



HAL
open science

Étude de films nanocomposites LiIO₃/Laponite pour l'optique guidée et l'optique non linéaire

Yannick Lambert

► **To cite this version:**

Yannick Lambert. Étude de films nanocomposites LiIO₃/Laponite pour l'optique guidée et l'optique non linéaire. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Savoie, 2008. Français. NNT: . tel-00348875

HAL Id: tel-00348875

<https://theses.hal.science/tel-00348875>

Submitted on 22 Dec 2008

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

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE SAVOIE

Spécialité: Génie des Matériaux

Soutenue publiquement par

Yannick LAMBERT

le 24 janvier 2008

Étude de Films Nanocomposites LiIO_3 / Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire

Directeurs de thèse

Pr. Christine GALEZ

Pr. Yoshiaki UESU

Dr. Ronan LE DANTEC

JURY

Rapporteurs :	Dr. Danièle BLANC-PELISSIER	Université Jean Monnet
	Dr. Jochen FICK	Institut Néel – CNRS Grenoble
Examineurs :	Pr. Jacques BOUILLOT	Université de Savoie
	Pr. Christine GALEZ	Université de Savoie
	Dr. Ronan LE DANTEC	Université de Savoie
	Pr. Jean-Claude PLENET	Université Claude Bernard
	Pr. Jean-Jacques ROUSSEAU	Université Jean Monnet
	Pr. Yoshiaki UESU	Université Waseda (Japon)

Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MÉcatronique (SYMME)

Remerciements,

Je veux tout d'abord remercier Philippe GALEZ puis Jacques LOTTIN de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LAIMAN devenu SYMME, pendant ces 3 années de thèse. Travailler dans ce laboratoire a toujours été un plaisir.

Mes remerciements vont ensuite à Christine GALEZ et Ronan LE DANTEC pour m'avoir encadré et conseillé tout au long de ces années. Leur aide, leur expertise ainsi que leur gentillesse m'ont toujours beaucoup apporté. Je ne peux que leur être reconnaissant d'avoir relu et corrigé ces travaux avec autant de patience.

Je remercie particulièrement Yoshiaki UESU et Jacques BOUILLOT pour m'avoir permis de réaliser un rêve en passant une partie de ma thèse au Japon dans le Département de Physique de l'Université Waseda. Ce séjour fut riche en résultats, en enseignements et en découvertes. Le Japon est un pays passionnant et envoûtant. J'en profite pour remercier les étudiants japonais du laboratoire ainsi que la résidence Hoshien pour leur accueil. Merci d'avoir rendu ce séjour loin de la France aussi agréable et intéressant.

Je ne peux bien évidemment pas écrire ces remerciements sans penser à l'ensemble des membres du laboratoire et à toute la communauté de thésards. Pour rendre compte à quel point l'ambiance est exceptionnelle et les personnes agréables, il faudrait tous les citer. Or de peur d'oublier quelqu'un je n'adresse qu'un merci général à vous tous. Je retiendrai, entre autre, les pauses cafés avec leurs discussions souvent professionnelles, parfois hors sujet mais toujours intéressantes et instructives. Et même de temps en temps accompagnées de délicieux gâteaux ou caramels.

Puis je voudrais aussi remercier les personnes qui m'ont accompagné, à leur manière, pendant ces 3 années. Ainsi merci à Laurence, Claudia, Marie, Thomas, Jean Baptiste, Dimitri et Bruno d'avoir supporté votre prêtre spé rôle... Dites, on va à MC ?

Et puis merci à toi d'être là...

Table des matières

Introduction générale.....	1
1 État de l'art et contexte de l'étude.....	3
1.1 Les matériaux nanocomposites pour l'optique non linéaire quadratique.....	3
1.1.1 Les matériaux.....	4
1.1.2 Propriétés optiques non linéaires des nanocomposites.....	6
1.2 L'iodate de Lithium (LiIO₃).....	7
1.2.1 Structure cristallographique.....	8
1.2.2 Propriétés électriques.....	9
1.2.3 Propriétés optiques.....	11
1.3 La Laponite.....	13
1.3.1 Structure cristallographique.....	13
1.3.2 Propriétés des suspensions de Laponite.....	14
1.3.3 Films minces de Laponite.....	15
1.3.4 Applications dans le domaine de l'optique.....	17
1.4 Conclusion.....	18
2 Optique guidée et optique non linéaire : rappels théoriques et techniques de caractérisation.....	19
2.1 L'optique guidée.....	19
2.1.1 Conditions de guidage.....	20
2.1.2 Profil du champ électrique dans un guide d'onde.....	21
2.2 La génération de second harmonique.....	24

2.2.1 Polarisation non linéaire.....	24
2.2.2 Génération de second harmonique.....	25
2.2.3 Intensité du signal de GSH.....	26
2.2.4 Génération de second harmonique guidée.....	30
2.3 Techniques de caractérisation optique utilisées.....	32
2.3.1 Spectroscopie des lignes noires.....	32
2.3.2 Ellipsométrie.....	38
2.3.3 Banc de mesure de génération de second harmonique.....	48
2.3.4 Microscopie de génération de second harmonique.....	52
2.4 Conclusion.....	55

3 Développement, optimisation et caractérisation structurale du matériau nanocomposite Laponite/iodate de lithium.....57

3.1 Procédé d'élaboration des films.....	58
3.1.1 Principe.....	58
3.1.2 Préparation des sols.....	58
3.1.3 Dépôt des films.....	59
3.1.4 Recuit.....	60
3.2 Structure du nanocomposite.....	60
3.2.1 Structure des films recuits.....	60
3.2.2 Diffraction des rayons X à faibles angles.....	63
3.2.3 Étude par microscopie à effet de force atomique	65
3.3 Influence des principaux paramètres et optimisation.....	66
3.3.1 Température de recuit.....	66
3.3.2 La viscosité des sols.....	68
3.3.3 L'acidité des sols.....	69
3.3.4 Stabilité des films.....	70
3.4 Contrôle de l'orientation.....	72
3.4.1 Principe.....	73
3.4.2 Décharge Corona.....	73
3.4.3 Structure des films recuits sous champ électrique.....	75
3.4.4 Les différents essais d'orientation sous champ électrique.....	77
3.5 Conclusion.....	80

4 Caractérisations optiques et modélisation des films nanocomposites.....	81
4.1 Indice de réfraction des films nanocomposites : influence de la structure...82	
4.1.1 Équation de Maxwell-Garnett.....	82
4.1.2 Spectroscopie de lignes noires (m-lines).....	83
4.1.3 Hypothèses utilisées pour le calcul de l'indice de réfraction du matériau composite.....	85
4.1.4 Comparaison avec l'expérience.....	87
4.2 Détermination des équations de dispersion des films.....89	
4.2.1 Films de Laponite.....	90
4.2.2 Films Laponite/LiIO ₃	93
4.3 Génération de second harmonique.....96	
4.3.1 Description des modèles.....	97
4.3.2 Résultats des mesures de Franges de Maker.....	99
4.3.3 Images en microscopie de génération de second harmonique (mGSH).....	104
4.4 Conclusion.....109	
Conclusion générale.....	111
Annexe.....	119
A. Détermination des conditions d'accord de phase sur les films composites. .	121
B. La présence d'eau dans les couches.....	125

Introduction générale

L'intégration constante des composants optiques et l'essor des télécommunications nécessitent l'élaboration de matériaux de plus en plus performants, stables et de grandes qualités. Un effort important concerne la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire, qui ont de nombreuses applications comme par exemple la conversion de fréquence ou la modulation électro-optique.

De plus on observe depuis quelques années un intérêt accru pour les matériaux composites ou nanocomposites qui combinent un ou plusieurs éléments actifs enrobés dans une matrice. Cette matrice peut être choisie pour une propriété particulière comme la transparence, la conduction électrique ou tout simplement pour ses propriétés de mise en forme. Si leur structure « désordonnée » peut sembler être un frein pour des applications en optique non linéaire, la possibilité d'orienter les cristaux dans la matrice permet néanmoins de lever ce verrou. De plus, de récents travaux sur des matériaux polycristallins orientés aléatoirement ont montré qu'il était possible d'obtenir des signaux de génération de second harmonique supérieurs à ceux des matériaux massifs hors condition d'accord de phase, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives à ce type de matériaux [1].

Cette thèse a été réalisée dans ce domaine grâce à un projet Émergence financé par la région Rhône-Alpes. Les travaux ont été effectués au LAIMAN, intégré depuis dans le laboratoire SYMME et au Département de Physique de l'université Waseda au Japon, en partenariat avec le LPMCN (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures) et l'ARAMM (Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux). L'objectif de ce projet est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite innovant à bas coût, à base d'argile synthétique et d'iodate de lithium, pour l'optique non linéaire quadratique en configuration guidée.

Les films nanocomposites seront caractérisés via différentes techniques. Les caractérisations structurales seront obtenues par des expériences de diffraction des rayons X couplées à des

observations en microscopie optique en lumière polarisée. Les indices et épaisseurs des films seront déterminés par spectroscopie m-lignes et ellipsométrie. Les propriétés non linéaires de ces films et la distribution de l'orientation des nanocristaux seront déterminées sur un banc de génération de second harmonique et par microscopie de génération de second harmonique.

Nous présenterons, dans le chapitre 1, l'intérêt de ces recherches et les différentes « approches composites » pour l'optique non linéaire existant dans la littérature ainsi que la description de la structure et des propriétés physiques des matériaux que nous avons utilisés, à savoir la Laponite et l'iodate de lithium. Dans le chapitre 2, nous nous intéresserons aux éléments théoriques utilisés tout au long de ce travail et nous décrirons les principales techniques de caractérisation optique utilisées. La caractérisation structurale du matériau et l'optimisation des conditions de dépôt seront étudiées dans le chapitre 3. Les propriétés optiques des films seront décrites dans le chapitre 4. L'équation de dispersion du composite, déterminée par deux méthodes différentes, et la réponse non linéaire des films seront interprétées en fonction de la structure des films. Enfin nous concluons et présenterons les perspectives offertes par ce travail.

Chapitre 1

1 État de l'art et contexte de l'étude

Ce chapitre présente dans un premier temps l'intérêt que suscitent les matériaux composites pour l'optique non linéaire et les différentes approches existant pour les réaliser et les modéliser. Nous décrirons ensuite l'iodate de lithium (LiIO_3) et la Laponite, matériaux utilisés dans le composite que nous avons étudié, ainsi que les propriétés physiques qui nous intéresseront tout au long de ce travail à savoir les comportements optiques et structuraux de ces matériaux.

1.1 Les matériaux nanocomposites pour l'optique non linéaire quadratique

Nous allons dans cette partie présenter une étude bibliographique sur la non-linéarité d'ordre 2 dans les matériaux nanocomposites. La principale motivation de ces recherches est de pouvoir développer de nouveaux matériaux non linéaires, alternatifs et concurrents par rapport aux matériaux cristallins habituellement utilisés. En effet, la croissance cristalline est généralement considérée comme une technique délicate à mettre en œuvre et assez coûteuse.

Nous allons nous limiter ici à la présentation des matériaux nanocomposites formés par des nanocristaux (ou parfois des microcristaux) insérés dans une matrice transparente. Cette approche relativement récente est liée au développement plus vaste des nano-matériaux. Dans les différents

travaux que nous allons présenter, la non-linéarité d'ordre 2 est induite par les nanocristaux non centrosymétriques. Leur faible taille permet de limiter la diffusion de la lumière et de garder le matériau transparent.

Nous présenterons dans un premier temps les principaux matériaux et procédés étudiés. Dans un second temps, nous discuterons de leurs propriétés optiques non linéaires et des modèles théoriques développés.

1.1.1 Les matériaux

1.1.1.1 Approche vitrocéramique

Les verres sont d'excellents matériaux pour l'optique. Ils sont transparents, de mise en forme aisée et sont compatibles avec les technologies les plus courantes. Malheureusement, ces matériaux amorphes sont centrosymétriques et ne possèdent pas de propriétés optiques non linéaires quadratiques. Cependant, des études de polarisation thermique sur des verres de silice [2] ont montré la possibilité d'obtenir de telles propriétés dans ces milieux, ouvrant la voie à de nombreuses recherches. La non-linéarité est généralement induite par un champ électrique statique permanent, qui interagit avec la susceptibilité d'ordre 3. Les recherches dans ce domaine restent actives mais une nouvelle approche s'est développée en parallèle, l'approche vitrocéramique.

Les vitrocéramiques sont élaborées à partir des techniques classiques de fabrication des verres et sont constituées de nanocristaux (ou microcristaux) dispersés dans une phase vitreuse. Les réactifs sont placés dans des creusets où ils sont mélangés et fondus à haute température puis refroidis par trempe. Les verres sont ensuite recuits afin d'induire une cristallisation partielle. Deux équipes ont grandement contribué à l'étude de ces matériaux : une équipe japonaise de Nagaoka et une équipe russo-italienne. L'équipe du professeur Komatsu a étudié la formation de cristaux et les différentes phases apparaissant dans plusieurs systèmes par des expériences d'Analyse Thermique et Différentielle (ATD), de diffraction des rayons X et par génération de second harmonique. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la formation de phases cristallisées optiquement non linéaires dans les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [3][4], $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ [5][6], $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [7], $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [8], $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ [9] et $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [10]. Cette équipe, très active, a également montré la possibilité d'induire la cristallisation par des traitements laser [11]. Les travaux les plus récents traitent des effets de l'application d'un champ électrique [12] ou magnétique [13] durant le recuit sur l'orientation des nanocristaux et sur les propriétés optiques non linéaires résultantes. De la même manière Sigaev et al. ont étudié différents systèmes nanocomposites : $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [14][15], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [16], $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [17] et $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ [18].

Dans la plupart de ces études, le travail porte sur le compromis entre la transparence du matériau et ses propriétés optiques non linéaires. Il faut obtenir d'une part, des phases cristallisées actives et d'autre part, des cristaux de très petites tailles pour limiter la diffusion. On peut noter cependant que la transparence de ces matériaux peut être assez élevée même pour des dispersions de cristaux micrométriques car la différence d'indice de réfraction entre les phases amorphes et cristallisées est généralement faible.

Cette technologie, issue des procédés classiques, est bien maîtrisée et permet d'obtenir des matériaux non linéaires transparents. Cependant elle ne permet pas de déposer des films minces sur des substrats spécifiques.

1.1.1.2 Méthode Sol Gel

Li et al. ont réussi à faire croître des cristaux de KTiOP_4 (KTP) dans une matrice de SiO_2 par méthode sol-gel [19]. Les effets non linéaires apparaissent après la cristallisation in-situ du KTP lors d'un recuit à 650°C . Les tailles des nanocristaux, déterminées par microscopie électronique en transmission, sont comprises entre 10 et 50 nm.

D'autre part, la méthode sol-gel a été utilisée par une équipe grenobloise pour faire croître des nanocristaux organiques non-linéaires au sein de matrices de silice [20][21]. Le principe de formation est basé sur la nucléation et la croissance des nanocristaux au sein des pores de la matrice par un abaissement de température, provoquant une forte sursaturation, ou bien alors par évaporation du solvant.

Cette méthode est généralement développée en raison de ses faibles coûts de revient et de sa grande souplesse d'utilisation. Elle permet entre autres d'incorporer une grande variété de matériaux non linéairement actifs dans une matrice transparente avec une facilité de mise en forme. Les principales difficultés sont liées à la maîtrise des réactions chimiques, aux problèmes de densité des films ainsi qu'à une étape de cristallisation in-situ délicate des matériaux actifs.

Au laboratoire, les premières études ont démarré avec un procédé assez proche. Des nanocomposites $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ [22] ont été obtenus par cristallisation in situ des nanocristaux de LiIO_3 dans la matrice. Cependant, les faibles concentrations de LiIO_3 obtenues par ce procédé nous ont amenés à développer le composite à matrice de Laponite qui fait l'objet de ce travail.

1.1.1.3 Incorporation de nanocristaux dans une matrice

Enfin, une dernière approche peut être envisagée. Elle permet de faciliter la cristallisation des films en dissociant l'étape de la cristallisation des nanocristaux de leur incorporation dans la matrice. Cependant, cette approche est très peu développée pour le moment ; cela est certainement dû à la difficulté de fabrication de nanocristaux non linéaires et aux problèmes de

dispersion de ces nanocristaux au sein des matrices.

Le domaine des nanocristaux semiconducteurs est cependant bien développé et ceux-ci peuvent présenter de bonnes propriétés optiques non-linéaires. Des composites SiC/ PMMA ont été élaborés par incorporation et étudiés pour leurs propriétés électro-optiques ou de génération de second harmonique (GSH) [23][24]. D'autres systèmes basés sur des composites semiconducteurs II-VI/ polymère ont été étudiés (CdSe [25], ZnS [26]). En dehors des semiconducteurs, les études sont assez rares. On peut citer cependant des composites BTO/PMMA [27] ou Sr₃Y(BO₃)₃:Yb/PMMA [28], développés pour des applications électro-optiques.

1.1.2 Propriétés optiques non linéaires des nanocomposites

Dans les différentes études présentées précédemment, la question de l'évaluation des propriétés optiques non linéaires n'est pas souvent abordée. La plupart des travaux se limite à comparer la réponse des composites réalisés avec un matériau de référence comme le quartz. La majorité des recherches reste donc centrée sur les études, indispensables, liées aux procédés de fabrication et aux propriétés structurales des composites.

On peut néanmoins évoquer quelques questions importantes de ce domaine :

- Comment modéliser les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux ?
- Quelle efficacité peut-on espérer pour un processus de génération de second harmonique par exemple, et quelle configuration utiliser ?

1.1.2.1 Modélisation des coefficients optiques non linéaires des matériaux composites

Les études théoriques sur les composites non linéaires sont assez peu nombreuses mais une série de travaux [29][30][31][32] a permis de proposer des modèles et de montrer l'intérêt de ces composites. Le coefficient non linéaire effectif ne peut généralement pas être déterminé de manière analytique. Cependant, dans le cas d'une fraction volumique $f \ll 1$ d'inclusions sphériques non linéaires a dans une matrice b, des travaux [29] ont montré que la susceptibilité non-linéaire de second ordre peut s'écrire :

$$d_{ijk} = f d_{ijk}^{(a)} \left(\frac{3\epsilon_{2\omega}^a}{\epsilon_{2\omega}^a + 2\epsilon_{2\omega}^b} \right) \left(\frac{3\epsilon_{\omega}^a}{\epsilon_{\omega}^a + 2\epsilon_{\omega}^b} \right)^2 \quad (1)$$

où ϵ^a est la constante diélectrique des sphères de coefficient non linéaire effectif $d_{ijk}^{(a)}$ enrobées dans une matrice de constante diélectrique ϵ^b .

En utilisant cette formule, dans le cas où les indices des inclusions et de la matrice sont proches, on obtient simplement une variation proportionnelle du coefficient non linéaire effectif avec la concentration en inclusions. Pour avoir un composite avec de bonnes propriétés, il faut donc une concentration en nanocristaux importante et des nanocristaux aux coefficients intrinsèques élevés.

D'autre part, ces études ont également montré que, dans certaines conditions, les coefficients non linéaires effectifs peuvent être supérieurs aux coefficients intrinsèques des matériaux formant ce composite. Cet effet résultant d'une augmentation locale du champ électrique de l'onde est observé si l'indice de réfraction de la matrice est supérieur à celui des inclusions. Cette augmentation, très intéressante, a par ailleurs été démontrée expérimentalement pour l'effet électro-optique [33].

Les différentes études citées ne considèrent cependant que des matériaux composites «orientés». Quelle efficacité peut on espérer avec des matériaux où les cristaux sont orientés aléatoirement ?

1.1.2.2 Efficacité de génération de second harmonique : « random phase matching »

Une étude récente très intéressante a proposé un nouveau concept intitulé « random phase matching » [1]. Ces travaux, à la fois théoriques et expérimentaux, démontrent que l'efficacité des processus de conversion de fréquence peut être raisonnable même dans le cas de matériaux « désordonnés ». L'approche théorique montre en effet que cette efficacité est proportionnelle à la longueur de matériau traversée, alors que dans le cas d'un accord de phase parfait, on observe une dépendance quadratique. Les émissions entre les différents grains sont incohérentes, comme cela est observé dans le cas de poudres [34]. Ce modèle a été confirmé par une étude expérimentale sur un polycristal de ZnSe transparent, aux grains aléatoirement orientés. Un maximum d'efficacité de GSH est observé lorsque la taille des grains est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence du matériau.

Cette étude peut bien sûr s'appliquer au cas des matériaux nanocomposites, et montre la validité de cette approche.

1.2 L'iodate de Lithium (LiIO₃)

L'iodate de lithium est un matériau étudié depuis longtemps pour ses diverses propriétés optiques, électriques ou piezoélectriques [35][36][37][38][39]. Il a été étudié au LAIMAN depuis 1992 puis au laboratoire SYMME pour ses propriétés optiques, que ce soit sous forme de matériau massif, ou de guide d'onde [40][41][42]. Il existe dans deux structures cristallographiques stables à température ambiante : la phase α hexagonale non-centrosymétrique et la phase β

tétragonale, centro-symétrique. Une phase γ orthorhombique intermédiaire apparaît pour certaines conditions autour de 250°C . Seule la phase α possédant des propriétés en optique non linéaire sera traitée dans les paragraphes suivants.

1.2.1 Structure cristallographique

Les études en température sur la structure de LiIO_3 menées par Matsumara [43] puis Crettez [44] et Mugnier [41] ont révélé qu'une première transition endothermique et réversible, de la phase α vers la phase γ , a lieu entre 180°C et 230°C. Cette transition est suivie d'une seconde transition, de la phase γ vers la phase β , qui est, quant à elle, irréversible. Cette phase β est stable jusqu'à la fusion du composé à 432°C. Il est à noter que la phase γ n'apparaît que lorsque l'échantillon subit un traitement mécanique comme le broyage, le sciage ou encore le polissage [41][45].

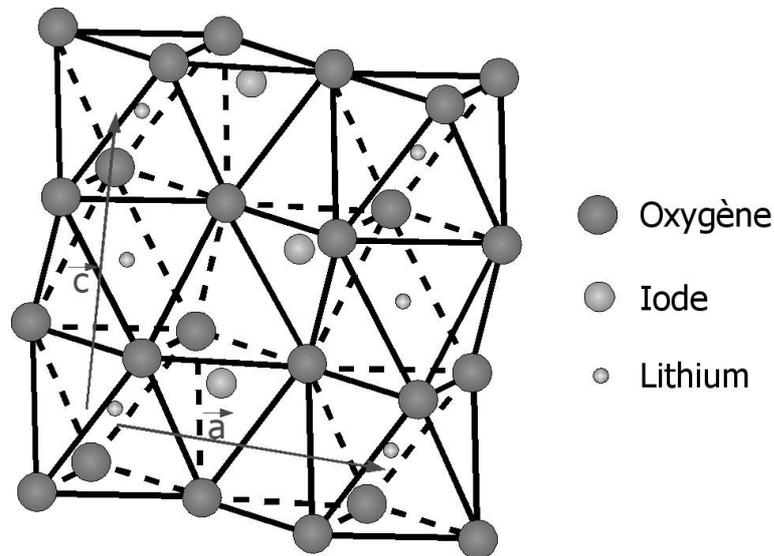


Figure 1.1 : Structure cristallographique de α - LiIO_3 .

La phase α cristallise dans le groupe d'espace $P6_3$ du système hexagonal. La figure 1.1 montre la structure du LiIO_3 constituée d'empilements d'octaèdres d'oxygène suivant la direction [001], contenant un atome de lithium, intercalés par les groupements IO_3^- . Ses paramètres de mailles sont, à température ambiante, $a=5.484\text{ \AA}$ et $c=5.177\text{ \AA}$ [46][47][48][49].

Des monocristaux peuvent être obtenus par croissance par évaporation contrôlée d'une solution aqueuse de LiIO_3 (solubilité 800 g.l^{-1}) [50]. En solution acide, il se forme un composé de type $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ où les ions H^+ se situent sur des sites interstitiels entre deux atomes d'oxygène. Dans ce cas, les paramètres de maille du réseau deviennent une fonction de x mesurable pour une

valeur de x supérieure à 0,15 et on note une augmentation du paramètre a et une diminution de c lorsque x augmente [51][52] :

$$\begin{cases} a=5,464+0,282x & (\text{en \AA}) \\ c=5,165-0,622x & (\text{en \AA}) \end{cases} \quad (2)$$

1.2.2 Propriétés électriques

1.2.2.1 Piezoélectricité

Les matériaux non centrosymétriques ont la capacité de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) ou inversement de se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué (effet piézoélectrique inverse).

Les relations tensorielles décrivant ces effets sont :

$$\begin{aligned} P_i &= d_{ij} T_j & \text{pour l'effet direct} \\ S_j &= D_{ij} E_i & \text{pour l'effet inverse} \end{aligned} \quad (3)$$

Où P_i (C.m⁻²) est le vecteur polarisation ($i = 1, 2, 3$),

E_i (V.m⁻¹) est le vecteur champ électrique ($i = 1, 2, 3$),

T_j (Pa) est le tenseur des contraintes ($j = 1, 2, \dots, 6$),

S_j (sans dimension) est le tenseur des déformations ($j = 1, 2, \dots, 6$),

d_{ij} et D_{ij} (C.N⁻¹) les tenseurs des coefficients piézoélectriques ($i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2, \dots, 6$)

La forme du tenseur d_{ij} (ou D_{ij}) dépend de la symétrie du crystal. Dans le cas de LiIO₃, qui appartient au groupe P6₃, d_{ij} s'écrit sous sa forme réduite [53] :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Les valeurs expérimentales des coefficients d_{ij} sont répertoriées dans le tableau 1.

d_{14}	d_{15}	d_{31}	d_{33}
3,6 pC.N ⁻¹	24,6 pC.N ⁻¹	3,6 pC.N ⁻¹	46 pC.N ⁻¹

Tableau 1 : Valeurs expérimentales des coefficients du tenseur piezoélectrique de LiIO₃ [35].

1.2.2.2 Polarisation spontanée

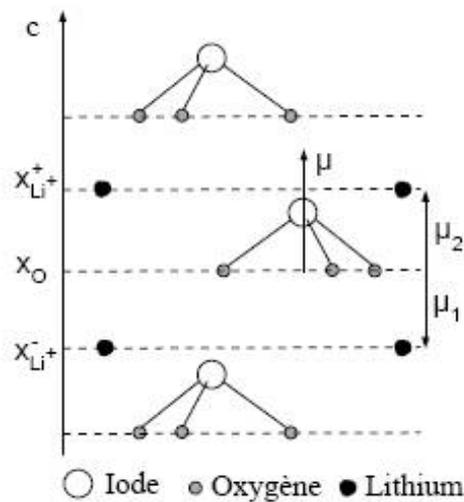


Figure 1.2 : Schéma des contributions de la structure de LiIO_3 à la polarisation spontanée.

La polarisation spontanée dans un matériau est due au décalage naturel entre les positions des barycentres des charges positives et négatives. La figure 1.2 montre la distribution des charges dans la structure de l'iodate de lithium créant une polarisation spontanée suivant l'axe c . Cette polarisation provient de deux contributions. Une première contribution vient du groupement IO_3^- qui possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$ suivant $+\vec{c}$. La seconde contribution est due à la structure créant un dipôle $\text{Li}^+-\text{IO}_3^-$. En effet, la forte électronégativité de l'oxygène, localisant la charge négative du groupement IO_3^- sur les atomes d'oxygène, va générer un moment dipolaire dépendant de la distance entre les atomes de lithium et d'oxygène. Les deux distances différentes entre ces atomes, $X_{\text{Li}^+}^+ - X_{\text{O}}$ et $X_{\text{Li}^+}^- - X_{\text{O}}$, vont créer chacune un moment dipolaire, $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$. La distance $X_{\text{Li}^+}^- - X_{\text{O}}$ étant supérieure à celle de $X_{\text{Li}^+}^+ - X_{\text{O}}$, $\vec{\mu}_1$ sera donc supérieur à $\vec{\mu}_2$, ainsi le moment dipolaire résultant $\vec{\Delta\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ sera orienté suivant $-\vec{c}$. La polarisation spontanée s'écrit donc :

$$\vec{P}_s = N(\vec{\mu} + \vec{\Delta\mu}) \quad (5)$$

où N est le nombre de moments dipolaires par unité de volume. Cette polarisation est estimée à $0,4\text{C.m}^{-2}$ [55][56].

Remarque : Comme on le verra par la suite, cette polarisation spontanée permettra d'orienter la croissance des nanocristaux d'iodate de lithium dans les couches nanocomposites par application d'un champ électrique.

1.2.3 Propriétés optiques

1.2.3.1 Transmission

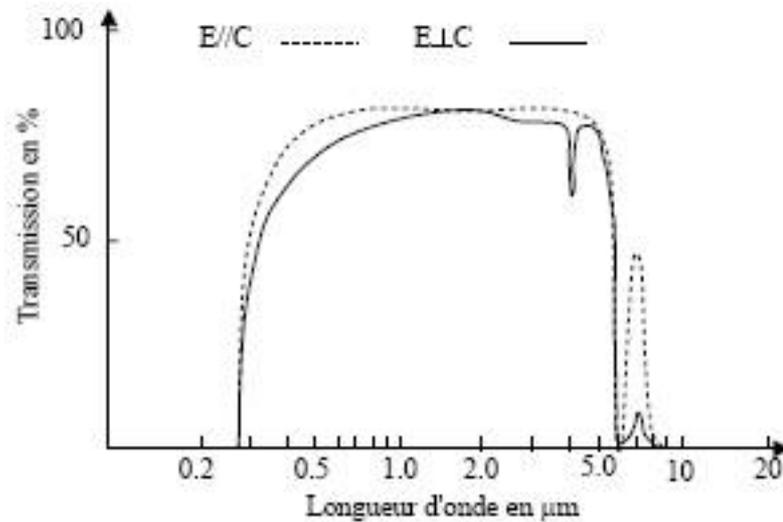


Figure 1.3 : Spectre de transmission de LiIO₃ [39].

La figure 1.3 montre le spectre de transmission de LiIO₃ pour lequel on observe un large domaine de transparence de 0,3μm à 5μm suivi d'une fenêtre de transparence plus étroite comprise entre 6,8 et 7,7μm [39].

1.2.3.2 Indice de réfraction

L'iodate de lithium est un matériau uniaxe négatif. Les équations de dispersion de LiIO₃ utilisées dans ces travaux sont celles déterminées par Takizawa et al. par ajustement des valeurs expérimentales [57]. Elles s'écrivent, pour l'indice ordinaire :

$$n_o^2 = 3,4095 + \frac{0,047664}{\lambda^2 - 0,033991} \quad (6)$$

et pour l'indice extraordinaire :

$$n_e^2 = 2,9163 + \frac{0,034514}{\lambda^2 - 0,031034} \quad (7)$$

avec λ en μm.

Par exemple, pour une longueur d'onde de 1064,2nm, les valeurs des indices effectifs ont été estimées expérimentalement à 1,8517 pour l'indice ordinaire et à 1,7168 pour l'indice extraordinaire [57].

1.2.3.3 Propriétés optiques non linéaires

Comme nous le décrirons dans le chapitre 2, la polarisation non linéaire créée dans un matériau dans lequel se propage un champ électrique $E(\omega)$, dépend des coefficients non linéaires d_{ij} selon l'équation suivante :

$$P_i^{NL}(2\omega) = 2 \epsilon_0 \sum_{j,k} d_{ij} E_j^\omega E_k^\omega \quad (8)$$

En tenant compte de la symétrie de la structure de l'iodate de lithium ($P6_3$), ce tenseur s'écrit:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

La notation du tenseur tenant compte des symétries de Kleinman donne les équivalences suivantes : $d_{15} = d_{31}$ et $d_{14} = -d_{14} = 0$. Néanmoins si les considérations de symétrie prédisent que d_{14} doit être nul, il a été mesuré expérimentalement à une valeur de l'ordre de $0,2 \text{ pm.V}^{-1}$. Les valeurs données par la littérature sont rassemblées dans le tableau 2 :

Ref.	λ (nm)	d_{14} (pm.V^{-1})	d_{31} (pm.V^{-1})	d_{33} (pm.V^{-1})
[58]	2120		-6,35	6,41
[58]	1318		-6,82	-6,75
[58]	1064		-7,11	7,02
[59]	1064	0,31 – 0,37		
[60]	1064		-4,1	
[61]	1064	0,2	4,3	

Tableau 2 : Coefficients non linéaires d'ordre 2 de LiIO_3 en fonction de la longueur d'onde λ du fondamental.

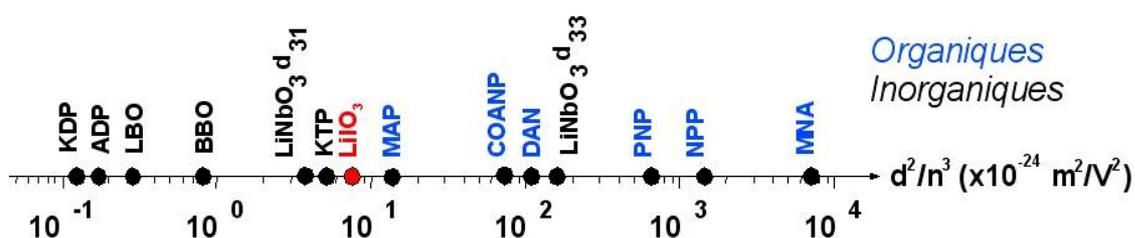


Figure 1.4 : Échelle comparative des coefficients non linéaires de différents matériaux.

La figure 1.4 situe le coefficient non linéaire du LiIO₃ par rapport à d'autres matériaux habituellement utilisés. On remarque que s'il est inférieur aux matériaux organiques classiques, il fait partie des bons matériaux inorganiques.

1.3 La Laponite

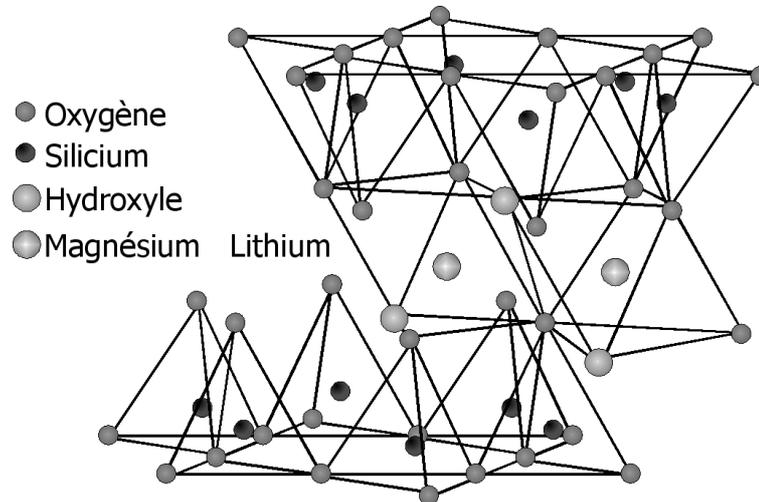


Figure 1.5 : Structure cristallographique de la Laponite [62].

La Laponite est une argile synthétique de la famille des Smectites. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche, qui se disperse très facilement dans l'eau pour former une solution colloïdale. Chaque cristal individuel de Laponite est formé par une plaquette dont l'épaisseur est de 1nm et le diamètre de 25-30nm. Déposés en couches minces par un procédé de trempage-tirage, les films de Laponite présentent d'excellentes qualités qui peuvent être exploitées pour des applications optiques :

- la dimension nanométrique des plaquettes limite la diffusion de la lumière, et des films transparents peuvent être réalisés ;

- la structure particulière de ces films, formés par un empilement de plaquettes et qui sera présentée par la suite, peut être exploitée pour incorporer aisément divers dopants (ions, molécules, nanocristaux) et ainsi conférer à la couche des propriétés actives.

1.3.1 Structure cristallographique

La Laponite fait partie de la famille des silicates. La formule chimique de sa maille s'écrit $\text{Na}_{0,7}^+((\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4)^{-0,7}$ et sa structure cristallographique est représentée par la figure 1.5. Cette structure est constituée de deux couches de tétraèdres d'oxygène contenant un atome de silicium, espacées par une couche d'octaèdres dont deux sites sur trois sont occupés par un atome de magnésium, le troisième étant occupé par un atome de lithium. Sa maille est

monoclinique prismatique du groupe C2/m et ses paramètres de maille sont : $a=5,25\text{Å}$, $b=9,09\text{Å}$, $c=9,6\text{Å}$ et $\beta=99^\circ$.

Des ions sodium sont répartis dans l'espace inter-particules et compensent les charges négatives des faces des plaquettes de Laponite (fig. 1.6). De ce fait, la Laponite possède une capacité d'échange cationique qui est très largement exploitée dans de nombreux travaux pour modifier ses propriétés.

1.3.2 Propriétés des suspensions de Laponite

Les études concernant les suspensions de Laponite sont nombreuses et s'intéressent souvent à leurs propriétés rhéologiques. Il s'agit généralement d'études fondamentales qui décrivent l'organisation des particules : les suspensions de Laponite sont alors considérées comme des systèmes modèles. Sans rentrer dans le détail de ces nombreux travaux, nous allons présenter dans cette partie les principales propriétés de ces suspensions.

Les particules de Laponite ont la propriété de se disperser facilement en milieu aqueux et ainsi de former une solution colloïdale. Lors de la dispersion de la poudre dans l'eau, les cations Na^+ s'hydratent et entourent les particules d'une double couche ionique, compensant la charge globalement négative de ces particules.

Les études par diffusion de lumière montrent le processus de dispersion puis d'agrégation au sein de ces suspensions en fonction du temps [63]. Après addition de la poudre à l'eau, on observe un éclaircissement rapide de la solution au bout d'environ $\frac{1}{2}$ heure. On obtient alors un sol avec une viscosité proche de celle de l'eau. Le processus de dispersion n'est cependant pas complet et peut continuer pendant un temps de l'ordre de la dizaine d'heures. Après cette période, les particules s'agrègent à nouveau pour former un gel, caractérisé par une viscosité très importante. Le temps de gélification peut varier fortement d'une solution à l'autre : il dépend principalement de la concentration massique en Laponite et de la force ionique de la solution. Les mécanismes de gélification sont pour l'instant fortement débattus dans la littérature. Enfin, une propriété intéressante de ces gels est la thixotropie, c'est à dire, une diminution de la viscosité et un retour à l'état de sol lorsque le gel est agité (action de cisaillement).

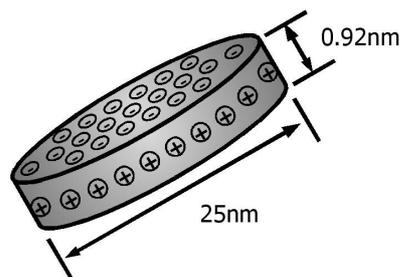


Figure 1.6 : Répartition des charges sur une particule de Laponite.

Lors de la préparation de nos échantillons (cf. chapitre 3), les films minces déposés sont formés à partir d'un sol de Laponite mélangé à une solution de LiIO_3 dissout. Sans précautions particulières, le mélange conduit à la formation d'un gel de manière instantanée, en raison de la force ionique importante liée à la solution de LiIO_3 . C'est pourquoi nous avons travaillé en utilisant la Laponite « JS », qui contient des agents dispersants (polyphosphates) permettant de retarder la gélification.

1.3.3 Films minces de Laponite

A partir d'une solution de Laponite dispersée dans de l'eau, il est possible de déposer des films de Laponite sur un substrat par divers procédés : goutte de sol séchée, dip-coating ou spin-coating. Pour les deux dernières techniques, des films minces de bonne qualité, sans craquelures sont obtenus.

1.3.3.1 Structure des films de Laponite

Plusieurs groupes ont étudié la structure des films de Laponite par diffraction des rayons X [64] [65] [66]. Ces études montrent que le spectre de diffraction des films ne présente que les pics 00l, traduisant une orientation des plaquettes de Laponite parallèle à la surface des films. Par exemple, on peut observer sur les spectres de la figure 1.7A [66] une comparaison entre les diagrammes de diffraction d'une poudre et d'un film mince. Pour la poudre, les pics sont faibles et mal définis alors que pour le film mince, les pics sont plus intenses et correspondent aux plans (00l). La structure d'un film de Laponite peut être schématisée alors comme une structure de type « mur de briques », formée par un empilement ordonné de particules (Fig. 1.8).

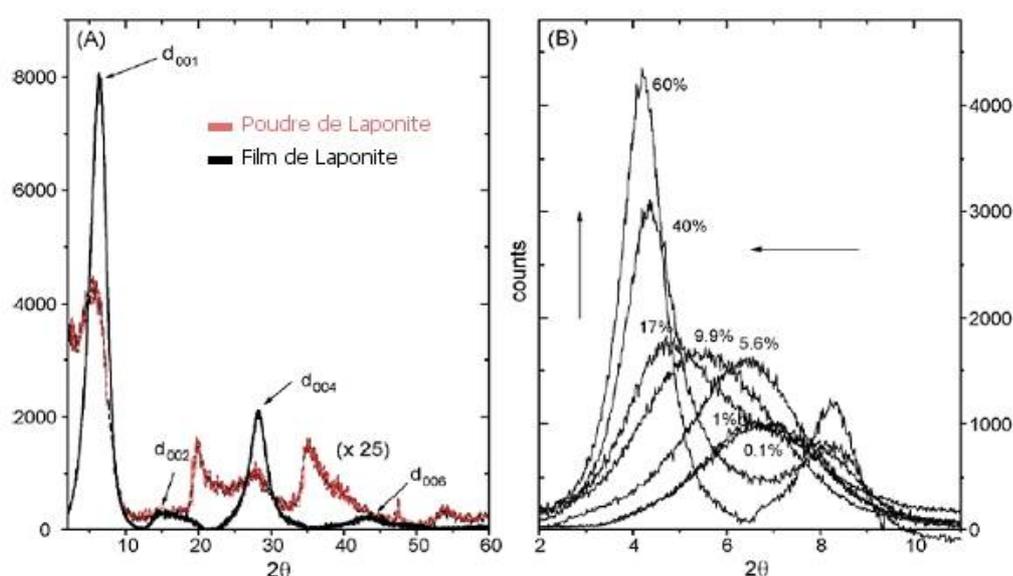


Figure 1.7 : Diagramme de diffraction des rayons X (A) d'une poudre et d'un film de Laponite et (B) d'un film de Laponite échangé en fonction de la concentration en molécules de Rhodamine (exprimée en pourcentage de la capacité d'échange ionique) [66].

La position du pic 001, situé autour de 6-8° pour un film de Laponite pure, est caractéristique de l'espacement inter-particules. On a ainsi [42] :

$$d_{(001)} = e_{Lap} + e_i \quad (10)$$

où $e_{Lap} \sim 1\text{nm}$ est l'épaisseur d'une particule et e_i est l'espacement inter-particules.

Pour les films de Laponite pure, cet espacement inter-particules e_i est de l'ordre de 3–4 Å et correspond à une couche d'eau qui peut diminuer lors d'un recuit à haute température [64]. Plus généralement, l'étude de la position de ce pic est une méthode largement utilisée dans le domaine des argiles pour sonder la distance inter-particules. Cette méthode est employée, par exemple, pour caractériser un processus d'intercalation dans une argile. Dans le domaine des nanocomposites argile/polymère, le suivi du pic 001 permet de renseigner sur l'état de dispersion des argiles au sein des polymères [67].

Un exemple d'intercalation est donné sur la figure 1.7B. Il s'agit d'une étude réalisée par le groupe du professeur F. Lopez Albeola de l'université de Bilbao. Ce groupe a développé un procédé pour doper des couches de Laponite avec des molécules de rhodamine (molécules fluorescentes), par échange cationique en solution. Le spectre de la figure 1.7B montre bien le décalage important vers les petits angles du pic 001, traduisant une augmentation de l'espace inter-particules liée à l'incorporation des molécules de rhodamines échangées avec les ions Na^+ .

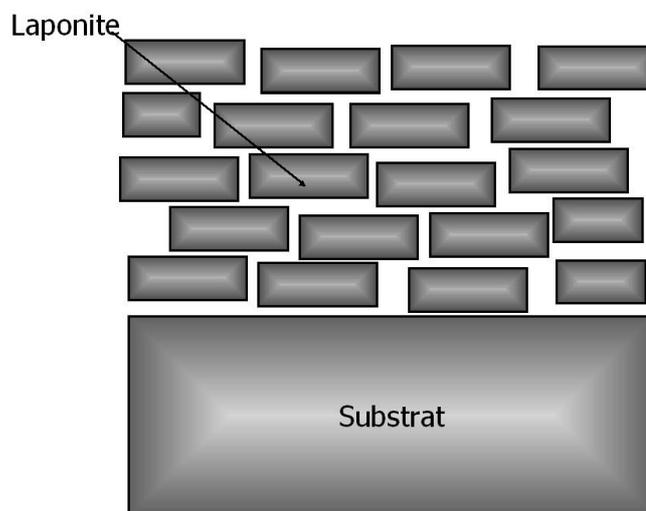


Figure 1.8 : Schéma de la structure en "mur de briques" de la Laponite lorsqu'elle est déposée en film mince.

1.3.3.2 Transmission optique des films de Laponite pure

La figure 1.9 montre le spectre de transmission des films de Laponite déposés sur des substrats de Pyrex (pour la partie visible) et de silicium (dans l'infrarouge) après un recuit à

600°C. Les films sont ainsi transparents sur une bande de longueurs d'onde allant de 200 nm à une valeur supérieure à 2,5 μm [64].

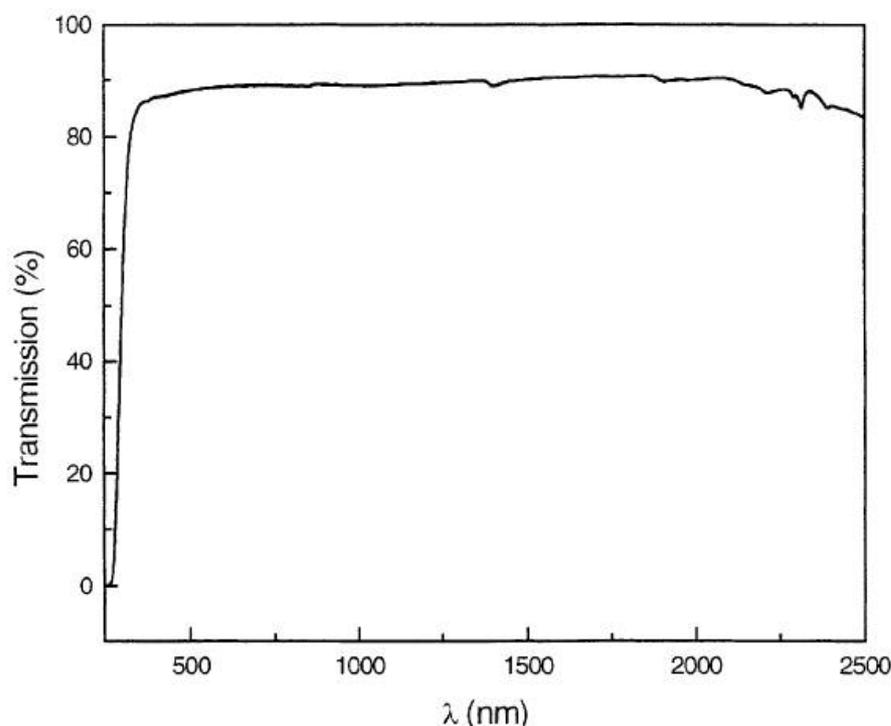


Figure 1.9 : Spectre de transmission des films de Laponite de 9 μm d'épaisseur environ déposés sur des substrats de Pyrex (visible) et de Silicium (infrarouge) recuit à 600°C [64].

1.3.4 Applications dans le domaine de l'optique

Comme nous l'avons déjà mentionné, les films de Laponite ou plus généralement d'argile, peuvent accepter un grand nombre d'inclusions : nanoparticules, ions ou molécules. Ces diverses inclusions confèrent alors aux films les propriétés désirées.

Ainsi, des poudres et des films d'argile dopés par des ions de terre rares ont été étudiés pour leur propriété de luminescence [68][69]. Le dopage de ces films est réalisé par intercalation des ions entre les particules d'argile, par échange ionique.

Dans le domaine des applications optiques cependant, la majorité des travaux porte sur la réalisation et l'étude de nanocomposites hybrides organique/ inorganique. L'argument le plus souvent développé en faveur de ces matériaux est que l'argile permet de stabiliser la phase organique, fragile. D'autre part, la structure des films d'argile favorise l'auto-organisation des molécules actives, ce qui permet de mieux contrôler les propriétés des couches. Différentes techniques sont utilisées pour réaliser ce type de films : « layer by layer » [70], Langmuir-Blodgett [71] ou spin coating [72].

Parmi les différentes applications développées, on peut citer les travaux portant sur des films photoréfractifs [73][74][75], des films photomagnétiques [76] et des films luminescents [77][72].

Des films d'argile aux propriétés non linéaires ont également été étudiés [78][71][70][79][80]. Une organisation non centrosymétrique des molécules est alors nécessaire et peut être obtenue par exemple avec les dépôts de type Langmuir-Blodgett, qui permettent un contrôle à l'échelle moléculaire des couches.

Ces différentes études témoignent de la potentialité des couches d'argile pour des applications très variées dans le domaine de l'optique. Enfin, on peut rappeler aussi que les couches de Laponite sont particulièrement bien adaptées à ces applications par rapport à d'autres argiles, car les couches sont d'une grande transparence.

1.4 Conclusion

Nous avons présenté au cours de ce chapitre différentes approches rapportées dans la littérature portant sur les matériaux composites pour l'optique non linéaire et la génération de second harmonique en particulier, et nous avons décrit les propriétés physiques de l'iodate de lithium α -LiIO₃ et de la Laponite.

J.Teyssier avait montré au cours de sa thèse l'intérêt que pouvait présenter pour l'optique non linéaire, le composite Laponite/LiIO₃ basé sur une mise en forme simple et une cristallisation in-situ de LiIO₃. Comme nous allons le décrire par la suite, notre travail a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'élaboration de ce matériau puis d'approfondir la connaissance de ses propriétés optiques et de les relier à la structure des films.

Chapitre 2

2 Optique guidée et optique non linéaire : rappels théoriques et techniques de caractérisation

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux éléments théoriques nécessaires à la caractérisation optique des films nanocomposites. Après avoir rappelé les notions de l'optique guidée et l'expression des indices effectifs d'un guide d'onde plan, nous décrirons l'optique non linéaire et plus particulièrement la génération de second harmonique. Nous terminerons par la présentation des principales techniques de caractérisation optique que nous avons utilisées au cours de ce travail : la spectroscopie de lignes noires, le banc de mesure des franges de Maker, la microscopie optique non linéaire et l'ellipsométrie spectroscopique.

2.1 L'optique guidée

On considère un guide d'onde plan d'épaisseur e et d'indice optique n_c . Il est déposé sur un substrat d'indice n_{sub} . Le schéma de la figure 2.1 représente ce guide ainsi que le repère dans lequel seront exprimées les équations présentées dans ce chapitre. Le superstrat possède un indice n_{sup} .

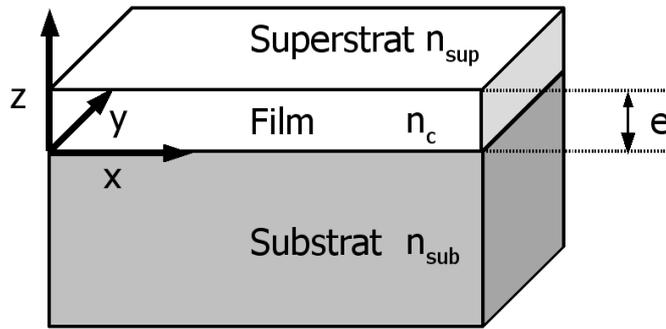


Figure 2.1 : Schéma d'un guide d'onde composé d'un film d'indice n_c et d'épaisseur e déposé sur un substrat d'indice n_{sub} .

2.1.1 Conditions de guidage

Afin de guider la lumière, un film déposé sur un substrat doit vérifier des conditions sur son indice de réfraction. En effet, si l'on considère une onde se propageant dans le guide avec un angle θ_c (Figure 2.2), pour avoir un confinement de la lumière il est nécessaire que la réflexion soit totale aux interfaces film/substrat et film/superstrat. Si l'on note les angles θ_{sub} et θ_{sup} , qui caractérisent la transmission de l'onde dans le substrat et dans le superstrat, la loi de Snell-Descartes aux interfaces substrat/film et film/superstrat s'écrit :

$$n_c \sin \theta_c = n_{sub} \sin \theta_{sub} \tag{11}$$

et

$$n_c \sin \theta_c = n_{sup} \sin \theta_{sup} \tag{12}$$

Il y aura réflexion totale aux 2 interfaces lorsque :

$$\theta_c > \arcsin \frac{n_{sub}}{n_c} \text{ et } \theta_c > \arcsin \frac{n_{sup}}{n_c} \tag{13}$$

On peut conclure de l'équation (13) que pour avoir une propagation confinée, les valeurs de θ_c sont imposées. De plus pour que cet angle soit défini, il faut également que les indices des 3 milieux vérifient : $n_c > n_{sub}$ et $n_c > n_{sup}$.

Nous allons calculer par la suite le profil du champ électrique d'une onde se propageant à l'intérieur du guide et montrer que ce confinement n'est possible que pour certaines valeurs discrètes de θ_c correspondant aux indices effectifs n_{eff} du guide d'onde.

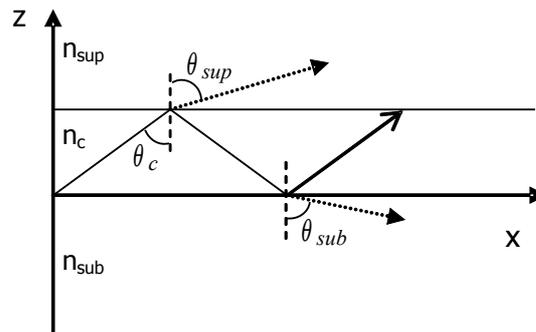


Figure 2.2 : Notation décrivant le parcours du faisceau dans le guide.

2.1.2 Profil du champ électrique dans un guide d'onde

Nous allons maintenant calculer le profil du champ électrique dans les 3 parties du système : le superstrat, le guide d'onde et le substrat. Ce calcul s'appuie sur les livres de G. Chartier, « Manuel d'optique » [81] et de A. Billings, « Optics, optoelectronics and photonics » [82]. L'onde électromagnétique satisfait les équations de Maxwell suivantes pour un matériau non conducteur ($\vec{j}=0$) et non chargé ($\rho=0$) :

$$\begin{cases} \text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div } \vec{D} = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div } \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (14)$$

On en déduit l'équation de propagation de l'onde dans le guide :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (15)$$

avec $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ la permittivité du matériau, et ϵ_r sa permittivité relative. Pour une onde guidée dans la direction x , les composantes du champ électrique \vec{E} , solution de cette équation, sont de la forme :

$$E_i(x, y, z, t) = E_i(y, z) \exp[j(\omega t - \beta x)] \quad (16)$$

où β est la constante de propagation de l'onde et ω sa pulsation. Cette constante dépend de l'angle de propagation θ_c et peut s'exprimer en fonction de l'indice effectif n_{eff} du mode de propagation :

$$\beta = k_0 n_c \sin(\theta_c) = k_0 n_{\text{eff}} \quad (17)$$

où $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ et λ_0 longueur d'onde dans le vide. L'indice effectif est ainsi défini par $n_{\text{eff}} = n_c \sin(\theta_c)$.

Le guide est considéré comme infini suivant x et y , et confiné en z . Dans cette configuration, on distingue deux polarisations pouvant se propager : la polarisation transverse électrique (TE) pour laquelle le champ électrique décrit par la composante $E_y(x, z) = E_y(z) \exp(j(\omega t - \beta x))$ est perpendiculaire au plan de propagation, et la polarisation transverse magnétique (TM) pour laquelle le champ magnétique est perpendiculaire au plan de propagation. Dans la suite des calculs, on considérera la polarisation TE uniquement, sachant que pour obtenir les résultats en polarisation TM, il suffira de remplacer les composantes du champ \vec{E} par celles du champ \vec{H} . Pour la polarisation TE, on montre que l'équation de propagation (15) devient :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (\mu_0 \epsilon \omega^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (18)$$

En posant $k^2 = \mu_0 \epsilon \omega^2 - \beta^2 = k_0^2 (n_{\text{milieu}}^2 - n_{\text{eff}}^2)$ avec $k \in \mathbb{C}$, la solution pour la composante E_y du champ électrique en mode TE est, selon le signe de k^2 (donc de $n_{\text{milieu}}^2 - n_{\text{eff}}^2$), soit une onde progressive (k réel), soit une onde évanescente (k imaginaire) :

- Pour $z < 0$, l'onde ne se propage pas dans le substrat : $k^2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_{\text{sub}}^2 - n_{\text{eff}}^2) < 0$.

La solution de l'équation (18) est une onde évanescente de la forme :

$$E_y(z) = A_1 \exp(k_1 z) + B_1 \exp(-k_1 z) \quad \text{avec} \quad k_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_0} (n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sub}}^2)} \quad (19)$$

Or quand $z \rightarrow -\infty$, $E_y \rightarrow 0$. On a donc $B_1 = 0$ et l'équation devient :

$$E_y(z) = A_1 \exp(k_1 z) \quad (20)$$

- Pour $0 < z < e$, l'onde se propage dans le guide : $k^2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_c^2 - n_{\text{eff}}^2) > 0$.

La solution de l'équation (18) est une onde progressive de la forme :

$$E_y(z) = A_2 \exp(jk_2 z) + B_2 \exp(-jk_2 z) \quad \text{avec} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_0} (n_c^2 - n_{\text{eff}}^2)} \quad (21)$$

- Pour $z > e$, l'onde ne se propage pas dans le superstrat : $k^2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_{\text{sup}}^2 - n_{\text{eff}}^2) < 0$.

La solution de l'équation (18) est une onde évanescente de la forme :

$$E_y(z) = A_3 \exp(k_3 z) + B_3 \exp(-k_3 z) \quad \text{avec} \quad k_3 = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_0} (n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sup}}^2)} \quad (22)$$

Or quand $z \rightarrow +\infty$, $E_y \rightarrow 0$. On a donc $A_3 = 0$ et l'équation (22) devient :

$$E_y(z) = B_3 \exp(-k_3 z) \quad (23)$$

Pour résumer, en polarisation TE, pour une onde guidée dans la direction x , l'amplitude $E_y(z)$ du champ électrique s'écrit :

$$E_y(z) = \begin{cases} A_1 \exp(k_1 z) & \text{pour } z < 0 \\ A_2 \exp(jk_2 z) + B_2 \exp(-jk_2 z) & \text{pour } 0 < z < e \\ B_3 \exp(-k_3 z) & \text{pour } z > e \end{cases} \quad (24)$$

Les coefficients A_1 , A_2 , B_2 et B_3 sont déterminés à partir des relations de continuité sur les champs \vec{E} et \vec{H} .

L'écriture de ces relations de continuité permet d'obtenir le système suivant :

$$\begin{cases} A_1 = A_2 + B_2 \\ A_2 \exp(jk_2 e) + B_2 \exp(-jk_2 e) = B_3 \exp(-k_3 e) \\ A_1 k_1 = jk_2 A_2 - jk_2 B_2 \\ jk_2 A_2 \exp(jk_2 e) - jk_2 B_2 \exp(-jk_2 e) = -B_3 j_3 \exp(-k_3 e) \end{cases} \quad (25)$$

Ce système admet des solutions non nulles si et seulement si son déterminant est nul, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$k_2(k_1 + k_3) \cos(k_2 \cdot e) + (k_1 \cdot k_3 - k_2^2) \sin(k_2 \cdot e) = 0 \quad (26)$$

En reportant les expressions de k_1 , k_2 , k_3 dans cette équation, on arrive à l'équation de dispersion :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot e \sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2} - \arctan\left(\frac{\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sub}}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) - \arctan\left(\frac{\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sup}}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) = m \cdot \pi \quad (27)$$

dans laquelle $n_{\text{eff}} = n_c \sin \theta_c$ est l'inconnue, avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ et m nombre entier.

L'équation (27) montre que n_{eff} prend des valeurs discrètes en fonction de m . On parlera de modes de propagation de l'onde guidée, chaque mode m correspondant à un indice effectif $n_{\text{eff}}(m)$. La figure 2.3 montre l'allure du champ électrique E de plusieurs modes pour une onde TE se propageant dans un guide d'onde plan d'épaisseur $2\mu\text{m}$ d'indice 1,7, déposé sur du verre d'indice 1,5 pour $\lambda_0=632,8\text{nm}$. Le profil adopte la forme classique des harmoniques des systèmes vibrationnels où le nombre d'oscillations est égal à $m+1$.

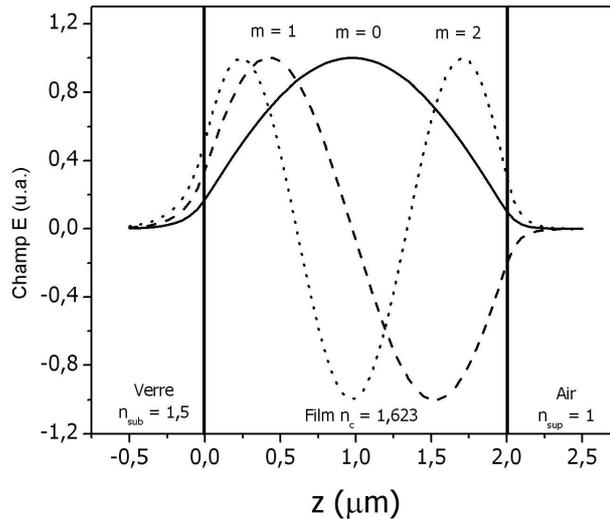


Figure 2.3 : Allure du champ électrique d'une onde TE se propageant dans un guide d'onde plan d'épaisseur $2\mu\text{m}$ d'indice 1,623 déposé sur un substrat de verre, pour $\lambda_0=632,8\text{nm}$.

Par un raisonnement équivalent, on peut établir l'équation que doit vérifier n_{eff} en polarisation TM :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e^{\sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}} - \text{atan} \left[\left(\frac{n_c}{n_{\text{sub}}} \right)^2 \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sub}}^2}{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}} \right] - \text{atan} \left[\left(\frac{n_c}{n_{\text{sup}}} \right)^2 \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sup}}^2}{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2}} \right] = m\pi \quad (28)$$

2.2 La génération de second harmonique

2.2.1 Polarisation non linéaire

Un champ électrique \vec{E} appliqué à un matériau induit une polarisation \vec{P} . Dans la plupart des cas, la polarisation est proportionnelle à \vec{E} suivant un coefficient appelé susceptibilité diélectrique χ , qui est directement relié à l'indice de réfraction et qui est le seul non négligeable lorsque l'on travaille à faible intensité :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (29)$$

Lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique devient important, proche du champ électrique dans les atomes, la polarisation n'est plus proportionnelle au champ électrique et des contributions d'ordres supérieurs vont apparaître. Les composantes du vecteur polarisation s'écrivent alors :

$$P_i = \epsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (30)$$

où (i) indique l'ordre du tenseur de susceptibilité diélectrique $\chi^{(i)}$. Pour de faibles intensités, seul l'ordre (1) est prédominant, on retrouve ainsi le cas linéaire décrit par l'équation (29). Pour un matériau présentant une structure avec un centre de symétrie ou un matériau amorphe, les susceptibilités d'ordre pair sont nulles.

La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, est à l'origine des phénomènes comme la génération de second harmonique, la sommation ou soustraction de fréquences. La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, intervient par exemple dans les processus comme la diffusion Raman stimulée ou l'absorption à deux photons.

2.2.2 Génération de second harmonique

La description de la génération de second harmonique dans les matériaux non linéaires présentée dans cette partie s'inspire des ouvrages de R. Sutherland [83], Y. Shen [84] et R. Boyd [85]. Le champ électrique dans un matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. Il devient possible, à partir de l'équation (30), de générer de nombreuses pulsations. On appelle ces phénomènes "génération d'harmoniques" dont les pulsations sont des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Dans le cas de la génération de second harmonique, une onde fondamentale de pulsation ω peut générer une onde de pulsation double dans un matériau non-centrosymétrique. En effet, on considère une onde plane électromagnétique se propageant suivant l'axe z de la forme :

$$E(z, t) = E \exp[i(\omega t - kz)] + \text{c.c.} \quad (31)$$

Lorsque cette onde pénètre dans un milieu où $\chi^{(2)}$ est non nul, elle génère une polarisation non linéaire d'ordre 2 décrite par l'équation suivante :

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) \quad (32)$$

En réinjectant (31) dans (32), on obtient :

$$\vec{P}_{NL}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \exp[i(2\omega t - 2kz)] \quad (33)$$

On peut donc observer qu'il apparaît une composante avec une pulsation à 2ω pouvant engendrer une radiation de second harmonique .

L'équation (33) permet d'écrire toutes les composantes du vecteur polarisation non linéaire. La susceptibilité $\chi^{(2)}$ est un tenseur comportant 27 composantes. Néanmoins si nous tenons compte de la commutativité des produits $E_i(\omega)E_j(\omega) = E_j(\omega)E_i(\omega)$, il est possible de réduire ce tenseur de 27 à 18 composantes. La polarisation non linéaire est alors décrite sous la forme de Voigt :

$$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{131} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{231} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{331} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_z(\omega)E_x(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (34)$$

Kleinman a démontré la symétrie du tenseur par rapport aux permutations des 3 indices ijk [86]. Le tenseur se réduit ainsi à 10 composantes indépendantes. De plus, le tenseur s'écrit généralement sous sa forme réduite : $\chi_{ijk} = 2d_{ij}$ et l'équation (34) devient :

$$\vec{P}_{NL} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_z(\omega)E_x(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (35)$$

2.2.3 Intensité du signal de GSH

Nous allons décrire dans cette partie, l'intensité de second harmonique générée lorsqu'une onde fondamentale de pulsation ω se propage dans un matériau non linéaire. Ce calcul est développé dans de nombreux ouvrages et nous nous sommes basés sur la description proposée dans l'ouvrage « Optoélectronique » de E. Rosencher et B. Vinter [87].

Les équations de Maxwell permettent d'écrire l'équation de propagation avec un terme de source non linéaire :

$$\nabla^2 \vec{E} - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (36)$$

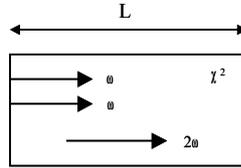


Figure 2.4 : Génération de second harmonique dans un cristal de longueur L.

Les hypothèses du calcul sont les suivantes. On considère tout d'abord que l'onde fondamentale est une onde monochromatique qui se propage selon l'axe z. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$E^\omega(z, t) = \frac{1}{2} \left\{ E(z) \exp[j(\omega t - kz)] + \text{c.c.} \right\} \quad (37)$$

Pour la génération de second harmonique, deux ondes à ω vont interagir par l'intermédiaire de la polarisation non linéaire. On obtient alors deux termes sources P^ω et $P^{2\omega}$ qui sont reportés dans l'équation (36) pour calculer E^ω et $E^{2\omega}$. En considérant l'approximation de la fonction d'enveloppe, qui stipule une variation faible de l'amplitude des ondes $E(z)$ sur une longueur d'onde, on peut montrer que l'on obtient les deux équations couplées suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} E^\omega &= -j \frac{\omega}{2n_\omega c} \chi^{(2)} E^{2\omega} E^{\omega*} \exp(-j\Delta k z) \\ \frac{d}{dz} E^{2\omega} &= -j \frac{\omega}{n_{2\omega} c} \chi^{(2)} (E^\omega)^2 \exp(j\Delta k z) \end{aligned} \quad (38)$$

Dans ces équations, le terme $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$ est appelé désaccord de phase et joue un rôle important dans le processus de génération de second harmonique. En considérant maintenant que le rendement de conversion est faible et que par conséquent, l'amplitude du faisceau fondamental est constante, on peut intégrer l'équation (38) le long du parcours de propagation (de 0 à L) pour obtenir le champ $E^{2\omega}$. L'intensité de second harmonique s'obtient alors aisément:

$$I^{2\omega} = \frac{2\pi^2}{n^{2\omega} (n^\omega)^2 \lambda^2 \epsilon_0 c} (I^\omega)^2 (\chi^{(2)})^2 L^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad (39)$$

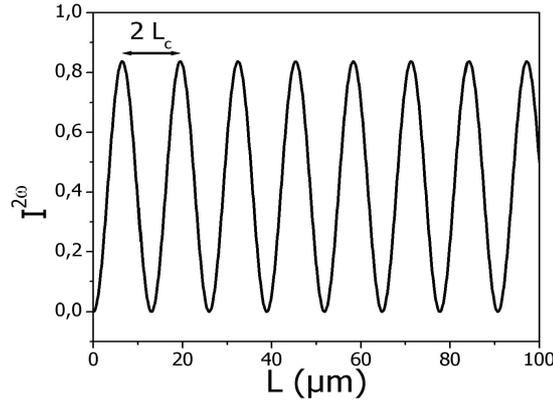


Figure 2.5 : Intensité de la génération de second harmonique en sortie du cristal en fonction de la taille L du cristal.

On observe que l'intensité est proportionnelle au carré de l'intensité du fondamental, ce qui est souvent considéré comme la signature de la génération de second harmonique. D'autre part, cette équation montre bien l'influence du terme de désaccord de phase. Lorsque celui-ci est nul, $\Delta k=0$, l'intensité croît quadratiquement avec la longueur du matériau, il y a échange d'énergie permanent de l'onde fondamentale vers l'onde de second harmonique le long du trajet d'interaction ; lorsque $\Delta k \neq 0$, l'intensité de second harmonique oscille (Fig. 2.5) et l'énergie va et vient entre les deux ondes au cours de la propagation.

Pour un désaccord de phase différent de 0, l'intensité est maximale lorsque la longueur traversée est telle que :

$$L = \frac{(2p+1)\pi}{\Delta k} = (2p+1)L_c \quad (40)$$

où $L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega}^2 - n_\omega^2)}$ est la longueur de cohérence du matériau.

Il est donc important, pour avoir un processus de génération de second harmonique efficace, de se placer dans les conditions d'accord de phase. Pour cela, on utilise principalement deux techniques, l'accord de phase par biréfringence ou le quasi accord de phase.

2.2.3.1 Accord de phase en milieu biréfringent

Si l'on exprime la condition d'accord de phase $\Delta k=0$ en fonction des indices de réfraction, on obtient :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{2\omega n_{2\omega}}{c} - \frac{2\omega n_\omega}{c} = 0 \quad (41)$$

Ceci implique que la condition d'accord de phase aura lieu lorsque $n_\omega = n_{2\omega}$. Pour les matériaux biréfringents, il peut exister un angle de propagation θ , par rapport à l'axe optique du cristal, pour lequel l'indice ordinaire à ω est le même que l'indice extraordinaire à 2ω . Nous appellerons cet angle par la suite angle d'accord de phase.

Il existe deux types d'accord de phase angulaire. Le type I fait référence à une situation où les deux ondes fondamentales (pompes) ont la même polarisation et le type II au cas où les deux pompes sont polarisées de manière perpendiculaire.

Dans le cas de l'iodate de lithium, seul l'accord de phase de type I est possible. Dans ce cas, le calcul géométrique de l'angle d'accord de phase donne :

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{n_{o,\omega}^{-2} - n_{o,2\omega}^{-2}}{n_{e,2\omega}^{-2} - n_{o,2\omega}^{-2}}} \quad (42)$$

et cet angle est de l'ordre de 30° pour une longueur d'onde de fondamental $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

2.2.3.2 Quasi accord de phase

L'accord de phase angulaire est impossible dans certains cas : angles de propagations non accessibles, signe de la biréfringence, matériaux isotropes. De plus, il ne permet pas d'exploiter le coefficient du tenseur non-linéaire le plus avantageux. Pour remédier à ces problèmes, la méthode du quasi accord de phase est une solution intéressante. Lorsque $\Delta k z = \pi$, l'interaction entre les ondes ω et 2ω est périodiquement constructive puis destructive (Fig. 2.5). N. Bloembergen et al. [88] ont proposé de rajouter un tronçon d'un matériau linéaire de longueur telle que la polarisation se trouvait déphasée de π à l'entrée de la tranche non linéaire suivante. Ainsi, l'interaction restait constructive tout au long de la propagation dans le cristal (Fig. 2.6a). Aujourd'hui, la technique la plus utilisée consiste à inverser l'orientation de domaines de longueur L_c dans des matériaux ferroélectriques. Ceci implique une inversion du signe des éléments du tenseur non-linéaire. Ainsi, la polarisation non-linéaire est déphasée de π à chaque longueur de cohérence (Fig. 2.6b). Dans les deux cas, le coefficient non-linéaire effectif $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est obtenu en modulant le coefficient $\chi^{(2)}$ par une fonction $f(z)$:

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) = \chi^{(2)} f(z) \quad (43)$$

Le quasi-accord de phase permet ainsi de s'affranchir de l'accord de phase par biréfringence et d'exploiter le coefficient non linéaire de plus grande valeur dans un cristal.

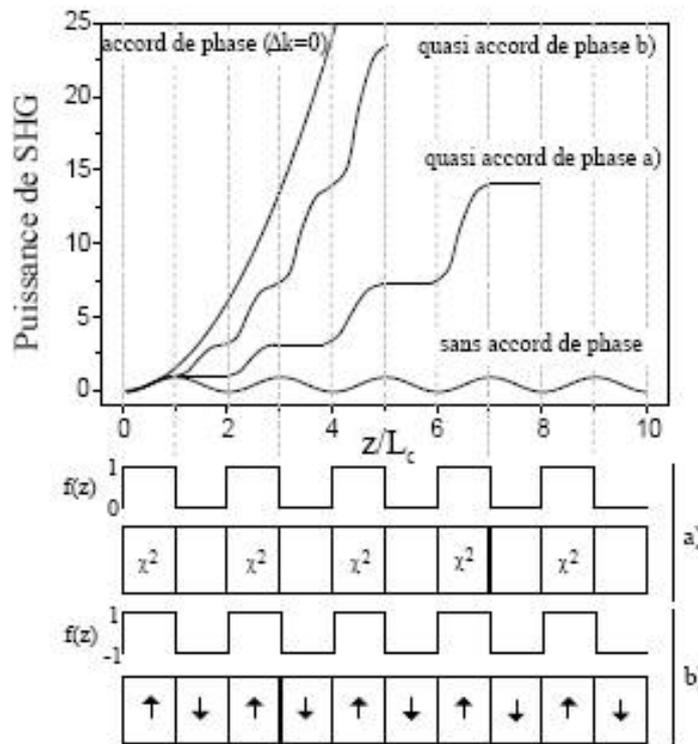


Figure 2.6 : Puissance de la génération de second harmonique en fonction de la structure périodique du cristal.

2.2.4 Génération de second harmonique guidée

L'effet non-linéaire dépend de l'intensité de l'onde fondamentale de manière quadratique. Dans un cristal massif, il convient donc de focaliser cette onde de manière à augmenter localement la densité de puissance. On cherche donc à adapter la taille du "waist" à la longueur L du cristal de manière à ce que $2L = S n / \lambda$ [89], où S est la section droite minimale du faisceau. Cependant, le maximum d'intensité se situera sur une zone de faibles dimensions puisque limitée au point focal. Dans le cas d'un guide d'onde, l'intensité lumineuse injectée dans le guide restera spatialement confinée dans l'épaisseur du guide. L'effet non-linéaire sera donc important sur toute la longueur de la propagation (Fig. 2.7.b).

Appliquées aux guides d'onde, les conditions d'accord de phase peuvent se traduire par un accord entre les indices effectifs.

$$n_{\text{eff}}(\lambda/2) = n_{\text{eff}}(\lambda) \tag{44}$$

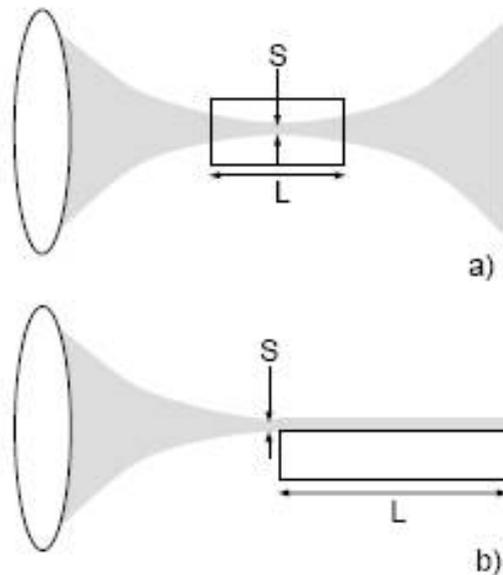


Figure 2.7 : Confinement de la lumière en fonction de la focalisation dans un matériau massif (a) et de la propagation dans un guide d'onde (b).

Les valeurs des indices effectifs dépendent de l'épaisseur et de l'indice de la couche. On peut alors ajuster ces paramètres et notamment l'épaisseur, de manière à obtenir un accord à la longueur d'onde désirée.

Concrètement, on peut déterminer ces conditions en calculant les indices effectifs pour chaque longueur d'onde. On aura les conditions d'accord de phase lorsque les courbes à $\lambda/2$ croisent celles à λ . La figure 2.8 représente les indices effectifs d'un film composite Laponite/LiIO₃ en fonction de la longueur d'onde. Par souci de clarté, seuls les modes TM sont montrés. On a, par exemple, l'accord de phase $TM_0 \rightarrow TM_2$ à 780nm. Le détail de ce calcul est présenté en annexe A.

Les paramètres du guide, comme l'épaisseur, pouvant être délicats à optimiser, il est également possible d'agir sur d'autres facteurs comme la température pour obtenir un accord modal. Il est également possible d'obtenir un quasi accord de phase en réalisant un guide d'onde sur une structure périodique et cette technique, largement utilisée, est sans doute la plus efficace à l'heure actuelle [90].

Enfin, le recouvrement des champs électriques entre un mode de propagation du fondamental et un mode de second harmonique est crucial pour obtenir un transfert d'énergie entre les deux modes et ainsi une conversion de fréquence efficace. Le paramètre utilisé pour déterminer l'efficacité du processus est l'intégrale de recouvrement : cette intégrale est maximale dans le cas d'une conversion du mode TE₀ (ou TM₀) vers le mode TM₀ (ou TE₀) [90].

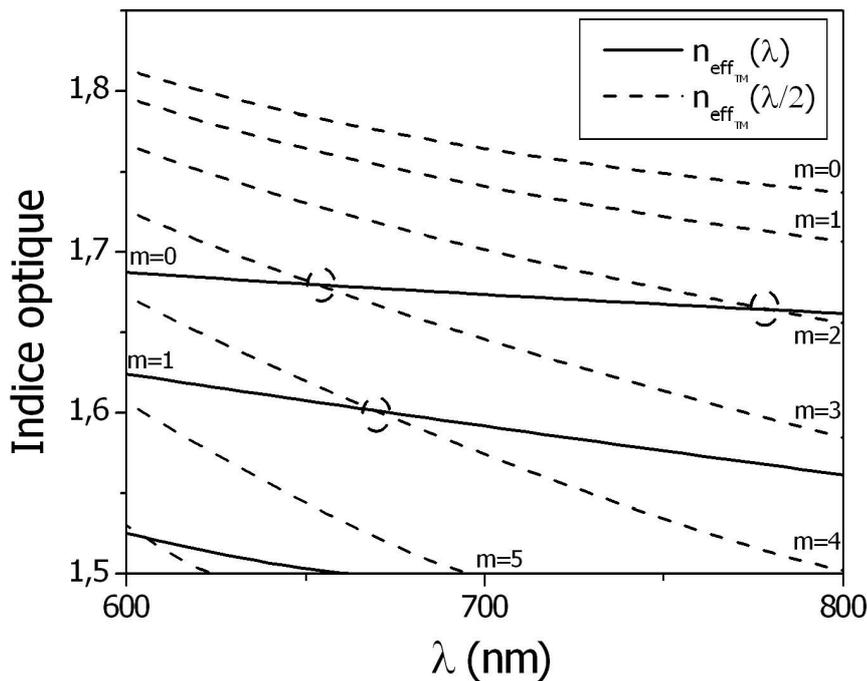


Figure 2.8 : Variations des indices effectifs en fonction de la longueur d'onde en polarisation TM d'un film composite Laponite/LiIO₃ (cf annexe A). Les points entourés correspondent aux conditions d'accord de phase.

2.3 Techniques de caractérisation optique utilisées

2.3.1 Spectroscopie des lignes noires

La spectroscopie de lignes noires permet de caractériser tout film transparent d'indice supérieur à celui du substrat dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour autoriser le guidage. C'est une technique de caractérisation optique non destructive permettant de déterminer avec précision l'indice et l'épaisseur des films.

Dans un premier temps, on mesure la position des modes de propagation caractéristiques du guide d'onde constitué par le film à caractériser. L'indice et l'épaisseur du films sont ensuite calculés à partir de ces positions à l'aide d'un programme de reconstruction fondé sur un modèle physique de guide d'onde.

Nous allons d'abord décrire le principe de mesure des modes de propagation puis nous présenterons le modèle de reconstruction que nous avons utilisé au cours de ce travail. Nous présenterons par la suite les deux types de banc de mesure m-lignes que nous avons utilisés : un premier montage en faisceau fin quasi parallèle et un second en faisceau fortement convergent.

2.3.1.1 Principe de mesure

2.3.1.1.1 Détermination des modes de propagation

Le principe consiste à exciter les modes du guide par l'intermédiaire d'un prisme de couplage. La détermination des angles α_i (figure 2.9), pour lesquels une partie de la lumière est injectée, permet ensuite de calculer les indices effectifs du guide.

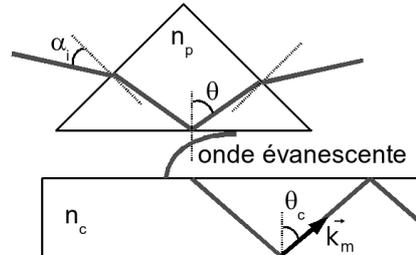


Figure 2.9 : Schéma du couplage par prisme utilisé en spectroscopie m-lignes.

Le couplage entre le prisme et le guide est réalisé au moyen d'une vis micrométrique afin de limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau lumineux est incident sur le prisme avec un angle d'incidence α_i et sur la base du prisme avec un angle d'incidence θ . Si cet angle est supérieur à l'angle limite de réflexion totale, le faisceau incident est totalement réfléchi par la base du prisme mais il apparaît au point de couplage une onde évanescente de constante de propagation $\beta = n_p k_0 \sin \theta$ qui pénètre dans le diélectrique moins réfringent. Cette onde devient propagative dans le film lorsque les conditions de couplage sont remplies, c'est à dire lorsque $n_p \sin \theta$ correspond à l'indice effectif $n_{\text{eff},m}$ d'un mode de propagation m dans le film. Une partie de l'intensité du faisceau lumineux se propage alors dans le film et l'intensité du faisceau réfléchi diminue pour cet angle d'incidence α_i faisant apparaître une ligne noire dans la tache du faisceau réfléchi. On détermine l'indice effectif $n_{\text{eff},m}$ du mode m avec la formule du prisme appliquée à l'angle α_i :

$$n_{\text{eff},m} = n_p \sin \left[A + \text{asin} \left(\frac{\sin \alpha_m}{n_p} \right) \right] \quad (45)$$

où A est l'angle du prisme, $n_{\text{eff},m}$ est l'indice effectif du mode excité dans le guide et n_p l'indice du prisme. Pour que le couplage soit possible, l'indice du prisme doit être supérieur à celui du guide.

2.3.1.1.2 Reconstruction du profil d'indice

Comme on l'a vu précédemment, la mesure par spectroscopie m-lines n'est pas directe car on détermine l'indice et l'épaisseur du guide d'onde à partir de la position angulaire des modes effectifs. Les films que nous étudions peuvent être considérés à saut d'indice, c'est à dire que l'indice du film ne dépend pas de la profondeur z dans le guide. Il est donc possible de résoudre les équations (27) et (28) (suivant la polarisation). Or, ces équations sont à deux inconnues : l'indice de réfraction n et l'épaisseur e . Il est donc nécessaire d'avoir au moins deux couples de points $(m, n_{\text{eff},m})$ afin d'obtenir deux équations indépendantes.

Nous avons développé un programme qui détermine n et e à partir de la position des modes de guidage. Ce programme minimise la fonction d'erreur suivante en ajustant les paramètres n et e .

$$\chi^2 = \sum_m \left| n_{\text{eff},m,\text{calc}}^2 - n_{\text{eff},m,\text{exp}}^2 \right| \quad (46)$$

2.3.1.2 Montage en faisceau fin quasi-parallèle

Le principe général de ce montage est de mesurer directement en fonction de l'angle d'incidence α_i l'intensité réfléchie du faisceau lumineux (Fig. 2.10). Pour cela, le faisceau lumineux provenant d'un laser He-Ne à 632,8nm est focalisé sur la base du prisme à angle droit à l'aide d'une lentille convergente. Le prisme utilisé est en LASF35 d'indice $n_p=2,015$ à 632,8nm. Son angle A a été mesuré à $44,6^\circ$ par autocollimation. Ce prisme est placé sur une platine de rotation. Le faisceau réfléchi (dans la même direction que le faisceau incident, grâce à l'angle droit du prisme) est renvoyé sur une photodiode à l'aide d'une lame séparatrice. Un polariseur placé en sortie du laser permet de sélectionner la polarisation transverse électrique (TE) ou transverse magnétique (TM). Une interface développée sous Labview contrôle la rotation de la platine et l'acquisition de l'intensité réfléchie.

La précision sur les mesures par spectroscopie m-lines dépend en premier lieu du réglage sur le zéro de l'angle d'incidence α_i . Ce réglage, rendu délicat par les réflexions sur les faces du prisme de couplage, introduit une incertitude sur l'indice et sur l'épaisseur des films lors de la reconstruction à partir des positions angulaires des lignes noires. D'autres paramètres peuvent influencer la précision des mesures comme l'angle A et l'indice n_p du prisme. Ces incertitudes ont été estimées expérimentalement à $\Delta n=0,002$ et $\Delta e=0,01$ en tenant compte des variations maximales des positions des lignes.

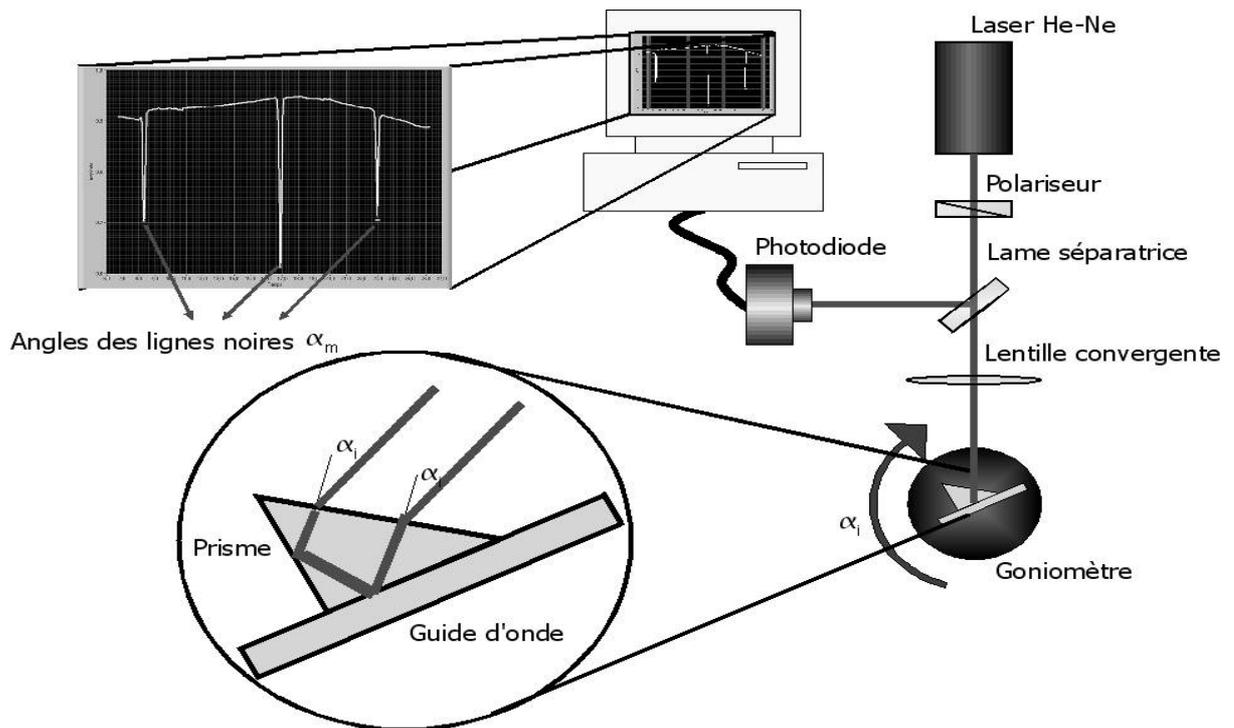


Figure 2.10 : Montage expérimental du banc de spectroscopie m-lines en faisceau quasi-parallèle.

Cette configuration permet également de réaliser des mesures d'atténuation dans les guides. Lorsqu'un mode est excité, on peut observer en effet un fin pinceau lumineux correspondant à la diffusion de l'onde guidée dans le film. En mesurant cette intensité diffusée par la surface, proportionnelle à l'intensité de la lumière guidée, on peut facilement déduire l'atténuation des guides.

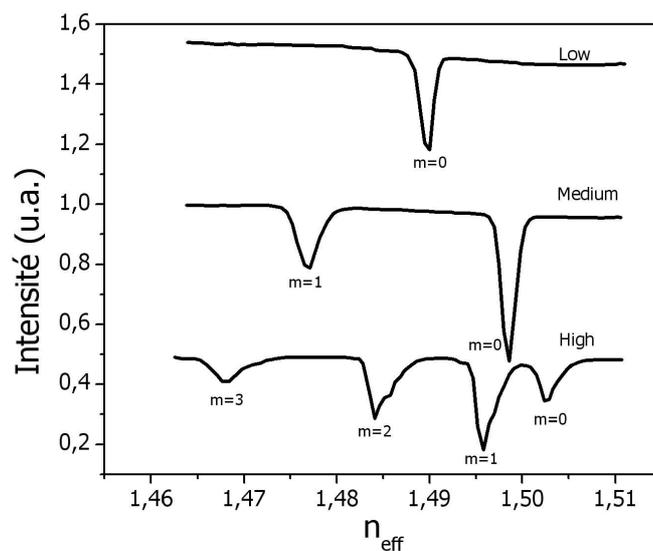


Figure 2.11 : Spectres de lignes noires de dépôts SiO_2 sol-gel déposés sur des substrats de silice fondue pour 3 épaisseurs ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

Un exemple de mesure à 632,8nm en polarisation TE, est donné sur la figure 2.11 pour trois guides d'épaisseurs différentes. Les guides d'onde ont été réalisés par dépôt de SiO₂ sol-gel, d'indice de l'ordre de 1,5, sur des substrats de silice fondue, $n_{\text{sil}}=1,456$. Les différentes épaisseurs sont obtenues par l'utilisation de solutions de viscosités différentes. On peut observer que le contraste entre le niveau haut et le niveau bas de l'intensité est suffisant pour effectuer une mesure précise de l'angle de couplage.

2.3.1.3 Montage spectroscopique en faisceau fortement convergent

Le second type de configuration m-lines habituellement utilisé est la configuration en faisceau convergent, obtenue en focalisant fortement le faisceau lumineux sur la base du prisme (Fig. 2.12). Ainsi tous les angles d'incidence sont présents dans le cône d'incidence. La mesure se fait en imageant le cône réfléchi. Les angles α_i correspondant aux modes guidés dans le film apparaissent sous la forme de lignes noires verticales dans le cône réfléchi.

Un laser est le plus souvent utilisé comme source d'excitation pour cette configuration. Cependant, nous nous sommes inspirés d'un montage expérimental développé au laboratoire DIOM de l'université Jean Monnet à Saint Étienne : dans ce montage, le laser est remplacé par une lampe couplée à un monochromateur [91]. Ainsi, les mesures peuvent être réalisées à toutes les longueurs d'onde disponibles.

Le montage expérimental est présenté sur la figure 2.12. Le faisceau, issu du monochromateur DK480 de Spectral Product couplé à une lampe halogène, est collimaté puis focalisé sur la base du prisme. Le faisceau réfléchi est ensuite imagé à l'aide d'une caméra CCD.

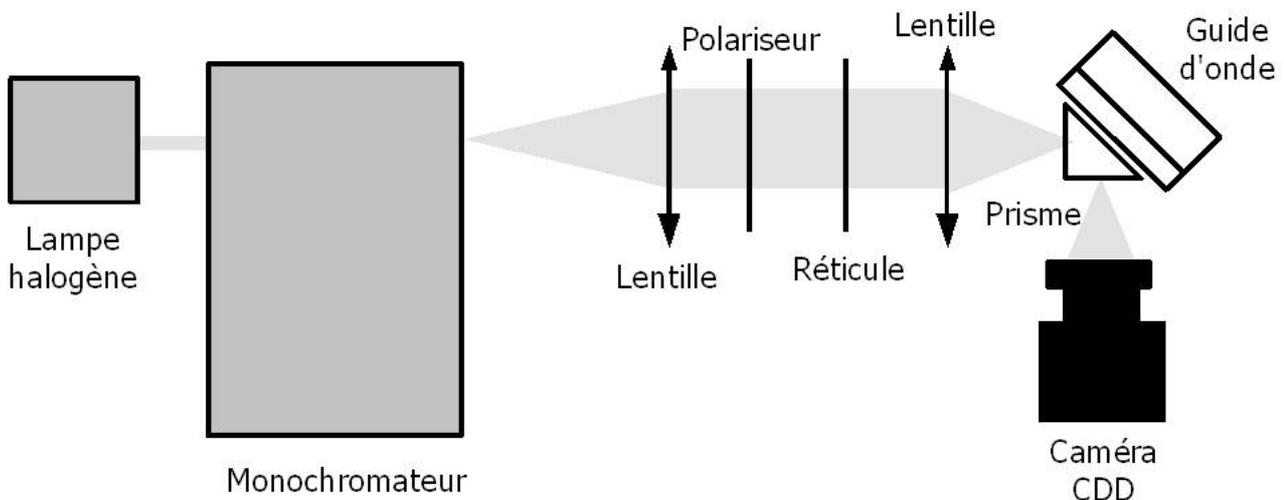


Figure 2.12 : Montage expérimental du banc de spectroscopie m-lines en faisceau fortement convergent.

Pour obtenir des lignes bien contrastées, il faut ajuster la taille du spot incident focalisé sur la base du prisme à la dimension de la zone de couplage, afin d'injecter le maximum de lumière dans le guide. La plage de longueurs d'onde est limitée ici principalement par la réponse spectrale de la caméra. Les mesures sont réalisables de 400 à 750nm.

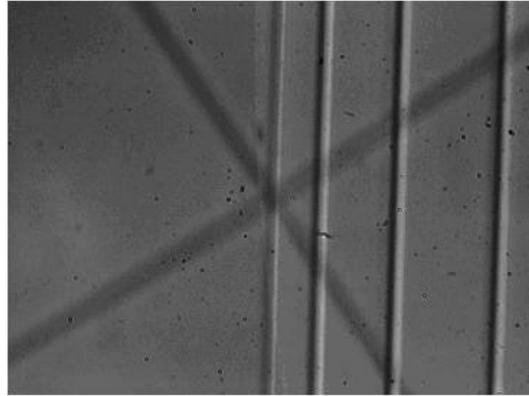


Figure 2.13 : Image des lignes noires prise par la caméra CCD

La figure 2.13 est un exemple des résultats que l'on obtient avec ce montage. À partir de la position des lignes obtenues pour plusieurs longueurs d'onde comprises entre 430 et 500nm, on a pu remonter à la courbe de dispersion (Fig. 2.14) et à l'épaisseur des films sol-gel de SiO₂ déposés sur un substrat de silice. L'épaisseur du film a ainsi été estimée à 2,9µm. On peut observer sur l'image le bon contraste des lignes, qui permet de réaliser une détermination aisée et précise de la position angulaire de ces lignes.

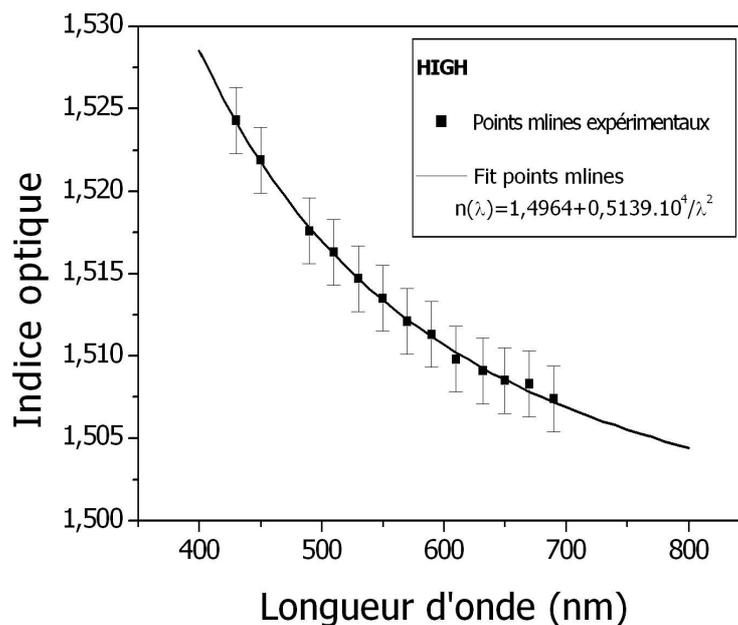


Figure 2.14 : Indices d'un film de silice (dépôt sol-gel) sur substrats de silice fondue déterminés par spectroscopie m-lines en faisceau convergent (points) et fit par une équation de dispersion de type Cauchy.

2.3.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique non destructive, utilisée pour l'étude des propriétés optiques des couches minces et, en particulier, pour déterminer l'indice n et l'épaisseur e de films minces. Cette méthode est basée sur la mesure de la variation de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux lorsqu'il est réfléchi par une surface. Cette modification est décrite par les angles ellipsométriques Ψ et Δ ou par $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$.

La caractérisation par ellipsométrie n'est pas directe. Dans un premier temps, on mesure les angles Ψ et Δ caractéristiques de la réflexion par l'acquisition de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction des polarisations d'entrée et de sortie du système. Dans un second temps, on détermine n et e en considérant un modèle qui relie Ψ et Δ aux coefficients de réflexion du matériau qui dépendent directement de n et e .

Cette partie, décrivant le fonctionnement de l'ellipsométrie, est inspirée du premier chapitre du livre « Techniques innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces » écrit par J. Rivory, sous la direction de A. Ayrat et V. Rouessac [92]. Nous définirons donc dans un premier temps la polarisation d'un faisceau et nous relierons Ψ et Δ aux coefficients de réflexion. Nous présenterons ensuite le principe de mesure de ces deux angles par ellipsométrie ainsi que les configurations d'ellipsomètres utilisés. Ensuite, nous calculerons les coefficients de réflexion en fonction de l'indice et de l'épaisseur des films et décrirons le principe de détermination des caractéristiques des films. Enfin nous terminerons par un exemple de mesure sur un film de silice déposé sur un substrat de silice fondue.

2.3.2.1 Polarisation d'un faisceau et formule de l'ellipsométrie

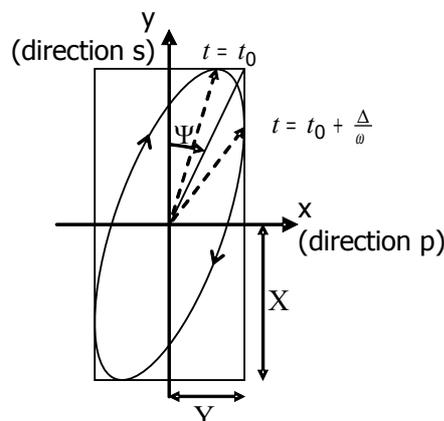


Figure 2.15 : Ellipse de polarisation montrant les angles Ψ et Δ [93].

Une onde monochromatique quelconque est polarisée elliptiquement. Le champ électrique d'une telle onde se propageant dans la direction z peut s'écrire :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \exp(j\Delta) \\ Y \end{bmatrix} \exp[j\omega(t-t_0)] \quad (47)$$

E_p et E_s étant respectivement les composantes du champ électrique suivant la direction parallèle au plan d'incidence et suivant la direction perpendiculaire, les deux angles ellipsométriques Ψ et Δ étant définis par la figure 2.15. Si $\Delta > 0$, la polarisation décrit une ellipse dans le sens trigonométrique inverse, la polarisation est dite droite ; pour $\Delta < 0$, la polarisation est dite gauche.

Lorsqu'une telle onde est réfléchi sur une surface plane, elle subit une variation de polarisation et si on note r_p et r_s les coefficients de réflexion des composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, le champ réfléchi E_r s'écrit :

$$\vec{E}_r = \begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p E_p \\ r_s E_s \end{bmatrix} \quad (48)$$

avec

$$\begin{cases} r_p = |r_p| \exp(j\delta_p) \\ r_s = |r_s| \exp(j\delta_s) \end{cases} \quad (49)$$

Les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ indiquent les modifications apportées à l'amplitude des composantes et les phases δ_p et δ_s , les retards introduits par la réflexion. On note :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp[j(\delta_p - \delta_s)] \quad (50)$$

Or, $\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ donc :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(j\Delta) \quad (51)$$

2.3.2.2 Principe de la mesure ellipsométrique

Nous allons décrire maintenant comment l'ellipsomètre permet généralement la mesure des angles Ψ et Δ . La figure 2.16 montre un montage ellipsométrique de base composé d'une source, d'un polariseur P, d'un compensateur C, de l'échantillon S, d'un analyseur A et d'un détecteur.

Soit E_{pol} le champ électrique de l'onde électromagnétique polarisée linéairement suivant l'axe P à la sortie du polariseur. Les composantes du champ électrique parallèles à l'axe rapide et à l'axe

lent du compensateur sont données par :

$$\begin{cases} E_{\text{rapide}} = t_{\text{rapide}} E_{\text{pol}} \cos(P-C) \\ E_{\text{lent}} = t_{\text{lent}} E_{\text{pol}} \sin(P-C) \end{cases} \quad (52)$$

où t_{rapide} et t_{lent} sont les coefficients de transmission complexes du compensateur et où P et C sont les angles que font l'axe du polariseur et l'axe rapide du compensateur avec les axes x locaux situés dans le plan d'incidence.

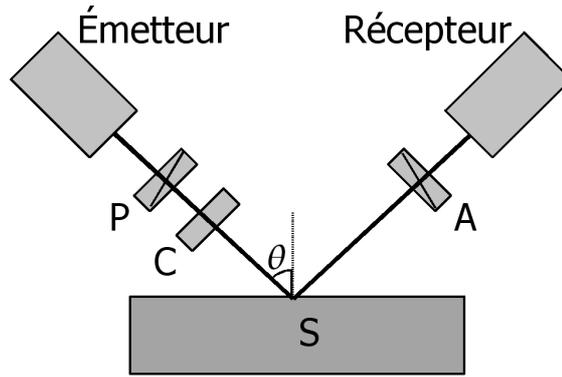


Figure 2.16 : Schéma de l'ellipsomètre.

Lorsque l'on projette les équations (52) sur les axes p et s , les composantes du champ électrique de l'onde incidente s'écrivent :

$$\begin{cases} E_{ip} = E_{\text{rapide}} \cos(C) - E_{\text{lent}} \sin(C) \\ E_{is} = E_{\text{rapide}} \sin(C) + E_{\text{lent}} \cos(C) \end{cases} \quad (53)$$

A partir des équations (48) et (53), on déduit les composantes du champ électrique de l'onde réfléchie :

$$\begin{cases} E_{rp} = r_p [E_{\text{rapide}} \cos(C) - E_{\text{lent}} \sin(C)] \\ E_{rs} = r_s [E_{\text{rapide}} \sin(C) + E_{\text{lent}} \cos(C)] \end{cases} \quad (54)$$

Le champ électrique de l'onde transmise par l'analyseur aura comme amplitude la somme des projections des composantes E_{rp} et E_{rs} sur l'axe A soit :

$$E_A = E_{rp} \cos(A) + E_{rs} \sin(A) \quad (55)$$

A l'aide des équations (54) et (55) on obtient l'expression finale suivante pour E_A :

$$\begin{aligned} E_A = E_{\text{pol}} \{ & r_p [t_{\text{rapide}} \cos(P-C) \cos(C) - t_{\text{lent}} \sin(P-C) \sin(C)] \cos(A) \} \\ & + E_{\text{pol}} \{ r_s [t_{\text{rapide}} \cos(P-C) \sin(C) + t_{\text{lent}} \sin(P-C) \cos(C)] \sin(A) \} \end{aligned} \quad (56)$$

On utilise couramment une configuration PSA (Polariseur P – Échantillon S – Analyseur A) ne nécessitant pas de compensateur. Le compensateur peut être supprimé en alignant un de ses axes avec l'axe du polariseur (C = P) et en prenant, $t_{\text{rapide}} = t_{\text{lent}} = 1$. Dans ce cas, l'équation (56) devient :

$$E_A = E_{\text{pol}} [r_p \cos(P) \cos(A) + r_s \sin(P) \sin(A)] \quad (57)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$E_A = E_{\text{pol}} r_s [\rho \cos(P) \cos(A) + \sin(P) \sin(A)] \quad (58)$$

avec $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta)$. Néanmoins ce n'est pas le champ électrique qui est mesuré par le photodétecteur placé après l'analyseur mais l'intensité. Il reste donc à exprimer chacun des paramètres Ψ et Δ en fonction des mesures de l'intensité afin de les déterminer expérimentalement. Pour cela nous allons décrire deux types de configuration ellipsométrique parmi celles existantes : l'ellipsométrie photométrique et polarimétrie ainsi que l'ellipsomètre à modulation de phase.

2.3.2.2.1 Ellipsomètre photométrique et polarimétrie

L'intensité de l'onde électromagnétique issue de l'analyseur est donnée par $I_A = E_A E_A^*$ soit, pour une configuration PSA :

$$I_A = I_{\text{pol}} |r_s|^2 \cos^2(P) [\tan^2(\Psi) \cos^2(A) + \tan^2(P) \sin^2(A) + 2 \tan(\Psi) \cos(\Delta) \tan(P) \cos(A) \sin(A)] \quad (59)$$

Pour isoler $\tan(\Psi)$, exprimons la valeur de l'intensité pour les cas particuliers : $A=0$ ou $\frac{\pi}{2}$.

L'équation 59 donne alors :

$$\begin{cases} I(A=0) = I_{\text{pol}} |r_s|^2 \cos^2(P) \tan^2(\Psi) \\ I\left(A=\frac{\pi}{2}\right) = I_{\text{pol}} |r_s|^2 \cos^2(P) \tan^2(P) \end{cases} \quad (60)$$

On en déduit :

$$\tan(\Psi) = |\tan(P)| \sqrt{\frac{I(0)}{I\left(\frac{\pi}{2}\right)}} \quad (61)$$

En calculant l'intensité lorsque $A = \frac{\pi}{4}$, on peut calculer l'angle Δ :

$$\cos(\Delta) = \text{sgn}(P) \frac{2I\left(\frac{\pi}{4}\right) - I(0) - I\left(\frac{\pi}{2}\right)}{2\sqrt{I(0)I\left(\frac{\pi}{2}\right)}} \quad (62)$$

Il est donc possible de déterminer expérimentalement les valeurs de Ψ et de Δ en mesurant les intensités réfléchies pour différentes valeurs de l'angle de l'analyseur. Néanmoins il est impossible, avec cette configuration, de connaître le signe de Δ .

2.3.2.2.2 Ellipsomètre à modulation de phase

Cette configuration revient à un système équivalent au montage PCSA mais dans lequel le polariseur et l'analyseur sont fixes. Dans ce type d'ellipsomètre, un modulateur photoélastique joue le rôle du compensateur en introduisant un déphasage sinusoïdal entre les deux composantes orthogonales du champ issu du polariseur, l'axe rapide du modulateur faisant un angle M avec le plan d'incidence. Si on note ce déphasage :

$$\delta(t) = a \sin(\omega t) \quad (63)$$

on obtient à partir de l'équation 56 :

$$E_A = E_{\text{pol}} \left\{ r_p \left[\cos(P-M) \cos(M) - \exp(i\delta) \sin(P-M) \sin(M) \right] \cos(A) \right\} + E_{\text{pol}} \left\{ r_s \left[\cos(P-M) \sin(M) + \exp(i\delta) \sin(P-M) \cos(M) \right] \sin(A) \right\} \quad (64)$$

Généralement, on utilise les angles $A = \frac{\pi}{4}$ et $P-M = \frac{\pi}{4}$ pour déterminer $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$.

Ainsi on obtient à partir de l'équation 62 :

$$E_A = E_{\text{pol}} r_s \frac{1}{2} \left\{ \rho \left[\cos(M) - \exp(i\delta) \sin(M) \right] + \left[\cos(M) + \exp(i\delta) \sin(M) \right] \right\} \quad (65)$$

On peut donc calculer l'intensité en sortie de l'analyseur :

$$I(t) = I_0 \left\{ 1 + \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \sin(\delta) + \left[\cos(2\Psi) \sin(2M) + \cos(2M) \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \right] \cos(\delta) \right\} \quad (66)$$

L'intensité finale est de la forme :

$$I(t) = I_0 + I_s \sin(\delta) + I_c \cos(\delta) \quad (67)$$

Il est donc possible en prenant les configurations $M=0$ et $M=\frac{\pi}{4}$ de déterminer les angles ellipsométriques Ψ et Δ .

2.3.2.2.3 Ellipsomètre à matrice de Müller

Dans les calculs précédents, nous avons considéré des états de polarisation purs. Généralement la lumière est partiellement polarisée. Dans ce cas il est nécessaire d'exprimer l'ensemble champ électrique et système ellipsométrique par respectivement un vecteur de Stokes et une matrice de Müller.

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (68)$$

où S est le vecteur de Stokes. Il est défini en utilisant un système de coordonnées x,y dans le plan de polarisation dans lequel ses composantes sont exprimées en fonction de $I_x, I_y, I_{\pi/4}$ et $I_{-\pi/4}$, valeurs des intensités issues d'un polariseur orienté suivant les angles $0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}$ et $-\frac{\pi}{4}$, I_0 étant l'intensité totale du faisceau :

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_R - I_L \end{bmatrix} \quad (69)$$

I_R et I_L sont les intensités transmises par un polariseur circulaire droit et gauche.

Pour une surface réfléchissante isotrope, la matrice de Müller s'écrit :

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -\cos(2\Psi) & 0 & 0 \\ -\cos(2\Psi) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin(2\Psi)\cos(\Delta) & \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \\ 0 & 0 & -\sin(2\Psi)\sin(\Delta) & \sin(2\Psi)\cos(\Delta) \end{bmatrix} \quad (70)$$

On retrouve les expressions de I_s et I_c :

$$\begin{cases} I_s = I_0 \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \\ I_c = I_0 \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \end{cases} \quad (71)$$

2.3.2.3 Réflexion de la lumière par une surface

Cas d'une interface entre deux matériaux semi-infinis

Lors de la réflexion d'une onde lumineuse par une interface entre un milieu d'indice n_1 et un milieu d'indice n_2 , les composantes parallèles à la surface des champs E et H sont conservées. Nous allons calculer les coefficients de réflexion en polarisation s et p.

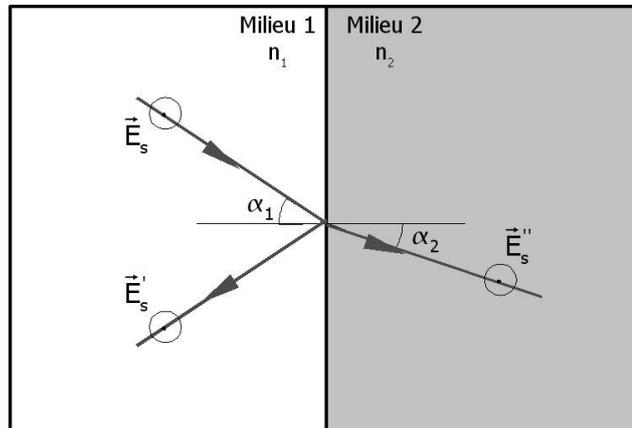


Figure 2.17 : Réflexion d'une onde polarisée s à l'interface de deux matériaux diélectriques.

Pour la polarisation s (perpendiculaire au plan de propagation), le champ E_s est conservé à l'interface donc :

$$E_s + E'_s = E''_s \quad (72)$$

où E_s , E'_s et E''_s sont respectivement les valeurs algébriques du champ incident, réfléchi et transmis (Fig. 2.17).

Seule la composante du champ magnétique H_s parallèle à la surface est conservée donc :

$$H_s \cos(\alpha_1) - H'_s \cos(\alpha_1) = H''_s \cos(\alpha_2) \quad (73)$$

où H_s , H'_s et H''_s sont respectivement les amplitudes du champ incident, réfléchi et transmis.

Or pour onde électromagnétique plane, les équations de Maxwell et les équations constitutives montrent que :

$$H_s = \frac{k_s}{\omega} \cdot \frac{E_s}{\mu_0} = n E_s \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \quad (74)$$

Des équations (72), (73) et (74), on déduit l'expression du coefficient de réflexion de la polarisation s :

$$r_s = \frac{n_1 \cos(\alpha_1) - n_2 \cos(\alpha_2)}{n_1 \cos(\alpha_1) + n_2 \cos(\alpha_2)} \quad (75)$$

De la même manière, les conditions de continuité sur les champs électrique E et magnétique H en polarisation p à l'interface s'écrivent :

$$\begin{cases} n_1 E_p + n_1 E'_p = n_2 E''_p \\ E_p \cos(\alpha_1) - E'_p \cos(\alpha_1) = E''_p \cos(\alpha_2) \end{cases} \quad (76)$$

Et en suivant le même raisonnement, on détermine le coefficient de réflexion en polarisation p :

$$r_p = \frac{n_2 \cos(\alpha_1) - n_1 \cos(\alpha_2)}{n_2 \cos(\alpha_1) + n_1 \cos(\alpha_2)} \quad (77)$$

De plus, la formule de Snell-Descartes s'écrit :

$$n_1 \sin(\alpha_1) = n_2 \sin(\alpha_2) \quad (78)$$

A partir des équations (75), (77) et (78), on calcule le coefficient de réflexion ρ en fonction des indices complexes des matériaux n_1 et n_2 et de l'angle d'incidence α_1 .

$$\rho = \frac{\sin^2(\alpha_1) - \left(\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2(\alpha_1) \right)^{1/2} \cos(\alpha_1)}{\sin^2(\alpha_1) + \left(\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2(\alpha_1) \right)^{1/2} \cos(\alpha_1)} \quad (79)$$

Cas d'un film mince

Dans le cas d'un film mince transparent déposé sur un substrat, la présence d'une interface supplémentaire entre le film et le substrat va entraîner des réflexions multiples. Le champ électrique réfléchi sera la somme de toutes les réflexions secondaires.

Pour la première réflexion sur l'interface air/film où i indique la polarisation s ou p, E_i étant le champ incident, on a pour le champ réfléchi $E_{i,1}$:

$$E_{i,1} = r_{i,1} E_i \quad (80)$$

Pour la réflexion, il faut considérer le champ transmis dans le film égal à $t_{i,1}E_i$, sa réflexion à l'interface film/substrat puis de nouveau la transmission entre le film et l'air. De plus le parcours de l'onde dans le film d'épaisseur e introduit un déphasage ϕ . On a donc le champ réfléchi à la surface du film :

$$E_{i,2} = r_{i,2} t_{i,1}^2 E_i \exp(j\phi) \quad (81)$$

où le déphasage ϕ s'exprime en fonction des angles de transmission, de l'indice et de l'épaisseur du film :

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 e \cos(\alpha_2) = \frac{4\pi}{\lambda} e \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\alpha_1)} \quad (82)$$

La troisième réflexion doit prendre en compte la réflexion à l'interface entre le film et l'air. D'après les équations 75 et 77, le coefficient de cette réflexion est l'opposé du coefficient de réflexion de l'interface air/film. On a donc :

$$E_{i,3} = -r_{i,1} r_{i,2}^2 t_{i,1}^2 E_i \exp(2j\phi) \quad (83)$$

On en déduit l'expression du champ réfléchi total :

$$E_{i,tot} = [r_{i,1} + r_{i,2} t_{i,1}^2 \exp(j\phi) - r_{i,1} r_{i,2}^2 t_{i,1}^2 \exp(2j\phi) + r_{i,1}^2 r_{i,2}^3 t_{i,1}^2 \exp(3j\phi) - \dots] E_i = r_i \cdot E_i \quad (84)$$

Soit :

$$E_{i,tot} = r_{i,1} E_i + E_i t_{i,1}^2 r_{i,2} \exp(j\phi) \sum (-r_{i,1} r_{i,2} \exp(j\phi))^n \quad (85)$$

On reconnaît dans le second terme une suite géométrique de raison $-r_{i,1} r_{i,2} \exp(j\phi)$, la valeur du coefficient de réflexion s'écrira donc :

$$r_i = r_{i,1} + \frac{r_{i,2} t_{i,1}^2 \exp(j\phi)}{1 + r_{i,1} r_{i,2} \exp(j\phi)} = \frac{r_{i,1} + r_{i,2} \exp(j\phi)}{1 + r_{i,1} r_{i,2} \exp(j\phi)} \quad (86)$$

Les mesures ellipsométriques sont reliées aux caractéristiques de l'échantillon constitué par le substrat et le film puisque les angles Ψ et Δ vont dépendre de l'indice et de l'épaisseur du film ainsi que de l'indice du substrat.

Détermination de l'indice et de l'épaisseur d'un film

On détermine l'indice et l'épaisseur d'un film à partir des angles ellipsométriques mesurés et d'une simulation de réflexion d'une onde lumineuse sur un modèle d'échantillon. Pour la mesure d'un substrat seul, l'indice peut être déterminé directement par un simple calcul. Pour un film, il faut résoudre les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \tan \Psi_{\text{théo}}(N, e, \lambda) = \tan \Psi_{\text{exp}} \\ \cos \Delta_{\text{théo}}(N, e, \lambda) = \cos \Delta_{\text{exp}} \end{cases} \quad (87)$$

où N est l'indice complexe, e l'épaisseur du film et λ la longueur d'onde de mesure.

On remarque que pour chaque longueur d'onde, on dispose de 2 inconnues : l'indice complexe et l'épaisseur du film (en supposant connu l'indice du substrat). Le système est donc sous dimensionné. Afin de contourner ce problème en limitant le nombre d'inconnues, on impose généralement une fonction de dispersion de l'indice du matériau. Cette fonction de dispersion peut provenir d'un modèle physique comme l'oscillateur de Lorentz ou d'une formule empirique telle que la loi de Cauchy.

L'ajustement entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées est fait alors sur un nombre restreint de paramètres et s'obtient par la méthode des moindres carrés en minimisant la fonction χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\Psi_{\text{théo}} - \Psi_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{\text{théo}} - \Delta_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right] \quad (88)$$

où $\Gamma_{\Psi,i}$ et $\Gamma_{\Delta,i}$ sont les erreurs standards sur les valeurs mesurées.

2.3.2.4 Ellipsomètre utilisé

L'ellipsomètre utilisé dans cette étude est le modèle commercial MM-16 développé par Jobin-Yvon. Il utilise une technologie récente basée sur l'utilisation de cristaux liquides pour le polariseur et l'analyseur. Ces éléments optiques ont chacun 4 états de polarisation différents. En combinant ces états, il est possible de mesurer $4^2=16$ états de polarisations différents autorisant ainsi la détermination complète de la matrice de Müller des échantillons étudiés. C'est un ellipsomètre spectroscopique dont le domaine de longueurs d'onde s'étend de 425nm à 850nm.

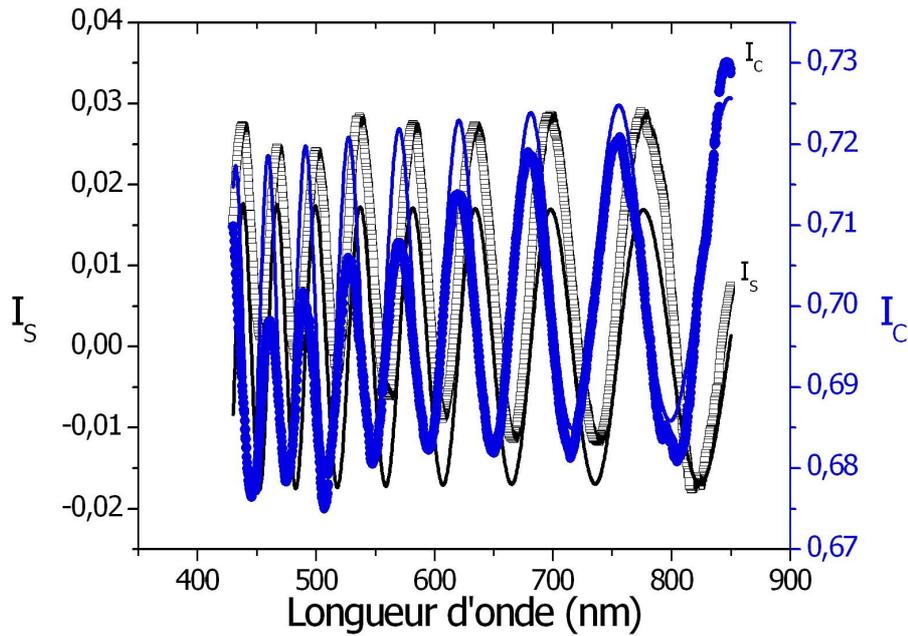


Figure 2.18 : Mesures des composantes I_s et I_c par ellipsométrie (points) et leur ajustement par simulation (traits continus) sur l'échantillon.

Le logiciel de traitement (DeltaPsi2 de Jobin Yvon) permet d'ajuster les mesures à partir d'un modèle multicouches. C'est un logiciel assez complet, qui permet de prendre en compte la biréfringence des couches ou l'influence de la réflexion face arrière, par exemple. Un grand nombre de modèles de dispersion est disponible ainsi qu'une bibliothèque des matériaux les plus courants. Un exemple de mesure, réalisé sur l'échantillon de référence (dépôt sol-gel de silice sur substrat de silice fondue) est donné sur la figure 2.18.

Les oscillations observées correspondent à des interférences liées aux réflexions multiples dans la couche. Les ajustements ont été réalisés en considérant une fonction de dispersion de type loi de Cauchy. Nous avons comparé les résultats fournis par ellipsométrie à ceux obtenus par le montage m-lines. Les courbes de dispersion sont très proches entre les deux méthodes $\Delta n \sim 0,002$, ce qui valide notre banc expérimental de spectroscopie m-lines.

2.3.3 Banc de mesure de génération de second harmonique

2.3.3.1 Franges de Maker

Une expérience de franges de Maker consiste à mesurer l'intensité de la génération de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale. Cette technique est utilisée en particulier pour mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau. Les premiers à avoir proposé une explication théorique aux observations expérimentales sont Jerphagnon et Kurtz

en 1970 [94]. Ils ont décrit l'intensité de génération de second harmonique en sortie d'un cristal uniaxe. Nous allons nous intéresser par la suite au cas directement appliqué à notre étude : celui des films minces. Cette partie reprend le formalisme utilisé dans la thèse d'I. Wang [20].

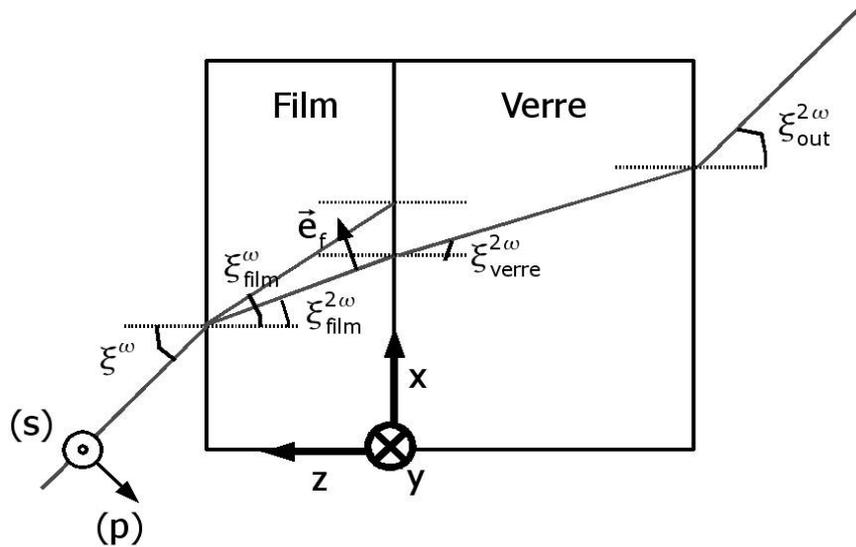


Figure 2.19 : Schéma de propagation de l'onde fondamentale et des ondes de second harmonique libre et liée à travers un film déposé sur un substrat de verre.

Un moyen d'expliquer les phénomènes d'accord de phase et d'interférences dans la GSH est de considérer les interactions entre l'onde liée et l'onde libre dans le matériau. Ainsi l'intensité de GSH en sortie dépend de trois influences : les interactions entre l'onde libre et l'onde liée dans le matériau non linéaire, les coefficients de transmissions linéaires et non linéaires aux différentes interfaces ainsi qu'un terme faisant intervenir les éléments du tenseur non linéaire. Elle s'écrit :

$$I_{2\omega} = \frac{\epsilon_0 (t_1^\omega)^4 (t_3^{2\omega})^2 T^{2\omega}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} d_{\text{eff}}^2 \sin^2 \varphi \quad (89)$$

Le schéma de la figure 2.19 montre les angles de propagation de l'onde fondamentale et des ondes de second harmonique. Lorsque l'onde fondamentale d'intensité I^ω arrive sur le film avec un angle d'incidence ξ^ω , il est transmis et se propage à l'angle ξ_{film}^ω d'après l'équation de Snell-Descartes :

$$\sin(\xi^\omega) = n_{\text{film}}^\omega \sin(\xi_{\text{film}}^\omega) \quad (90)$$

Cette onde, en se propageant dans le film, va générer localement une polarisation macroscopique oscillant à 2ω . Cette polarisation va se « propager » de manière colinéaire et à

la même vitesse et suivant le même angle $\xi_{\text{film}}^{\omega}$ que l'onde fondamentale : c'est l'onde liée de second harmonique. La résolution des équations de Maxwell montre que cette onde liée va créer une onde libre se propageant avec l'angle $\xi_{\text{film}}^{2\omega}$.

$$\sin(\xi^{\omega}) = n_{\text{film}}^{2\omega} \sin(\xi_{\text{film}}^{2\omega}) \quad (91)$$

Ces deux ondes à 2ω , se propageant dans le film à des vitesses différentes, vont interférer créant ainsi les franges. L'intensité va comporter le terme d'interférence $\sin^2(\varphi)$ où φ s'écrit :

$$\varphi = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_{\omega} \cos \xi_{\omega} - n_{2\omega} \cos \xi_{2\omega}) \quad (92)$$

L'équation 89 tient compte des coefficients de transmission aux interfaces milieu extérieur/film t_1^{ω} , substrat en verre/milieu extérieur $t_3^{2\omega}$ et du coefficient de transmission non linéaire entre le film et le substrat $T^{2\omega}$. Ce dernier coefficient est obtenu en considérant les conditions aux limites des champs aux interfaces. Les valeurs des coefficients sont données ici dans les états de polarisation utilisés habituellement : une polarisation d'entrée p ou s et une polarisation de sortie p.

	t_1^{ω}	$t_3^{2\omega}$	$T^{2\omega}$
p-p	$\frac{2 \cos \xi}{n_{\omega} \cos \xi + \cos \xi_{\omega}}$	$\frac{2 n_{2\omega}^v \cos \xi_{2\omega}^v}{n_{2\omega}^v \cos \xi_{2\omega}^{\text{out}} + \cos \xi_{2\omega}^v}$	$\frac{2 n_{2\omega} \cos \xi_{2\omega} (n_{\omega} \cos \xi + \cos \xi_{\omega}) (n_{2\omega} \cos \xi_{\omega} + n_{\omega} \cos \xi_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \xi + \cos \xi_{2\omega}) (n_{2\omega} \cos \xi_{2\omega}^v + n_{2\omega}^v \cos \xi_{2\omega})^2}$
s-p	$\frac{2 \cos \xi}{n_{\omega} \cos \xi_{\omega} + \cos \xi}$	idem	idem

La projection de la polarisation non linéaire sur la direction de l'onde libre fait apparaître un terme appelé coefficient effectif d_{eff} .

$$\vec{P}_{\text{NL}} \cdot \vec{e}_f = d_{\text{eff}} \cdot E_{\omega}^2 \quad (94)$$

Les composantes excitées du tenseur non linéaire vont dépendre de l'orientation du matériau non linéaire par rapport à la polarisation incidente et à la polarisation de sortie sélectionnée pour l'onde libre. Par exemple, pour un cristal de LiIO_3 où l'axe c est orienté suivant z, le coefficient effectif d_{eff} s'écrit, en polarisation p-p et s-p :

$$\begin{cases} d_{\text{eff}_{p-p}} = d_{14} \sin 2\xi_{\omega} \cos \xi_{2\omega} + d_{31} \cos^2 \xi_{\omega} \sin \xi_{2\omega} + d_{33} \sin^2 \xi_{\omega} \sin \xi_{2\omega} \\ d_{\text{eff}_{s-p}} = d_{31} \sin \xi_{2\omega} \end{cases} \quad (95)$$

La figure 2.20 présente un exemple de courbes théoriques de franges de Maker d'un cristal de LiIO_3 d'épaisseur e . L'enveloppe dépend surtout de d_{eff} donc des coefficients non linéaires et de l'orientation du cristal. Les franges apparaissent lorsque l'épaisseur considérée devient plus grande que la longueur de cohérence L_c . Ainsi dans le cas d'un film mince où $e \ll L_c$, il n'y a pas de franges

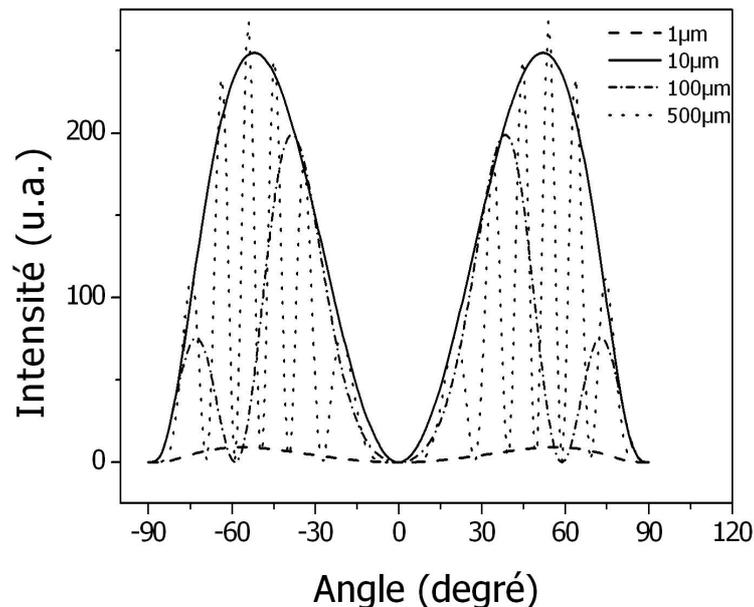


Figure 2.20 : Franges de Maker théoriques en fonction de l'épaisseur du matériau non linéaire. Pour cet exemple, nous avons considéré un matériau non linéaire ayant une matrice non linéaire proche de celle du LiIO_3 . Les coefficients non nuls utilisés sont $d_{15} = -4 \text{ pm.V}^{-1}$ et $d_{31} = d_{33} = -7 \text{ pm.V}^{-1}$.

Sur un cristal massif d'épaisseur $e \gg L_c$, la méthode des franges de Maker est habituellement utilisée pour mesurer les coefficients non linéaires de matériaux inconnus, par comparaison avec un cristal de référence. La même démarche peut être utilisée pour « calibrer » des couches minces même si, lorsque $e \ll L_c$, les franges disparaissent. Néanmoins, la technique est aussi très employée pour caractériser « l'orientation » des échantillons (films mono-moléculaires, couches minces dopées et orientées sous champ électrique...). C'est cette démarche que nous avons utilisée pour étudier les films nanocomposites $\text{LiIO}_3/\text{Laponite}$.

2.3.3.2 Montage expérimental

Afin de mesurer les propriétés non linéaires des films minces, un banc de mesure SHG, basé sur le principe des Franges de Maker, a été développé au laboratoire. Ce montage consiste à faire varier l'angle d'incidence d'un faisceau lumineux, préalablement polarisé suivant une direction choisie, sur un échantillon et de mesurer l'intensité de GSH en sortie.

Le schéma de la figure 2.21 décrit le montage expérimental. Un laser YAG ND 501 (BM Industrie) pompé par lampes flash émet des pulses d'environ 10ns à 1064nm. Il est cadencé à 50Hz et délivre une énergie maximale de 115mJ par pulse. L'onde lumineuse sortant du laser est naturellement polarisée horizontalement donc en polarisation p. Afin d'exciter les différentes composantes du tenseur non linéaire du matériau, il est nécessaire de faire varier cette polarisation en plaçant une lame demi onde en quartz devant l'échantillon. La polarisation de sortie est sélectionnée par un analyseur et l'onde fondamentale est coupée par un filtre composé d'un filtre interférentiel et d'un filtre coloré. La détection est faite avec un photomultiplicateur connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec l'émission laser. Afin de faire varier l'angle d'incidence, l'échantillon est placé sur une platine de rotation pilotée par un moteur pas à pas.

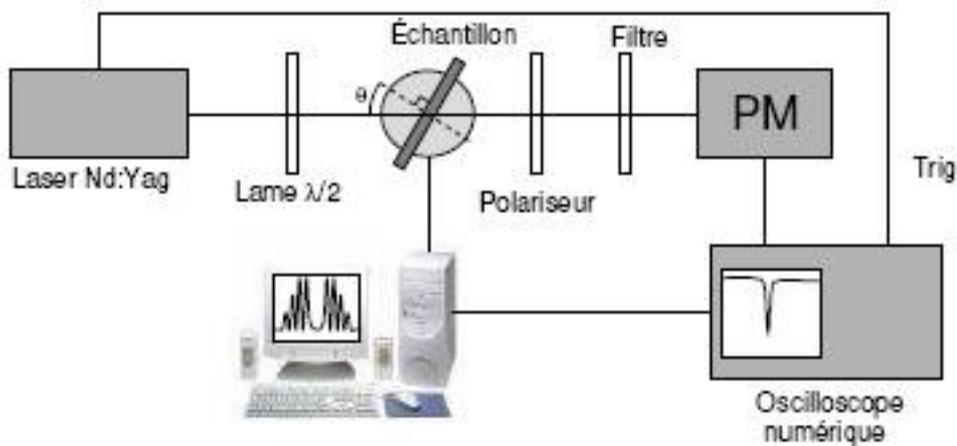


Figure 2.21 : Montage expérimental de mesure de génération de second harmonique basé sur le principe des Franges de Maker.

Le montage est contrôlé par un programme Labview développé au laboratoire. Afin de limiter le bruit et surtout d'éliminer les fluctuations du laser incident, l'intensité est moyennée sur un grand nombre de mesures (typiquement de 100 à 500 moyennages).

2.3.4 Microscopie de génération de second harmonique

La microscopie de génération de second harmonique est une technique relativement récente, dont le développement s'est fortement accéléré ces dernières années, en raison de l'amélioration des techniques et de l'élargissement des champs d'applications. Aujourd'hui, ce type de microscope commence à être de plus en plus utilisé dans le domaine de l'imagerie biomédicale [95][96][97][98], en parallèle avec le développement de techniques complémentaires comme la microscopie de fluorescence à deux photons, la microscopie par diffusion cohérente Raman CARS (Coherent Anti Stokes Raman Scattering) [99] ou la microscopie de troisième harmonique [100].

Ces techniques permettent en effet l'apparition de nouveaux contrastes, d'améliorer la résolution et également de sonder en profondeur les tissus biologiques.

Dans le domaine des matériaux, les premiers travaux sont apparus au milieu des années 90, en particulier dans le groupe du professeur Y.Uesu du département de Physique de l'université Waseda. Cette équipe a mis à profit l'amélioration des technologies des caméras CCD, apportant une meilleure sensibilité et une plus grande résolution, pour améliorer le concept d'imagerie de génération de second harmonique. Le microscope est sensible à la distribution de GSH de la zone de l'échantillon imagé et le contraste de l'image provient essentiellement de la distribution inhomogène du tenseur non linéaire. Une des originalités du microscope développé à l'université Waseda provient de l'utilisation d'une lame de phase, ce qui permet d'imager des domaines ferroélectriques antiparallèles, qui sont observés dans les structures périodiquement orientées pour les applications de quasi-accord de phase [95][96][97].

Par la suite, d'autres montages ont été mis au point, comme un microscope offrant la possibilité de réaliser une image du signal de GSH et de fluorescence d'une même zone de l'échantillon. Ces deux fonctions ont été utilisées pour l'étude de la structure de films monocouches moléculaires [101]. Récemment le groupe s'est intéressé aux matériaux relaxeurs ferroélectriques à base de BaTiO₃ dopé par des ions Li [102].

2.3.4.1 Principe

Dans la plupart des configurations, un faisceau laser fondamental est envoyé à travers l'objectif du microscope de manière à exciter l'échantillon. Le signal de GSH peut alors être collecté soit par le même objectif (vers l'arrière) ou par un autre objectif (vers l'avant). Ce signal est généralement mesuré par un détecteur simple (photomultiplicateur ou photodiode) et l'échantillon est déplacé en utilisant un scanner pour réaliser l'image. On peut aussi trouver des configurations utilisant un détecteur CCD pour réaliser l'image de GSH. Les 2 types de banc expérimentaux existent à l'université Waseda. Enfin, la polarisation du faisceau fondamental et du faisceau de second harmonique peut être réglée en utilisant des lames demi-onde et des polariseurs.

On peut considérer, avec une bonne approximation, que le faisceau incident est normal à la surface de l'échantillon. Le signal de GSH collecté est alors proportionnel au carré de la polarisation non linéaire :

$$\begin{aligned} I_{\text{GSH}}(\text{X}) &= (P_{2\omega}(\text{X}))^2 \\ I_{\text{GSH}}(\text{Y}) &= (P_{2\omega}(\text{Y}))^2 \end{aligned} \quad (96)$$

où X et Y sont les directions horizontales et verticales associées au microscope, qui peuvent être sélectionnées par l'analyseur placé devant le détecteur (Fig. 2.22). Une analyse de la réponse en

polarisation permet de déterminer alors l'orientation des zones scannées, si le tenseur non linéaire est connu. C'est cette démarche que nous présenterons dans le chapitre 4 sur le nanocomposite $\text{LiIO}_3/\text{Laponite}$.

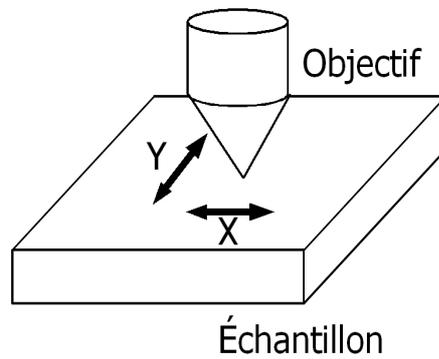


Figure 2.22 : Schéma du principe du microscope non linéaire

2.3.4.2 Montage

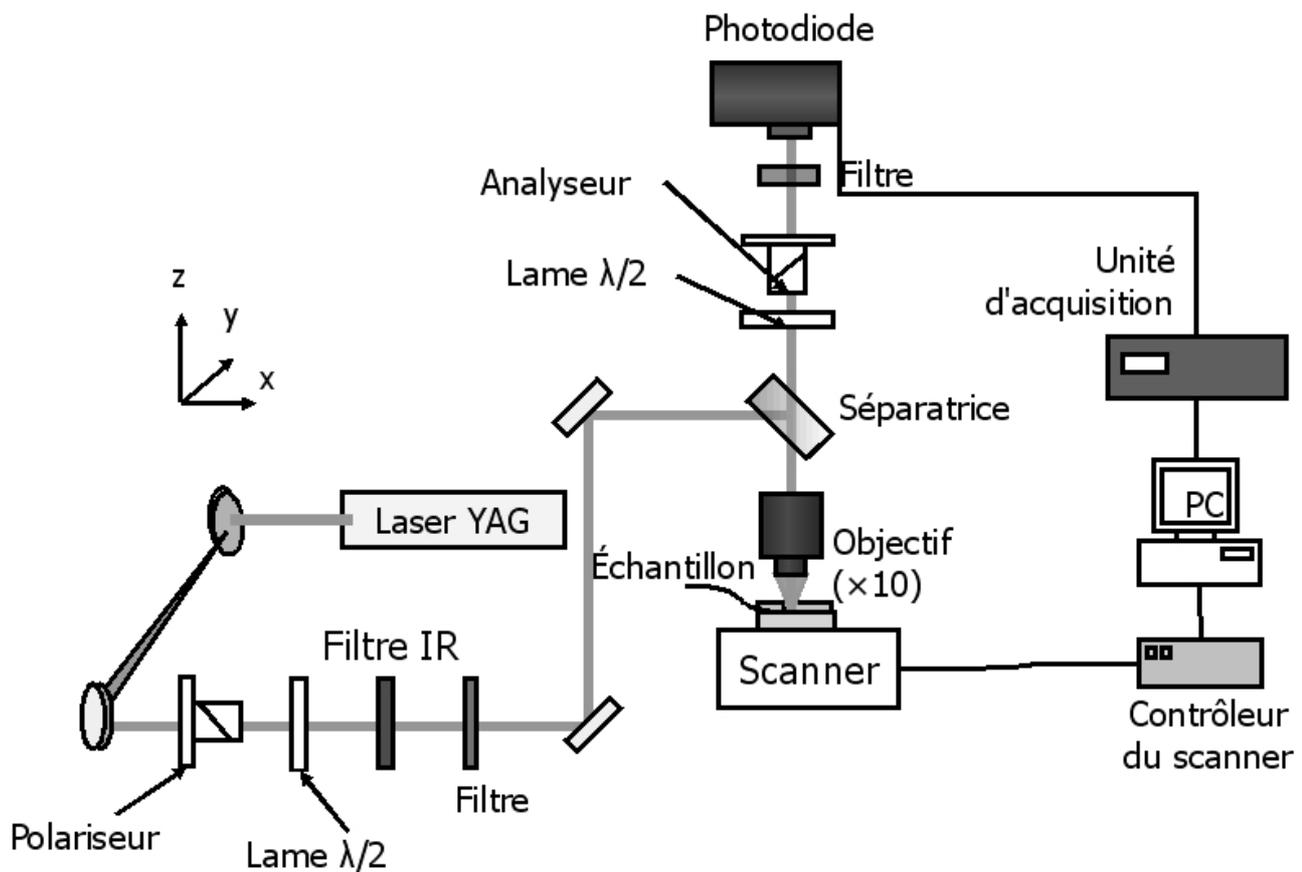


Figure 2.23 : Schéma du montage expérimental du microscope de génération de second harmonique .

Le montage expérimental du microscope de génération de second harmonique que j'ai utilisé à l'université Waseda est décrit par la figure 2.23. L'onde fondamentale est générée par un laser YAG. L'onde est ensuite polarisée à l'aide d'un polariseur et d'une lame demi-onde avant d'être filtrée afin d'éliminer les longueurs d'onde parasites. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope de grossissement $\times 10$. L'onde de seconde harmonique est collectée par le même objectif et détectée par une photodiode. Un polariseur et un filtre sont placés devant la photodiode afin de sélectionner la polarisation et de couper l'onde fondamentale.

L'image du signal de second harmonique est obtenue en balayant la surface à l'aide d'un scanner en x et y. La résolution du scanner est de $1\mu\text{m}$ en x et y et d'environ $10\mu\text{m}$ en z.

2.4 Conclusion

Nous avons décrit les éléments théoriques et expérimentaux nécessaires à l'étude des films composites. Nous avons par ailleurs souligné la complémentarité de techniques de caractérisation comme l'ellipsométrie et la spectroscopie m-lines. Nous allons par la suite décrire les films composites Laponite/ LiIO_3 en étudiant dans un premier temps les caractéristiques structurales des films puis leurs propriétés optiques.

Chapitre 3

3 Développement, optimisation et caractérisation structurale du matériau nanocomposite Laponite/iodate de lithium

Ce chapitre présente l'étude structurale des films composites et le travail portant sur l'optimisation du procédé d'élaboration. La connaissance de la structure est indispensable pour comprendre et interpréter les propriétés optiques des films telles que l'indice de réfraction ou les propriétés optiques non linéaires. Celles-ci dépendent fortement de la structure interne du composite et plus particulièrement de la cristallisation et de l'orientation du LiIO_3 . Une attention particulière sera donc apportée au processus de cristallisation du LiIO_3 à l'intérieur des films. L'objectif technologique de ce travail est de maîtriser la réalisation de films transparents, à propriétés non linéaires efficaces et stables dans le temps. L'optimisation des dépôts en fonction de la viscosité, du pH, de la concentration de LiIO_3 et des conditions du recuit sera présentée et analysée par rapport à cet objectif. Enfin, le chapitre se terminera sur les tests d'orientation des cristaux de LiIO_3 dans la matrice Laponite par effet Corona.

3.1 Procédé d'élaboration des films

3.1.1 Principe

La technologie utilisée pour le dépôt des films est celle du trempage-tirage ou « dip-coating ». Elle consiste à tremper un substrat dans une solution, le sol, contenant les matériaux à déposer et à l'en retirer afin d'obtenir une fine couche allant de quelques nanomètres à un ou deux micromètres d'épaisseur. Le couple Laponite/LiIO₃ est bien adapté à ce procédé en raison de la facilité de dispersion de la Laponite et de la bonne solubilité du LiIO₃ dans l'eau ainsi que de la faible interaction entre ces deux composés.

L'utilisation d'un procédé basé sur des solutions aqueuses présente de nombreux avantages. Il permet d'une part de garder un procédé simple de mise en oeuvre ne nécessitant pas l'emploi de précurseurs ou de réactions chimiques complexes. De plus la faible interaction entre l'eau et les composants Laponite et LiIO₃ permet d'avoir une bonne stabilité des sols sans dégradation des composants. L'eau est aussi simple à éliminer par simple recuit, rendant ainsi des films de grandes qualités sans la présence d'impuretés résiduelles. D'autre part l'utilisation d'eau permet de limiter la toxicité des sols.

Le procédé d'élaboration des films composites repose sur un processus de cristallisation in-situ du LiIO₃ dans la matrice de Laponite après dépôt. Les travaux effectués antérieurement au laboratoire ont montré que l'iodate de lithium présent dans les films cristallise lors d'un recuit à une température de l'ordre de 200°C. Cette cristallisation in-situ, confinée au sein de la matrice de Laponite, va limiter la dimension des nanocristaux à une taille très inférieure à la longueur d'onde [103]. Cela va limiter la diffusion de la lumière par la matière, les films seront alors transparents et donc bien adaptés aux applications optiques visées.

L'élaboration des films se déroule en plusieurs étapes. Les sols sont d'abord préparés, puis vient l'étape du dépôt par trempage-tirage. Les couches sont ensuite séchées de manière à densifier et à supprimer l'eau présente puis recuites à plus haute température afin d'obtenir la cristallisation de LiIO₃.

3.1.2 Préparation des sols

La Laponite se disperse dans l'eau en quelques heures par agitation pour former une solution colloïdale, c'est à dire une solution où les particules restent en suspension formant ainsi un mélange homogène. Pour une concentration de Laponite (avant ajout du LiIO₃) de 37,5g.l⁻¹ (équivalent à 3,75% massique), concentration correspondant à celle d'une solution utilisée pour les expériences, la suspension de couleur blanche devient transparente au bout d'une demi-heure, grâce à la dispersion des particules. Par la suite, les plaquettes vont se réagréger avec le temps en fonction de la concentration de la Laponite et de la force ionique, conduisant à la gélification des

sols [63]. L'iodate de lithium s'intègre facilement au sol grâce à sa bonne solubilité dans l'eau ($\sim 800\text{g.l}^{-1}$). Le sol ainsi formé reste homogène dans le temps et permet d'effectuer des tirages.

La préparation de la solution nécessite donc très peu d'étapes et ne fait pas intervenir de réaction chimique. Les sols seront décrits par la fraction volumique f de LiIO_3 dans le film, après le départ de l'eau. Ce rapport (Eq. 97) est basé sur un calcul à partir des densités en prenant comme valeur $\rho_{\text{LiIO}_3} = 4,487\text{ g.cm}^{-3}$ [104] et $\rho_{\text{Lap}} = 0,95\text{ g.cm}^{-3}$ [62].

$$f = \frac{V_{\text{LiIO}_3}}{V_{\text{LiIO}_3} + V_{\text{Lap}}} = \frac{\frac{m_{\text{LiIO}_3}}{\rho_{\text{LiIO}_3}}}{\frac{m_{\text{LiIO}_3}}{\rho_{\text{LiIO}_3}} + \frac{m_{\text{Lap}}}{\rho_{\text{Lap}}}} \quad (97)$$

avec m_{LiIO_3} et V_{LiIO_3} et m_{Lap} et V_{Lap} , les masses et volumes respectifs de LiIO_3 et Laponite dans le film.

En pratique, pour réaliser un sol avec $f=0,5$ par exemple, fraction majoritairement utilisée dans ce travail et qui correspond à un bon compromis entre la cristallisation des films et leurs qualités optiques, nous dispersons 1,5g de poudre de Laponite commerciale dans 40ml d'eau désionisée ; la solution obtenue est ensuite fortement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant deux heures avant d'être placée 30min dans une cuve à ultrasons. On ajoute alors une solution constituée de 6g de LiIO_3 dissous dans 15ml d'eau. L'iodate de lithium utilisé est sous forme de poudre cristalline (Sigma Aldrich, pureté 97%). La solution finale est à nouveau agitée pendant une demi-heure avant d'être filtrée à $1,20\mu\text{m}$ puis à $0,45\mu\text{m}$ afin d'éliminer les plus gros agrégats de Laponite. Il est important de noter que nous utilisons de la Laponite JS (Rockwood Additives Ltd) qui contient des agents dispersants permettant de retarder la gélification de la solution. Ainsi, il est possible de conserver les sols plusieurs semaines voire plusieurs mois avant gélification.

3.1.3 Dépôt des films

L'étape de tirage des films est très simple. Elle consiste à tremper et à retirer, à faible vitesse, un substrat dans une solution à l'aide d'une machine de tirage. La machine de tirage disponible au laboratoire provient du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de Lyon.

Le substrat est placé sur le porte-échantillon relié à une poulie par un fil métallique. Le déplacement vertical du porte-échantillon est stabilisé par deux guides. Les couches sont déposées avec une vitesse de tirage typique de 5cm.min^{-1} . Le substrat est maintenu dans la solution avant

tirage pendant 30s de manière à limiter les effets de perturbation de la surface de la solution qui peuvent provoquer des inhomogénéités sur la surface du film. L'échantillon est ensuite retiré.

L'épaisseur e d'un dépôt est donnée par l'équation 98 ; elle est proportionnelle à la racine carrée du produit entre la viscosité μ du sol et la vitesse v de tirage.

$$e \propto (\mu v)^{1/2} \quad (98)$$

Dans le cas du composite Laponite/LiIO₃, la solution est généralement suffisamment visqueuse pour obtenir, en un seul dépôt, une couche suffisamment épaisse (de l'ordre de 1 μ m) pour nos applications. Les dépôts de plusieurs couches successives sont délicats à réaliser. En effet, les films, même séchés et recuits, se dissolvent partiellement dans le sol lors d'un second dépôt.

3.1.4 Recuit

Après dépôt, l'échantillon est placé dans une étuve à une température $\sim 100^\circ\text{C}$ pour être séché quelques heures sous air ambiant. Ce séchage permet de limiter la quantité d'eau présente dans le film et de le densifier avant le recuit. On maintient aussi les films dans une étuve à 100°C afin de les conserver dans de bonnes conditions en limitant les dégradations liées à l'humidité. Les films sont ensuite recuits à une température de 180°C pendant une durée typique de 2h pour cristalliser LiIO₃ en phase α . La cristallisation est attribuée au départ massif, lors du recuit, de l'eau restant dans les films même après le passage à l'étuve.

3.2 Structure du nanocomposite

Cette partie décrit la structure des films composites, obtenue principalement à partir des résultats de diffraction des rayons X (XRD = X-ray diffraction) et des observations par microscopie en lumière polarisée. Nous décrivons dans un premier temps les caractéristiques principales du matériau composite (organisation des nanocristaux de LiIO₃ et des particules de Laponite) telles qu'elles étaient apparues au début des travaux sur ce matériau [42]. Nous présenterons ensuite une étude supplémentaire par XRD qui a permis d'améliorer la compréhension et de proposer un schéma plus réaliste de la structure.

3.2.1 Structure des films recuits

On a observé un échantillon au microscope optique en lumière polarisée avant et après l'opération de recuit (Fig. 3.1). Le recuit fait apparaître une structure en domaines de 25 à 100 μ m de dimension avec un changement de couleur à l'intérieur de chaque domaine indiquant une biréfringence de l'échantillon. La variation de couleur est symétrique par rapport au centre des

domaines. Le diagramme de diffraction X (Fig. 3.2) d'un échantillon recuit présente un pic principal à $18,68^\circ$ caractéristique de la diffraction des plans (100) de α LiIO_3 , tandis qu'avant le recuit aucun pic n'est observé par XRD.

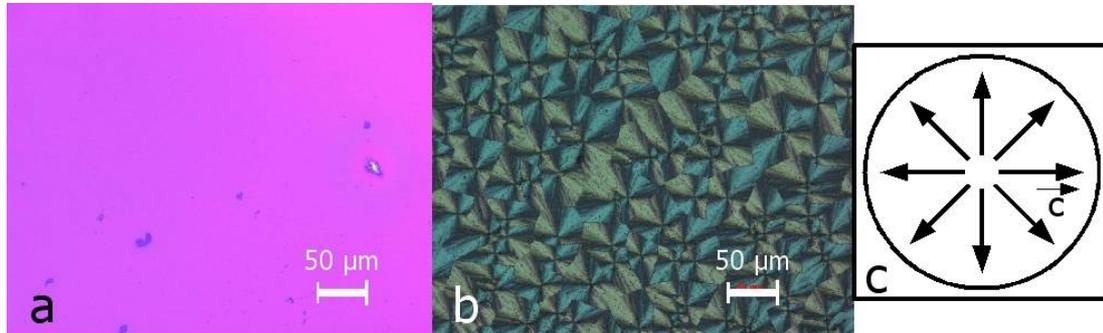


Figure 3.1 : Image par microscopie en lumière polarisée d'un film composite de fraction volumique 0,5 avant recuit (a) et après recuit à 180°C pendant 2h (b) et schéma d'un domaine (c).

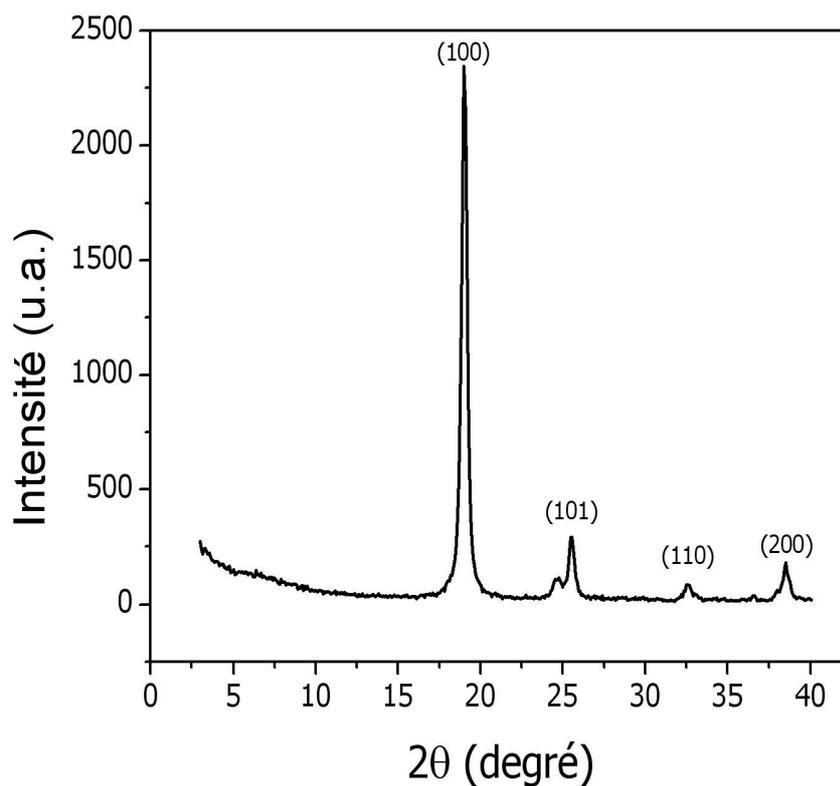


Figure 3.2 : Diagramme de diffraction RX d'un échantillon recuit à 180°C pendant 2h. Le diagramme a été réalisé avec la raie K_α du cuivre ($1,54 \text{ \AA}$).

La diffraction préférentielle des plans (100) indique que la cristallisation du LiIO_3 a lieu avec l'axe \vec{c} parallèle à la surface du substrat. De plus, la symétrie des domaines observée en lumière polarisée indique une variation symétrique de l'indice autour du centre du domaine entre l'indice

ordinaire et extraordinaire. Ce résultat peut être interprété par une distribution radiale de l'axe \vec{c} des nanocristaux à l'intérieur des domaines (Fig. 3.1.c). La largeur à mi-hauteur du pic permet d'estimer, à partir de la formule de Scherrer, la taille des cristaux à environ 20nm. Chaque domaine est donc composé de nombreux nanocristaux. On peut observer l'absence de décalage du pic (100) du LiIO_3 par rapport à un échantillon massif. Ceci indique qu'il n'y a pas de déformation des paramètres de maille des cristaux de LiIO_3 ce qui traduit l'absence de contraintes.

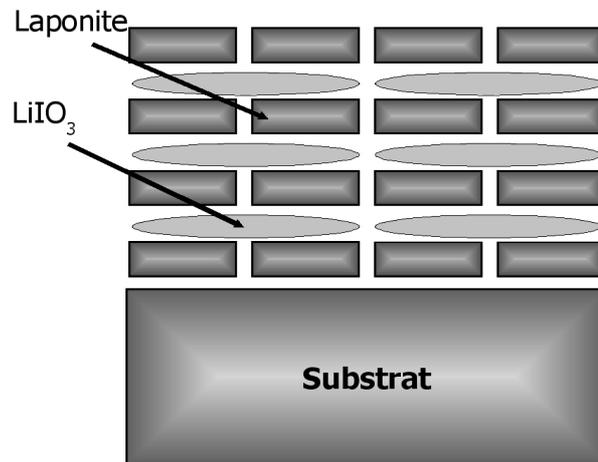


Figure 3.3 : Schéma de la structure d'un film composite cristallisé.

Une observation des échantillons par microscopie vidéo, pendant le recuit a permis de comprendre la cinétique de cristallisation [42]. La croissance d'un domaine démarre à partir d'un centre de nucléation et la cristallisation se propage ensuite radialement, faisant croître chaque domaine jusqu'à la rencontre d'un autre domaine. La cristallisation est alors supposée complète.

Chaque domaine peut alors être décrit comme un amas de nanocristaux de LiIO_3 , possédant une orientation préférentielle, mélangé aux particules de Laponite qui s'organisent elles aussi suivant une structure en "mur de briques". Ces premiers résultats ont permis de proposer le schéma simplifié de la structure (Fig. 3.3) où les nanocristaux sont situés entre les plaquettes de Laponite. La structure de la Laponite, qui a été présentée au premier chapitre et qui est formée d'un empilement régulier de plaquettes parallèlement à la surface (cf partie 1.3.3.1), semble alors responsable de l'auto-organisation des nanocristaux de LiIO_3 en domaines.

Cette hypothèse ainsi que le schéma simplifié de la structure, demandaient à être confirmés par des études supplémentaires. Nous avons choisi de nous intéresser à la structure de la matrice de la Laponite dans les films recuits. Dans le paragraphe suivant, nous étudions l'influence de l'ajout de LiIO_3 sur la structure de Laponite par l'étude du pic de diffraction des plans (001) de la Laponite.

3.2.2 Diffraction des rayons X à faibles angles

Pour comprendre les mécanismes de cristallisation des films composites LiIO_3 /Laponite, il est intéressant d'observer l'évolution de la structure de la Laponite en fonction de la fraction volumique de LiIO_3 des films composites. Pour cela, des expériences de diffraction de rayons X à faible angles ont été réalisées sur des films composites en tenant compte des spécificités liées à ces films. Les pics de diffraction de la Laponite déposée en film mince sont naturellement de faible intensité en raison de la faible taille des particules élémentaires de Laponite et de l'organisation non parfaite de ces particules (cf partie 1.3.3.1). De plus la présence du LiIO_3 dans les films vient perturber le système. Les pics de diffraction de la Laponite sont donc facilement noyés dans le bruit si le substrat n'est pas adapté et la quantité de matière insuffisante. On peut voir, par exemple, sur la figure 3.2 que seul le pic (100) de LiIO_3 apparaît. Pour réaliser cette étude, le processus d'élaboration des échantillons a été modifié afin d'augmenter le signal de diffraction : une goutte de sol est déposée sur un substrat de silicium puis séchée à 100°C . L'épaisseur de ce type de film est beaucoup plus importante. On peut noter également que les inclusions de LiIO_3 dans les films cristallisent alors directement dans l'étuve à 100°C . Les spectres de XRD sont donc réalisés sur des échantillons déjà cristallisés.

La figure 3.4 présente les spectres XRD partiels de la Laponite, sur 3 échantillons ayant des fractions volumiques en LiIO_3 différentes (0, 0,3 et 0,5) permettant d'observer l'évolution du pic (001) de la Laponite.

La position du pic de Laponite ne se décale pas avec la concentration de LiIO_3 , mais son intensité diminue lorsque la concentration augmente alors que les échantillons ont sensiblement la même épaisseur. L'absence de décalage signifie donc qu'il n'y a pas d'intercalation des cristaux de LiIO_3 entre les plaquettes de Laponite. La distance moyenne séparant les plaquettes de Laponite dans les films composites reste donc identique à celle des films purs. Le LiIO_3 cristallise en dehors de l'espace interparticules.

Une autre observation importante est la baisse d'intensité du pic (001) alors que l'épaisseur des échantillons est constante. L'intensité d'un pic est proportionnelle à l'organisation des plaquettes dans un film. On constate donc que l'augmentation de la concentration en LiIO_3 engendre une désorganisation de la structure de la Laponite pour des composites à forte concentration. Un effet très similaire a été observé pour des composites Laponite/Oxyde de Polyéthylène (PEO) par XRD également [105].

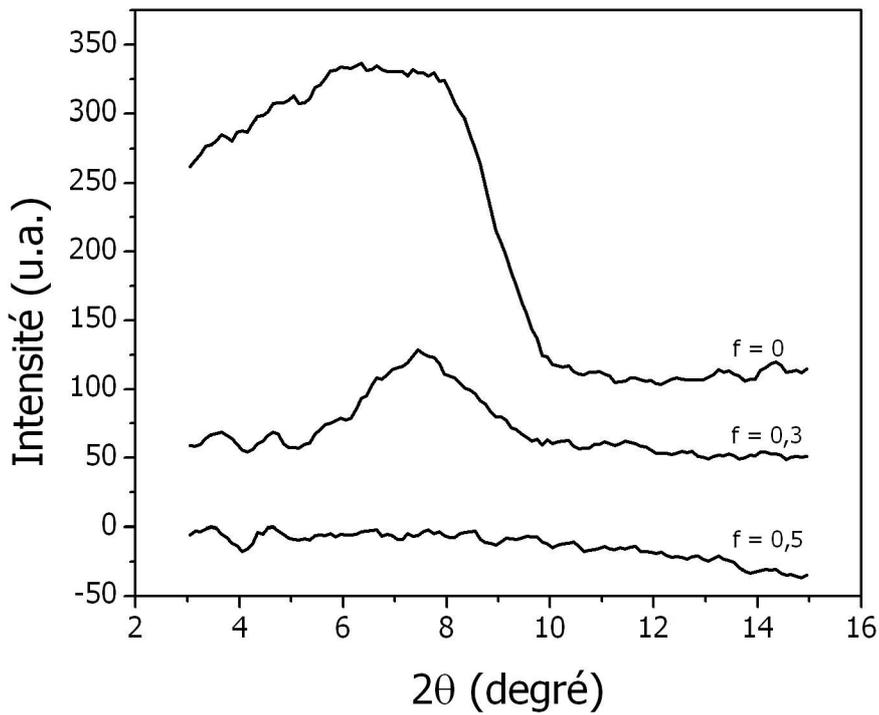


Figure 3.4 : Diagramme de diffraction RX ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) partiels de films composites mettant en évidence l'évolution du pic de la Laponite en fonction de la fraction volumique de LiIO₃.

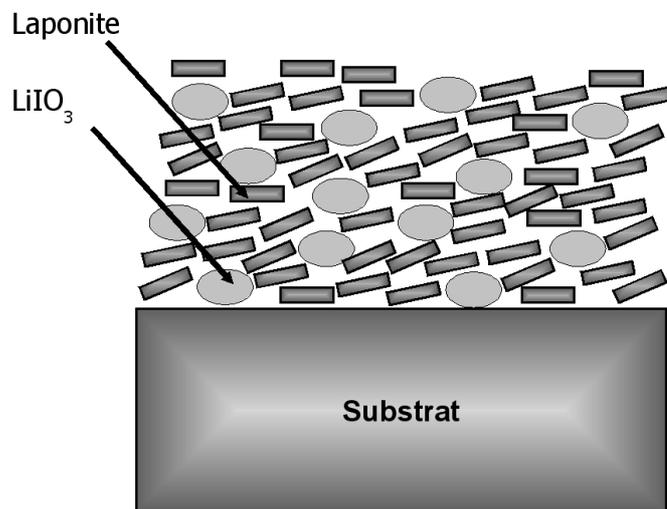


Figure 3.5 : Schéma de la structure des films composites.

Les films réalisés à partir du dépôt d'une goutte présentent des différences, difficilement quantifiables, par rapport aux échantillons conventionnels obtenus par trempage-tirage. Il existe certainement une désorganisation de la matrice de Laponite dans ces films. Cette désorganisation est sans doute à l'origine de la cristallisation plus aisée de ces films, qui est observée à basse température et quelle que soit la concentration de LiIO₃.

Pour conclure, la figure 3.5 présente un nouveau schéma, sans doute plus réaliste, de la structure du nanocomposite : un enchevêtrement de nanocristaux et de particules de Laponite, mais à une échelle moins fine que sur la figure 3.3, avec une orientation préférentielle des nanocristaux et une certaine désorganisation de la structure en "mur de briques" de la Laponite. On peut noter également que l'hypothèse expliquant la croissance orientée du LiIO_3 grâce à la structure de la Laponite n'est plus valable. Une expérience très simple peut aussi le démontrer : l'observation d'une goutte de solution très diluée eau/ LiIO_3 , séchée à température ambiante sur un substrat, fait également apparaître les domaines et l'orientation préférentielle de l'axe \vec{c} dans le plan du film (ce film est néanmoins composé de cristaux de plus grandes dimensions et diffuse fortement la lumière). La croissance orientée des nanocristaux proviendrait alors du confinement de la cristallisation dans une configuration planaire.

3.2.3 Étude par microscopie à effet de force atomique

Nous avons étudié un film composite ($f=0,5$) par AFM (Atomic Force Microscopy). L'un des intérêts de l'AFM est la mesure topographique à haute résolution de l'échantillon afin d'observer les irrégularités qui pourraient induire des pertes par diffusion optique.

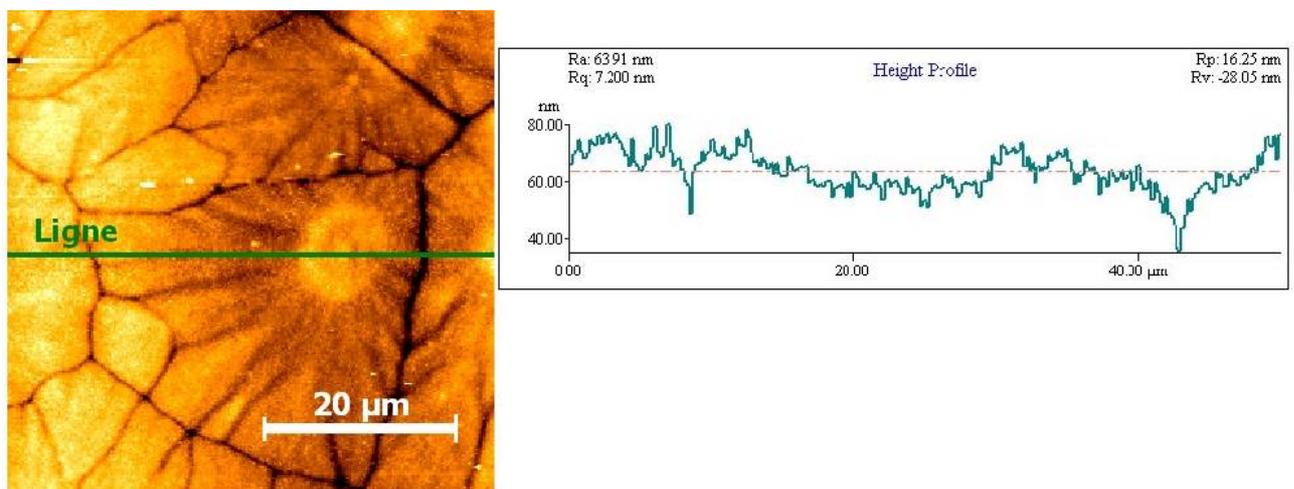


Figure 3.6 : Image AFM d'un domaine provenant d'un film cristallisé contenant 50% de LiIO_3 en volume.

Le domaine imagé est présenté sur la figure 3.6 : la rugosité à l'intérieur d'un domaine est de quelques nanomètres mais celui-ci est délimité par des creux d'une vingtaine de nanomètres de profondeur et de quelques micromètres de large. Cette frontière se retrouve dans l'image en microscopie en lumière diffusée (Fig. 3.7b). Lorsque l'on compare cette image à celle de la même zone en lumière polarisée (Fig. 3.7a), on observe que tous les domaines sont délimités par une zone de forte diffusion. C'est donc la frontière entre les différents domaines qui est la cause principale des pertes optiques pour ces films.

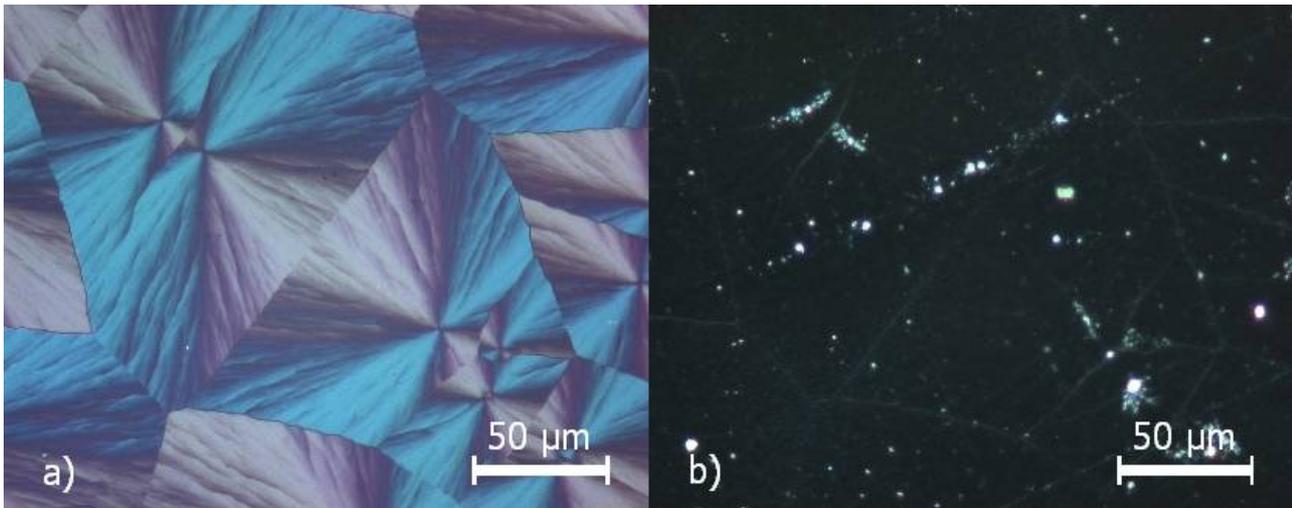


Figure 3.7 : Image par microscopie en lumière polarisée (a) et en lumière diffusée (b) d'une même partie d'un film composite contenant 50% de LiIO_3 en volume.

3.3 Influence des principaux paramètres et optimisation

Malgré la simplicité du processus, il existe de nombreux paramètres influençant la qualité et la cristallisation des films : présence d'eau, pH et viscosité des sols, présence d'un champ électrique lors du recuit. L'obtention de films ayant de bonnes propriétés optiques passe par la compréhension et la maîtrise de ces paramètres. Les paragraphes suivants traitent de l'influence de chaque paramètre sur la qualité et la cristallisation des films.

3.3.1 Température de recuit

La phase de recuit intervient dans le processus de fabrication des films minces pour cristalliser l'iodate de lithium. Les premiers essais de recuit des films, réalisés avec une température de l'ordre 200°C (cf l'étude du film recuit à 180°C partie 3.2.1), ont montré des difficultés dans la reproductibilité de la cristallisation. Il était intéressant d'étudier l'influence d'un recuit à plus haute température afin de déterminer la température optimale pour obtenir des films cristallisés et transparents ainsi que d'étudier l'influence du confinement exercé par la matrice de Laponite sur la cristallisation du LiIO_3 . Pour cela, des films ($f=0,5$) ont été déposés dans les conditions standards. Ces films ont ensuite été recuits séparément à 250°C , 300°C , 350°C , 550°C et 700°C pendant 2h. Les films recuits ont ensuite été étudiés par XRD. Les échantillons recuits à 180°C ayant déjà été présenté, il ne seront pas repris ici.

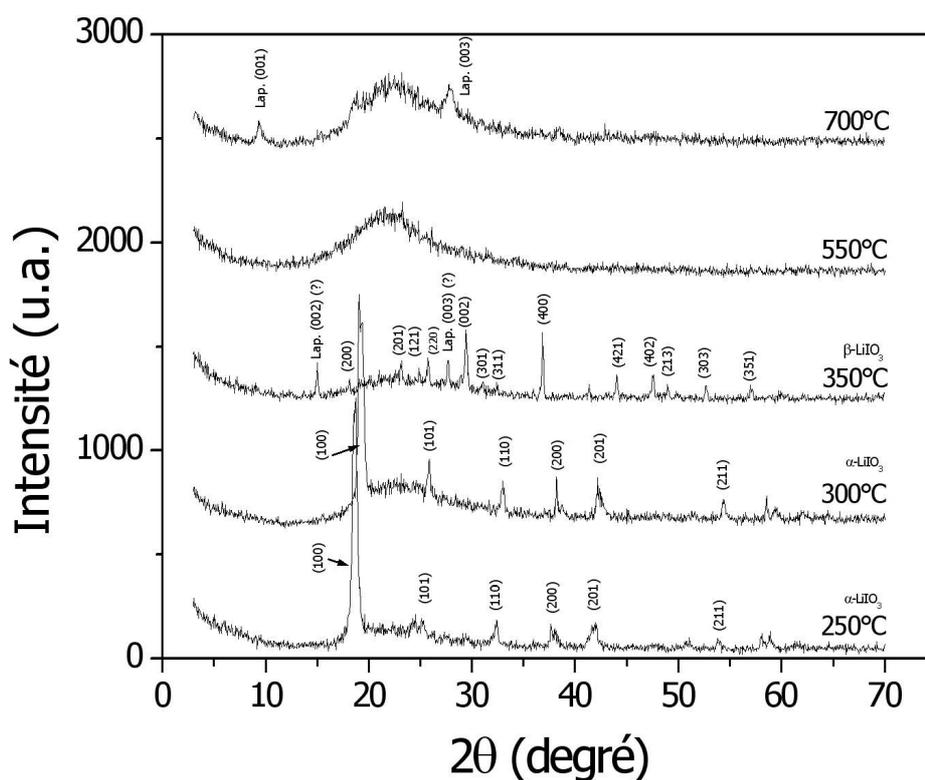


Figure 3.8 : Diagramme de diffraction RX ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) des films composites ($f=0,5$) en fonction de la température de recuit.

Les diagrammes de diffraction des échantillons en fonction de la température de recuit sont présentés sur la figure 3.8. A 250°C et 300°C, on retrouve le spectre de la phase α de LiIO_3 avec le pic (100) qui prédomine. A 350°C, le LiIO_3 cristallise dans la phase β . On peut noter que la cristallisation en phase β intervient à une température plus élevée que dans le cas d'un matériau massif ($\sim 270^\circ\text{C}$). A 550°C, le spectre de XRD ne présente aucun pic. Ceci est dû à la fusion du LiIO_3 qui intervient pour le cristal massif à une température de 432°C , suivie vraisemblablement de sa décomposition. A 700°C, les pics de la XRD sont ceux de la Laponite réorganisée en structure en « mur de briques ». L'existence des pics de la Laponite seulement pour cette haute température semble concorder avec nos observations précédentes. En effet pour les températures plus faibles, la désorganisation de la Laponite limite le signal de la diffraction. La disparition de l'iodate de lithium et l'apport d'énergie à haute température réorganise la structure de la Laponite.

Cette étude XRD en température montre qu'il existe une gamme de température ($180^\circ - 350^\circ\text{C}$) assez importante qui permet de cristalliser l'iodate de lithium en structure α , non centrosymétrique. Si la température de recuit maximale peut facilement être déterminée, au alentours de 350°C , nous avons régulièrement observé un blanchissement des échantillons pour des températures supérieures à 250°C . Ce phénomène est lié à l'apparition de cristaux de tailles

plus importantes en surface, qui diffusent la lumière. La température de recuit minimale est plus difficile à déterminer en raison de la difficulté de cristallisation. C'est pour cela que nous sommes resté à une température de recuit de 180°C qui présente un bon compromis entre la cristallisation et la qualité optique des films.

3.3.2 La viscosité des sols

Dans les procédés de dépôt par trempage-tirage, la viscosité est un paramètre déterminant pour l'épaisseur des films. La viscosité des sols est mesurée avec un viscosimètre à capillaire : on mesure le temps que met le liquide pour parcourir un capillaire de longueur L. Le graphe de la figure 3.9 montre l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour un sol avec $f=0,5$. La viscosité augmente avec l'âge du sol.

Pour observer l'influence de la viscosité sur la cristallisation de l'iodate de lithium, une expérience simple a été réalisée. Un film est tiré à partir d'un sol ayant reposé une semaine, le sol est ensuite agité fortement pendant 6 heures avant de servir à un autre dépôt. On a donc deux échantillons provenant du même sol présentant une viscosité très différente. On a ensuite observé ces deux films au microscope optique en lumière polarisée avec un grossissement x40. On obtient les images de la figure 3.10. La taille des domaines de l'échantillon sans agitation (à gauche) est de l'ordre de 25 μm alors que la taille des domaines de l'échantillon après 6h d'agitation (à droite) est de l'ordre de 100 μm . La viscosité de la solution joue donc un rôle prépondérant sur la taille des domaines.

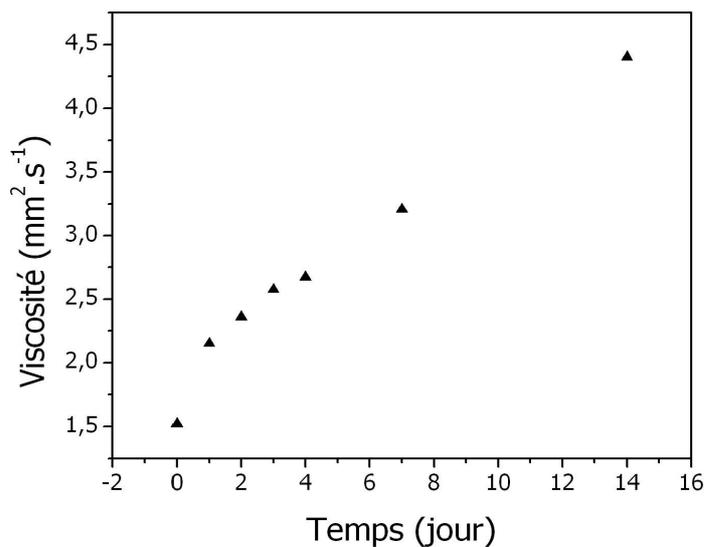


Figure 3.9 : Viscosité d'un sol contenant 50% d'iodate de lithium en volume en fonction du temps de repos.

Ainsi on observe que la viscosité facilite la nucléation de l'iodate de lithium. En effet la taille des domaines dépend du nombre de centres de nucléation présents dans le film. Un domaine va croître à partir de son centre de nucléation jusqu'au moment où il entrera en contact avec les autres domaines. On peut penser que l'augmentation de la viscosité provoque la désorganisation de la structure de Laponite, favorisant ainsi l'apparition de centres de nucléation pour l'iodate de lithium.

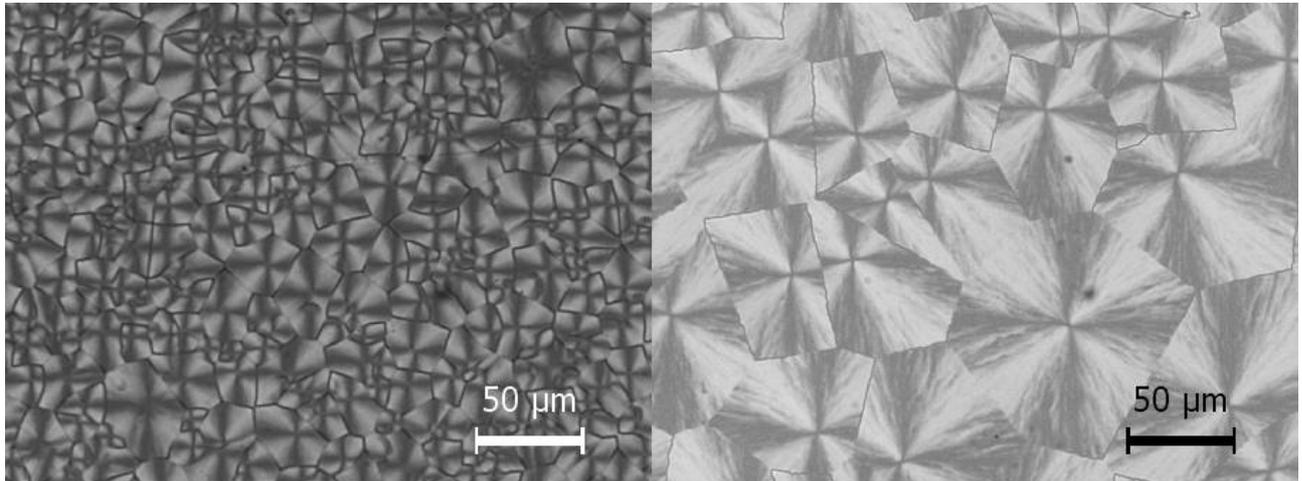


Figure 3.10 : Images obtenues par microscopie optique en lumière polarisée de deux films à 50% de LiIO_3 en volume provenant d'une solution ayant reposé pendant une semaine. A gauche tirage sans agitation préalable du sol, à droite tirage après 6h d'agitation du sol. Grossissement $\times 40$

La viscosité est malheureusement un paramètre très difficile à maîtriser car il dépend fortement de l'histoire de la solution. Les cycles de repos et d'agitation vont modifier constamment la viscosité des sols et il est difficile d'obtenir une viscosité contrôlée.

3.3.3 L'acidité des sols

Le pH des sols est un paramètre qui joue un rôle important dans les procédés sol-gel classiques. Il peut influencer les réactions mises en jeu et modifier, par exemple, la morphologie des films déposés. Nous avons observé l'influence de ce paramètre sur la qualité des films Laponite/ LiIO_3 réalisés.

Nous sommes partis de sol avec 50% d'iodate de lithium en concentration volumique. Ces sols ont un pH de l'ordre de 9. Ce pH reste stable dans le temps. L'augmentation du pH vers des valeurs basiques par ajout d'hydroxyde de sodium a pour effet immédiat la gélification sans possibilité de "refluidification" par agitation. Lorsque l'on diminue le pH vers des valeurs acides (comprises entre 6 et 2) avec de l'acide iodique, on peut déposer des films, les recuire et les cristalliser mais les qualités optiques des films sont alors médiocres car on obtient une forte rugosité de surface avec des tailles de domaines inhomogènes. Si le pH est trop bas (~ 2) la solution se gélifie et le dépôt des films est impossible.

D'un point de vue pratique, on peut dire que le contrôle du pH n'apporte pas d'amélioration du processus d'élaboration de film cristallisé. La constatation principale est que ce paramètre fait varier la viscosité des sols en modifiant la force ionique, ce qui accélère la gélification des sols [63]. Mais un réglage de la viscosité par le contrôle du pH est en pratique difficile à réaliser. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas modifier le pH initial des sols pour ne pas compliquer la méthode.

3.3.4 Stabilité des films

3.3.4.1 Vieillessement des films

Le vieillissement rapide (quelques semaines) des films composites lorsqu'ils sont conservés à l'air ambiant dégrade fortement leur qualité optique (Fig. 3.11). L'image AFM d'un film stocké à l'air ambiant pendant 2 semaines (Fig. 3.12) montre en effet la présence d'assez gros cristaux de LiIO_3 en surface. Ces cristaux possèdent une taille supérieure à la longueur d'onde et vont diffuser la lumière. Nous pensons que le mécanisme engendrant ce vieillissement provient de l'humidité ambiante. L'eau s'infiltrerait entre les particules de Laponite pour dissoudre les nanocristaux de LiIO_3 et faire « gonfler » la matrice de Laponite. L'iodate de lithium recristallise sous forme de gros cristaux (quelques centaines de nanomètres).

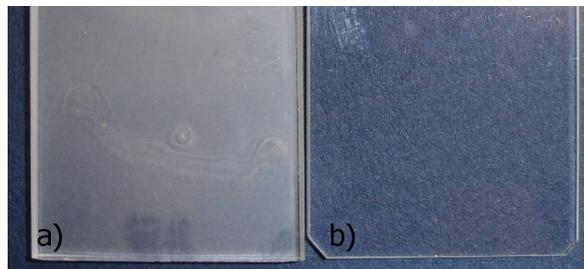


Figure 3.11 : Photographies d'un film Laponite/ LiIO_3 stocké pendant 2 semaines à l'air ambiant (a) et d'un film conservé dans une étuve à température contrôlée (100°C) (b).

Il est possible d'empêcher le vieillissement des films en conservant les échantillons dans une étuve à température contrôlée (100°C), néanmoins cette solution n'est pas viable sur le long terme puisqu'elle empêche toute utilisation des films. Afin de remédier à ce problème, un certain nombre de travaux a été mené comme l'étude de la présence d'eau à l'intérieur des films (cf annexe B) ou le dépôt de films protecteurs.

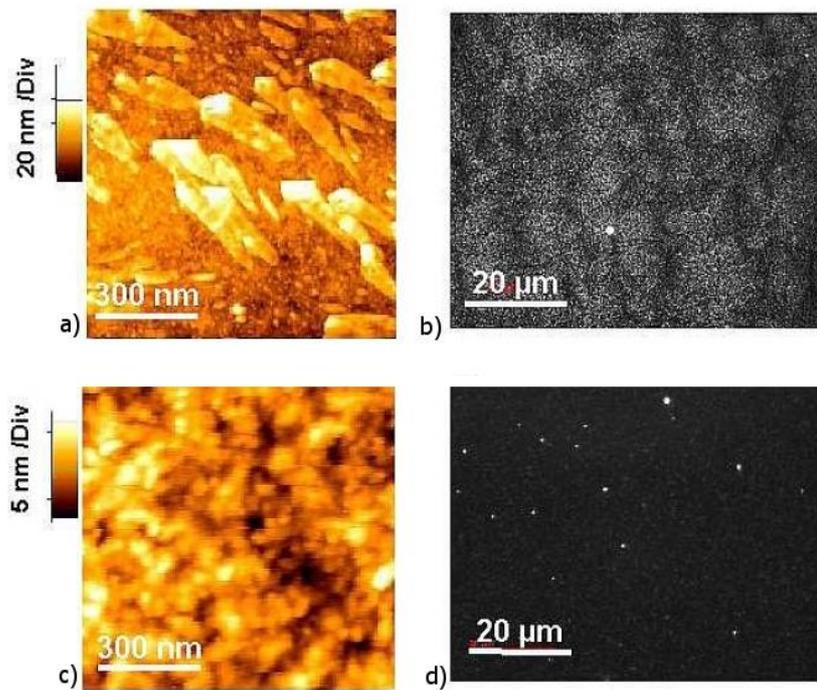


Figure 3.12 : Images AFM et au microscope optique en incidence rasante : d'un film stocké à l'air ambiant (a, b) et d'un film conservé dans une étuve à 100°C (c, d).

3.3.4.2 Films de protection

Une solution technologique assez commune pour pallier ces problèmes de stabilité est de déposer une couche de protection. Un certain nombre d'essais a été réalisé durant ce travail. Nous avons en premier lieu déposé des couches de SiO_2 par voie sol-gel sur des films déjà cristallisés. Ce dépôt se réalise à partir de précurseurs bien connus et avec la machine de trempage-tirage. L'échantillon est ensuite étuvé à 100°C pendant 10min avant d'être recuit à 200°C. La température de recuit ne peut être plus élevée en raison du changement de phase du LiIO_3 . Ceci a pour effet de limiter la densification du film de protection. Une amélioration assez nette de la stabilité a été observée. Cependant, au bout de quelques mois le film s'est de nouveau dégradé.

Une autre tentative a été réalisée avec un film d'oxyde d'indium (ITO) déposé par pulvérisation laser (PLD). L'objectif de ce dépôt était initialement de réaliser une couche transparente conductrice pour des expériences de recuit sous champ électrique. Ces dépôts ont été réalisés à l'université Waseda dans les conditions suivantes : sous atmosphère d'oxygène avec une pression de 20mTorr et une température de la cible à 140°C. Le dépôt a été effectué par 2000 coups de laser. Après avoir été laissé à l'air libre pendant plusieurs semaines, l'échantillon a complètement blanchi en dehors de la zone recouverte par l'ITO qui est restée transparente. Comme le montre la figure 3.13, la couche d'ITO a rempli un rôle de protection.

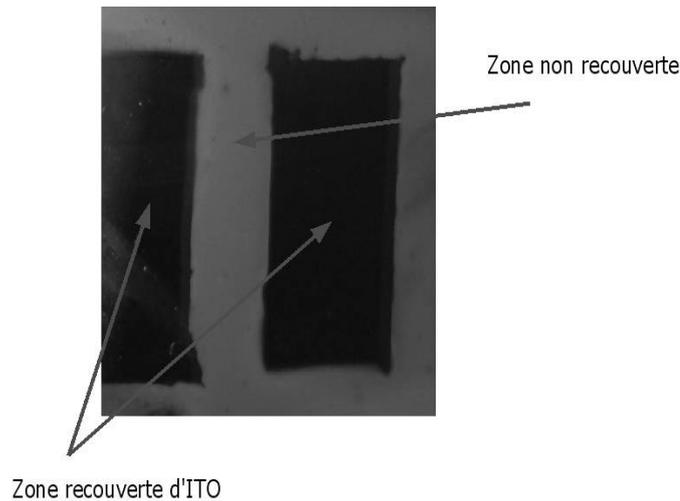


Figure 3.13 : Photographie d'un film stocké à température ambiante. Les zones transparentes correspondent à des zones protégées par un dépôt d'ITO

Même si ces résultats ne sont que qualitatifs, les films d'ITO semblent être plus efficaces que les films de SiO_2 pour protéger les couches nanocomposites de l'humidité. Les films de SiO_2 sont certainement assez poreux, d'autant plus qu'ils n'ont pas été recuits à une température élevée (afin de pas dépasser la température de transition de phase du LiIO_3). La solution est donc de chercher la « bonne » couche de protection, imperméable à l'humidité et avec une température de dépôt assez faible. Les films polymères pourraient remplir ce rôle.

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié en détail l'influence de chaque paramètre (température de recuit, humidité, viscosité, pH, couche protectrice). Chaque paramètre joue un rôle important dans la cristallisation et la qualité optique des films, ce qui rend l'optimisation globale du procédé assez délicate et pose des problèmes de reproductibilité. Néanmoins il a été possible de définir un ensemble de critères permettant d'obtenir de bons résultats : un temps de repos d'une semaine des sols après leur élaboration avant de déposer un film ainsi qu'une température de recuit de 180°C garantissent une bonne cristallisation et une qualité optique assez satisfaisante. La stabilité a aussi été étudiée et nous avons montré l'influence de l'eau dans le processus de dégradation des échantillons. Il apparaît que le dépôt de couches de protection permet de ralentir nettement cette dégradation.

3.4 Contrôle de l'orientation

Contrôler l'orientation des nanocristaux dans les films composites est primordial pour en maîtriser les propriétés optiques non linéaires. En effet, même si des processus optiques non linéaires peuvent être envisagés dans des milieux partiellement organisés [1], une orientation bien contrôlée améliore leur efficacité.

De plus, l'organisation particulière des nanocristaux dans les films fait apparaître des frontières entre les domaines qui diffusent la lumière (cf 3.2.3). Les travaux précédents au laboratoire [42] avaient montré la possibilité de l'orientation par application d'un champ électrique durant le recuit. Cette méthode a été développée et optimisée durant ce travail.

3.4.1 Principe

On applique un champ électrique sur les films lors de la phase de recuit qui correspond à l'étape de cristallisation du LiIO_3 au sein de la matrice. Dans ces conditions, on observe une orientation préférentielle de l'axe \vec{c} des nanocristaux suivant les lignes de champ. Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une orientation a posteriori des nanocristaux déjà formés. En effet, nous avons observé que l'application d'un champ électrique sur un film déjà cristallisé ne modifie pas l'orientation des cristaux. Un échantillon orienté de cette manière ne montre aucune relaxation. Le processus mis en jeu est donc une croissance orientée suivant les lignes de champ.

Un processus similaire a été observé par une équipe de l'université de Nanjing. Cette équipe a montré qu'il était possible de texturer des couches de niobate de lithium déposées sur substrat de silicium par PLD [106][107]. Un champ électrique, assez faible (quelques dizaines de V.cm^{-1}), est appliqué pendant le dépôt et permet d'orienter les films. Cette même équipe a également réussi à texturer des films de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ déposés sur silicium par méthode sol-gel [108]. Un champ électrique est appliqué pendant un recuit de cristallisation. Les auteurs proposent une explication basée sur la minimisation de l'énergie libre lors de la nucléation.

3.4.2 Décharge Corona

Il existe plusieurs techniques pour appliquer un champ électrique sur une couche mince dont l'utilisation d'électrodes parallèles, déposées sur le film ou la décharge Corona. L'une des plus utilisées car ne nécessitant aucun dépôt supplémentaire et présentant de bons résultats est la décharge Corona. Son utilisation est décrite dans les paragraphes suivants.

3.4.2.1 Description

La décharge Corona consiste à ioniser l'air, généralement à pression atmosphérique, par la génération d'un champ électrique inhomogène. Ce champ est produit par l'application d'une très forte tension entre une pointe et l'échantillon dont la face arrière est reliée à la masse. Les charges générées par le claquage de l'air vont se déposer sur la surface de l'échantillon. C'est la différence de potentiel entre la surface de l'échantillon et la masse qui va créer les lignes de champ (Fig. 3.14).

Pour orienter les films composites Laponite/ LiIO_3 , le support Corona est placé dans l'étuve pour appliquer le champ durant le recuit.

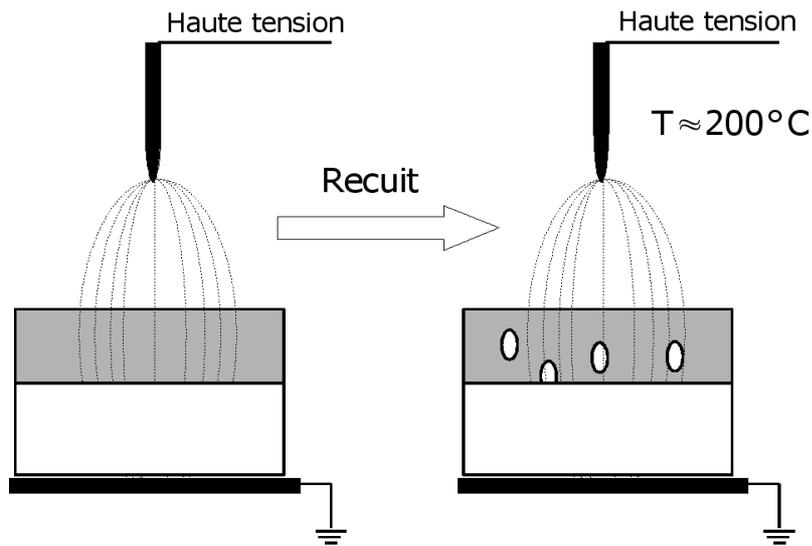


Figure 3.14 : Schéma de la cristallisation orientée des nanocristaux d'iodate de lithium par décharge Corona lors du recuit.

3.4.2.2 Fabrication des pointes

Pour les essais d'orientation par effet Corona, les pointes sont fabriquées au laboratoire par électrolyse, le but étant d'avoir une rayon de courbure final le plus fin possible afin d'obtenir un fort champ électrique.

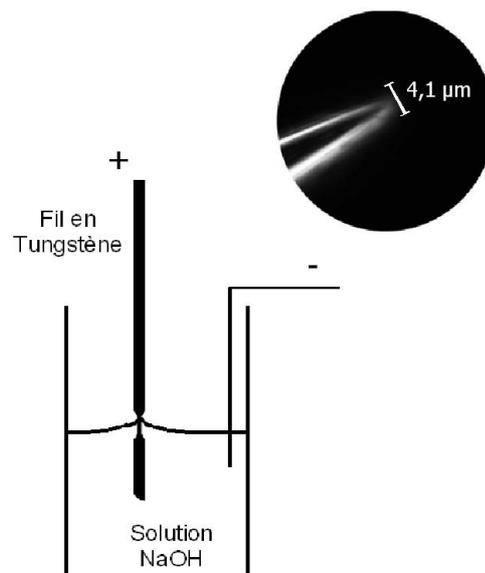


Figure 3.15 : Schéma de la formation des points par électrolyse. En médaillon : image au microscope optique d'une pointe en tungstène obtenue par électrolyse.

Le principe est de tremper un fil de tungstène dans un bain basique. Le bain est obtenu en dissolvant 5g de NaOH dans 30ml d'eau. Le fil joue le rôle de l'anode. La cathode est formée par un autre métal, du Nickel par exemple. Une différence de potentiel d'environ 10V est appliquée entre l'anode et la cathode. La pointe se forme au niveau du ménisque créé par la solution au niveau du fil (Fig. 3.15). Lorsque le fil se casse, la tension chute et la pointe est formée.

3.4.3 Structure des films recuits sous champ électrique

La figure 3.16 présente l'image obtenue en lumière polarisée d'un film recuit sous champ électrique obtenu par effet Corona. La structure du film est sans domaine apparent avec une coloration homogène de l'échantillon. La comparaison des diagrammes de diffraction RX entre un film recuit sous champ électrique et un film recuit sans champ électrique montre une disparition du pic (100) et une augmentation de l'intensité du pic (002) pour le film recuit sous champ (Fig. 3.17). Ce résultat traduit une orientation des cristaux avec l'axe c perpendiculaire à la surface du film, c'est à dire une orientation de l'axe c dans le sens des lignes de champ. En revanche, on peut constater que le pic (002) est très faible, traduisant certainement une distribution de l'orientation de l'axe \vec{c} autour de la normale du film. Les caractéristiques optiques, et notamment les expériences de franges de Maker, qui seront présentées en détail au chapitre suivant, confirment cependant la bonne « orientation » des films.

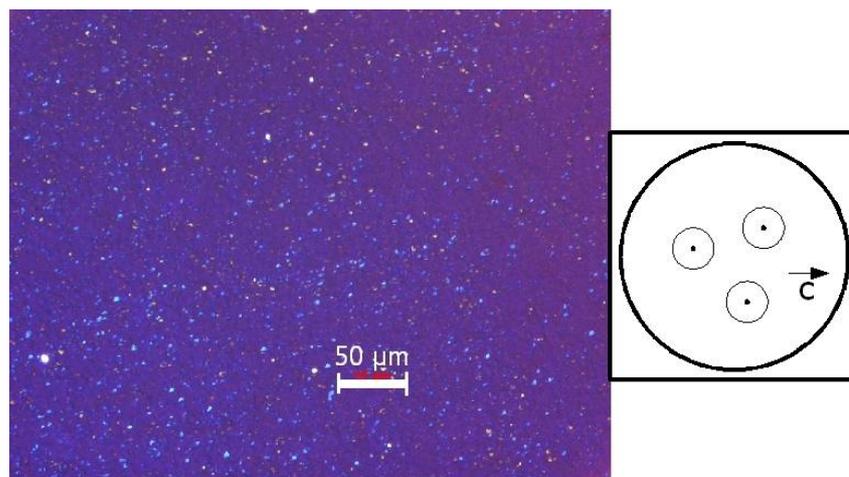


Figure 3.16 : Image d'un film de 50% de LiIO_3 recuit sous champ électrique.

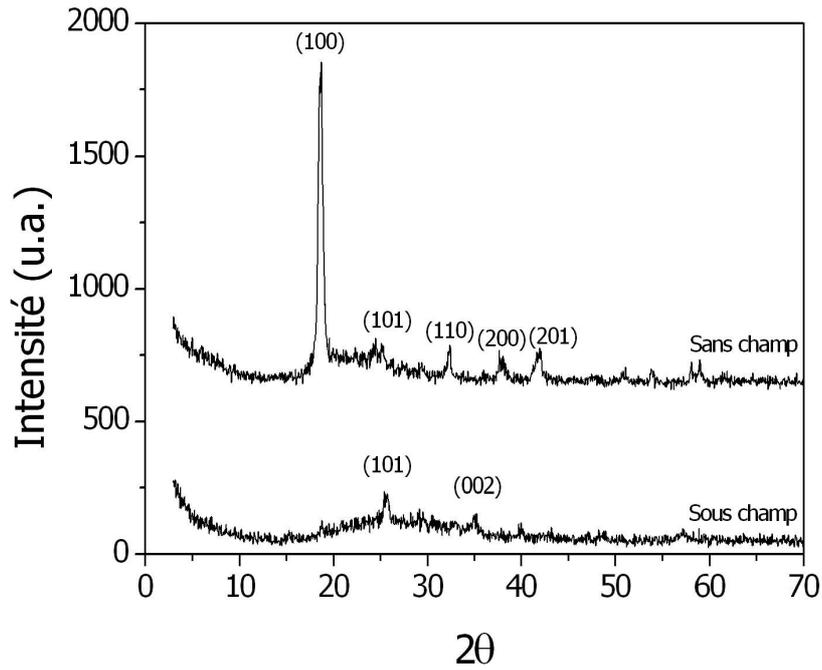


Figure 3.17 : Comparaison des diagrammes de diffraction X ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) entre deux films recuits sous champ électrique et sans champ.

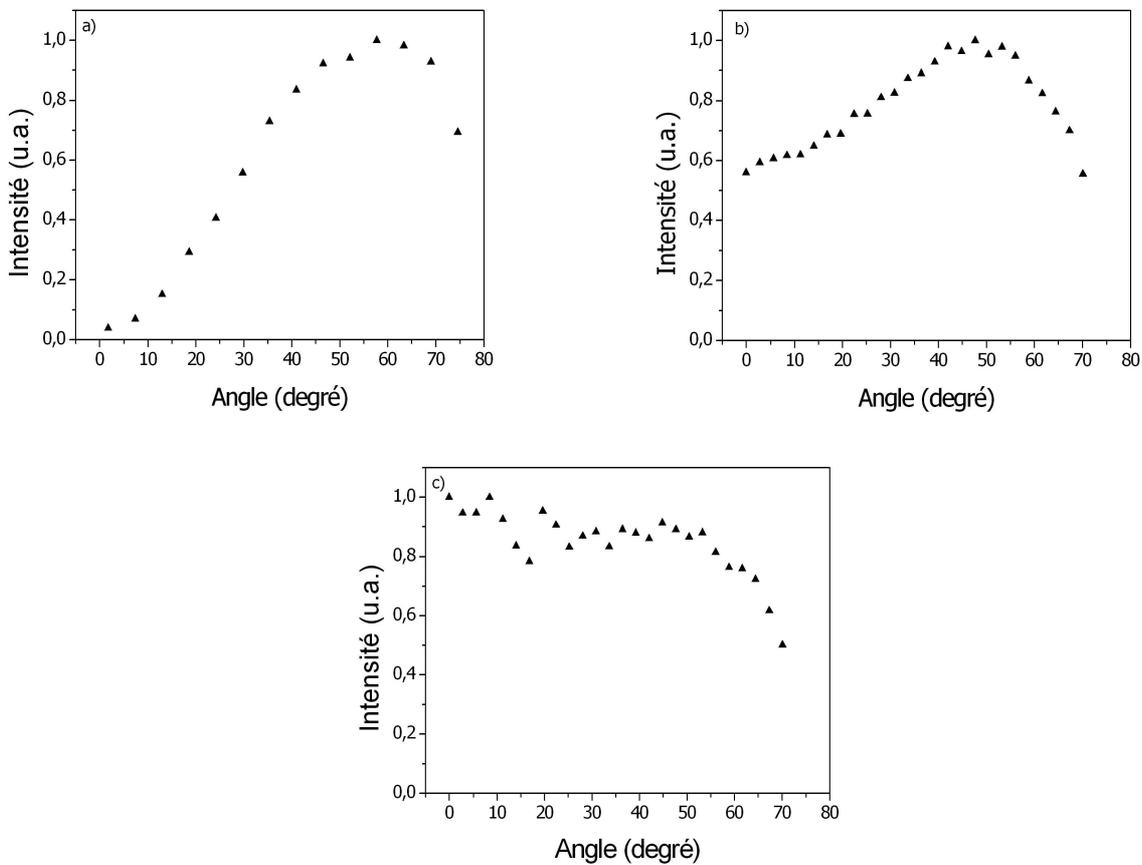


Figure 3.18 : Exemple d'expériences de franges de Maker sur le banc de GSH de 3 films ($f=0,5$) recuit : a) et b) sous champ et c) sans champ.

En effet, nous pouvons caractériser la qualité d'une orientation par les expériences de Franges de Maker. La figure 3.18 montre deux exemples de Franges de Maker après un recuit sous champ (figure 3.18 a et b). Le signal obtenu sur un échantillon recuit sans champ est donné à titre de comparaison (figure 3.18c). On observe pour les figures a et b une augmentation du signal de GSH en fonction de l'angle d'incidence, caractéristique de films dont l'axe c est orienté perpendiculairement à la surface. On observe cependant un offset à incidence normale dans le cas b, signature d'un échantillon orienté partiellement. L'analyse précise des différents cas de figures sera présentée dans le chapitre suivant. Néanmoins, c'est en observant la réponse en franges de Maker ainsi que la disparition des domaines au microscope en lumière polarisée que nous avons pu caractériser la qualité d'une orientation et optimiser le procédé.

3.4.4 Les différents essais d'orientation sous champ électrique

L'objectif de ces essais était d'atteindre la meilleure orientation sur une surface la plus grande possible afin de permettre le guidage et le doublage de la lumière dans les meilleures conditions. Les essais ont débuté avec un système Corona à une seule pointe.

3.4.4.1 Orientation par effet Corona avec une pointe unique

Les études sur l'orientation Corona ont porté sur l'amélioration de la recette de recuit et sur le placement de la pointe. Le tableau 3 résume ces tests. Il apparaît qu'un recuit avec une longue rampe de montée, permet une meilleure orientation. Après des essais portant sur la position de la pointe et la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon, nous avons déduit qu'une distance pointe/échantillon de 1cm et une tension de 10kV permettent d'obtenir les meilleurs résultats.

Distance pointe/échantillon	Tension	Recuit	Orientation	Zone d'orientation
5 cm	10 kV	140 à 180°C en 4h + 1h à 180°C	non	
5 cm	10 kV	2h à 180°C	non	
2 cm	10 kV	140 à 200°C en 4h + 1h à 200°C	oui	~2 cm
1 cm	10 kV	140 à 180°C en 1h + 1h à 180°C	oui	~1 cm
1 cm	6 kV	2h à 180°C	non	
1 cm	6 kV	160 à 180°C en 30min	petits domaines	

Tableau 3 : Influence de la distance de la pointe, de la tension appliquée et du type de recuit sur l'orientation des films.

Dans ces conditions, la surface orientée correspond à un disque d'environ 1 cm de diamètre. Cette surface dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon, mais il n'est guère possible d'éloigner la pointe sans perdre l'orientation. On peut noter que cette technique cause des dommages à l'échantillon : le bombardement ionique a des effets sur la surface de l'échantillon et il apparaît quelques craquelures. Néanmoins, nous avons observé un effet très intéressant car le vieillissement des zones orientées est nettement ralenti. Le champ électrique provoque un «durcissement» des couches qui les protège de l'humidité.

La zone orientée est trop faible pour les applications visées. Nous avons donc cherché à améliorer cette technique pour agrandir la zone orientée. Pour cela, nous avons utilisé la décharge Corona avec un peigne de pointes.

3.4.4.2 Orientation par effet Corona avec un peigne de pointes

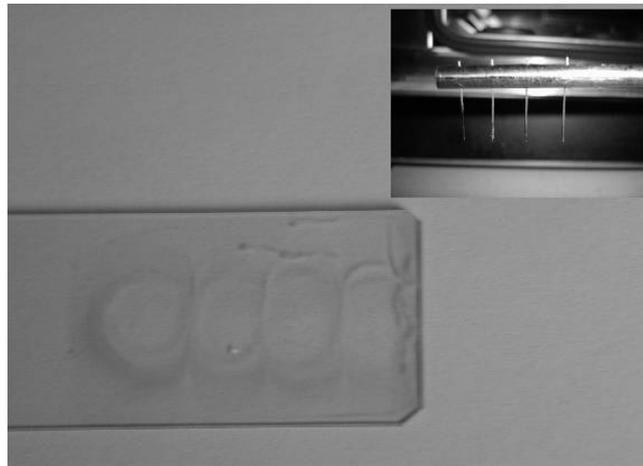


Figure 3.19 : Échantillon recuit sous décharge Corona par un peigne de pointes en tungstène distantes de 1cm (en médaillon).

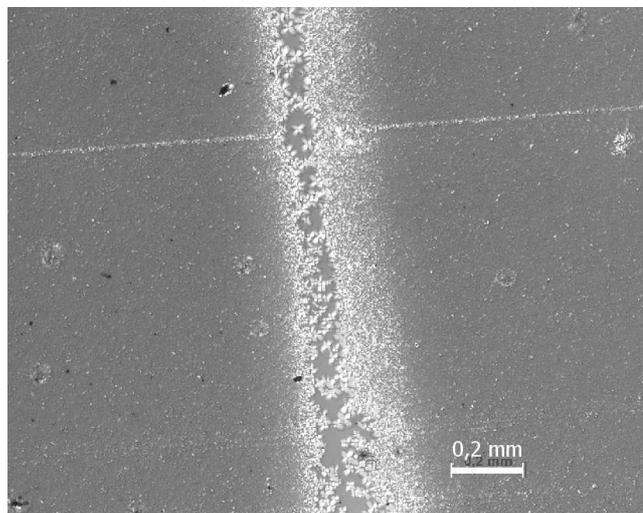


Figure 3.20 : Image au microscope optique en lumière polarisée d'une zone séparant deux zones orientées.

Un peigne de pointes a été réalisé en disposant sur une barre métallique 4 pointes en tungstène tous les centimètres. Cet écart a été choisi en raison du diamètre des surfaces orientées par une seule pointe ($\sim 1\text{cm}$). Nous avons placé ce peigne à 1cm de l'échantillon et lui avons appliqué une tension de 10kV. L'échantillon est recuit dans ces conditions avec une rampe de température de 150°C à 180°C en 1h puis maintenu à 180°C pendant une heure.

Lorsque le traitement thermique est terminé, 4 zones de forme elliptique sont visibles à l'oeil nu (Fig. 3.19). L'image obtenue par microscopie optique en lumière polarisée (Fig. 3.20) montre l'alternance de zones orientées et non orientées. On a réussi à orienter une surface plus grande, mais chaque pointe a orienté sa propre zone comme si elle était unique. La présence d'une barrière cristallisée avec l'axe c dans le plan du film pose des problèmes d'homogénéité de structure. Nous attribuons ce problème à la pression électrostatique générée par le champ électrique. Le champ presse la matière sur le centre de la zone orientée faisant apparaître des « surépaisseurs » de matière sur les zones frontières. Dans ces zones frontières, la Laponite sera désorganisée facilitant ainsi la cristallisation du LiIO_3 . Cette cristallisation se fait donc rapidement sans laisser le temps au champ électrique d'orienter l'axe c des cristaux perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Cette technique de peigne de pointes n'est donc pas satisfaisante. Nous avons alors essayé une décharge Corona à l'aide d'un fil fin parallèle à la surface du film.

3.4.4.3 Orientation par effet Corona avec un fil

Certains auteurs préconisent un dispositif utilisant un fil [98]. Ainsi Mortazavi et al. ont montré qu'il était possible d'obtenir une large zone orientée en utilisant un fil pour la décharge Corona sur des échantillons dopés par des colorants. Des recuits utilisant le même traitement thermique que précédemment ont été réalisés avec un fil de tungstène de 50 μm de diamètre sur des films Laponite/ LiIO_3 (50% vol. LiIO_3).

On obtient par ce moyen, des échantillons orientés sur une zone de 1cm de large et sur toute la longueur du fil. Nous avons donc réalisé une étude sur les différents paramètres d'influence afin d'optimiser le procédé d'orientation.

Il apparaît, avec ces expériences, qu'il est possible d'orienter les couches sur une surface assez importante en utilisant un fil à la place d'une pointe. La technique n'est cependant pas toujours reproductible et le fort champ électrique détériore la surface des échantillons ce qui rend le couplage délicat pour les applications en optique guidée. Il existe d'autres méthodes d'application de champ électrique comme le dépôt d'électrodes d'ITO qui présente l'avantage de nécessiter un champ plus faible et de servir de couche de protection. C'est une perspective à développer.

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les mécanismes de cristallisation de LiIO_3 ont pu être mis en évidence. LiIO_3 , lorsqu'il est déposé en film, cristallise naturellement avec l'axe c dans le plan du film, la matrice de Laponite ne joue qu'un rôle de modérateur, limitant la taille des cristaux et permettant ainsi d'obtenir des films transparents par la limitation de la diffusion. Le rôle de la viscosité des sols dans le processus de cristallisation a par ailleurs été étudié. Une viscosité importante accélère la nucléation et la cristallisation de LiIO_3 dans le composite. Enfin, les paramètres de dépôts ont pu être évalués, permettant de définir notamment les conditions de température de recuit et de viscosité assurant la cristallisation des films. Les paramètres du procédé d'orientation ont également été étudiés et optimisés.

Même si le procédé mis en place présente encore un certain manque de reproductibilité, le travail accompli a permis de définir un ensemble de critères assurant la fabrication de couches nanocomposites aux propriétés optiques satisfaisantes et qui seront présentées dans le chapitre suivant. Néanmoins, nous avons été confrontés à un problème majeur concernant la stabilité des couches. Comme nous l'avons vu, des solutions technologiques comme le dépôt de films protecteurs donnent des résultats encourageants. Nous pensons cependant, à la suite de ce travail d'optimisation, que les perspectives de développement à moyen terme du matériau sont peut être limitées du fait de ce problème de stabilité.

Le prochain chapitre présentera les mesures optiques effectuées sur ces films composites. Nous tenterons de mettre en évidence un lien entre ces résultats et la structure interne des films présentés dans ce chapitre.

Chapitre 4

4 Caractérisations optiques et modélisation des films nanocomposites

Le chapitre précédent a décrit la structure des films composites : une matrice composée de plaquettes de Laponite empilées "en mur de briques" avec des inclusions de cristaux de LiIO_3 désorganisant légèrement la structure de la Laponite. Nous allons maintenant nous intéresser aux caractérisations optiques de ces films composites et relier ces résultats à cette structure interne.

Le chapitre est structuré en deux grandes parties, décrivant d'une part les propriétés de guidage et d'autre part, les propriétés optiques non linéaires des films nanocomposites. L'indice de réfraction est déterminé par spectroscopie « m-lines » et par ellipsométrie, deux techniques de mesures complémentaires. Ces deux techniques de caractérisation non destructive donnent des informations équivalentes, l'épaisseur et l'indice optique des films, offrant ainsi un moyen de comparaison et de validation. La spectroscopie m-lines est une mesure directe à une longueur d'onde donnée, elle offre donc une mesure fiable et précise. L'ellipsométrie spectroscopique, quant à elle, passe par une modélisation des films pour déterminer l'équation de dispersion. Les valeurs obtenues, analysées à l'aide de l'équation de Maxwell-Garnett et interprétées en tenant compte de la structure des films, permettent de proposer des équations de dispersion. Les études de génération de second harmonique permettent de corréler les mesures aux propriétés structurales.

Une part importante du chapitre traite des caractérisations originales de microscopie de génération de second harmonique, réalisées à l'université Waseda lors de mon séjour au Japon.

4.1 Indice de réfraction des films nanocomposites : influence de la structure

4.1.1 Équation de Maxwell-Garnett

L'indice de réfraction d'un matériau composite peut être estimé par le modèle de Maxwell-Garnett [109] qui prend pour hypothèse un matériau composé d'inclusions sphériques de permittivité relative ϵ_b insérées dans une matrice de permittivité ϵ_a (Fig. 4.1). Si f est la fraction volumique d'inclusions dans la matrice, la permittivité relative du matériau est donnée alors par la formule suivante :

$$\epsilon = \epsilon_a \frac{1 + 2\beta f}{1 - \beta f} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a} \quad (99)$$

Pour satisfaire pleinement à cette théorie, la taille des inclusions sphériques doit être très inférieure à la longueur d'onde et la fraction volumique f doit être très inférieure à 1. Cependant, cette équation est couramment utilisée sur tout le domaine de fraction volumique [110]. La figure 4.1.b montre la variation de l'indice en fonction de la fraction volumique f . Cette variation calculée avec $n_a = 1,499$ et $n_b = 1,833$ pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, quasiment linéaire, est comprise entre l'indice n_a du matériau massif de la matrice pour $f=0$ et l'indice n_b des inclusions lorsque $f=1$.

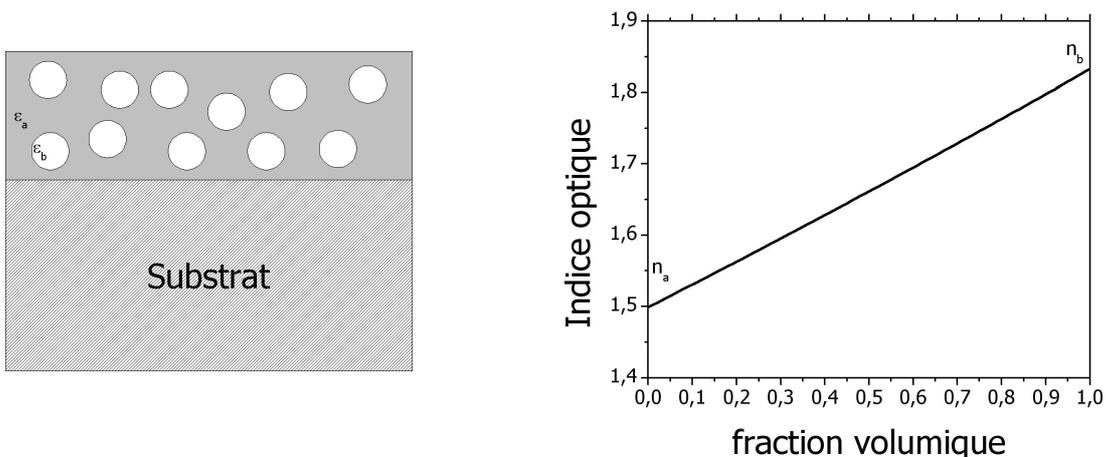


Figure 4.1 : a, Schéma d'un film composite constitué d'inclusions sphériques de permittivité relative ϵ_b insérées dans une matrice de permittivité ϵ_a . b, Variation de l'indice optique du matériau composite d'après la formule de Maxwell-Garnett en fonction de la fraction volumique avec $n_a = 1,499$ et $n_b = 1,833$

4.1.2 Spectroscopie de lignes noires (m-lines)

L'un des objectifs de ces travaux est l'obtention de guides d'onde pour la génération de second harmonique. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier le comportement des films en configuration guidée. Les mesures présentées dans cette partie concernent deux échantillons dopés à 50%vol. en LiIO_3 déposés sur des substrats de verre, l'un recuit sans champ électrique et l'autre recuit avec un champ électrique.

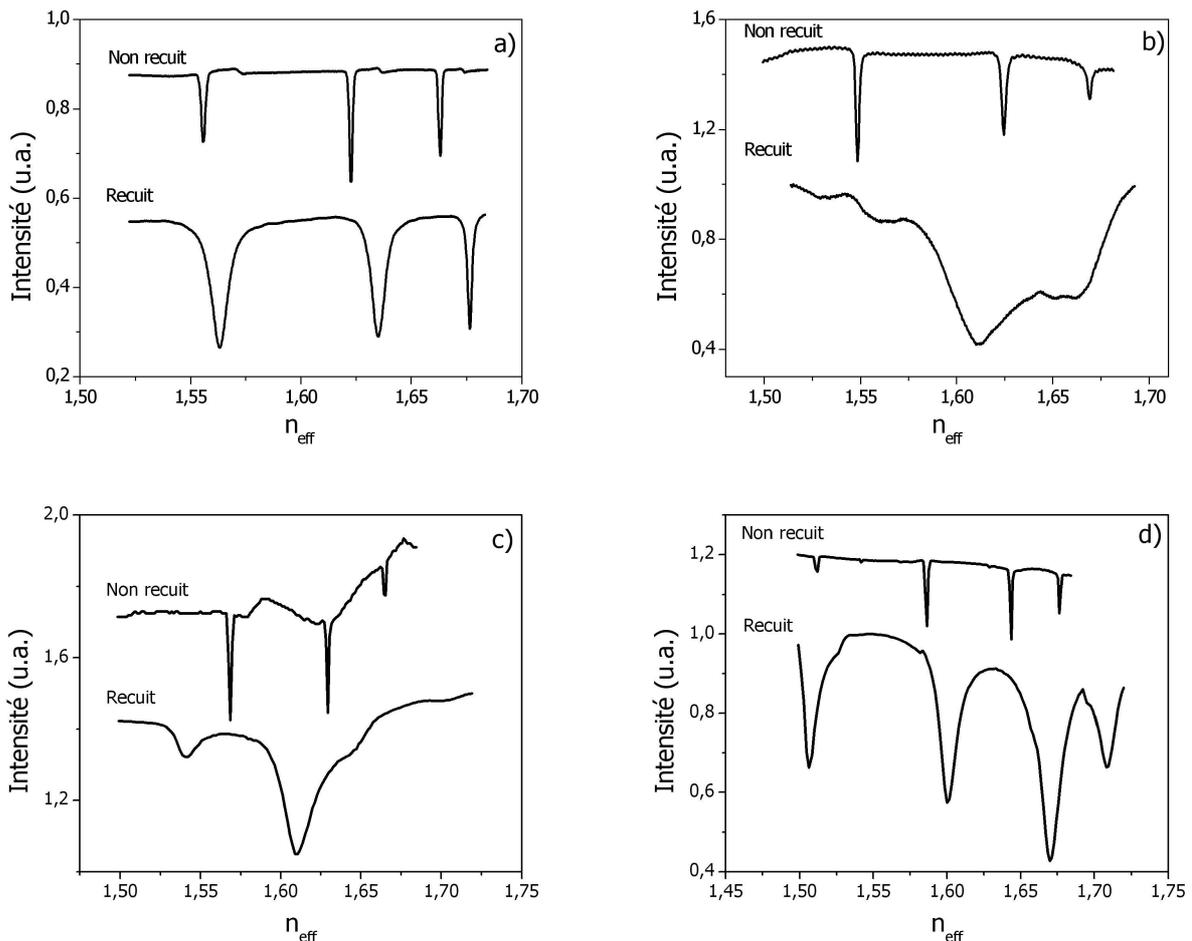


Figure 4.2 : Mesures en spectroscopie m-lines, effectuées à 632.8 nm, sur des films nanocomposites en fonction des conditions de recuit et de polarisation :

- a) recuit sans champ, en polarisation TM
- b) recuit sans champ, en polarisation TE
- c) recuit sous champ, en polarisation TM
- d) recuit sous champ, en polarisation TE

En préambule, on peut rappeler les difficultés rencontrées lors d'une mesure «m-lines». La qualité du couplage avec le prisme et le contraste observé sur les lignes dépendent au premier ordre de la rugosité de surface et de l'homogénéité en épaisseur. Avant chaque mesure, il faut régler l'angle «zéro» du banc expérimental, puis chercher la zone de l'échantillon assurant un bon couplage avec le prisme. Pour les échantillons non recuits, la rugosité de surface est très faible et le couplage est généralement obtenu sans difficultés. Pour les échantillons recuits, la rugosité des couches est plus élevée et le couplage est plus difficile. Enfin, les échantillons recuits sous

décharge Corona présentent une surface assez dégradée et la mesure est alors très délicate. Une forte rugosité entraînera également des pertes par diffusion synonyme de forte atténuation dans le guide.

Des mesures typiques avant et après recuit, sans champ électrique appliqué, sont présentées sur les figures 4.2a et 4.2b. On peut observer 3 lignes noires pour chacune des polarisations avant recuit. Après cristallisation lors du recuit, le spectre TM conserve ses 3 modes avec cependant un élargissement des lignes. Le spectre TE présente un bande continue assez surprenante sans lignes bien définies. L'échantillon recuit sous décharge Corona présente aussi initialement 3 modes pour les 2 polarisations. Après cristallisation, on observe 3 modes TM et 3 modes TE.

Les films semblent donc conserver leurs propriétés de guidage après le recuit (excepté le cas TE sans champ) même si l'élargissement des lignes suggère une dégradation de la qualité optique des films lors du recuit. Il est intéressant de remarquer que si un film recuit sans champ ne présente pas de lignes en polarisation TE, on en observe sur un film recuit sous champ.

		Sans champ		Avec champ	
		Avant recuit	Après recuit	Avant recuit	Après recuit
TM	n_{TM}	1,685	1,698	1,685	1,667
	e_{TM}	1,34 μm	1,16 μm	1,43 μm	1,36 μm
TE	n_{TE}	1,694	–	1,696	1,731
	e_{TE}	1,35 μm	–	1,42 μm	1,26 μm

Tableau 4 : Indices et épaisseurs mesurés par spectroscopie m-lines pour deux films composites à 50%vol. en LiIO_3 recuit sans et avec champ électrique. Les expériences ont été réalisées à 632.8nm.

Le tableau 4 résume les valeurs des épaisseurs et des indices de réfraction déterminées par spectroscopie m-lines à 632,8nm pour les deux échantillons avant et après recuit. Nous déterminons l'indice de réfraction et l'épaisseur des films à partir de la position des lignes à l'aide d'un programme de reconstruction basé sur l'approximation du guide d'onde plan à saut d'indice (méthode détaillée dans le chapitre 2).

On observe premièrement une diminution de l'épaisseur lors du recuit des échantillons. Cette variation $\Delta e \sim 0.2\mu\text{m}$ est supérieure à l'erreur de mesure $\Delta e < 0.1\mu\text{m}$, que l'on peut observer par exemple entre l'épaisseur calculée à partir de la polarisation TE et de la polarisation TM pour un même échantillon. Nous avons donc une densification des films lors du recuit correspondant au départ de l'eau lors de la cristallisation.

D'autre part, nous observons des variations importantes des indices de réfraction. Ces variations sont significatives et ne peuvent pas être interprétées en prenant uniquement comme hypothèse une densification lors du recuit. On observe par exemple une diminution de l'indice TM lors d'un recuit sous champ. Un autre point intéressant est la disparition des lignes TE pour un échantillon recuit sans champ. Notre hypothèse pour expliquer les différentes variations d'indice est basée sur les différentes structures du nanocomposite qui ont été observées et présentées dans le chapitre 3.

4.1.3 Hypothèses utilisées pour le calcul de l'indice de réfraction du matériau composite

Pour interpréter les variations d'indice sur les différents échantillons mesurés par spectroscopie m-lines, nous avons développé un modèle basé sur l'équation de Maxwell-Garnett. Dans ce modèle, nous considérons des inclusions de LiIO_3 insérées dans une matrice de Laponite. L'indice est calculé à partir de l'indice de réfraction de la Laponite et de l'indice de réfraction du LiIO_3 , qui dépendra de l'état de cristallisation et de l'orientation des nanocristaux.

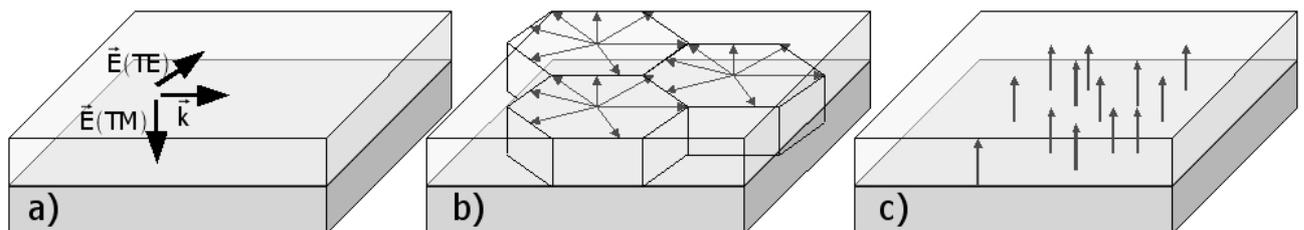


Figure 4.3 : Schéma des différents types de structures internes des films composites : non recuit (a), recuit sans champ électrique (b) et recuit avec un champ électrique perpendiculaire au plan de la couche (c). Les flèches représentent l'axe c des nanocristaux.

La figure 4.3 résume les différentes hypothèses:

- avant recuit, le matériau est constitué de la matrice de Laponite avec l'iodate de lithium non cristallisé ;
- après recuit sans champ électrique, on observe la cristallisation de l'iodate de lithium sous forme de domaines ;
- avec champ électrique, on oriente l'axe c des nanocristaux perpendiculairement au plan de la couche.

4.1.3.1 Film de Laponite

La structure d'un film de Laponite est composée de fines plaquettes empilées parallèlement à la surface. Cette structure non symétrique est donc biréfringente. Pour les calculs, nous utilisons comme indice de la Laponite les valeurs déterminées par Le Luyer et al. [64].

Pour la polarisation TE (polarisation dans le plan des plaquettes de Laponite), l'indice du film $n_{TE_{Lap}}$ est égal à l'indice ordinaire, c'est à dire :

$$n_{TE_{Lap}} = n_{o_{Lap}} = 1,492 \quad (100)$$

Pour la polarisation TM (polarisation perpendiculaire aux plaquettes), l'onde lumineuse voit l'indice extraordinaire de la Laponite. L'indice du film $n_{TM_{Lap}}$ est alors :

$$n_{TM_{Lap}} = n_{e_{Lap}} = 1,451 \quad (101)$$

4.1.3.2 Film non recuit

Le $LiIO_3$ présent dans les films non recuits n'est pas cristallisé. On fait donc l'hypothèse d'un matériau amorphe. Son indice unique est alors considéré comme étant la moyenne pondérée entre les indices ordinaires et extraordinaires du $LiIO_3$. L'indice isotrope pris en compte est donc :

$$n_{am_{LiO_3}} = \frac{2n_{o_{LiO_3}} + n_{e_{LiO_3}}}{3} = 1,833 \quad (102)$$

L'anisotropie de l'indice de réfraction pour les films non recuits est donc d'après nos hypothèses seulement liée à la structure des films de Laponite.

4.1.3.3 Film recuit sans champ

Dans le cas d'un échantillon recuit sans champ, $LiIO_3$ cristallise sous la forme de domaines, l'axe c étant dans le plan du film. Pour la polarisation TM, le champ électrique de l'onde est perpendiculaire au plan du film donc perpendiculaire à l'axe c du $LiIO_3$, quelle que soit l'orientation dans le plan des nanocristaux. L'onde « voit » un matériau homogène d'indice ordinaire :

$$n_{TM_{LiO_3}} = n_{o_{LiO_3}} = 1,881$$

Pour le mode TE, l'angle θ entre le champ électrique de l'onde et l'axe c des nanocristaux change d'un nanocristal à l'autre de manière continue. L'onde se propage donc dans un milieu d'indice inhomogène qui varie entre l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire du $LiIO_3$ suivant l'équation:

$$n_{TE_{LiO_3}}(\theta) = \sqrt{\frac{n_{o_{LiO_3}}^2 n_{e_{LiO_3}}^2}{n_{e_{LiO_3}}^2 \cos^2 \theta + n_{o_{LiO_3}}^2 \sin^2 \theta}} \quad (103)$$

4.1.3.4 Film recuit sous champ

Lors du recuit sous champ électrique, l'axe c s'oriente perpendiculairement à la surface du film donc parallèlement à la polarisation TM. L'indice optique du $LiIO_3$ dans le film pour la

polarisation TM sera donc l'indice extraordinaire du LiIO_3 : $n_{\text{TM}_{\text{LiIO}_3}} = n_{e_{\text{LiIO}_3}} = 1,7351$ et pour le cas TE, dans le plan du film et donc perpendiculaire à c , l'indice ordinaire : $n_{\text{TM}_{\text{LiIO}_3}} = n_{o_{\text{LiIO}_3}} = 1,8814$

4.1.4 Comparaison avec l'expérience

4.1.4.1 Application de la formule de Maxwell-Garnett aux différentes configurations prévues

Film	Non recuit		Recuit sans champ		Recuit avec champ	
	TM	TE	TM	TE	TM	TE
n_{LiIO_3}	$n_{\text{am}_{\text{LiIO}_3}} = 1,833$	$n_{\text{am}_{\text{LiIO}_3}} = 1,833$	$n_{o_{\text{LiIO}_3}} = 1,8814$	–	$n_{e_{\text{LiIO}_3}} = 1,7351$	$n_{o_{\text{LiIO}_3}} = 1,8814$
n_{Lap}	$n_{e_{\text{Lap}}} = 1,451$	$n_{o_{\text{Lap}}} = 1,492$	$n_{e_{\text{Lap}}} = 1,451$	$n_{o_{\text{Lap}}} = 1,492$	$n_{e_{\text{Lap}}} = 1,451$	$n_{o_{\text{Lap}}} = 1,492$
n_{calc}	1,680	1,698	1,701	–	1,684	1,720
n_{exp}	1,685	1,698	1,698	–	1,667	1,731
$\frac{\Delta n}{n_{\text{exp}}}$	0,3%	0%	0,2%	–	1,0%	0,6%

Tableau 5 : Comparaison entre les valeurs expérimentales n_{exp} et les valeurs calculées n_{calc} des films nanocomposites selon le type de recuit. Les valeurs n_{calc} ont été calculées à partir de la formule de Maxwell-Garnett en considérant différentes configuration d'indice suivant l'orientation des nanocristaux.

Le tableau 5 reprend les valeurs expérimentales n_{exp} déterminées à partir des spectres m-lines ainsi que les valeurs théoriques calculées avec la formule de Maxwell-Garnett en considérant les modèles de structures décrits précédemment. La fraction volumique f , qui est un des paramètres de la relation de Maxwell-Garnett, a été ajustée sur l'ensemble des mesures : on trouve une fraction volumique de l'ordre de 60% proche de la valeur prévue de 50%. Cette dernière valeur est estimée à partir d'un calcul basé sur les densités des matériaux présents dans le composite, la Laponite et l'iodate de lithium. Cependant, la densité de la Laponite est très mal connue. De plus, la fraction volumique est estimée en ne considérant pas l'eau qui doit certainement subsister après recuit. Le filtrage des solutions peut également légèrement modifier le ratio volumique. L'ensemble de ces considérations montrent que la valeur de $f=60\%$ obtenue par ajustement de l'équation de Maxwell-Garnett est en bon accord avec la valeur estimée.

Les indices calculés sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Ce modèle permet de retrouver des variations d'indice dans le même sens et avec les mêmes ordres de grandeur que l'expérience. Par exemple, le calcul retrouve un écart d'indice $\Delta n \sim 0,01$ entre les polarisations TM et TE d'un échantillon non recuit ainsi qu'une augmentation de l'indice TM lorsque l'échantillon est recuit sans champ et une diminution lorsqu'un champ est appliqué lors du recuit.

Les variations d'indice observées, qui nous paraissent a priori surprenantes, sont donc assez bien reproduites par le modèle et cela confirme le lien important entre la structure du matériau et ses propriétés optiques. Il reste cependant à expliquer le cas de la bande continue observée sur le spectre « m-lines » en polarisation TE pour les échantillons recuits sans champ. Dans les différentes configurations présentées précédemment, l'indice de réfraction vu par le champ électrique de l'onde était homogène, ce qui n'est plus vrai pour ce cas particulier.

4.1.4.2 Cas particulier : polarisation TE d'un échantillon recuit sans champ électrique

Le large creux d'intensité observé en polarisation TE peut être interprété comme un couplage continu entre le prisme et le film pour tous les angles considérés. En effet, le spot laser à la base du prisme présente un diamètre d'environ 0,5mm à comparer aux quelques dizaines de micromètres pour un domaine. Le spot laser va donc illuminer plusieurs domaines (Fig. 4.4). D'après le modèle utilisé, il va donc « voir » tous les indices compris en n_o et n_e suivant l'angle θ . Si l'on calcule la position des lignes noires pour chaque indice compris entre n_o et n_e , une large bande va apparaître dans le spectre m-lines (figure 4.5).

Il y a donc bien un couplage de la lumière du prisme vers le film. Néanmoins, le matériau, présentant un indice inhomogène, rend impossible le guidage de la lumière à l'intérieur de ce film.

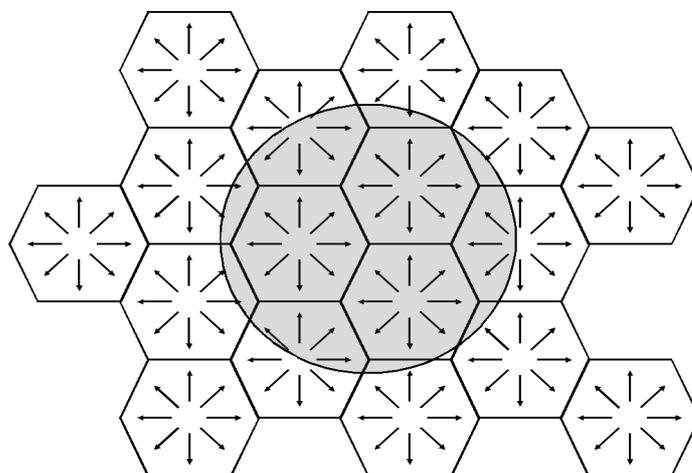


Figure 4.4 : Schéma représentant le couplage du spot laser sur plusieurs domaines. Le spot voit tous les indices correspondant aux orientations de l'axe c possible.

Ce paragraphe a permis de valider un modèle simple de construction de l'indice de réfraction du matériau composite basé sur l'équation de Maxwell-Garnett. Ce modèle permet de prédire l'indice d'un composite en fonction de la cristallisation et de la concentration de LiIO_3 présent dans les films. Il a aussi permis de comprendre que, pour avoir un guidage efficace, il est nécessaire d'avoir un matériau homogène pour une polarisation donnée.

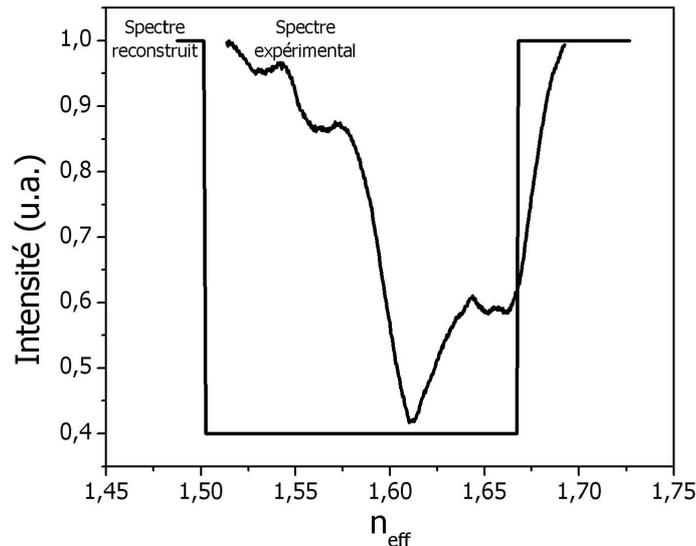


Figure 4.5 : Comparaison entre la reconstruction du spectre m-lines d'un film dont l'indice varie entre n_{TE} et n_{TM} et le spectre expérimental.

4.2 Détermination des équations de dispersion des films

Nous allons dans cette partie déterminer l'équation de dispersion de l'indice des films de Laponite pure et des films composites Laponite/ LiIO_3 . Pour cela, nous utiliserons deux techniques complémentaires : l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie m-lines multi-longueur d'onde.

L'intérêt de cette étude est multiple. En effet, la connaissance de l'équation de dispersion est une donnée essentielle pour comprendre et optimiser le comportement optique des films et plus particulièrement pour la GSH (détermination des conditions d'accord de phase). De plus, la connaissance de cette équation permet de déterminer facilement et rapidement l'épaisseur des films par ellipsométrie. Cette technique devient ainsi un moyen de contrôle et de mesure précis ne nécessitant pas le couplage difficile du film avec un prisme.

Remarque préliminaire

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique permettant de caractériser l'indice et l'épaisseur d'un film mince sur une large plage de longueurs d'onde. L'ellipsomètre utilisé dans ce travail (MM-16, Jobin Yvon) fonctionne sur une plage de longueur d'onde allant de 450 à 850nm. Néanmoins, la mesure de l'indice et l'épaisseur n'est pas directe. En effet, on détermine les caractéristiques de l'échantillon par simulation à partir d'un modèle optique basé sur une structure multicouche. Ce modèle inclut une description des matériaux avec leurs équations de dispersion.

Le modèle d'indice que nous avons choisi pour simuler le matériau est le modèle de Cauchy transparent. La formule empirique donnant l'indice en fonction de la longueur d'onde exprimée en nanomètres est la suivante :

$$n = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \tag{104}$$

La formule de Cauchy est très utilisée pour simuler les résultats en ellipsométrie en raison des faibles nombres de paramètres qui rentrent en jeu. Par exemple, Xie et al. ont caractérisé des films sol-gel (SiO₂) par ellipsométrie avec un modèle de Cauchy transparent en considérant C=0 [111].

4.2.1 Films de Laponite

Mesures ellipsométriques:

Les premières mesures ont été effectuées avec des films de Laponite déposés sur des substrats de verre. L'ajustement entre les mesures et le modèle est alors très délicat. En effet, la faible différence d'indice entre la couche et le substrat, ainsi que la réflexion de la face arrière, rendent les ajustements très difficiles. C'est une configuration qu'il faut généralement éviter en ellipsométrie. Les mesures ont alors été réalisées sur des films déposés sur des substrats de silicium, absorbant dans la gamme de longueur d'onde considérée, dont la courbe de dispersion et le coefficient d'extinction sont très bien connus et possédant un état de surface de très grande qualité.

Film	n_e (Cauchy)
	n_o (Cauchy)
Substrat	Si

Figure 4.6 : Modèle du film de Laponite pure sur substrat de silicium pour le fit des résultats ellipsométriques.

Les résultats ont été ajustés par simulation en considérant un film biréfringent uniaxe, dont chaque indice est modélisé par l'équation de Cauchy transparent, déposé sur un substrat de silicium (Fig. 4.6). L'équation de dispersion du silicium est tirée du « Handbook of optical constants of solids » [112]. L'oxyde natif présent sur la surface du silicium est négligé lors des simulations.

La figure 4.7 montre la variation des intensités I_s et I_c mesurées par l'ellipsomètre en fonction de la longueur d'onde, ces intensités étant des composantes de la matrice de Müller de l'échantillon. L'ajustement des spectres expérimentaux avec le modèle est très bon.

Pour cet échantillon, on trouve une épaisseur de $e=0,559\mu\text{m}$ et les deux équations de dispersion suivantes:

$$\begin{cases} n_o = 1.500 + \frac{0.355 \cdot 10^4}{\lambda^2} \\ n_e = 1.462 + \frac{0.218 \cdot 10^4}{\lambda^2} \end{cases} \text{ avec } \lambda \text{ en nm} \quad (105)$$

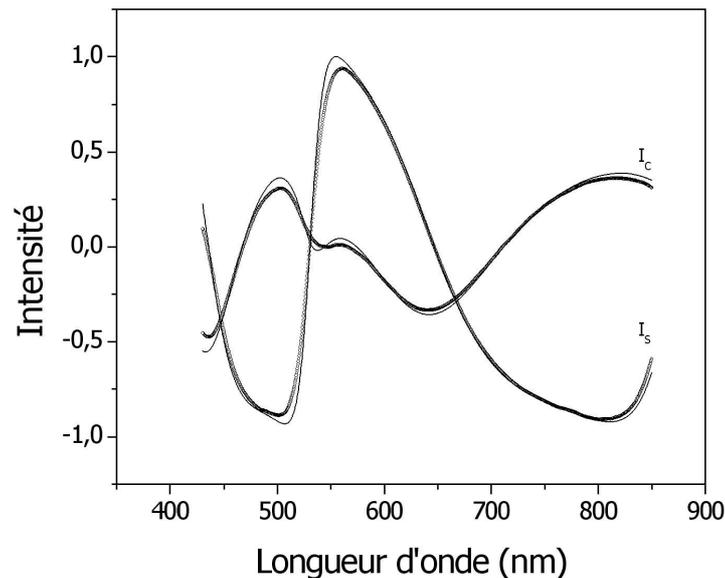


Figure 4.7 : Spectres ellipsométriques avec ajustements pour un film de Laponite pure sur un substrat de silicium

« Spectroscopie m-lines multi-longueur d'onde »

Pour valider la mesure, une série d'expériences a été réalisée par spectroscopie m-lines. Un film de Laponite pure a été déposé sur un substrat de Pyrex. Cependant, seuls les modes TE sont accessibles car l'indice extraordinaire de la Laponite est inférieur à l'indice du pyrex ($n_{e_{Lap}} = 1,451$ et $n_{pyrex} = 1,456$ à $632,8\text{nm}$).

Afin d'observer les variations d'indice avec la longueur d'onde, le banc de mesure « m-lines » a été modifié pour injecter 3 longueurs d'onde différentes issues de 3 lasers différents : un laser Argon dont la raie à 458nm a été sélectionnée à l'aide d'un réseau, un laser He-Ne à 543,5nm et un laser He-Ne à 632,8nm. Les différentes mesures ont été réalisées successivement, c'est à dire que le réglage a dû être refait pour chaque longueur d'onde, ce qui introduit quelques incertitudes. Le faible écart d'indice entre le film de Laponite et le substrat en Pyrex ajoute une difficulté pour déterminer avec précision l'épaisseur et l'indice du film. Ceci induit très certainement une incertitude sur ces valeurs notamment en raison de la position de la dernière ligne très proche du substrat.

Le tableau 5 reprend les indices et épaisseurs du film issus des ajustements sur les positions des lignes noires. On retrouve, pour chaque longueur d'onde, une épaisseur du film de l'ordre de 2,05µm. La reproductibilité de l'épaisseur sur ces trois mesures est le signe de résultats cohérents. Dans le cas des indices, les mesures « m-lines » sont assez voisines des mesures issues de l'ellipsométrie (une différence de l'ordre du % est observée). Cette différence peut être due aux hypothèses utilisées pour la construction du modèle en ellipsométrie. On peut noter également que les mesures ont été effectuées sur 2 échantillons distincts, qui peuvent présenter des densités légèrement différentes.

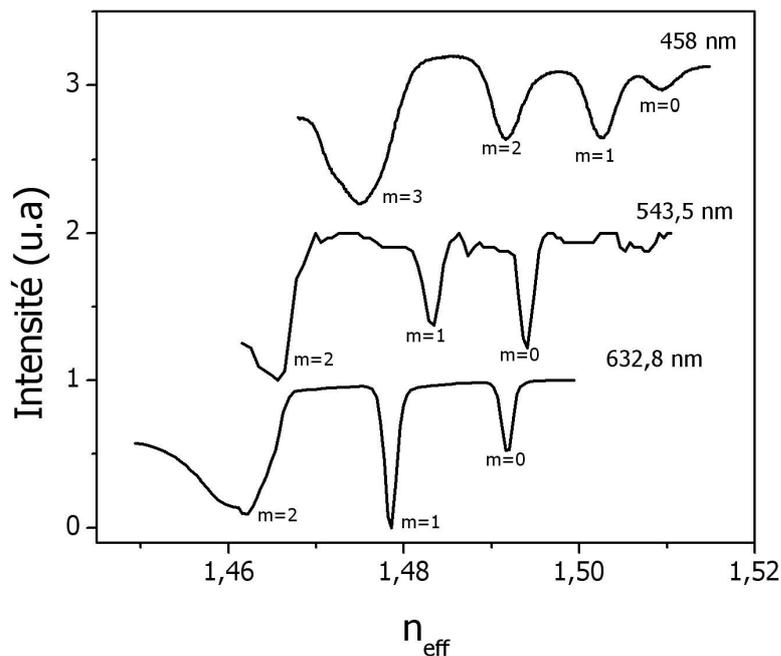


Figure 4.8 : Spectres m-lines d'un film de Laponite pure à 458nm, 543.5nm et 632.8nm

λ (nm)	n	e (μm)
458	1,529	2,05
543,5	1,511	2,02
632,8	1,517	2,06

Tableau 6 : Indices et épaisseurs d'un film de Laponite déposé sur un substrat de pyrex mesurés par spectroscopie m-lines pour 3 longueurs d'onde différentes.

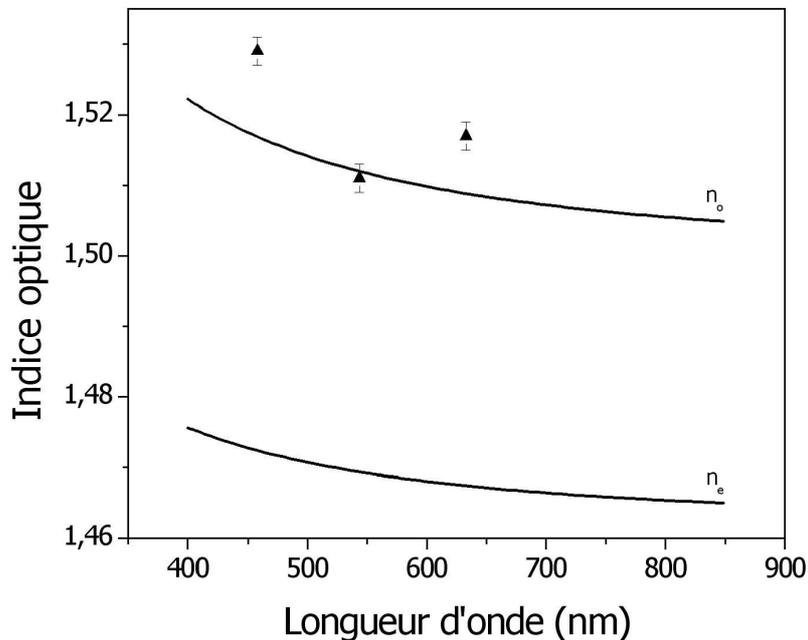


Figure 4.9 : Courbes représentant les équations de dispersion d'un film de Laponite déterminées par ellipsométrie et indice ordinaire mesuré à 458 nm, 543,5 nm et 632,8 nm par spectroscopie m-lines.

4.2.2 Films Laponite/ LiIO_3

Mesures ellipsométriques

Afin de déterminer par ellipsométrie l'équation de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire du matériau composite, nous avons déposé des films contenant 50% de LiIO_3 sur des substrats de silicium. Les mesures ont été réalisées sur des films non recuits, c'est à dire non cristallisés. En effet, l'inhomogénéité de l'indice des films recuits rend la modélisation par ellipsométrie des films cristallisés plus difficile et c'est pour cette raison qu'ils ne seront pas étudiés ici.

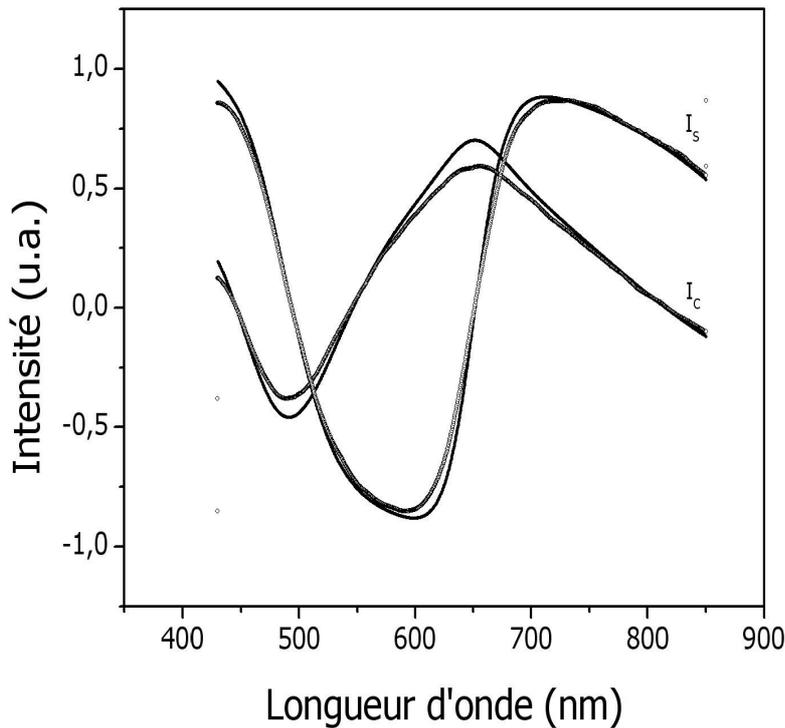


Figure 4.10 : Mesures ellipsométriques de I_s et I_c et ajustements correspondants pour un film Laponite/LiIO₃ (50%vol.) sur substrat de silicium.

La mesure ellipsométrique, très facile et rapide à obtenir, n'est cependant pas simple à interpréter. Nous avons par exemple rencontré des difficultés pour ajuster nos premières mesures, réalisées sur des films d'épaisseurs standards, de l'ordre du micron. Nous pensons que ces difficultés sont liées à l'inhomogénéité en épaisseur, qui s'accroît lors des tirages de couches épaisses. L'inhomogénéité des films va alors perturber le signal et rendre l'ajustement délicat. Cependant, pour des films plus fins, un bon ajustement est obtenu (figure 4.10) et on trouve une épaisseur de 0,36µm et les équations de dispersion suivantes:

$$\begin{cases} n_o = 1.645 + \frac{0.963 \cdot 10^4}{\lambda^2} \\ n_e = 1.638 + \frac{0.667 \cdot 10^4}{\lambda^2} \end{cases} \text{ avec } \lambda \text{ en nm.} \quad (106)$$

Mesure m-lines spectroscopiques

Pour confirmer les mesures précédentes, nous avons également déterminé les équations de dispersion des films composites par des mesures m-lines, en développant au laboratoire un banc de mesure m-lines spectroscopique (cf. chapitre 2.3.1.3).

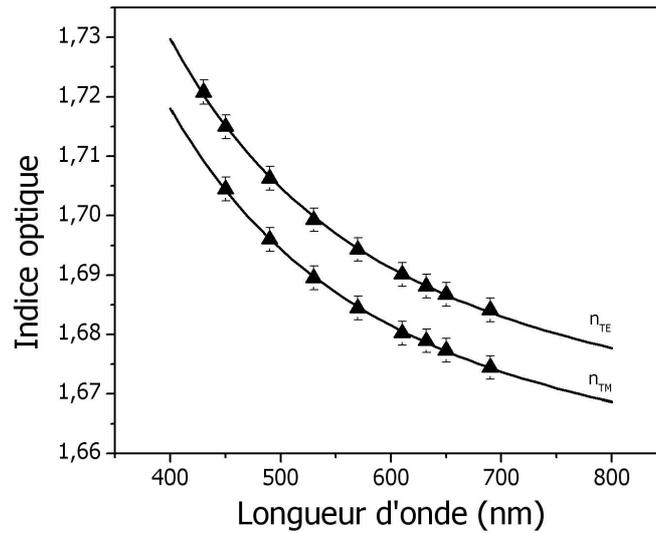


Figure 4.11 : Courbes de dispersion de l'indice optique d'un film composite non recuit en polarisations TE et TM, déterminée par spectroscopie m-lines.

La spectroscopie m-lines donne une épaisseur du film de l'ordre de $0,62\mu\text{m}$. A partir des valeurs de n_o et n_e mesurées en polarisation TE et TM respectivement, une courbe continue est ajustée en utilisant le formule de Cauchy (Fig. 4.11) et on trouve les équations de dispersion suivantes :

$$\begin{cases} n_o = 1.660 + \frac{1.108 \cdot 10^4}{\lambda^2} \\ n_e = 1.652 + \frac{1.055 \cdot 10^4}{\lambda^2} \end{cases} \text{ avec } \lambda \text{ en nm.} \quad (107)$$

Les mesures par spectroscopie m-lines donnent un écart par rapport à l'ellipsométrie d'environ $\Delta n = 0,02$. Cet écart reste encore inexpliqué. Deux éléments peuvent expliquer cet écart. Les échantillons servant à la caractérisation par ellipsométrie (substrat en silicium) et à la caractérisation par m-lines (substrat en verre) sont différents. Ceci explique la différence sur la mesure des épaisseurs entre les deux techniques. L'écart d'indice peut provenir d'un écart de densité entre les deux échantillons. L'autre explication tient dans la différence de précision entre ces deux techniques de caractérisation. Si la spectroscopie m-lines est très fiable ($\Delta n_{m\text{-lines}} = 0,002$), l'ellipsométrie possède une précision moindre sur la détermination de l'indice. La précision donnée par le constructeur est de l'ordre du pourcent. Un indice $n_{\text{ellipso}} \approx 1,720$ correspond ainsi à une incertitude $\Delta n_{\text{ellipso}} \approx 0,002$ comparable à l'écart d'indice trouvé entre les deux techniques. On peut souligner que s'il existe un offset entre les deux courbes de dispersions, leurs allures sont semblables.

Modèle de Maxwell-Garnett

Pour vérifier la cohérence de nos résultats, nous avons également comparé les résultats expérimentaux avec le modèle de Maxwell-Garnett (Eq. 99) pour un film non recuit. L'indice du LiIO_3 est calculé comme dans le paragraphe 4.1.3.3 : une moyenne de l'indice ordinaire et extraordinaire. Nous avons utilisé pour la Laponite l'équation de dispersion (105) déterminée par ellipsométrie.

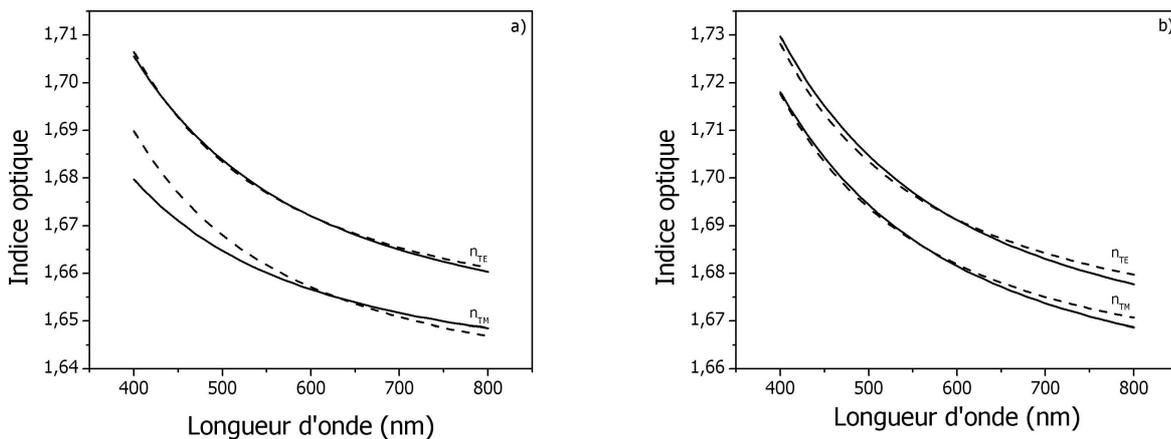


Figure 4.12 : Ajustement des équations de dispersion de l'indice du matériau composite (traits continus) par la formule de Maxwell-Garnett (traits discontinus) en fonction des techniques utilisées : a) par ellipsométrie, b) par spectroscopie m-lines.

L'ajustement des équations de dispersion du film composite par la formule de Maxwell-Garnett donne une valeur de la fraction volumique du LiIO_3 proche de la valeur estimée de 50% (53% pour ajuster avec les mesures ellipsométriques et 59% pour la spectroscopie m-lines). Les courbes de dispersion ainsi que les courbes d'ajustement de la formule de Maxwell-Garnett sont représentées sur les figures 4.12a (ellipsométrie) et 4.12b (m-lines).

Le faible écart entre les courbes calculées à partir de la formule de Maxwell-Garnett et les courbes issues de résultats expérimentaux montre que ce modèle est valable sur tout le domaine spectral. Nous avons, par ailleurs, obtenu des valeurs de la fraction volumique cohérentes avec nos précédents résultats.

4.3 Génération de second harmonique

Les films composites Laponite/ LiIO_3 sont étudiés pour leurs propriétés en optique non linéaire, il est donc intéressant d'observer leur comportement en GSH et de comprendre l'influence

de la structure interne du film sur le signal de second harmonique. Pour cela deux types d'expériences ont été réalisés : l'étude des films sur le banc de GSH disponible au laboratoire et l'observation des films en microscopie de génération de second harmonique (mGSH) pour déterminer l'influence de la structure.

Ce sous-chapitre se divise donc en trois parties : la première partie rappelle les modèles utilisés pour décrire l'intensité de second harmonique, la deuxième partie présente les résultats des mesures des franges de Maker tandis que la dernière partie est consacrée aux images obtenues par microscopie de GSH.

4.3.1 Description des modèles

Nous avons vu au chapitre 2 que l'expression de la polarisation non linéaire d'ordre 2 dépend du tenseur non linéaire de rang 3 d_{ijk} et des composantes E_i^ω du champ électrique associé au faisceau fondamental :

$$P_{NL_i} = \sum_{j,k} d_{ijk}^{Labo} E_j^\omega E_k^\omega \quad (108)$$

L'onde de 2nd harmonique, générée par cette polarisation non linéaire sera alors très sensible d'une part aux valeurs du tenseur non linéaire qui dépendent du cristal considéré et de son orientation dans le repère du laboratoire, et d'autre part, aux valeurs des composantes E_i^ω , c'est à dire à la configuration de polarisation et/ou de l'angle d'incidence.

D'une manière générale, l'étude de la réponse en GSH d'un échantillon permet de remonter à l'orientation et aux symétries de cette échantillon. C'est même une méthode puissante qui est largement utilisée, par exemple pour connaître l'orientation de molécules en surface ou alors pour déterminer la distribution d'orientation de grains au sein d'un film inorganique.

4.3.1.1 Expression du tenseur non linéaire du cristal dans le repère du laboratoire

On peut faire un changement de repère en considérant les 3 angles d'Euler (θ , ϕ et ψ) décrivant l'orientation des cristaux par rapport au repère du laboratoire (Fig. 4.13). L'angle θ décrit l'orientation de l'axe c par rapport à l'axe z. L'angle ϕ est l'angle entre la projection de l'axe c dans le plan (x,y) et l'axe x. Enfin, l'angle ψ décrit la rotation des axes a et b autour de c.

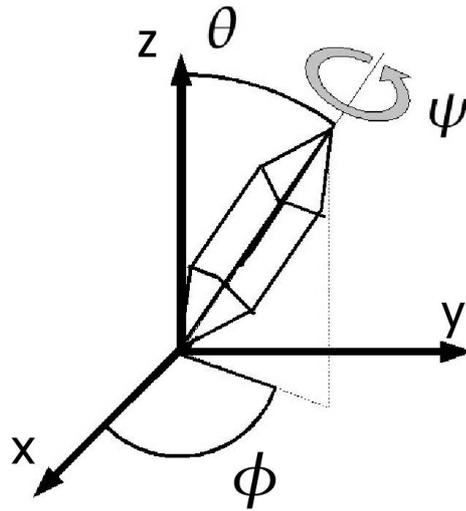


Figure 4.13 : Orientation des axes des nanocristaux de LiIO_3 (a, b et c) par rapport au repère du laboratoire (x,y,z) en fonction des angles ϕ, θ et ψ

La matrice S utilisée pour décrire le changement de repère s'écrit :

$$S = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \psi \cos \theta - \sin \phi \sin \psi & -\cos \phi \sin \psi \cos \theta - \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \psi \cos \theta + \cos \phi \sin \psi & -\sin \phi \sin \psi \cos \theta + \cos \phi \cos \psi & \sin \phi \sin \theta \\ -\cos \psi \sin \theta & \sin \psi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (109)$$

On peut noter que l'angle ψ n'intervient pas dans les calculs en raison de la symétrie du cristal de LiIO_3 , il est donc possible de le considérer comme nul. La matrice 109 se simplifie donc :

$$S = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \theta & -\sin \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta & \cos \phi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (110)$$

On écrit alors le tenseur du cristal dans le repère du laboratoire avec l'équation suivante :

$$d_{ijk}^{\text{Labo}} = \sum_{i,j,k} d_{ijk}^{\text{cristal}} S_{xi} S_{yj} S_{zk} \quad (111)$$

4.3.1.2 Modèle des Franges de Maker

Le principe et la description du montage expérimental des franges de Maker ont été présentés au chapitre 2. Nous allons rappeler ici le formalisme utilisé pour modéliser cette expérience. L'intensité de 2nd harmonique est donnée par la formule suivante :

$$I^{2\omega} = \frac{\epsilon_0 (t_1^\omega)^4 (t_3^{2\omega})^2 T^{2\omega}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} d_{\text{eff}}^2 \sin^2 \phi \quad (112)$$

où t_1^ω et $t_3^{2\omega}$ sont respectivement les coefficients de transmission du milieu extérieur vers le film et du substrat de verre vers le milieu extérieur. $T^{2\omega}$ est le coefficient de transmission non linéaire du film vers le substrat.

Le terme $\sin\varphi$ représente les interférences entre l'onde libre et l'onde liée. Comme nous l'avons vu, ce terme n'intervient pas dans notre cas car l'épaisseur des couches est faible devant la longueur de cohérence. Les termes de transmissions et d'interférences vont être sensiblement communs à tous les échantillons composites. La partie qui va réellement varier en fonction de la structure interne des films est le coefficient non linéaire d_{eff} . Ce coefficient dépend, directement, comme le montre l'équation 113, d'une part des coefficients non linéaires d_{ijk}^{Labo} du matériau dans le repère du laboratoire et donc de l'orientation des cristaux dans le films, et d'autre part de la configuration expérimentale, c'est à dire de l'angle d'incidence et de la polarisation.

$$\vec{P}_{\text{NL}} \cdot \vec{e}_f = d_{\text{eff}} \cdot E_\omega^2 \quad (113)$$

4.3.1.3 Modèle pour la microscopie de génération de second harmonique

Pour le microscope GSH, on peut considérer avec une bonne approximation, que le faisceau incident est normal à la surface de l'échantillon. Le signal de GSH collecté est alors proportionnel au carré de la polarisation non linéaire comme indiqué dans la formule 114.

$$\begin{aligned} I_{\text{GSH}}(X) &= (P_{2\omega}(X))^2 \\ I_{\text{GSH}}(Y) &= (P_{2\omega}(Y))^2 \end{aligned} \quad (114)$$

L'image est réalisée par un scan de la surface en x et y. On va donc avoir une cartographie de la GSH de l'échantillon sur la zone scannée. En analysant la réponse en polarisation du signal, on peut alors déterminer l'organisation et l'orientation des nanocristaux à une échelle microscopique.

4.3.2 Résultats des mesures de Franges de Maker

Deux types d'échantillons provenant d'une solution à 50% d'iodate de lithium, l'un recuit sans champ électrique, l'autre recuit sous décharge Corona ont été mesurés.

4.3.2.1 Échantillons recuits sans champ électrique

L'intensité de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence d'un échantillon recuit sans champ électrique est illustrée sur la figure 4.14. On observe un plateau dans l'intensité jusqu'à 50° puis une chute brutale de l'intensité. L'intensité de GSH en configuration p-p est supérieure à celle de la configuration s-p.

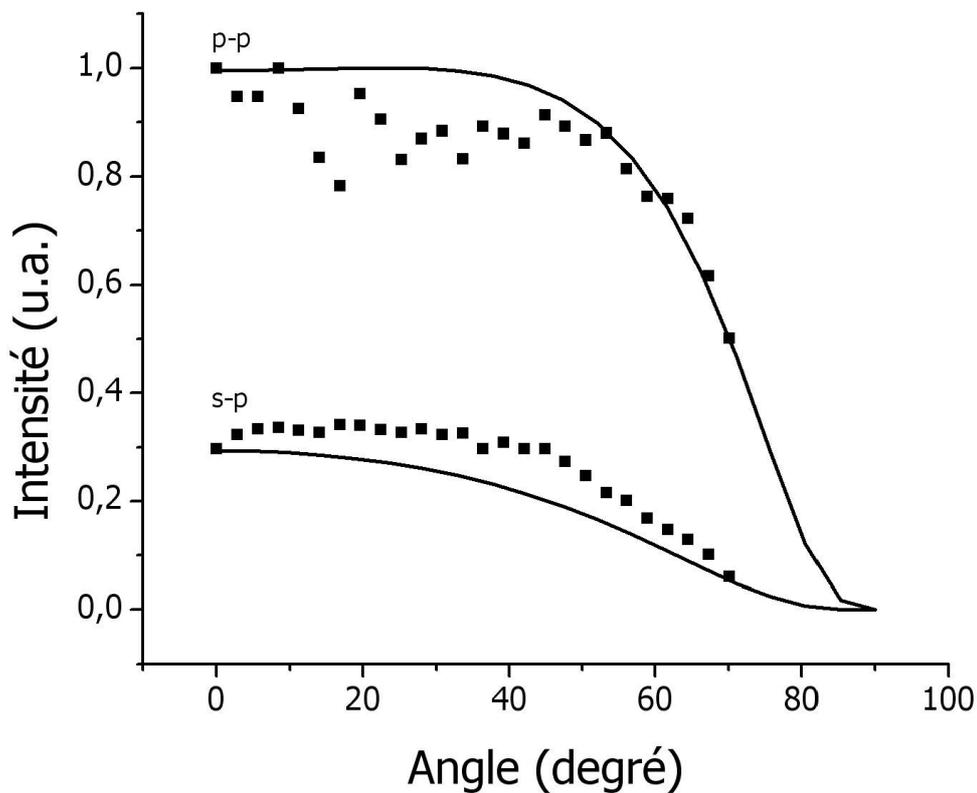


Figure 4.14 : Franges de Maker d'un échantillon ($f=0,5$) recuit sans champ électrique et simulation en trait plein.

Pour comprendre et interpréter ces mesures, nous avons développé un modèle, basé sur le formalisme des franges de Maker qui ne peut être appliqué simplement pour ce type d'échantillon. En effet, nous avons vu que la structure de ces échantillons est complexe, formée par des domaines montrant une distribution d'orientation des nanocristaux.

Le modèle mis en place considère que l'intensité détectée par le photomultiplicateur est la somme des intensités générées par chacune des « orientations » présentes dans un domaine. Nous faisons donc l'hypothèse d'une génération de 2nd harmonique partiellement incohérente. Cette hypothèse est justifiée par le fait que :

- la taille des domaines est très grande devant la longueur d'onde;
- l'orientation des nanocristaux est « conservée » sur l'épaisseur du film, comme nous avons pu l'observer par microscopie en lumière polarisée et comme nous le verrons en microscopie GSH.

On peut noter cependant que la plupart des travaux qui s'intéressent à la réponse de films possédant une distribution d'orientation de grains ou de domaines ferroélectriques ne font pas cette hypothèse [113][114][115][116]. Dans ces différentes publications, une cohérence entre les

différentes émissions de chaque grain est supposée. On peut observer que cette hypothèse n'est a priori pas adaptée à nos échantillons, puisque la symétrie azimutale d'un domaine devrait annuler le signal en incidence normale. De plus, le critère proposé par Mishima [117] pour distinguer émission cohérente ou incohérente est la taille des structures dans un film. Si cette taille est inférieure à la longueur d'onde, une émission cohérente est observée et inversement. Dans notre cas, la structure individuelle générant une émission n'est pas un nanocristal mais un ensemble de nanocristaux orientés suivant les directions radiales d'un domaine (Fig. 4.15).

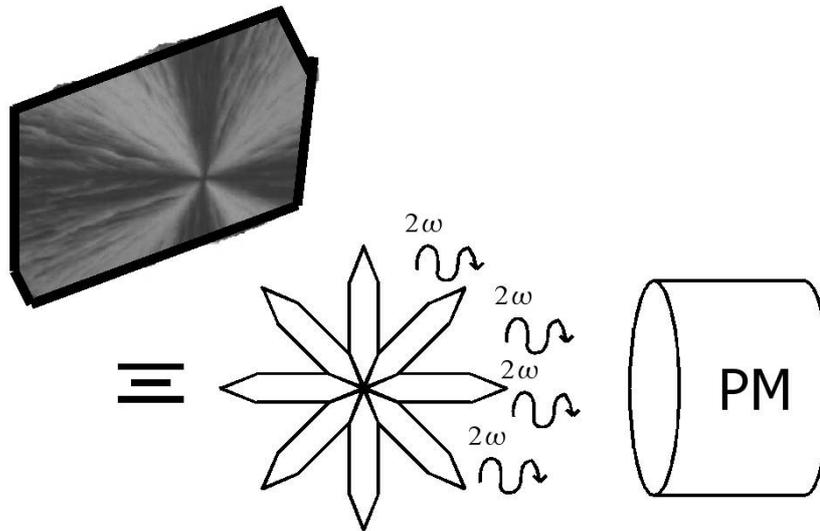


Figure 4.15 : Émission incohérente d'un domaine de LiIO_3 . Chaque structure individuelle émettrice est composée d'un ensemble de nanocristaux orientés suivant les directions radiales.

En pratique, le modèle a été construit en considérant les angles d'Euler suivant: $\theta = \pi/2$ (l'axe c est dans le plan de la couche) et ϕ compris entre 0 et 2π (rotation de l'axe c dans le plan de la couche). Les coefficients de Fresnel ont été calculés en utilisant les valeurs d'indices mesurées et présentées dans la partie précédente. On obtient alors:

$$I_{2\omega} = \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} i_{2\omega}(\theta = cst, \phi) d\phi \quad (115)$$

On observe une assez bonne superposition du modèle avec les valeurs expérimentales (Fig. 4.14). Les valeurs relatives des coefficients non linéaires qui permettent d'obtenir un bon ajustement sont $d_{15}/d_{33}=5/10$ et $d_{31}/d_{33}=4/10$. Ce bon ajustement confirme les hypothèses précédemment formulées.

4.3.2.2 Échantillons recuits sous champ électrique

Échantillons « bien » orientés

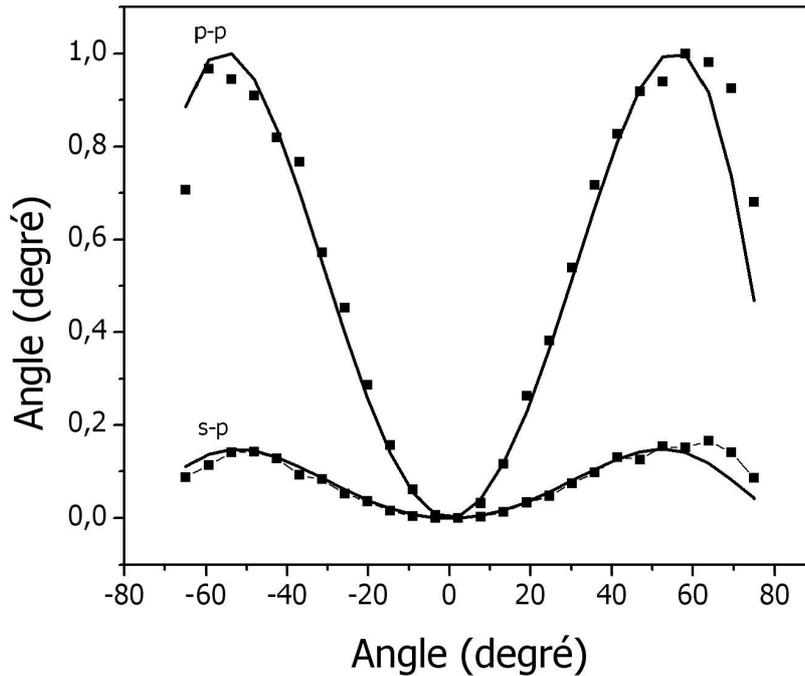


Figure 4.16 : Frange de Maker d'un échantillon orienté sous champ ($f=0,5$, axe c perpendiculaire au plan de la couche) et sa simulation.

L'intensité des franges de Maker mesurée sur un échantillon recuit sous champ est représentée sur la figure 4.16. Elle est caractéristique d'un film avec l'axe c orienté perpendiculairement au plan de la couche : des intensités proches de 0 à 0° pour atteindre un maximum vers 70° . Le modèle utilisé pour ajuster ces mesures est alors simple : on considère l'axe c perpendiculaire à la surface du film. Le coefficient non linéaire effectif est alors pour la configuration p-p :

$$d_{\text{eff}} = d_{14} \sin 2 \xi_{\omega} \cos \xi_{2\omega} + d_{31} \cos^2 \xi_{\omega} \sin \xi_{2\omega} + d_{33} \sin^2 \xi_{\omega} \sin \xi_{2\omega} \quad (116)$$

Et pour la configuration s-p :

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \xi_{2\omega} \quad (117)$$

Les valeurs des indices optiques du matériau à n_ω et à $n_{2\omega}$ ont été estimées à partir de l'équation de dispersion déterminée au paragraphe 4.2. Le résultat de l'ajustement est présenté sur la figure 4.16. On obtient des valeurs relatives des coefficients non linéaires similaires à celles du paragraphe précédent.

Échantillons partiellement orientés

Enfin, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 3, une mauvaise orientation de l'axe c par rapport à la normale de la surface pouvait entraîner un offset aux faibles angles (Fig. 4.17). En effet, lorsque le processus d'orientation sous décharge Corona fonctionne mal, les échantillons se situent entre les deux cas analysés précédemment. Nous avons simulé cette désorientation. Pour cela, nous avons simplement repris le premier modèle utilisé pour les échantillons recuits sans champ mais en changeant la valeur de θ , qui est ici un paramètre d'ajustement. On trouve effectivement des angles différents de 0, montrant une orientation incomplète (l'angle θ trouvé pour l'ajustement de la figure 4.17 est $\pi/16$).

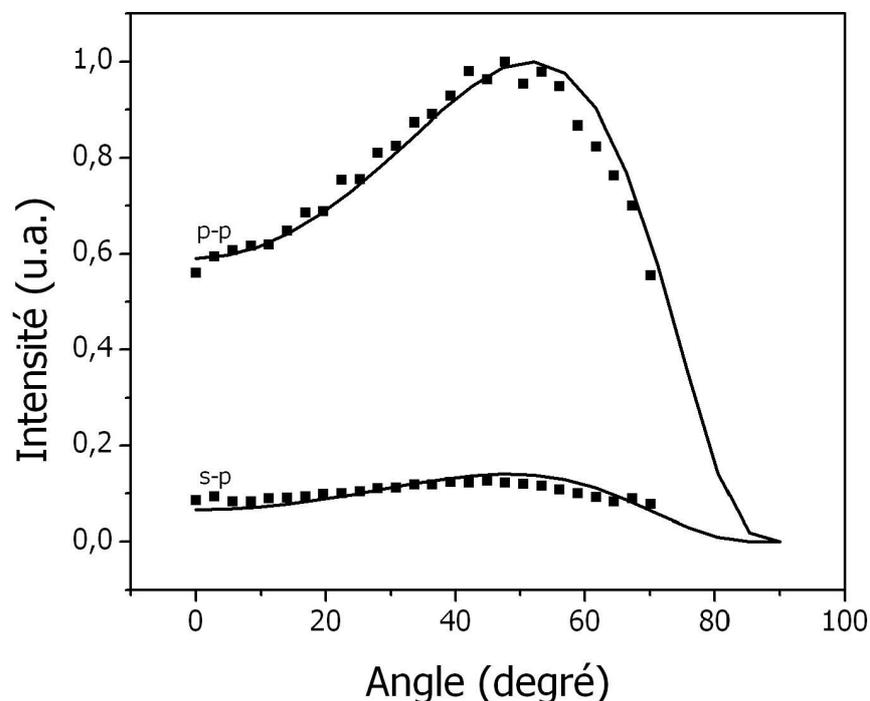


Figure 4.17 : Frange de Maker d'un échantillon orienté partiellement sa simulation

On peut remarquer que l'angle $\pi/16$ correspond à une désorientation de l'ordre de 10° . On a donc une désorientation très faible par rapport à une orientation normale. Il est intéressant de noter qu'une faible désorientation correspond à un fort offset en incidence normale (plus de la

moitié de la valeur maximale). Ceci montre la sensibilité des franges de Maker à l'orientation de l'axe c. Ce montage est donc très intéressant pour mesurer les écarts à l'orientation. Il faut toutefois signaler que l'estimation de cet angle correspond à une valeur moyenne dans le film et ne rend pas compte de la distribution d'orientation présente dans le film.

Nous avons pu observer dans cette partie l'influence de l'orientation ou de la distribution d'orientations des nanocristaux sur la réponse en franges de Maker. Nous avons pu établir un lien fort entre les caractérisations structurales présentées dans le chapitre 3 et la réponse non linéaire des films. Pour les échantillons orientés sous champ, les franges de Maker permettent de caractériser la qualité d'orientation. Le modèle utilisé pour simuler la réponse de ces échantillons est alors « classique » et bien connu. Pour les échantillons recuits sans champ, nous avons développé un modèle original basé sur une hypothèse d'émission incohérente, qui s'ajuste très bien avec la réponse expérimentale.

4.3.3 Images en microscopie de génération de second harmonique (mGSH)

La mesure des franges de Maker disponible au laboratoire, renseigne sur l'orientation moyenne d'une surface de l'échantillon équivalente à la taille du spot laser. Pour avoir l'information sur une surface plus importante, nous avons utilisé un dispositif original de microscopie de génération de second harmonique (mGSH) fonctionnant à 1064 nm.

4.3.3.1 Échantillons recuits sans champ électrique

Comparaison image/simulation

Les images de la figure 4.18 ont été réalisées sur un échantillon recuit sans champ. Deux images de la même zone de 100X100 μm sont présentées: polarisation s-s pour l'image de droite et polarisation p-p pour l'image de gauche. Le scanner se déplace en x et y par pas de 1 μm .

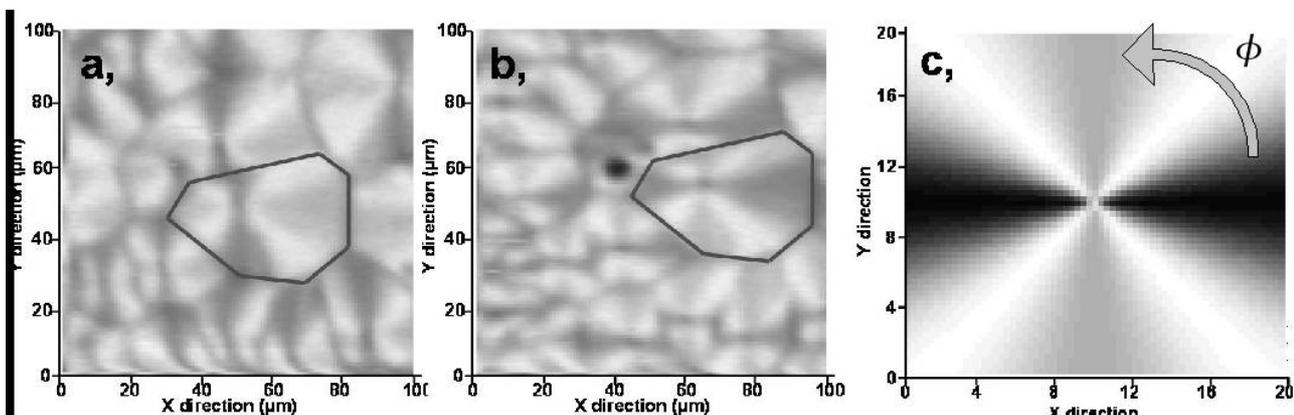


Figure 4.18 : Image mGSH d'une même zone en polarisation y-y (a), x-x (b) et simulation x-x (c).

La première constatation est que les images mGSH font apparaître une structure formée par des domaines, qui ont déjà été observés sur les images en microscopie optique en lumière polarisée. De plus, en dehors de la variation d'intensité à l'intérieur d'un domaine, le signal est homogène sur toute la surface scannée. Tout l'échantillon participe donc à la GSH avec très peu de défauts. L'intensité à l'intérieur d'un domaine varie de manière radiale. Par exemple, pour la polarisation s , l'intensité est nulle à 0° , atteint un maximum vers 45° puis un minimum à 90° . Lorsque l'on change la polarisation, on retrouve une structure identique mais décalée de 90° , ce qui montre bien la symétrie autour de la normale du film pour ces échantillons.

Pour comprendre cette variation de l'intensité, nous avons simulé une image mGSH. Un film recuit sans champ électrique peut être modélisé en considérant l'axe c dans le plan du film, c'est à dire en prenant comme valeur $\theta = \pi/2$. Cette axe effectue une rotation complète à l'intérieur d'un domaine, ϕ varie donc de 0 à 2π . Pour la configuration s - s , l'analyseur est dans la même direction que le champ fondamental, c'est à dire :

$$\vec{e}_{an} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (118)$$

La formule 2.44 décrivant l'intensité du signal de GSH devient :

$$I_{SHG} \propto P_{NL}(Y) \propto [2 \cos \phi (d_{33} \cos^2 \phi + d_{31} \sin^2 \phi) + 4d_{15} \sin^2 \phi \cos \phi] \quad (119)$$

L'image simulée (Fig. 4.18c) est obtenue en faisant varier l'angle ϕ . Elle comporte les mêmes minima et maxima ainsi que le même rapport d'intensité que l'image expérimentale. L'image en GSH dépend donc directement de l'orientation des cristaux comme nous l'attendions.

L'image 2D en microscopie non linéaire d'un échantillon recuit sans champ permet de revenir sur une hypothèse émise pour l'interprétation des résultats des franges de Maker. Le modèle utilisé considérait que l'orientation de l'axe c était conservé dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Cette hypothèse semble confirmée par les résultats en microscopie non linéaire. En effet la sensibilité du microscope suivant l'axe z est de l'ordre de $5\mu\text{m}$, supérieure à l'épaisseur des films. Or on observe une image nette ; on a donc une orientation identique sur toute l'épaisseur. Dans le cas contraire on aurait mesuré une valeur moyenne tenant compte de toutes les orientations c'est à dire on aurait obtenu une image sans contraste.

Variation de l'intensité de GSH en fonction de l'angle de l'analyseur

Lorsque l'on varie l'angle de l'analyseur α placé en sortie du mGSH, il apparaît, dans l'équation des termes supplémentaires fonctions de cet angle. La direction de l'analyseur s'écrit :

$$\vec{e}_{an} = \begin{bmatrix} -\cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{bmatrix} \tag{120}$$

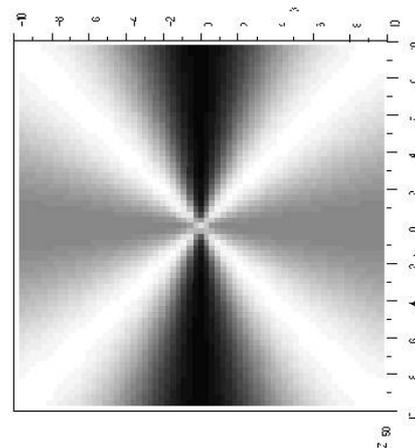
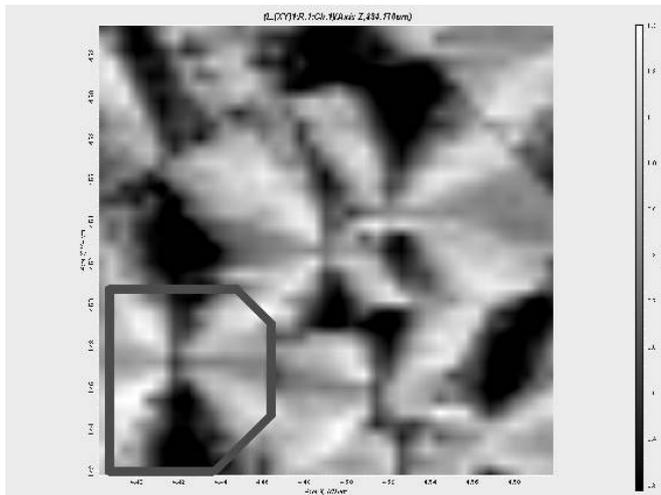
Avec ce nouveau terme, l'équation (119) devient :

$$I_{SHG} \propto \left[\sin \alpha (d_{31} \sin^3 \phi + d_{33} \cos^2 \phi \sin \phi - 2d_{15} \sin \phi \cos^2 \phi) - \cos \alpha (d_{33} \cos^3 \phi + d_{31} \cos \phi \sin^2 \phi + 2d_{15} \sin^2 \phi \cos \phi) \right] \tag{121}$$

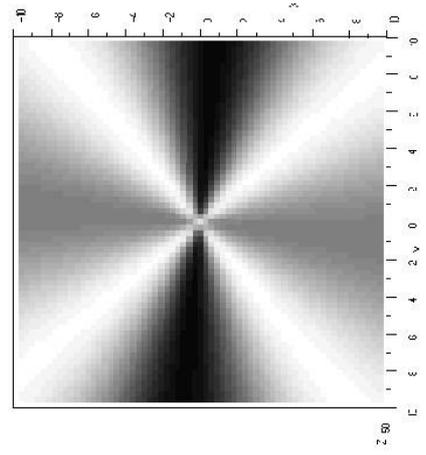
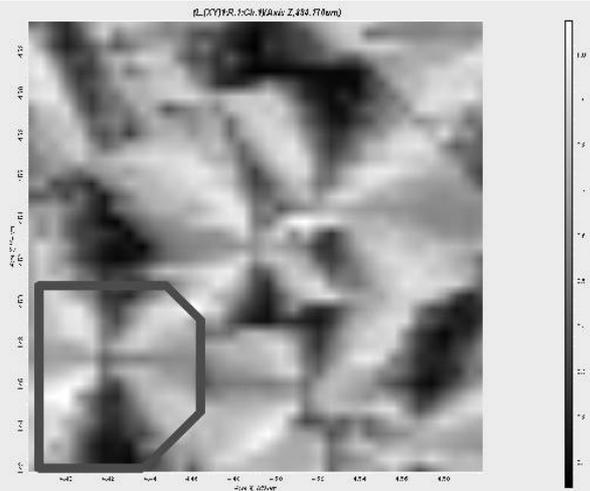
En comparant, sur la figure 4.19, l'évolution de l'image d'un domaine (encadré) avec la simulation en fonction de la position de l'analyseur, on remarque les mêmes variations de l'intensité qui peuvent être assez fines.

Cette série d'images valide le modèle de calcul de l'intensité de génération de second harmonique ainsi que l'influence de l'analyseur placé en sortie. Plus généralement, ces mesures valident les hypothèses concernant la structure des domaines que nous avons utilisées jusqu'à présent.

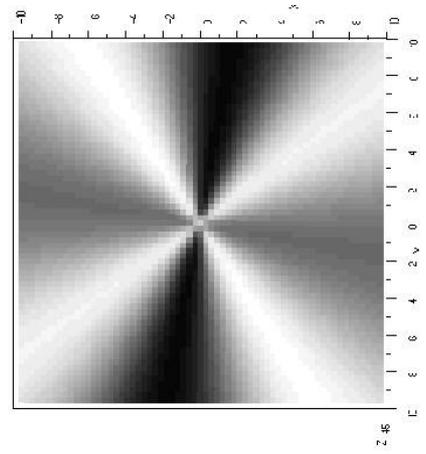
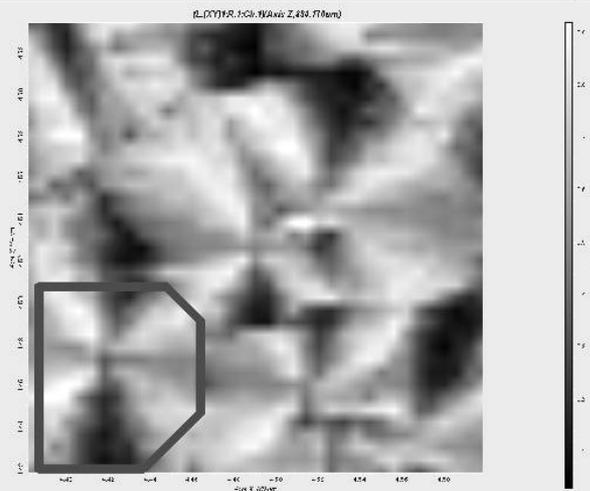
$\alpha = 0^\circ$



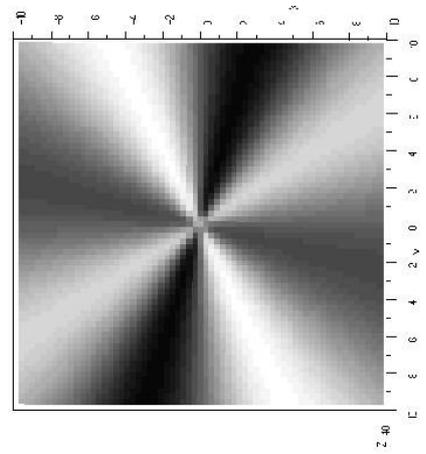
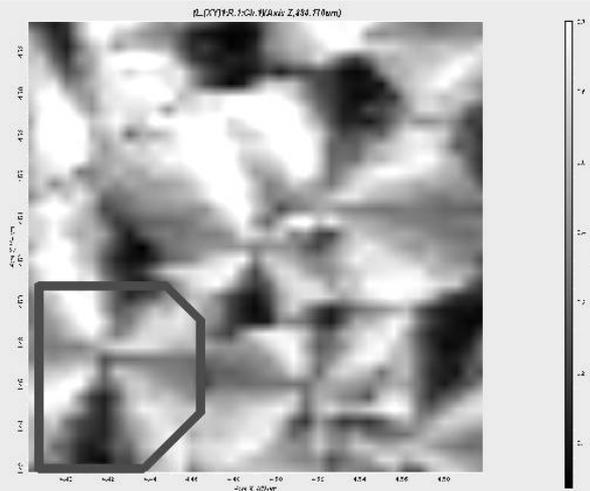
$\alpha = 15^\circ$



$\alpha = 30^\circ$



$\alpha = 45^\circ$



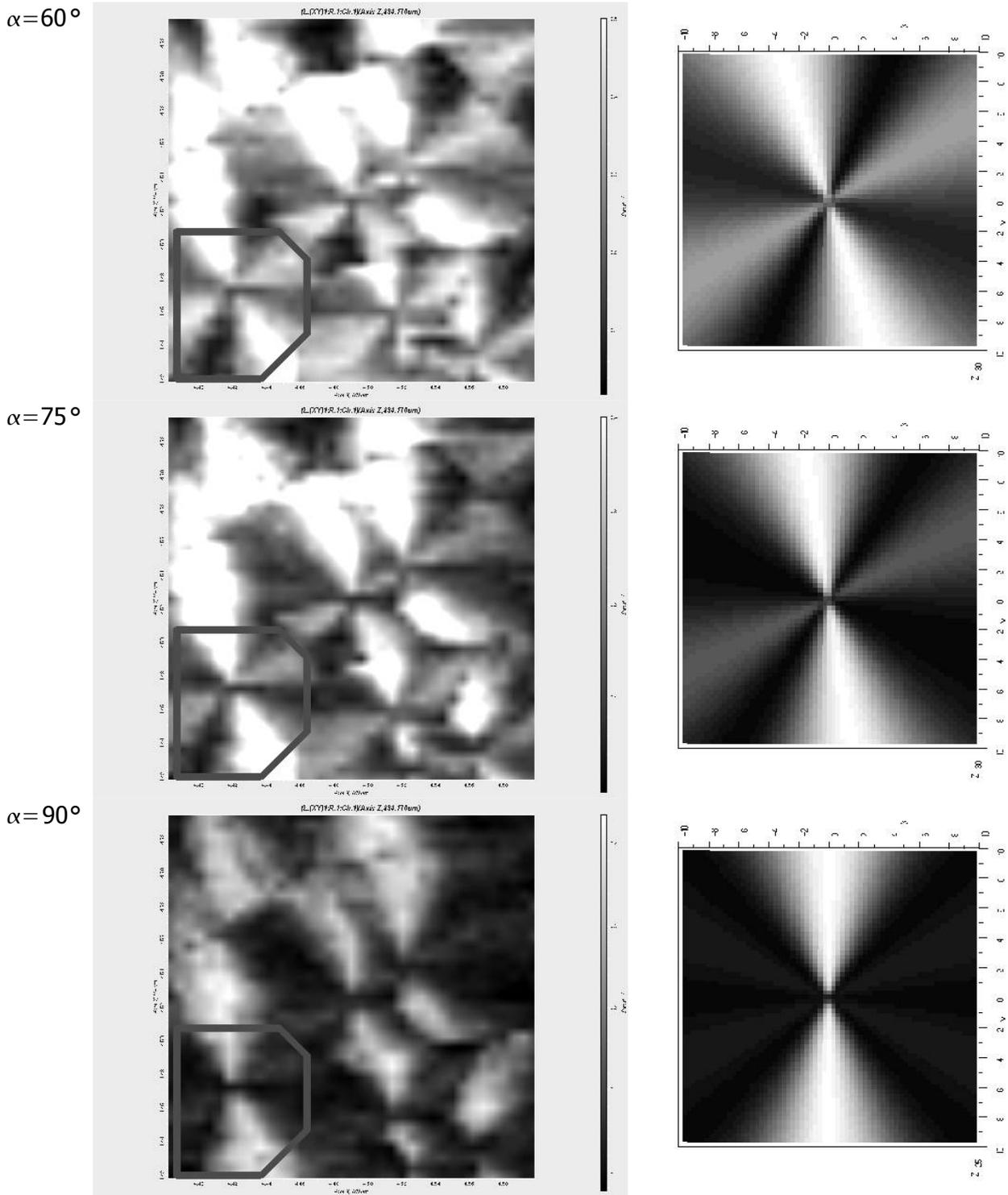


Figure 4.19 : Images mGSH et simulations d'une même zone en fonction de l'angle α de l'analyseur.

4.3.3.2 Echantillon recuit sous champ électrique

Nous avons imagé deux zones d'un même échantillon qui a été orienté avec un peigne de pointes : une zone proche du centre d'une zone orientée (Fig. 4.20a) et une zone située sur la frontière entre deux zones orientées (Fig. 4.20b). On peut rappeler que les échantillons qui ont été orientés avec un peigne de pointes présentent des zones bien orientées sous chaque pointe, et des zones frontières où l'orientation est incomplète (cf 3.3.4.2)

L'intensité émise par la zone orientée est très faible sur toute l'image, sans aucune zone brillante. Le faisceau incident étant en incidence normale, le signal de la GSH doit être nul comme cela a été vu dans la partie précédente. Cette zone est donc totalement orientée (axe c perpendiculaire à la surface du film) sur toute la surface avec assez peu de défauts. En revanche, la zone frontière entre deux zones orientées apparaît avec une forte intensité au mSHG. Cette zone frontière, large d'environ $200\mu\text{m}$, présente donc probablement une cristallisation avec l'axe c dans le plan de la couche, comme nous l'avons déjà supposé au chapitre 3. On peut ainsi vérifier l'uniformité de l'orientation à une échelle très fine.

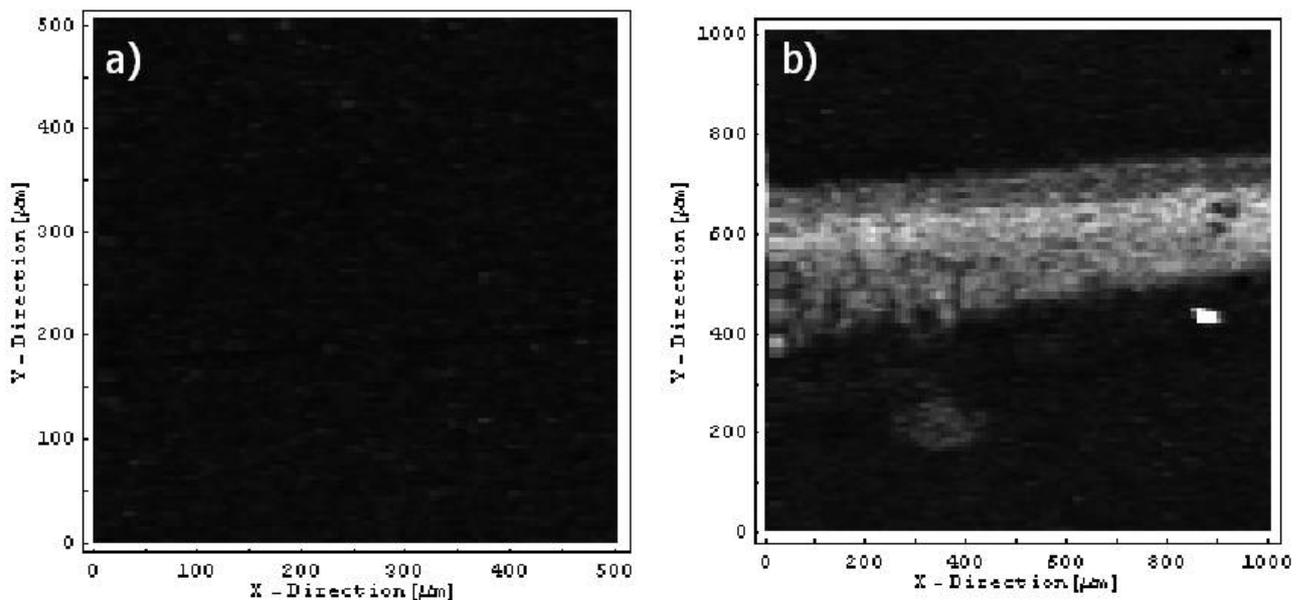


Figure 4.20 : Image mGSH d'une zone orientée en polarisation s-s (a). Image mGSH d'une zone frontière entre deux zones orientées sur un échantillon recuit sous un peigne de pointes (b).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vérifié les conditions de guidage des films et observé notamment l'importance de l'homogénéité de l'indice sur la qualité des guides d'onde réalisés. Les équations de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire des films de Laponite pure et des films composites non recuits ont pu être déterminées au travers de deux techniques expérimentales : la spectroscopie m-lines multi-longueur d'onde et l'ellipsométrie spectroscopique.

Nous avons, par ailleurs, validé par deux fois un modèle de construction d'indice basé sur la formule de Maxwell-Garnett en fonction de la structure interne des films.

La seconde partie de ce chapitre, centrée sur les propriétés optiques non linéaires, a permis d'établir l'influence de la distribution d'orientation des nanocristaux sur l'intensité de second harmonique des films.

Nous avons donc au cours de ce chapitre relié les propriétés optiques linéaires et non linéaires à la structure interne des nanocomposites. Cette approche a permis d'une part, de confirmer cette structure que nous avons déduite des caractérisations structurales et d'autre part, de valider les différents modèles utilisés. On peut rappeler ici que peu d'études expérimentales traitent, à notre connaissance, des propriétés optiques non linéaires des matériaux composites. Ce travail permet, d'un point de vue fondamental, de participer à la compréhension de ce nouveau type de matériau.

Conclusion générale

Cette étude se place dans le contexte de réalisation de nouveaux matériaux à bas coût pour l'optique non linéaire. Pour cela, nous avons développé une approche nanocomposite, basée sur la fabrication de films Laponite/LiIO₃. Ces films, réalisés à l'aide d'une technologie issue du procédé sol-gel, présentent de bonnes potentialités pour les applications optiques. Les principaux avantages sont d'une part, une concentration en nanocristaux actifs importante ce qui confère au matériau de bonnes propriétés optiques non linéaires, du même ordre de grandeur que les matériaux usuels de ce domaine. D'autre part, nous avons montré la possibilité d'orienter les nanocristaux au sein de la matrice de Laponite, ce qui est très important pour optimiser les propriétés optiques du matériau.

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord développé et optimisé le processus de dépôt des films. En particulier, nous avons amélioré sa reproductibilité en déterminant les principaux paramètres intervenant durant l'étape de cristallisation. Nous avons en effet mis en évidence le rôle de la viscosité des sols dans ce processus de cristallisation. Par ailleurs, nous avons montré que le vieillissement des films, une limitation importante de ce procédé, pouvait être ralenti par le dépôt d'un film protecteur. Nous avons d'une manière plus générale étudié les différents paramètres du procédé et nous sommes parvenus à définir un ensemble de critères permettant la réalisation de couches nanocomposites aux propriétés optiques satisfaisantes.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à décrire et modéliser les propriétés optiques linéaires et non linéaires des films nanocomposites. Nous avons cherché à établir le lien entre ces propriétés et la structure des films, et nous avons observé l'influence de la distribution d'orientation des nanocristaux au sein de la matrice de Laponite. Cette étude, au caractère plus fondamental, a permis d'utiliser des modèles adaptés aux matériaux composites et de les confronter aux résultats expérimentaux. D'un point de vue pratique, nous avons montré également qu'il était impératif d'avoir un milieu d'indice homogène pour limiter la diffusion de la lumière dans

les films et permettre le guidage. Les couches orientées par décharge Corona permettent d'atteindre cet objectif.

Si nous avons réussi à améliorer la reproductibilité du procédé et la stabilité des couches dans le temps, des difficultés technologiques subsistent encore. Nous pensons en particulier que les problèmes de stabilité sont peut être limitants pour envisager une application plus en aval de ce matériau. Afin de continuer à explorer les potentialités de ce type de matériaux, nous nous sommes orientés à la fin de cette thèse vers un nouveau nanocomposite à base de nanocristaux d'iodate de fer. En effet, notre équipe a démarré l'étude de ce composé récemment et a montré qu'il était possible de le synthétiser sous forme de nanocristaux par co-précipitation [118]. Les nanocristaux d'iodate de fer présentent une faible réactivité chimique et une grande stabilité dans l'eau pour une large gamme de température et de pH. De plus, les premières caractérisations optiques de ce matériau ont montré qu'il possédait de bons coefficients optiques non linéaires, du même ordre de grandeur que l'iodate de lithium.

Des essais d'incorporation dans une matrice de SiO_2 ou de Laponite ont donc été réalisés à la fin de cette thèse. Des premiers films composites ont été obtenus par incorporation directe de la poudre d'iodate de fer dans une solution de particules de Laponite dispersées. Les films ont montré un signal de second harmonique. Néanmoins, les nanoparticules d'iodate de fer se dispersent difficilement et les concentrations en nanocristaux sont pour l'instant faibles. Pour y remédier, divers axes de recherche sont envisagés comme le broyage mécanique des poudres, l'ajout de surfactant dans les solutions ou encore la synthèse par voie micellaire. Les prochains travaux devront être consacrés à la caractérisation de l'état de dispersion des nanoparticules au sein des solutions, par des techniques de diffusion lumineuse par exemple, afin d'optimiser ces procédés. Ils pourront ensuite porter sur l'insertion de ces nanocristaux dans une matrice en vue de réaliser un nanocomposite transparent, optiquement non linéaire.

Bibliographie

- [1] : M. Baudrier-Raybaut, R. Haïdar, Ph. Kupecek, Ph. Lemasson, E. Rosencher, "Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials", *Letters to nature* 432 (2004)
- [2] : R.A. Myers, N. Makherjee, S.R.J. Brueck, "Large second-order nonlinearity in poled fused silica", *Opt. Lett.* 16 (1991)
- [3] : Y. Takahashi, Y. Benino, V. Dimitrov, T. Komatsu, "Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO₅ crystals", *J. Non-Cryst. Solids* 260 (1999)
- [4] : Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "LaBGeO₅ single crystals in glass and second-harmonic generation", *Mat. Sci. Eng. B* 120 (2005)
- [5] : Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Formation mechanism of ferroelastic Ba₂TiGe₂O₈ and second order optical non-linearity in transparent crystallized glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003)
- [6] : Y. Takahashi, K. Saitoh, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komitsu, "Formation of Ba₂TiGe₂O₈ phase in BaO-TiO₂-GeO₂ glasses and their optical non-linearities", *J. Non-Cryst. Solids* 345 & 346 (2004)
- [7] : H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiware, T. Komatsu, "Crystalline phases and second harmonic intensities in potassium niobium silicate crystallized glasses", *Opt. Mat.* 22 (2002)
- [8] : N. Syam Prasad, K.B.R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komat, "Evolution and characterization of fluorite-like nano-SrBi₂Nb₂O₉ phase in the SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Li₂B₄O₇ glass system", *J. Sol. Stat. Chem.* 173 (2003)
- [9] : K. Narita, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Unique crystallization and formation of nonlinearoptical (Na,K)NbO₃ phases in (Na,K)NbGeO₅ glasses", *Opt. Mat.* 25 (2004)
- [10] : S. Kosaka, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Crystallization of langasite-type phases in gallium germanate glasses and optical properties of crystallized glasses", *Opt. Mat.* 28 (2006)
- [11] : M. Niyaz Ahamad, S. Mizuno, T. Komatsu, K.B.R. Varma, "Nanocrystalline patterning of K₃Li₂Nb₅O₁₅ on TeO₂ glasses by an excimer laser", *J. Cryst. Growth* 304 (2007)
- [12] : N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Enhancement of second harmonic intensity in thermally poled ferroelectric nanocrystallized glasses in the BaO-TiO₂-SiO₂ system", *Solid State Comm.* 140 (2006)
- [13] : N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, S. Tanaka, K. Uematsu, T. Komatsu, "Enhancement and depression in second-order optical nonlinearity of Ba₂TiGe₂O₈ in crystallized glass prepared in a high magnetic field", *J. Appl. Phys.* 99 (2006)
- [14] : V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O.V. Akimova, S.Y. Stefanovich, A. Scag, "KTiOPO₄

precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation", *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001)

[15] : V.N. Sigaev, P. Pernice, L.E. Depero, A. Aronne, E. Bontempi, O.V. Akimova, "Nanostructuring in potassium titanium phosphate glasses containing SiO_2 ", *J. Eur. Cer. Soc.* 24 (2004)

[16] : V.N. Sigaev, P.D. Sarkisov, S.Y. Stefanovich, A.V. Mosunov, P. Pernice, "Ferroelectric composites and ceramics based on stillwellite-like solid solutions", *J. Eur. Cer. Soc.* 24 (2004)

[17] : V.N. Sigaev, S.V. Lotarev, P.D. Sarkisov, S.Yu. Stefanovich, O.V. Akimova, "On relationship of atomic structure, nano-sized inhomogeneities and second-order optical non-linearity of $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006)

[18] : V.N. Sigaev, N.V. Golubev, S.Yu. Stefanovich, T. Komatsu, Y. Benino, P. Per, "Second-order optical non-linearity initiated in $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures", *J. Non-Cryst. Solids* (2007)

[19] : D. Li, L. Kong, L. Zhang, X. Yao, "Sol-gel preparation and characterization of transparent $\text{KTiOPO}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite glass for second harmonic generation", *J. Non-Cryst. Solids* 271 (2000)

[20] : I. Wang, "Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire : 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel pour l'optique quadratique 2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (2002)

[21] : N. Sanz, "Elaboration caractérisation structurale et étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocristaux organiques en matrice sol-gel", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (2000)

[22] : J. Teyssier, R. Le Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J.C. Plenet, " $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite for quadratic non-linear optical applications", *J. Non-Cryst. Solids* 341 (2004)

[23] : S. O. Konorov, D. A. Akimov, A. A. Ivanov, M. V. Alfimov, S. V. Zaboltnov, D, "Anomalous behavior of the second and third harmonics generated by femtosecond Cr:forsterite laser pulses in SiC-polymer nanocomposite materials as fun", *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003)

[24] : J. Bouclé, "Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium", Thèse de doctorat, Université du Maine (2004)

[25] : T. Trindade, M.C. Neves, A.M.V. Barros, "Preparation and optical properties of CdSe/polymer nanocomposites", *Scripta Materialia* 43 (2000)

[26] : U.F. Ramtollì, G. Saccini, "Nonlinear optical properties of ZnS nanocrystals incorporated within the polyvinyl alcohol photopolymer matrices", *Crystal Research and Technology* 37 (2002)

[27] : H. Yang, Q. Ren, G. Zhang, Y.T. Chow, H.P. Chan, P.L. Chu, "Preparation and optical constants of the nano-crystal and polymer composite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{PMMA}$ thin films", *Optics & Laser Technology* 37 (2005)

[28] : J. Eboothé, I.V. Kityk, J. Kisielewski, T. Lukasiewicz, R. Diduszko, A. Majc, "Optically induced linear electro-optic effects in ytterbium-doped strontium yttrium borate $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}$ nanocrystallites incorporated into polymer matrices", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006)

[29] : P.M. Hui, D. Stroud, "Theory of second harmonic generation in composites of nonlinear dielectrics", *J. Appl. Phys.* 82 (1997)

[30] : P.M. Hui, P. Cheung, "Second and third harmonic generation in random composites of nonlinear dielectrics", *Physica B* 279 (2000)

[31] : R.W. Boyd, J.E. Sipe, "Nonlinear optical susceptibilities of layered composite materials", *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994)

[32] : O. Levy, D.J. Bergman, D.G. Stroud, "Harmonic generation, induced nonlinearity, and optical

- bistability in nonlinear composite", Phys. Rev. B 52 (1995)
- [33] : R.L. Nelson, R.W. Boyd, "Enhanced electro-optic response of layered composite materials", Appl. Phys. Lett. 74 (1999)
- [34] : S. Kurtz, T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials", IEEE J. Quant. Elect. 4 (1968)
- [35] : S. Haussühl, "Piezoelectric and electrical behaviour of lithium iodate", Phys. Stat. Sol. B 29 (1968)
- [36] : G. Nath, S. Haussühl, "Large nonlinear optical coefficient and phase matched second harmonic generation in LiIO_3 ", Appl. Phys. Lett. 14 (1969)
- [37] : G. Nath, S. Haussühl, "Strong second harmonic generation of a ruby laser in lithium iodate", Phys. Lett. A 29 (1969)
- [38] : U. Deserno, G. Nath, "A new stable high power giant-pulse laser at $0,53\mu\text{m}$ using LiIO_3 ", Phys. Lett. A 30 (1969)
- [39] : F.R. Nash, J.G. Bergman, G.D. Boyd, E.H. Turner, "Optical nonlinearities in LiIO_3 ", J. Appl. Phys. 40 (1969)
- [40] : C. Rosso, "Elaboration et caractérisation de l'iodate de lithium pour l'optique guidée", Thèse de doctorat, Université de Savoie (1995)
- [41] : Y. Mugnier, "Caractérisation des phénomènes de transport dans les cristaux d'iodate de lithium (LiIO_3) pour la modification de leurs propriétés optiques", Thèse de doctorat, Université de Savoie (2000)
- [42] : J. Teyssier, "Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques", Thèse de doctorat, Université de Savoie (2004)
- [43] : S. Matsumura, "Polymorphism of lithium iodate", Mat. Res. Bull. 6 (1971)
- [44] : J.M. Crettez, "Contribution à l'étude des vibrations de réseau et du polymorphisme de l'iodate de lithium", Thèse de doctorat, Université de Dijon (1984)
- [45] : J.M. Crettez, E. Coquet, B. Michaux, J. Ponnetier, J. Bouillot, "Lithium iodate : phase transition revisited", Physica B+C 144 (1987)
- [46] : J.M. Crettez, A. Coquet, J. Pannetier, J. Bouillot, M.D.L. Floch, "Neutron structure refinement of α - and γ - lithium iodate : comparison between α , γ and β phases", J. Sol. Stat. Chem. 56 (1985)
- [47] : E. Coquet, J.M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouillot, J. Damien, "Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric LiIO_3 ", Acta Cryst. B 39 (1983)
- [48] : S. Kutolin, L. Belova, R. Samoilova, O. Kotenko, I. Dokuchaeva, "Optical and physicochemical properties of single crystals of α - LiIO_3 ", Izv. Nauk. SSSR 11 (1973)
- [49] : C. Svensson, J. Albertsson, R. Liminga, A. Kvik, S. Abrahams, "Structural temperature dependence in α - LiIO_3 : Neutron and X-ray study between 20 and 500 K", J. Chem. Phys. 78 (1983)
- [50] : J. Garandet, "Croissance cristalline, caractérisation et étude de l'anharmonicité du réseau de l'iodate de lithium", Thèse de doctorat, Université de Dijon (1973)
- [51] : J.L. Roy, J.M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot, "Structure of lithium iodate - iodic acid solution $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ ($x=0.33$)", Solid State Comm. 75 (1990)
- [52] : S.A. Hamide, G. Kunze, G. Reuter, "Solution growth and some physical properties of a new lithium iodate - iodic acid solid solution", Acta Cryst. A 33 (1977)
- [53] : J. Nye, "Physical properties of crystals", Oxford University Press (1985)
- [54] : M. Szafranski, "Microscopic origin of spontaneous polarisation and absolute sense of

- pyroelectric and piezoelectric coefficient in α - LiIO_3 ", Solid State Comm. 75 (1990)
- [55] : S. Abrahams, "Atomic displacements in pyroelectric and piezoelectric crystals", Mat. Res. bull. 13 (1978)
- [56] : R. Proprawski, J. Shaldin, S. Matyjasik, "Pyroelectric and optical properties of α - LiIO_3 crystals", Phys. Stat. Sol. A 90 (1985)
- [57] : W. Takizawa, M. Okada, S. Ieiri, "Refractive indices of paratellurite and lithium iodate in the visible and ultraviolet regions", Opt. Comm. 23 (1977)
- [58] : M. Choy, R. Byer, "Accurate second order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals", Phys. Rev. B 14 (1976)
- [59] : M. Okada, S. Ieiri, "Kleinman's symmetry relation in non-linear optical coefficients of LiIO_3 ", Phys. Lett. 34A (1971)
- [60] : R. Echardt, H. Masuda, Y. Fan, R. Byer, "Absolute and relative non linear coefficients of KDP, BaB_2O_4 , LiIO_3 , $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ and KTP measured by phase matched second harmonic generation", IEEE J. Quant. Elect. 26 (1990)
- [61] : R. Gehr, A. Smith, "Separated-beam non phase-matched second harmonic method of characterizing nonlinear crystals", J. Opt. Soc. Am. B 15 (1998)
- [62] : <http://www.laponite.com>
- [63] : P. Mongondry, "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs", Thèse de doctorat, Université du Maine (2003)
- [64] : C. Le Luyer, L. Lou, C. Bovier, J.C. Plenet, J.G. Dumas, J. Mugnier, "A thick sol-gel inorganic layer for optical planar waveguide application", Opt. Mat. 18 (2001)
- [65] : Y. Qi, "Comportement hydromécanique des argiles : couplage des propriétés micro-macroscopiques de la Laponite et de l'hectorite", Thèse de doctorat, Université d'Orléans (1996)
- [66] : F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, "Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Phot 8 (2007)
- [67] : S.C. Tjong, "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites", Materials Science and Engineering R 53 (2006)
- [68] : N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda, M. Ogawa, "Preparation and characterization of Eu-Magadiite intercalation compounds", Clays and Clay Minerals 50 (2002)
- [69] : R.R. Goncalves, J. Tronto, S.J. Lima Ribeiro, J.B. Valim, "Laponite doped with lanthanide ions Xerogels and Films", EMRS 2005 Spring Meet. Symp. C (2005)
- [70] : B. van Duffel, T. Verbiest, S. Van Elshocht, A. Persoons, F.C. De Schryver, "Fuzzy assembly and second harmonic generation of clay/polymer/dye monomer films", Langmuir 17 (2001)
- [71] : Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons, F.D. Schryver, "Langmuir-Blodgett films of clay mineral and ruthenium (II) complexes with a non centrosymmetric structure", J. Am. Chem. Soc. 124 (2002)
- [72] : V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, "Characterization of supported solid thin films of Laponite Clay. Intercalation of Rhodamine 6G laser Dye", Langmuir 20 (2004)
- [73] : Y.P. Huang, T.Y. Tsai, W. Lee, W.K. Chin, Y.M. Chang, H.Y. Chen, "Photorefractive effect in nematic-clay nanocomposites", Opt. Express 13 (2003)
- [74] : D.J. Suh, O.O. Park, J. Mun, C.S. Yoon, "Photorefractive behaviors in a polymer composite including layered silicates", Appl. Clay Sci. 21 (2002)
- [75] : P. Wu, M. Bhamidipati, M. Coles, D.V.G.L.N. Rao, "Biological nano-ceramic materials for

holographic data storage", *Chemical Physics Letters* 400 (2004)

[76] : T. Yamamoto, Y. Einaga, "Photomagnetic hybrid ultrathin films", *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007)

[77] : H.C. Lee, T.W. Lee, T.H. Kim, O.O. Park, "Fabrication and characterization of polymer/nanoclay hybrid ultrathin multilayer film by spin self-assembly method", *Thin Solid Films* 458 (2004)

[78] : Y. Ogata, J. Kawamata, C.H. Chong, A. Yamagishi, G. Saito, "Structural features of clay film hybridized with a zwitterionic molecule as analysed by second harmonic generation behavior", *Clays and Clay Minerals* 51 (2003)

[79] : M. Ogawa, M. Takahashi, K. Kuroda, "Intercalation of p-nitroaniline into tetramethylammonium saponite film under electric field and its optical second harmonic generation", *Chemistry of materials* 6 (1994)

[80] : K. Kuroda, K. Hiraguri, Y. Komori, Y. Sugahara, Y. Komori, H. Mouri, Y. Ues, "An acentric arrangement of p-nitroaniline molecules between the layers of kaolinite", *Chem. Commun.* (1999)

[81] : G. Chartier, "Manuel d'optique", Hermès - Lavoisier (1997)

[82] : A. Billings, "Principles of Optics, Optoelectronics and photonics", Prentice-Hall (1993)

[83] : R. Sutherland, "Handbook of nonlinear optics", 2nd edition, Marcel Dekker (2003)

[84] : Y. Shen, "The principles of nonlinear optics", Wiley - Interscience (1984)

[85] : R. Boyd, "Nonlinear optics", Academic press, INC. (1992)

[86] : D. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media", *Phys. Rev.* 126 (1962)

[87] : E. Rosencher, B. Vinter, "Optoélectronique", Dunod (2002)

[88] : A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, "Interactions between light waves in a non-linear dielectric", *Phys. Rev.* 127 (1962)

[89] : A. Yariv, "Quantum electronics", Wiley 2nd Edition, New York (1975)

[90] : B. Vincent, "Conversion de fréquences dans des guides d'ondes fabriqués par implantation ionique dans des structures périodiquement polarisées de LiNbO_3 ", Thèse de doctorat, Université de Metz (2003)

[91] : D. Jamon, "Techniques de caractérisation de couches minces", Journée sol-gel 2006, session poster (2006)

[92] : A. Ayril, V. Rouessac, "Techniques innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces", CNRS Edition (2006)

[93] : J. Humlicek, "Handbook of ellipsometry", Springer, Tompkins (2005)

[94] : J. Jerphagnon, S. Kurtz, "Maker fringes : a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals", *J. Appl. Phys.* 40 (1970)

[95] : W. Denk, "Two-photon laser scanning microscopy", *Science* 248 (1990)

[96] : P.T.C. So, "Prospects of nonlinear microscopy in the next decade: an overview", *Opt. Express* 3 (1998)

[97] : D. Débarre, "Microscopies multi-photoniques pour l'imagerie structurale de tissus intacts", *Méd. Science* 22 (2006)

[98] : M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, A. Dienes, "Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures.", *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1989)

[99] : J.X. Cheng, A. Volkmer, X. S. Xie, "Theoretical and experimental characterization of CARS microscopy", *JOSA B* 19 (2002)

- [100] : D. Débarre, "Structure sensitivity in third-harmonic generation microscopy", *Opt. Lett.* 30 (2005)
- [101] : Y. Uesu, N. Kato, "Multi-purpose non linear optical microscope. its principle and applications to polar thin-film observation", *Phys. Solid State* 41 (1999)
- [102] : H. Yokota, Y. Uesu, C. Malibert, JM. Kiat, "Second harmonic generation and X-ray diffraction studies of pretransitional region in relaxor $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ ", *Phys. Rev. B* 347 (2007)
- [103] : J. Teyssier, R. Le Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J. C. Plenet, "Lithium iodate nanocrystals in Laponite matrix for nonlinear optical applications", *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004)
- [104] : <http://www.eksma.com>
- [105] : E.A. Stefanescu, P.J. Schexnailder, A. Dundigalla, I.I. Negulescu, "Structure and thermal properties of multilayered Laponite/PEO nanocomposite films", *Polymer* 47 (2006)
- [106] : Z.G. Liu, W.S. Hu, X.L. Guo, J.M. Liu, D. Feng, "Low biased voltage induced textured growth of $LiNbO_3$ films on silicon wafer", *Applied Surface Science* 109-110 (1997)
- [107] : X.L. Guo, W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, T. Yu, S.B. Xiong, C.Y. Lin, "In-situ poling of lithium niobate films on silicon wafer by applying a low electric field during pulsed laser deposition", *Materials Science and Engineering B53* (1998)
- [108] : A.D. Li, J.B. Cheng, H.Q. Ling, D. Wu, N.B. Ming, "Effect of an in-situ applied electric field on growth of $Bi_4Ti_3O_{12}$ films by sol-gel", *Applied Surface Science* 253 (2006)
- [109] : J.C.M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 203 (1904)
- [110] : R. Boyd, R. Gehr, G. Fisher, J. Sipe, "Nonlinear optical properties of nanocomposite materials", *Pure Appl. Opt.* 5 (1996)
- [111] : H. Xie, J. Wei, X. Zhang, "Characterisation of sol-gel thin films by spectroscopic ellipsometry", *J. Phys. : Conf. Series* 28 (2006)
- [112] : E.D. Palik, "Handbook of optical constants of solids", Academic Press, New York (1985)
- [113] : Y. Barad, J. Lettieri, C.D. Theis, D.G Schlom, V. Gopalan, "Domain rearrangement in ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films studied by in situ optical second harmonic generation", *J. Appl. Phys.* 90 (2001)
- [114] : D.W. Kim, S.H Lee, T.W. Noh, "Structural and nonlinear optical properties of epitaxial $LiNbO_3$ films grown by pulsed laser deposition", *Materials Science and Engineering B* 56 (1998)
- [115] : E.D. Mishina, N.E. Sherstyuk, T.V. Misyuraev, A.S. Sigov, A.M. Grishin, "Structural studies of epitaxial $PbTiO_3$ films by optical second harmonic generation", *Thin Solid Films* 336 (1998)
- [116] : D. Rouede, Y. Le Grand, L. Leroy, J.R. Duclere, M. Guilloux-Viry, "Nonlinear optical properties and domain microstructure of epitaxial $SrBi_2Nb_2O_9$ thin films on $SrTiO_3$ and on MgO substrates studied by second-harmonic generation", *Opt. Comm.* 222 (2003)
- [117] : E.D. Mishina, "Nonlinear Optics of Ferroelectrics: Towards Nanometers and Picoseconds", *Ferroelectrics* 314 (2005)
- [118] : C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert, R. Le Dantec, "Synthesis and characterisation of $Fe(IO_3)_3$ nanosized powder", *Journal of Alloys and Compounds* 416 (2006)
- [119] : W. Takizawa, M. Okada, S. Ieiri, "Refractive indices of paratellurite and lithium iodate in the visible and ultraviolet regions", *Opt. Comm.* 23 (1977)

ANNEXE

A. Détermination des conditions d'accord de phase sur les films composites

Il a été vu au cours du chapitre 4, les propriétés de guidage et de GSH des films composites Laponite/LiIO₃ mais le but de ces films est la GSH en mode guidé pour l'application en optique intégrée. Il faut donc prouver l'intérêt de ce système dans cette configuration. Néanmoins avant d'observer ce phénomène par l'expérience, il est nécessaire d'en déterminer, au préalable, les conditions d'obtention comme la longueur d'onde pour avoir l'accord de phase. Cette annexe va donc tenter de calculer la variation des indices effectifs des modes de guidage en fonction de la longueur d'onde afin de trouver les conditions d'accord de phase.

Généralement l'accord de phase a lieu lorsque $n(\omega)=n(2\omega)$. Or dans le cas d'un guide d'onde, la lumière se propage avec des indices effectifs. La condition d'accord de phase peut s'écrire $n_{\text{eff}}(\omega)=n_{\text{eff}}(2\omega)$. L'étude va donc porter sur la simulation de la variation des indices effectifs en fonction de la longueur d'onde pour déterminer les conditions d'accord de phase. Les indices effectifs sont calculés à partir de l'équation de dispersion des guides d'ondes :

$$k_0 \sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2} - \theta_{\text{sub}} - \theta_{\text{sup}} = m\pi \quad (\text{A.1})$$

Où θ_{sub} et θ_{sup} sont les coefficients de réflexion aux interfaces substrat/guide et superstrat/guide. m étant le numéro du mode.

$$\theta_{\text{sub}} = \arctan \left[\left(\frac{n_g}{n_{\text{sub}}} \right)^{2r} \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sub}}^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}} \right] \quad \text{et} \quad \theta_{\text{sup}} = \arctan \left[\left(\frac{n_g}{n_{\text{sup}}} \right)^{2r} \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sup}}^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}} \right] \quad (\text{A.2})$$

La détermination de l'indice du guide se fait d'après le modèle décrit dans la partie 4.1. On considère un film ayant l'axe c perpendiculaire à la surface de l'échantillon car ce type d'échantillon possède un indice homogène favorisant la propagation guidée. On considère pour l'équation de dispersion de la Laponite, l'équation déterminée par ellipsométrie.

$$n_{\text{Lap}_{\text{TE}}} = 1.5 + \frac{0.355 \cdot 10^4}{\lambda^2} \quad \text{et} \quad n_{\text{Lap}_{\text{TM}}} = 1.462 + \frac{0.218 \cdot 10^4}{\lambda^2} \quad (\text{A.3})$$

L'indice du LiIO_3 pris en compte est celui proposé par Takizawa et al. [119].

$$n_{\text{LiIO}_3_{\text{TE}}} = \sqrt{3.4095 + \frac{4.7664 \cdot 10^4}{\lambda^2 - 3.3991 \cdot 10^4}} \quad \text{et} \quad n_{\text{LiIO}_3_{\text{TM}}} = \sqrt{2.9163 + \frac{3.4514 \cdot 10^4}{\lambda^2 - 3.1034 \cdot 10^4}} \quad (\text{A.4})$$

avec λ en nm.

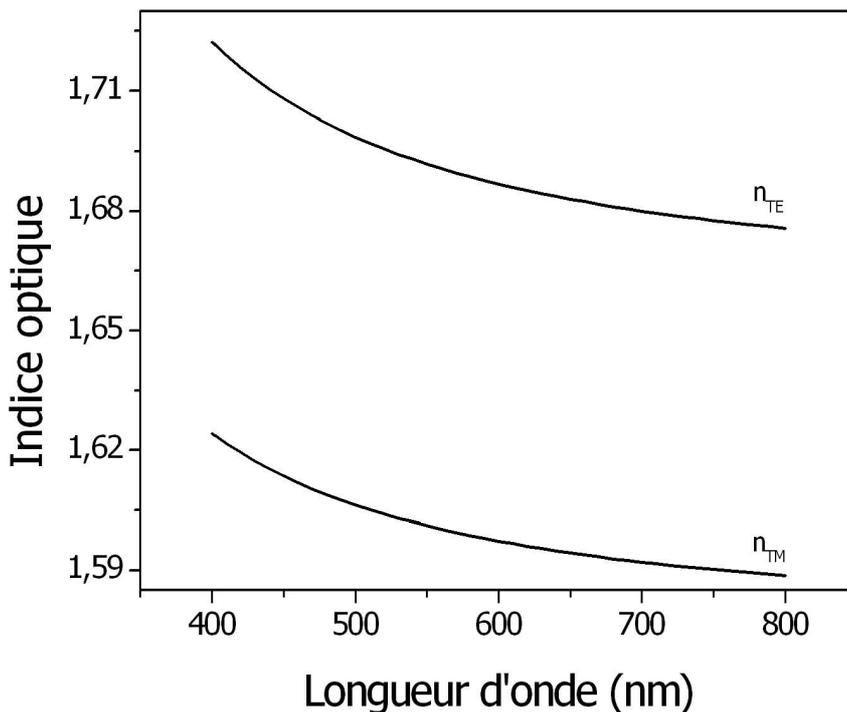


Figure A.1 : Equation de dispersion d'un film composite avec l'axe c perpendiculaire à la surface.

A partir de la formule de Maxwell-Garnett, l'indice du matériau composite peut être déterminé (Fig. A.1). A partir de ces indices, il est donc possible de déterminer les indices effectifs pour chaque longueur d'onde ainsi que pour l'onde de second harmonique, c'est à dire la longueur d'onde divisée par 2. Les variations, en fonction de la longueur d'onde, des indices effectifs des films composites ($f=0,5$) sont donc tracées sur la figure A.2 pour λ et $\lambda/2$. Ainsi lorsque les courbes des indices effectifs à λ , $n_{\text{eff}}(\lambda)$, croisent celles à $\lambda/2$, $n_{\text{eff}}(\lambda/2)$, il y a accord de phase.

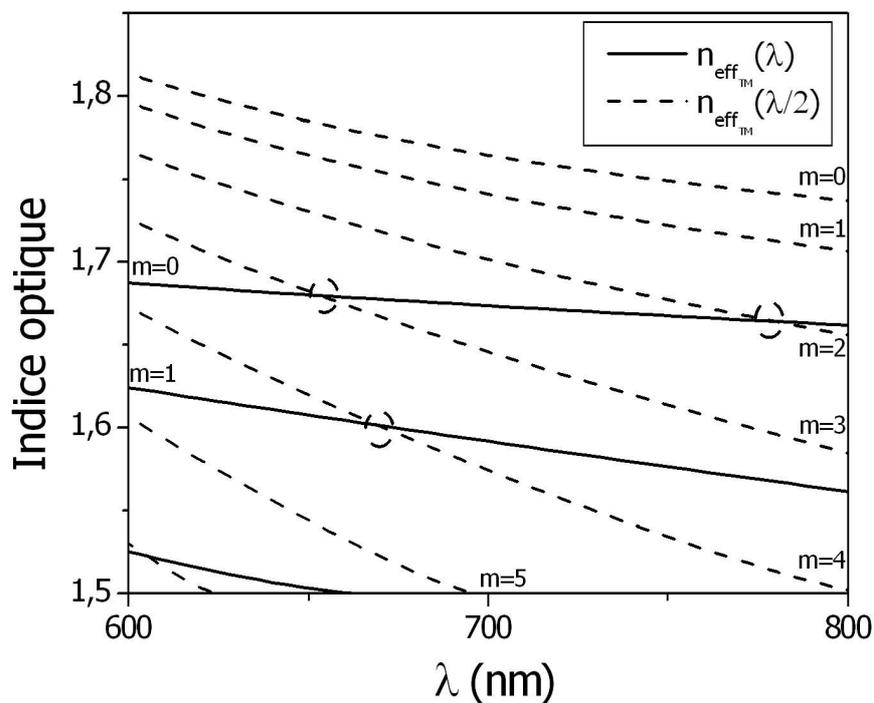


Figure A.2 : Variation des indices effectifs des modes TM à l'intérieur d'un film.

B. La présence d'eau dans les couches

L'avantage et la difficulté du processus de fabrication des films tiennent à la présence d'eau et à la forte solubilité de l'iodate de lithium dans l'eau. En effet, la dissolution de l'iodate de lithium dans l'eau permet son incorporation directe dans les sols ainsi que la cristallisation in-situ des films après recuit. Les films sont séchés après tirage pour éliminer l'eau mais contrairement à l'intuition, un séchage à 100°C pendant quelques minutes ne semble pas suffisant pour l'évaporation complète de l'eau. Il est donc intéressant d'observer l'évolution de la présence d'eau à l'intérieur des films en fonction des paramètres de séchage que sont la température et le temps d'étuvage. Pour cela, des expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été menées au LPMCN.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre utilisé travaille dans le domaine de fréquences IR comprises entre 500 et 4000 cm^{-1} . Cette gamme de fréquences est majoritairement absorbée par les transitions de types vibrations – rotations des molécules qui correspondent aux liaisons atomiques. Cette technique permet d'identifier les molécules présentes dans les échantillons à partir des spectres d'absorption. Chaque molécule possède une série d'absorption que la caractérise. L'appareil utilisé ici est de type

à transformée de Fourier, il utilise une méthode multiplexée, c'est à dire que toutes les énergies sont acquises simultanément. Elles sont ensuite séparées par un interféromètre de Michelson. Il est possible de déterminer les quantités relatives de molécules présentes dans l'échantillon en connaissant la surface des pics d'absorption.

Expériences et résultats

Les spectres de la figure 10 ont été réalisés sur quatre types de films déposés sur des substrats de Si pour des raisons de transparence dans l'IR (le spectre du substrat a été soustrait sur chaque mesure) :

- un film de Laponite pure servant de référence.
- trois films nanocomposites contenant 50% en concentration volumique de LiIO_3 étuvés : à 80°C pendant 1 jour, à 80°C pendant plusieurs semaines et à 110°C pendant 1 jour.

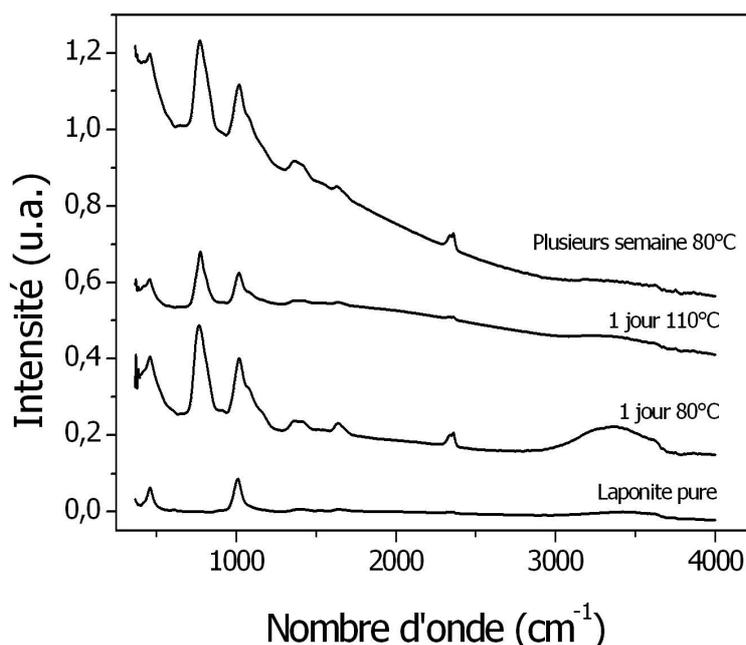


Figure B.1 : Spectre FTIR d'un film de Laponite pure et de films nanocomposites Laponite/ LiIO_3 en fonction des conditions d'étuvage.

Les spectres IR des films composites (Fig. B.1) comportent deux pics majeurs entre 700 et 1200 cm^{-1} et deux pics mineurs à 1490 et 1650 cm^{-1} contrairement au spectre IR de la Laponite pure qui ne comporte que le pic à 1000 cm^{-1} . Le pic à 2400 cm^{-1} correspond à l'absorption du CO_2 présent dans l'air, il est diminué par rapport à la réalité par la soustraction du spectre du substrat. Enfin, on trouve la large bosse d'absorption des molécules d'eau vers 3500 cm^{-1} .

Pour déterminer précisément les contributions de la Laponite et de LiIO_3 et mesurer leur surface, les pics d'absorptions ont été déconvolués. Nous avons fait l'approximation de contributions de type Gaussienne. La déconvolution du premier pic donne une seule contribution à 460cm^{-1} , il est commun aux films de Laponite pure et aux films composites. Il est donc attribué à la Laponite. Le pic à 750 cm^{-1} des films composites (Fig. B.2.a) possède 2 contributions situées à 760 et 810 cm^{-1} . Le spectre de Laponite pure ne présentant pas ces pics, ils sont attribués à LiIO_3 . Enfin le pic à 1000 cm^{-1} comprend 3 composantes pour les films composites (Fig. B.2.b) à 1020 , 1080 et 1140 cm^{-1} . La déconvolution de ce pic pour la Laponite pure (Fig. B.2.c) ne donne qu'une absorption à 1020 cm^{-1} . On peut donc rattacher cette contribution à la Laponite et les deux autres à LiIO_3 .

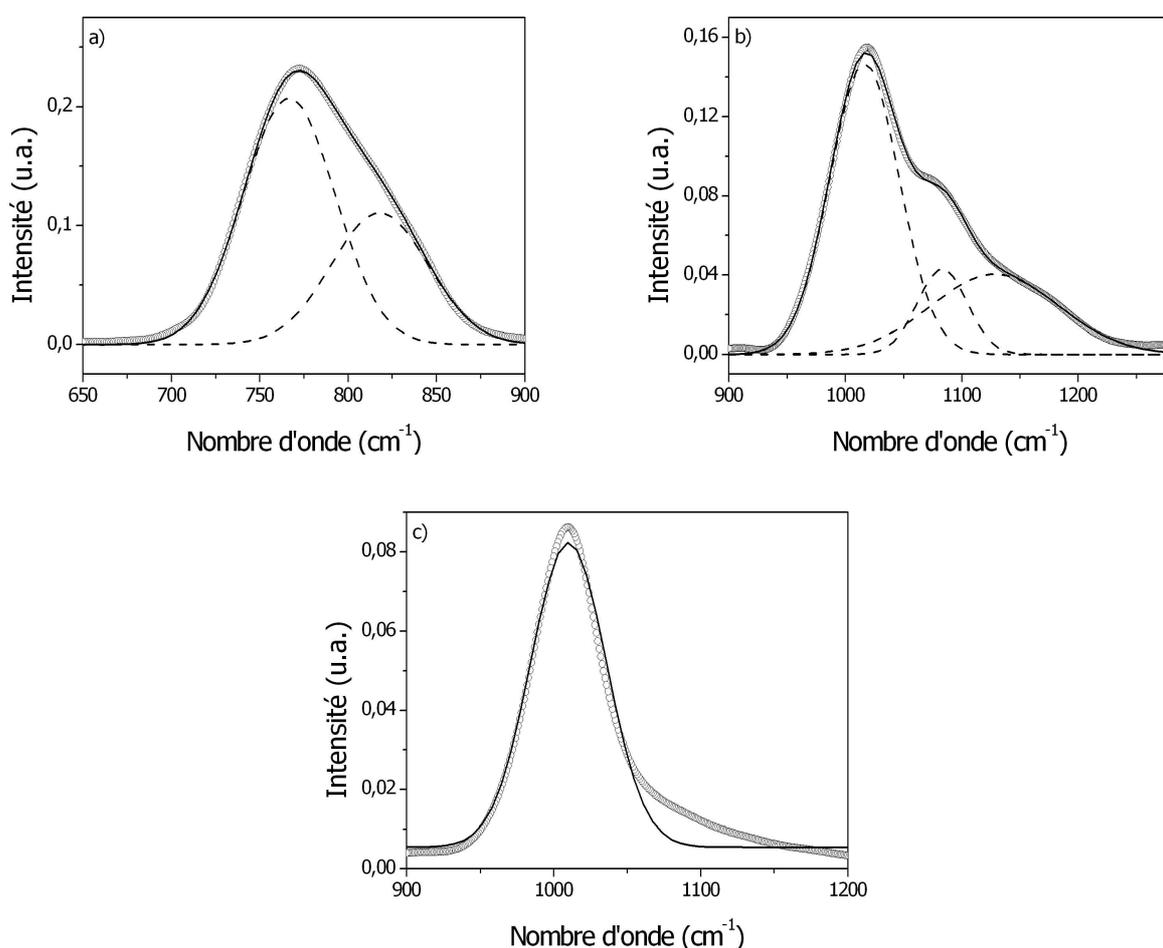


Figure B.2 : Déconvolution des pics d'absorption aux alentours de 750 et 1000 cm^{-1} pour les films de : a) et b) composites de 50% volumique de LiIO_3 étuvés à 80°C pendant un jour, c) Laponite pure.

Pour évaluer, de façon relative, la quantité d'eau présente dans les films, un rapport entre la surface du pic de l'eau et la somme des surfaces des pics attribués à la Laponite a été effectué. Il

en résulte la diminution du rapport $\frac{\text{Surface}_{\text{pic de l'eau}}}{\text{Surface}_{\text{pic de la Laponite}}}$ lorsque le temps d'étuvage ou la température augmentent, avec un meilleur résultat à 110°C par rapport aux autres mesures mais l'eau ne s'évapore pas complètement (Fig. B.1) et les films se dégradent tout de même au cours du temps. Un temps d'étuvage d'une semaine retarde le vieillissement. Le film étuvé, placé à l'air ambiant, blanchit néanmoins en quelques jours. Cette solution n'est donc pas envisageable seule, il faut trouver un autre moyen de protection.

Résumé

Cette étude se place dans le contexte de réalisation de nouveaux matériaux à bas coût pour l'optique non linéaire. Pour cela, nous avons développé une approche nanocomposite, basée sur la fabrication de films Laponite/LiIO₃. Ces films sont réalisés à l'aide d'une technologie issue du procédé sol-gel puis recuits pour cristalliser LiIO₃, matériau optiquement non linéaire, et ils présentent de bonnes potentialités en raison d'une concentration en nanocristaux actifs importante. De plus, la possibilité d'orienter les nanocristaux pendant la cristallisation par l'application d'un champ électrique permet d'obtenir un matériau présentant des propriétés optiques non linéaires comparables à celles des matériaux usuels de ce domaine.

Nous avons tout d'abord affiné le modèle de structure des films en mettant en évidence l'absence d'intercalation du LiIO₃ dans l'espace interplaquette. Par la suite, nous avons optimisé le processus de dépôt des films. Nous avons, en particulier, amélioré sa reproductibilité en déterminant les principaux paramètres intervenant durant le process. Nous sommes ainsi parvenus à définir un ensemble de critères permettant la réalisation de films nanocomposites aux propriétés optiques linéaires et non linéaires satisfaisantes.

Nous nous sommes attachés à caractériser et modéliser les propriétés optiques linéaires et non linéaires des films. Nous avons cherché à établir le lien entre ces propriétés et la structure des films, et nous avons observé l'influence de la distribution d'orientation des nanocristaux d'iodate de lithium au sein de la matrice de Laponite sur les propriétés optiques non linéaires et pour le guidage. Cette étude, au caractère plus fondamental, a permis de construire des modèles adaptés à ce type de matériaux composites permettant d'interpréter les résultats expérimentaux et de prévoir les indices de réfraction et les propriétés optiques non linéaires de ce type de matériau.

Mots clefs : Nanocomposite, Laponite, LiIO₃, dip-coating, films minces, GSH, guides d'onde

Abstract

This study takes place in the context of new low-cost materials development for non-linear optics. Thus, we have developed a nanocomposite approach based on Laponite/LiIO₃ films. These films were realized with a derivating sol-gel technology and annealed to induce LiIO₃ crystallisation, an optically nonlinear material, and shown good potentials due to the high concentration of nanocrystals. Moreover, the possibility of controlling the nanocrystal orientation using an electric field during the annealing process allows to obtain a material with non-linear optical properties comparable to usual materials in this domain.

During this work, we first refined the structure model of composite films by highlighting the absence of LiIO₃ intercalation between Laponite sheets. Thereafter, we optimized the process of film coating. In particular, we have improved its reproducibility by determining the main parameters involved in the process: pH, viscosity, annealing temperature, Corona electric field. In addition, we showed that aging, which is an important limitation of this process, can be slowed by a protective film coating. Finally, we could define a set of criteria to realize nanocomposite coatings with efficient optical properties.

In the second part, we characterized and modeled linear and non linear optical properties of nanocomposite Laponite/LiIO₃ films. We linked these properties to the structure of the films, and we observed the influence of the orientation distribution of the nanocrystals in the Laponite matrix on the waveguiding and non linear optical properties. Thus suitable models for composite materials are proposed. They allow the interpretation of experimental results and the evaluation of refraction indices and of non linear optical properties for such materials.

Keywords : Nanocomposites, Laponite, LiIO₃, dip-coating, thin films, GSH, waveguides