué permettant un transfert de charge fortement polarisable. Le nom commun de ce type de molécule est « push-pull ». Un exemple typique est donné ci-dessous avec la molécule de para-nitroaniline :

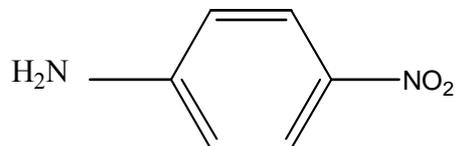


Figure 3 : Formule de la para-nitroaniline

Les moments dipolaires mis en jeu dans ces systèmes sont considérables. Cependant, ces matériaux sont, le plus souvent, amorphes. La technique de corona poling, par exemple, est alors utilisée pour réussir à orienter ces dipôles. Dans ce cas, on utilise comme électrode positive une pointe ou un fil métallique, placé à la verticale de l'échantillon, à une distance

typiquement de 2 à 3 centimètres. Une tension de plusieurs kilovolts est appliquée entraînant l'ionisation de l'air. L'accumulation de charge induite donne naissance à un champ électrostatique qui provoque l'alignement des molécules polaires présentes dans le matériau. On obtient ainsi, des valeurs de $\chi^{(2)}$ extrêmement élevées pouvant aller jusqu'à la centaine de pm/V. Le défaut principal des molécules organiques reste la durabilité des effets dans le temps [14]. Notons aussi l'existence de systèmes plus complexes comme les films de Langmuir-Blodgett ou les cristaux liquides.

III-2 Génération de second harmonique dans les verres.

La caractéristique première d'un verre est de ne pas posséder d'ordre à longue distance. L'isotropie de sa structure interdit donc tous phénomènes optiques non linéaires d'ordre deux dans l'approximation dipolaire. Cependant, il existe différentes techniques permettant de briser cette centrosymétrie. On distinguera deux approches :

- La première est basée sur l'utilisation de champ électrique, il s'agit des techniques de polarisation ou « poling ». Ce champ électrique peut être appliqué par contact (poling thermique) ou par irradiation (poling optique).
- La deuxième consiste à contrôler la croissance de cristaux non centrosymétriques dans la matrice vitreuse.

La suite de cette partie introduit l'origine de la non-linéarité optique créée ainsi que les performances obtenues pour chacune de ces deux techniques.

III-2a Les vitrocéramiques.

Les vitrocéramiques sont, actuellement, activement étudiées pour des applications dans le domaine de la photonique. Ces systèmes vitreux doivent permettre la formation d'une phase cristalline non centrosymétrique. Chaque cristal peut alors être considéré comme un émetteur indépendant de second harmonique. Cependant, il y a de nombreux problèmes à résoudre. En premier lieu, **la transparence** : les cristaux doivent être suffisamment petits (nanométrique) et

posséder un indice optique suffisamment proche de la matrice vitreuse pour ne pas diffuser la lumière. Pour les propriétés optiques non linéaires, il faudrait idéalement pouvoir contrôler l'orientation, la taille et la dispersion des cristaux.

De très nombreuses compositions ont été étudiées dans la littérature [15]. Les techniques de contrôle de la cristallisation sont classiquement des traitements thermiques de nucléations et croissances. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des cristallisations de surface. L'équipe de Fujiwara a récemment publié des valeurs de $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 20pm/V dans le système vitreux 30BaO.15TiO₂.55GeO₂ [16].

III-2b Les techniques de poling.

→*Poling optique:*

Le poling optique permet la création de génération de second harmonique par irradiation du verre sous un faisceau laser intense. Les premières observations furent faites, en 1986, par l'irradiation dans l'infrarouge d'une fibre de silice [9,11,17]. La photo-induction de GSH, dans les verres, est basée sur l'effet photogalvanique [18,19]. Dans le cas de matériaux totalement vitreux, les effets sont très faibles ($\sim 10^{-3}$ pm/V) mais peuvent permettre une auto organisation du champ statique induit permettant le quasi-phase matching [10]. Notons que cette technique, utilisée sur des vitrocéramiques de BiB₃O₆, donne des non linéarités très importantes ($d_{222}=5$ pm/V) [20]. La possibilité de contrôler spatialement la non linéarité induite ou de l'induire sur toute la distance d'une fibre optique est un point fort de ce type de technique.

→*Poling thermique :*

C'est en 1991 que Myers [21,22] observe, pour la première fois, la génération de second harmonique dans un verre. Celui-ci voulait polariser un film polymère déposé sur une lame de silice. Mais il s'averra que le traitement avait un effet sur le substrat. Ce traitement de poling thermique consiste à appliquer, sur une lame de verre chauffée, un champ électrique par contact. Le champ électrique (10^6 - 10^7 V/m) est appliqué pendant un temps donné et conservé pendant la descente en température (figure 4).

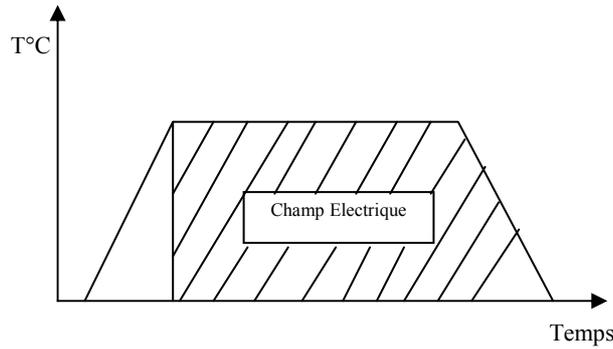


Figure 4 : Schéma de principe du poling thermique

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de la génération de second harmonique après poling thermique :

(a) La réorientation d'entité hyperpolarisable.

(b) L'interaction entre le $\chi^{(3)}$ du verre et un champ électrique statique dû à un gradient de charges (cations mobiles).

$$\chi^{(2)} = \underbrace{3 \cdot \chi^{(3)} \cdot E_{int}}_{(b)} + \underbrace{N \cdot \beta \cdot L(E_{loc})}_{(a)} \quad (1.14)$$

E_{int} : Champ statique dû à une déplétion d'espèce mobile

E_{loc} : Champ local de l'entité orientée

N : Nombre de dipôle par unité de volume

β : Hyperpolarisabilité microscopique

L : Facteur d'orientation ($0 \leq L \leq 1$)

Dans le cas de la silice, Myers [21,22] a pu induire une non linéarité de l'ordre de 1pm/V. La zone de déplétion en cations mobiles à l'origine de la charge d'espace induite a pu être observée expérimentalement [23]. L'évolution de l'épaisseur de la zone non linéaire, et celle de l'intensité de la non linéarité induite en fonction des conditions de traitements ont été largement étudiées [24,25,26]. Les modèles théoriques établis [27,28] sont en bon accord avec les données expérimentales. L'ensemble de ces études a confirmé que le phénomène

prédominant dans la non linéarité induite est l'interaction entre le $\chi^{(3)}$ et le champ statique interne.

A la suite de ces résultats sur la silice, de nombreuses compositions vitreuses ont été étudiées. De façon générale, leur point commun est une forte valeur du tenseur $\chi^{(3)}$. Dans ce cas, l'idée est d'utiliser des éléments dont la structure électronique permet, intrinsèquement, une augmentation de la polarisation du milieu. Les systèmes à base de Tellure(IV) (doublet non liant $5s_2$), de Niobium(V) ou de Titane(IV) (d_0) ont, parmi d'autres, été étudiés. Les bons résultats ne sont pourtant pas nombreux. Ceci peut être attribué au fait que le mécanisme de création du champ interne n'est pas possible ou pas le même dans l'ensemble des systèmes vitreux. A l'heure actuelle, les meilleurs résultats ont été obtenus pour des verres WO_3 - TeO_2 (2.1 pm/V)[29,30], ainsi que très récemment pour des verres $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ mesurés à 4.4pm/V pour une longueur d'onde de $1,9\mu m$ [31].

REFERENCES CHAPITRE 1 :

1. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Physical Review Letters*, 7(4), (1961), 118.
2. H.A. Lorentz, *The Theory of Electrons* (1916).
3. P.N. Butcher, D. Cotter, *The Element of Nonlinear Optics*, Cambridge Studies in Moderns Optics 9, (1990)
4. V. Nazabal, thèse de l'université de Bordeaux I, (1999).
5. M.Houé, P.D. Townsend, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 28, (1995) 1747-1763.
6. B. Ferreira, thèse de l'université de Bordeaux I, (2002).
7. F.C. Garcia, L.Vogelaar, R. Kashyap, *Optics Express*, 11(23), (2003),3041-3047.
8. M. Abe, T.Kitagawa, K. Hattori, A.Himeno, Y. Ohmori, *Electronics Letters*, 32(10), (1996), 893.
9. U. Osterberg, and W. Margulis, *Opt. Lett.* 11 (1986) 516
10. W. Margullis, F.Laurell, B.Lesche, *Nature*, 378, (1995), 699.
11. W. Margullis, F.C.Garcia, E.N. Hering, L.C. Guedes Valente, B. Lesche, F.Laurell, I.C.S. Carvalho, *MRS Bulletin*, Nov.1998
12. <http://www.glamorous-eu.com>
13. Y.R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, Wiley-Interscience (1984).
14. L.Sanguinet, thèse de l'université de Bordeaux I, (2003).
15. H. Jain, *Ferroelectrics*, 306, (2004), 111-127.
16. Y. Takahashi, K. Saitoh, T. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J. of Non-Crystalline Solids*, 345, (2004),412.
17. E. M. Vogel,M.J.Weber, and E.M. Krol, *Phys. Chem. Glasses* 32, (1991) 231.
18. E.M. Dianov, P.G. Kazansky, D.S. Starodubov, D.Y. Stepanaov, *Sov. Lightwave Commun.*, 2, (1992), 83-88.
19. B.P. Antonyuk, N.N. Novikova, N.V. Didenko, O.A. Aktsipetrov, *Physics Letters A*, 287 (2001), 161-168.
20. I.V. Kityk, W. Imiolek, A. Majchrowski,E. Michalski, *Optics Communications*, 219, (2003), 421-426
21. R.A. Myers, N. Mukherjee and S.R.J. Brueck, *Optics Letters*, 16, 1732 (1991).
22. N. Mukherjee, R.A. Myers and S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am.*, B 11, 665 (1994).
23. T.G. Alley, S.R.J. Brueck, M. Wiedenbeck, *J. Appl. Phys*, 86(12), (1999), 6634.

24. A.L.C. Triques, I.C.S. Carvalho, M.F. Moreira, H.R. Carvalho, R. Fischer, B. Lesche, W. Margullis, *Apl. Phys. Letter*, 82 (18), (2003), 2948.
25. X.Jianhua, L.Xingze, C.Hongbing, L. Liying, W. Wencheng, Z. congshan, G. Fuxi, *Optical Materials*, 8,(1997), 243-247.
26. Q.Mingxin, E.Shinji, H. Keiichi, M.Toru, *Optics Communications*, 189, (2001), 161-166.
27. Y. Quimquempois, N. Godbout and S. Lacroix, *Phys. Rev. A*, 65, 43816 (2002).
28. N. Godbout, S. Lacroix, *J. of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 338-348.
29. K. Tanaka, A. Narazaki, K.Hirao, *Optics Letters*, 25(4), (2000),251.
30. K. Tanaka, A. Narazaki, K.Hirao, *J. Opt. Soc. Am.*, B 19(1), (2002), 54.
31. M. Guignard, V. Nazabal, J. Troles, F. Smektala, H.Zeghlache, Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, *Optics Express*, 13(3), (2005), 789-795.

CHAPITRE 2 :

Etude des verres
borophosphate de sodium à
base d'oxyde de niobium

I- Introduction .

Les études de la littérature sur le poling thermique, présentées dans le chapitre 1, ont montré que la performance d'un système vitreux est principalement liée à la valeur de son hyperpolarisabilité $\chi^{(3)}$, et du champ statique induit par un gradient de charges. Les résultats expérimentaux présentés sont liés à la composition vitreuse : $(1-x)[0.95\text{Na}(\text{PO}_3) + 0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] + x\text{Nb}_2\text{O}_5$. Dans la suite du manuscrit, cette composition sera notée bpnx ($x=\%\text{Nb}_2\text{O}_5$).

Le choix de ces matériaux a été guidé par les précédents travaux effectués au sein du groupe matériaux pour l'optique de l'ICMCB. En 1992, Ducl [1] étudia la matrice borophosphate, et détermina deux compositions possédant une stabilité vitreuse remarquable : un verre phosphate $0.95\text{NaPO}_3 + 0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et un verre borate $0.5\text{NaPO}_3 + 0.5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. La figure 1 montre que ces deux compositions sont les seules pour lesquelles la cristallisation n'est pas détectable.

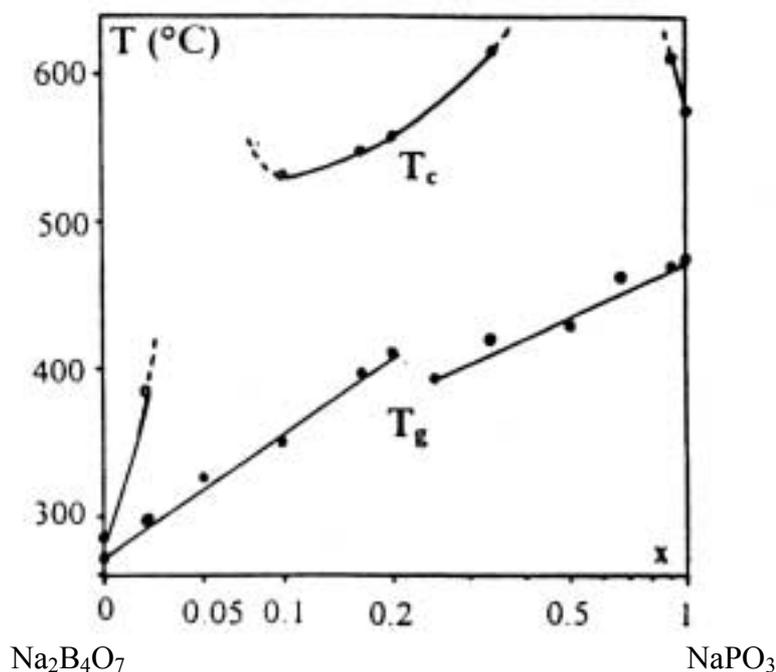


Figure 1 : Evolution des températures de transition vitreuse et de cristallisation du système en fonction de la fraction molaire de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [1].

Cardinal en 1997[2], étudia l'introduction d'oxyde de niobium et de titane dans la matrice $0.95\text{NaPO}_3 + 0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pour l'optimisation des susceptibilités non linéaires d'ordre trois.

Ses études ont montré la possibilité d'introduire une grande quantité d'ions de transition d⁰ (Nb et Ti). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un verre comportant 43% de Nb₂O₅ avec un $\chi^{(3)}$ dix fois supérieur à celui de la silice.

En ce qui concerne la génération de second harmonique par polarisation thermique, cette composition vitreuse est intéressante du fait des fortes valeurs de $\chi^{(3)}$ que l'on peut obtenir dans ces verres très riches en oxyde de niobium. L'objectif à atteindre est alors d'induire un champ statique interne pour pouvoir exploiter l'hyper polarisabilité d'ordre trois en génération de second harmonique. Ce point sera traité dans le chapitre 3.

Ce deuxième chapitre va décrire la synthèse de ces verres, l'évolution des structures des réseaux phosphate et niobate, ainsi que les propriétés d'optique linéaire et de conductivité électrique.

II- Synthèse.

Les produits de départ NaPO₃, Na₂B₄O₇ et Nb₂O₅, sont des composés commerciaux sélectionnés pour leur pureté. Les poudres de chacun des constituants sont déshydratées pendant une nuit :

- NaPO₃ à 460°C
- Na₂B₄O₇ à 530°C
- Nb₂O₅ à 600°C

Un mélange de 10g des poudres pré-broyées est porté à fusion pendant 45mn à 1300°C dans un creuset en platine. La trempe s'effectue dans un moule en laiton d'1mm de profondeur. Le verre est ensuite recuit 10°C en dessous de sa température de transition vitreuse pendant un temps minimum de 24 heures. Les échantillons servant au poling thermique et aux mesures optiques sont des lamelles (100µm à 1mm) aux faces parallèles. Le polissage est de qualité optique.

Notons que pour des verres fortement concentrés en oxyde de niobium (>43%), la fusion ne doit pas se faire en dessous de 1300°C. De plus, la trempe doit être très rapide. Dans le cas contraire, le matériau pourra être partiellement cristallisé mais surtout comportera de très fortes inhomogénéités. En guise d'exemple, le dosage par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) d'un échantillon fortement inhomogène est présenté en figure 2.

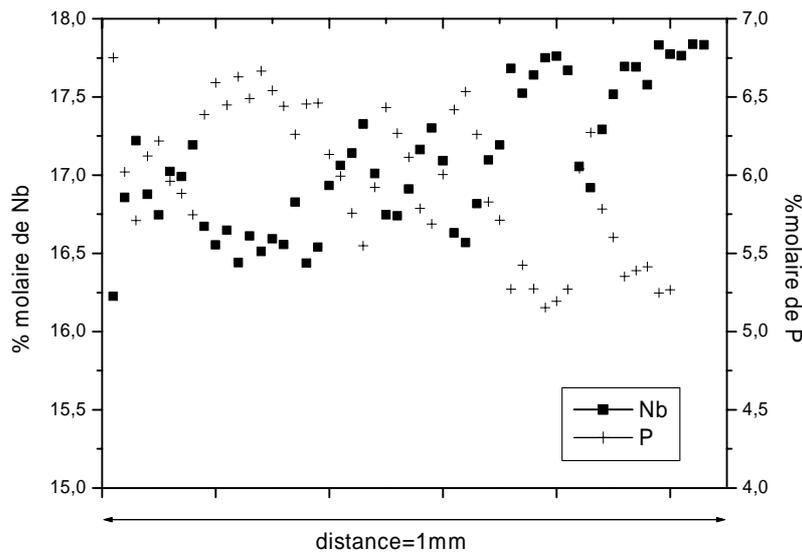


Figure 2 : Dosage le long d'une ligne de 1mm des taux molaires de Nb et P dans un échantillon fortement inhomogène.

Les taux de niobium et de phosphore sont liés, si l'un augmente, l'autre diminue. Pour les fortes concentrations de Nb, l'existence d'une démixtion entre les réseaux phosphate et niobate peut expliquer cette évolution. Ce point sera confirmé par la suite dans l'étude structurale et l'analyse de la vitrocéramique bpn55.

III- Analyse physico-chimique

III-1 Densité

Les masses volumiques sont mesurées par une technique basée sur la poussée d'Archimède. Le verre est immergé de l'orthophtalate de diéthyle dont la densité, fonction de la température, est connue. La précision est de $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. Les résultats de ces mesures sont visibles en figure 3.

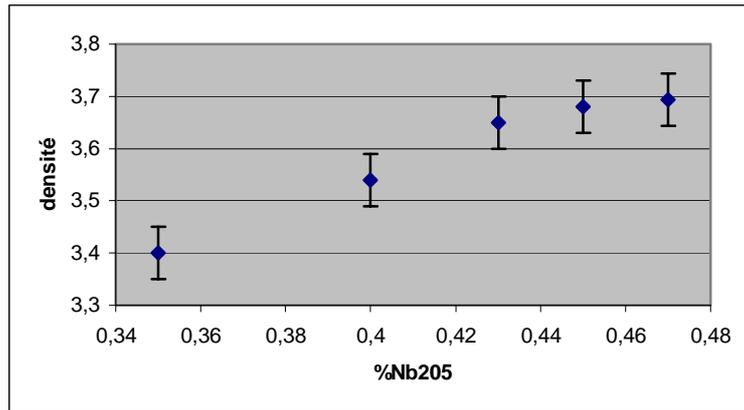


Figure 3 : Densité des verres bpnx.

Une augmentation régulière de la densité est observée lors de l'introduction de niobium dans la matrice borophosphate. La progression tend à ralentir pour les verres les plus concentrés en Nb_2O_5 .

III-2 Analyse thermique.

L'analyse thermique a été effectuée sur un appareillage DSC (Differential Scanning Calorimeter : DSC320 Seiko Instrument Inc.). La vitesse d'enregistrement est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure 4 présente les données obtenues pour les échantillons bpn40-43-45-47. Aucune cristallisation n'a été détectée pour des concentrations inférieures à 35% de Nb_2O_5 .

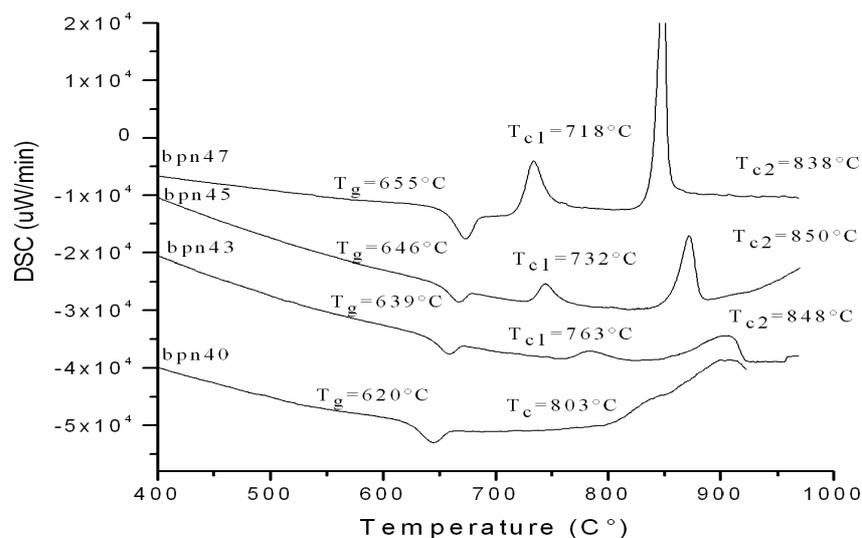


Figure 4 : Analyse thermique des échantillons bpn40-43-45-47

L'évolution des températures de transition vitreuse et de cristallisations est reportée sur le graphique suivant :

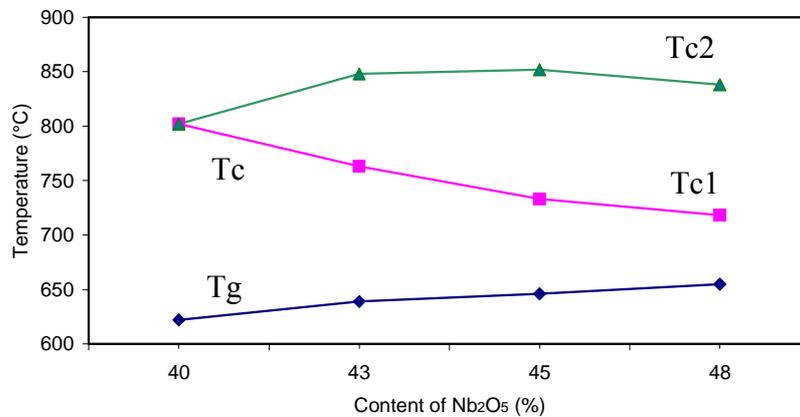


Figure 5 : Evolution des températures de transition vitreuse et de cristallisations en fonction de la concentration en Nb₂O₅.

Une augmentation progressive de la température de transition vitreuse est observée avec la proportion de Nb₂O₅. Les compositions étudiées sont très proches de la limite de vitrification. L'apparition d'un second pic de cristallisation pour les verres, dont la proportion dépasse 43% de Nb₂O₅, amène une diminution importante du rapport Tc/Tg. La limite de vitrification dépendant intimement de la vitesse de trempe, on peut néanmoins affirmer que, pour des compositions supérieures à 50% de Nb₂O₅, la formation d'un verre homogène n'est plus réalisable pour nos conditions de mise en forme.

III-3 Etude de la recristallisation du système bpnx.

L'étude de la recristallisation se fait par traitements thermiques des verres. L'échantillon sous forme de lamelle polie est inséré sur une plaque d'alumine dans le four préchauffé et retiré directement au bout d'un temps donné. Les températures sont choisies à partir des courbes obtenues en DSC, de façon à se placer au pied du pic de cristallisation (figure 4). Les diagrammes de diffraction X des verres traités ont été obtenus sur un appareillage Philips Xpert powder diffractometer (CuK α - radiation, θ -2 θ géométrie, mode réflexion) à température ambiante. Les conditions de traitement et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Echantillons	Traitements thermiques	Phases obtenues
bpn 0 $\leftarrow \rightarrow$ 35	-	Pas de cristallisation
bpn 35 $\leftarrow \rightarrow$ 43	20h à 780°C échantillon bpn40	Na ₄ Nb ₈ P ₄ O ₃₂ (Tc)
bpn 43 $\leftarrow \rightarrow$ 50	i) 22h à 720°C ii) 22h à 840°C échantillon bpn 43	i) NaNb ₃ O ₈ (Tc1) ii) Na ₄ Nb ₈ P ₄ O ₃₂ (Tc2)

Tableau 1 : Conditions de traitements et phases cristallines observées.

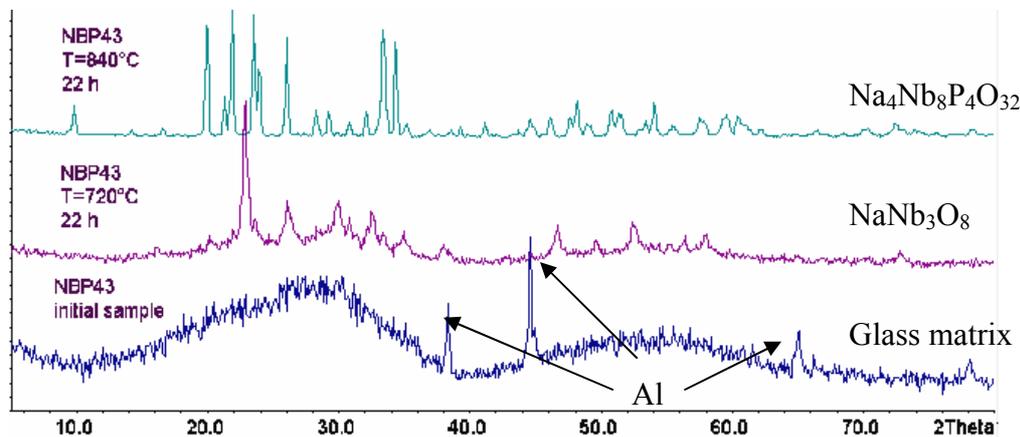


Figure 6 : Diffractogrammes RX du verre initial bpn43 et après traitement thermique.

Lorsque la concentration en niobium dépasse les 35% de Nb₂O₅, Les pics de cristallisations notés Tc et Tc₂ sur la figure 4 peuvent être attribués à la phase Na₄Nb₈P₄O₃₂ de groupe d'espace P2₁ (figure 7) [3,4]. La structure de cette phase présente des groupements d'octaèdres de niobium NbO₆ connectés entre eux par leurs sommets. Les tétraèdres PO₄ effectuent la liaison entre les groupements d'octaèdres de niobium. Les ions Na⁺ se trouvent au niveau des liaisons P-O-Nb.

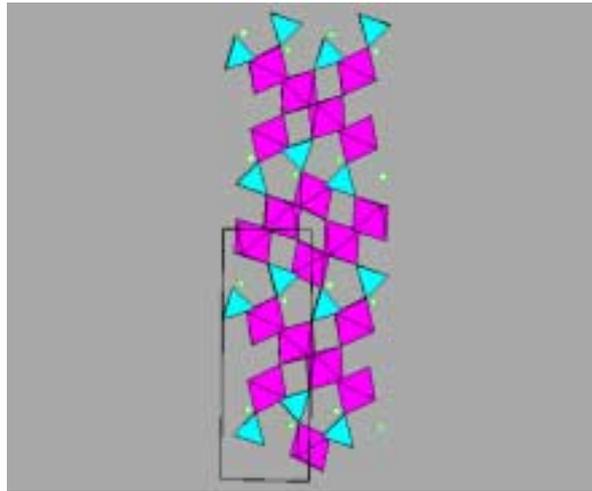


Figure 7 : Phase $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ [3].

Pour les concentrations en Nb_2O_5 comprises entre 43 et 50%, le diffractogramme (figure 6) a permis d'attribuer le pic Tc1 (figure 4) à la phase NaNb_3O_8 . Les travaux effectués par A.Malhako [5] ont montré que cette phase est du type bronze de tungstène tetragonal. Sa composition est très loin de celle de la matrice vitreuse. On suppose que sa formation intervient lors de la cinétique de cristallisation du fait de la structure initiale du verre (cf. étude de la structure locale du niobium partie IV-1b).

La formation de cette phase peut aussi être observée sur un matériau dont la concentration en Nb_2O_5 dépasse de peu la limite de vitrification. L'échantillon bpn55 est une vitrocéramique très inhomogène comportant des parties cristallisées et des parties amorphes. Le diffractogramme de la poudre de l'échantillon a montré que l'on obtient la phase NaNb_3O_8 . Les images de la figure 8 ont été effectuées par une analyse EDS en mode BSE (électrons rétro-diffusés). Le contraste observé est dû à une différence de masse atomique. On observe de nombreux cristaux ayant une croissance en épitaxie. Leur taille moyenne est de $100\mu\text{m}$ de longueur et $10\mu\text{m}$ de largeur. Notons que les conditions de formation de ces cristaux, et donc leur taille et leur dispersion, sont liées à la vitesse de trempe, ces conditions expérimentales sont donc difficilement contrôlables.

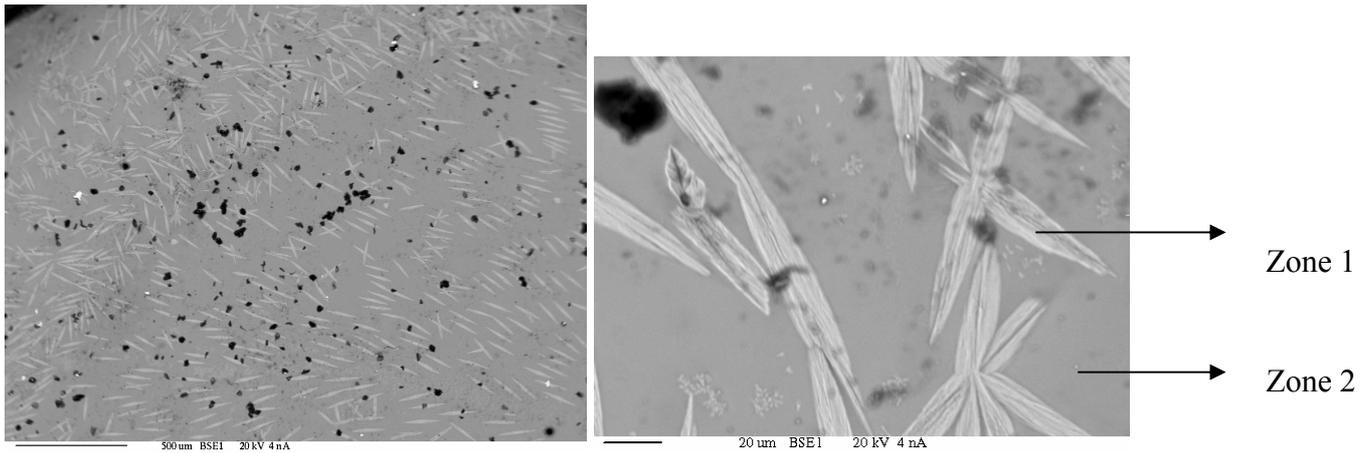


Figure 8 : Images en mode BSE de l'échantillon bpn55.

Le dosage des éléments sur un cristal et sur la matrice vitreuse (tableau 2) confirme que la zone cristallisée est très riche en niobium. La composition de la zone vitreuse est proche de celle du mélange des poudres de départ. Ces observations confirment la présence d'une forte démixtion entre les réseaux phosphate et niobate dans les matériaux très concentrés en oxyde de niobium.

Elément	Zone 1	Zone 2
Na (% at ± 0.01)	1.22	9.94
Nb (% at ± 0.01)	26.03	17.77
P (% at ± 0.01)	1.99	6.55

Tableau 2 : Résultats du dosage effectué dans les zones 1 et 2 de la figure 8.

IV- Etude de la structurale locale .

L'étude structurale est basée sur les techniques de spectroscopies vibrationnelles IR et Raman et de spectroscopie de photoélectron (XPS).

IV-1 Analyse par spectroscopie IR et Raman.

L'analyse par spectroscopie vibrationnelle renseigne sur les modes de vibrations des molécules présentes dans le matériau analysé. Dans notre cas, une analyse en composition des verres bpn permet de caractériser l'évolution de la structure des réseaux phosphate et niobate avec le taux en Nb_2O_5 . Les principes généraux et les détails expérimentaux des spectroscopies vibrationnelles IR et Raman sont disponibles en annexes 1 et 2.

IV-1a Le réseau phosphate.

L'entité élémentaire du réseau phosphate est un tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$. Dans le système vitreux NaPO_3 (métaphosphate), ces entités se connectent sous forme de chaînes linéaires d'une vingtaine d'entité élémentaire. Les éléments constitutifs de ce type de chaîne (figure 9) sont :

- Les liaisons pontantes : P-O-P
- Les « milieux » de chaînes : $(\text{PO}_2)^-$
- Les bouts de chaînes : $(\text{PO}_3)^{2-}$

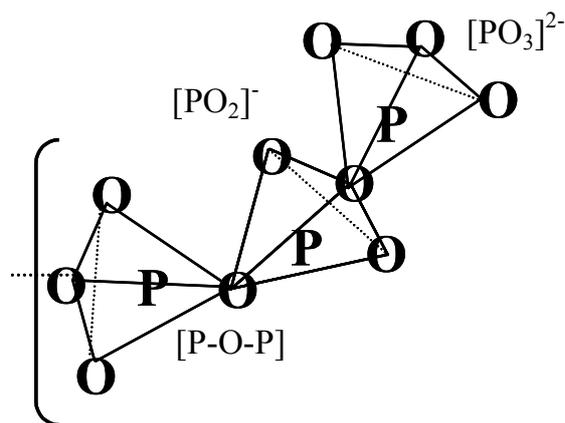


Figure 9 : Représentation d'une chaîne phosphate

En spectroscopie infrarouge, les modes d'élongation des liaisons P-O sont compris entre 900 et 1300 cm^{-1} . Les bandes qui apparaissent entre 600 et 900 cm^{-1} sont dues aux élongations des liaisons Nb-O et seront traitées dans la deuxième partie de l'étude structurale en parallèle avec

l'analyse des spectres Raman. L'attribution des différents modes de vibrations est donnée dans le tableau 3. La référence utilisée pour l'attribution des bandes du réseau phosphate est la publication de Efimov [6]. Il a notamment attribué de façon précise les différents modes de vibrations de longues chaînes et de chaînes courtes dans le cas de verre pyrophosphate (P_2O_7).

fréquence (cm^{-1})	Attribution des modes de vibrations	Label des gaussiennes
620-630	Nb-O-Nb (liaisons pontantes dans un réseau 3D)	h
685-695	Nb-O-Nb	g
800-825	Nb-O-P	f
900-930	Nb-O...Na ⁺	e
900-930	Elongation asymétrique de liaisons pontantes P-O-P	d
980-1020	Elongation asymétrique d'entité isolée $(PO_4)^{3-}$	c
1065-1100	Composante basse fréquence de $\nu_{as}(PO_3)^{2-}$	b2
1135-1140	Composante haute fréquence de $\nu_{as}(PO_3)^{2-}$ (chaînes courtes)	b1
1140-1150	Elongation symétrique de $(PO_2)^-$	a2
1200-1255	Elongation asymétrique de $(PO_2)^-$	a1

Tableau 3: Attribution des modes de vibrations actifs en IR dans le domaine 600-1300 cm^{-1} des verres bpn.

Dans un premier temps, nous allons comparer les spectres IR d'un verre de composition $NaPO_3$ et de la matrice bpn (95% $NaPO_3$ + 5% $Na_2B_4O_7$) (voir figure 10). On note clairement une augmentation de l'intensité de la bande relative aux entités isolés $(PO_4)^{3-}$ à 1020 cm^{-1} , et une diminution pour les bandes à 900 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes d'élongation asymétrique des liaisons pontantes P-O-P et des groupements $(PO_2)^-$. L'introduction du Bore amène donc une rupture des chaînes phosphates. De par sa géométrie tétraédrique, il va connecter les chaînes phosphates autour de lui, améliorant ainsi la stabilité du réseau vitreux [7]. Ainsi dans le cas de la matrice bpn, le réseau phosphate peut être décrit comme un mélange d'entités isolées et de longues chaînes phosphates interconnectées par des groupements borates.

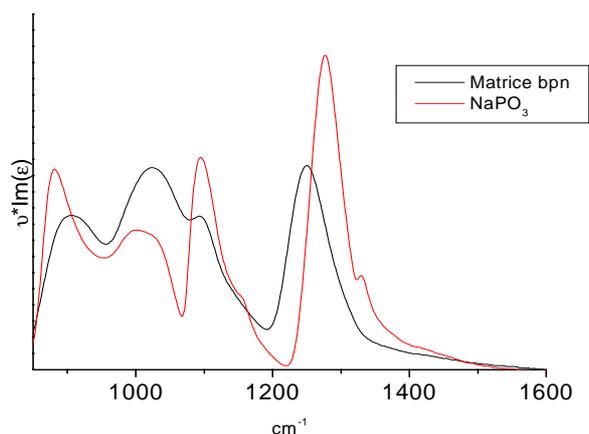


Figure 10 : Spectres IR des verres NaPO_3 et de la matrice bpn.

La figure 11 présente les spectres IR de la matrice borophosphaste et des verres bpnx de 15 à 48% de Nb_2O_5 . Dans le but de faciliter l'interprétation, une décomposition des spectres normalisés a été faite à partir de fonctions gaussiennes. Les largeurs des bandes sont bloquées dans l'ensemble de cette analyse. La figure 12 montre les décompositions obtenues pour quatre compositions différentes. Le tableau 4 donne les valeurs des intensités obtenues pour chaque spectre de la figure 11.

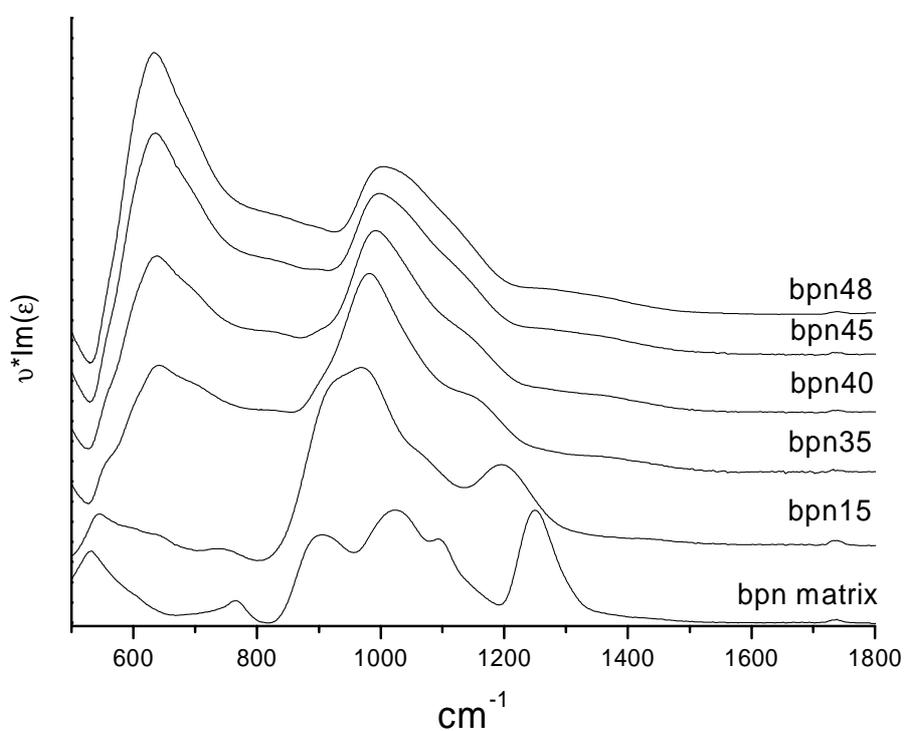


Figure 11 : Spectres IR de verres bpnx.

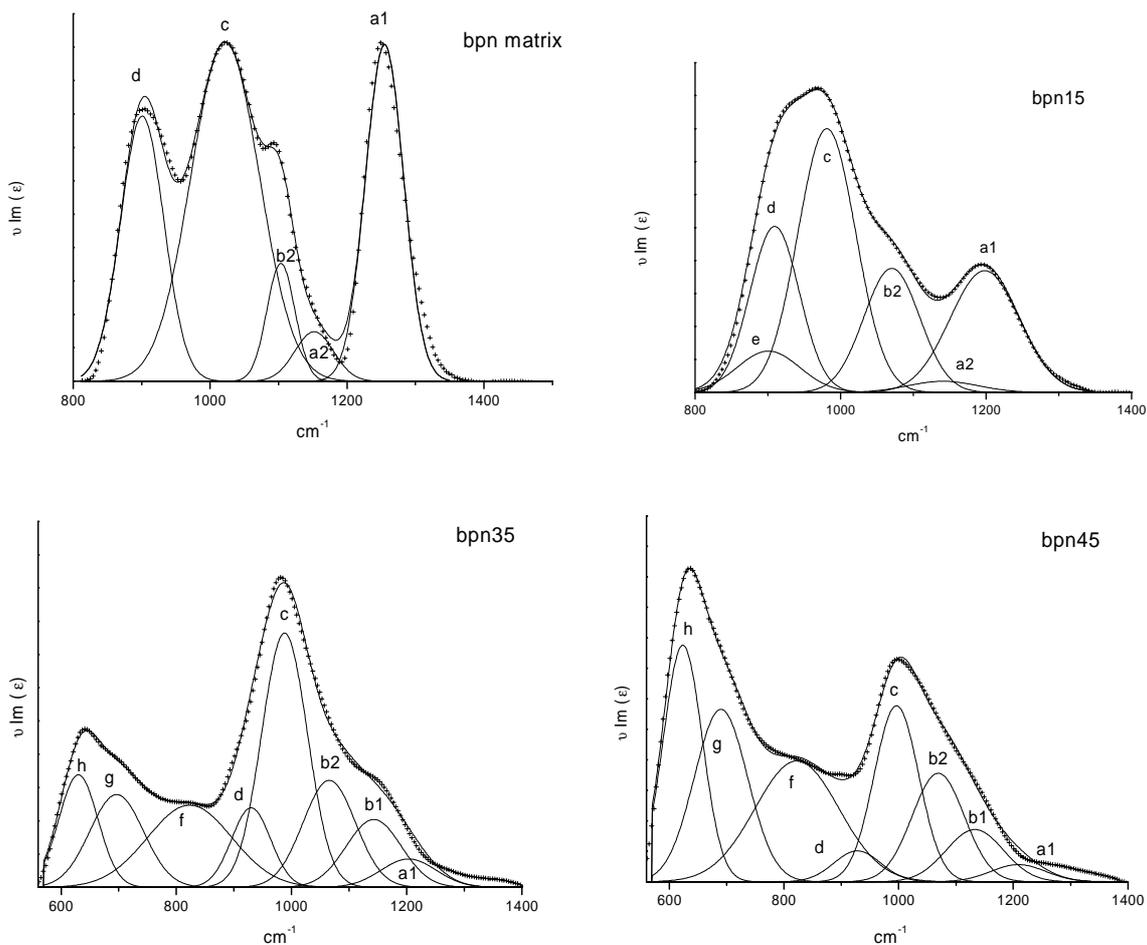


Figure 12 : Décomposition des spectres IR de verres bpn.

		bpn matrix	bpn15	bpn35	bpn40	bpn45	bpn48
h	Nb-O-Nb 3D	-	-	0,11	0,14	0,21	0,25
g	Nb-O-Nb	-	-	0,12	0,16	0,17	0,18
f	Nb-O-P	-	-	0,17	0,21	0,22	0,22
e	Nb-O..Na ⁺	-	0,06	-	-	-	
d	νas P-O-P	0,22	0,19	0,07	0,03	0,03	0,02
c	νas (PO ₄) ³⁻	0,44	0,36	0,28	0,23	0,16	0,13
b2	νas (PO ₃) ²⁻ basse fréquence	0,06	0,16	0,13	0,14	0,12	0,13
b1	νas (PO ₃) ²⁻ haute fréquence	-	-	0,09	0,07	0,07	0,06
a2	νs (PO ₂) ⁻	0,04	0,02	-	-	-	
a1	νas (PO ₂) ⁻	0,24	0,20	0,04	0,03	0,02	0,01

Tableau 4: Intensités normalisées des modes de vibrations actifs en IR obtenus à partir de la décomposition des spectres $v.Im(\epsilon)$ des verres bpn, de la matrice borophosphate jusqu'à 48% de Nb_2O_5 . Une erreur de $\pm 5\%$ doit être attribuée à chaque intensité reportée ci-dessus.

Lorsque l'on introduit de l'oxyde de niobium dans la matrice borophosphate, on observe un décalage en fréquence de l'ensemble des modes de vibrations du réseau phosphate. Les bandes relatives aux groupes $(\text{PO}_2)^-$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ et $(\text{PO}_3)^{2-}$ se décalent vers les faibles énergies. Cet effet peut être expliqué par une modification des constantes de forces des liaisons P-O induites par la présence de niobium. En ce qui concerne l'intensité des modes de vibrations en fonction de la concentration en Nb_2O_5 , les évolutions les plus significatives sont :

- i) Une progressive diminution de l'intensité de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ ($1200-1255 \text{ cm}^{-1}$), ainsi que pour les bandes dans la région $900-1020 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux élongations asymétriques des liaisons pontantes P-O-P et des entités isolées $(\text{PO}_4)^{3-}$.
- ii) Une augmentation de l'intensité de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$ ($1060-1140 \text{ cm}^{-1}$) correspondant aux bouts de chaînes. Notons que pour les concentrations supérieures à 35%, les entités $(\text{PO}_3)^{2-}$ présentent deux modes de vibrations. Le mode apparaissant aux plus hautes fréquences peut être corrélé à la présence de chaînes courtes comme des groupements pyrophosphate $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ [6].

Ainsi, on peut en déduire que l'introduction d'oxyde de niobium, dans la matrice borophosphate, entraîne une rupture progressive des chaînes phosphate. Pour les verres les plus concentrés en niobium, le réseau phosphate peut être représenté comme un mélange d'entités phosphate isolées et de très courtes chaînes comme des groupements pyrophosphate.

IV-1b Le réseau niobate

Dans les systèmes vitreux étudiés et suivant nos conditions d'élaboration (atmosphère oxydante), le niobium se trouve uniquement sous le degré d'oxydation +V. Ce point est primordial pour éviter l'absorption de la forme réduite (+IV) du niobium qui donne aux verres une forte coloration bleue.

L'attribution des bandes Raman a été basée sur des études faites sur les cristaux LiNbO_3 [8], NaNbO_3 [9], $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, $(\text{P,V})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ [10], $\alpha\text{-NbPO}_5$ [10], et CaNb_2O_6 [11], ainsi que sur les travaux effectués par Lipovskii sur les verres silicates de niobium [12]. Le domaine spectral

600-1000 cm^{-1} est caractéristique des modes d'élongations des liaisons Nb-O à la fois en IR et en Raman. Ce domaine peut être divisé en trois parties:

i) de 600 à 750 cm^{-1} , on trouve de longues liaisons Nb-O correspondant aux enchaînements pontants Nb-O-Nb en réseau 3D. Plus le réseau est régulier (octaèdres NbO_6 non distordus) et plus le mode de vibration tend vers les faibles énergies du domaine.

On retrouve ainsi un mode unique à 600 cm^{-1} dans des cristaux comme LiNbO_3 ou NaNbO_3 , où tous les octaèdres NbO_6 sont liés par leurs sommets (figure13).

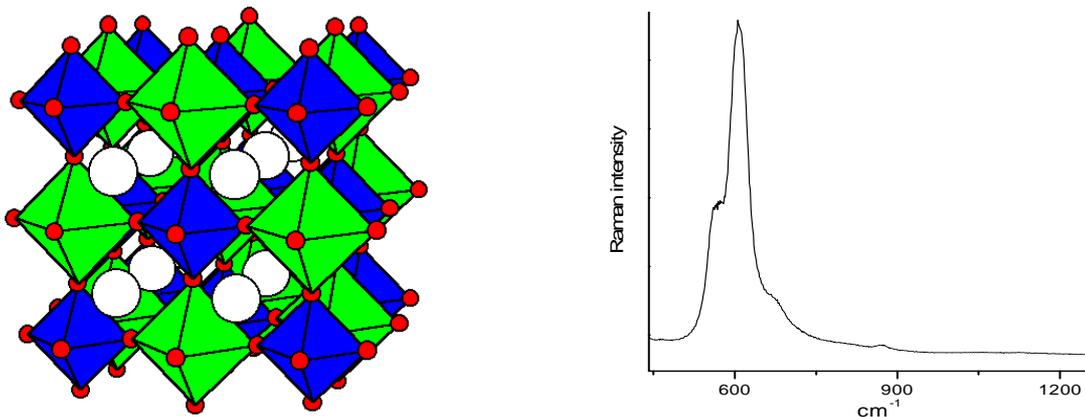


Figure 13 : Spectre Raman et représentation de la structure de la perovskite NaNbO_3 .

Les oxydes de niobium $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et $(\text{P,V})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ possèdent des spectres Raman très similaires. Dans le domaine de fréquence qui nous intéresse, on observe deux modes à 620 et 670 cm^{-1} . Les deux structures possèdent des blocs d'octaèdres NbO_6 liés par leur sommet (blocs 5x3 et 4x3 pour $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, bloc 3x3 pour $(\text{P,V})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$). Les liens entre chaque bloc se font par des arrêtes communes entre octaèdres de niobium et par la présence de tétraèdres de niobium NbO_4 pour $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et de tétraèdres de VO_4 ou PO_4 pour $(\text{P,V})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$. Dans ce cas, les longueurs de liaisons Nb-O sont très diverses (de 1.7 à 2.3 Å). Le mode de plus faible énergie (620 cm^{-1}) est alors attribué aux octaèdres les plus réguliers (centre des blocs), celui à 670 cm^{-1} étant dû aux octaèdres les plus irréguliers possédant des arrêtes communes.

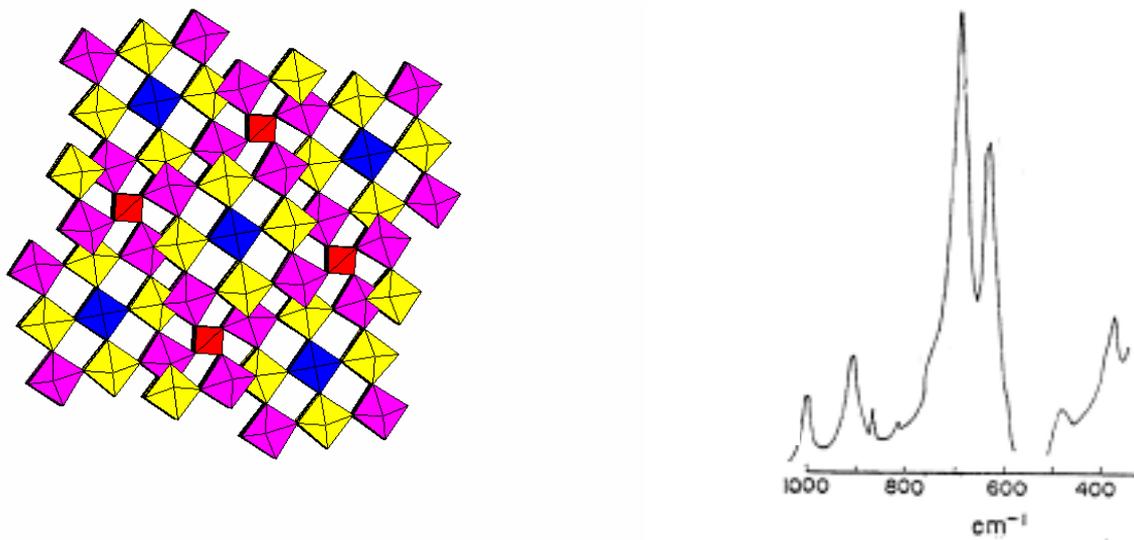


Figure 14 : Spectre Raman et représentation de la structure de PNb_9O_{25} [10].

ii) **Le domaine de 750 à 860 cm^{-1}** correspond aux octaèdres NbO_6 possédant des liaisons pontantes avec une majorité de phosphores (Nb-O-P). L'exemple le plus représentatif est le composé cristallisé $\alpha-NbPO_5$. Les octaèdres de niobium et les tétraèdres de phosphate forment des chaînes connectées par des liaisons Nb-O-P. Le spectre Raman correspondant ne possède qu'une seule bande à 800 cm^{-1} .

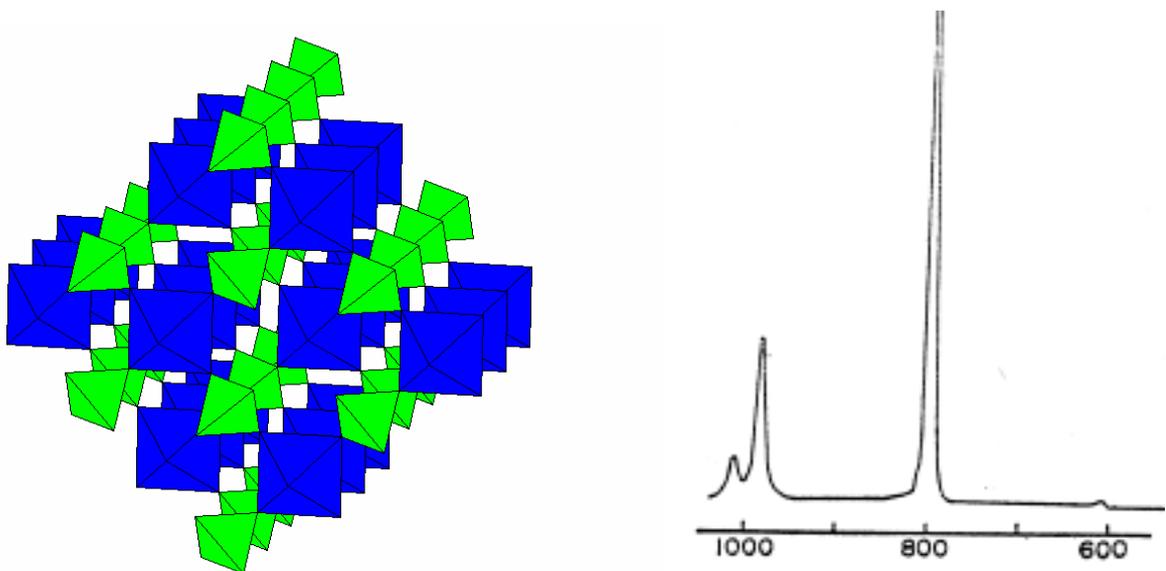


Figure 15 : Spectre Raman et représentation de la structure de $\alpha-NbPO_5$ [10].

iii) **Pour finir, entre 860 et 1000 cm⁻¹** on retrouve les liaisons Nb-O, les plus covalentes, opposées à des liaisons ioniques O...Na⁺. Ce type de vibration se retrouvent dans les colombites où les octaèdres de NbO₆ possèdent une liaison ionique non pontante vers un cation.

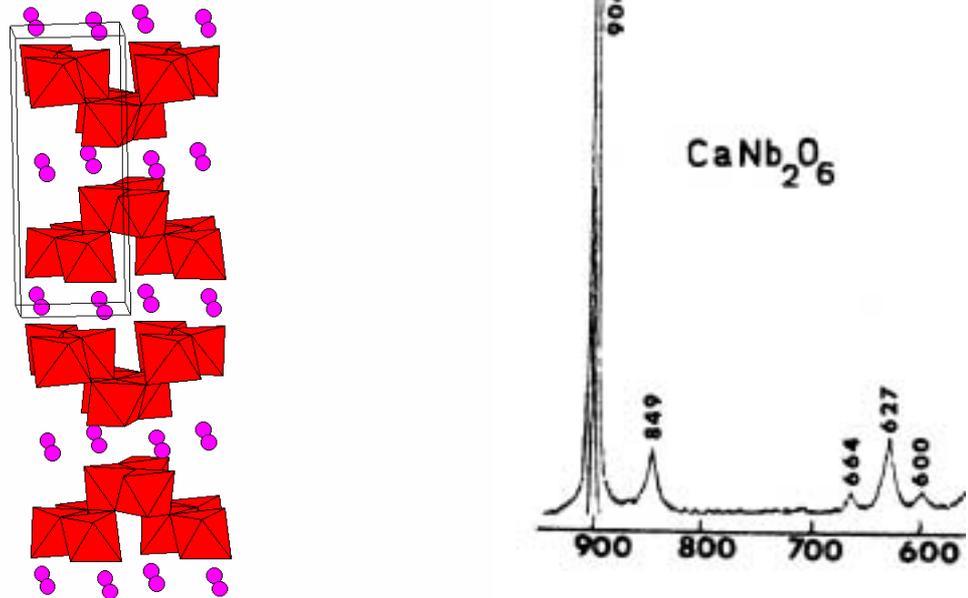


Figure 16 : Spectre Raman et représentation de la structure colombite de CaNb₂O₆ [11].

La figure 17 présente les spectres Raman de la poudre du composé cristallisé Na₄Nb₈P₄O₃₂ et du verre bpn47. Le spectre Raman du cristal Na₄Nb₈P₄O₃₂ présente quatre bandes attribuées aux liaisons Nb-O à 600, 690, 800 et 900cm⁻¹. Les bandes aux fréquences supérieures de 900cm⁻¹ sont dues aux tétraèdres de phosphate. En accord avec la structure cristalline (figure 7), on retrouve bien les bandes des liaisons covalentes Nb-O-Nb à 600 et 690 cm⁻¹, une bande à 800 cm⁻¹ pour les octaèdres NbO₆ possédant trois liaisons Nb-O-P. La présence de la bande à 900 cm⁻¹ est due à la présence de liaisons ioniques Nb-O...Na⁺.

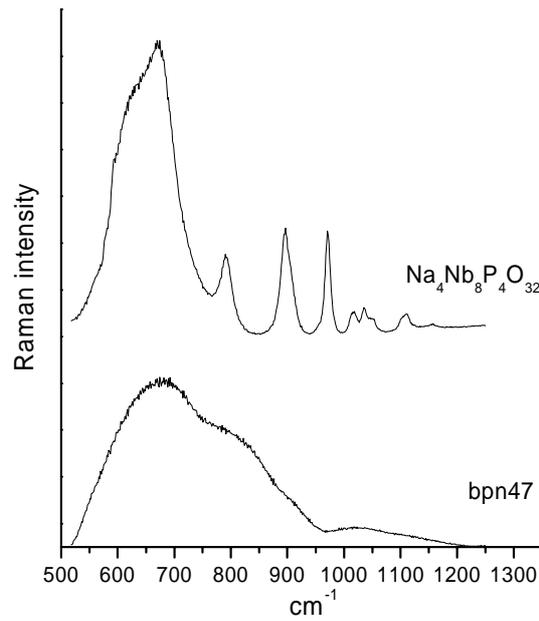


Figure 17 : Spectre Raman des matériaux $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ et bpn47

Notons, aussi, que les bandes Raman de la phase cristalline $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ correspondent aux épaulements de la large bande du spectre du verre bpn47. L'ensemble des attributions qui seront utilisées pour l'interprétation des spectres Raman des verres bpn est donné dans le tableau 5.

cm^{-1}	Attribution
600-750	liaisons pontantes Nb-O-Nb
750-860	liaisons pontantes Nb-O-P
860-1000	liaisons ioniques Nb-O ⁻ ...Na ⁺

Tableau 5: Attribution des modes de vibrations actifs en Raman dans le domaine 600-1000 cm^{-1} pour les verres bpn.

La figure 18 présente les spectres Raman des verres en fonction de leur concentration en oxyde de niobium.

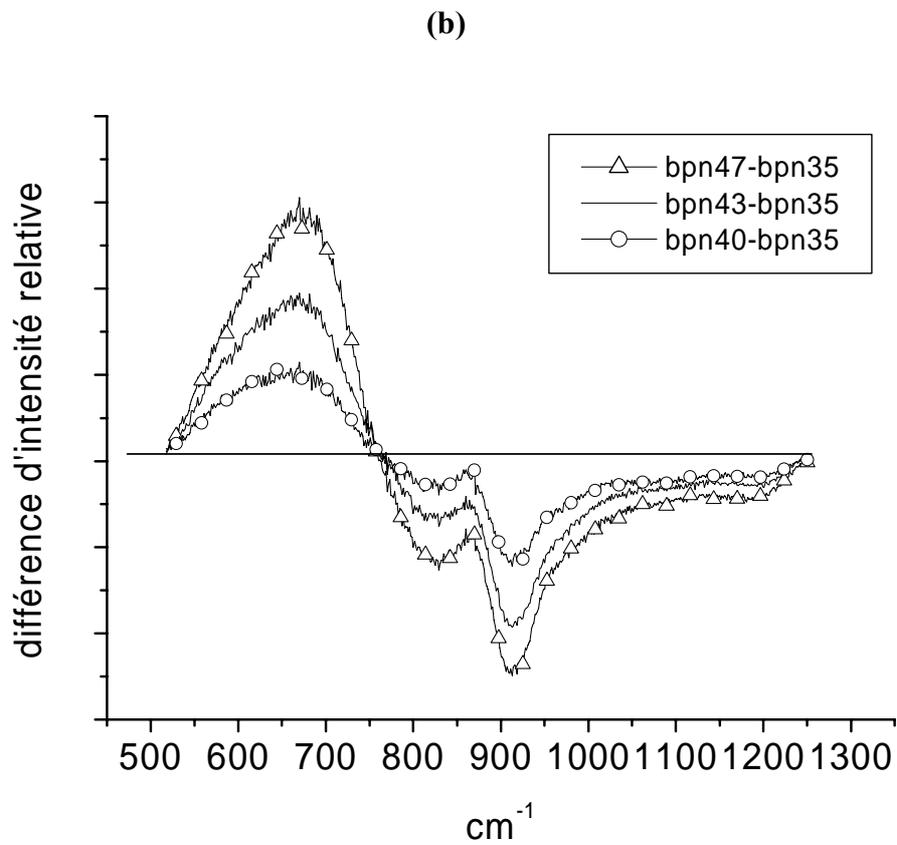
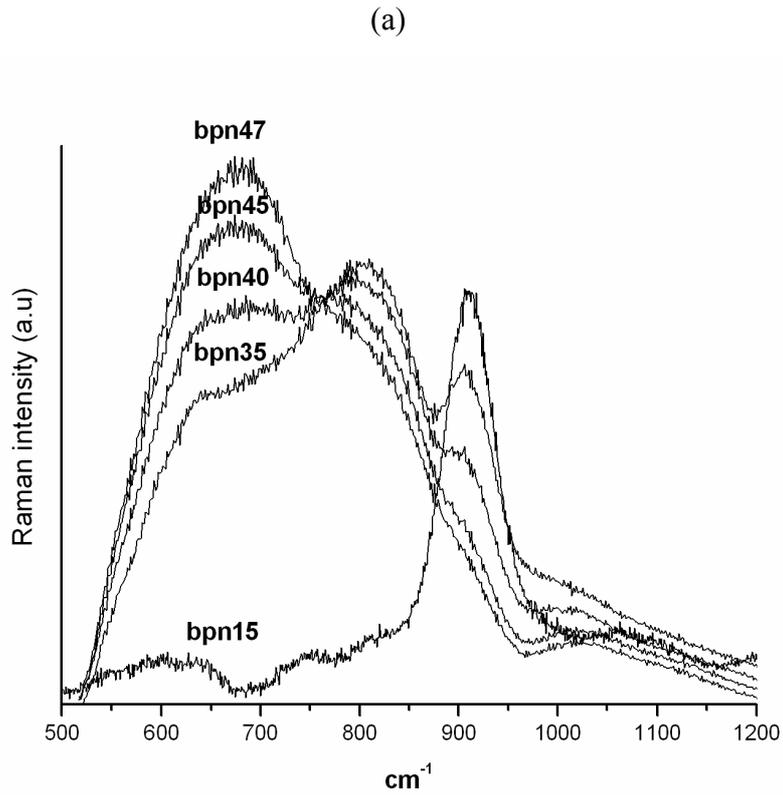


Figure 18 : (a) Spectres Raman des verres bpn15-35-40-45-47.
 (b) Spectres Raman différences bpn x -bpn35, $x=47, 43, 40$.

Pour les faibles concentrations (bpn15), on note la présence d'une majorité d'octaèdres isolés NbO_6 présentant des liaisons courtes $\text{Nb-O}^-\text{Na}^+$. Quand on augmente le taux de Nb_2O_5 , il apparaît une rapide décroissance de la bande à 900 cm^{-1} , qui tend à disparaître pour les plus fortes concentrations. De plus, on observe une forte augmentation des modes compris entre 550 et 750 cm^{-1} , correspondant à un réseau 3D niobium oxygène. Les mêmes observations peuvent être faites sur les spectres IR de la figure 11. Les spectres différences de la figure 18 (b) montrent bien que pour les concentrations supérieures à 35% de Nb_2O_5 , l'évolution peut être séparée en deux parties bien distinctes, une diminution des modes de vibrations supérieurs à 750 cm^{-1} et une augmentation des modes de vibrations compris entre 500 et 750 cm^{-1} représentatifs des octaèdres de niobium en réseau 3D.

Au bilan, pour les fortes concentrations en Nb_2O_5 , le réseau niobate peut être décrit comme une majorité de liaisons pontantes Nb-O-Nb formant des regroupements d'octaèdres NbO_6 interconnectés par leurs sommets.

IV-2 XPS

IV-2a Principe général de la spectroscopie de photoélectron (XPS) et conditions expérimentales.

La spectroscopie de photoélectron à rayonnement X (XPS) est basée sur l'effet photoélectrique. La loi de conservation de l'énergie implique que la somme des énergies cinétiques des photoélectrons émis et de l'énergie nécessaire pour l'extraction de l'électron de cœur, est égale à l'énergie du photon X incident. Ces énergies dépendent directement de l'atome et de l'orbitale atomique mis en jeu, laquelle voit son énergie dépendre de l'environnement immédiat de l'atome et donc des différents types de liaisons qu'il forme au sein du matériau. La technique va donc permettre d'identifier et de doser les éléments présents. Pour l'étude de nos verres oxydes, l'analyse du pic O^{1s} de l'atome d'oxygène nous renseigne sur son environnement local.

Les expériences ont été effectuées par C.Labrugère au CECAMA (Centre d'Analyse de Matériaux Avancés). L'XPS est une analyse de surface, l'épaisseur sondée est typiquement inférieure à 10nm. Elle est donc très sensible aux pollutions de surface. Les surfaces analysées sont obtenues par fracture du matériau massif. L'expérience se fait sous vide secondaire avec un spectromètre Escalab VG Scientific 220i-XL.

La source de rayon X non monochromatique à anode de magnésium (Mg $K\alpha$ d'énergie 1253.6eV) a été utilisée pour saisir les spectres photoélectroniques O^{1s} . L'utilisation de cette source implique la présence du pic de l'Auger de la raie KL du sodium vers 536 eV. Chaque analyse est effectuée en différents points de l'échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Les spectres O^{1s} sont, ensuite, décomposés en trois composantes notées a, b et c. Le profil de chaque composante respecte le rapport 1/3 entre gaussienne et lorentzienne. Ce rapport est propre à l'analyse et à l'appareillage.

IV-2b Résultats et discussion.

Les décompositions sont basées sur les résultats publiés par Ducl [7] qui a étudié le système $NaPO_3-Na_2B_4O_7$. La composante (a) est attribuée aux liaisons pontantes P-O-P. La composante (c) correspond aux liaisons non pontantes $P-O^-$ de bouts de chaînes PO_3 ou d'entités isolées PO_4 . La composante (b) est liée à des liaisons moins covalentes que les P-O-P, ce qui, dans le cas de la matrice bpn, correspond aux liaisons B-O-P pontantes [7]. Lorsque l'on introduit du niobium, les liaisons Nb-O-P vont également apparaître entre les composantes (a) et (c). Afin de ne pas multiplier les composantes, nous interpréterons l'intensité du pic (b) comme la somme des contributions des liaisons Nb-O-P et B-O-P. Les liaisons Nb-O-Nb qui apparaissent pour les fortes concentrations en oxyde de niobium, ont un caractère plus ionique que l'ensemble des autres liaisons pontantes. En première approximation, elles doivent tout de même apparaître entre le pic des P-O-P (a) et celui des PO_3 et PO_4 (c). La composante (b) regroupe donc un grand nombre d'atomes d'oxygènes différents. Néanmoins ils ne doivent pas apparaître au même moment dans l'analyse en composition. Le tableau 6 et la figure 19 présentent les résultats des différentes décompositions.

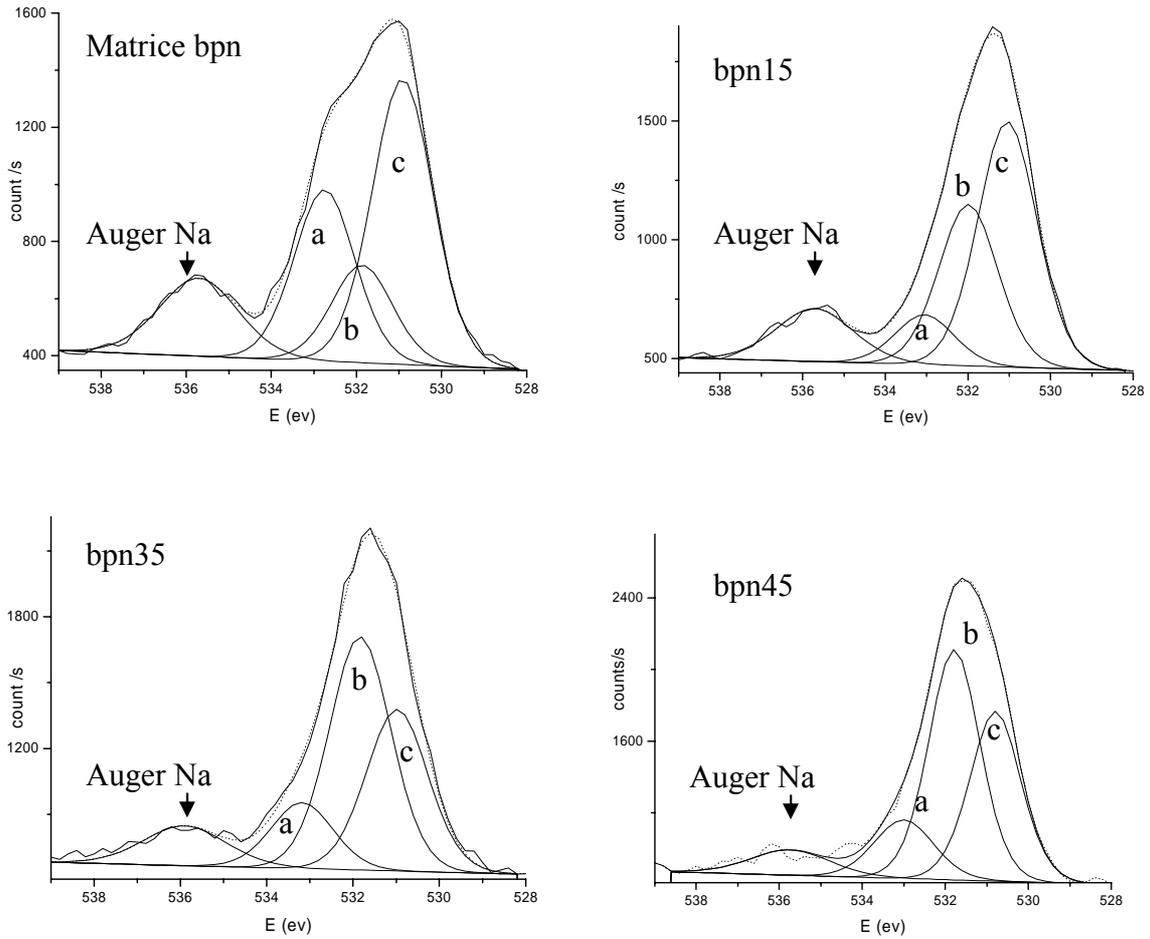


Figure 19 : Pics O^{1s} et des verres bpnx, $x=0, 15, 35$ et 45 .

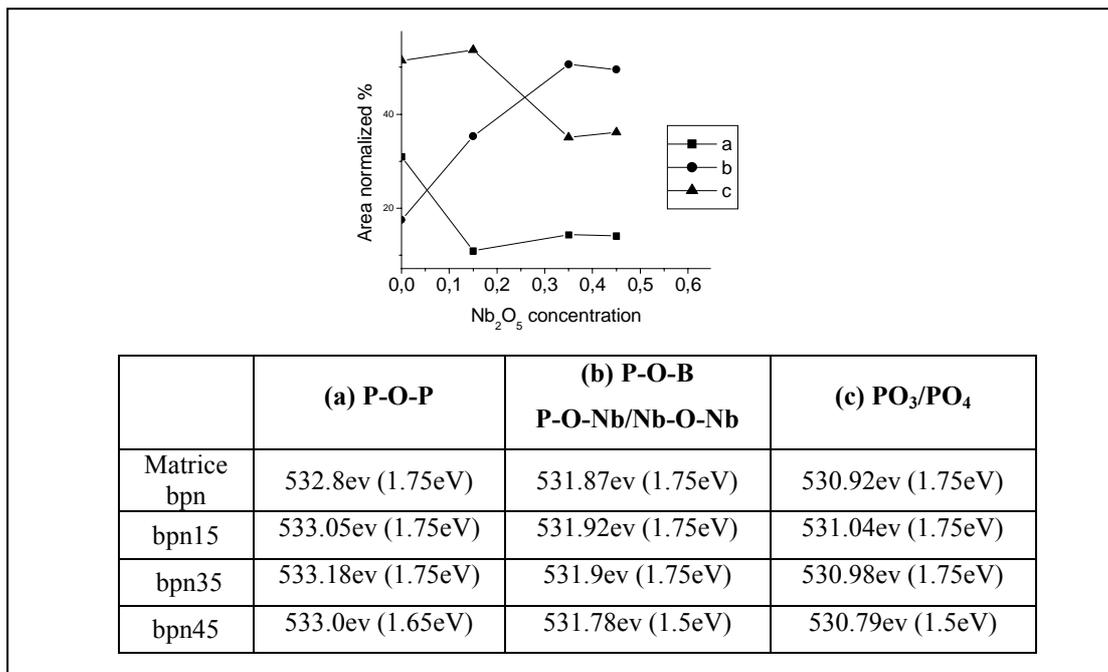


Tableau 6 : Résultats des décompositions du pic O^{1s} de différents verres bpn, la largeur des pics est donnée entre parenthèse.

Lorsque l'on introduit 15% de Nb_2O_5 dans la matrice vitreuse, on observe une chute de la bande (a) liée aux oxygènes des liaisons pontantes P-O-P, indiquant que la taille des chaînes phosphates diminue avec l'introduction de Nb. Entre 15 et 35% de Nb_2O_5 , la proportion du pic lié aux oxygènes des liaisons Nb-O-P et Nb-O-Nb augmente, celle des oxygènes des groupements PO_3 et PO_4 diminue et celle des POP reste stable. Comme attendu de par la composition, le taux d'oxygène lié aux groupements phosphates diminue. Cependant, la diminution n'affecte pas la proportion en oxygène des liaisons pontantes P-O-P. Cette observation tend à montrer que le réseau phosphate est composé d'un nombre important de chaînes courtes. Ceci est en accord avec l'analyse en composition réalisée en spectroscopie IR, et renforce l'idée que le réseau phosphate, dans les verres bpn riches en niobium, comporte des chaînes très courtes telles que des entités pyrophosphates P_2O_7 .

Pour le verre bpn45, l'évolution précédemment observée n'est plus vérifiée. En contradiction avec les compositions analysées, la proportion d'oxygène lié aux phosphates augmente. Rappelons que pour des taux en Nb_2O_5 supérieurs à 35%, la spectroscopie Raman a montré que le réseau niobate est principalement composé de liaisons pontantes Nb-O-Nb, formant ainsi un réseau tridimensionnel. Ces liaisons sont moins covalentes que les autres liaisons pontantes du réseau vitreux. On peut ainsi supposer qu'une partie de la contribution de la bande (c) dans le verre bpn45 est due aux oxygènes des liaisons Nb-O-Nb dans un réseau 3D. Dans cet ajustement, la largeur des bandes obtenues est plus fine, ce qui peut être attribuée à une structure locale de l'oxygène plus régulière. Là encore, la structure 3D du réseau niobate qui apparaît, lorsqu'on approche de la limite de cristallisation, peut induire cette tendance vers un ordre plus important dans le réseau vitreux.

En conclusion, la spectroscopie de photoélectron a confirmé la présence de courtes chaînes dans le réseau phosphate. L'analyse des spectres effectués est fiable pour les faibles concentrations en niobium. Elle est moins pertinente pour les concentrations en Nb_2O_5 supérieur à 35%. Néanmoins, elle prouve que pour ces concentrations la structure générale du réseau vitreux change et peut être considérée comme plus ordonnée.

V- Propriétés optiques

V-1 Absorption

Les spectres de transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre double faisceaux UV-Vis-pIR entre 250 nm et 1500 nm. Les verres borophosphate de niobium transmettent dans un large domaine de longueur d'onde, du proche IR au visible. La figure 20 présente les spectres normalisés à une épaisseur de 1mm des verres bpn35, 40 et 45.

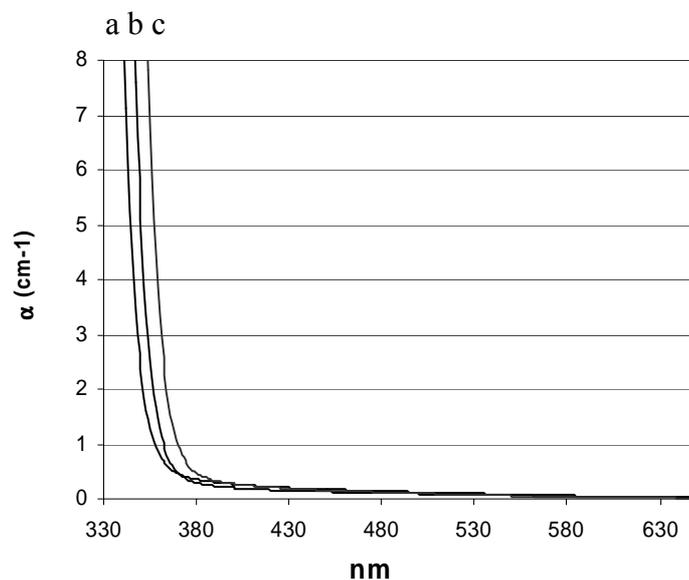


Figure 20: Spectres d'absorption des verres bpn35 (a), bpn40 (b) et bpn45 (c).

Le front d'absorption observé est attribué aux transferts de charges entre la bande de valence des oxygènes liés à un niobium et la bande de conduction des orbitales libres 4d du niobium. Comme cela a déjà été précédemment reporté [2,13], l'augmentation de la longueur d'onde de coupure avec le taux de niobium est liée essentiellement à l'effet de la concentration en niobium, renforcé par l'association progressive des octaèdres de niobium provoquant un élargissement de la bande de conduction.

Pour comparaison, dans le cas de la matrice borophosphate, Cardinal [2] a mesuré une longueur d'onde de coupure à 260 nm.

V-2 Indice de réfraction.

Les indices de réfraction des verres étudiés ont été mesurés en réflexion polarisée autour de l'angle de Brewster à 1.064 μm et 0.532 μm . Le principe de cette analyse est de mesurer l'intensité du signal réfléchi en fonction de l'angle d'incidence θ . La figure 21 présente les points expérimentaux et la simulation obtenue pour un verre bpn45 à 532 nm. Le tableau 7 présente les résultats obtenus pour différents verres bpn.

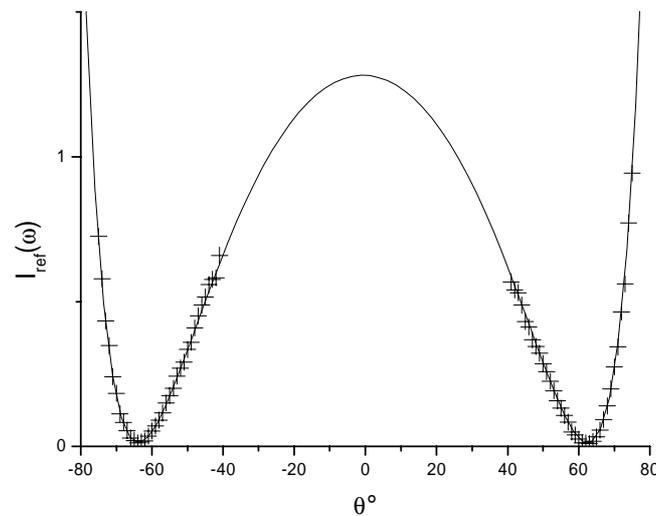


Figure 21 : simulation et données (croix) de la mesure de l'angle de Brewster d'un verre bpn45 à 532 nm.

Les indices linéaires augmentent progressivement avec le taux de niobium. Compte tenu de la précision de la mesure, la dispersion et donc la longueur de cohérence restent relativement constantes pour l'ensemble des compositions.

	$n_{1064 \text{ nm}} \pm 0.01$	$n_{532 \text{ nm}} \pm 0.01$	$L_c (\mu\text{m})$
bpn35	1.73	1.82	2.9
bpn40	1.76	1.84	3.3
bpn43	1.80	1.87	3.8
bpn45	1.86	1.93	3.8
bpn47	1.91	1.99	3.3
bpn48	1.93	2.02	2.9

Tableau 7 : Indices linéaires aux deux longueurs d'ondes de travail et longueur de cohérence des verres bpn.

VI- Mesures diélectriques

VI-1 Principe de la méthode et conditions expérimentales.

La réponse d'un matériau à l'application d'un champ électrique alternatif de fréquence f est caractérisée par son impédance complexe notée $Z=Z'-jZ''$. L'impédance (en ohms) traduit son opposition au passage d'un courant alternatif. Dans notre cas, l'échantillon est modélisé par un circuit RC parallèle. Dans ce cas, on obtient :

$$1/Z=jC_p\omega + 1/R \text{ d'où } Z=R/(1+j\omega C_p R).$$

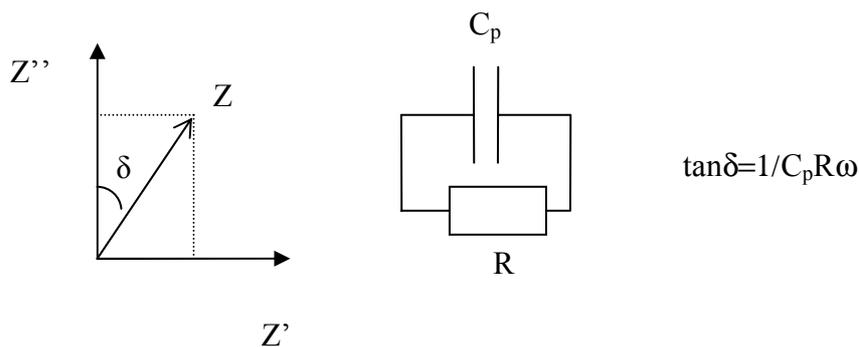


Figure 22 : Modélisation d'un échantillon (RC parallèle) et représentation d'un vecteur complexe Z dans un diagramme d'impédance.

A partir des valeurs C_p et $\tan \delta$, connaissant les dimensions de l'échantillon (l : épaisseur et S : surface des électrodes), on remonte facilement à la permittivité complexe $\epsilon=\epsilon' + j.\epsilon''$ et à la conductivité ac:

$$\epsilon' = C_p \cdot l / \epsilon_0 \cdot S$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$$

$$\sigma_{ac} = \epsilon'' \cdot 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0$$

Les expériences ont été effectuées sur un appareil HP 4194. Nous avons travaillé dans le domaine de fréquences allant de 100Hz à 10MHz. L'amplitude de la tension alternative appliquée est $\pm 1V$. Les mesures en température se font à la fois pendant le chauffage et le refroidissement à une vitesse de 1K/min entre l'ambiante et 680K. Les échantillons sont des lamelles d'un verre bpn43. Deux électrodes de platine sont déposées par pulvérisation cathodique en vis-à-vis sur chaque face de l'échantillon de façon à obtenir un condensateur plan.

VI-2 Résultats et discussion

La figure 23 présente l'évolution de la constante diélectrique réelle ϵ' en fonction de la fréquence pour différentes températures.

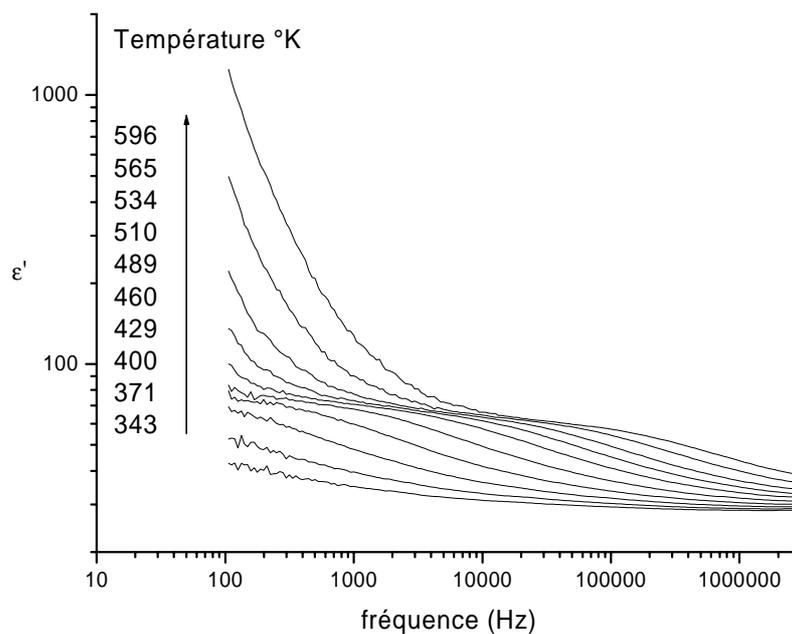


Figure 23 : ϵ' d'un verre bpn43 en fonction de la fréquence pour différentes températures.

L'augmentation de ϵ' dans les basses fréquences peut être attribuée à l'influence de la conductivité du matériau. La valeur réelle de la constante diélectrique statique ϵ peut être extrapolée à haute fréquence où la conductivité dc n'influence plus la mesure. On peut alors

estimer que la valeur de ϵ est de l'ordre de 40. Dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^5 Hz, l'évolution de ϵ' présente un phénomène de relaxation pour les températures supérieures à 430°K . Cet effet peut être attribué aux oscillations des ions modificateurs entre deux positions d'équilibres sous l'action du champ [14].

La figure 24 présente l'évolution de σ_{ac} en fréquence pour différentes températures. Afin d'obtenir les valeurs de σ_{dc} , on a simulé les données en fréquence à l'aide d'une relation incluant un terme constant lié à la conductivité dc et un terme fonction de la fréquence lié à la conductivité ac :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A.\omega^n$$

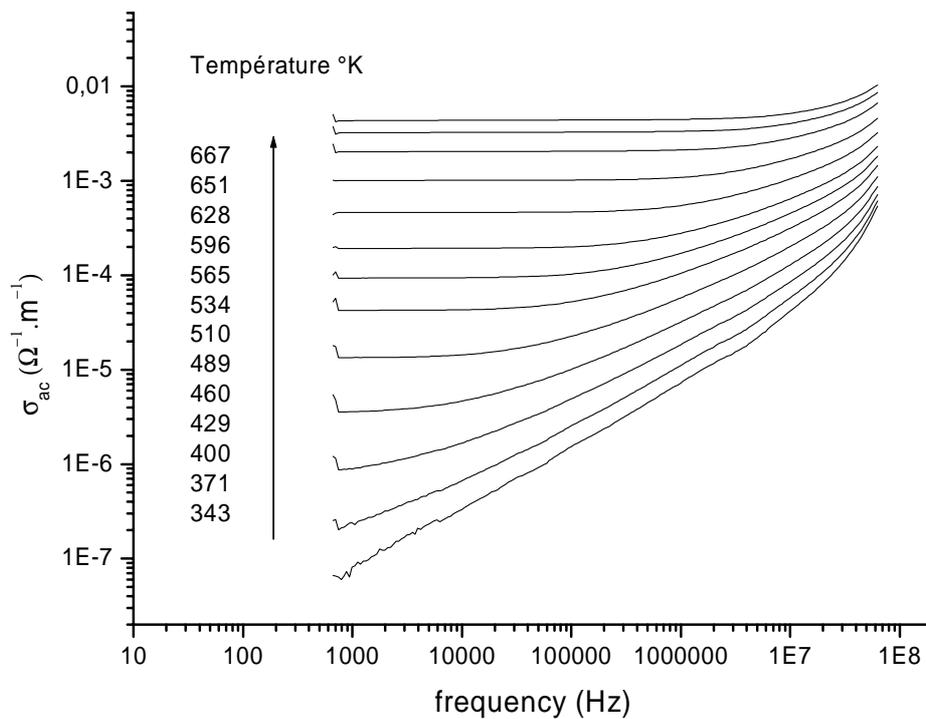


figure 24 : σ_{ac} d'un verre bpn43 en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Les valeurs de σ_{dc} obtenues sont représentées sur un diagramme d'Arrhenius en figure 25. La conductivité des verres bpn suit parfaitement une loi thermiquement activée. L'énergie d'activation obtenue pour le verre bpn43 est de 0.71eV .

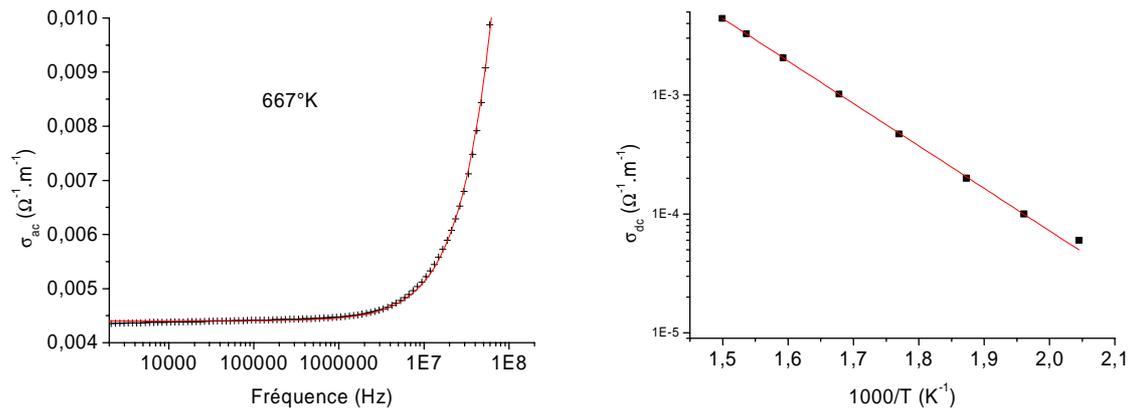


Figure 25 : Résultat de l'ajustement de σ_{ac} pour la température 667K et diagramme d'Arrhenius de σ_{dc} .

REFERENCES CHAPITRE 2 :

1. J.F. DuceL, Thèse université Bordeaux I, (1993)
2. T. Cardinal, Thèse université Bordeaux I, (1997)
3. G. Constantin M.M. Borel, A. Grandin, *Mat. Res. Bull.* 26 (1991), p.1051.
4. J.J. Videau, T.Cardinal, G. Le Flem, *Phosphorous Research Bulletin*, 10 (1999) 646
5. A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, B. Lazoryak, V. Rodriguez, F. Adamietz, *J. of Solid State Chem.*, (In press) (2005).
6. A.M. Efimov, *J. of Non Crist. Sol.* 209 (1997), p.209.
7. J.F. DuceL, J.J. Videau, D.Gonbeau, G. Pflister-Guillouzo, *Phys. Chem. Glasses*, 1995, 36(6),247-52.
8. Y.Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 60 (1999) 819-825.
9. Z.X. Shen, X.B. Wang, M.H. Knok, S.H. Tang, *J. of Raman Spectroscopy*, 29 (1998), 379-384.
10. A. Ann McConnel, J.S. Anderson, C.N.R. Rao, *Spectrochimica Acta*, 32A (1975) 1067-1076.
11. E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao, H. Brusset, *Spectrochimica Acta*, 33A (1977) 995-1001.
12. A.A. Lipovskii, D.K. Taganstev, A.A. Vetrov, O.V. Yanush, *Optical Materials*, 21 (2003) 749-757.
13. V. Nazabal, Thèse université Bordeaux I, (1999)
14. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982), p265

CHAPITRE 3 :

Polarisation thermique des
verres étudiés – Optimisation
et origine du $\chi^{(2)}$ induit.

I- Mesures des réponses ONL macroscopiques en génération de second harmonique : Analyse des franges de Maker.

I-1 Montage expérimental.

La technique des franges de Maker consiste à enregistrer l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence. Les variations du trajet optique (L dans équation 1.14 du chapitre 1), induites par la rotation de l'échantillon, permettent l'observation de franges d'interférences. Le montage expérimental de la mesure des franges de Maker est présenté en figure 1. Le Laser (Nd : YAG nanoseconde Q-switché) est utilisé avec une énergie par impulsion comprise entre 0 et $100\mu\text{J}$, une durée d'impulsion de 20ns et une fréquence de 10 à 30Hz suivant les situations.

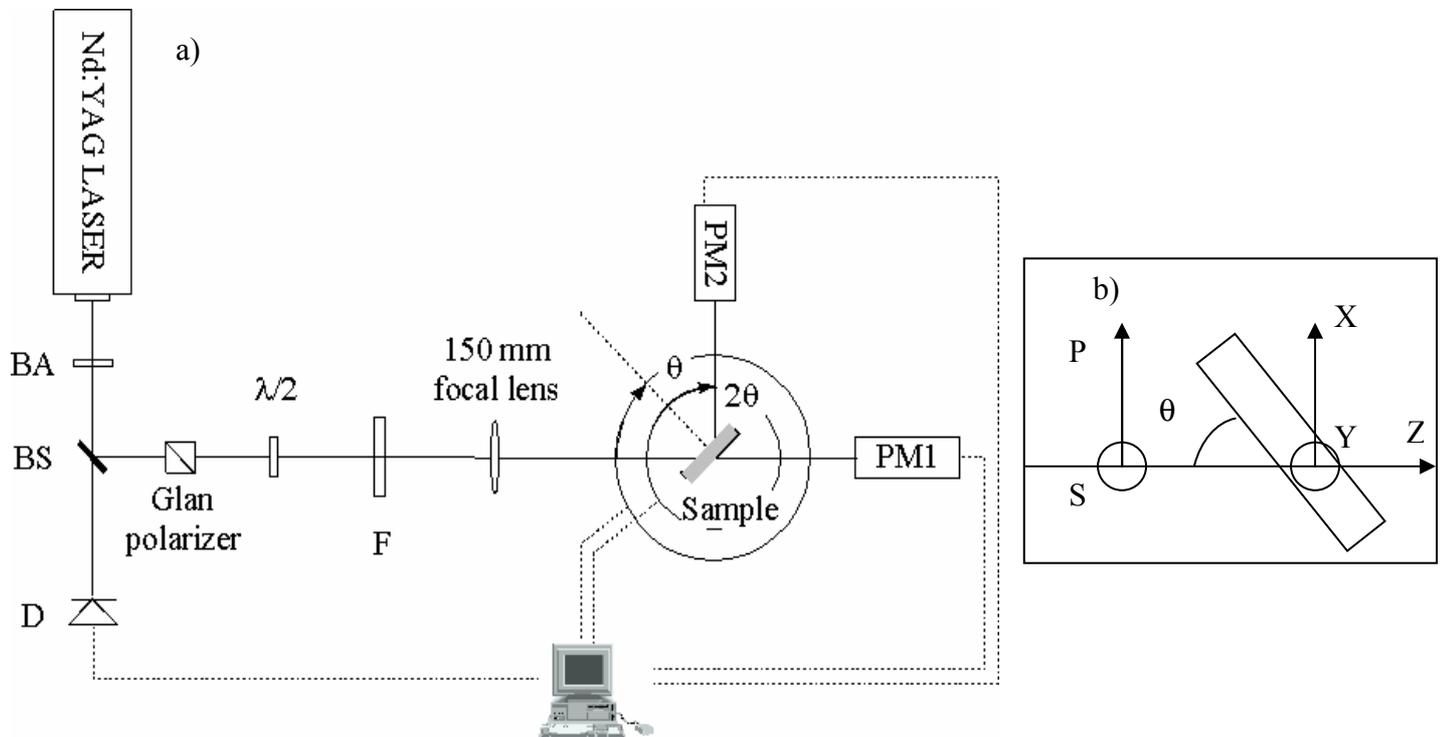


Figure 1 : a) Schéma du montage expérimental : BA :atténuateur de faisceau, BS : séparatrice, D : diode proche IR (mesure de $I(\omega)$), $\lambda/2$: lame demi onde, F : filtre 532 nm ou cristal doubleur (LiNbO_3)+filtre 1064 nm, PM1 et PM2 détection de la transmission et de la réflexion : filtre 1064nm+filtre interférentiel 532nm+analyseur+photomultiplicateur.
b) Représentation des polarisations P (horizontal) et S (vertical).

La simulation des données expérimentales permet l'obtention des coefficients du tenseur de polarisabilité quadratique $\chi^{(2)}$. Le modèle que nous utilisons est, celui, développé par

Rodriguez et coll [1]. Il permet une analyse ellipsométrique des franges de Maker pour des systèmes multicouches anisotropes et absorbants.

Les expériences sont calibrées par rapport au quartz- α (Z-cut) ($d_{11}=0.3\text{pm/V}$ [2]). L'orientation utilisé pour la calibration est la suivante : axe cristallographique C suivant Z, axe A à 75° de l'axe X (P) et l'axe B à 15° de l'axe Y (S) (pour $\theta=90^\circ$). Les franges de Maker expérimentales et calculées, en transmission et en réflexion, d'une lamelle de $500\mu\text{m}$ d'épaisseur sont données ci-dessous :

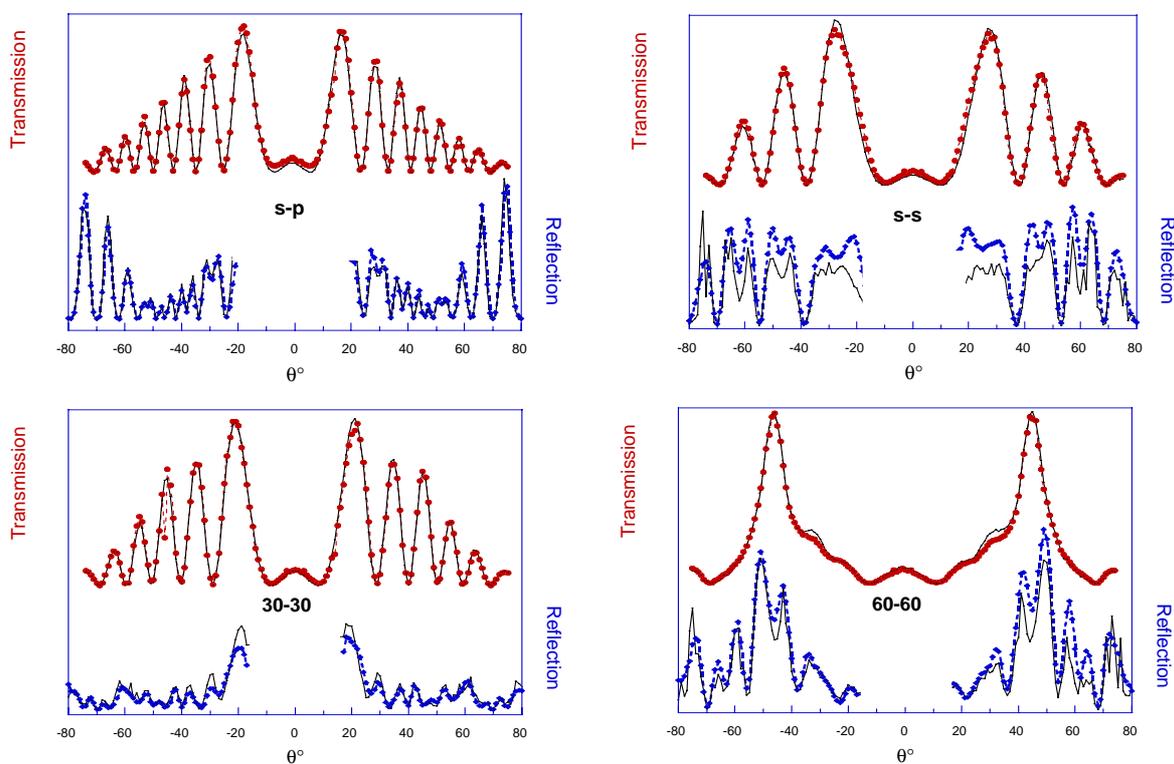
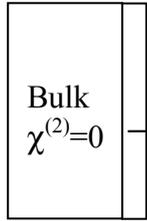


Figure 2 : Diagrammes d'interférences de second harmonique expérimentaux (points) et calculés (traits) selon le modèle cité dans le texte, d'une plaquette de quartz- α orientée (épaisseur $500\mu\text{m}$), en transmission et réflexion. La polarisation linéaire de l'onde fondamentale à 1064nm est à 90° (s), 60° ou 30° du plan d'incidence (horizontal) et le signal GSH transmis ou réfléchi à 532nm est analysé avec un polariseur linéaire à 90° (s), 60° , 30° ou 0° (p) du plan d'incidence.

I-2 Simulations de verres polarisés thermiquement.

Cette méthode et le modèle optique utilisé sont particulièrement adaptés au cas des verres polarisés. Le verre traité peut être décomposé en deux couches : premièrement, le bulk (milieu

isotrope sans activité d'ONL d'ordre 2), deuxièmement, la zone non linéaire créée à l'anode, avec une épaisseur de quelques microns. Dans ce cas, le tenseur de polarisation quadratique $d_{\mu m}$ dérive du groupe d'espace $C_{\infty v}$:



$$d_{C_{\infty v}}(-2\omega; \omega, \omega) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}_{C_{\infty v}}$$

Le rapport d_{33}/d_{31} varie suivant l'origine de la génération de second harmonique. Si le signal est dû à une réorientation de dipôle, d_{33}/d_{31} sera d'autant plus grand que l'orientation est importante. Si le signal est dû à l'interaction d'un champ interne statique et du $\chi^{(3)}$, on a $d_{33}/d_{31} = 3$.

Les simulations se font généralement sur deux paramètres, l'épaisseur de la zone non linéaire et la valeur du coefficient d_{33} (d_{31} étant égal à $d_{33}/3$).

I-3 Avantage de l'étude combinée de la transmission et de la réflexion de second harmonique

Dans la littérature, l'analyse se fait en transmission pour deux polarisations du faisceau incident : P incident et P transmis ou S incident et P transmis (PP ou SP). Cependant, l'étude peut être plus complète par le traitement simultané du signal de réflexion et d'une analyse ellipsométrique de l'onde de second harmonique à angle θ constant (Psi-scan)[1].

I-3a Influence de l'épaisseur de la zone non linéaire, L_{nl} .

Dans ce paragraphe, nous allons comparer l'allure des franges de Maker pour différentes épaisseurs de la zone non linéaire (L_{nl}). Les indices linéaires utilisés sont ceux d'un verre bpn45, la longueur de cohérence L_c est égale à $2.98\mu m$. Afin d'uniquement prendre en compte, l'interaction de E_{int} avec le $\chi^{(3)}$, on fixe le rapport d_{33}/d_{31} est fixé à 3.

- **$L_{nl} \leq 2.L_c$:**

La figure 4 reporte les simulations effectuées pour trois valeurs de l'épaisseur de la zone non linéaire 2, 4 et 6 μm . Dans ces trois exemples, le trajet optique n'est pas assez grand, par rapport à la longueur de cohérence, pour pouvoir observer plusieurs franges d'interférences. De ce fait, la principale différence des signaux de second harmonique en transmission vient de la position du maximum autour de la valeur $\theta=60^\circ$. Par contre, la forme du signal en réflexion est beaucoup plus riche :

- En réflexion PP, il laisse apparaître un minimum correspondant à l'angle de Brewster non linéaire.
- On note d'importantes variations d'intensités entre les valeurs de la réflexion de second harmonique aux petits et grands angles. Ce point est notamment dû au fait que l'on prend en compte la génération de second harmonique créée par la réflexion du signal incident ($R_2(2\omega)$ dans la figure 3)

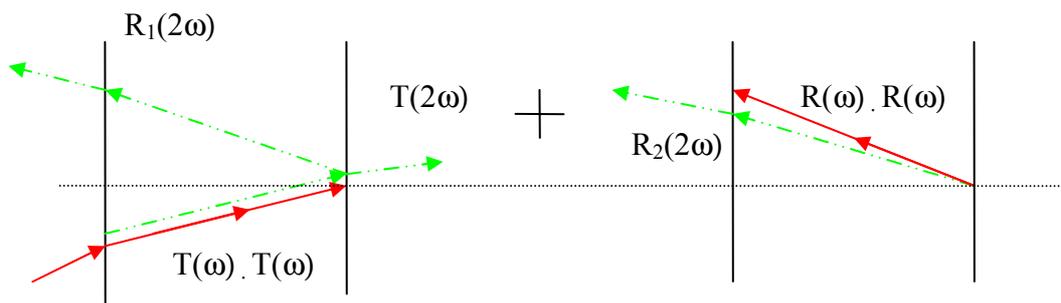


Figure 3: Schéma simplifié des signaux pris en compte dans la modélisation de la transmission ($T(2\omega)$) et de la réflexion ($R_1(2\omega)$ et $R_2(2\omega)$) de second harmonique.

Au bilan, la simulation d'un jeu de quatre expériences (deux en transmission et deux en réflexion) doit permettre une analyse beaucoup plus fine, et ainsi d'éviter des erreurs d'interprétations.

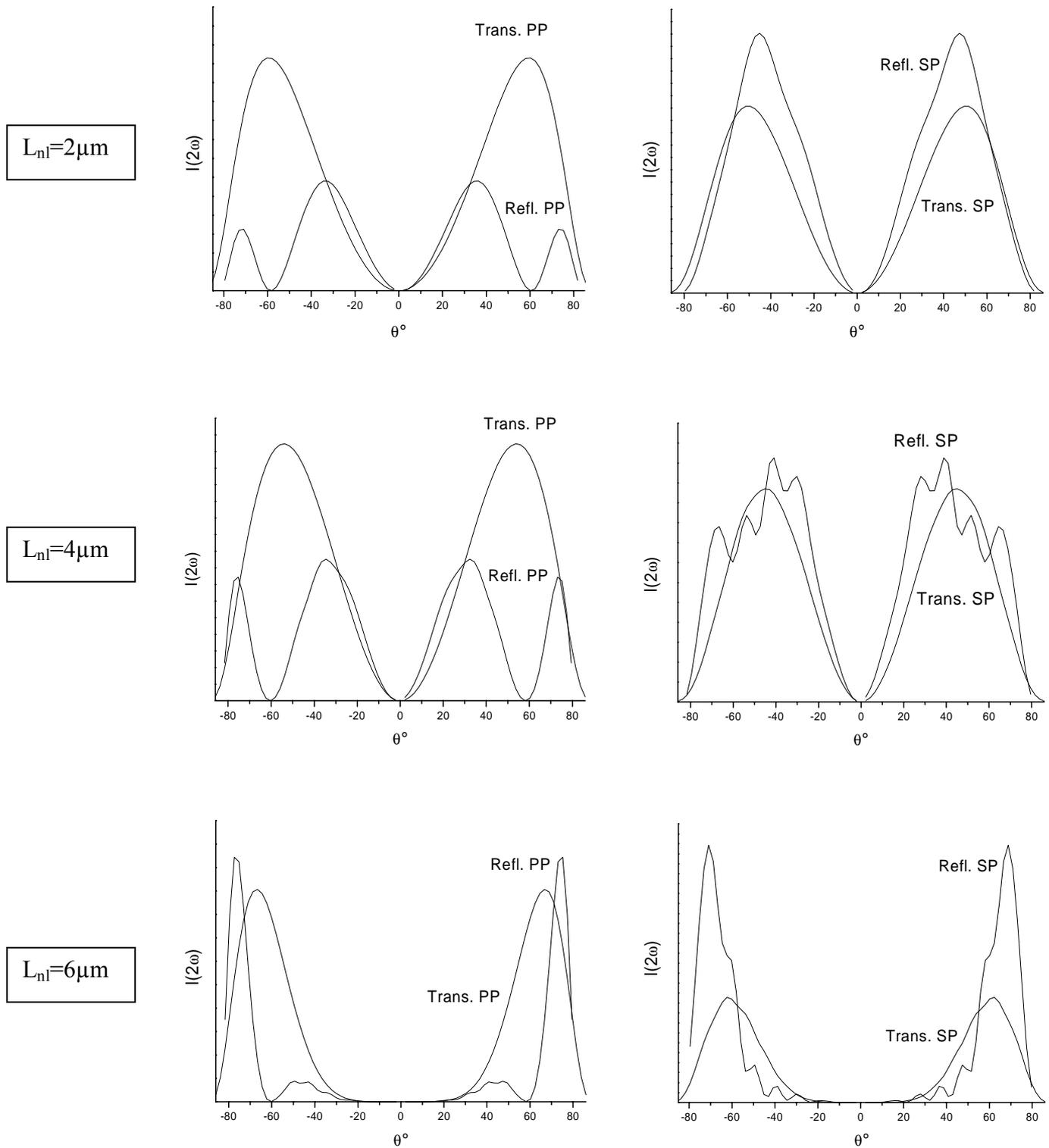
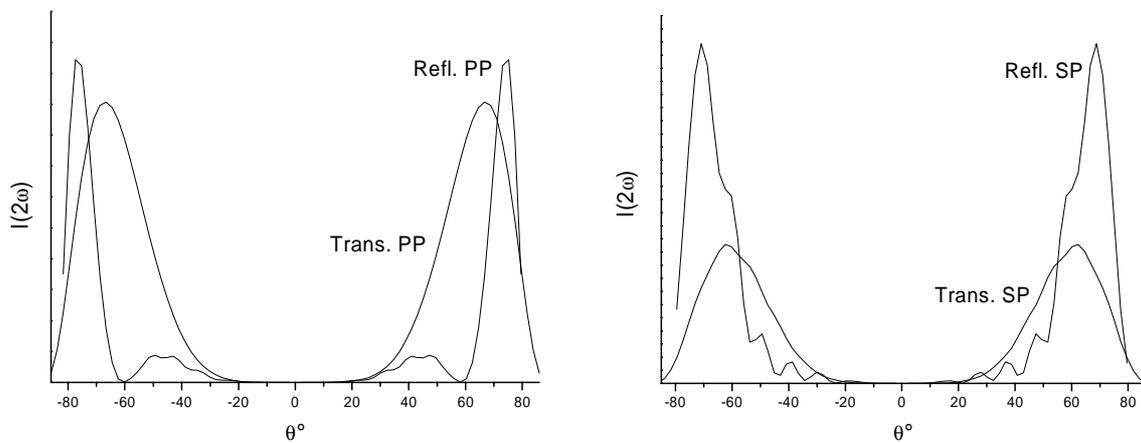


Figure 4: Simulation d'un verre bpn45 ($L_c = 2.98 \mu\text{m}$) pour différentes épaisseurs de la zone non linéaire ($L_{nl} \leq 2 \cdot L_c$).

- $L_{nl}=x, L_{nl}=x+2.L_c$:

Dans ce deuxième exemple, on compare les simulations obtenues pour deux épaisseurs de la zone non linéaire variant de $2.L_c$ ($6\mu\text{m}$, $12\mu\text{m}$). L'échantillon simulé est un verre bpn45 ($L_c=2.98\mu\text{m}$).

$L_{nl}=6\mu\text{m}$



$L_{nl}=12\mu\text{m}$

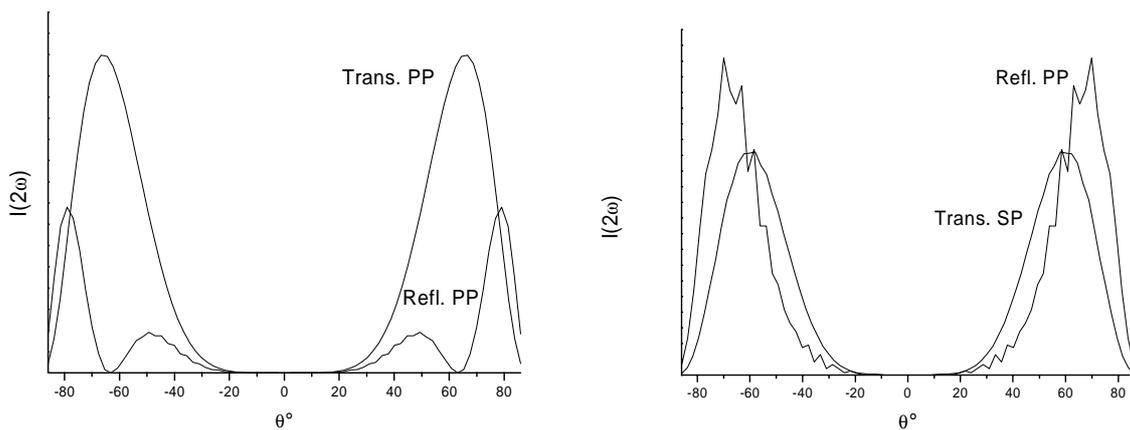


Figure 5 : Simulation d'un verre bpn45 ($L_c=2.98\mu\text{m}$) pour différentes épaisseurs de la zone non linéaire ($L_{nl}=6\mu\text{m}$ et $L_{nl}=6+ 2.L_c$).

Pour les deux épaisseurs, les franges obtenues en transmission sont similaires. Ce point peut être la cause d'erreurs d'interprétations. Si l'analyse ne se fait que sur la transmission, il est donc important de pouvoir confirmer l'épaisseur de la zone non linéaire par une autre technique. Le plus simple est d'effectuer les mesures pour différentes épaisseurs après polissage de l'anode. Par contre, si l'analyse de second harmonique peut être faite à la fois sur la transmission et la réflexion, les différences d'intensités relatives entre les signaux transmis et réfléchis (T_{pp} et R_{pp} ou T_{sp} et R_{sp}) permettent d'affiner la valeur de L_{nl} , malgré la similitude de l'allure des franges d'interférences.

I-3b Influence du profil de $\chi^{(2)}$.

Les différents modèles théoriques [3,4], décrivant la génération de second harmonique dans les verres polarisés thermiquement, montrent que la valeur du $\chi^{(2)}$ induite est maximum à l'interface de l'anode puis décroît sur une épaisseur de quelques microns. Ceci a été confirmé expérimentalement, notamment, par des analyses de la GSH lors d'un décapage contrôlé du matériau par de l'acide fluorhydrique [5,6].

Afin de décrire ce profil dans nos simulations, on découpe la zone linéaire en trois parties de même épaisseur. La simulation des données expérimentales se fait alors sur quatre paramètres : l'épaisseur totale de la zone linéaire (somme des trois couches de même épaisseur) et sur trois coefficients d_{33} (un par couche). La figure 6 présente trois simulations, obtenues pour une épaisseur totale constante, et trois profils en $\chi^{(2)}$ différents. On peut observer d'importantes différences sur la forme des signaux en réflexion. De plus, l'intensité relative de la transmission par rapport à la réflexion, dans les deux configurations PP et SP, varie notablement. La combinaison des informations contenues dans les signaux de transmission et de réflexion de second harmonique peut donc permettre de tenir compte du profil de $\chi^{(2)}$ à l'anode.

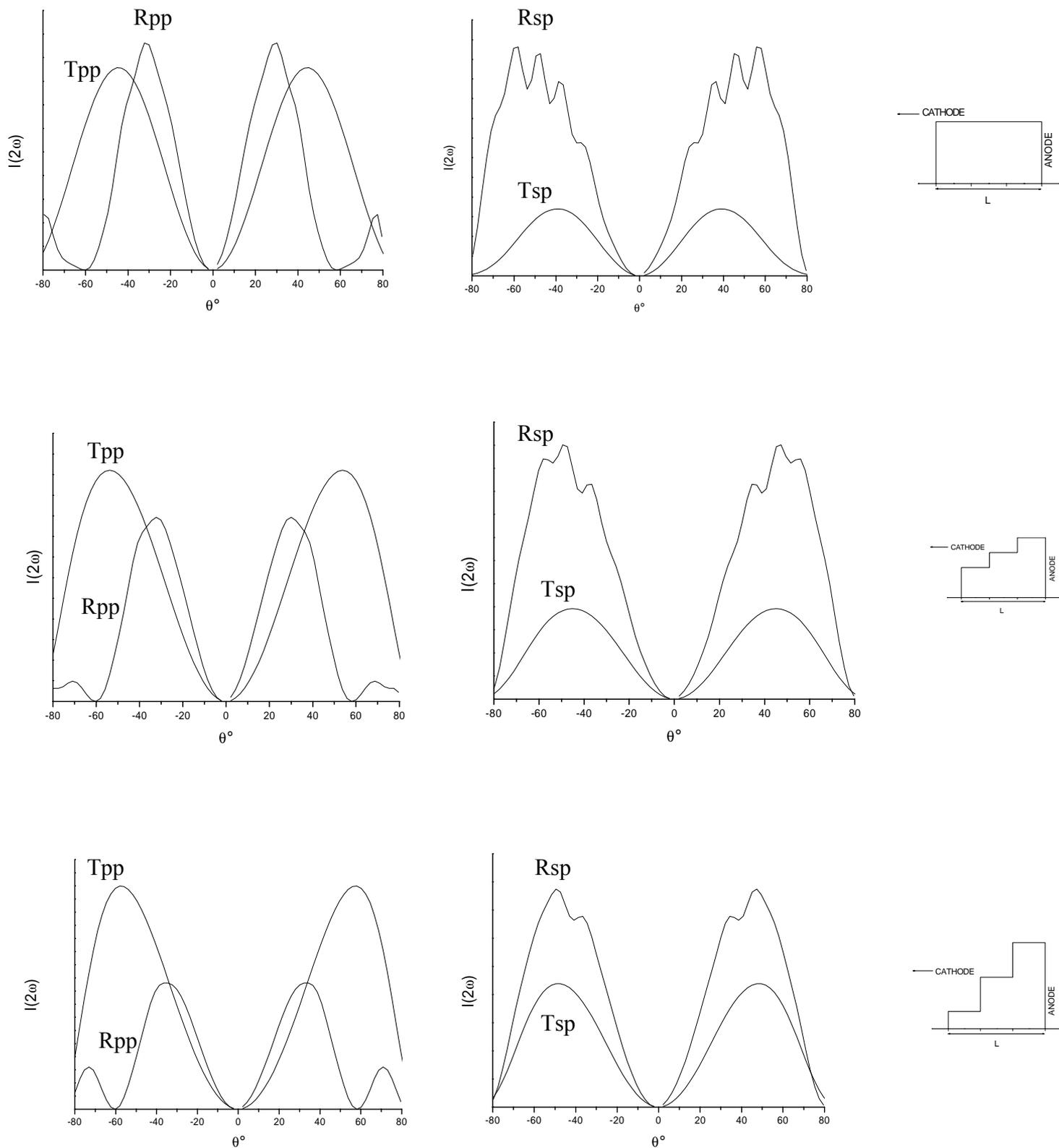


Figure 6 : Simulation d'un verre bpn45 pour différents profils de χ^2 . L'épaisseur de la zone non linéaire est constante égale à $4.8\mu\text{m}$.

II- Le traitement de poling thermique

La composition vitreuse bpn est différente de la majorité des verres étudiés pour le poling thermique dans la littérature. En effet, dans le cas de la silice, les entités mobiles (cations) qui créent la charge d'espace lors du traitement sont en très faible quantité (quelques ppm). C'est aussi le cas, entre autre, des verres borophosphate de calcium étudiés par Nazabal [7] et Ferreira [8] et de la majorité des verres tellurite [9,10,11,12] où les entités mobiles sont des impuretés qui ne rentrent pas dans la composition du verre. Cependant, les travaux de Krol[13] sur des verres phosphates commerciaux riches en sodium ont prouvé qu'il est possible d'effectuer un traitement de poling thermique sur des verres riches en cations mobiles.

II-1 Conditions générales de poling thermique

Le traitement de polarisation se fait sur les appareillages développés au sein du laboratoire (description annexe 3). Dans le cas des verres bpn, le traitement a lieu sous air. Le choix des matériaux utilisés aux électrodes est primordial. Ils vont définir les bases du modèle qui sera utilisé par la suite.

→à l'anode :

On utilise un matériau conducteur électronique, de façon à ce que l'anode soit considérée comme une **électrode bloquante**. Le choix s'est porté sur du silicium (100) dopé n. Le très bon état de surface des wafers de silicium permet d'éviter toute instabilité due à des arcs électriques locaux pouvant endommager la surface du verre traité.

→à la cathode :

On utilise une lamelle de verre commercial borosilicate, d'environ 100µm d'épaisseur. Les deux rôles de ce matériau sont les suivants :

- **Eviter la réduction du niobium** dans l'échantillon, en bloquant les électrons à l'interface cathode métallique - verre borosilicate.

- **Augmenter la résistivité globale du système.** La figure 7 montre les conductivités de d'un verre bpn43 et du verre borosilicate. Ces données ont été obtenues par les mêmes mesures que dans le paragraphe V du chapitre 2.

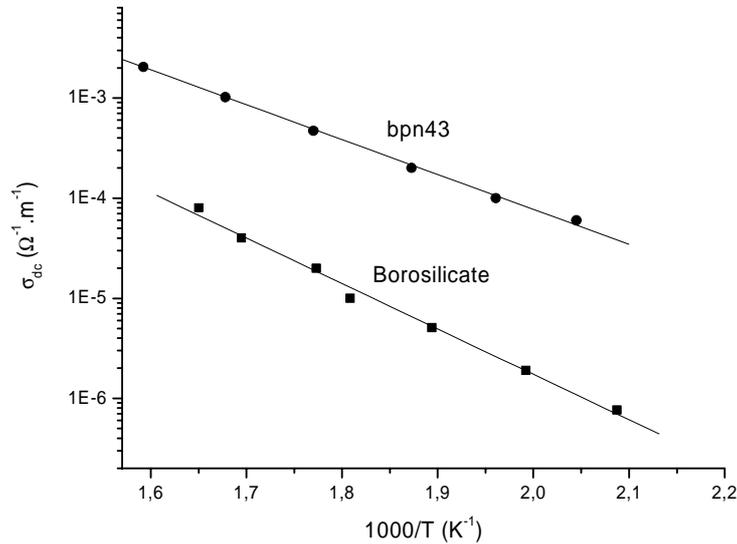


Figure 7 : σ_{dc} des verres bpn43 et borosilicate.

Il existe un ordre de grandeur entre les conductivités des deux verres. Ainsi si l'on considère l'empilement des lamelles de verres comme un circuit de résistances en série soumises à une tension continue (on néglige les termes capacitifs), la résistance globale est alors donnée, en majorité, par la lamelle de borosilicate. Dans ce cas, la haute tension, nécessaire au traitement de poling thermique, peut être appliquée grâce à la résistivité du verre utilisé à la cathode.

La cathode sera considérée comme une **électrode non bloquante**. En effet, on peut observer une poudre blanche à la cathode après le traitement, prouvant que les cations mobiles peuvent quitter le milieu vitreux.

II-2 Modèle de base correspondant aux conditions expérimentales.

Rappelons que la GSH obtenue après traitement de poling thermique peut être due à deux phénomènes. Le premier est la réorientation d'espèce hyperpolarisable. Le deuxième, qui est prépondérant, est dû à la formation d'un champ électrique statique lié à un gradient de charges. Cette partie détaille le modèle théorique utilisé pour décrire la formation du champ interne lors du traitement.

Il est basé sur des modèles existants, notamment celui de Von-Hippel [14] développé pour la description de charges d'espace dans les cristaux, qui fut par la suite repris par Myers[15] et Le Calvez [16] pour décrire les effets du poling thermique dans la silice et par Krol[13] dans des verres phosphate. La cinétique du traitement fut développée dans le cas de la silice par Godbout[4], avec la présence théorique d'un ou de deux porteurs de charges positives. Le modèle le plus complet est celui proposé par Quiquempois [3]. Il est inspiré du modèle de Proctor et Sutton [17] qui tient en compte des phénomènes de dissociation et de recombinaison des charges lors de leur migration. Il a ainsi pu justifier l'existence d'une tension de seuil dans l'efficacité du traitement.

De façon générale, les charges négatives (n) sont considérées comme immobiles, l'évolution des charges positives (p) dans la direction z (épaisseur du matériau) est décrite par l'équation :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}(\mu E p)$$

p : Concentration en charges positives (m^{-3})

D : Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

μ : Mobilité ($m^2.s^{-1}.V^{-1}$)

E : Champ électrique ($V.m^{-1}$)

Les charges en mouvement subissent donc l'effet du champ électrique appliqué dans un sens et de la diffusion dans l'autre. L'équation de Poisson relie alors le profil de concentration de charges au champ électrique statique (E_{int}). Le théorème de Gauss donne la distribution du champ dans l'épaisseur du matériau.

Les conditions aux limites sont données par nos conditions expérimentales, l'anode est considérée comme une électrode bloquante et la cathode comme non bloquante. A $t=0$, les nombres de charges positives et négatives sont égaux. Deux états sont à considérer, le premier lorsque le champ externe est appliqué et que l'état d'équilibre du traitement est atteint, le deuxième lorsque le champ appliqué est égal à 0, les charges étant bloquées dans leur mouvement de par le retour à température ambiante. Dans les deux cas, le profil de densité de charges positives, ρ , est considéré comme indépendant de Z .

*Etat d'équilibre du traitement, $V=V_{app}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{int} = \begin{cases} \frac{\rho(L_{nl} - Z)}{\epsilon}, & 0 \leq Z \leq L_{nl} \\ 0, & L_{nl} \leq Z \leq L \end{cases} \\ \int E_{int}.dZ = V_{app} \end{array} \right.$$

ρ : Densité de charges positives par unité de volume, $\rho=p.e$

ϵ : Constante diélectrique statique.

V_{app} : Valeur de la tension appliquée

L_{nl} Epaisseur de la charge d'espace créée: $L_{nl} = \sqrt{\frac{2.\epsilon.Vapp}{\rho}}$



Figure 8: Profil du champ électrique interne pendant le traitement de poling thermique.

*Après le traitement, $V=0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{int}} = \begin{cases} \frac{\rho(L_{nl} - Z)}{\epsilon} - E_{\text{bulk}}, & 0 \leq Z \leq L_{nl} \\ -E_{\text{bulk}}, & L_{nl} \leq Z \leq L \end{cases} \\ \int E_{\text{int}}.dZ = 0 \end{array} \right.$$

E_{bulk} : Champ statique dans l'épaisseur de l'échantillon, $E_{\text{bulk}} = V_{\text{app}}/L$



Figure 9: Profil du champ électrique interne après le traitement de poling thermique.

Selon ce modèle, qui ne prend en compte qu'une espèce d'entité mobile (les cations), les deux paramètres fondamentaux sont le taux de charges et la constante diélectrique du matériau. Si l'on prend le cas d'un verre bpn43, de constante diélectrique $\epsilon'=40$ et pour lequel le taux de sodium est de l'ordre de 10^{27} atomes/m³, l'application d'une tension de 2kV devrait créer une zone de déplétion de l'ordre de 10^{-9} m pour un champ interne de 10^8 V/m.

II-3 Optimisation des facteurs température et haute tension.

Pour que le traitement de poling soit efficace, il faut se placer dans des conditions expérimentales à la limite du claquage diélectrique. Pour assurer la stabilité du traitement, il ne faut cependant pas se placer dans des conditions trop « extrêmes ». Afin d'avoir un repère pour le choix des conditions expérimentales et d'assurer la reproductibilité des expériences,

des mesures préliminaires de courant ont été effectuées pour différentes valeurs de haute tension constante allant de 0.5 à 3.5kV. Pour chaque courbe de la figure 10, on a mesuré périodiquement **le courant de retour à la haute tension** lors d'une rampe en température de 10°C/min. (**mesure n'utilisant pas l'électrode de garde, incluant les courants de surface.** Le montage permettant la mesure du courant sur la cellule de poling est disponible en **annexe 3**). **Ces mesures ont l'avantage de donner les limites du montage expérimental.**

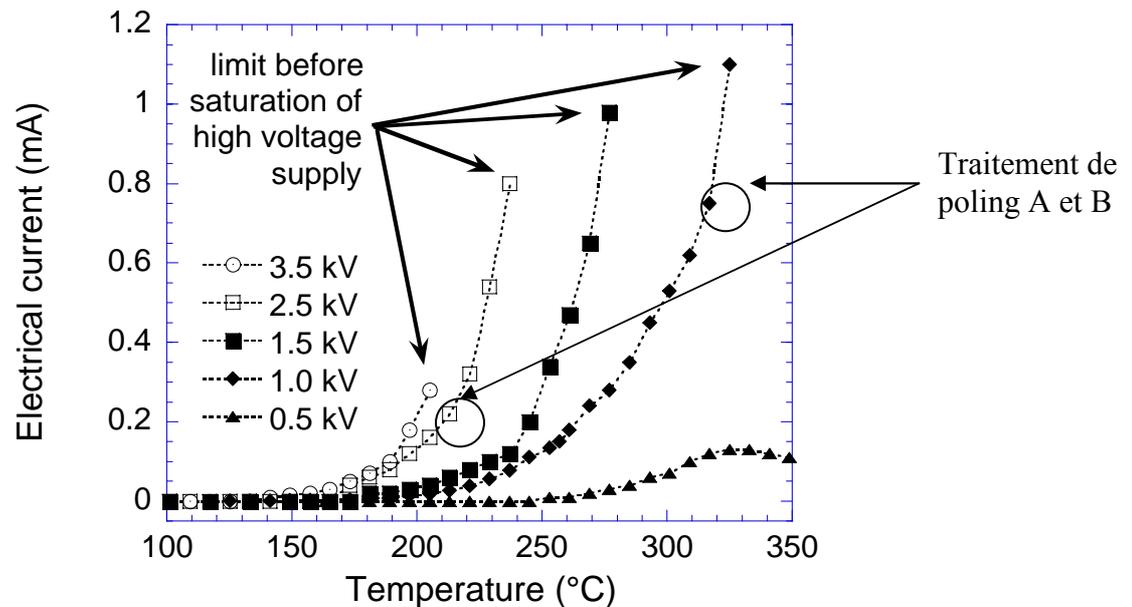


Figure 10 : Courants électriques mesurés pour différentes valeurs de haute tension constante lors d'une rampe en température de 10°C/min (mesure de courant incluant les courants de surface).

Le courant mesuré augmente de façon exponentielle avec la température pour l'ensemble des hautes tensions utilisées. Cette observation peut être reliée à plusieurs phénomènes. Le premier est la mobilité du sodium dans le verre. Rappelons que les mesures diélectriques ont montré que la conductivité dans les verres bpn est thermiquement activée et suit donc une loi exponentielle avec la température. Cependant, les courants mesurés sont beaucoup trop importants. En effet, si l'on applique la loi d'Ohm, les courants dus à la conductivité des deux lamelles de verre devraient être de l'ordre de 50 μ A. Cet ordre de grandeur est confirmé par la mesure du courant excluant les courants de surface. Le reste du courant mesuré sur le retour de la haute tension peut alors être attribué à l'ionisation de l'air à l'interface silicium-verre. La figure 11 montre effectivement la création d'un plasma bleu localisé à cette interface.

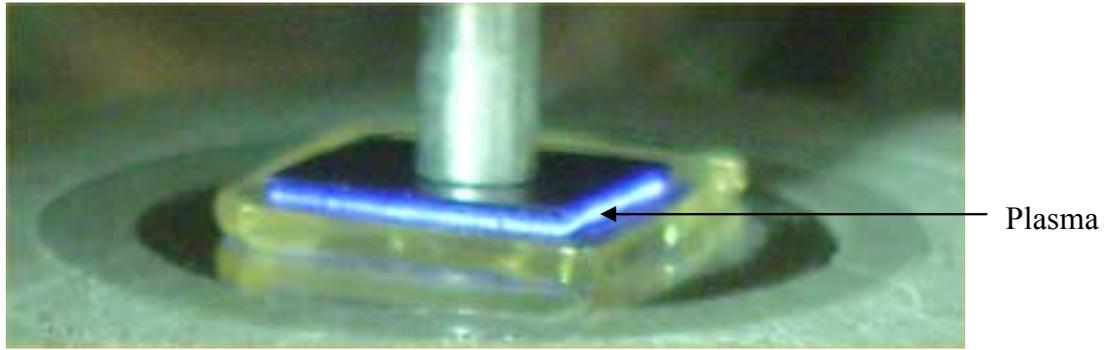


Figure 11 : Photographie d'un verre pendant le traitement de poling.

Néanmoins, ces mesures donnent les domaines de températures et de hautes tensions pour lesquels les conditions expérimentales sont stables et la migration des charges est effective. Notons qu'il n'a pas été détecté de différences pour les échantillons de concentration variant de 35 à 45 % de Nb_2O_5 .

Plusieurs traitements de poling ont été appliqués sur des échantillons de même composition (bpn 47). Les résultats de l'analyse de la génération de second harmonique sont donnés dans le tableau 1.

Condition de poling	170°C; 4kV; 30min	Poling A: 210°C; 2,5kV; 30mn	Poling B: 310°C; 1kV; 30 min
SHG $\pm 0.1 \text{ pm/V}$ $\pm 0.1 \mu\text{m}$	pas de signal	$\langle \chi^{(2)} \rangle = 3.8 \text{ pm/V}$ $L_{\text{nl}} = 4.2 \mu\text{m}$	$\langle \chi^{(2)} \rangle = 3.7 \text{ pm/V}$ $L_{\text{nl}} = 4.3 \mu\text{m}$

Tableau 1 : Résultats des simulations des franges de Maker pour différents traitements de poling. Les traitements A et B sont aussi reportés dans la figure 9.

La première expérience montre que le poling est inefficace pour les températures où le courant est trop faible (Figure 10). Les résultats obtenus pour les deux autres traitements (A et B) sont similaires. Ils induisent une forte réponse non linéaire sur une épaisseur de l'ordre de $4 \mu\text{m}$. Les franges de Maker ainsi que leurs simulations obtenues pour le poling B sont présentées en figure 12.

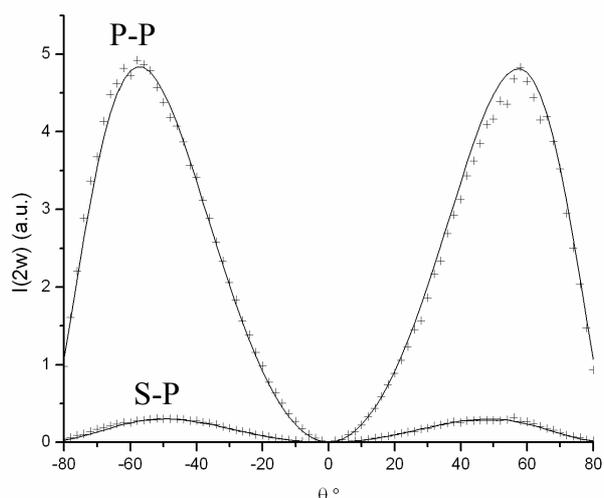


Figure 12 : Franges de Maker en transmission (+) et résultats des ajustements (-) obtenus sur un échantillon bpn47 polarisé (310°C, 2kV, 30 min)

La similitude des résultats obtenus pour les poling A et B tend à montrer que pour les verres bpn riches en cations mobiles, il faut optimiser le couple (température, haute tension) de façon à obtenir un mouvement important des charges dans des conditions stables.

De plus, il apparaît clairement que le modèle du paragraphe II-2, établi pour la silice, ne peut pas s'appliquer aux verres bpn. C'est aussi ce que constate Kroll [13], lors de son étude sur des verres phosphate riche en sodium.

II-4 Mesure du courant et cinétique du traitement de poling.

La cinétique du poling thermique peut être suivie par la mesure du courant électrique lors du traitement. **Les mesures de courant ont été effectuées de façon à éliminer les courants de surface** (utilisation de l'électrode de garde, voir annexe 3). **Ces mesures ont l'avantage d'être caractéristiques du mouvement des charges dans le verre.** Une courbe typique de courant en fonction du temps, lors du traitement de poling, est donnée en figure 13. Le courant chute rapidement dans les premières minutes du traitement, puis il reste stable. La deuxième chute observée correspond à la redescende en température. Le courant tend vers zéro à température ambiante, les charges peuvent donc être considérées comme immobiles.

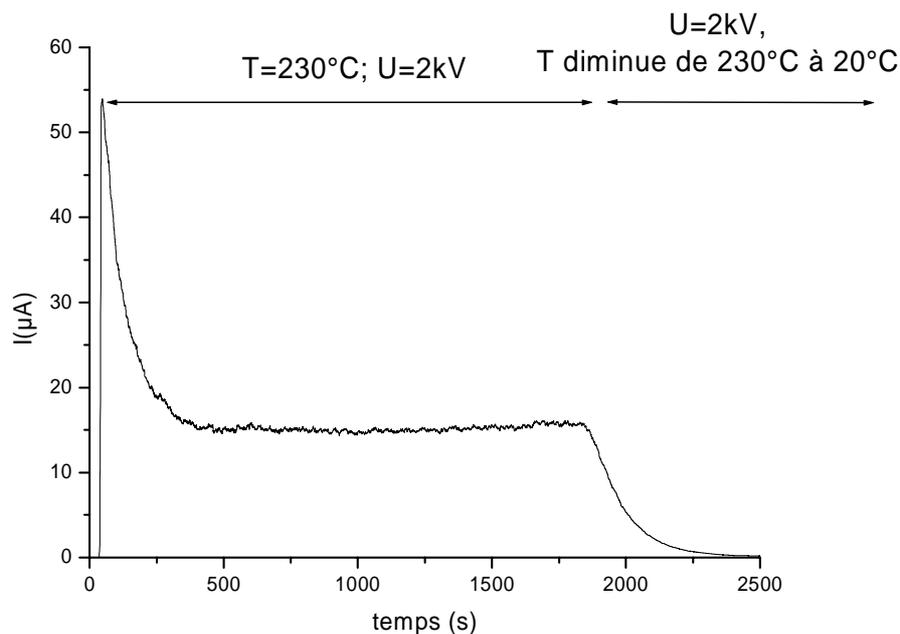


Figure 13 : Courbe de courant d'un échantillon bpn45 polé à 230°C avec 2kV pendant 30mn.

La mesure du courant renseigne sur la conduction ionique présente dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Si on veut connaître la quantité de charges déplacées dans la zone de déplétion, il faut extraire, de nos mesures, le courant représentatif du traitement de poling. Le modèle théorique simple présenté dans le paragraphe II-2 considère, lorsque la tension est appliquée, que le champ est nul dans l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, une fois que la zone de déplétion est achevée, le courant devrait être nul. Dans notre cas, comme dans toutes les mesures de courant reportées dans la littérature [4, 18, 19], on observe un courant constant après la chute observée dans les premiers temps du traitement. Les derniers modèles théoriques [4, 3] ont confirmé que le courant sur le palier ($t \rightarrow \infty$) peut être attribué à une conduction qui a lieu dans toute l'épaisseur du verre. Selon cette hypothèse, le courant, lié à la création de la zone de déplétion, peut donc être extrapolé en ramenant à zéro la courbe de courant pour $t \rightarrow \infty$ (fin du traitement) (figure 14).

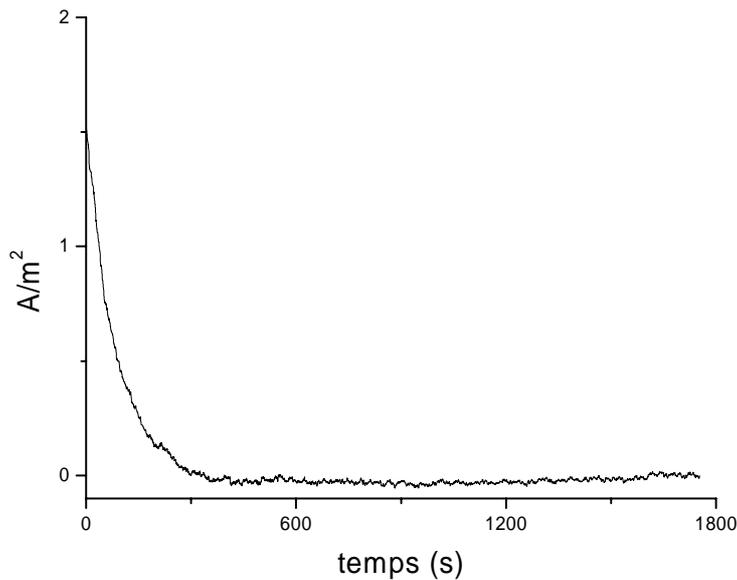


Figure 14 : Densité de courant, ramenée à 0 pour $t=1800s$, d'un échantillon polarisé à $230^{\circ}C$ avec $2kV$.

Pour se ramener à des valeurs correspondant au modèle du paragraphe II-2, il faut connaître la valeur moyenne de la densité volumique de charges déplacées à l'anode $\langle\rho\rangle$. Pour cela, on intègre par rapport au temps, la densité surfacique de courant attribuée à la création de la zone de déplétion à l'anode. Cette valeur est alors divisée par l'épaisseur de la zone non linéaire obtenue par simulation des franges de Maker pour se ramener à une densité volumique.

La densité surfacique obtenue dans l'exemple de la figure 14 est de $100 C/m^2$. L'épaisseur de la zone non linéaire est $3.5\mu m$ (tableau 2). On obtient une densité volumique de charge moyenne de $0,3 \cdot 10^8 C/m^3$. Du fait des hypothèses effectuées, liées à la superposition de courant dans le bulk et à l'anode, cette valeur est uniquement indicative. Cependant, l'ordre de grandeur obtenu renseigne sur les phénomènes mis en jeu lors du traitement et sera utile dans la discussion concernant les effets du poling sur le verre.

→ Mesure du courant et cinétique du traitement de poling :

Deux échantillons de même composition (bpn45) ont été polarisés dans les mêmes conditions ($230^{\circ}C$, $2kV$) pour des durées de traitement différentes (30mn et 2 heures). La simulation des franges de Maker donne des résultats très similaires (tableau 2).

Traitement	$\langle \chi^{(2)} \rangle$ (pm/V) ± 0.1 pm/V	L_{nl} (μm) $\pm 0.1 \mu\text{m}$
230°C, 2kV, 30min	2.6	3.4
230°C, 2kV, 2 heures	2.8	3.8

Tableau 2 : Résultats des simulations des franges de Maker pour deux traitements de durées différentes.

Les différences observées ne sont pas suffisantes pour pouvoir conclure à un effet du temps, une fois le palier de courant atteint. Par analogie aux résultats publiés par Triques concernant l'effet du temps de poling sur la silice [6], il semble que l'on peut parler d'état d'équilibre. Le manque de donnée sur ce paramètre ne permet pas de faire plus de conclusion. La mesure du courant apparaît, tout de même, être un outil très utile pour déterminer la durée minimum pour laquelle on atteint un équilibre.

II-5 Influence de la haute tension

Pour étudier l'influence de la valeur de la haute tension, nous avons polarisé des échantillons de même composition (bpn45, épaisseur 1mm) avec des tensions allant de 250V à 2kV. La température et la durée sont fixées à 230°C et 30 minutes. Le courant a été mesuré pour chaque traitement. Afin de comparer la descente du courant représentative du traitement de poling, les mesures de courant ont toutes été ramenées à une densité de courant ($j(\text{A}/\text{m}^2)$) et à zéro pour $t=30\text{mn}$ (figure 15). Le tableau 3 donne les résultats des simulations des franges de Maker pour chacun des échantillons, ainsi que les densités surfaciques de charges ($\rho_s = j.t$) attribuées à la création de la zone de déplétion.

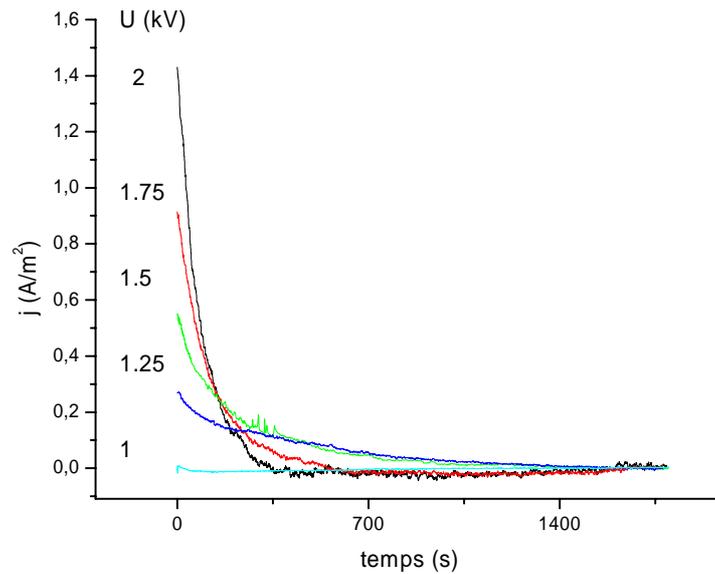


Figure 15 : Densité de courant ramenée à 0 pour $t=1800s$ pour différentes valeurs de hautes tensions.

V_{app} (kV)	ρ_s (C/m^2) $\pm 10\%$	$\langle \chi^{(2)} \rangle$ (pm/V) ± 0.1	L_{nl} (μm) ± 0.1
2 kV	97	2.6	3.3
1.75 kV	91	2.4	3.3
1.5 kV	110	2.4	3.4
1.25 kV	114	2.1	3.3
$V \leq 1$ kV	0	Pas de signal	-

Tableau 4 : Données expérimentales obtenues à partir des courbes de densités de courant et de l'analyse des franges de Maker pour chacune des expériences de poling effectuées à $230^\circ C$ pendant 30 min pour différentes valeurs de hautes tensions.

Les résultats de l'étude de la second harmonique montrent qu'aucun signal n'est obtenu pour des hautes tensions inférieures à 1kV. Cette observation est en accord avec celles faites par Quiquempois [3] pour le cas de la silice vitreuse. Ceci est expliqué par le modèle de Proctor et Sutton [17] qui décrit la conduction ionique comme la présence simultanée de la recombinaison et de la dissociation des charges. S'il y a dissociation, les charges positives et négatives se séparent et les espèces mobiles migrent dans le matériau. Dans le cas général des

verres, les charges étant majoritairement associées, la dissociation demande donc une valeur minimale de l'énergie électrique appliquée.

Une fois la dissociation rendue possible, les non linéarités créées pour les différentes hautes tensions sont très similaires. La différence de 0.5 pm/V observée entre les deux poling à 2 et 1.25 kV n'est pas significative. On peut supposer que l'état d'équilibre, dans l'expérience à faible voltage, n'a pas encore été tout à fait atteint. De plus, la quantité de charges déplacée (ρ_s) calculée à partir des mesures de courant est la même pour les quatre expériences, ce qui est en accord avec les épaisseurs des zones non linéaires obtenues en franges de Maker. Il semble, alors, que si le mécanisme de dissociation est prédominant ($V_{app} > 1\text{kV}$ pour une température de 230°C), la valeur de la tension appliquée influence plus la cinétique du traitement que la valeur du champ interne. Là encore, la composition vitreuse bpn se différencie de la silice, les résultats obtenus par Quiquempois [3] montrent une différence de deux ordres de grandeurs entre deux polings effectués à 1 et 2kV pour 290°C. Cette observation peut être liée à la variété des charges et à leur environnement dans le matériau. En effet, la variation importante de champ interne observé sur la silice peut être due au fait qu'elle contient plusieurs types d'impuretés (Lithium, Sodium, Potassium..) possédant des conductivités différentes, mais aussi des environnements locaux différents et donc des énergies d'activation variées. L'énergie suffisante à une température donnée pour dissocier ces charges n'est donc pas la même. Pour nos compositions vitreuses riches en sodium, on peut supposer que les charges mobiles sont majoritairement les mêmes, l'énergie nécessaire à la dissociation serait donc identique. Ceci expliquerait le fait que le champ interne créé ne varie pas notablement avec la tension appliquée.

III- Optimisation en composition, relation structure propriété

Dans la série de composition bpnx x=0-50% Nb₂O₅, un signal de second harmonique interprétable a pu être obtenu pour un taux en oxyde de niobium supérieur à 35%. Les verres de concentration comprise entre 35 et 50% de Nb₂O₅ ont été polarisés dans les mêmes conditions 230°C, 2kV et 30min. Les résultats obtenus pour chacune des compositions étudiées sont présentés dans le tableau 5 et la figure 16.

	$\langle \chi^{(2)} \rangle$ (pm/V) ± 0.2	L_{nl} (μm) ± 0.1
bpn35	0.16	3.2
bpn40	1.6	4.2
bpn43	2.3	3.4
bpn45	2.8	4.3
bpn47	3.6	3.7
bpn48	4.2	3.2

Tableau 5 : Valeurs de $\chi^{(2)}$ et de l'épaisseur de la zone non linéaire des verres bpnx, x=35, 40,43, 45, 47,48.

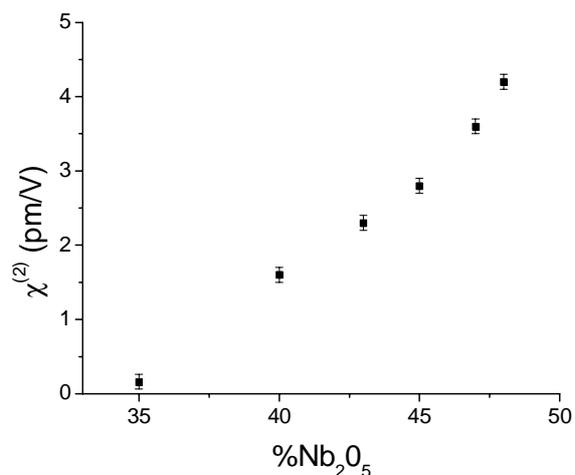


Figure 16 : Evolution du $\chi^{(2)}$ avec le taux en Nb₂O₅.

Lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente, on observe clairement une forte augmentation de la non linéarité d'ordre deux induite par le traitement de poling. Le coefficient $\chi^{(2)}$ est multiplié par 20 entre 35 et 45 %.

Rappelons, que pour l'ensemble des simulations, l'origine du signal de second harmonique est attribuée au couplage entre le champ interne et l'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre trois : $\chi^{(2)} = 3 \cdot E_{\text{int}} \cdot \chi^{(3)}$. Si l'augmentation de la non linéarité d'ordre deux est due au champ interne, elle doit être liée à la quantité de charges mobiles présentes dans le verre. Or, lorsque le taux de niobium augmente, parallèlement le taux de sodium diminue. De plus, dans chacune des compositions étudiées, le taux de sodium présent est largement suffisant pour engendrer un champ interne proche de la limite de claquage du matériau. L'évolution observée peut donc être attribuée à une augmentation du $\chi^{(3)}$ du verre avec le taux de niobium. Ce point est en accord avec les travaux de Cardinal [20, 21] qui a fait le lien entre l'augmentation du $\chi^{(3)}$ des mêmes verres bpn et l'apparition d'une structure 3D du niobium. Plus récemment, Lipovskii [22] a parfaitement corrélié dans des verres silicates de niobium, l'augmentation de l'effet Kerr avec l'intensité de la bande Raman à 600 cm^{-1} correspondant aux liaisons Nb-O-Nb dans une structure 3D d'oxyde de niobium. Lipovskii parle de « cristal motif » pour décrire le réseau du niobium et fait le lien entre la présence de ces clusters et la forte augmentation de l'hyperpolarisabilité d'ordre trois. La structure du réseau niobate dans les verres étudiés (chap. 2) est la même que celle décrite par Lipovskii dans le cas de verre silicate. Rappelons que la structure 3D du niobium apparaît pour des taux supérieurs à 35% de Nb_2O_5 , ce qui correspond au « décollement » du $\chi^{(2)}$ mesuré. Nous avons, aussi, mis en évidence la cristallisation d'une phase type bronze de tungstène (NaNb_3O_8) [23], pour des concentrations en Nb_2O_5 supérieures à 43%. L'apparition de cette phase semble liée à la structure initiale du niobium dans le verre.

En conclusion, le signal de second harmonique induit par poling thermique augmente fortement pour des taux en Nb_2O_5 supérieurs à 35%. Cette évolution semble liée à la mise en place d'une structure 3D d'oxyde de niobium au sein du verre. Cette structure particulière entraîne l'augmentation du $\chi^{(3)}$ et donc parallèlement du $\chi^{(2)}$ par l'intermédiaire du champ statique induit lors du traitement de poling.

IV- Caractérisation du verre polé.

Après le traitement de poling, la zone affectée est clairement identifiable. La figure 17 montre les photographies d'un échantillon polarisé. Sur la photographie prise en SEM, la zone polée apparaît plus claire. Cette différence de contraste peut être due à la présence du champ interne comme il a été montré par Poumellec sur des échantillons de silice [24]. Les points noirs sont des trous qui peuvent être créés suite à des claquages électriques locaux. Les analyses en génération de second harmonique ont montré que le signal est très homogène sur l'ensemble de la surface polée.

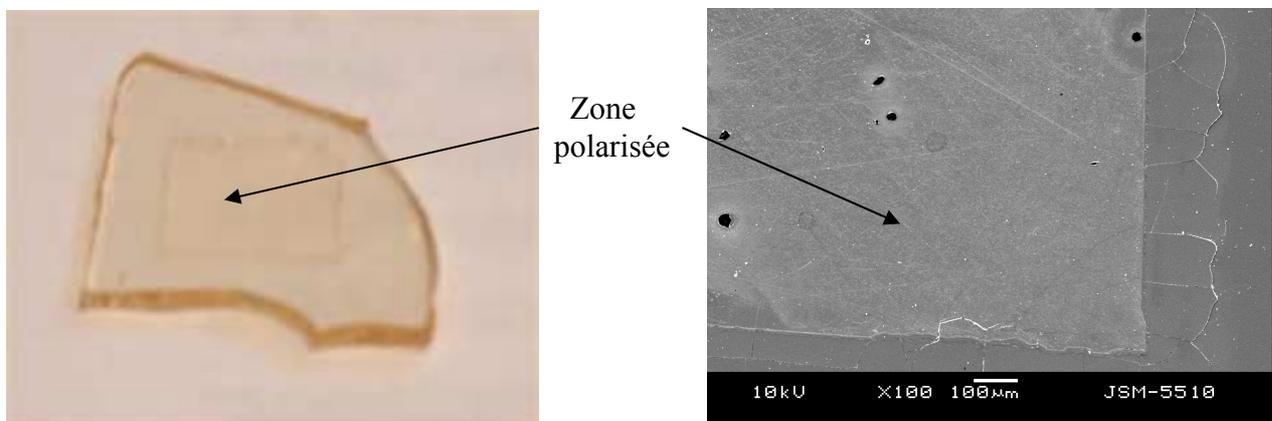


Figure 17: Photographies d'un échantillon après poling. La photographie de droite a été prise par microscopie électronique SEM.

L'extrême surface de l'échantillon peut présenter une fine couche ($<1\mu\text{m}$), où le verre est endommagé. Pour l'ensemble des mesures optiques, celle-ci ne possédant plus de tenue mécanique, elle est facilement enlevée par un léger polissage. L'intensité de la génération de second harmonique n'est pas modifiée par ce polissage, et on observe au contraire une amélioration de la qualité du signal suite à la baisse des pertes par diffusion. Notons que la présence de cet effet du poling sur la surface du verre est fortement liée à la qualité du contact entre l'anode de silicium et l'échantillon. Néanmoins, elle possède un avantage, grâce à elle, l'anode peut facilement être décollée du verre.

IV-1 Mise en évidence d'une couche déplétée en sodium – Relation avec un profil de χ^2 .

IV-1a Résultats.

Un dosage par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de la surface polarisée a mis en évidence une complète déplétion du sodium à l'anode. Cette observation est reproductible, elle a été observée sur une quinzaine d'échantillons de concentrations en niobium différentes. Le tableau 6 présente les résultats obtenus sur un échantillon avant et après poling

% at ($\pm 0.1\%$)	O	Na	Nb	P
dosage avant poling	65	11	15,6	8,1
anode (après léger polissage)	71,2	0,24	19,8	8,57

Tableau 6 : Dosage avant poling et après poling côté anode. Le taux d'oxygène est recalculé suivant la stoechiométrie attendue des éléments dosés (Nb_2O_5 , P_2O_5 , Na_2O).

Le profil de la concentration de sodium a été obtenu par un dosage en EDS sur la tranche d'un échantillon bpn47 polarisé à 310°C avec 1kV pendant 30min (figure 18).

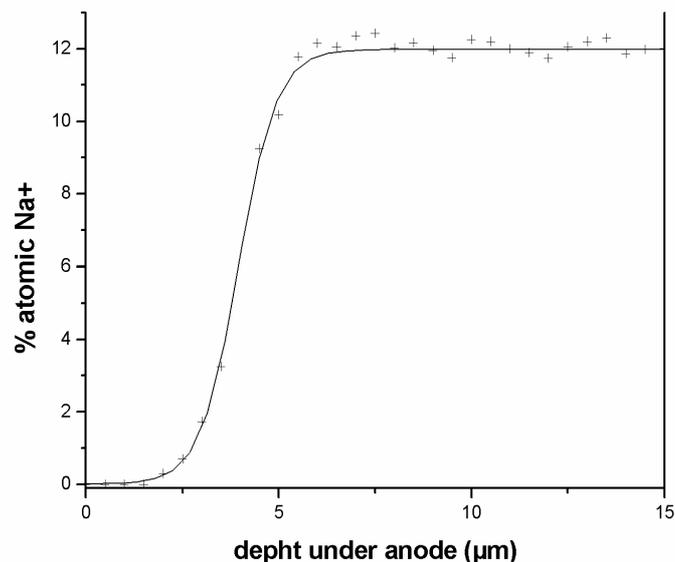


Figure 18: Dosage du sodium sur la tranche d'un échantillon polé (310°C, 1kV, 30min).

Le signal de second harmonique de cet échantillon a été étudié en transmission et en réflexion. Pour être capable de simuler simultanément les signaux réfléchis et transmis, nous avons dû introduire un profil de $\chi^{(2)}$ à l'anode (cf. partie I-3 de ce chapitre). Afin d'éclaircir la particularité de ce type de simulation, la figure 19 compare les résultats obtenus pour deux différents traitements des données expérimentales :

- i) L'ajustement n'est fait que sur les franges obtenues en transmission. La zone non linéaire est considérée comme une simple marche possédant un coefficient d_{33} constant. (profil a)
- ii) L'ajustement est fait à la fois sur la transmission et la réflexion. La zone non linéaire est séparée en trois couches d'épaisseurs égales et de coefficients d_{33} différents. (profil b)

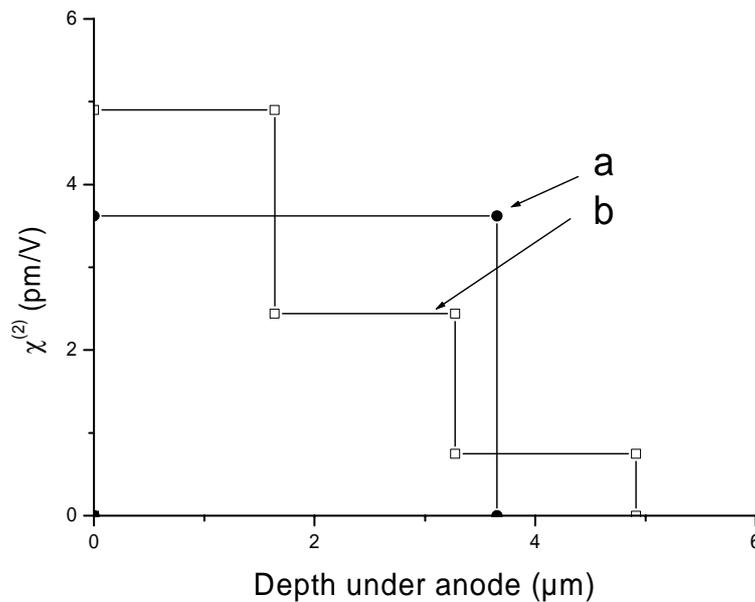


Figure 19 : Résultats des simulations sur l'échantillon bpn47 polarisé (310°C, 1kV, 30min); a) Ajustement des franges de Maker en transmission avec un profil de $\chi^{(2)}$ constant, b) Ajustement des franges obtenues en transmission et en réflexion utilisant un profil en marche d'escalier. La valeur moyenne du $\chi^{(2)}$, obtenue par intégration est la même dans les deux cas.

Les données expérimentales et les résultats des simulations sont présentés dans la figure 20. On observe clairement que si on utilise une simple marche pour le profil de $\chi^{(2)}$, l'ajustement des franges obtenues en réflexion n'est pas satisfaisant. On note principalement des problèmes pour les petits et grands angles, ainsi qu'une différence d'intensité entre les franges en réflexion pp et sp. Par contre, l'utilisation du profil (b) figure 19, permet d'éviter ces problèmes, l'ajustement suivant le modèle optique est satisfaisant pour l'ensemble des quatre expériences.

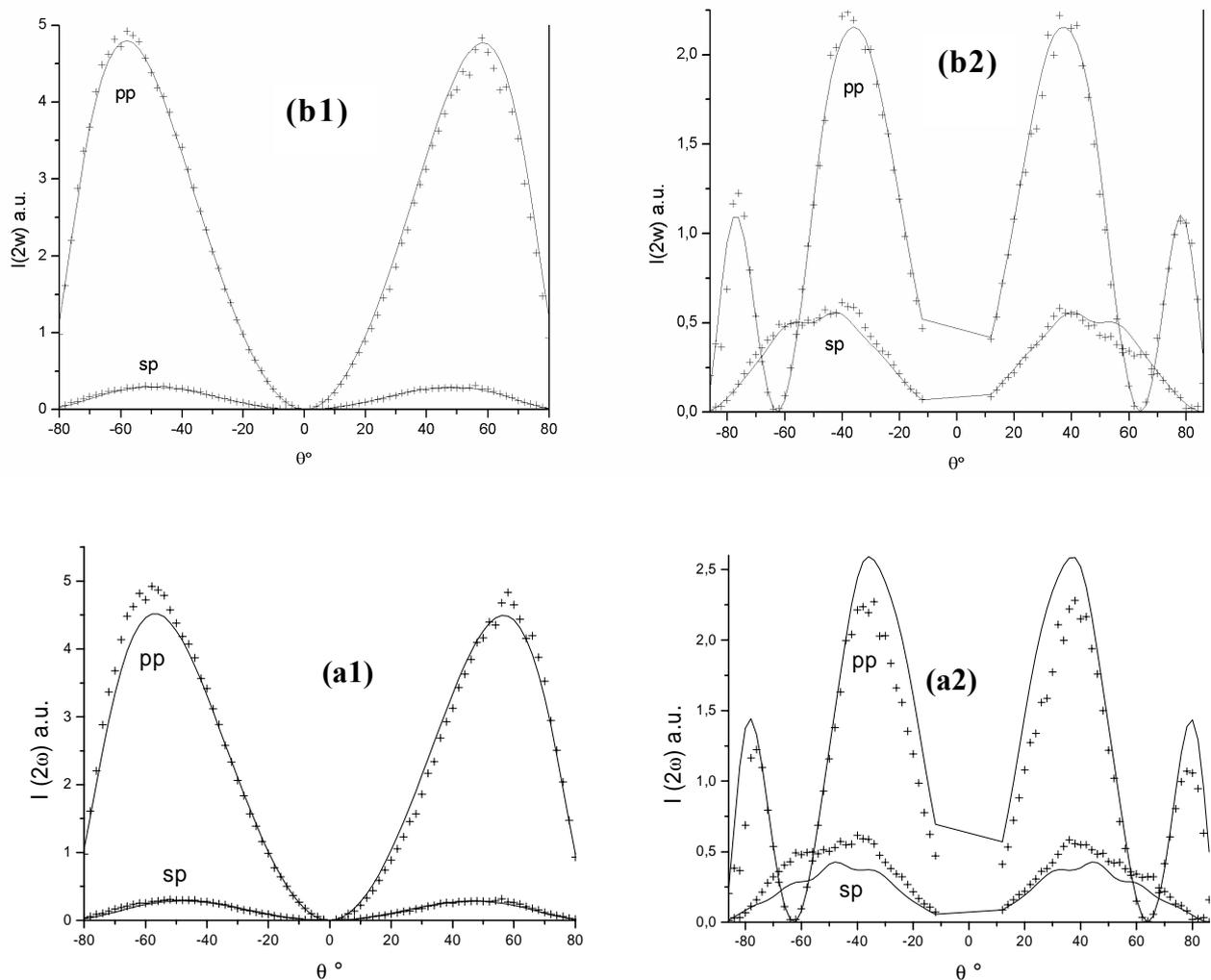


Figure 20: Franges de Maker (+expérimentales – simulées) d'un échantillon bpn47 polarisé à 310°C avec 1kV pendant 30mn. Ajustements effectués avec l'utilisation d'un profil de $\chi^{(2)}$ (profil (b) figure 19) en transmission (b1) et en réflexion (b2) et avec l'utilisation d'une couche d'épaisseur constante (profil (a) figure 19) en transmission (a1) et en réflexion (a2).

IV-1b Discussion.

On observe un départ de la quasi-totalité du sodium sur une épaisseur de 4-5 μm . La zone de déplétion a donc pu être localisée. Il y a une très bonne correspondance entre les dimensions de celle-ci et celle de la zone non linéaire obtenue par les simulations des franges de Maker. On peut donc en conclure que le champ interne responsable de la génération de second harmonique est directement corrélé au départ du sodium à l'anode. Cette observation amène, tout de même, des questions en ce qui concerne l'intensité de ce champ interne. Si l'on considère que le sodium est la seule entité à migrer lors du poling (hypothèse du modèle du paragraphe II-2), on peut déduire le profil du champ induit en intégrant la loi de Poisson :

$$d(E_{\text{int}})/dx = (\rho(x) - n)e/\epsilon$$

E_{int} : Champ électrique statique.

n : Concentration volumique de charges négatives considérées comme constante.

$\rho(x)$: Profil de concentration des charges positives déduit de la figure 18.

ϵ : Constante diélectrique statique.

On obtient ainsi une valeur maximum du champ à l'interface de 10^{14}V/m . Ce champ est cinq ordres de grandeur trop grand par rapport à la limite acceptable par le matériau ($\approx 10^9\text{V/m}$), et devrait donc conduire à la rupture du verre polarisé. Ces premières observations mettent donc en évidence que le champ colossal induit par la migration du sodium doit être compensé par d'autres processus. Néanmoins, la comparaison des deux profils obtenus par deux expériences indépendantes (figure 21) prouve qu'il y a une corrélation certaine entre la déplétion de sodium et le champ interne.

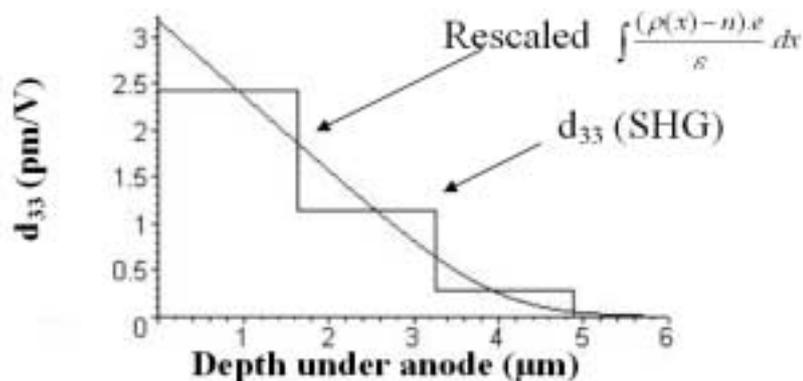


Figure 21: Comparaison des profils de d_{33} ($\chi^{(2)} = 2 * d_{33}$) et du champ interne ($\rho(x)$ est déduit de la figure 18)

IV-2 Mesures diélectriques d'un verre polarisé.

IV-2a Résultats

Pour l'ensemble des données exposées dans cette partie, les échantillons utilisés proviennent d'un même bloc de verre bpn 43. Ils ont tous été polarisés à 230°C sous 2kV pendant 30min. Les expériences ont été effectuées sur un appareil HP 4194. Nous avons travaillé dans le domaine de fréquences allant de 100Hz à 10MHz. L'amplitude de la tension alternative appliquée est $\pm 1V$. Les mesures en température se font à une vitesse de 1K/min entre l'ambiante et 680K. Une mesure sur l'ensemble de la plage de fréquence a une durée d'environ 5 secondes.

La figure 22 présente l'évolution en température de σ_{ac} à basse fréquence (300Hz) et à haute fréquence (3MHz). Pour les basses fréquences, on observe un saut dans la courbe lors de la montée en température. Cet évènement disparaît lors de la redescente en température.

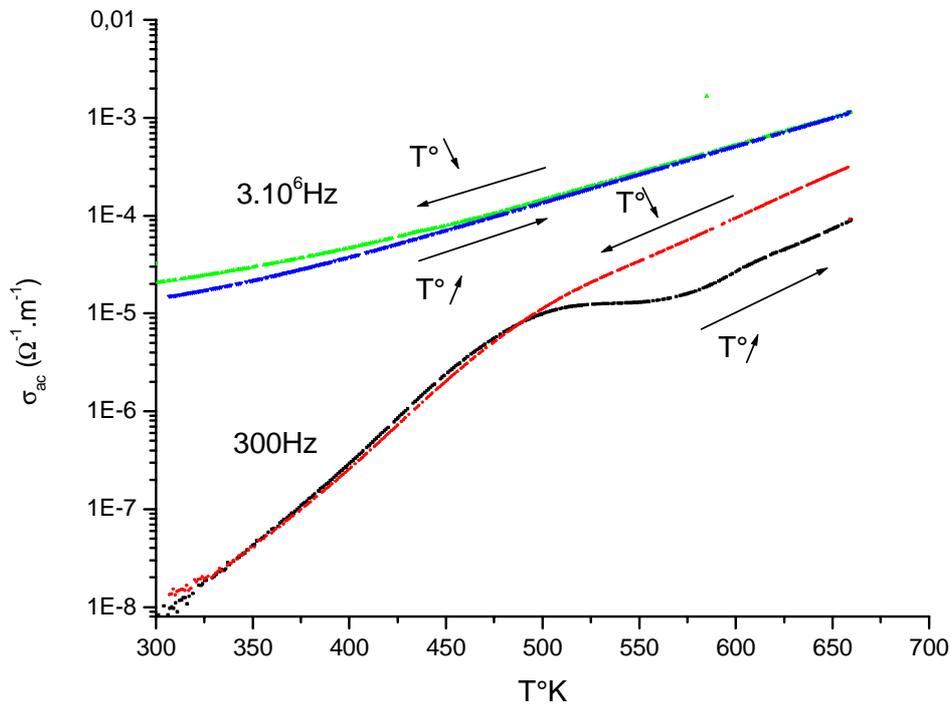


Figure 22 : Représentation de la conductivité d'un échantillon polarisé en fonction de la température à 300Hz et 3MHz.

La figure 23 montre les franges de Maker obtenues avant et après le cycle thermique de la mesure précédente. Le signal de second harmonique a disparu lors de cette mesure. Ces deux premières analyses montrent que la spectroscopie d'impédance est sensible aux effets du traitement de poling.

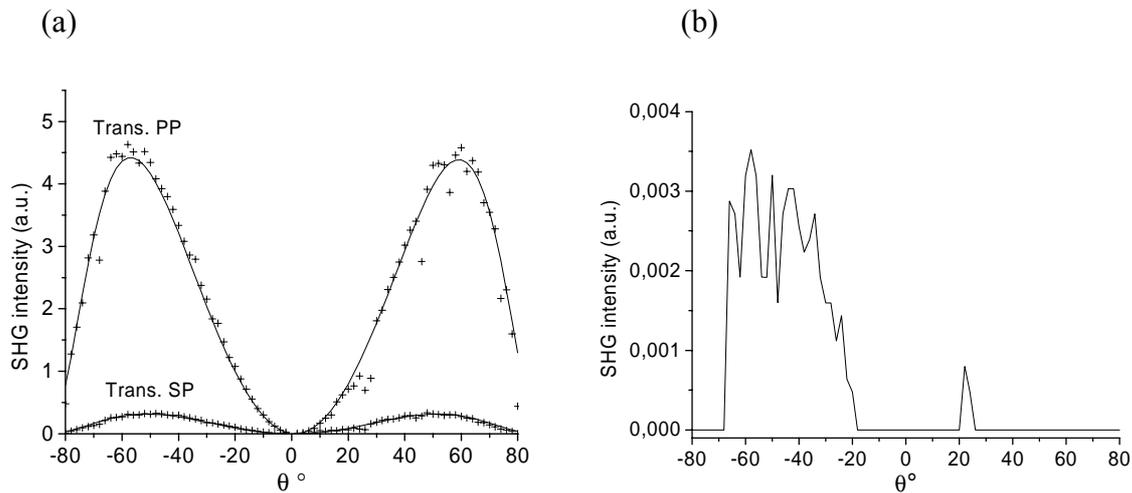


Figure 23 : Franges de Maker d'un verre polé bpn43 (230°C, 2kV, 30min) avant (a) et après (b) le cycle thermique utilisé pour la mesure électrique.

La représentation en fréquence de ϵ' et de σ_{ac} d'un échantillon polé bpn43 est présentée en figure 24.

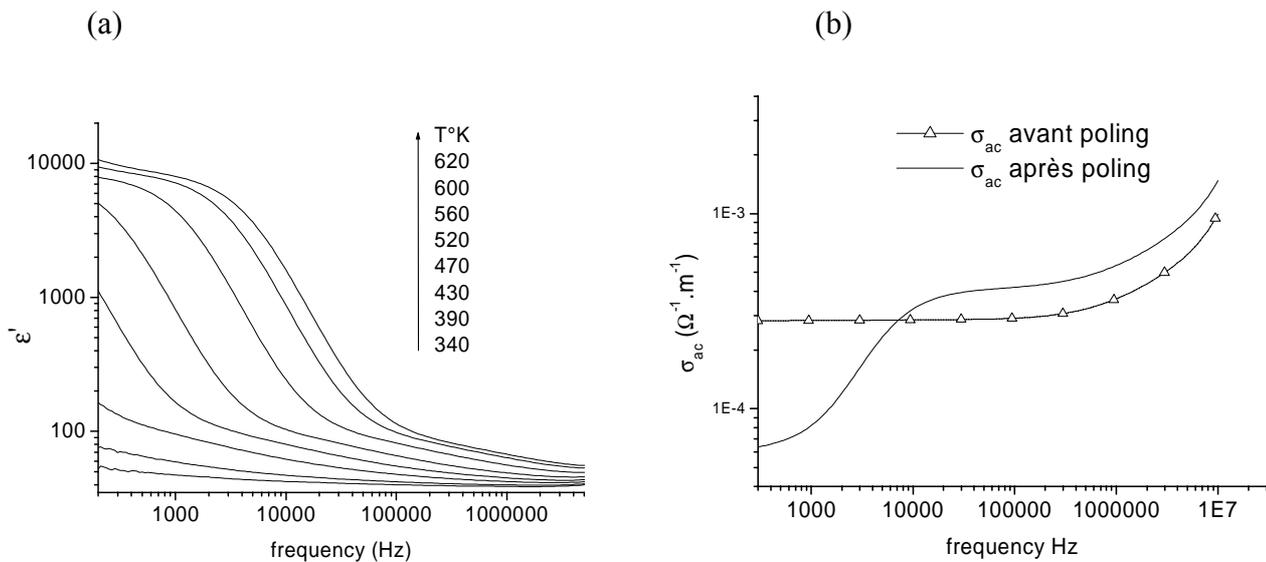


Figure 24 : (a) Evolution de ϵ' en fréquence d'un échantillon bpn43 polé (230°C, 2kV, 30min). (b) Conductivité d'un verre bpn43 avant et après traitement à une même température de 600K.

L'évolution de ϵ' et σ_{ac} présente un phénomène de relaxation de forte amplitude dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^5 Hz.

Les diagrammes d'impédance (Z'' en fonction de Z') d'un échantillon avant et après poling sont présentés en figure 25. Avant poling, on observe un seul demi cercle : le sommet correspond à la fréquence $f=1/(2\pi.\tau)=1/(2\pi.R.C)$ et le diamètre la résistance R du verre. Après poling, on peut observer les trois-quarts d'un deuxième demi cercle beaucoup plus grand. Ce deuxième demi cercle prouve que dans le cas de l'échantillon polarisé, la spectroscopie d'impédance peut clairement discerner la présence de deux milieux de propriétés différentes.

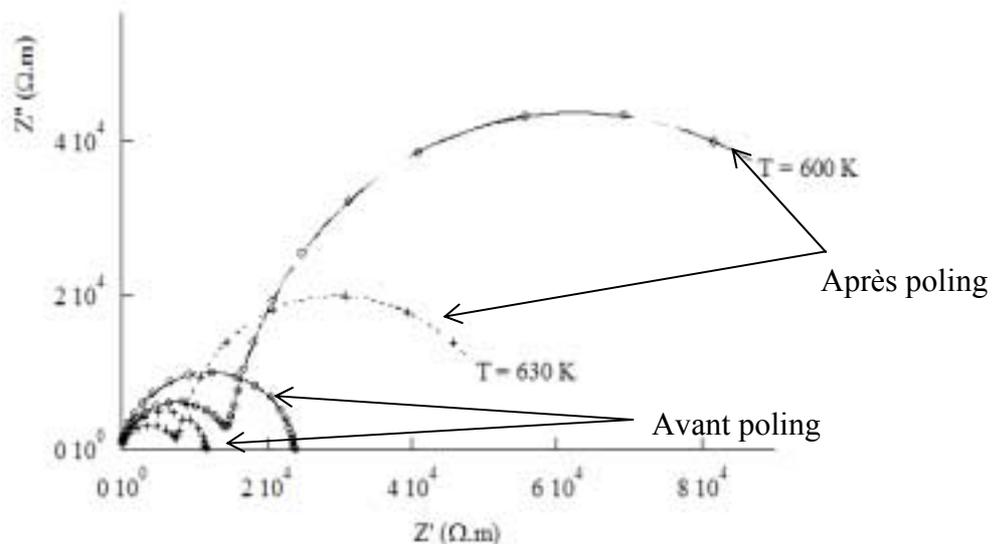


Figure 25 : Diagrammes d'impédance d'un échantillon avant et après poling à 600 et 630K.

On peut donc interpréter la relaxation, dans l'évolution en fréquence de ϵ' et σ_{ac} , par la juxtaposition de deux milieux.

IV-2b Description du modèle à deux couches.

Les observations faites en microscopie et en mesure optique ont montré que les effets du traitement sont très homogènes sur l'ensemble de la surface polarisée. On a aussi montré que le modèle à deux couches utilisé dans l'analyse des franges de Maker est tout à fait adapté à nos échantillons. On obtient, par cette technique, l'épaisseur de la zone non linéaire créée au

dixième de micron près. Pour interpréter le processus de relaxation diélectrique observé sur le verre polarisé, on utilise un modèle à deux couches possédant deux épaisseurs différentes d_1 et d_2 , une surface unitaire et représentées par deux circuits RC parallèle en série (figure 26).

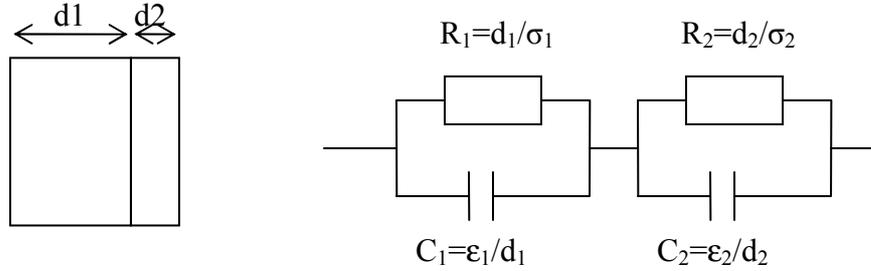


Figure 26: Représentation schématique de deux couches représentées par deux circuits RC parallèle en série (surface unitaire).

Considérons une capacité complexe C^* , intégrant donc les pertes par conductivités (R). Le circuit modèle, présenté ci-dessus, nous amène donc à écrire :

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_1^*} + \frac{1}{C_2^*} \Rightarrow \frac{d}{\epsilon^*} = \frac{d_1}{\epsilon_1^*} + \frac{d_2}{\epsilon_2^*} \Rightarrow \frac{d}{\epsilon^*} = \frac{d_1}{\epsilon_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} + \frac{d_2}{\epsilon_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega}} \quad \text{avec } d=d_1+d_2$$

On obtient alors l'expression de la constante diélectrique complexe en fonction des paramètres de chacune des couches :

$$\epsilon^* = d \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \omega^2 - \sigma_1 \sigma_2 - j \omega (\sigma_1 \epsilon_2 + \sigma_2 \epsilon_1)}{(d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1) \omega^2 - j \omega (d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1)}$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, on remonte à l'expression de la constante diélectrique réelle ϵ' et de la conductivité $\sigma = \omega \epsilon''$:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad \sigma(\omega) = \frac{\sigma_s + \sigma_\infty \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}$$

Les termes ε_∞ , ε_s , σ_∞ , σ_s et τ étant fonction des paramètres de chacune des couches :

$$\tau = \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{\frac{d_1 + d_2}{\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}}}$$

$$\varepsilon_s = \frac{d_1 + d_2}{\left(\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}\right)^2} \left(\frac{d_1 \varepsilon_1}{\sigma_1^2} + \frac{d_2 \varepsilon_2}{\sigma_2^2} \right)$$

$$\sigma_\infty = \frac{d_1 + d_2}{\left(\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right)^2} \left(\frac{d_1 \sigma_1}{\varepsilon_1^2} + \frac{d_2 \sigma_2}{\varepsilon_2^2} \right)$$

$$\sigma_s = \frac{d_1 + d_2}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}}$$

Le modèle utilisé fut développé par Volger en 1960 [26]. Il amène a une expression de ε' équivalente de celle du modèle de Debye. L'avantage du modèle utilisé, dans le cas de nos verres conducteurs ioniques, est qu'il tient intrinsèquement compte de la conductivité des matériaux. Son utilisation sur le verre polarisé devrait permettre de remonter aux propriétés diélectriques de la zone non linéaire créée à l'anode.

IV-2c Simulation de la conductivité ac d'un verre polarisé sur la base du modèle à deux couches.

Du fait de l'importante conductivité ionique des verres bpn, l'analyse des données a été faite sur la conductivité ac. Les valeurs des épaisseurs des couches sont données par l'analyse des franges de Maker. Elles ont été fixées pendant les calculs. Pour chaque température, l'ajustement est conduit avec quatre paramètres : ε_1 , ε_2 , σ_1 et σ_2 . L'équation générale utilisée comporte alors l'expression de la conductivité du modèle à deux couches et un terme lié à la conductivité ac dont l'influence ne se manifeste qu'aux hautes fréquences :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_s + \sigma_\infty \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} + A \omega^n$$

Les résultats obtenus pour des températures comprises entre 620 et 530K, dans le domaine de fréquence 300Hz-3MHz sont représentés en figure 27.

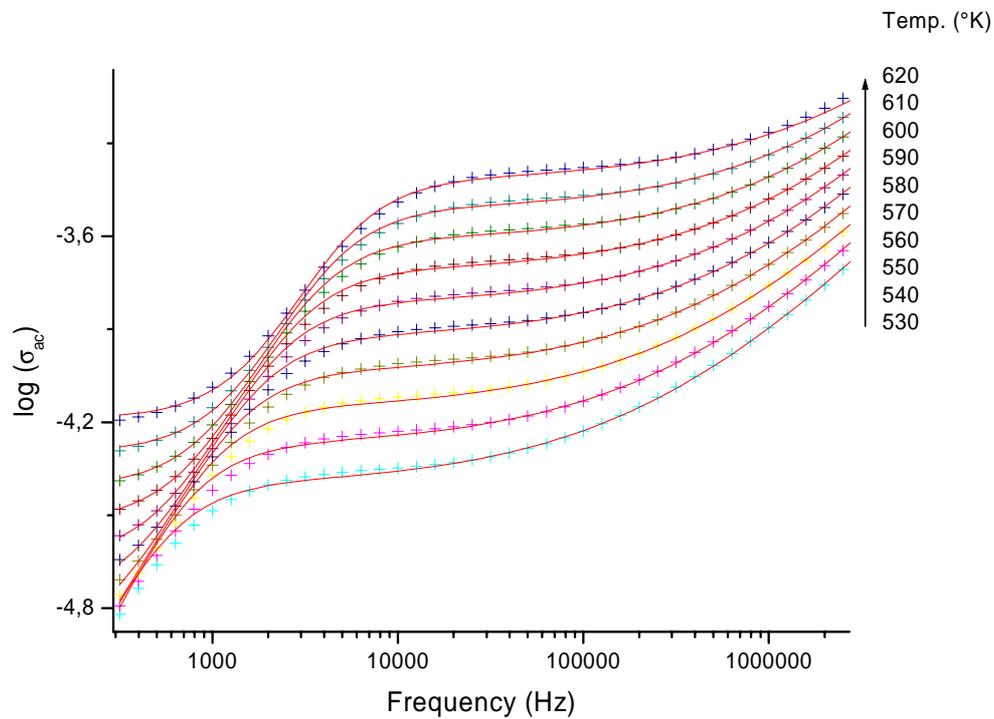


Figure 27 : Données expérimentales (+) et résultats des simulations (-) de σ_{ac} pour différentes températures.

L'allure générale des simulations est en accord avec les données expérimentales. Le modèle converge vers une solution unique pour chacune des températures. La synthèse des résultats est présentée en tableau 7 et figure 28.

d_1	d_2	$\epsilon_1 (\pm 2\%)$	$\epsilon_2 (\pm 2\%)$	R
800 μm	3.4 μm	40	47.5	>0.998

Tableau 7: Valeurs des épaisseurs (fixées), des constantes diélectriques (ajustées et trouvées constantes à $\pm 5\%$ pour l'ensemble des températures) des couches 1 (bulk) et 2 (couche non linéaire) et du paramètre de reliabilité R. Les données présentées sont valables pour l'ensemble des températures étudiées.

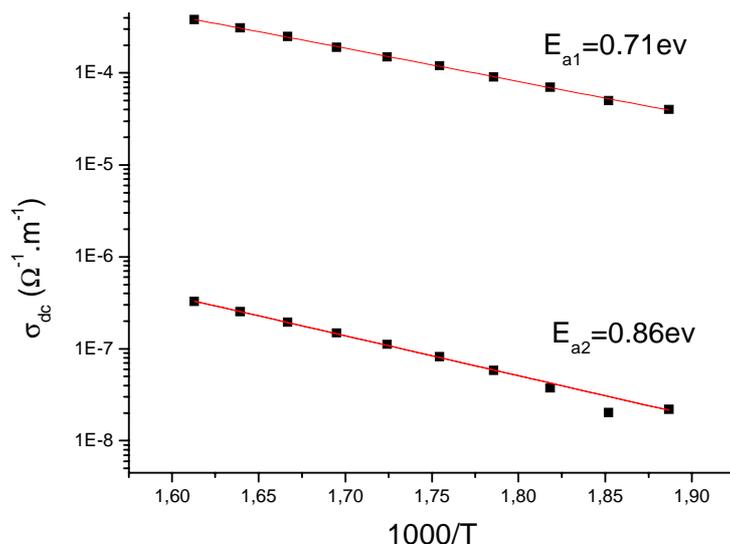


Figure 28 : Diagramme d'Arrhenius des conductivités dc de chacune des couches.

Lors des calculs, on a pu se rendre compte que la valeur de l'épaisseur de la zone non linéaire influence de façon importante l'allure des simulations. On note que l'épaisseur obtenue par analyse des franges de Maker convient à l'ajustement des données diélectriques.

Concernant les valeurs de ϵ' pour chacune des deux couches, le résultat des ajustements montre qu'elles restent constantes ($\pm 2\%$) pour l'ensemble des températures. Cette observation est en accord avec l'analyse du verre avant polarisation. En effet, sur la figure 23 du paragraphe VI du chapitre 2, les valeurs de ϵ' pour chacune des températures peuvent être observées à haute fréquence (hors de l'influence de la conductivité). Elles restent relativement constantes et de l'ordre de 40. La variation de ϵ' entre les deux couches ne peut pas être considérée comme significative.

L'effet le plus important est observé sur la conductivité dc. On obtient un facteur 10^3 entre la conductivité du bulk et celle de la couche non linéaire. Les énergies d'activation sont très proches. Ceci tend à montrer que le processus de conduction est le même dans les deux couches. La conductivité est donc beaucoup plus faible dans la zone polarisée du fait que les entités mobiles sont beaucoup moins nombreuses. Ceci est en accord avec la déplétion de sodium décrite précédemment. Ce résultat est tout à fait original et confirme les dosages effectués sur la tranche en EDS.

Pour finir, notons que nous n'avons pas détecté l'influence de la dépolarisation, due à la diffusion du sodium. La vitesse de rampe en température, utilisée lors des mesures, semble donc être suffisamment rapide pour que la dépolarisation du matériau soit négligée.

Cependant, cette technique pourrait nous renseigner sur la cinétique de dépoléarisation en effectuant des mesures à température constante.

En conclusion, aux vues de la qualité des ajustements et de la simplicité du modèle utilisé, la spectroscopie d'impédance peut s'avérer être un outil intéressant dans la caractérisation de verre polarisé riche en cations mobiles.

IV-3 Changements structuraux.

IV-3a Résultats de l'analyse en spectroscopie vibrationnelle du verre polé.

Les premières analyses des échantillons après poling ont montré la présence d'une déplétion en sodium à l'anode. Le calcul du champ statique généré par un tel gradient de concentration est en contradiction avec les mesures d'optiques non linéaires et irréaliste par rapport au champ de claquage du matériau. Un des phénomènes pouvant compenser le champ induit par le départ du sodium est une restructuration locale du réseau vitreux. Une analyse par spectroscopie IR et Raman du verre polarisé a ainsi été réalisée pour essayer de mettre en évidence un effet du traitement de poling sur la structure locale du verre.

L'analyse en spectroscopie IR se fait en réflexion spéculaire (voir annexe 1). Sur le même échantillon, on effectue l'analyse de la génération de second harmonique ainsi qu'un spectre IR à l'anode et à la cathode. Par la suite, on polit graduellement l'anode. A chaque étape du polissage, on mesure la génération de second harmonique et on effectue un spectre IR de l'anode polie. La figure 29 présente les spectres IR ainsi que les intensités de second harmonique obtenues. Le détail des résultats des simulations des franges de Maker pour chaque étape du polissage est disponible dans le tableau 7.

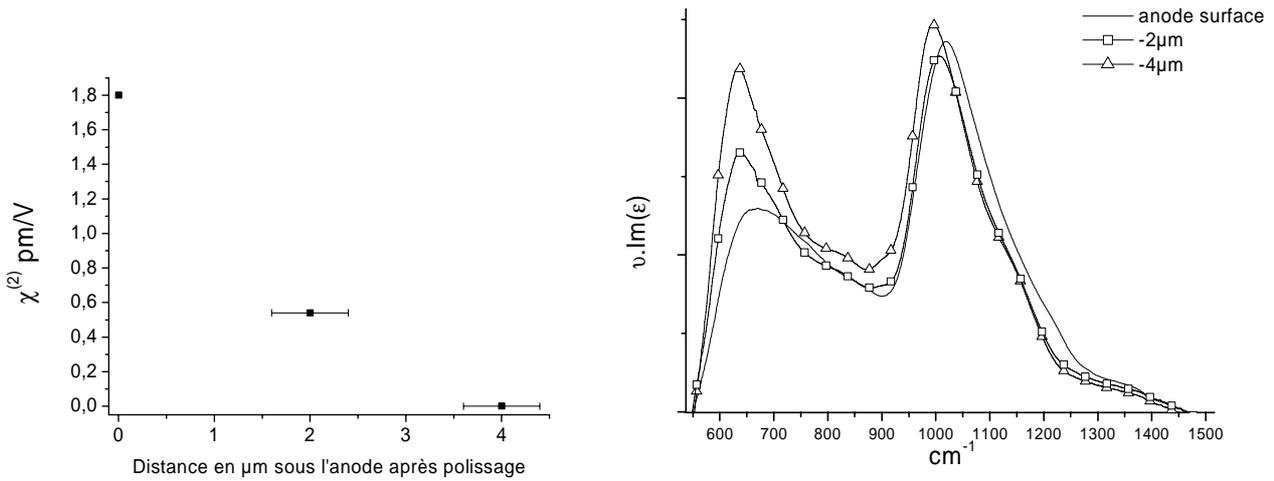


Figure 29 : Résultats des simulations des franges de Maker d'un échantillon bpn40 après un polissage de 2 et 4 μm .

Mesure 1 : Après poling	
$\chi^{(2)}$ (pm/V)	L (μm)
1.8	4.6
Mesure 2: Anode poli 2μm	
$\chi^{(2)}$ (pm/V)	L (μm)
0,54	1,9
Mesure 3: Anode poli 4μm	
$\chi^{(2)}$ (pm/V)	L (μm)
0	0

Tableau 7 : Résultats des simulations des franges de Maker pour chaque étape de polissage de l'anode.

L'épaisseur de la zone non linéaire ajustée est en accord avec les mesures d'épaisseur lors du polissage. Le signal de second harmonique n'est pas constant, il est maximum à l'interface et diminue linéairement sur l'épaisseur de la zone non linéaire. En ce qui concerne l'analyse IR, d'importants effets sont observés sur le spectre de l'anode avant polissage. Les spectres du verre avant traitement, de la cathode et de l'anode polie 4 μm sont par contre rigoureusement identiques. Le spectre après un polissage de 2 μm est intermédiaire entre celui de l'anode et celui après un polissage de 4 μm . Les effets les plus importants sont observés au niveau des modes de vibrations du réseau niobate (500-900 cm^{-1}).

Pour faciliter l'interprétation des spectres IR, il a été fait une décomposition des spectres de l'anode et de l'anode polie 4 μ m. Les modes de vibrations sont les mêmes que dans la partie IV-1 du chapitre 2.

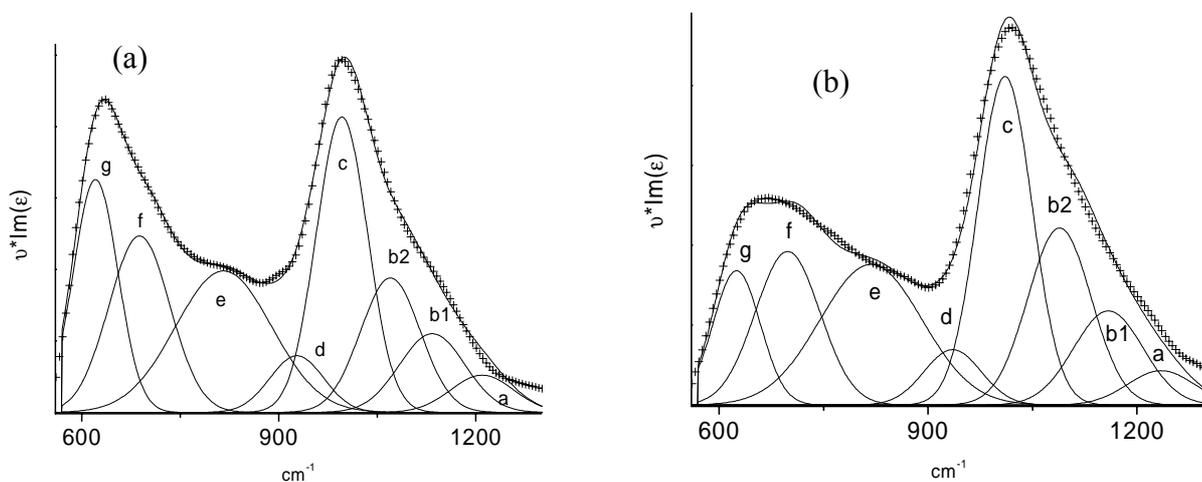


Figure 30 : Décompositions des spectres IR de l'anode (b) et de l'anode polie 4 μ m (a)

Label des gaussiennes		bpn40 poli 4 μ m		Anode bpn40	
		cm ⁻¹	Intensité normalisée	cm ⁻¹	Intensité normalisée
g	Nb-O-Nb 3D	621	0,15	625	0,09
f	Nb-O-Nb	687	0,16	698	0,14
e	Nb-O-P	816	0,20	818	0,20
d	ν_{as} P-O-P	927	0,04	935	0,04
c	ν_{as} (PO ₄) ³⁻	996	0,22	1010	0,25
b2	ν_{as} (PO ₃) ²⁻ low frequency	1070	0,12	1088	0,16
b1	ν_{as} (PO ₃) ²⁻ high frequency	1133	0,08	1159	0,09
a	ν_{as} (PO ₂) ⁻	1209	0,03	1234	0,03

Tableau 8 : Résultats des décompositions des spectres IR.

En Raman, l'analyse a été effectuée sur la tranche de l'échantillon polarisé. La figure 31 présente les spectres obtenus du côté du bulk et du côté de l'anode. Comme en IR, l'analyse

par spectroscopie Raman montre la présence d'une restructuration du réseau niobate dans la zone non linéaire.

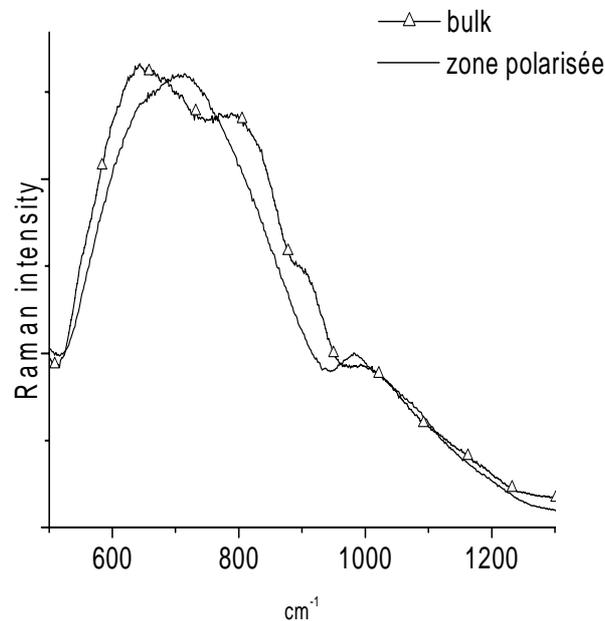


Figure 31 : Spectre Raman du bulk et de la zone polarisée d'un échantillon bpn40 polé (230°C, 2kV, 30min).

IV-3b Discussion

→Le réseau phosphate :

Les intensités relatives à chacun des modes de vibrations du réseau phosphate restent constantes. On note cependant un important décalage de l'ensemble des modes d'environ 20 cm^{-1} vers les plus hauts nombres d'onde. Le départ du sodium qui ne joue plus son rôle d'ion compensateur, peut être à l'origine d'une augmentation de l'ensemble des constantes de forces qui entraînerait un tel décalage. Cet effet peut donc être dû à la présence du champ statique induit par le traitement de poling.

→Le réseau niobate :

Le spectre Raman de l'anode forme une large bande pointant à 700 cm^{-1} . On observe à la fois en IR et en Raman une baisse importante du mode correspondant aux octaèdres les plus réguliers formant un réseau 3D où tous les octaèdres NbO_6 sont liés par leurs sommets. En

Raman, l'épaulement à 900cm^{-1} relatif aux octaèdres NbO_6 possédant une liaison non pontante vers un ion sodium disparaît.

Le réseau niobate peut toujours être considéré comme 3D (une majorité des modes de vibrations est inférieure à 750 cm^{-1}), mais les octaèdres NbO_6 sont beaucoup plus distordus. On retrouve dans les cristaux $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ainsi que dans le cristal $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, des modes de vibrations proches en fréquence de celle obtenue dans la zone polée (IV-1b chapitre 2). Ces structures cristallines sont pourtant très différentes. Dans les structures $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, les octaèdres non réguliers présentent des arrêtes communes. Pour $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, les entités NbO_6 sont distordues car elles possèdent au minimum une liaison avec un phosphate. Il n'est donc pas possible de trancher sur une restructuration particulière du réseau niobate.

IV-4 Discussion générale

La mesure de génération de second harmonique a montré que l'on peut générer des non linéarités d'ordre deux de l'ordre de quelques picomètres par volt. En considérant l'équation $\chi^{(2)}=3.E_{int}.\chi^{(3)}$ et une valeur de $\chi^{(3)}$ de l'ordre de $5.10^{21}m^2/V^2$ (mesure effectuée par Cardinal sur un échantillon bpn43[21]), le champ interne induit par le poling doit être de l'ordre de $10^8V/m$. Notons que cette valeur est en accord avec le champ électrique appliqué lors du poling. En effet, la tension que l'on applique (comprise entre 1000 et 2000 V) est efficace sur environ $4\mu m$ ce qui induit bien un champ de l'ordre de $10^8V/m$.

Le dosage du sodium sur la tranche du verre polarisé et les mesures en spectroscopie d'impédance ont montré que le traitement de poling induit une complète déplétion du sodium à l'anode. La charge volumique générée par cette déplétion pour un verre bpn45 (concentration volumique de sodium égale à $10^{27}at/m^3$) est théoriquement égale à $0,6.10^8 C/m^3$. Ceci est en accord avec les mesures de courant, lors du poling, qui donnent une quantité de charges déplacées par volume de l'ordre de $0,3.10^8 C/m^3$.

Le calcul du champ est obtenu par l'intégration de l'équation de Poisson. Considérons que le sodium est le seul cation à migrer et que les charges négatives sont immobiles. Le profil de la concentration volumique de sodium peut être approximativement représenté par une fonction créneau égale à 0 sur $4\mu m$ puis $10^{27}at/m^3$ sur le reste du bulk. Le champ induit est alors maximum à l'anode ($10^{14}V/m$) et décroît linéairement jusqu'à s'annuler. On obtient donc un rapport de $10^6V/m$ entre la valeur attendue et celle obtenue par le calcul en considérant que le sodium est la seule charge à bouger. Le départ du sodium doit donc être compensé afin d'obtenir un champ équivalent à celui appliqué lors du traitement.

La première hypothèse est de considérer les charges négatives c'est-à-dire les oxygènes comme mobiles. Cela induit la rupture de liaisons covalentes pour permettre la mise en commun d'un oxygène entre deux atomes. Le départ de deux sodiums doit alors être compensé par celui d'un oxygène. Si l'on raisonne en terme de nombres d'atomes par volume, cela équivaut au départ d'un oxygène sur quatorze dans l'ensemble du réseau vitreux.

Plusieurs hypothèses de réarrangements structuraux peuvent être faites :

- i) Dans le réseau niobate, la création d'octaèdres de niobium à arrêtes communes à la place de sommets communs peut être envisagé. Cela est en opposition avec les règles de Zachariasen concernant les structures vitreuses et impliquerait donc une cristallisation des clusters de niobium observés lors de l'analyse structurale des verres à forte concentration en Nb_2O_5 . La mise en évidence de cristallisation lors du traitement de poling a déjà été montrée sur de la silice [27]. Cette hypothèse ne doit donc pas être négligée.
- ii) Dans le réseau phospho-niobate, un départ de l'oxygène peut être dû à la mise en commun d'un oxygène entre atome de phosphore et de niobium via une liaison Nb-O-P.

Ces deux propositions entraîneraient la formation d'octaèdres de niobium irréguliers, ce qui est en accord avec la seule conclusion qu'a pu apporter l'étude de la structure locale de la zone polée par spectroscopie IR et Raman.

La deuxième possibilité concerne une possible injection de charges à l'anode. Dans le cas de la silice, de nombreuses publications [4, 18] font l'hypothèse d'injection de protons H^+ . Dans ce cas, l'anode ne doit plus être considéré comme bloquante et l'hydrogène viendrait remplacer le sodium dans ses sites. Cependant en IR, aucune bande liée à des liaisons OH n'a été détectée. De plus si l'anode n'est pas bloquante, aucun champ statique ne doit être induit dans le matériau. Cette hypothèse n'est donc pas la plus probable. Afin d'éclaircir ce point, il est envisageable d'effectuer des traitements de polarisation sous différentes atmosphères.

Une dernière hypothèse est de considérer, au sein de la matrice vitreuse, une compensation du champ à l'échelle **microscopique**, par la création de « dipôle » autour des sites laissés vacants par le départ du sodium.

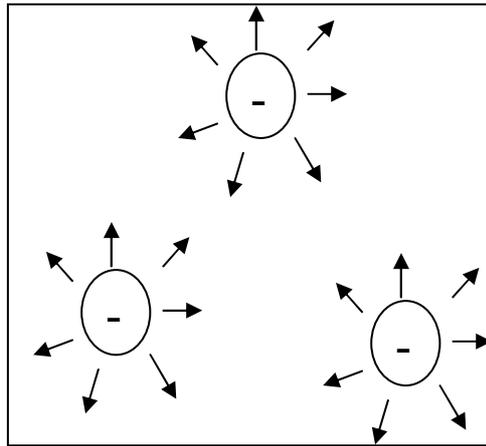


Figure 32 : Schéma représentant la compensation du champ induit par le départ du sodium par la création de dipôle autour de ses sites.

On peut imaginer, dans le réseau niobate, une polarisation de forte intensité provenant d'une légère distorsion de l'octaèdre (proche d'une polarisation de type ferroélectrique). Un tel processus compenserait une partie du champ local créé par le départ du sodium. Il ne posséderait pas d'orientation privilégiée permettant de le mettre en évidence par des mesures macroscopiques comme la spectroscopie d'impédance. Les effets observés en spectroscopie vibrationnelle (décalage en fréquence sur les modes de vibrations des phosphates, distorsion des octaèdres de niobium) pourraient être dus à une compensation du champ par le réseau vitreux de ce type. Une étude des modes de vibrations basse fréquence en spectroscopie Raman ou Brillouin devrait apporter des données supplémentaires afin de mettre en évidence ce type de phénomène [28].

En conclusion, les mécanismes de création du champ interne dans les verres étudiés sont plus complexes qu'une simple migration de charges positives. Le champ statique induit par la large migration du sodium doit être compensé par d'autres processus. Des effets ont été observés sur la structure locale du verre par spectroscopie vibrationnelle, mais ils ne permettent pas d'effectuer de conclusions probantes. Les hypothèses faites devraient permettre d'orienter les futures expériences, afin de mieux comprendre l'ensemble des mécanismes mis en jeu dans la création du champ statique interne lors du traitement de polarisation.

V- Mécanisme de dépolarisation.

Les résultats précédents ont montré que la non linéarité optique d'ordre deux induite par le traitement de poling thermique est due à une déplétion de sodium à l'anode. Le gradient de charges formé par l'application d'un champ électrique en température est figé à température ambiante. Les caractérisations diélectriques des verres étudiés ont montré que le processus de conduction ionique dans le bulk et dans la couche non linéaire est thermiquement activé. Ainsi, les effets du traitement sont réversibles : avec la température, le sodium diffuse dans le verre et annule le champ interne. Les verres polarisés n'étant pas à l'équilibre thermodynamique, il est important de connaître la durée de vie du traitement en fonction de la température.

L'idéal est alors de pouvoir mesurer la décroissance du signal de second harmonique à différentes températures constantes [12]. Nos moyens techniques n'ont pas permis d'effectuer ce type d'expérience pour des températures supérieures à 130°C. Aucune décroissance du signal n'a été observée à une température de 130°C pendant une durée d'une heure. Nous avons donc opté pour une étude de la cinétique de dépoling par l'intermédiaire de la mesure des courants de diffusion.

Les échantillons utilisés sont des verres bpn43 polarisés à 230°C avec 2kV pendant 30min. Deux électrodes en platine sont déposées par pulvérisation cathodique sur chaque face de l'échantillon (anode et cathode). La mesure de courant est effectuée sur un picoampèremètre Keithley 236. La gamme de température de travail est comprise entre 300 et 700°K.

La figure 33 présente l'évolution du courant de dépoling mesuré lors d'une rampe en température de 1°K/min. La courbe obtenue a une allure d'exponentielle. Les courants mesurés sont importants, ils dépassent le microampère pour des températures supérieures à 650°K. L'encart montre que le courant de diffusion est supérieur au bruit de l'appareillage (0.5nA dû à l'alimentation électrique du four) lorsque l'on dépasse 500°K.

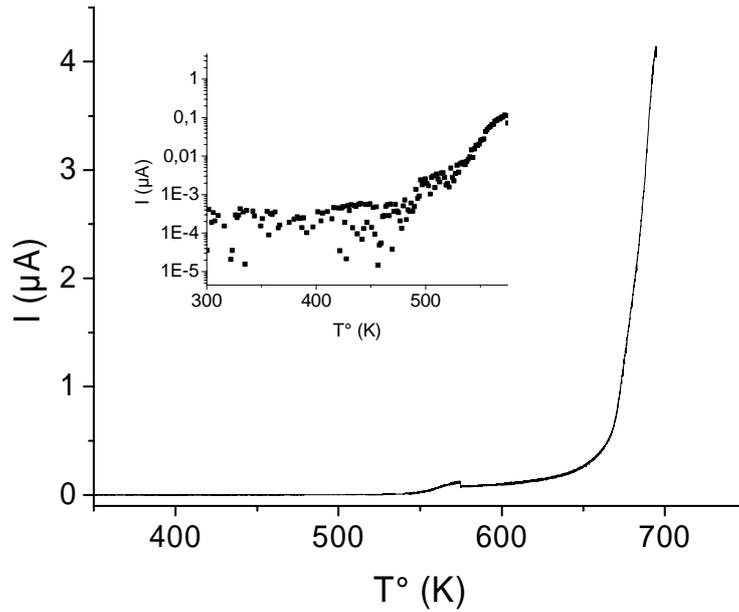


Figure 33: Courant de diffusion en fonction de la température d'un échantillon bpn43 polarisé à 230°C avec 2kV pendant 30min.

Pour suivre la cinétique de dépolérisation du verre, le courant $i(t)$ a été mesuré à température constante. Cette expérience pose des problèmes : pour les hautes températures, la vitesse de chauffe influe de façon importante sur les valeurs mesurées car la dépolérisation commence avant que la température de l'échantillon n'atteigne la consigne. Pour les basses températures, le courant est faible et donc la durée de l'expérience très importante. Les expériences effectuées pour des températures inférieures à 550°K n'ont pas été concluantes.

La figure 34 présente le courant de dépolérisation mesuré à 570°K. Le courant décroît avec le temps jusqu'à tendre vers des courants nuls. Aucun signal de second harmonique n'a été mesuré après cette expérience.

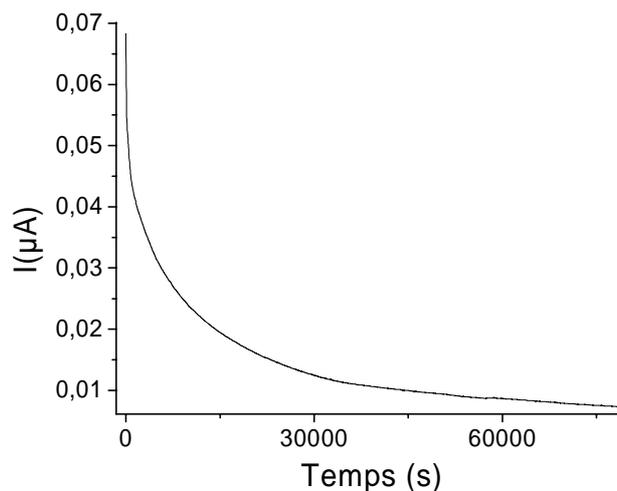


Figure 34: Courant de dépolarisation fonction du temps mesuré à 570°K.

Quatre expériences de ce type ont pu être obtenues à 570, 580, 600 et 620°K. L'objectif est alors de remonter à une durée de vie du traitement à température ambiante. Le processus mesuré étant thermiquement activé, il est alors possible de simuler les données expérimentales par une exponentielle atténuée du type : $i(t)=\exp[-(t/\tau)^\alpha]$. τ correspond au temps de relaxation moyen et α traduit la distribution des temps de relaxation autour de la valeur moyenne τ . Les ajustements obtenus sont tout à fait satisfaisants mais les paramètres ajustables étant corrélés, il est difficile d'obtenir une solution sans une forte incertitude. De plus, la gamme de température exploitable étant restreinte (environ 50K), aucune conclusion certaine n'a pu être obtenue. Il est donc impossible par ce type d'expérience de remonter à un temps caractéristique de dépolarisation à température ambiante.

En conclusion, l'ensemble des mesures électriques effectuées sur nos échantillons a montré que le processus de dépolarisation lié à la diffusion du sodium est thermiquement activé. Ces expériences ont confirmé la stabilité des effets du traitement pour des températures inférieures à 500°K. Afin de confirmer ces résultats, il serait intéressant de pouvoir mesurer la décroissance du signal de second harmonique en température.

REFERENCES CHAPITRE 3:

1. V. Rodriguez and C. Sourisseau, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), p.2650.
2. M.G. Kazyk, C.W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*, Marcel Dekker Inc. , New York (1998), 1-36.
3. Y. Quinquempois, N. Godbout and S. Lacroix, *Phys. Rev. A*, 65, 43816 (2002).
4. N. Godbout, S. Lacroix, *J. of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 338-348.
5. A. Kudlinski, Y. Quinquempois, M. Leleck, H.Zeghlache, G. Martinelli, *Bragg Gratings Photosensitivity and poling in Glass Waveguides* (2003) 265-7.
6. A.L.C. Triques, I.C.S. Caralho, M.F. Moreira, H.R. Carvalho, R. Fischer, B. Lesche, W. Margullis, *Appl. Phys. Letter*, 82 (18), (2003), 2948.
7. V. Nazabal, Thèse de l'université de Bordeaux I, (1999).
8. B. Ferreira, Thèse de l'université de Bordeaux I, (2002).
9. K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *Optics Letters*, 25 n°4 (2001)251.
10. K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. Appl. Phys.*, 79 (7), (1996) 3798.
11. K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *J. Ceram. Soc.*, 84(1), (2001),214-17.
12. K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(1), (2002), 54.
13. P. Thamboon, D. Krol, *J.appl. Phys.*,93(1), (2003), 32.
14. A. Von Hippel, E.P. Gross, J.G. Jelatis, M. Geller, *Physical Review*, 91(3),(1953),568.
15. N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am. B*,11(4), (1994), 665.
16. A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, *Eur. Phys. J. D*, 1, (1998), 223-226.
17. T.M. Proctor, P.M. Sutton, *The journal of Chemical Physics*, 30(1), (1959), 212.
18. T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R.A. Myers, *J. of Non Cryst. Sol.*, 242, (1998), 165-176.
19. H. Guillet de Chatellus, S. Montant, E. Freysz, *Optics Letters*, 25(23), (2000), 1723.
20. T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem and S. Leboiteux, *J. of Non Cryst. Sol.*, 222 (1997), p.228.
21. T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem et. al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, t.33 (1996), p.597.
22. A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, A.A. Vetrov, O.V. Yanush, *Optical Materials*, 21 (2003), p.749.
23. A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, B. Lazoryak, V. Rodriguez, F. Adamietz, *J. of Solid State Chem.*, (In press) (2005).
24. D. Braga, B. Poumellec, V. Cannas, G. Blaise, Y. Ren, M. Kristensen, *J. Appl. Phys*, 96(1), (2004), 885.

25. V.Daniel, *Dielectric Relaxation*, Academic Press Inc. London and New York, 1967
26. J. Volger, *Prog. Semicond.*, 4, (1960), 209.
27. C. Cabrillo, F.J. Bermejo, J.M. Gibson, J.A. Johnson, D. Faccio, V. Pruneri, P.G. Kazansky, *Appl. Phys. Letter*, 78(14), (2001), 1991.
28. Z.X. Shen, X.B. Wang, M.H. Kuok, S.H. Tang, *J. of Raman Spectroscopy*, 29, (1998), 379-384.

CHAPITRE 4 :

Poling thermique des verres
déposés en couche mince

I- Introduction et bibliographie.

A l'heure actuelle, les modulateurs électro-optiques disponibles dans le commerce sont basés sur des matériaux ferroélectriques sous forme de films ou monocristaux de LiNbO_3 ou KTiOPO_4 par exemple. Cependant, les matériaux cristallins ont de nombreux désavantages tels qu'une mise en forme limitée, une anisotropie optique et un coût de fabrication important. Pour que les matériaux vitreux étudiés puissent concurrencer les matériaux cristallins, il est nécessaire qu'ils puissent être déposés en couche mince et, par la suite, polarisés tout en conservant leur caractère vitreux.

Si l'on fait un bilan des résultats de la littérature sur les systèmes vitreux sous forme de couche mince possédant des propriétés ONL d'ordre deux, on peut noter les résultats obtenus précédemment dans le groupe matériaux pour l'optique de l'ICMCB. Ferreira génère une valeur de $\chi^{(2)} = 0.6 \text{ pm/V}$ dans des verres de borophosphate de calcium et niobium déposés en couches minces sur des substrats de verre borosilicate [1]. Okada, en 1992, a publié un $\chi^{(2)}$ de 0.5 pm/V dans des films du verre Corning 7059 polarisés par effet corona [2]. Plus récemment, Luo et coll. décrit la mesure de la génération de second harmonique sur la section d'un guide formé d'un verre silicate au plomb. La réponse non linéaire d'ordre deux est estimée à 15 pm/V [3]. Ozcan obtient 1.6 pm/V sur un guide de silice dopée au germanium [4]. Notons aussi pour le même type de composition, les travaux de Fujiwara, Khaled et coll. : la technique employée est un poling thermique sous irradiation dans l'UV, la non linéarité obtenue est de 25 pm/V [5]. Ces derniers résultats sont surprenants car le $\chi^{(2)}$ est 20 fois supérieur à celui obtenu pour le matériau massif. Néanmoins, l'ensemble des résultats publiés montre qu'il est possible de générer dans une couche mince une non linéarité d'ordre deux au moins équivalente à celle du verre massif. Ce chapitre présente l'élaboration, le poling thermique et la caractérisation de couches minces du verre de composition $0.57*[0.95\text{Na}(\text{PO}_3) + 0.05 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] + 0.43*\text{Nb}_2\text{O}_5$.

II- Mise en forme et poling des couches minces.

II-1 Conditions de dépôt.

La réalisation des couches minces a été effectuée par J.P. Mannaud à l'ICMCB. La technique utilisée est la pulvérisation cathodique radiofréquence. La cible est un verre bpn43, de 5cm de diamètre et 3mm d'épaisseur. Les substrats sont des wafers de silicium (100) dopé n où des lamelles de verres borosilicates. Trois épaisseurs ont été choisies, 3,5 et 7 μm . Les conditions de dépôt sont :

- Distance cible substrat : 60 mm
- Puissance : 60W
- Tension : 340V
- Pression totale : $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
- Le gaz est de l'Argon contenant 3% d'O₂ (ajusté pour éviter la réduction du niobium [1])
- Vitesse de dépôt : 1 μm par heure

Le tableau 1 présente les compositions obtenues par une analyse quantitative en EDS des éléments P,Nb et Na sur des films et la cible bpn43. La composition des films est proche de celle du verre initial mais la concentration en sodium est légèrement inférieure.

	Na (at. %)	Nb (at. %)	P (at. %)	O (at. %)
Film sur silicium (100)	6.4	16.3	9.5	67.7
Cible bpn43	11.2	15.4	8.4	65.0
Cible bpn43 après déposition	14.1	14.8	7.7	63.4

Tableau 1: Composition chimique d'un film déposé sur du silicium (100), de la cible bpn43 et de la cible après déposition. Le taux d'oxygène est recalculé en respectant la stœchiométrie.

II-2 Conditions générales de poling.

Tous les traitements sont effectués sous air. La configuration du traitement dépend du substrat utilisé pour la déposition.

→ Poling des films déposés sur borosilicate :

Pour les films déposés sur lamelle de borosilicate, le substrat est utilisé comme cathode et joue alors le rôle de résistance globale du système. L'anode est du silicium dopé n, la température de poling est 230°C et la tension appliquée 2kV. Malgré de nombreux essais, le film est systématiquement détruit après le traitement. L'observation de la surface du film avant poling par microscopie optique révèle la présence d'irrégularités. Ces irrégularités peuvent fortement influencer la qualité du contact et amener une multiplication de claquages électriques locaux pouvant entraîner la détérioration du film. Néanmoins, un signal de second harmonique a pu être observé. La forte diffusion et l'inhomogénéité spatiale du signal, dues à l'état de surface du film après poling, empêche toute interprétation du signal.

→ Poling des films déposés sur silicium (100) :

Pour les films déposés sur silicium, le substrat est utilisé comme anode. Afin d'obtenir des conditions de traitement similaires à celles du matériau massif, des lames de verres supplémentaires sont intercalées entre le film et la cathode :

- i) En contact direct avec le film, on dispose un verre d'épaisseur 600 μm possédant la même composition que la cible (bpn43). Ce verre permet de diminuer le contraste diélectrique du côté cathode du film.
- ii) A la cathode de l'ensemble du système, on utilise une lamelle de borosilicate de 110 μm d'épaisseur (figure 1). Dans ce cas, comme dans celui des verres massifs, la lamelle de borosilicate évite la réduction du niobium et joue le rôle de résistance principale permettant l'application d'une tension suffisante.

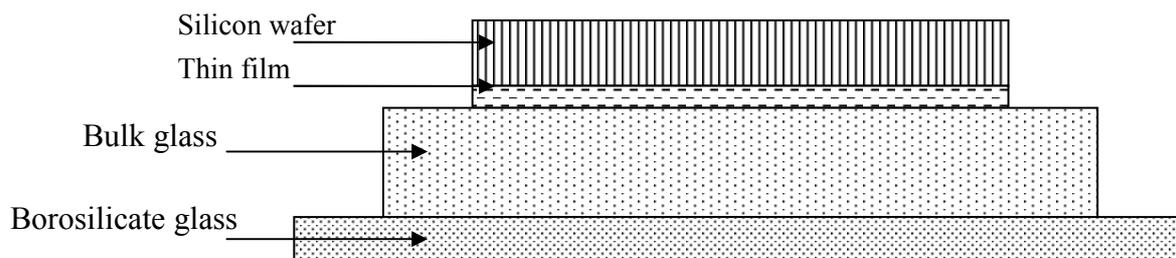


Figure 1: Schéma de la configuration de poling d'un film déposé sur silicium(100).

Les paramètres, température et temps, de traitement ont été fixés à 230°C et 30 min. Ils correspondent aux conditions utilisées pour les verres massifs. Les mesures de courants effectuées lors des essais ont montré que le traitement était effectif avec cette configuration et ces paramètres. Afin d'estimer l'influence de la haute tension, des films de 7 μm d'épaisseur ont été polarisés à 1, 1.5 et 2 kV. Dans les trois cas, un signal de génération de second harmonique important est détecté.

III- Caractérisations des films avant polarisation thermique.

III-1 Mesure optique.

Les films déposés sur lamelle de borosilicate permettent d'enregistrer un spectre d'absorption. Les films sont transparents dans le domaine 400-2000nm. La figure 2 montre une portion réduite du spectre de transmission pour un film de 5 μm d'épaisseur entre 300-900nm. Les oscillations observées sont dues aux multiréflexions de la lumière et sont caractéristiques de l'épaisseur de la couche et de son indice optique.

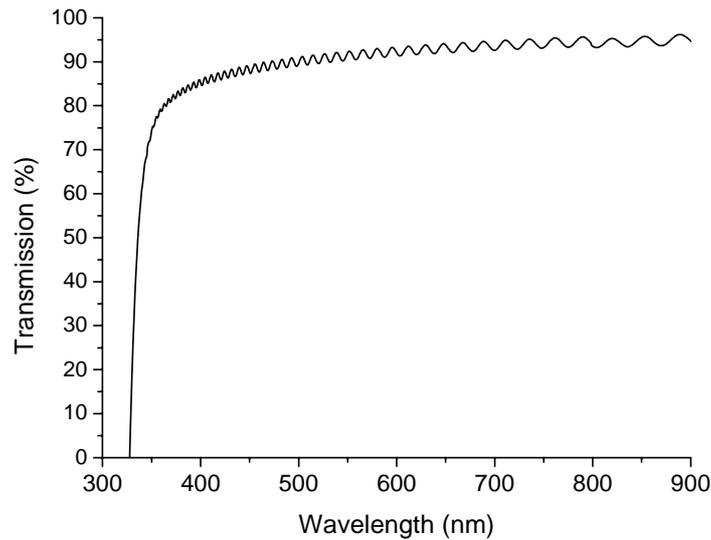


Figure 2 : Spectre de transmission d'un film déposé sur une lamelle de borosilicate.

L'analyse des signaux de réflexion linéaire autour de l'angle de Brewster, des films déposés sur wafer de silicium à 532 et 1064 nm, a été effectuée en prenant en compte l'épaisseur de la couche, des indices de réfraction de la couche et du silicium et de l'absorption du substrat Si (100) [6]. Les ajustements sont présentés en figure 3. Le tableau 2 regroupe les résultats des simulations.

	$n(1064\text{nm}) \pm 0.01$	$n(532\text{nm}) \pm 0.01$	Abs(1064nm) (cm^{-1}) ± 0.1	Abs(532nm) (cm^{-1}) ± 10
Silicon substrate	3.51	4.26	82.2	2300
Film 3 μm thick	1.83	1.90	-	-
Film 5 μm thick	1.83	1.90	-	-
Film 7 μm thick	1.82	1.92	-	-

Tableau 2 : Données obtenues à partir des ajustements de l'analyse de l'angle de Brewster des couches déposées sur Si(100). Le coefficient d'absorption est défini par $\alpha = 2\pi k/\lambda$; n et k sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction.

Les indices optiques linéaires sont très proches pour l'ensemble des couches. Ils sont en accord avec les résultats des verres massifs de même composition (VI Chap.2).

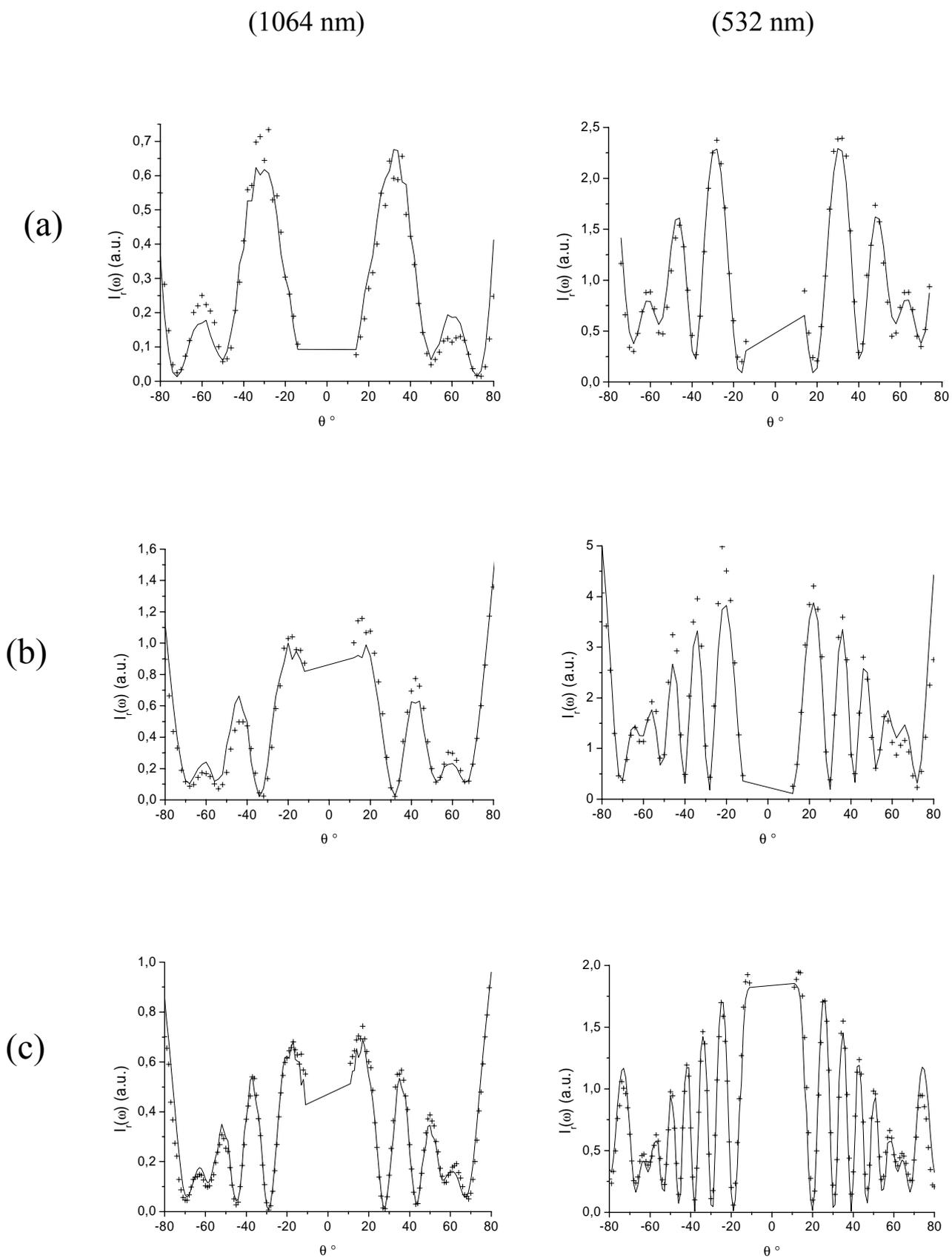


Figure 3 : Signaux de réflexion linéaire à 532nm et 1064nm de films de différentes épaisseurs déposés sur Silicium. ($a=3\mu\text{m}$, $b=5\mu\text{m}$, $c=7\mu\text{m}$).

III-2 Etude de la structure locale du niobium par spectroscopie Raman.

Comme détaillé précédemment, la spectroscopie Raman nous renseigne sur la structure locale du niobium. L'attribution des différents modes de vibrations reste la même que dans le chapitre 2 (partie IV-1). Sur la figure 4, le spectre Raman d'un film d'épaisseur $5\mu\text{m}$ déposé sur un wafer de silicium est comparé à différents spectres de verres massifs bpnx ($x=48, 43$ et 40% de Nb_2O_5).

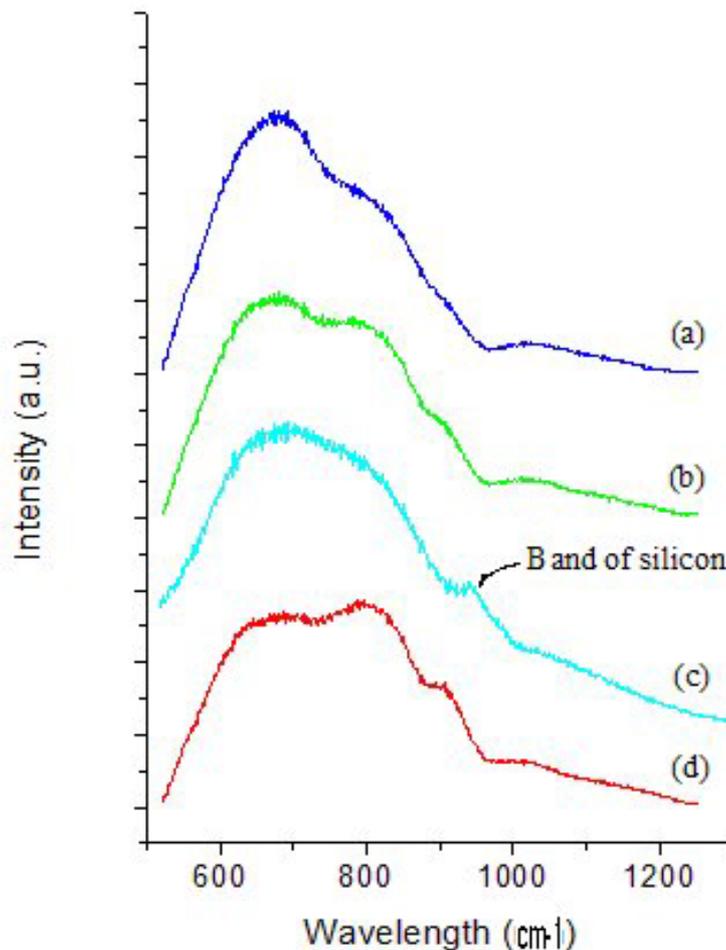


Figure 4: Spectre Raman d'un film ($5\mu\text{m}$) déposé sur $\text{Si}(100)$ (c) comparé aux spectres des verres massifs bpn48(a), 43(b) et 40 (d).

On observe principalement deux bandes à 680 et 780 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux modes de vibrations des liaisons pontantes Nb-O-Nb dans un réseau 3D niobium oxygène et aux modes de vibrations des liaisons Nb-O-P. La bande à 900 cm^{-1}

présente sur le spectre (d), est due aux liaisons courtes Nb-O..Na⁺. Cette bande n'est pas interprétable, sur le spectre du film, à cause de la présence d'un mode de vibration du silicium. La large bande moins intense, comprise à 1000-1200 cm⁻¹, est due au réseau phosphate. Le rapport d'intensité des deux bandes principales est le même pour le film que pour le verre massif bpn43. Ainsi, comme pour les verres massifs, on peut conclure que le niobium forme majoritairement un réseau 3D d'oxyde de niobium. Rappelons, que cette structure particulière joue un rôle important dans la non linéarité d'ordre trois du matériau [7,8,9,10] et par voie de conséquence sur la réponse en second harmonique induite par polarisation thermique.

III- 3 Effet du traitement de poling - Etude du signal de réflexion de second harmonique.

III-3a Résultats.

Du fait de la forte absorption du silicium aux longueurs d'ondes utilisées, l'analyse de la génération de second harmonique se fait en réflexion avec une intensité de faisceau incident plus faible que dans le cas des verres massifs. Si l'intensité du faisceau incident est trop importante, l'absorption du substrat entraîne la détérioration du film et le signal de second harmonique décroît rapidement (figure 5).

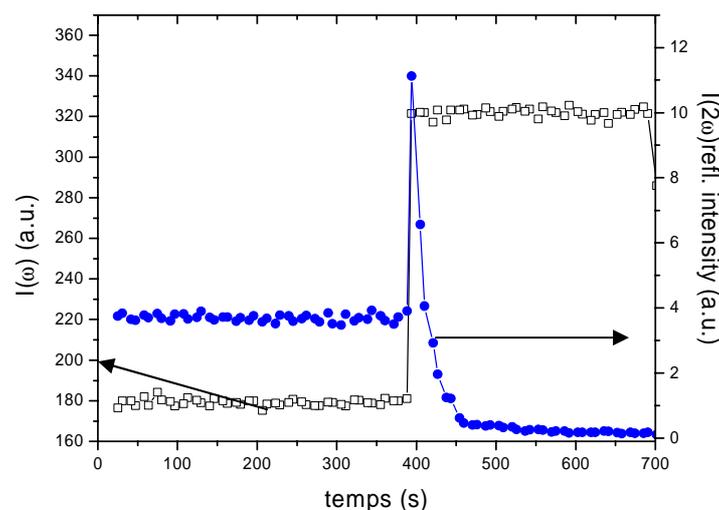


Figure 5 : $I(2\omega)$ (●) en mode réflexion d'un film sur silicium polarisé pour deux intensités du faisceau incident $I(\omega)$ (□).

Les franges de Maker normalisées obtenues pour les trois tensions différentes en polarisation PP sont présentées en figure 6. On observe une augmentation de la réponse de second harmonique quand la tension augmente de 1 à 1.5kV. Pour le film polarisé avec 2kV, le signal mesuré est deux fois moins intense qu'avec une tension de 1.5kV.

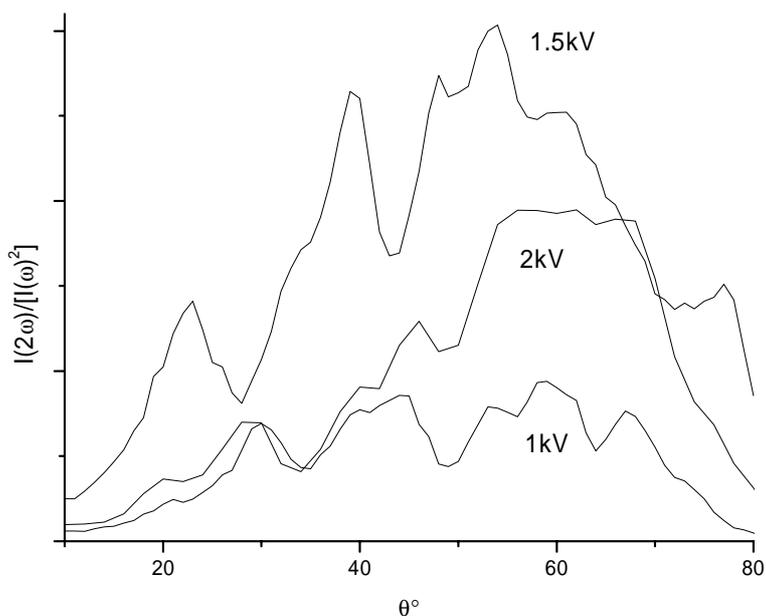


Figure 6: Franges de Maker en réflexion et polarisation PP de films (7μm) déposés sur silicium polarisés avec 1, 1.5 et 2kV.

Une analyse par microscopie électronique a permis de vérifier l'état de surface des films après traitement. La figure 7 montre les images SEM d'un film avant et après un poling avec 1.5kV. La qualité du film est conservée mais l'on peut noter la présence de trous qui peuvent résulter de claquages électriques locaux.

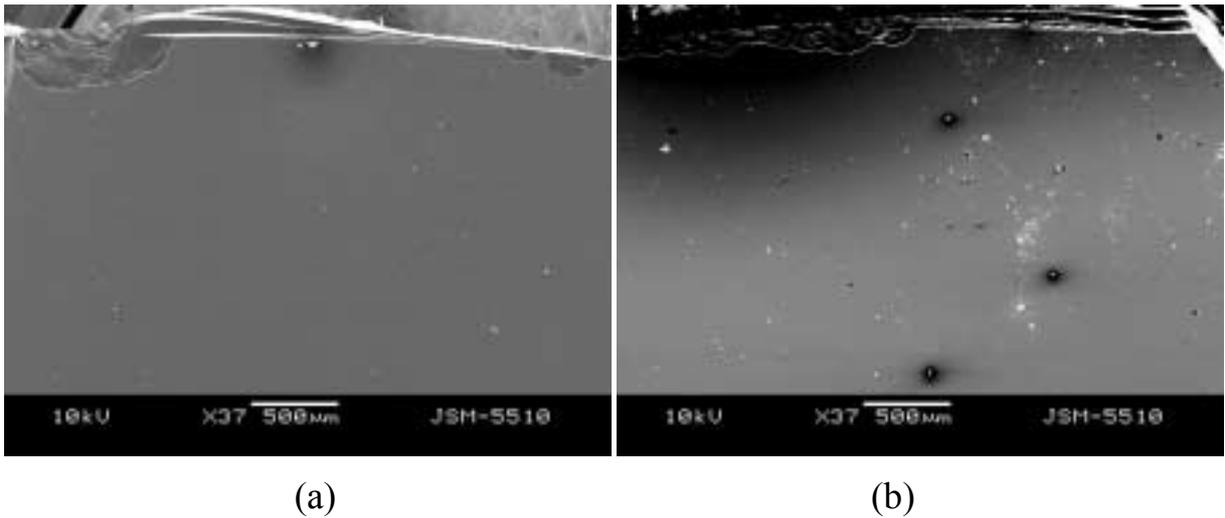


Figure 7: Images SEM d'un film déposé sur Si(100) avant (a) et après (b) traitement de polarisation thermique (1,5kV, 30mn, 230°C).

Ces effets augmentent considérablement avec la haute tension. La figure 8, obtenue en EDS (image en mode électrons rétro-diffusés), montre que si l'on utilise 2kV, la surface présente de gros « trous » et d'importantes inhomogénéités (Zones claires et sombres).

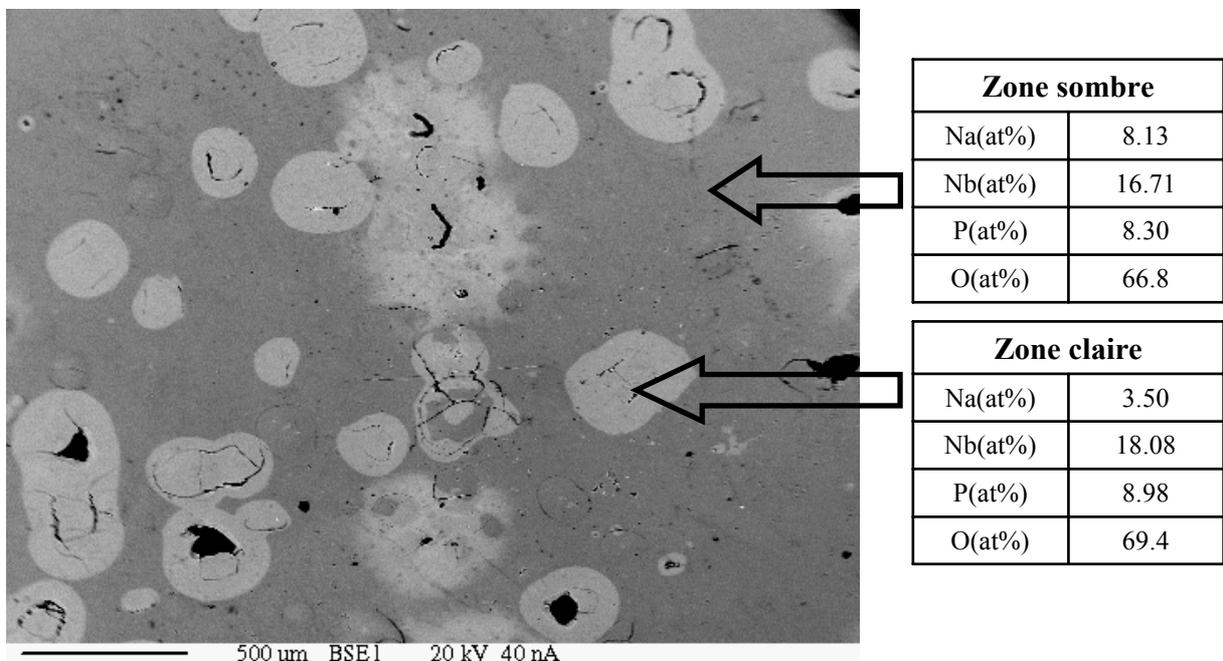


Figure 8: Image en électrons rétro diffusés d'un film déposé sur Si(100) après poling thermique (2kV, 30mn, 230°C). Les tables sur la droite présentent les compositions atomiques des zones sélectionnées.

Les éléments sodium, phosphore et niobium ont été dosés en EDS sur la tranche d'un film polarisé à 1.5kV (5 μ m d'épaisseur déposé sur silicium). Pour ce type d'analyse, les données brutes sont en pourcentages massiques. Si l'expérience est concluante, c'est-à-dire si le total des éléments dosés approche 100%, il est alors possible de recalculer les pourcentages atomiques. Des problèmes de collection, dus à la géométrie de la tranche de l'échantillon, n'ont pas permis d'obtenir un total proche de 100% lors de cette analyse. La figure 9 montre les résultats obtenus sans aucune normalisation.

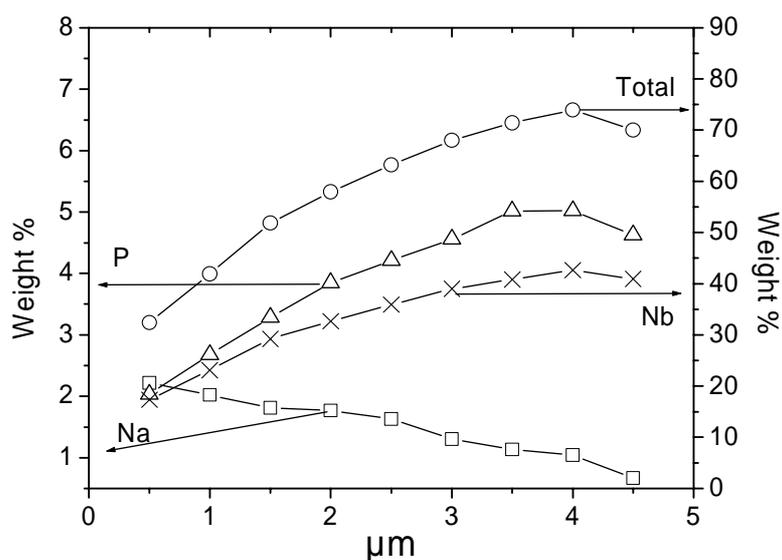


Figure 9 : Pourcentages massiques des éléments mesurés en EDS sur la tranche d'un film polarisé à 1.5kV

Afin d'éliminer les effets de bords dus à la géométrie de l'analyse, nous avons normalisé l'ensemble des données par rapport au total (figure 10). Les valeurs absolues ne sont donc pas comparables avec celles des dosages obtenus sur la surface du film, cependant cela permet de comparer les évolutions.

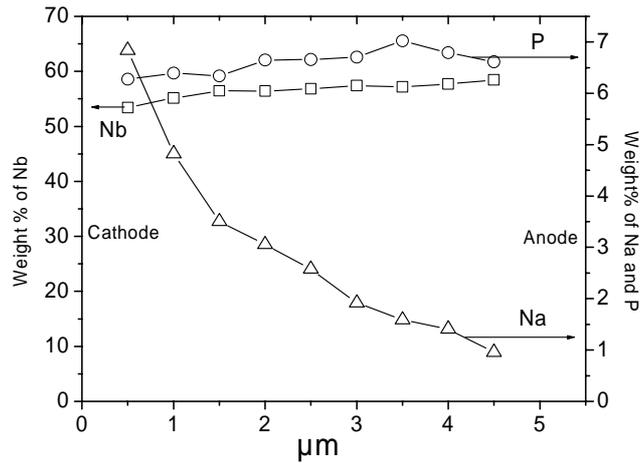


Figure 10 : Pourcentages massiques des éléments normalisés par rapport au total. Mesures effectuées sur la tranche d'un film polarisé avec 1.5kV.

Les taux de niobium et de phosphore semblent rester constants dans l'épaisseur du film. La concentration de sodium est proche de zéro à l'anode et augmente graduellement jusqu'à la cathode.

Pour être étudiés en GSH, les films d'épaisseurs 3,5 et 7μm ont été polarisés à 230°C avec 1.5kV pendant 30mn. On suppose que la réponse ONL du second ordre est due à l'interaction du champ interne avec le $\chi^{(3)}$, i.e : $\chi^{(2)} = 3.\chi^{(3)}$. E_{int} avec $\chi^{(2)}_{33}=3\chi^{(2)}_{31}$. Les paramètres optiques linéaires utilisés sont strictement ceux de l'analyse en réflexion linéaire, reportés dans le tableau 2. La couche non linéaire est représentée par une valeur constante du coefficient $\chi^{(2)}$ pour toute l'épaisseur du film. Le tableau 3 résume les résultats obtenus. Les données expérimentales et les simulations sont disponibles sur la figure 11.

	$\langle \chi^{(2)} \rangle (\text{pm/V}) \pm 0.1$
Film 3μm thick	3.0
Film 5μm thick	2.9
Film 7μm thick	3.2

Tableau 3: Valeurs des coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$.

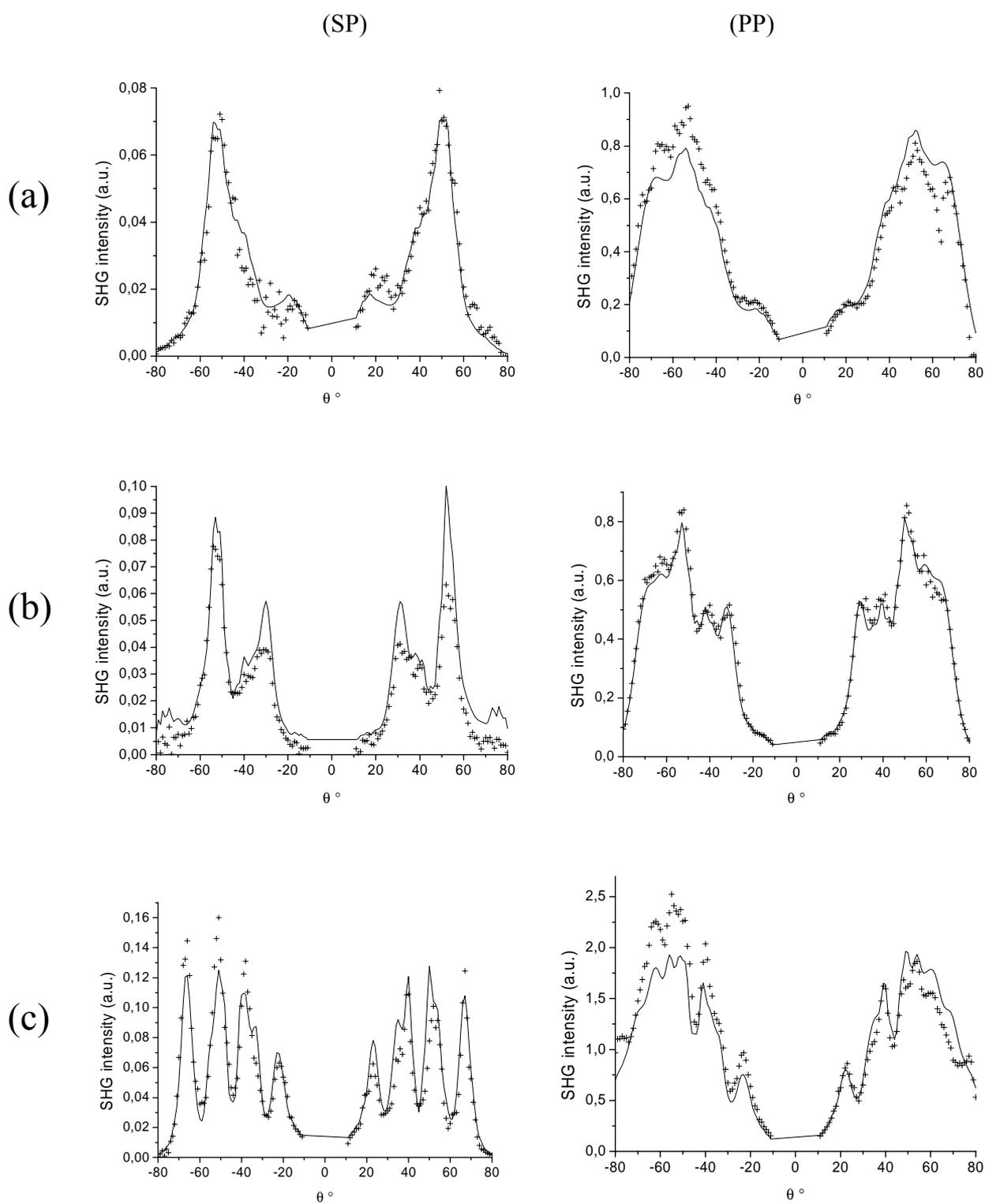


Figure 11 : Données expérimentales et simulations des franges de Maker en polarisation PP et SP des films déposés sur silicium de différentes épaisseurs ($a=3\mu\text{m}$, $b=5\mu\text{m}$, $c=7\mu\text{m}$).

III-3b Discussion.

L'analyse de la surface des films polarisés a montré que les effets du traitement sont fortement liés à la valeur de la haute tension appliquée. Les dosages effectués sur les différentes parties du film polarisé à 2kV (figure 8) mettent clairement en évidence une redistribution du sodium dans le matériau après poling. En comparaison avec les concentrations obtenues avant polarisation (tableau 1), on observe une accumulation du sodium sur les zones où le film n'est pas endommagé (parties sombres). Sur les parties claires, le sodium a quitté le film. Nous pouvons supposer que ces zones représentent les points de contacts à l'interface film-verre bpn43. De telles inhomogénéités n'ont pas été observées pour un traitement à 1.5kV. Ainsi, pour conserver l'homogénéité et un bon état de surface des films après poling, il faut éviter le transfert du sodium entre la couche et le verre bpn43, en limitant la valeur de la haute tension appliquée.

Ces premières observations ont mis en évidence une redistribution du sodium dans la couche qui a été confirmée par l'analyse sur la tranche d'un film polarisé avec 1.5kV. La figure 10 montre que la concentration de sodium est proche de zéro du côté anode (interface substrat silicium-film) et remonte ensuite graduellement jusqu'au côté cathode (surface du film). Ces données expérimentales tendent à prouver que le champ électrique appliqué lors du traitement induit un gradient de charges dans toute l'épaisseur du film. Ce gradient est bloqué à température ambiante et induit un champ électrique statique. Comme dans le cas des verres massifs, la redistribution du sodium doit être compensée par d'autres processus afin d'obtenir une intensité du champ interne acceptable.

Les intensités de second harmonique générées sont importantes (cinq fois le quartz), et comparables à celle obtenue sur le verre massif de même composition. Une épaisseur du film inférieure à 10 μ m ne paraît pas influencer les non linéarités optiques induites par le traitement. Il semble donc que le $\chi^{(3)}$ (lié à la structure du réseau niobate) et le champ interne (lié au gradient de sodium) peuvent être obtenus de façon similaire sur le verre massif et sur le verre sous forme de couche mince.

Néanmoins, le cas des couches minces se différencie de celui des verres massifs, du fait des différentes interfaces mises en jeu lors du traitement de polarisation thermique :

- Entre l'anode en silicium et le matériau vitreux, il y a obligatoirement une couche d'air dans le cas du verre massif alors que pour la couche mince le contact est parfait puisque l'anode est aussi le substrat.
- Si l'on sort de la zone affectée par le champ électrique de surface, on considère le bulk comme un milieu infini où les charges peuvent migrer librement. Dans le cas des films, on a une interface d'air entre le film et le verre. Il apparaît alors que le sodium va s'accumuler ou quitter le film suivant la valeur de la tension appliquée.

Une étude comparative des effets du traitement en fonction de la tension appliquée entre un verre massif et une couche mince est en cours. Elle devrait révéler l'influence de l'interface à l'anode sur le champ interne induit.

REFERENCES CHAPITRE 4 :

1. B. Ferreira, E. Fargin, J.P. Mannaud, G. Le Flem, V. Rodriguez, T. Buffeteau, *J. of Non Cryst. Sol.*, 343, (2004) 121-130.
2. A.Okada, K. Ishii, K.Mito, K.Sasaki, *J. Appl. Phys.*, 74(1), (1993), 531.
3. Y.Luo, A. Frauenglass, S.R.J. Brueck, *Appl. Phys. Letters*, 84(24), (2004), 4935.
4. A.Ozcan, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino, F. Ay, A.Aydinli, *Optics Express*, 12(20), (2004), 4698.
5. J. Khaled, T. Fujiwara, M. Ohama and A.J. Ikushima, *J. Appl. Phys*, 87 (2000) 2137.
6. D.F.Edwards, *Handbook of Optical Constant of Solids*, (1985), 547.
7. A.A. Lipovskii, D.K. Taganstev, A.A. Vetrov, O.V. Yanush, *Optical Materials*, 21 (2003) 749-757.
8. T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem and S. Leboiteux, *J. of Non Crist. Sol.*, 222 (1997), p.228.
9. T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem et. al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, t.33 (1996), p.597.
10. M.Dussauze, A.Malahko, E. Fargin, V.Rodriguez, F. Adamietz, *Optical Materials*, (Submitted)

Conclusion générale :

Ce travail avait pour objectif d'obtenir une non linéarité optique d'ordre deux supérieure à celle de la silice vitreuse. Les résultats sont plus que satisfaisants puisque nous atteignons des valeurs de $\chi^{(2)}$ de 5pm/V, ce qui est, à ma connaissance, la plus forte réponse optique non linéaire d'ordre deux obtenue sur des verres massifs.

La démarche a été de travailler sur le poling thermique de verres possédant des valeurs de $\chi^{(3)}$ importantes. Le choix de la composition vitreuse étudiée fut guidé par les travaux de la thèse de T. Cardinal qui a caractérisé l'influence du taux d'oxyde de niobium dans la matrice borophosphate : $0,95.NaPO_3+0,05Na_2B_4O_7$. La très grande stabilité vitreuse de cette matrice de base a permis la mise en forme de verres de bonnes qualités optiques pour des taux de Nb_2O_5 allant jusqu'à 50%.

La première difficulté de cette étude fut d'optimiser le traitement de polarisation thermique à ce type de verre très riche en cations Na^+ . Le choix des conditions expérimentales a été basé sur la mesure du courant électrique lors du traitement. Ces mesures systématiques ont permis d'obtenir des résultats tout à fait reproductibles, mais aussi de mieux appréhender la cinétique du traitement et de quantifier le déplacement du sodium au cours du temps. Il a ainsi été montré que dans le cas des verres bpn, la valeur de la haute tension appliquée n'est pas le paramètre principal. Il est nécessaire d'atteindre une certaine conductivité (température) pour que le traitement soit effectif. Si cette valeur est atteinte ($>200^\circ C$), la haute tension doit être adaptée pour approcher la limite de claquage. Cela peut être effectué facilement par l'ajustement du rapport conductivité/haute tension en fonction des courbes de courant mesuré préalablement. A température constante, on observe une tension de seuil, qui par analogie aux travaux de Quiquempois sur la silice, peut être attribuée à la présence simultanée de processus de recombinaison et de dissociation dans la conductivité ionique des verres.

Les techniques de spectroscopies vibrationnelles IR et Raman ont mis en évidence la prédominance d'une structure 3D d'oxyde de niobium. L'apparition de cette structure particulière correspond avec l'obtention d'un signal de second harmonique. L'augmentation de l'hyperpolarisabilité d'ordre trois induite par la structure locale du niobium a été corrélée avec l'évolution du $\chi^{(2)}$ induit par poling thermique.

La caractérisation du verre polarisé a mis en évidence une complète déplétion du sodium à l'anode. Celle-ci fut confirmée par l'observation de processus de relaxation en spectroscopie d'impédance. La simulation des données expérimentales, par un modèle classique de superposition de deux milieux, a permis de remonter à la conductivité au sein de la zone non linéaire. Par ailleurs, une parfaite corrélation, entre l'épaisseur de la couche non linéaire obtenue par simulations des franges de Maker et le dosage du sodium effectué sur la tranche d'un échantillon polarisé, a été démontrée.

L'ensemble de ces observations confirme que le signal de second harmonique induit est dû à l'interaction du champ statique interne créé par le départ du sodium avec les fortes valeurs de $\chi^{(3)}$ dues à la structure locale du niobium.

Cependant, la valeur du champ interne calculée à partir de la déplétion de sodium est cinq ordres de grandeur trop forte par rapport à celle attendue. Ceci prouve que le départ du sodium n'est pas le seul processus intervenant dans la création du champ interne. Des effets sur la structure du réseau vitreux ont été observés par spectroscopie IR et Raman. Leur interprétation ne permet pas de déterminer un phénomène précis de compensation du champ statique induit par le départ du sodium. Les différentes hypothèses effectuées permettent, néanmoins, de prévoir plusieurs expériences qui pourraient éclaircir cette question. Des traitements de polarisations sous atmosphère contrôlée permettraient de déterminer l'influence d'autres porteurs de charges que le sodium lors du traitement. On peut ainsi imaginer le départ d'oxygène ou l'injection de proton H^+ . Une analyse des modes Raman basse fréquence du réseau niobate renseignerait sur une probable compensation à l'échelle locale du champ statique par la création de dipôle autour des sites laissés vacants par le sodium. Quoi qu'il en soit, cette question reste en suspens, et une compréhension totale des processus mis en jeu par le traitement de poling passe par des caractérisations complémentaires de l'échantillon après polarisation.

Un verre possédant un taux de Nb_2O_5 de 43% a pu être déposé en couche mince par PVD. Les films obtenus sont parfaitement vitreux. Le domaine de transparence et la structure locale du niobium sont les mêmes que pour le verre massif. Les films déposés sur Si(100) ont été polarisés en utilisant le substrat comme anode. L'optimisation de l'intensité de la haute tension appliquée permet de conserver la qualité du film après polarisation et d'obtenir une

valeur de $\chi^{(2)}$ de 3 pm/V. Ces résultats sont très encourageants et confirment le potentiel de ces verres pour de futures applications dans le domaine de l'électro-optique. Une étude comparative des résultats obtenus sur le verre massif et sur couche mince devrait mettre en évidence l'importance des interfaces au niveau de l'anode dans le traitement de polarisation thermique.

Pour finir, il faut noter que l'ensemble de cette étude ouvre la voie à la création d'un dispositif électro-optique à base de verre borophosphate d'oxyde de niobium. Mais, il reste encore de nombreuses études à effectuer. Dans un premier temps, il est nécessaire de pouvoir inscrire un guide d'onde dans la couche vitreuse. Un dépôt de couches de concentrations différentes en niobium combiné à un système de masque pourrait être une voie assez simple. Par ailleurs, les travaux de J.J. Videau et coll. [1] ont montré qu'un échange Argent-Sodium pouvait permettre de contrôler l'indice du verre et donc de potentiellement inscrire un guide d'onde. L'irradiation du verre à une longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption pourrait également permettre de modifier la structure locale du verre et donc son indice. Notons aussi que le traitement de poling amène une redistribution de la concentration en sodium qui induit certainement des variations d'indices. Ainsi, s'il est possible de contrôler spatialement les effets du traitement, il peut être envisageable de combiner à la fois l'écriture de guide d'onde et le quasi-phase matching. En rapport à cette idée, la dernière référence de cette thèse sera la lettre écrite par V.Nazabal et coll. [2] sur l'effacement des effets du poling, dans des verres borophosphate de calcium et niobium, par des irradiations à 400 et 800 nm, correspondant à une absorption respectivement à 1 ou 2 photons dans le pied de la bande d'absorption liée aux liaisons Nb-O.

1-M. Martin, L. Canioni, J.J. Videau, L. Sarger, *Appl. Optics*, 39, 3, (2000)

2-S. Montant, A. LeCalvez, E. Freysz, A. Ducasse, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, *Appl. Phys. Letter*, 74, 18, (1999), 2623-2625.

ANNEXE 1 :

Spectroscopie vibrationnelle Infrarouge en réflexion spéculaire Transformation de Kramers-Kronig

A- Transformation de Kramers-Kronig.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par les modes de vibrations d'une molécule. Seuls les modes de vibrations induisant un moment dipolaire seront absorbés. La fréquence de vibrations d'un mode dépend des forces de liaisons de la molécule. Les informations contenues dans un spectre infrarouge sont donc directement liées à la structure locale des molécules au sein du matériau analysé.

Dans le cas des verres étudiés, la forte absorption impose une analyse en réflexion spéculaire. L'analyse en réflexion quasi-normale est particulièrement intéressante car à chaque fréquence, la réflectance de l'échantillon ne dépend que de ses constantes optiques n et k :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Dans ces conditions, le déphasage δ entre l'onde incidente et réfléchie peut être calculé à partir des relations de Kramers-Kronig, si l'on connaît les valeurs de R sur un large domaine de fréquence :

$$\delta(\nu_a) = \frac{-\nu_a}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{Ln[R(\nu)]}{\nu^2 - \nu_a^2} d\nu$$

où P représente la partie principale de l'intégrale pour $\nu = \nu_a$.

Si l'on considère la relation de Fresnel :

$$r(\nu) = \frac{[n(\nu) - 1] + ik(\nu)}{[n(\nu) + 1] + ik(\nu)} = \sqrt{R(\nu)} \exp[i\delta(\nu)]$$

La détermination de $\delta(\nu)$ par l'équation de Kramers-Kronig et la connaissance de $R(\nu)$ permettent de remonter aux valeurs de $n(\nu)$ et $k(\nu)$, à l'aide des expressions suivantes :

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

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

L'analyse de Kramers-Kronig est primordiale pour l'étude vibrationnelle des matériaux massiques car les spectres de réflectance peuvent avoir des allures très différentes en fonction des valeurs de leurs indices n et k . Cependant, il faut être conscient que cette approche peut donner des résultats erronés car l'angle de réflexion n'est jamais normal, et les spectres sont enregistrés sur un domaine de fréquence réduit alors que la relation de Kramers-Kronig nécessite une intégration de zéro à l'infini.

B- Conditions expérimentales.

Les spectres IR en réflexion sont enregistrés sur un spectromètre Nexus 670 équipé d'un détecteur DTGS. Un total de 100 scans est moyenné avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectromètre est purgé avec de l'air sec pour minimiser la présence de CO_2 et de vapeur d'eau. La réflectance est enregistrée avec un outil de réflexion externe (Graseby, Specac) avec un angle d'incidence de 12° . Les constantes optiques (partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique ϵ) sont calculées à partir du spectre de réflectance par une analyse de Kramers-Kronig. Alors le maximum du spectre $\nu \text{Im}(\epsilon)$ donne directement les fréquences des bandes d'absorption.

ANNEXE 2:

Spectroscopie Raman

A- Principe général de la spectroscopie Raman.

En spectroscopie Raman, on excite l'échantillon par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 (généralement dans le visible) et on analyse la lumière diffusée. 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 probable, est celui de la diffusion Rayleigh. La diffusion Raman de probabilité plus faible correspond à une diffusion avec un changement de fréquence. Le système ne revenant pas à son état initial, il y a réémission de 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 étant les transitions entre niveaux d'énergies de vibration.

La spectroscopie Raman fait intervenir le tenseur de polarisabilité moléculaire, et renseigne alors comme l'infrarouge sur la structure locale des molécules au sein du matériau analysé.

B- Conditions expérimentales d'analyse en micro-spectroscopie Raman.

Le couplage d'un spectromètre Raman conventionnel avec un microscope optique permet d'obtenir des spectres Raman avec une résolution de l'ordre du micromètre.

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Dilor Labram. La source excitatrice est un laser à argon ionisé Spectra Physics à 514.5nm. Le faisceau laser incident est réfléchi par un filtre Notch holographique et focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope 100x. La lumière rétrodiffusée est collectée par ce même objectif et transmise sélectivement à travers le filtre notch vers le détecteur CCD. Les spectres ont été enregistrés en lumière polarisée hh de 70 à 1500 cm^{-1} avec une résolution de 3 cm^{-1} . Le schéma de principe de l'appareillage est donné dans la figure 1.

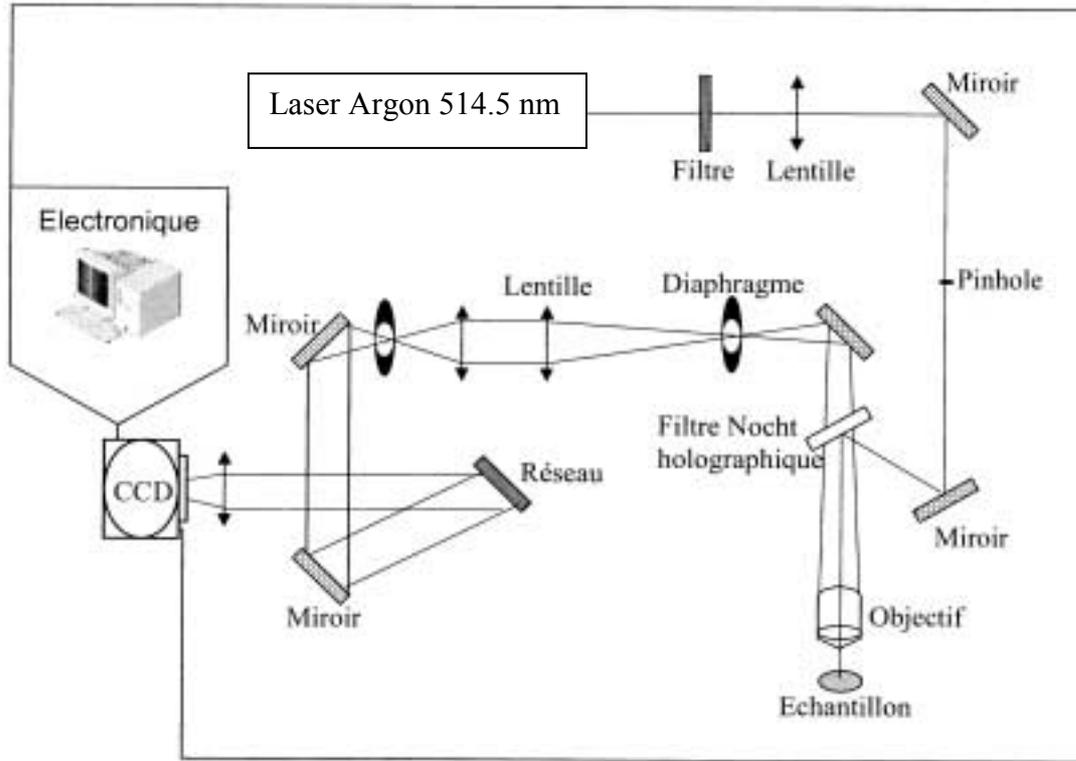


Figure 1 : Schéma du montage expérimental de micro-spectroscopie Raman.

ANNEXE 3 :

Description de la cellule de poling

Lors de la première année de cette thèse, une nouvelle cellule de poling a été développée au sein de l'ICMCB avec l'aide de B. Guillaume et de A. Larroche. Cette partie décrit les spécificités techniques générales de l'appareillage.



Figure 2 : Photographies de l'appareillage de poling thermique.

Le montage peut être divisé en trois parties :

→ **Une enceinte hermétique** : Elle permet des traitements sous atmosphère contrôlée, sous vide primaire ou sous vide secondaire.

→ **Le système de chauffage** : Le chauffage se fait par contact. Les éléments chauffants sont insérés dans une pièce en inconel qui sert également de cathode. La température maximale de chauffage est 400°C. Le contrôle de la température est effectué par l'intermédiaire d'un thermocouple situé au sein de la pièce en inconel. La température au niveau de l'échantillon est déduite d'une calibration effectuée préalablement.

→ **Le circuit électrique haute tension** : La source de haute tension possède deux sorties : une positive (de 0 à +15kV) et une négative (de 0 à -15kV). Ces deux sorties peuvent être utilisées indépendamment ou alternativement par l'intermédiaire d'un système à base d'interrupteurs pour source haute tension.

La cathode possède deux électrodes isolées électriquement par une pièce en stumatite (céramique usinable). La figure 3 présente une photographie de ces deux électrodes et le schéma électrique équivalent de celui utilisé pour la mesure du courant.

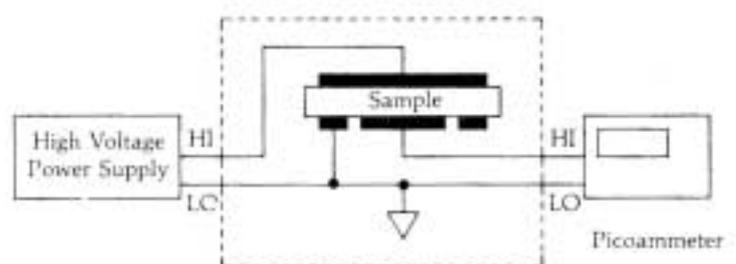
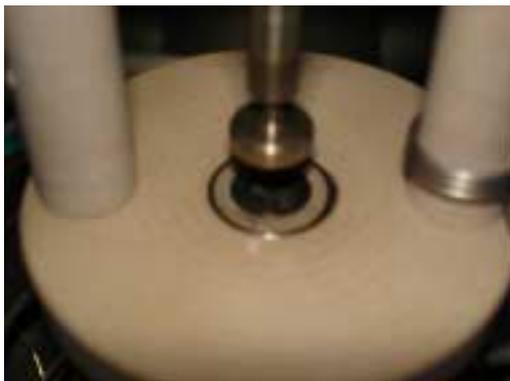


Figure 3 : Photographie de la cathode et schéma de principe du montage électrique servant à la mesure de courant.

On distinguera alors :

- La cathode, proprement dite, qui est en contact direct avec l'échantillon et situé en vis-à-vis de l'anode. Elle est connectée à un pico-ampèremètre de marque Keitley. Le bruit de la mesure, dû au système de chauffage, est d'environ 10 nA.
- Une électrode de garde reliée à la masse (retour de la haute tension). Elle permet de collecter les courants de surface, c'est-à-dire, l'ensemble des courants n'étant pas lié aux mouvements des charges dans l'échantillon. Cette électrode protège aussi le pico-ampèremètre d'éventuels claquages électriques.

Notons qu'un courant peut être mesuré sur l'appareil de haute tension, il correspond à l'ensemble des courants formés lors du traitement de polarisation, cette mesure est importante car elle donne les limites du montage expérimental puisque la source haute tension est limitée en courant (**cf figure 10 partie II-3 chap.3**). Par contre, la mesure effectuée par le pico-ampèremètre correspond au courant au sein de l'échantillon. Elle est donc utilisée pour l'ensemble des interprétations liées aux mouvements des charges dans le verre lors du traitement (**cf. partie II-4 et II-5 chap.3**).

Résumé :

La génération de second harmonique induite par des traitements de polarisation dans des matériaux vitreux pourrait permettre le développement de nouveaux systèmes électro-optiques compatible avec les fibres optiques de silice.

Dans ce contexte, cette thèse présente les résultats obtenus par polarisation thermique des verres $((1-x) 0.95 \text{ NaPO}_3 + 0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + x \text{ Nb}_2\text{O}_5$ ($x \leq 0.5$). Une non linéarité optique d'ordre deux supérieure à 4pm/V a pu être induite à la fois dans le verre massif et le verre déposé sous forme de couche mince. L'analyse du verre avant et après polarisation et notamment de la structure locale du réseau vitreux permet une meilleure approche des processus mis en jeu lors du traitement dans des verres à aussi forte concentration en sodium et donc aussi conducteurs.

Mots clés :

Verres Oxydes, Verre borophosphate de niobium, couches minces vitreuses, Polarisation thermique, Charge d'espace, Optique non-linéaire, Génération de second harmonique, Franges de Maker, Spectroscopie vibrationnelle IR et Raman, Spectroscopie d'impédance.

Abstract

Second Harmonic Generation in polarized vitreous materials should permit the development of new electro-optic devices compatible with silica glass fiber. This thesis presents the results obtained on thermally poled glasses with compositions $((1-x)0.95 \text{ NaPO}_3 + 0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + x \text{ Nb}_2\text{O}_5$ ($x \leq 0.5$). A second order optical nonlinearity better than 4 pm/V has been induced in both bulk and thin films glasses. Characterization of materials before and after polarization and especially the description of the local structure of the glass network allowed to propose some mechanisms to describe the thermal poling treatment in such conductive glasses.

Keywords :

Oxide glasses, Borophosphate of niobium glasses, Thin films glasses, Thermal poling, Space charge, Nonlinear optics, Second Harmonic Generation, Maker fringes, Vibrationnal spectroscopy IR and Raman, Impedance spectroscopy.