



HAL
open science

Physico-chimie aux interfaces de systèmes vitreux à charge d'espace

Tatiana Crémoux

► **To cite this version:**

Tatiana Crémoux. Physico-chimie aux interfaces de systèmes vitreux à charge d'espace. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14972 . tel-01124141

HAL Id: tel-01124141

<https://theses.hal.science/tel-01124141>

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Tatiana CRÉMOUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie - Physique

PHYSICO-CHIMIE AUX INTERFACES DE SYSTÈMES VITREUX À CHARGE D'ESPACE

Directeurs de recherche : M. V. RODRIGUEZ et M. M. DUSSAUZE

Soutenue le : 17 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|----------------------------|--|-------------|
| Mme FARGIN, Evelyne | Professeur – ICMCB – Université Bordeaux 1 | Présidente |
| M. DE LIGNY, Dominique | Professeur de Friedrich Alexander Universität Erlangen Nürnberg | Rapporteur |
| M. THOMAS, Philippe | Directeur de recherche – SPCTS (CNRS) | Rapporteur |
| M. GUIMBRETIERE, Guillaume | Chargé de recherche – CEMHTI (CNRS) | Examinateur |
| M. DUSSAUZE, Marc | Chargé de recherche – ISM – Université Bordeaux 1(CNRS) | Directeur |
| M. RODRIGUEZ, Vincent | Professeur – ISM – Université Bordeaux 1 | Directeur |
| M. CARDINAL, Thierry | Directeur de recherche – ICMCB – Université Bordeaux 1 | Invité |
| M. VELLUTINI, Luc | Maître de conférence – ISM – Université Bordeaux 1 | Invité |

A mes parents,

A ma sœur bientôt sage,

Et à ma famille...

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre trois équipes de recherche réparties sur deux laboratoires. Plus précisément, cette thèse a été réalisée à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) dans le groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM) à l'université de Bordeaux 1 en collaboration avec le groupe de Chimie Moléculaire et Matériaux (C2M) et le groupe 3 : Matériaux pour l'Optique de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Ces trois équipes avec lesquelles j'ai travaillé au cours de ces trois années de thèse m'ont offert un accueil des plus chaleureux. Je remercie les directeurs de l'ISM et l'ICMCB respectivement M. Garrigues et M. Delmas pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail : Mme. Evelyne Fargin, merci d'avoir présidé ce jury de thèse. M. Philippe Thomas et M. Dominique De Ligny, merci d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie vivement M. Guillaume Guimbretière, M. Luc Vellutini et M. Thierry Cardinal pour leur participation à ce jury.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse : Vincent Rodriguez pour m'avoir accueillie pendant toutes ces années et permis de travailler au mieux malgré les aléas de la thèse et des chantiers... et Marc Dussauze, pour sa disponibilité, sa patience indéfectible et tous ses conseils avisés... J'ai énormément appris de nos échanges et de nos collaborations, merci.

Plusieurs personnes ont contribué à l'avancée de ces travaux de recherches :

J'adresse un grand merci à Frédéric Adamietz pour m'avoir expliquée le fonctionnement des machines utilisées pour les mesures optiques. Je remercie chaleureusement Collette Belin pour tous ces conseils et remarques judicieuses qui m'ont permis d'aller de l'avant dans mon travail, je n'oublierai pas nos discussions, ni le temps passé au cours des mesures AFM. Je remercie également Thierry Buffteau pour ses conseils lors des analyses IR et PM-IRRAS.

Merci à toutes les personnes du C2M qui ont contribué à l'avancée ce travail sur la chimie de surface : Luc Vellutini, Sergei Kravchenko, Laurent Thomas et Odile Babot. Je tiens également à remercier les doctorants du C2M et notamment Hakim Rahma et Mathieu Meillan pour leurs précieux conseils...

Je tiens à remercier très chaleureusement Thierry Cardinal et Evelyne Fargin qui m'ont accueillie à l'ICMCB ce fut un réel plaisir de travailler avec vous. Je tiens également à remercier Alexandre Fargues pour ces conseils avisés, Michel Lahaye pour le temps passé à réaliser les mesures de micro-sonde ainsi que l'ensemble des membres du groupe 3...

Merci à toutes ces personnes stagiaires, doctorants, post-doc', aux jeunes chercheurs et aux « jeunes » retraités de l'ISM et de l'ICMCB pour tous ces bons moments passés ensemble... Merci à mes nombreux collègues de bureau que je n'oublie pas : Yeny, Samar, Axelle, Laura, Hélène, Marion, Nour, Guang, Sergey, Thethuong et Antoine. Je remercie également les stagiaires avec lesquels j'ai travaillé : Nicolas, Mathieu et Cécile. Un grand merci aux anciens doctorants et présents docteurs : Aude, Enora, Julien et Flavio, ainsi qu'aux futurs docteurs : Coralie, Mathilde, Elise et François pour tous ces moments animés partagés le midi, autour d'un café ou au détour des pistes de ski...

Je remercie également mes amis de Bordeaux (Maitika, Pouka, Riri, July...) pour leurs soutiens sans failles.

Merci à mes parents et à ma sœur qui m'ont soutenue et qui ont toujours été là pour moi. Pour cette surprise incroyable de te voir arriver de Namur pour ma soutenance, Lola, je te remercie du fond du cœur...

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Les verres et la polarisation thermique..... | 5 |
| 1. Généralités sur les systèmes vitreux | 8 |
| 1.1. Qu'est-ce que le verre ? | 8 |
| 1.2. Le phénomène de transition vitreuse..... | 8 |
| 1.3. La structure du réseau vitreux | 9 |
| 2. La polarisation thermique des verres | 13 |
| 2.1. Le traitement de polarisation thermique..... | 13 |
| 2.2. Polarisation des silices | 15 |
| 2.1. Polarisation des verres riches en cations | 17 |
| 3. Les applications de la polarisation thermique | 19 |
| 3.1. En électro-optique | 19 |
| 3.2. En microélectronique : le collage moléculaire | 20 |
| 3.3. Influence sur la Bio-activité | 22 |
| 4. Surface et champ électrique | 23 |
| 4.1. Auto-assemblage électrostatique..... | 23 |
| 4.2. Exemple de la modulation des propriétés de surface par un courant électrique | 24 |
| 4.3. Surface ferroélectrique polarisée..... | 25 |
| Références bibliographiques | 26 |
| Chapitre II : Techniques expérimentales..... | 31 |
| 1. Description de la cellule de poling thermique..... | 34 |
| 2. Mesure de l'indice optique par la technique de l'angle de Brewster | 35 |
| 2.1. Rappels d'optique et définition de l'angle de Brewster. | 35 |
| 2.2. Montage expérimental..... | 38 |
| 3. Mesure de la SHG par la technique des Franges de Maker | 40 |
| 3.1. Principe..... | 40 |
| 3.2. Conditions expérimentales | 42 |
| 3.3. Application aux verres polarisés | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 4. Étude de la structure des verres par spectroscopies vibrationnelles..... | 45 |
| 4.1. Spectroscopie Infrarouge..... | 46 |
| 4.1.1. Analyse en transmission..... | 47 |
| 4.1.2. Analyse en réflexion..... | 47 |
| 4.2. Spectroscopie Raman | 51 |
| 5. Couplage des analyses μ-SHG et μ-Raman..... | 52 |
| 5.1. Présentation du montage | 52 |
| 5.2. Principe du couplage μ -SHG / μ -Raman..... | 53 |
| 6. Analyses par Microsonde Electronique (EPMA) | 55 |
| 6.1. Principe..... | 55 |
| 6.2. Conditions expérimentales | 57 |
| Références bibliographiques | 59 |
| | |
| Chapitre III : Étude de la structure des différents verres étudiés..... | 61 |
| | |
| 1. Le choix des compositions..... | 65 |
| 1.1. Les silices vitreuses :..... | 65 |
| 1.2. Les verres riches en cations :..... | 66 |
| 1.3. Un verre borosilicate : le Duran | 67 |
| 2. Étude de la structure locale des verres silicates | 67 |
| 2.1. Étude de la Réflexion IR : | 68 |
| 2.2. Étude des signatures Raman :..... | 69 |
| 3. Caractérisation de la structure du Duran..... | 72 |
| 3.1. Étude de la Réflexion IR du Duran : | 73 |
| 3.2. Étude de la signature Raman du Duran :..... | 74 |
| 4. Étude des entités hydroxyles dans les verres étudiés | 75 |
| 4.1. Bibliographie sur les modes de vibrations d'entités hydroxyles dans les verres silicates .. | 76 |
| 4.2. Les verres silicates..... | 79 |
| 4.3. Le Duran..... | 81 |
| 5. Conclusion..... | 83 |
| | |
| Références Bibliographiques..... | 84 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre IV : Polarisation de différents verres silicates | 87 |
| 1. Polarisation des silices vitreuses..... | 90 |
| 1.1. Rappel bibliographique | 90 |
| 1.2. Résultats et discussions | 92 |
| 1.2.1. Résultats obtenus lors de l'enregistrement des scans SHG : | 92 |
| 1.2.2. Modèle électrostatique et modèle optique..... | 94 |
| 1.2.3. Résultats de la modélisation des scans SHG | 96 |
| 1.2.4. Discussion | 97 |
| 2. Polarisation des verres sodocalciques..... | 98 |
| 2.1. Mécanismes de polarisation dans les verres sodocalciques | 99 |
| 2.1.1. Analyses de la déplétion cationique par microsonde électronique..... | 99 |
| 2.1.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR | 101 |
| 2.1.3. Analyses couplées μ -SHG et μ -Raman..... | 104 |
| 2.1.4. Influence de l'atmosphère de polarisation sur l'intensité du champ électrique .. | 109 |
| 2.2. Cinétiques du traitement de polarisation sous air..... | 111 |
| 2.2.1. Influence du temps de polarisation sur le champ électrique..... | 111 |
| 2.2.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR | 112 |
| 2.2.3. Profils μ -SHG et μ -Raman en fonction du temps de polarisation..... | 114 |
| 2.2.4. Modélisation temporelle de la migration de H^+ sous champ..... | 116 |
| 3. Polarisation des Bio-verres | 118 |
| 3.1. Caractérisation de la polarisation par Spectroscopies IR | 119 |
| 3.1.1. Analyses en transmission | 119 |
| 3.1.2. Analyses en Réflexion..... | 121 |
| 3.2. Étude de la structure par micro-Raman..... | 123 |
| 4. Bilan sur la polarisation des verres silicates | 125 |
| Références Bibliographiques..... | 127 |

Chapitre V : Polarisation d'un verre borosilicate : le Duran

| | |
|---|------------|
| 1. Étude des mécanismes de compensation par spectroscopies IR | 135 |
| 1.1. Résultats obtenus par transmission IR : | 136 |
| 1.2. Résultats obtenus par réflexion IR : | 137 |
| 2. Caractérisation du traitement de polarisation sous air | 138 |
| 2.1. Études μ -Raman et μ -SHG de la zone polarisée sous air | 138 |
| 2.2. Étude de la stabilité de l'équilibre : $NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ | 142 |
| 2.3. Observation d'un Plasma lors de la polarisation..... | 147 |
| 2.3.1. Mesure du spectre d'émission du plasma sous air | 147 |

| | |
|---|------------|
| 2.3.2. Formation et cinétique du plasma..... | 149 |
| 3. Études de la polarisation sous différentes atmosphères | 150 |
| 3.1. Entités formées par le plasma..... | 151 |
| 3.2. Analyses en transmission IR | 151 |
| 3.3. Le cas de la polarisation sous argon | 152 |
| 3.4. Le cas de la polarisation sous un mélange argon-air | 153 |
| 3.5. Le cas de la polarisation sous un mélange argon-H ₂ O..... | 155 |
| 3.6. Le cas de la polarisation sous N ₂ | 156 |
| 3.7. Configuration de la zone polarisée | 157 |
| 3.7.1. Étude de la déplétion cationique par microsonde électronique | 157 |
| 3.7.2. Comparaison des profils obtenus en fonction de l'atmosphère de polarisation... .. | 158 |
| 3.8. Discussions sur le processus de formation d'entité N ₂ O ₄ | 160 |
| 4. Conclusion..... | 164 |
| Références Bibliographiques | 165 |
| | |
| Chapitre VI : Étude des propriétés physico-chimiques de la surface polarisée | 169 |
| | |
| 1. Modification de la topologie | 172 |
| 1.1. Influence de la composition du verre | 172 |
| 1.2. Influence du temps de polarisation..... | 174 |
| 1.3. Influence du couple température-tension de polarisation..... | 175 |
| 1.4. Influence des mécanismes de compensation | 177 |
| 1.5. Étude AFM de la surface polarisée | 178 |
| 2. Modifications de la mouillabilité..... | 183 |
| 2.1. Principe de la mesure de l'angle de contact | 183 |
| 2.2. La relation de Young : | 184 |
| 2.1. Influence de l'homogénéité chimique de la surface | 185 |
| 2.2. Influence de la rugosité de surface | 186 |
| 2.3. Le principe de l'électro-mouillabilité..... | 187 |
| 2.4. Mesure de l'angle de contact juste après polarisation | 188 |
| 2.5. Suivi du mouillage au cours du temps | 193 |
| 3. Étude de l'influence du champ électrique à la surface du verre | 196 |
| 3.1. Dépôts du RuPZn sur une lame sodocalcique polarisée | 198 |
| 3.2. Dépôts de RuPZn sur un Infrasil polarisé | 199 |
| 4. Étude de la réactivité de la surface polarisée..... | 204 |
| 4.1. Rappel sur les surfaces de silices | 204 |
| 4.2. Démarche expérimentale..... | 205 |
| 4.2.1. Choix de la molécule..... | 206 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.2. Modèle d'étude envisagé | 207 |
| 4.2.3. Choix des techniques de caractérisation..... | 208 |
| 4.2.4. Greffage covalent par silanisation | 210 |
| 4.2.5. Les substrats utilisés | 211 |
| 4.3. Greffage de la SAMs par silanisation | 212 |
| 4.4. Caractérisation de l'état de surface de la SAMs par AFM | 214 |
| 4.5. Caractérisation de la SAMs par spectroscopie UV-visible | 215 |
| 4.6. Caractérisation par PM-IRRAS..... | 216 |
| 4.7. Étude de la réponse SHG des SAMs sur les différents substrats | 217 |
| 4.7.1. Les différents systèmes attendus | 217 |
| 4.7.2. Étude des lames polarisées et greffées | 218 |
| 5. Conclusion..... | 221 |
| Références Bibliographiques..... | 222 |
| | |
| Conclusion générale | 225 |
| | |
| Annexes | 231 |

Introduction générale

Dans les domaines de la nanotechnologie ou la biotechnologie, le contrôle et le design de l'information chimique à la surface des matériaux représentent un enjeu de taille pour l'élaboration de nouveaux substrats présentant de nouvelles propriétés physico-chimiques. Ainsi, de nombreux travaux sont menés sur les réactions d'auto-assemblage moléculaires pour parvenir à maîtriser la modification chimique des surfaces dans la perspective de contrôler à la fois leur structuration, leur mise en forme et leurs propriétés. Néanmoins, pour avoir lieu ces réactions nécessitent des substrats actifs, des substrats, dont la surface présente une forte réactivité.

Les biomatériaux, par exemple, peuvent être bioactifs et interagir avec le corps humain. Dans ce contexte, plusieurs équipes de recherche se sont intéressés au traitement de polarisation thermique pour fonctionnaliser la surface d'un verre. La particularité de ce procédé est qu'il permet d'implémenter un fort champ électrique, de l'ordre de 10^{8-9} V/m, dans les premiers microns sous la surface du verre. La formation de ce champ interne est la conséquence directe de l'apparition d'une charge d'espace créée par la migration de cation au sein du matériau vitreux induit lors du traitement. De nombreuses applications peuvent alors être envisagées dans une multitude de domaines allant de la biologie à la photonique en passant par les nanotechnologies. Cependant ce traitement reste encore mal compris dans son ensemble.

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans ce domaine. La démarche adoptée est dans un premiers temps de mieux comprendre le traitement de polarisation dans son ensemble et d'élaborer une description globale du procédé de polarisation thermique permettant d'expliquer les divers mécanismes conduisant à la modification de l'interface vitreuse. Cette étape de compréhension est en effet primordiale pour pouvoir contrôler précisément les modifications physico-chimiques que ce procédé induit sur la surface des verres. Dans ce cadre, nous avons étudié les effets du traitement sur la structure du verre en fonction de différents paramètres dans la région où s'implémente le champ électrique. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux modifications des propriétés de surface des verres polarisés.

Dans ce but, les effets du traitement de polarisation thermique sur différents verres silicates ont été étudiés et caractérisés. Pour cela, l'ensemble des phénomènes à l'interface du verre

polarisé doit être considéré. D'abord, nous considérerons l'interface interne du verre pour comprendre l'impact du traitement de polarisation sur la structure du verre ainsi que l'implémentation du champ électrique. Une fois que les modifications internes du verre polarisé seront caractérisées, nous examinerons l'interface polarisée du verre avec son environnement, dans le but de comprendre les nouvelles propriétés physiques et chimiques de cette surface. Ces différentes étapes sont décrites en six chapitres.

Le premier chapitre présente les généralités sur les verres et le traitement de polarisation thermique. Il propose également un état de l'art sur la polarisation des verres silicates ainsi que sur les applications pour lesquelles ce procédé est utilisé. Plusieurs travaux basés sur les interactions entre la matière et un champ électrique sont abordés.

Le second chapitre passe en revue les différents appareils et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation des matériaux vitreux et leurs propriétés d'optique non linéaire induites par polarisation.

Le troisième chapitre expose le choix et l'étude des différents verres silicates utilisés dans notre démarche d'investigation.

Dans le quatrième chapitre, nous nous attacherons à la caractérisation des effets du traitement de polarisation dans la région sub-anodique de trois types de verres silicates. Lors de ces études l'influence de la composition du matériau sur la formation et l'implémentation du champ électrique sont abordées. Les mécanismes entrant en jeu lors du processus de polarisation y sont également discutés.

Le cinquième chapitre propose une description globale du procédé de polarisation thermique à travers l'étude des mécanismes de polarisation sous différentes atmosphères d'un verre borosilicate particulier, le Duran[®].

Le sixième chapitre s'attache à la description des interactions entre l'interface du verre polarisée et le milieu extérieur. Ainsi, plusieurs modifications physiques et chimiques de la surface polarisée sont mises au jour, allant de la modification topographique à la modification de la réactivité de surface.

Ce travail a été financé par l'Agence National de la Recherche dans le cadre de l'ANR PolarChem. Il a été mené sous la direction de Marc Dussauze et Vincent Rodriguez dans le Groupe de Spectroscopie Moléculaire au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux (ISM). Cette thèse a été réalisée grâce à de nombreuses collaborations notamment avec le groupe de Chimie Moléculaire et Matériaux (C2M de l'ISM) et avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Chapitre I : Les verres et la polarisation thermique

Sommaire du chapitre

| | |
|---|-----------|
| Chapitre I : Les verres et la polarisation thermique..... | 5 |
| 1. Généralités sur les systèmes vitreux | 8 |
| 1.1. Qu'est-ce que le verre ? | 8 |
| 1.2. Le phénomène de transition vitreuse..... | 8 |
| 1.3. La structure du réseau vitreux | 9 |
| 2. La polarisation thermique des verres..... | 13 |
| 2.1. Le traitement de polarisation thermique..... | 13 |
| 2.2. Polarisation des silices | 15 |
| 2.1. Polarisation des verres riches en cations | 17 |
| 3. Les applications de la polarisation thermique..... | 19 |
| 3.1. En électro-optique | 19 |
| 3.2. En microélectronique : le collage moléculaire | 20 |
| 3.3. Influence sur la Bio-activité | 22 |
| 4. Surface et champ électrique | 23 |
| 4.1. Auto-assemblage électrostatique..... | 23 |
| 4.2. Exemple de la modulation des propriétés de surface par un courant électrique | 24 |
| 4.3. Surface ferroélectrique polarisée..... | 25 |
| Références bibliographiques | 26 |

Chapitre I : Les verres et la polarisation thermique

1. Généralités sur les systèmes vitreux

Les hommes ont utilisé le verre depuis des millénaires : Les verres d'origine naturelle (obsidiennes) ont servi pour la confection d'outils tranchants (pointes de flèches, couteaux...). Les premières traces de verre produit par l'homme date du 3^{ème} millénaires avant J-C, ils apparaissent d'abord sous forme d'émail recouvrant les céramiques, puis sous la forme de pâte de verre. Dans l'antiquité, le verre est un matériau de décoration utilisé pour la confection de bijoux. Au cours du temps, la composition des verres a évolué et s'est diversifiée au gré des innovations technologiques et des besoins pour devenir à ce jour, un matériau couramment utilisé et indispensable au quotidien. On côtoie et on croise ainsi une multitude d'objets en verre tous les jours allant des simples vitres aux fibres optiques. La recherche progresse donc vers des systèmes de plus en plus complexes à l'interface entre plusieurs technologies comme par exemple le développement des laboratoires sur puces ("lab-on-a-chip"). Le travail des industriels et des chercheurs permet d'adapter au mieux la composition de ces matériaux vitreux pour permettre le développement de nouvelles applications. ^[1]

1.1. Qu'est-ce que le verre ?

Zarzycky définit le verre comme un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse. ^[1] Différentes voies de synthèse sont possibles pour la fabrication des verres, certaines font intervenir des réactions en phases liquide ou gazeuse qui permettent d'obtenir directement une structure amorphe et d'autres se basent sur la désorganisation de systèmes cristallins. La méthode de fabrication la plus répandue pour les verres reste la voie thermique qui consiste à figer un liquide surfondu : c'est-à-dire présentant une viscosité suffisamment élevée (10^5 à 10^7 poises). Tout comme celle des liquides, la structure des verres est désordonnée, elle ne présente pas d'ordre à longue distance, mais si on change d'échelle d'observation, un ordre à courte et moyenne distances apparaît. Cet ordre local est dû à l'arrangement entre eux des atomes les plus proches.

1.2. Le phénomène de transition vitreuse

La transition vitreuse, notée T_g , correspond à la température à laquelle se fait la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux. Un simple graphique permet de comprendre le procédé d'un point de vue thermodynamique, en traçant l'évolution du volume spécifique (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température (cf. figure 1).

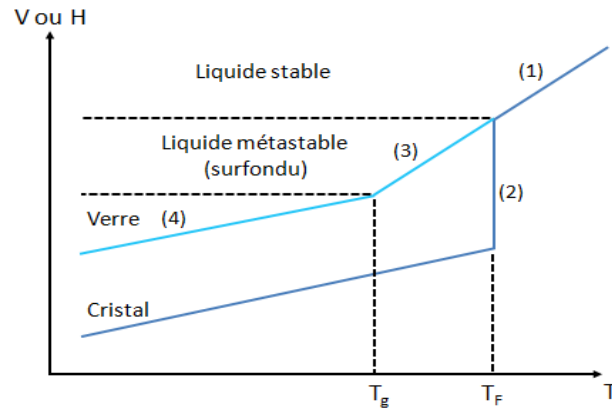


Figure 1 : Variation du volume spécifique et de l'enthalpie en fonction de la température pour un système vitreux lors de la transition entre l'état solide et liquide.

Pour synthétiser un verre, les matériaux de base sont mélangés et chauffés à haute température jusqu'à obtenir un liquide fondu homogène. Lors du refroidissement de ce liquide (zone 1), le volume spécifique diminue linéairement jusqu'à sa température de fusion (T_f). La diminution de la température peut dès lors se faire selon deux procédés : le liquide peut soit se cristalliser, soit rester sous la forme d'un liquide métastable (on parle de liquide surfondu). Dans le premier cas, la cristallisation s'accompagne d'une brusque variation du volume spécifique qui engendre une discontinuité dans la zone 2 marquant la transition de l'état liquide à un état solide ordonné.

Dans le second cas, le liquide surfondu au contraire voit son volume spécifique diminuer avec la température de manière linéaire (zone 3) dans la continuité de l'état liquide précédent (zone 1). A une certaine température, la pente diminue pour prendre une valeur voisine de celle du cristal. Cette variation de la courbe de refroidissement montre le passage de l'état de liquide surfondu à l'état vitreux ; ce phénomène correspond à la transition vitreuse (T_g). Au cours de cette transition, la mobilité des espèces présentes au sein du liquide surfondu diminue progressivement avec la température. Dans le même temps, la viscosité du liquide augmente (au passage de T_g la viscosité est voisine de 10^{13} poises) jusqu'à ce que le liquide surfondu se fige pour former un verre. ^[1] La température de transition vitreuse T_g varie selon la vitesse de refroidissement : Plus le refroidissement est rapide et plus T_g sera élevée. Inversement, plus le refroidissement est lent, plus basse sera la température de transition vitreuse. ^[1]

1.3. La structure du réseau vitreux

Différents matériaux permettent de synthétiser un verre : des composés inorganiques ou organiques. Les verres les plus couramment utilisés dans l'industrie sont formés à base

d'oxydes (SiO_2 , B_2O_3 ...).

En 1932, Zachariasen ^[2] a établi les règles nécessaires à un oxyde pour former un verre :

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant un cation doit être petit (3 ou 4).
- 2- Chacun des oxygènes ne doivent pas être lié à plus de 2 cations.
- 3- Les polyèdres sont reliés entre eux par un sommet mais jamais par une arête ou une face.
- 4- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Zachariasen a alors classé les oxydes permettant l'élaboration d'un verre en trois catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les composés intermédiaires.

| <i>Formateurs</i> | <i>Modificateurs</i> | <i>Intermédiaires</i> |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| SiO_2 | Li_2O | Al_2O_3 |
| GeO_2 | Na_2O | PbO |
| B_2O_3 | K_2O | ZnO |
| P_2O_5 | CaO | CdO |
| As_2O_3 | BaO | TiO_2 |
| As_2O_5 | | |
| V_2O_5 | | |

Tableau 1 : Tableau de la classification de certains oxydes selon Zachariasen. ^[1, 2]

- **Les formateurs de réseaux** sont des éléments qui se suffisent à eux-mêmes pour former un verre. Ce terme se réfère donc aux oxydes comportant un cation qui associé à l'oxygène forment seuls un réseau vitreux. Ces éléments présentent une électronégativité intermédiaire et forment des liaisons ionocovalentes avec l'oxygène. Par extension, on parle également de cations formateurs de réseaux.

- **Les oxydes modificateurs de réseaux**, seuls ne permettent pas la synthèse d'un verre. Ils sont utilisés pour faciliter l'élaboration des verres ou modifier leurs propriétés. L'ajout de ce type de composé permet la diminution du point de fusion et de la viscosité. Les oxydes modificateurs viennent s'insérer dans la matrice vitreuse en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons. Certains oxygènes pontants (A-O-A, également symbolisés par \emptyset), qui liaient deux cations formateurs de réseaux (A), sont ainsi transformés en oxygènes non pontants (A-O⁻). Le réseau vitreux d'origine se trouve alors dépolymérisé, les cations modificateurs se placent au voisinage des liaisons rompues (A-O⁻) et assurent la neutralité du système. Les liaisons, que ces éléments forment avec l'oxygène, sont plus ioniques que celles des formateurs.

Prenons l'exemple de la silice SiO_2 , si un oxyde modificateur tel que Na_2O est ajouté, deux cations Na^+ et un oxygène supplémentaires sont introduits dans le réseau vitreux provoquant la rupture d'un pont Si-O-Si. L'oxygène supplémentaire apporté va compenser la perte de liaison d'un des siliciums pour former 2 oxygènes non pontants (Si-O^-). Les 2 charges négatives générées sont alors compensées par la présence des 2 cations Na^+ . La neutralité de l'ensemble est ainsi conservée. Dans le cas d'un cation divalent comme Ca^{2+} , un seul cation est nécessaire au maintien de l'électro-neutralité.

Les différentes structures d'un réseau vitreux sont illustrées par des schémas plans dans la figure 2 ci-dessous d'après Zachariasen. ^[2] Le premier schéma (a) présente une structure fictive d'une phase cristalline de type A_2O_3 , tandis que le schéma (b) montre sa structure vitreuse. Le dernier schéma (c) présente le même réseau dans lequel ont été insérés 2 types de cations modificateurs : Na^+ et Ca^{2+} . La dépolymérisation du réseau vitreux y est nettement visible. Dans la littérature, il est courant de comparer les représentations schématiques 2D d'une structure vitreuse de type A_2O_3 (composée d'entités triangulaires) avec celle d'un verre silicate (type SiO_2). Les tétraèdres de silicium sont alors représentés dans le plan par leurs bases triangulaires.

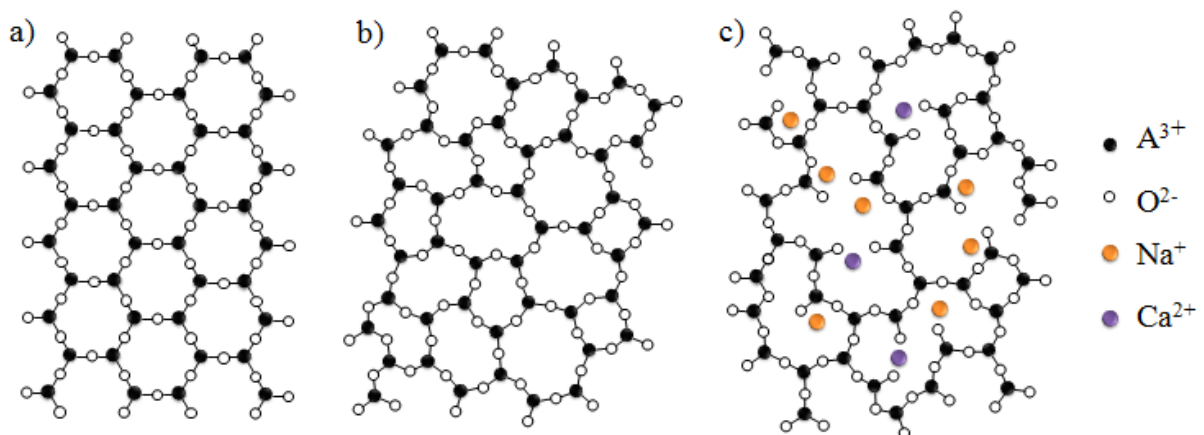


Figure 2 : Représentation schématique plane d'un réseau sous une forme cristalline de type A_2O_3 a) ; sous forme vitreuse b) et avec 2 cations modificateurs c). ^[1,2]

Ce modèle à l'origine développé par Zachariasen en 1932, permet de décrire la structure d'un matériau vitreux représenté sur la figure 2 ci-dessus ; la structure amorphe (b) se différencie de celle du cristal (a) en autorisant la variation des angles de liaison pour induire un désordre dans la structure tout en conservant son intégrité chimique. L'introduction de cations modificateurs, tels que Na^+ ou Ca^{2+} dans le système (cf. figure 2.b), induit des changements chimiques qui conduisent aux ruptures de liaisons Si-O-Si et donc à une dépolymérisation du réseau vitreux qui a pour effet d'augmenter le désordre structural. Dans le cas d'un réseau

silicate, les tétraèdres formant la matrice vitreuse présentent différents états de polymérisation, ils sont généralement notés Q^n , où n est le nombre d'oxygènes pontants (Si–O–Si) par tétraèdre de silicium (cf. figure 3).

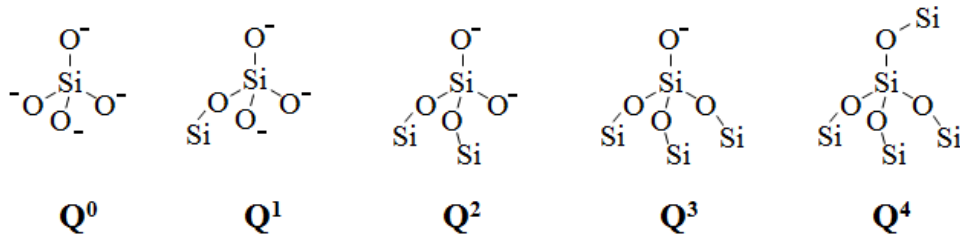


Figure 3 : Schémas des différents tétraèdres de silicium Q_n . [3]

La valeur moyenne de n est déterminée par la composition du verre, cependant localement la distribution des oxygènes non pontants peut varier suivant la relation suivante :

$$2Q^n = Q^{n-1} + Q^{n+1} \quad (1)$$

Le modèle de Zachariasen est en bon accord avec l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour sonder de manière indirecte la structure du verre. Récemment, en 2012, une équipe de chercheurs américains a réussi à réaliser une image à l'échelle atomique de la structure d'un réseau silicate en 2D déposé sur du graphène par ADF-STEM (Annular Dark-Field Scanning TEM). [4] Leurs résultats prouvent directement la validité du modèle élaboré par Zachariasen il y a presque 100 ans...

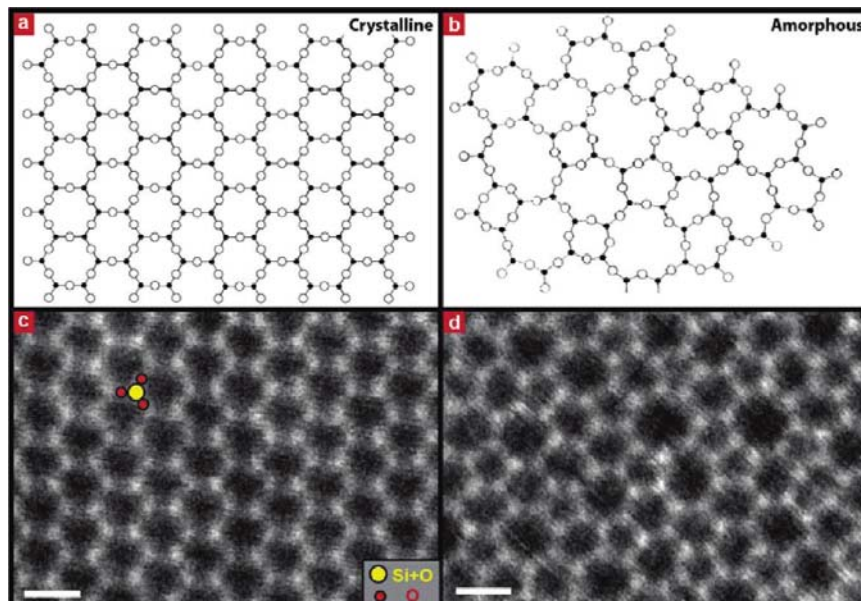


Figure 4 : Images de résolution atomique de la structure 2D d'un verre SiO_2 obtenues par Huang et al [4]

- **Les oxydes intermédiaires** peuvent jouer différents rôles, ils sont **modificateurs ou formateurs** selon leurs environnements chimiques. En présence de formateurs de réseaux, ils prennent le rôle de modificateurs de réseau. Tandis qu'en présence de modificateurs, ils jouent le rôle d'un formateur de réseau. La composition du verre détermine leurs comportements. Cependant ils ne se suffisent pas à eux-mêmes pour former un verre.

L'un des exemples les plus répandus est l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 : Lorsque cet oxyde est introduit dans une silice, le cation Al^{3+} adopte une coordinence 6 et joue un rôle de modificateur de réseau. Si le verre dans lequel il est introduit comporte déjà des modificateurs, le cation Al^{3+} va se substituer à un Si^{4+} dans le réseau vitreux au voisinage d'un cation, par exemple Na^+ , et permettra de compenser la charge négative de la structure obtenue. En présence de formateurs de réseaux, le cation Al^{3+} prendra le rôle de modificateur de réseau. Tandis qu'en présence de modificateurs, il jouera le rôle d'un formateur de réseau.

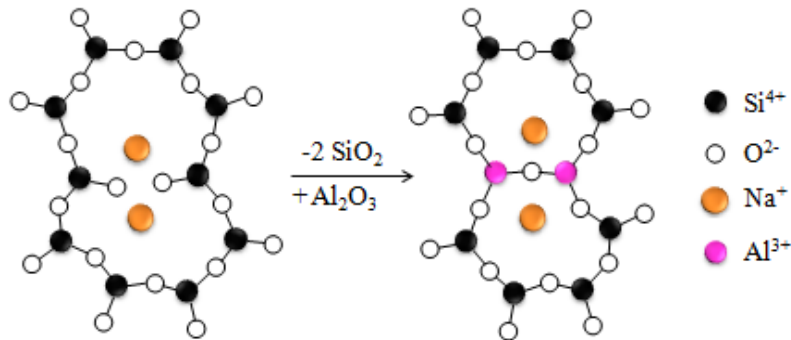


Figure 5 : Illustration de la substitution de 2 molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre silicate. [5]

2. La polarisation thermique des verres

2.1. Le traitement de polarisation thermique

Le traitement de polarisation thermique (ou poling en anglais) correspond à un traitement thermique assisté par un champ électrique. Ce procédé s'effectue à une température inférieure à celle de la transition vitreuse avec un champ électrique appliqué supérieur à 10^6 V/m (1kV/mm).

Techniquement, le traitement consiste à placer une lame de verre entre deux électrodes (cf. figure 6). Une fois que ce système est à la température de polarisation souhaitée, une tension de l'ordre de quelques kV est appliquée. L'échantillon reste sous tension à sa température de polarisation pendant le temps du traitement, avant d'être ramené, toujours sous

champ à température ambiante. Le système se retrouve alors "figé" et la tension peut alors être coupée. La lame de verre est polarisée.

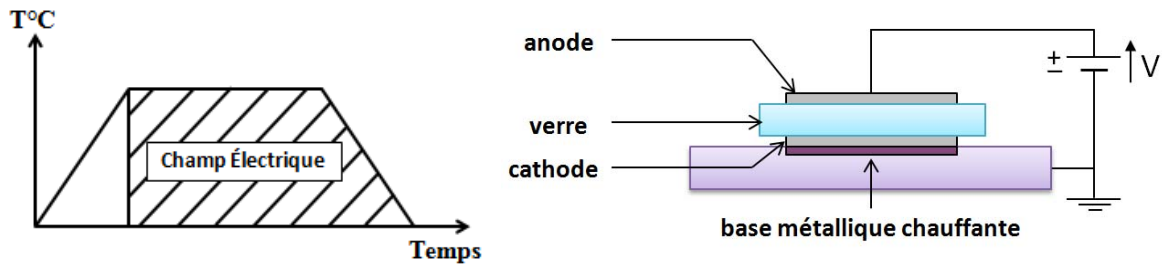


Figure 6 : Schémas de principe de la polarisation thermique.

Lors du traitement, l'action combinée de la température et de la tension va induire une dissociation de charges dans la structure du verre. Les cations mobiles (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) présents dans le verre vont alors migrer de l'anode vers la cathode [6] [7] et créer une zone de déplétion en cations sous l'anode.

La figure 7 ci-dessous présente l'exemple d'un profil de concentration en sodium d'un verre sodocalcique en fonction de la profondeur sous l'anode :

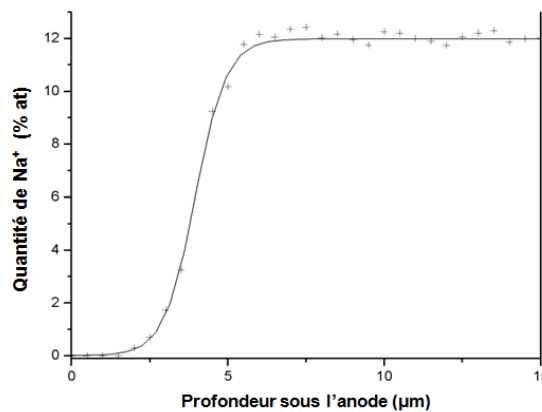


Figure 7 : Exemple du profil de la quantité de sodium en fonction de la profondeur sous l'anode (en % at).

Une zone de déplétion totale en sodium est formée sous l'anode après polarisation d'un verre. La quantité de cation mobile présent dans la structure du verre apparaît dès lors comme un paramètre clé qui va influencer directement la portée des modifications subies par le réseau vitreux au cours du traitement. **Or, la quantité et la nature des porteurs de charges qui se mettent en mouvement dépendent étroitement de la nature du verre.**

De plus, la dissociation des charges induit dans le matériau la création d'un champ électrique interne (E_{int}). ^[6] Ce procédé rend le matériau traité actif en Optique Non Linéaire (ONL). En effet, la présence du champ électrique statique va produire dans le verre un signal de génération de seconde harmonique (GSH ou SHG pour Second Harmonique Generation en anglais) :

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 3 \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \cdot E_{int} \quad (2)$$

La polarisation thermique est un traitement qui au premier abord apparaît relativement simple, puisqu'il s'agit d'une migration de cations assistée par champ électrique. Cependant, un grand nombre de paramètres peuvent modifier les effets du traitement notamment :

- **La composition du verre.**
- **La nature des électrodes** : en contact ou non avec le verre.
- **L'atmosphère** de polarisation (air, argon, azote ou vide).
- **Influence du temps** de polarisation, de **l'épaisseur** de la lame de silice polarisée et de **la tension** appliquée.

C'est pourquoi dans un premier temps nous nous intéresserons aux verres possédant une structure simple et donc peu de cations : les silices vitreuses. Ces verres désignés sous le terme de "fused silica" sont composés à plus de 99% de SiO_2 et présentent de faibles taux d'impuretés entre 100 et 1000 ppm. Dans un second temps, nous irons vers des verres aux compositions plus complexes et riches en cations.

2.2. Polarisation des silices

La première observation d'un signal de SHG lié au champ électrique implémenté dans une silice polarisée thermiquement a été faite en 1991 par Myers. ^[8, 9] L'expérience consistait à chauffer une lame de silice (SiO_2) à une température comprise entre 250 et 325°C puis à appliquer une différence de potentiel de 3-5 kV pendant un certain temps avant de revenir toujours en présence de ce champ électrique à température ambiante (cf. figure 6). Myers a utilisé la technique des franges de Maker pour mesurer la susceptibilité diélectrique du 2nd ordre ($\chi^{(2)}$) de la silice polarisée. Il a déterminé une susceptibilité $\chi^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$ après polarisation. ^[8]

Depuis, les silices vitreuses pures polarisées ont été largement étudiées et caractérisées.^[6, 8-11] Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser la polarisation des silices : La réponse ONL induite a été quantifiée par la mesure des franges de Maker.^[8] Des méthodes de scan laser (μ SHG), d'attaque à l'acide fluorhydrique^[12] ou de spectrométrie par rétrodiffusion d'ions^[11] ont permis de sonder la migration des cations dans le verre polarisé et de localiser la zone d'ONL sous l'anode. Dans la littérature, la zone polarisée s'étend sur des épaisseurs allant de quelques microns à la centaine de microns selon les protocoles expérimentaux.^{[11][13]}

Les premiers modèles théoriques permettent de modéliser la migration des cations assistée par champ électrique ainsi que la réponse d'ONL associée. Mais ces modèles sont limités à une ou 2 espèces mobiles et ne sont valides qu'avec des conditions aux limites strictes (électrodes bloquantes : chimiquement inertes...). Ils sont donc restrictifs et ne permettent pas d'expliquer entièrement les résultats expérimentaux obtenus.^[6, 9]

En 2002, Quiquempois et al^[14, 15] ont cherché à développer un modèle plus réaliste pour décrire la polarisation des silices vitreuses. Ils sont partis du principe que la conduction au sein des verres silicates est majoritairement due aux porteurs de charges mobiles alcalins (tels que Na^+ , K^+ , Li^+ etc.) qui migrent sous l'action du champ électrique. Pour décrire au mieux l'effet du traitement de polarisation, ils ont intégré la dissociation et la recombinaison de plusieurs porteurs de charges intervenant au cours du procédé de polarisation dans leur modèle de migration des charges.

Ils ont donc adapté le modèle de "Proctor et Sutton"^[16] qui permet de déterminer la distribution des charges dans un verre de silice soumis à un champ électrique au cas du traitement de polarisation thermique. C'est-à-dire, pour de forte tension, en prenant en compte la diffusion thermique des porteurs de charges. En partant du principe que l'épaisseur de l'échantillon est petite devant la taille des électrodes, ce modèle peut être limité à une dimension. Ce modèle repose sur plusieurs postulats :

- a) Les charges négatives sont considérées comme immobiles en comparaison avec les charges positives ce qui entraîne la dissociation des charges lors de la migration des cations. Lors du processus de polarisation, l'échantillon est soumis à la fois à un champ électrique et à une forte température ce qui a pour effet d'augmenter la conduction du verre et donc la mobilité des cations par activation thermique.
- b) Les porteurs de charges ne peuvent pas traverser les électrodes. La neutralisation des ions à la cathode et l'injection de charges à l'anode sont négligées.

En se basant sur ces hypothèses de travail, Quiquempois et al ^[14] ont obtenu l'expression du champ électrique en fonction de la profondeur x sous l'anode :

$$E(x) = \sqrt{\frac{2c_0e}{\varepsilon} - (V_{app} - V_t) + (E_t)^2} - \frac{2c_0e}{\varepsilon} x, \quad (3)$$

Où : c_0 : est la concentration moyenne en cations ou anions,

V_{app} : la tension de polarisation thermique (V) et

V_t : la tension seuil (V).

ε : la permittivité du matériau

E : le champ électrique appliqué à l'échantillon durant la polarisation ($V.m^{-1}$),

L'épaisseur de la zone de déplétion L_{zp} en cation est donnée par l'expression :

$$L_{zp} = \Delta = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{c_0e} - (V_{app} - V_t)}, \quad (4)$$

Après comparaison avec leurs données expérimentales, Quiquempois et al concluent que dans le cas de la polarisation des silices vitreuses leurs postulats sont valides : **(i) les charges négatives peuvent donc être considérées comme immobiles et (ii) les échanges ioniques aux électrodes peuvent être négligés.**

Cette équipe a également obtenu un résultat important : ils ont remarqué que l'intensité du signal SHG dépend directement de la tension appliquée lors du traitement de polarisation thermique. **Ils ont ainsi établi une relation linéaire entre la racine carrée de l'intensité SHG et la tension de polarisation.** ^[14] En outre, ils ont mis en évidence la présence d'une tension de seuil, notée V_t , avant laquelle le procédé de polarisation thermique n'est pas efficace (où aucun champ électrique n'est implémenté). Dans leur expérience sur la polarisation d'une lame d'infrasil de 1 mm d'épaisseur, **Quiquempois et al déterminent une tension seuil de 900 V.** ^[14]

2.1. Polarisation des verres riches en cations

Les verres riches en cation présentent généralement une conductivité ionique plus importante. En effet, cette dernière augmente avec le nombre de porteurs de charges libres (cations modificateurs). Cela peut entraîner des problèmes lors de la polarisation de ces verres riches, car ils sont alors plus sensibles aux claquages électriques pour de faibles tensions. Pour remédier à ce problème, il est possible d'augmenter progressivement la tension par paliers

successifs. [17] En outre, ces verres sont également sujets aux réactions électrochimiques à l'interface entre le verre et les électrodes.

Deux axes de recherche concernant la polarisation des verres riches en cations se sont développés. Ainsi, une communauté scientifique s'est intéressée à la polarisation pour induire des propriétés d'optique non linéaire dans les verres polarisés pour des applications dans le domaine de la photonique. L'autre communauté a utilisé le traitement de polarisation comme une technique de collage moléculaire assistée par champ électrique, en anglais on parle d'"anodic bonding" pour des applications dans le domaine de la microélectronique.

Les premières études sur la polarisation des verres riches en cations alcalins ont été réalisées par Carlson et al. [18-21] Dans leurs travaux, ils montrent qu'une zone de déplétion ionique se forme à l'interface anode-verre polarisée. Ils observent également que la migration des cations mobiles de l'anode vers la cathode est compensée par l'injection d'entités positivement chargées de type H_3O^+/H^+ ou la migration d'oxygènes chargés négativement vers l'anode. [18-21] Ce fait est maintenant bien connu et admis par l'ensemble de la communauté scientifique travaillant sur la polarisation des verres. Ce mécanisme de compensation lié aux départs des cations mobiles lors du traitement de polarisation peut être décrit comme un processus d'échange ionique assisté par un champ électrique.

Plus généralement, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que deux mécanismes de compensations différents ont lieu selon la nature des électrodes :

- Un mécanisme de compensation qui vient du matériau lui-même, avec la réticulation (ou polymérisation) du réseau vitreux. [22]
- Un mécanisme de compensation basé sur un processus d'échange ionique. [23]

Récemment, l'idée d'une possible migration des porteurs de charges négatifs, tels que les anions d'oxygène ou les électrons, a été présentée. [24] [25] [26] Dans ce sens, plusieurs études rapportent l'observation d'une zone de déplétion en oxygène après "anodic bonding". [24] [27] La possibilité d'une conduction électronique a été considérée par Krieger [28], par Lipovskii [29] lors de la polarisation de verre contenant des nanoparticules métalliques ainsi que par Mariappan et Roling [30] lors de l'étude de la polarisation d'un verre phospho-silicate composé d'environ 50% molaire d'oxyde de sodium et calcium.

Malgré, ces nombreuses avancées réalisées dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la polarisation, ce procédé reste encore mal compris.

3. Les applications de la polarisation thermique

La polarisation des verres présente des intérêts dans des domaines très variés allant de la photonique aux biomatériaux. La recherche concernant la polarisation des verres s'est orientée vers trois principaux domaines d'application : la microélectronique, la photonique et plus récemment la biologie.

3.1. En électro-optique

La polarisation thermique a été largement utilisée pour induire des phénomènes d'Optique Non Linéaire (ONL) du second ordre dans différents matériaux amorphes tels que les verres. En effet, la formation d'un champ électrique local permet de briser la centro-symétrie du verre et induit un $\chi^{(2)}$ le verre (cf. équation 2). Ces propriétés d'ONL sont généralement utilisées pour développer des matériaux ou des systèmes optiques actifs permettant la conversion de fréquence ou un quasi-accord de phase pour des applications photoniques et électro-optiques.

- **Propriétés de quasi-accord de phase pour la conversion de fréquence**

Dans ce contexte, les deux principales méthodes utilisées reposent sur le contrôle spatial de la localisation du champ électrique qui doit présenter une certaine périodicité. Ces méthodes consistent alors soit (i) à polariser une zone macroscopique, puis à effacer localement le champ électrique, soit (ii) à utiliser une électrode présentant la structure périodique voulue lors de la polarisation.

Dans la silice polarisée, la longueur de cohérence est assez large (autour de 30-40 μm pour une harmonique à 532 nm) ces ordres de grandeurs sont compatibles avec les techniques de lithographie actuelles utilisant des masques et/ou le design d'électrode. Plusieurs travaux de recherche rapportent l'utilisation de ces procédés :

Ainsi Chao et al. ^[31] rapportent la création de canaux présentant des propriétés de guide d'onde dans une silice vitreuse polarisée dopée en ions germanates. Ils utilisent une technique de lithographie pour préparer un masque d'aluminium directement sur la surface du verre et graver les lignes pour contrôler l'implantation des ions Ge^{2+} dans l'échantillon ainsi préparé. Après dopage, l'échantillon a été polarisé pour induire les propriétés d'ONL. Un masque est de nouveau utilisé pour effacer le signal SHG à l'extérieur des lignes dopées par une irradiation laser UV pulsée de 4-6 ns avec une puissance de 8 mJ. Ils obtiennent alors un système présentant une efficacité de conversion normalisée de $6,1 \times 10^{-4} \text{ \%}/\text{W}/\text{cm}^2$ pour un $\chi^{(2)}$ effectif de 0,03 pm/V.

De la même manière, des propriétés d'ONL ont été implantées sous forme de grille en utilisant un traitement de polarisation uniforme couplé à un effacement du signal SHG par un rayonnement X d'après Li et al. [32]. Ils rapportent alors une efficacité de conversion SHG normalisée de $2 \times 10^{-5} \text{ \%}/\text{W}/\text{cm}^2$ pour un $\chi^{(2)}$ effectif de 0,0075 pm/V.

Un système plus efficace a été présenté par Fadge-Pedersen et al. [33] en utilisant des électrodes périodiques. Ils rapportent alors l'observation d'un fort contraste du signal SHG et d'un contrôle précis du quasi-accord de phase présentant une efficacité de conversion normalisée de $1,4 \times 10^{-35} \text{ \%}/\text{W}/\text{cm}^2$ pour un $\chi^{(2)}$ effectif de 0,13 pm/V.

- **Modulation de fréquence**

L'utilisation de fibres optiques vitreuses polarisées a également été étudiée dans la perspective de compenser la faiblesse du coefficient d'ONL des silices en augmentant le chemin optique.

Dans ce cadre, deux techniques sont utilisées pour polariser une fibre vitreuse : (i) l'une en appliquant une électrode périodiquement sur une fibre de forme de D (demi-cylindrique) [34] [35] ou (ii) en incorporant les électrodes dans une fibre comportant un système de double trous. [36] [37] Les premiers résultats obtenus par Pruneri et al. sont encourageant et exposent une efficacité de doublage de fréquence de 20%. [34]

Plusieurs fibres permettant une modulation électro-optiques ont été réalisées. Récemment, il a été montré qu'un système de fibre à double trou équipé d'électrodes portant le même potentiel permettait d'induire un fort et stable un $\chi^{(2)}$ effectif. [37]

La littérature montre que des progrès intéressants ont été réalisés dans l'utilisation des silices vitreuses polarisées pour le développement de systèmes photoniques actifs et ce malgré les limites induites intrinsèquement par la faible réponse d'ONL de ces verres. En effet, la réponse d'ONL d'un verre polarisé dépend étroitement de sa composition. Le développement d'un système plus efficace basé sur un $\chi^{(2)}$ plus fort nécessitera, dès lors, de travailler avec des verres de compositions différentes et optimisées.

3.2. En microélectronique : le collage moléculaire

La fabrication des processeurs et des composants électroniques n'a cessé d'évoluer ces 50 dernières années avec l'avènement de l'informatique et du numérique. Les systèmes élaborés sont de plus en plus petits et complexes. Pour développer ces systèmes micro et nano-électromécaniques (MEMS ou NEMS), les chercheurs se sont intéressés au collage

moléculaire. **Ce procédé se réfère à l'adhésion de 2 surfaces solides sans utiliser de couche de colle intermédiaire. Il permet d'assurer une liaison et/ou une encapsulation mécaniquement stable et hermétique.**

Dans la littérature, la liaison silicium-isolant a largement été étudiée (SOI : silicon-on-insulator). Des liaisons moléculaires directes établies entre les substrats permettent ainsi d'envisager la fabrication de nouveaux systèmes basés sur des liaisons entre deux wafers de silicium, entre un wafer de silicium et un verre ou entre deux substrats vitreux... [38-40]

Le collage moléculaire assisté par un champ électrique ou "anodic bonding" s'applique généralement entre un wafer métallique et un matériau isolant. Dans ce cas, le procédé de polarisation thermique est utilisé pour induire la formation de liaisons covalentes entre l'anode et le substrat polarisé d'où le terme anglais "d'anodic bonding". En 1968, Pomerantz et al. ont déposé un Brevet sur le collage moléculaire par "anodic bonding". [41] Wallis et Pomerantz rapportent l'utilisation de ce nouveau procédé pour lier un métal et un verre à basse température. **Le scellage est accompli en 1 minute en appliquant un voltage de quelques centaines de volts.** Ils détaillent l'exemple de ce procédé pour lier un wafer de silicium et une lame de verre pyrex sous air. [25] Les auteurs ont choisi de travailler le plus simplement possible, sous air, et précisent que le procédé fonctionne sous oxygène, sous azote et sous hydrogène. Les tensions utilisées varient généralement entre 200 et 2000 V. La limite est déterminée par la tension de claquage du système. [25, 41]

L'utilisation de la polarisation thermique ouvre de nouvelles perspectives en modifiant les contraintes liées au collage moléculaire classique :

- **Le temps :** Les auteurs rapportent des temps de collages effectifs compris entre 1 et 5 minutes à basse température. En effet, à température ambiante, Gösele et Tong rapportent la formation de liaisons fortes entre deux wafers de silicium par voie classique après plusieurs jours à une température de 200°C. [39] La polarisation permet donc un gain de temps non négligeable même si le système scellé nécessite une redescende en température contrôlée.
- **La température :** Le collage moléculaire se fait avec des températures généralement plus faibles lorsqu'il est assisté par champ électrique. La température de traitement varie entre 200 et 400°C selon les matériaux traités. Par voie classique, les températures de recuit varient entre 800 ou 1200°C [39, 40, 42, 43] ces températures limitent le choix des matériaux. En effet, la variation de température est susceptible d'induire des contraintes mécaniques à la jonction des deux substrats si la différence entre leurs coefficients d'expansion thermique est trop grande. Par exemple, dans le cas des systèmes silicium-sur-isolant, les

verres les plus utilisés sont les borosilicates à cause de leur bonne corrélation avec la dilatation thermique du silicium. [25, 39, 41, 42, 44]

Dans la littérature, la polarisation thermique appliquée au collage moléculaire a été particulièrement étudiée pour la liaison entre un wafer de silicium et une lame de verre borosilicate. [24, 26, 45, 46] Les applications de cette technologie ne se limitent pas au domaine de la micro-électronique. En effet, ce procédé a également été utilisé pour la fabrication de micro-détecteurs de pression [47], pour l'élaboration de systèmes micro- et nano-fluidiques [48-50], pour le packaging de systèmes Micro-Opto-Électromécaniques et biologiques [51, 52].

3.3. Influence sur la Bio-activité

Depuis les années 70, la recherche sur les biomatériaux notamment sur les **implants** s'est développée. Le remplacement des tissus malades ou laissés par un matériau synthétique de substitution est un enjeu de taille dans le domaine médical. [53, 54] C'est pour répondre à ce besoin que Henche élabore les premiers bio-verres en 1969. [53] Dès lors, les chercheurs se sont intéressés à l'assimilation de ces biomatériaux par l'organisme. [54-56] Les bio-verres bioactifs sont généralement utilisés pour leur capacité à former de fortes liaisons avec les tissus osseux via des échanges ioniques conduisant à la création de cristaux d'hydroxyapatite à leurs surfaces. Ces matériaux vitreux, particulièrement riches en cations, sont généralement constitués d'un mélange de silice (45 à 60% de SiO_2), d'oxyde de calcium (18 à 20% de CaO), de sodium (6 à 25% de Na_2O) et de phosphore (3 à 10% de P_2O_5). [53-56] Plusieurs équipes de recherche ont rapporté une influence positive du traitement de polarisation thermique sur la bio-activité de ces matériaux. [57] [58] [59] [60] Mariappan et al. [57] ont étudié la bio-activité de la surface d'un bio-verre après polarisation en suivant la formation d'hydroxyapatite (HA) par immersion dans une solution de fluide corporel artificiel. Ils ont observé une formation plus rapide de cristaux d'HA à la surface du verre côté anode par rapport à la surface du verre non polarisé.

4. Surface et champ électrique

4.1. Auto-assemblage électrostatique

Dans le domaine de la nanotechnologie, l'auto-assemblage de nano-objets est un processus spontané bien connu qui mène à la formation d'agrégats ou de réseaux organisés. Cette technique est largement utilisée pour l'élaboration de nanostructures. Ces édifices sont généralement construits selon une approche ascendante, de type "bottom-up", où la nanostructure est réalisée par dépôts successifs couches par couches grâce à des interactions entre les nano-objets. Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent l'auto-assemblage électrostatique de molécules ou de particules chargées. [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67] Dans ce type d'auto-arrangement, les interactions entre les objets sont de type Van der Waals. Le principe est simple : les objets portant une charge de signe opposé s'attirent, tandis que les objets portant une charge de même signe se repoussent. Le schéma suivant illustre le principe de la formation de ce type d'auto-assemblage :

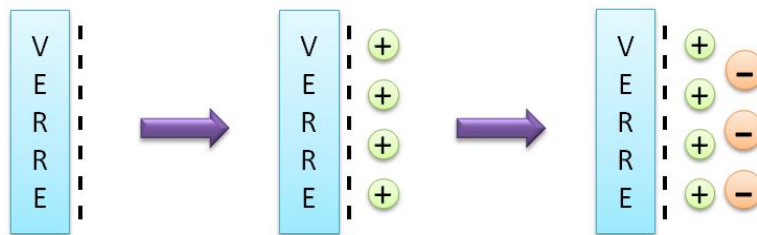


Figure 8 : Schéma de principe de l'auto-assemblage électrostatique. [63]

Ainsi ce type d'auto-assemblés électrostatiques multicouches a été utilisé pour réaliser divers édifices : des films polymères [61], des assemblages de particules colloïdales [63], de dendrimères [62]

Récemment, Nidetz et Kim ont rapporté l'élaboration et le contrôle précis du nombre de nanoparticules d'or auto-assemblées. [68] Les chercheurs ont adopté une approche descendante, "top-down", en déposant des nanoparticules d'or chargées négativement sur une surface nano-structurée positivement chargée. Un wafer de silicium a été fonctionnalisé avec un aminosilane la surface préalablement activée par faisceau d'électrons via une technique de lithographie. Nidetz et Kim contrôlent le nombre de nanoparticules auto-assemblées en contrôlant la taille des zones activées. [68] Ils sont ainsi capables d'isoler une nanoparticule sur leur substrat.

4.2. Exemple de la modulation des propriétés de surface par un courant électrique

L'information chimique à la surface est contrôlée via un stimulus externe qui induit la commutation (le "switch") des molécules greffées sur la surface. La plupart des systèmes de commutation se base sur un stimulus optique qui induit un changement de conformation des molécules photo-commutables greffées sur la surface. Toutefois, Lahann et al. [69] ont publié un système innovant en réalisant un design de surface capable d'induire un changement de mouillabilité en réponse à un potentiel électrique. Pour élaborer ce système, ils ont d'abord greffé une molécule précurseur sur un substrat d'or (cf. figure 9 "Precursor"). Les auteurs ont utilisé cette molécule pour obtenir une monocouche suffisamment dense pour permettre une variation de la mouillabilité mais comportant également un espacement entre les molécules suffisant pour permettre leur changement de conformation. Le précurseur greffé est par la suite hydrolysé pour laisser place à une tête ionique carboxylate et former une monocouche de molécule de MHA ou (16-Mercapto)hexadecanoic acide (en rouge sur la figure 9). La surface ainsi obtenue est hydrophile et Lahann et al. [69] observent un mouillage total. Sous l'application d'un potentiel électrique, la tête hydrophile anionique va être attirée vers la surface du substrat et la molécule de MHA va changer de conformation (cf. figure 9) pour former une surface plus hydrophobe. Le contrôle de ce changement de configuration mène au contrôle des propriétés physico-chimiques de la surface, en particulier de la mouillabilité (cf. figure 9).

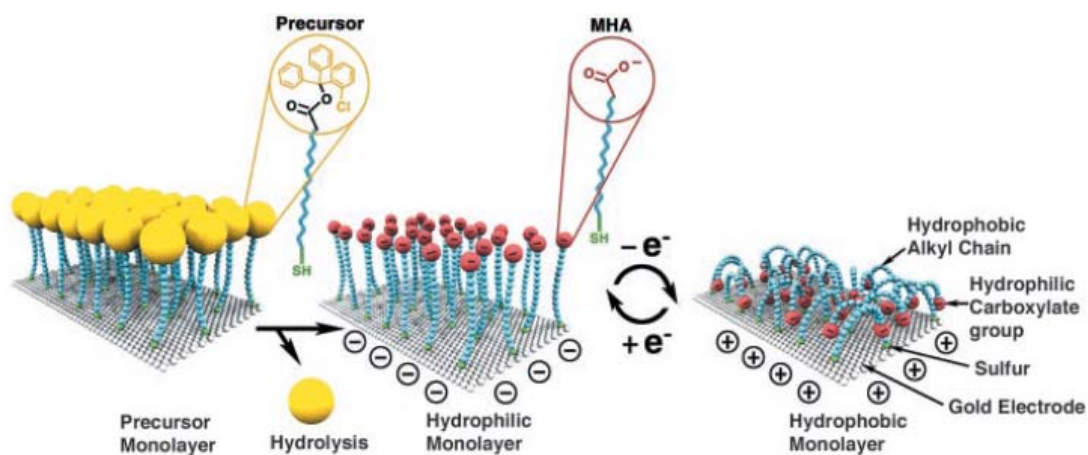


Figure 9 : Représentations idéales de la transition entre la conformation des molécules droite (hydrophile) et courbée (hydrophobe) illustrées par Lahann et al. [69]

4.3. Surface ferroélectrique polarisée

L'influence de leur polarisation permanente des matériaux cristallins ferroélectriques est bien connue et a été utilisée pour modifier l'adsorption et/ou la réactivité de la surface. De plus, la polarisation de ces matériaux a ouvert la voie à une nouvelle technique d'ingénierie de surface par lithographie ferroélectrique. [70] [71] [60] **Ces exemples démontrent clairement qu'un champ électrique implémenté peu modifier la polarité de la surface et de ce fait modifier la réactivité de cette dernière.**

Entre l'évolution des technologies, la miniaturisation des procédés et l'élaboration de nouveaux matériaux, la communauté scientifique cherche à allier et assembler divers éléments possédant des propriétés prédéfinies pour concevoir des arrangements organisés permettant l'élaboration de systèmes complexes. Dans ce contexte, le **développement de nouveaux substrats** est essentiel et les matériaux vitreux présentent des propriétés optiques intéressantes : domaine de transmission, propriétés optiques, résistance aux chocs thermiques... La composition et la mise en forme du verre peuvent également être adaptées selon l'application visée. Cela fait du verre un matériau de choix pour le développement de nouveaux systèmes pour des analyses optiques et/ou biologiques. De plus, la littérature montre clairement que le contrôle d'un champ électrique implémenté à la surface d'un matériau induit une modification de sa réactivité de surface. Le traitement de polarisation thermique qui allie des modifications chimiques à l'implémentation d'un fort champ électrique dans la région sub-anodique du verre a donc un intérêt certain.

Références bibliographiques

- [1] J. Zarzycky, “Les verres et l'état vitreux”, *Masson, Paris*, 1982.
- [2] W.H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass”, *Journal of the American Chemical Society*, vol.54, (10), p.3841-3851, 1932.
- [3] P. McMillan, “Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy”, *American Mineralogist*, vol.69, p.622-644, 1984.
- [4] Pinshane Y. Huang et al., “Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene”, *Nano Letters*, vol.12, p.1081-1086, 2012.
- [5] J. Barton and C. Guillemet, “Le verre science et technologie”, *EDP Sciences*, 2005.
- [6] P.G. Kazansky and P.S.J. Russel, “Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles?”, *Optics Communications*, vol.110, p.611-614, 1994.
- [7] A. Delestre, Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Etude des verres $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, in *Physico-Chimie de la Matière Condensée 2010, Université Bordeaux I*. p. 184.
- [8] R.A. Myers, N. Mukherjee, and S.R.J. Brueck, “Large second-order nonlinearity in poled fused silica”, *Optics Letters*, vol.16, (22), p.1732-1734, 1991.
- [9] N. Mukherjee, R.A. Myers, and S.R.J. Brueck, “Dynamics of second-harmonic generation in fused silica”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol.11, (4), p.665-669, 1994.
- [10] Y. Quiquempois et al., “Localisation of the induced second-order non-linearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses”, *Optics Communications*, vol.176, p.479-487, 2000.
- [11] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, and M. Wiedenbeck, “Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica”, *Journal of Applied Physics*, vol.86, p.6634-6640, 1999.
- [12] W. Margulis and F. Laurell, “Interferometric study of poled glass under etching”, *Optics Letters*, vol.21, (21), p.1786-1788, 1996.
- [13] M. Dussauze et al., “Thermal Poling of Optical Glasses Mechanisms and 2nd Order Optical Properties”, *International Journal of Applied Glass Science*, vol.3, (4), p.309-320, 2012.
- [14] Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, “Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity”, *Physical Review A*, vol.65, p.1-14, 2002.
- [15] Y. Quiquempois et al., “Advances in poling and permanently induced phenomena in silica-based glasses”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.7, p.89-95, 2003.
- [16] T.M. Proctor and P.M. Sutton, “Static SpaceCharge Distributions with a Single Mobile Charge Carrier”, *The Journal of Chemical Physics*, vol.30, (1), p.212-220, 1959.
- [17] I.C.S.C. F. C. Garcia, E. Hering, W. Margulis and B. Lesche, “Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling, 1998.
- [18] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, “Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.55, (7), p.337-341, 1972.
- [19] D.E. Carlson, “Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: I, Theory and Experimental Results for Alkali Silicate Glasses”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.57, (7), p.291-294, 1974.

- [20] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, "Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: II, Properties of Ion-Depleted Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.57, (7), p.295-300, 1974.
- [21] D.E. Carlson, "Anodic Proton Injection in Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.57, (11), p.461-466, 1974.
- [22] M. Dussauze et al., "Polarization mechanisms and structural rearrangements in thermally poled sodium-alumino phosphate glasses", *Journal of Applied Physics*, vol.107, (4), p.1-6, 2010.
- [23] M. Dussauze et al., "How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass?", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.114, (29), p.12754-12759, 2010.
- [24] P. Nitzsche et al., "Ion Drift Processes in Pyrex-Type Alkali-Borosilicate Glass during Anodic Bonding", *Journal of The Electrochemical Society*, vol.145, (5), 1998.
- [25] G. Wallis and D.I. Pomerantz, "Field Assisted GlassMetal Sealing", *Journal of Applied Physics*, vol.40, p.3946-3949, 1969.
- [26] M. Fabbri and J.R. Senna, "Models of Ionic Transport for Silicon-Glass Anodic Bonding", *Journal of The Electrochemical Society*, vol.145, (12), p.G274-G282, 2008.
- [27] B. Schmidt et al., "In situ investigation of ion drift processes in glass during anodic bonding", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol.67, (1), p.191-198, 1998.
- [28] U.K. Krieger and W.A. Lanford, "Field assisted transport of Na⁺ ions, Ca²⁺ ions and electrons in commercial soda-lime glass I: Experimental", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.102, (1), p.50-61, 1988.
- [29] A. Lipovskii et al., "Bleaching versus poling: Comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites", *Journal of Applied Physics*, vol.109, (1), p.011101-011101-11, 2011.
- [30] C.R. Mariappan and B. Roling, "Mechanism and kinetics of Na⁺ ion depletion under the anode during electro-thermal poling of a bioactive glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.356, (11-17), p.720-724, 2010.
- [31] S. Chao et al., "Quasi-phase-matched second-harmonic generation in Ge-ion implanted fused silica channel waveguide", *Opt. Express*, vol.13, (18), p.7091-7096, 2005.
- [32] G. Li et al., "Quasi-phase matched second-harmonic generation through thermal poling in femtosecond laser-written glass waveguides", *Opt. Express*, vol.17, p.9442, 2009.
- [33] J. Fage-Pedersen, R. Jacobsen, and M. Kristensen, "Planar glass devices for efficient periodic poling", *Optics Express*, vol.13, (21), p.8514-8519, 2005.
- [34] V. Pruneri et al., "Greater than 20%-efficient frequency doubling of 1532-nm nanosecond pulses in quasi-phase-matched germanosilicate optical fibers", *Optics Letters*, vol.24, (4), p.208-210, 1999.
- [35] A. Strauß et al., "Generation of green light in a thermally poled silica fiber by quasi-phase-matched second harmonic generation", *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol.121, (5), p.490-493, 2010.
- [36] N. Myrén and W. Margulis, "All-fiber electrooptical mode-locking and tuning", *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol.17, (10), p.2047-2049, 2005.
- [37] W. Margulis, O. Tarasenko, and N. Myrén, "Who needs a cathode? Creating a second-order nonlinearity by charging glass fiber with two anodes", *Optics Express*, vol.17, (18), p.15534-15540, 2009.
- [38] S.H. Christiansen, R. Singh, and U. Gösele, "Wafer Direct Bonding: From AdvancedSubstrateEngineering to Future Applications in Micro/Nanoelectronics", *Proceedings of the IEEE*, vol.94, (12), p.2060-2106, 2006.

- [39] U. Gösele and Q.Y. Tong, "Semiconductor Wafer Direct Bonding", *Annual Review of Materials Science*, vol.28, p.215-241, 1998.
- [40] A. Plößl and G. Kräuter, "Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials", *Materials Science and Engineering*, vol.R25, p.1-88, 1999.
- [41] D.I. Pomerantz, Anodic Bonding, in *U. S. Patent Office*, U.S. Patent, Editor 1968, P. R. Mallory and co.: United States.
- [42] M.A. Schmidt, "Silicon Wafer bonding of Micromachanical Devices", *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, vol., p.127-131, 1994.
- [43] M.A. Schmidt, "Wafer-to-Wafer Bonding for Microstructure Formation", *Proceedings of the IEEE*, vol.86, (8), p.1575-1585, 1998.
- [44] T.R. Anthony, "Anodic bonding of imperfect surfaces", *Journal of Applied Physics*, vol., 1983.
- [45] J.W.B. T. T. Veenstra, J. G. E. Gardeniers, R. G. P. Sanders, M. C. Elwenspoek, A. van den Berg, "Use of Selective Anodic Bonding to Create Micropump Chambers with Virtually No Dead Volume", *Journal of The Electrochemical Society*, vol.148, (2), p.G68-G72, 2001.
- [46] T. Rogers and J. Kowal, "Selection of glass, anodic bonding conditions and material compatibility for si-glass capacitive sensors", *Sensors and Actuator A*, vol.76, p.113-120, 1995.
- [47] D.C. Abeysinghe et al., "A Novel MEMS Pressure Sensor Fabricated on an Optical Fiber", *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, vol.13, (9), 2001.
- [48] V.G. Kutchoukov et al., "Fabrication of nanofluidic devices in glass with polysilicon electrodes", *Sensors and Actuators A*, vol., p.602-607, 2005.
- [49] V.G. Kutchoukov et al., "Fabrication of nanofluidic devices using glass-to-glass anodic bonding", *Sensors and Actuators A*, vol.114, p.521-527, 2004.
- [50] B. Ziaie et al., "Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol.56, p.145-172, 2004.
- [51] T.J. Harpster and K. Najafi, "Long terme testing of hermetic anodically bonded glass-siicon packages", *Technical Digest IEEE, Int. Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, vol., p.423-426, 2002.
- [52] K. Najafi, "Micropackaging Technologies for Integrated Microsystems: Applications to MEMS and MOEMS", *Micromachining and Microfabrication Process Technology VIII, Proceedings of SPIE*, vol.4979, p.1-19, 2003.
- [53] L.L. Hench, "The story of Bioglass", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol.17, (11), p.967-978, 2006.
- [54] L.L. Hench, "Chronology of Bioactive Glass Development and Clinical Applications", *New Journal of Glass and Ceramics*, vol.3, p.67-73, 2013.
- [55] L.L. Hench, "Bioceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.81, (7), p.1705-1728, 1998.
- [56] M.N. Rahaman et al., "Bioactive glass in tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, vol.7, p.2355-2373, 2011.
- [57] D.M.Y. C.R. Mariappan, A.R. Boccaccini and B. Roling, "Bioactivity of electrothermally poled bioactive silicate glass", *Acta Biomaterialia*, vol.5, p.1274-1283, 2009.
- [58] K. Yamashita, N. Oikawa, and T. Umegaki, "Acceleration and deceleration of bone-like crystal growth on ceramic hydroxyapatite by electric poling", *Chemistry of materials*, vol.8, (12), p.2697-2700, 1996.

- [59] S. Nakamura et al., "Electrostatic surface charge acceleration of bone ingrowth of porous hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ceramics", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol.92, (1), p.267-275, 2010.
- [60] F.R. Baxter et al., "Electrically Active Bioceramics: A Review of Interfacial Responses", *Annals of Biomedical Engineering*, vol.38, (6), p.2079-2092, 2010.
- [61] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", *Science*, vol.277, (5330), p.1232-1237, 1997.
- [62] V.N. Bliznyuk, F. Rinderspacher, and V.V. Tsukruk, "On the structure of polyamidoamine dendrimer monolayers", *Polymer*, vol.39, (21), p.5249-5252, 1998.
- [63] A. Kumar, A.B. Mandale, and M. Sastry, "Sequential Electrostatic Assembly of Amine-Derivatized Gold and Carboxylic Acid-Derivatized Silver Colloidal Particles on Glass Substrates", *Langmuir*, vol.16, (17), p.6921-6926, 2000.
- [64] T. Zeng et al., "Ultrathin film actuators fabricated by layer-by-layer molecular self-assembly", *Smart Materials and Structures*, vol.10, (4), p.780, 2001.
- [65] J.C. Huie, "Guided molecular self-assembly: a review of recent efforts", *Smart Materials and Structures*, vol.12, (2), p.264, 2003.
- [66] Y. Min et al., "The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly", *Nat Mater*, vol.7, (7), p.527-538, 2008.
- [67] R. Nidetz and J. Kim, "Directed self-assembly of nanogold using a chemically modified nanopatterned surface", *Nanotechnology*, vol.23, (4), p.1-8, 2012.
- [68] R. Nidetz and J. Kim, "Directed self-assembly of nanogold using a chemically modified nanopatterned surface", *Nanotechnology*, vol.23, (4), p.045602, 2012.
- [69] J. Lahann et al., "A Reversibly Switching Surface", *Science*, vol.299, (5605), p.371-374, 2003.
- [70] S.V. Kalinin et al., "Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures", *Advanced Materials*, vol.16, (9-10), p.795-799, 2004.
- [71] D. Li et al., "Direct in situ determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces", *nature materials*, vol.7, (6), p.473-477, 2008.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Sommaire du chapitre

| | |
|---|-----------|
| Chapitre II : Techniques expérimentales..... | 31 |
| 1. Description de la cellule de poling thermique..... | 34 |
| 2. Mesure de l'indice optique par la technique de l'angle de Brewster..... | 35 |
| 2.1. Rappels d'optique et définition de l'angle de Brewster. | 35 |
| 2.2. Montage expérimental..... | 38 |
| 3. Mesure de la SHG par la technique des Franges de Maker..... | 40 |
| 3.1. Principe..... | 40 |
| 3.2. Conditions expérimentales | 42 |
| 3.3. Application aux verres polarisés | 44 |
| 4. Étude de la structure des verres par spectroscopies vibrationnelles..... | 45 |
| 4.1. Spectroscopie Infrarouge..... | 46 |
| 4.1.1. Analyse en transmission..... | 47 |
| 4.1.2. Analyse en réflexion..... | 47 |
| 4.2. Spectroscopie Raman | 51 |
| 5. Couplage des analyses μ-SHG et μ-Raman..... | 52 |
| 5.1. Présentation du montage | 52 |
| 5.2. Principe du couplage μ -SHG / μ -Raman..... | 53 |
| 6. Analyses par Microsonde Electronique (EPMA) | 55 |
| 6.1. Principe..... | 55 |
| 6.2. Conditions expérimentales | 57 |
| Références bibliographiques | 59 |

Chapitre II : Techniques expérimentales

La connaissance des phénomènes et des propriétés optiques de la matière est essentielle pour comprendre les analyses physico-chimiques ou concevoir un nouveau matériau pour l'optique. L'étude des effets de la polarisation thermique sur les verres silicates a été réalisée via différentes analyses, chacune d'entre elles permettant de caractériser et/ou de localiser un effet particulier. Dans ce chapitre, les principales techniques expérimentales utilisées seront présentées.

1. Description de la cellule de poling thermique

Lors de cette thèse, une nouvelle cellule de poling a été développée au sein de l'ISM avec l'aide de F. Adamietz ingénieur d'Etude CNRS au sein du groupe spectroscopie moléculaire. Cette partie décrit les spécificités techniques générales de l'appareillage.

Le montage peut être divisé en trois parties :

Une enceinte hermétique : Elle permet des traitements sous atmosphère contrôlée (Argon, N₂...) ou sous vide primaire. Cette enceinte est également équipée d'une fenêtre d'observation permettant des mesures optiques en microscopie in situ (Raman, génération de second harmonique, émission ...).

Le système de chauffage : Le chauffage se fait par contact. Un élément chauffant est inséré dans une pièce en aluminium qui sert également de cathode. La température maximale de chauffage est 350°C. Le contrôle de la température est effectué par l'intermédiaire d'un thermocouple situé au sein de la pièce en aluminium. La température au niveau de l'échantillon est déduite d'une calibration effectuée préalablement.

Le circuit électrique haute tension : La source de haute tension permet d'atteindre des valeurs maximales de haute tension et de courant de 10 kV et 5 mA. La source de haute tension est interfacée via un programme Labview et permet la mesure au cours du temps des valeurs de tension et de courant.

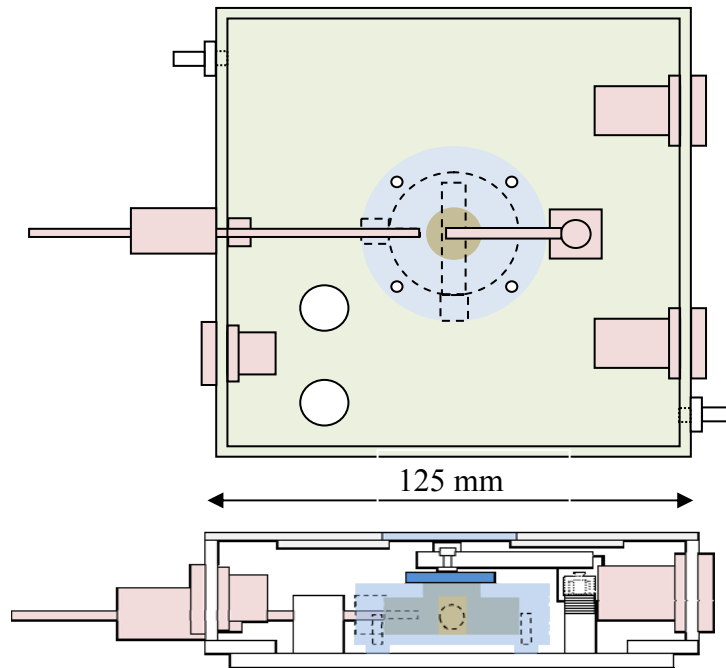


Figure 1 : Schéma de la cellule de poling thermique

2. Mesure de l'indice optique par la technique de l'angle de Brewster

2.1. Rappels d'optique et définition de l'angle de Brewster.

Lorsqu'une onde lumineuse arrive sur une surface plane, une partie de l'onde est réfléchiée tandis que l'autre partie est transmise ou absorbée (cf. figure 2). La polarisation de la lumière peut se décomposer selon deux composantes rectilignes et orthogonales entre elles, usuellement notées S et P. La polarisation S est perpendiculaire au plan d'incidence et la polarisation P est contenue dans celui-ci. On notera E_P et E_S les deux composantes orthogonales associées au champ électrique de l'onde lumineuse.

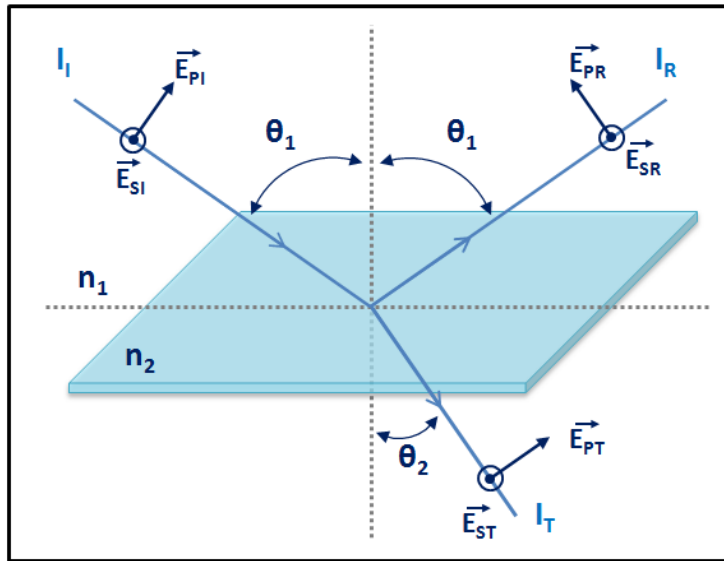


Figure 2 : Schéma de principe des phénomènes de réflexion et de transmission d'une onde plane.

Le comportement de la lumière à l'interface d'un matériau est lié à l'indice de réfraction de ce dernier par la loi de Snell-Descartes:

$$\tilde{n}_1 \sin(\theta_1) = \tilde{n}_2 \sin(\theta_2) \quad (1)$$

L'indice optique d'un milieu est complexe et dépend de la longueur d'onde incidente :

$$\tilde{n}_j = n_j + i k_j$$

Avec : n_j l'indice réel et k_j le coefficient d'extinction du milieu j .

Les liens entre les amplitudes des ondes réfléchies et transmises par rapport à celle de l'onde incidente sont donnés par les coefficients de réflexion r et de transmission t du champ électrique qui sont définis par les rapports suivants

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_t}{E_i} \quad (2)$$

Où : E_i , E_r et E_t désignent respectivement les amplitudes du champ électrique incident, réfléchi et transmis.

Les coefficients de Fresnel peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles, des champs électriques et magnétiques. Ils s'expriment en fonction des caractéristiques d'incidence et de réfraction de l'onde lumineuse ($n_1 ; \theta_1$):

$$r_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \quad (3)$$

$$t_p = \frac{2\tilde{n}_2 \cos \theta_1}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad \text{et} \quad t_s = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \quad (4)$$

Ces coefficients qui décrivent le phénomène de réflexion-réfraction d'une onde électromagnétique dépendent des indices optiques des milieux traversés (indices \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2), de la fréquence et de la polarisation de l'onde incidente ainsi que de l'angle d'incidence.

Lorsque le matériau est transparent, la partie imaginaire de son indice de réfraction est nulle. De plus, **pour un angle particulier appelé angle de Brewster (θ_B), le coefficient de réflexion r_p s'annule**. Il découle alors naturellement des équations (1) et (3) les égalités suivantes :

$$n_1 \sin(\theta_{B1}) = n_2 \sin(\theta_{B2}) \quad \text{et} \quad n_1 \cos(\theta_{B2}) = n_2 \cos(\theta_{B1}) \quad (5a)$$

D'où :

$$\sin(\theta_{B1}) = \cos(\theta_{B2}) \quad \text{et} \quad \sin(\theta_{B2}) = \cos(\theta_{B1}) \quad (5b)$$

Ce système admet une solution pour : $\theta_{B2} = \pi/2 - \theta_{B1}$. Ce qui signifie qu'à l'angle de Brewster, le rayon réfracté et la direction du rayon réfléchi forment un angle droit (cf. figure 3).

$$\sin(\theta_{B2}) = \sin(\pi/2 - \theta_{B1}) = \cos(\theta_{B1})$$

Ainsi la mesure de l'angle de Brewster permet en utilisant la loi de Snell-Descartes (1) de déterminer l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon sondé :

$$n_2 = n_1 \tan(\theta_{B1}) \quad (6)$$

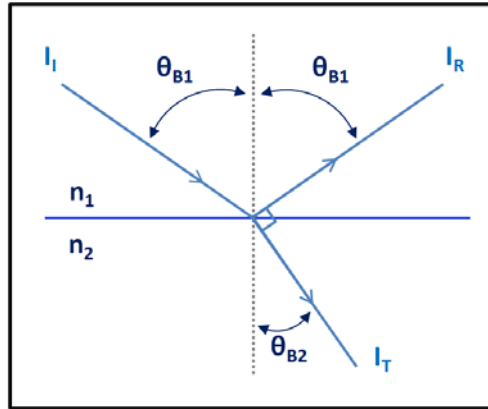


Figure 3 : Schéma de la réflexion dans le plan d'incidence à l'angle de Brewster.

L'expérience consiste donc à mesurer l'intensité de la réflexion polarisée P en fonction de l'angle d'incidence θ_1 . L'intensité réfléchie normalisée (I_{pr}/I_{pi}) en fonction de l'angle incident permet de remonter à l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon. En considérant que l'indice n_1 est celui de l'air ($n_1 = 1$), d'après les équations (1) et (3), on a :

$$R_p = r_p^2 = \frac{I_{pr}}{I_{pi}} = \left[\frac{n_2 \cos \theta_1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2} \right)^2}}{n_2 \cos \theta_1 + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2} \right)^2}} \right]^2 \quad (7)$$

2.2. Montage expérimental

Un faisceau laser de longueur d'onde λ donnée, polarisé P, est focalisé sur la surface de l'échantillon (cf. figure 4). Pour pouvoir mesurer l'indice de réfraction à plusieurs longueurs d'onde, plusieurs sources laser sont montées en parallèle. L'indice est déterminé pour chacune des longueurs d'onde d'étude disponibles : 405, 532, 639, 785, 940, 1310 et 1550 nm. La détermination de ces indices est nécessaire pour analyser et simuler les franges de Maker. Quant aux indices à 775 et à 1064 nm, ils seront déterminés par interpolation.

L'intensité réfléchie est enregistrée en fonction de l'angle d'incidence qui varie de -80 à 80° par pas de 1° , le temps d'acquisition pour chaque point est d'une seconde. Une application développée dans l'environnement Labview permet de contrôler l'ensemble du dispositif.

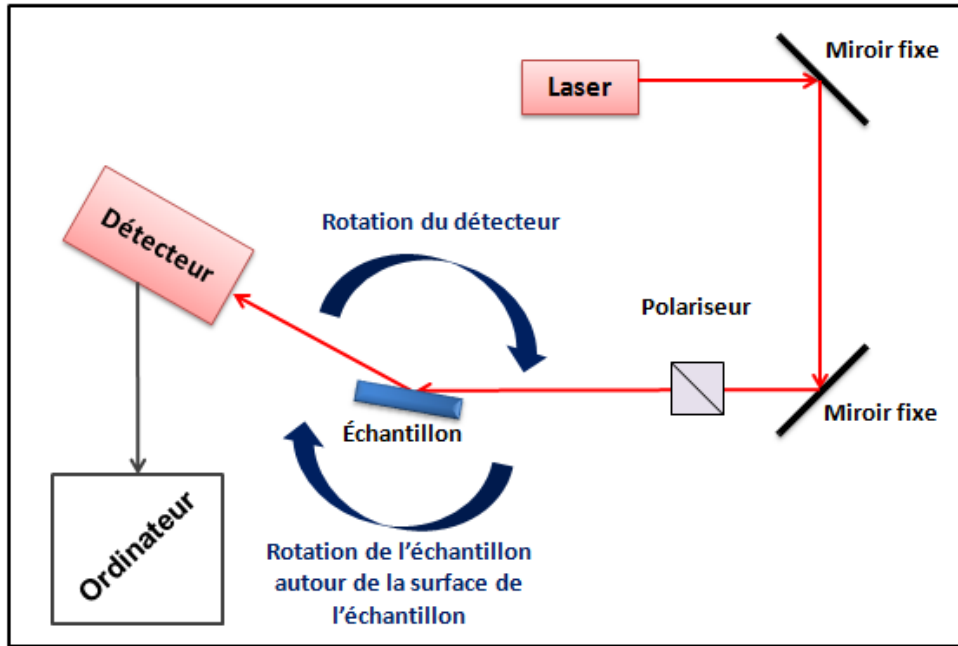


Figure 4 : Schéma du montage de la mesure d'indice par réflexion.

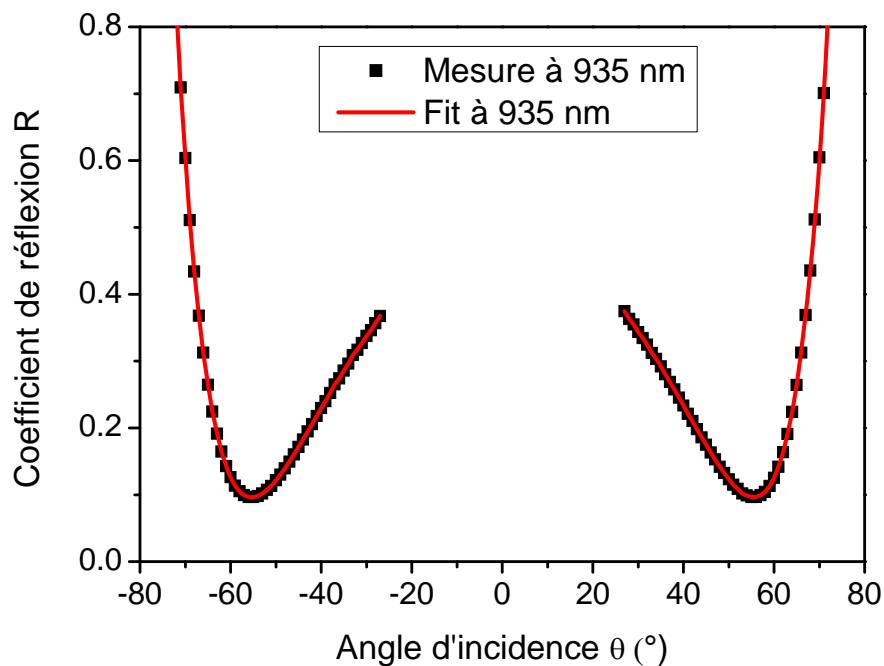


Figure 5 : Profils du scan angulaire en réflexion obtenus expérimentalement (carrés noirs) et par calcul (en rouge) d'une lame de Suprasil 300.

Après enregistrement des données expérimentales, le scan angulaire est simulé grâce à une modélisation sur Labview ^[1] (cf figure 5). L'indice de réfraction peut ainsi être déterminé avec une incertitude de $\pm 0,01$.

3. Mesure de la SHG par la technique des Franges de Maker

3.1. Principe

L'expérience des franges de Maker consiste à irradier un échantillon avec un faisceau laser de fréquence ω et à enregistrer l'intensité du signal SHG ($I_{2\omega}$) générée par l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence θ . Le principe de cette mesure est illustré dans la figure suivante :

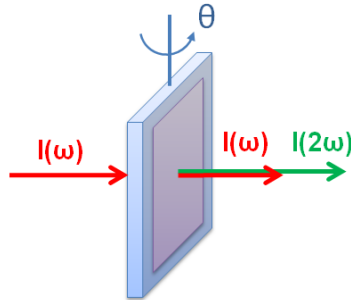


Figure 6 : Schéma de principe d'un matériau actif en ONL: doubleur de fréquence.

En effet, l'intensité $I_{2\omega}$ mesurée en transmission dépend de plusieurs paramètres liés aux propriétés intrinsèques du matériau sondé et au chemin optique parcouru. Après avoir traversé une distance L dans un milieu actif en ONL, l'intensité de l'onde de la seconde harmonique générée $I_{2\omega}$ s'exprime en fonction de l'onde incidente (I_ω) comme :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}|^2}{n_\omega^2 \cdot n_{2\omega}} I_\omega^2 \cdot L^2 \cdot \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right) \quad [2] \quad (8)$$

Lorsque le faisceau laser incident de fréquence ω traverse un matériau doubleur de fréquence, une onde à 2ω apparaît. Ces deux ondes vont interférer lors de leur propagation dans le milieu. L'intensité de la SHG dépend alors des indices de réfraction n_ω et $n_{2\omega}$ du milieu pour les fréquences ω et 2ω ainsi que de la différence entre les vecteurs d'onde qui leurs sont associés, on note : $\Delta k = (k_\omega + k_\omega) - k_{2\omega} = 2k_\omega - k_{2\omega} = 2\omega (n_\omega - n_{2\omega})/c$.

Deux cas sont dès lors envisageables :

- Soit les deux ondes sont en phase et les interactions sont constructives. Le transfert d'énergie est alors optimal, on parle **d'accord de phase**, ce qui implique que le milieu ne doit pas être dispersif, donc que les indices à ω et 2ω sont égaux : $n_\omega = n_{2\omega}$ et $\Delta k = 0$.

- Soit les ondes ne se propagent pas à la même vitesse ($n_{\omega} \neq n_{2\omega} \Rightarrow \Delta k \neq 0$), le milieu est alors dispersif, le système est **hors de l'accord de phase**. Dans ce cas, les interférences induisent des oscillations de l'amplitude de l'onde SHG.

En pratique, l'accord de phase n'est possible que dans le cas de certains cristaux convenablement orientés. ^[3] Dans le cas des verres d'oxydes, une variation de l'indice est toujours présente en fonction de la longueur d'onde : $n_{\omega} < n_{2\omega}$. Un verre polarisé sera donc toujours un système hors de l'accord de phase.

Dans ce cadre, **la longueur de cohérence L_c** est définie comme la distance nécessaire pour induire un déphasage de π entre les deux ondes : $L_c = \pi / |\Delta k|$. L'intensité $I_{2\omega}$ est proportionnelle au terme : $L^2 \cdot \text{sinc}^2(\Delta k \cdot L/2) = L^2 \cdot \text{sinc}^2(\pi/2 \cdot L/L_c)$. Son allure suit donc celle du sinus cardinal en fonction du rapport L/L_c :

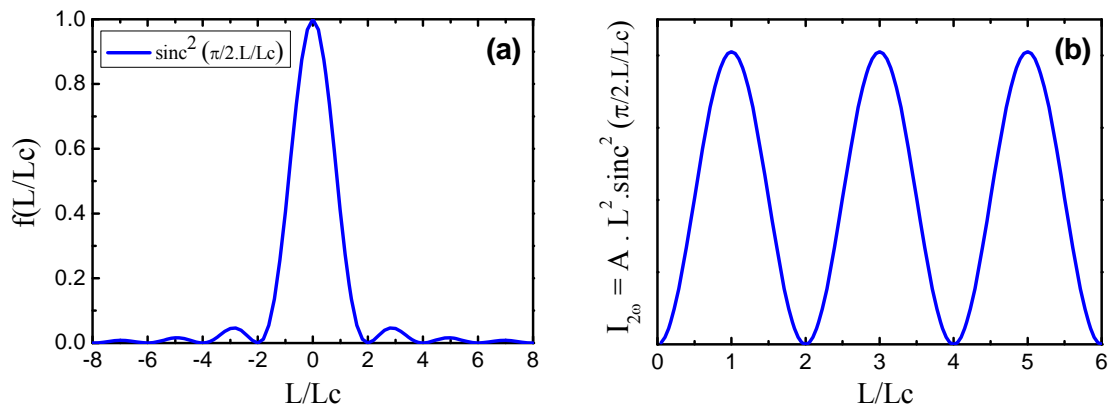


Figure 7 : Allures de la fonction $f(L/L_c) = \text{sinc}^2(\pi/2 \cdot L/L_c)$ (a) et de l'intensité $I_{2\omega}$ proportionnelle au terme $L^2 \cdot \text{sinc}^2(\pi/2 \cdot L/L_c)$ (b).

L'intensité générée ($I_{2\omega}$) présente donc des maxima pour une longueur sondée : $L = (2n+1)L_c$ avec n entier et elle s'annule pour $L = 2nL_c$.

Lors de l'analyse des franges de Maker, la variation de l'angle θ du faisceau incident change le trajet optique sondée (L) ce qui induit des interférences sur l'intensité SHG ($I_{2\omega}$) enregistrée et conduit à l'observation de franges. Cette expérience est complétée par une analyse d'ellipsométrie en transmission (appelée psi-scan). Dans cette analyse, l'intensité SHG ($I_{2\omega}$) transmise par l'échantillon est enregistrée avec un angle d'incidence θ fixé en fonction des

différents états de polarisation des faisceaux incidents puis analysée. La figure ci-après montre le résultat de ses scans obtenus pour une lame d'Infrasil polarisée :

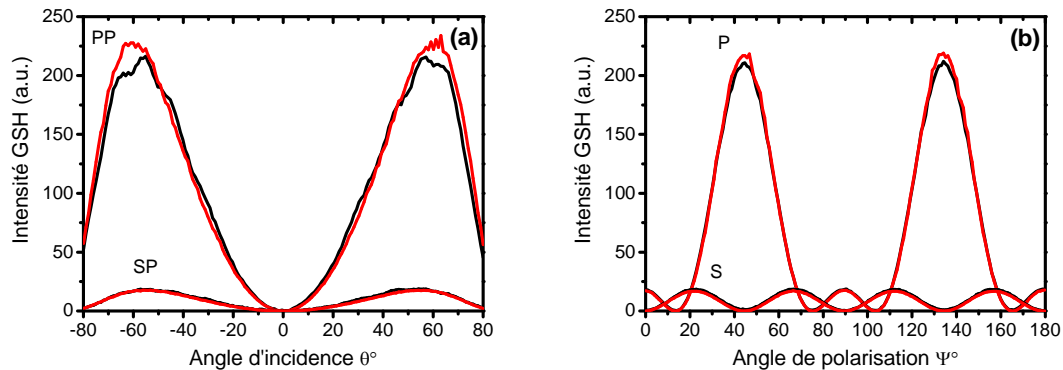


Figure 8 : Profils des franges de Maker expérimentales (*en rouge*) et calculées (*en noir*) des θ -scans PP et SP (a); des Ψ -scans P et S (b) d'un Infrasil polarisé à 300°C pendant 90 min avec 5 kV. [4]

Pour leur analyse, un modèle développé par Rodriguez et al [1-2] permet une étude de ces franges pour des systèmes de multicouches anisotropes absorbantes. La modélisation de ces interférences via ce modèle permettra de caractériser les propriétés d'ONL des matériaux analysés en fonction de la réponse d'un matériau de référence. La référence généralement utilisée pour la calibration des appareils est le quartz- α qui présente une réponse SHG bien connue : $d_{11} = 0,3 \text{ pm/V}$. [1]

Cette expérience permettra donc de caractériser et de quantifier le champ électrique interne implémenté dans le verre après le traitement de polarisation thermique.

3.2. Conditions expérimentales

Deux montages similaires ont été utilisés :

- L'un utilise un laser Q-switched Nd:YAG qui émet à 1064 nm pour observer le signal de doublage de fréquence à 532 nm.
- L'autre possède un laser émettant à 1550 nm pour observer l'intensité SHG à 775 nm.

Le montage type est détaillé dans la figure 9 ci-dessous. Le faisceau incident passe par un bloc de puissance permettant de contrôler l'intensité laser. Il est composé d'une lame demi-onde associée à un prisme de Glan-Taylor. Une fibre optique permet de déterminer l'intensité du faisceau laser incident (I_0) lors de sa réflexion sur un miroir et de s'affranchir des fluctuations de ce dernier. Puis le faisceau passe par le block de polarisation (dont le fonctionnement sera développé plus tard) qui sélectionne l'état de la polarisation incidente. Un

filtre et une lentille focalisent le faisceau incident sur la surface de l'échantillon (la zone d'étude fait 100 μm). Le rayon transmis traverse ensuite par un filtre passe bande adapté à la longueur d'onde d'étude (532 ou 775 nm) avant de traverser un prisme de Glan-Taylor mobile qui sélectionne la polarisation d'analyse : S (horizontale) ou P (verticale). L'échantillon est fixé sur un support motorisé permettant de faire une étude en fonction de l'angle d'incidence θ . L'ensemble du montage est contrôlé par ordinateur. Chaque mesure de l'intensité est enregistrée sur en moyenne 100 à 250 pulsations laser.

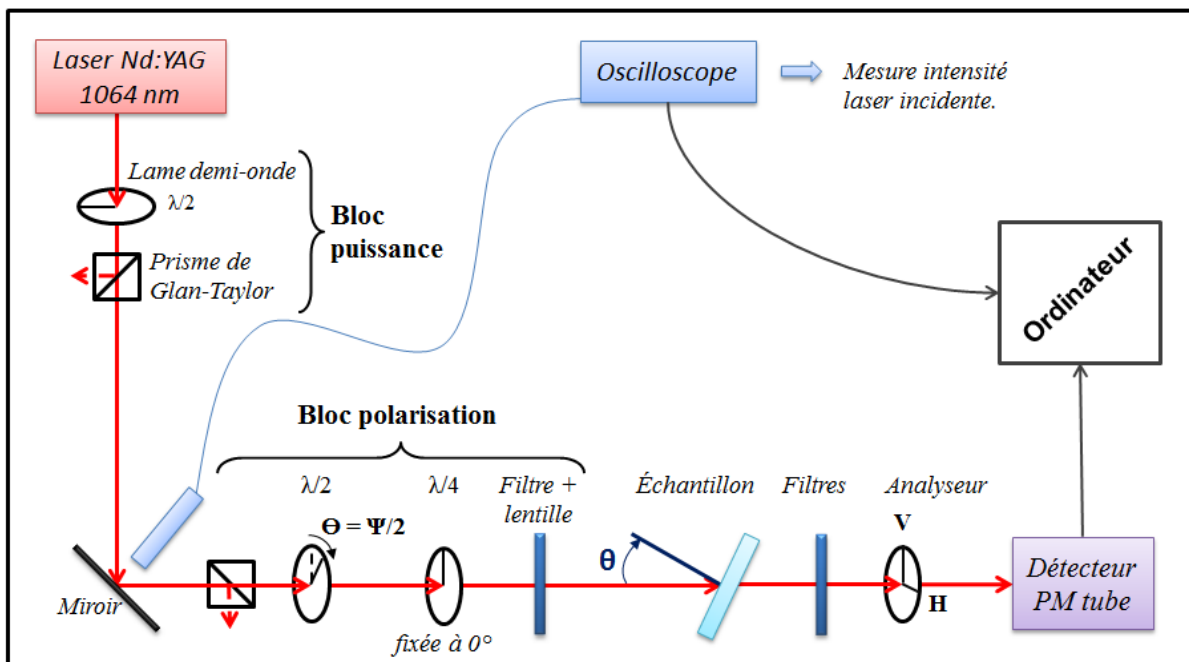


Figure 9 : Schéma du montage des Franges de Maker.

Pour réaliser une analyse complète, nous avons vu que deux types de scans sont réalisés :

- Le θ -scan qui consiste à faire une étude de l'intensité transmise $I_{2\omega}$ en fonction de l'angle θ de l'échantillon. La polarisation d'analyse est fixée selon P et celle du faisceau incident est d'abord réglée suivant P puis S. Ces deux scans θ sont désignés suivant leur état de polarisation : PP et SP.
- Le ψ -scan est l'étude de l'intensité SHG transmise $I_{2\omega}$ pour un angle incident θ donné en fonction de la polarisation de l'onde incidente déterminée par le bloc de polarisation (cf. figures 9). Ce système composé d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) associée à une lame quart d'onde ($\lambda/4$) permet de décrire tous les états de polarisations incidentes possibles. La figure 10 illustre son fonctionnement.

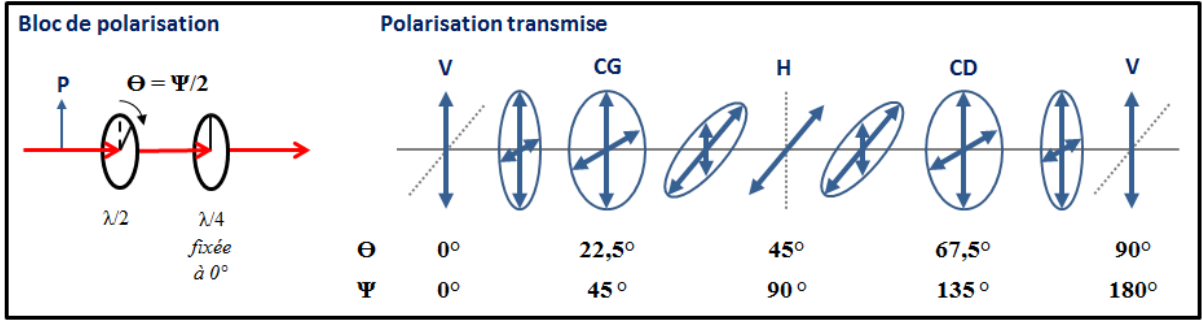


Figure 10 : Schémas de principe du bloc de polarisation et de l'état de polarisation de l'onde incidente associée.

L'onde incidente polarisée verticalement (P ou V) est dirigée sur le bloc de polarisation. Elle traverse d'abord la lame demi-onde ($\lambda/2$) qui induit un déphasage de 180° ($\varphi = \pi$). Or lorsque l'axe de la lame demi-onde ($\lambda/2$) fait un angle Θ avec la polarisation incidente P, la polarisation de l'onde transmise tourne d'un angle $\Psi = 2\Theta$. Le faisceau arrive ensuite sur la lame quart-d'onde ($\lambda/4$) qui crée un déphasage de 90° ($\varphi = \pi/2$). Cette lame est fixée à 0° tel que son axe optique coïncide avec la polarisation verticale. Selon l'état de la polarisation incidente, elle permet de passer d'une polarisation rectiligne à une polarisation circulaire ou elliptique. Les différents états de polarisation transmis en fonction des angles Θ et Ψ sont illustrés dans la figure 10.

3.3. Application aux verres polarisés

Le traitement de polarisation thermique va briser la centro-symétrie du verre et induire un signal de seconde harmonique. Un verre polarisé présente une symétrie uni-axiale normale à la surface traitée qui correspond au groupe de symétrie $C_{\infty V}$.^[2] Si l'on considère en plus que le verre polarisé reste un milieu transparent dans le visible, la symétrie de Kleinman peut être appliquée ($d_{15} = d_{31}$). Le tenseur $\chi^{(2)}$ est simplifié :

$$d_{C_{\infty V}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} = d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} = d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$d_{C_{\infty}} = \frac{1}{2} \chi_{C_{\infty}}^{(2)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Le rapport d_{33}/d_{31} varie en fonction de l'origine de la SHG induite par polarisation thermique. Si le signal d'optique non-linéaire résulte d'une réorientation d'entités dipolaires, plus l'orientation est importante, plus la valeur du rapport est élevée. Si la SHG est due à l'interaction d'un champ électrique interne statique avec la susceptibilité du 3^{ème} ordre du matériau, le $\chi^{(3)}$, le ratio devient : $d_{33}/d_{31} = 3$. Or dans le cas d'un verre polarisé, la génération de seconde harmonique provient de l'implémentation du champ interne lors du traitement de polarisation, en anglais on parle de signal EFISH (Electric Field Induced Second-Harmonic generation).

La simulation des franges de Maker est complexe à cause du grand nombre de variables à optimisées. Le modèle multicouches développé par Rodriguez et al ^[1-2] prend en compte le nombre de couches composant le système, ainsi que leurs caractéristiques, tel que leur épaisseur ou leurs propriétés optiques (couche isotrope ou non, indices de réfraction à ω et 2ω , coefficient ONL). Les échantillons polarisés ont donc été étudiés pour connaître et pouvoir fixer le maximum de paramètres. L'épaisseur totale des échantillons est mesurée avant traitement. Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 1.2, la mesure de l'angle de Brewster des différents verres a permis d'extrapoler les indices de réfraction à ω et à 2ω . L'analyse de μ -SHG sur la tranche des verres côté anode permet de localiser au micron près la zone contenant le champ électrique. Ces informations donnent de précieux renseignements sur la structure de la zone polarisée.

Grace à l'ensemble de ces données, les variables libres du modèle peuvent être réduites aux coefficients ONL. Dans un premier temps, les simulations se font donc en laissant varier la valeur du coefficient d_{33} (en fixant $d_{31} = 1/3.d_{33}$). Puis, dans un second temps, l'épaisseur de la zone non-linéaire est laissée libre pour que le modèle converge vers une solution cohérente.

4. Étude de la structure des verres par spectroscopies vibrationnelles

Pour sonder la matière, les différentes spectroscopies s'appuient sur l'interaction matière-rayonnement. Les verres ne présentent par d'ordre à longue distance comme le font les systèmes cristallins. Les techniques usuelles de caractérisations telles que les rayons X se révèlent inefficaces pour caractériser ces matériaux amorphes. La structure d'un verre admet un ordre à courte et moyenne distance de 1 à 10 Å. Les spectroscopies vibrationnelles Raman et infrarouge permettent de sonder les vibrations des atomes dans ces ordres de grandeur et renseignent sur la structure locale du matériau. Ces deux techniques seront utilisées pour

déterminer les changements de structure du verre après le traitement de polarisation thermique.

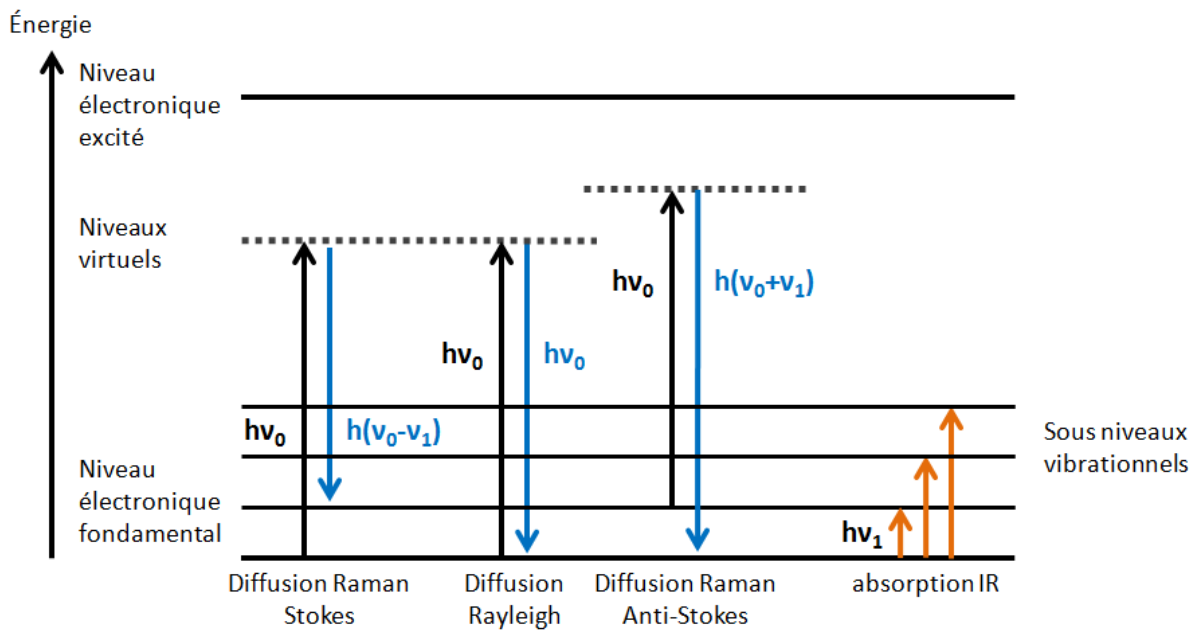


Figure 11 : Diagramme énergétique décrivant les diffusions Rayleigh, Raman et l'absorption IR.

4.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge sonde les états vibrationnels des molécules. Le domaine IR se divise en différentes régions : le proche IR (de 0,8 à 2,5 μm soit de 12500 à 4000 cm^{-1}), le moyen IR (de 2,5 à 25 μm soit de 4000 à 400 cm^{-1}) et le lointain IR (de 25 à 1000 μm soit de 400 à 10 cm^{-1}).

Le rayonnement IR excite les modes de vibrations spécifiques des liaisons chimiques (déformations et élongations) qui absorbent certains photons incidents. La fréquence de vibration d'un mode dépend des forces de liaisons des entités sondées. Les spectres infrarouges nous renseignent donc sur la structure locale des entités au sein du matériau analysé.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformateur de Fourier : FTIR Nicolet Nexus 6700. La source utilisée est de type globar. Pour le moyen IR, une séparatrice de KBr permet de travailler de 7400 à 350 cm^{-1} . Pour le lointain IR de 700 à 100 cm^{-1} , une séparatrice de type Mylar est utilisée. Pour éviter les problèmes liés à l'absorption de l'eau contenue dans

l'atmosphère, le spectromètre est maintenu sous atmosphère sèche par un balayage continu d'air sec.

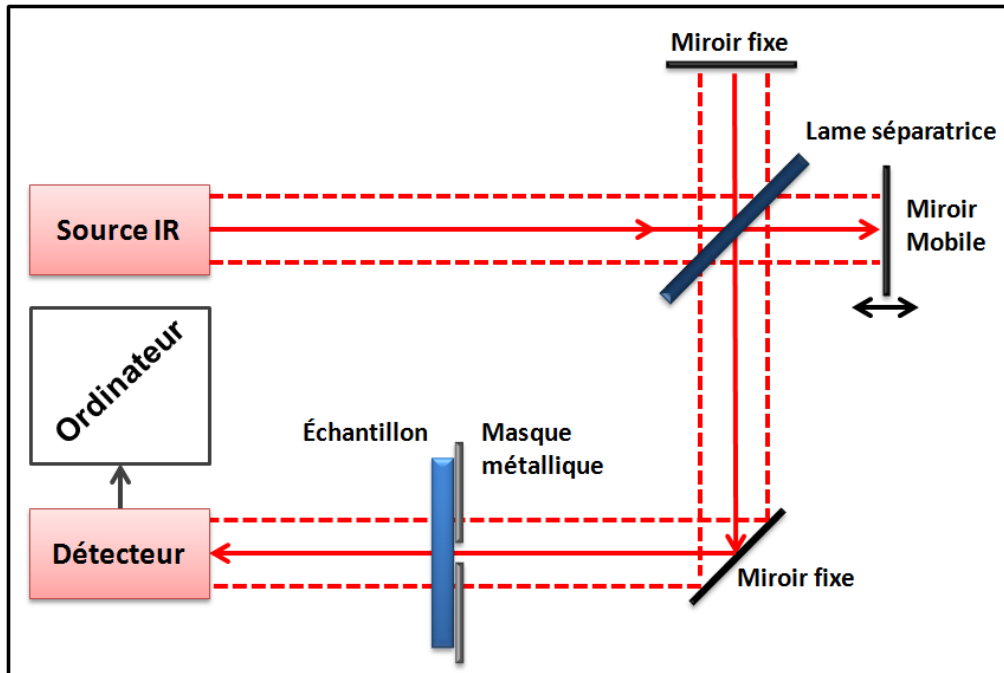


Figure 12 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

4.1.1. Analyse en transmission

Les verres silicates présentent une forte absorption au-dessous de 2000 cm^{-1} qui rend impossible l'étude vibrationnelle du réseau vitreux. Cependant entre 2000 et 7000 cm^{-1} les silicates montrent une faible absorption. Cette fenêtre correspond à la région caractéristique des vibrations OH qui se situe autour de 3500 cm^{-1} .

Les analyses IR en transmission sondent l'ensemble du matériau et donnent directement accès à la quantité de groupes OH formés pendant le traitement de polarisation thermique. La zone d'étude est sélectionnée à l'aide d'un masque métallique de 3 mm de diamètre. Les spectres IR sont enregistrés de 400 à 7000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour plus de précision chaque spectre est issu d'une moyenne faite sur 200 scans.

4.1.2. Analyse en réflexion

Pour avoir plus d'informations sur la structure de la surface polarisée (anode), on travaille en réflexion pour sonder les premiers microns sous la surface. ^[5] Un montage supplémentaire (Graesby, Specac) comportant deux miroirs est ajouté sur le spectromètre permettant, pour le

premier de rediriger le faisceau IR sur la surface à analyser avec un angle quasi-normal de 12° et pour le deuxième de récupérer la lumière réfléchie pour l'envoyer vers le détecteur. Un miroir d'or est utilisé pour faire la mesure de référence, théoriquement il renvoie 100% du faisceau incident (I_{ref}). Les spectres en réflexion sont enregistrés de 50 à 7000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Chaque spectre étudié résulte d'une moyenne faite sur 200 scans. Le spectre de réflectance obtenu est calculé suivant l'expression : $R(\nu) = I_{ech}(\nu) / I_{ref}(\nu)$ où I_{ech} est l'intensité de la réflexion de l'échantillon mesurée.

Prenons l'exemple du spectre de réflectance du Duran présenté figure 13. Il montre que l'infrasil est transparent pour les fréquences supérieures à 1700 cm^{-1} . Entre 250 et 1700 cm^{-1} , le spectre présente des oscillations dues à la réponse du réseau vitreux. Pour obtenir l'absorption, il faut traiter les spectres de réflectance par une transformation de Kramers-Krönig.

La transformée de Kramers-Krönig permet de remonter aux constantes optiques du matériau à partir du spectre de réflectance. En considérant que l'analyse est faite à incidence quasi-normale et que l'indice de l'air est 1, la réflectance $R(\nu)$ de l'échantillon ne dépend que de l'indice de réfraction $n(\nu)$ et de l'indice d'absorption $k(\nu)$ pour chaque fréquence ν donnée :

$$R(\nu) = \frac{[n(\nu) - 1]^2 - ik(\nu)^2}{[n(\nu) + 1]^2 + ik(\nu)^2} \quad (11)$$

Dans ces conditions, le déphasage $\delta(\nu)$ entre l'onde incidente et l'onde réfléchie peut être calculé à partir des relations de Kramers-Krönig si les valeurs de la réflectance R sont connues sur un domaine étendu de fréquence :

$$\delta(\nu_a) = -\frac{\nu_a}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln[R(\nu)]}{\nu^2 - \nu_a^2} \quad (12)$$

Où P est la partie principale de l'intégrale pour $\nu = \nu_a$.

En considérant la relation de Fresnel, on obtient l'expression de la réflectance expérimentale :

$$r(\nu) = \frac{[n(\nu) - 1] - ik(\nu)}{[n(\nu) + 1] + ik(\nu)} = \sqrt{R(\nu)} e^{i\delta(\nu)} \quad (13)$$

La détermination du déphasage $\delta(\nu)$ associée à la réflectance $R(\nu)$ permettent de remonter à la partie réelle $n(\nu)$ et imaginaire $k(\nu)$ de l'indice de réfraction grâce aux formules ci-après.

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]} \quad (14)$$

$$k(\nu) = \frac{2\sqrt{R(\nu)} \sin[\delta(\nu)]}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]} \quad (15)$$

L'exemple d'un verre Infrasil est présenté ci-dessous :

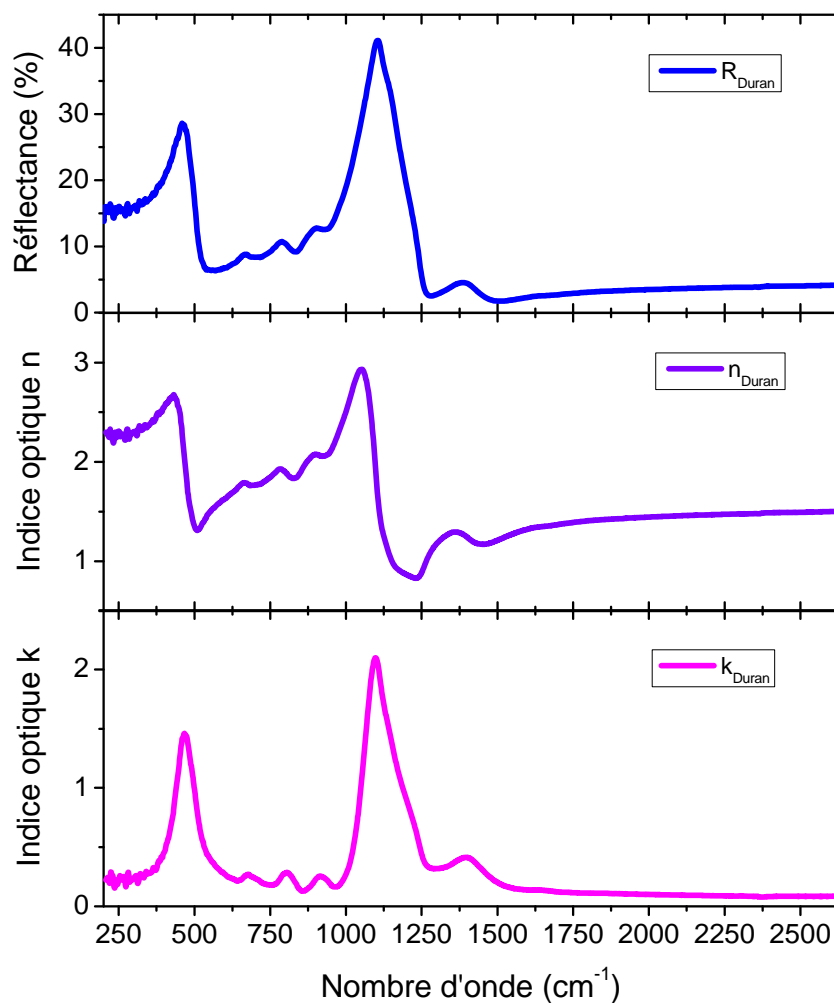


Figure 13 : Tracé de la réflectance d'une lame borosilicate (Duran) et des constantes optiques n et k obtenues après transformation de Kramers-Krönig.

Les spectres de réflexion sans aucun traitement présentent une allure qui dépend de la valeur des indices n et k , la lecture des informations peut alors s'avérer compliquée. La transformée de Kramers-Krönig est essentielle pour réaliser l'étude vibrationnelle de matériaux massiques

absorbants (tels que les verres) par réflexion infrarouge. Cette opération permet de remonter aux indices optiques. Un exemple d'analyse d'un verre borosilicate, le Duran[®] est présenté dans la figure 13. A partir du coefficient d'extinction $k_{(v)}$ on peut remonter aux coefficients d'absorption : $\alpha_{(v)} = 4\pi \nu k_{(v)}$ (en cm^{-1}) et donc approximer la profondeur sondée lors de l'analyse IR en Réflexion. La figure 14 nous montre les résultats obtenus pour le Duran[®].

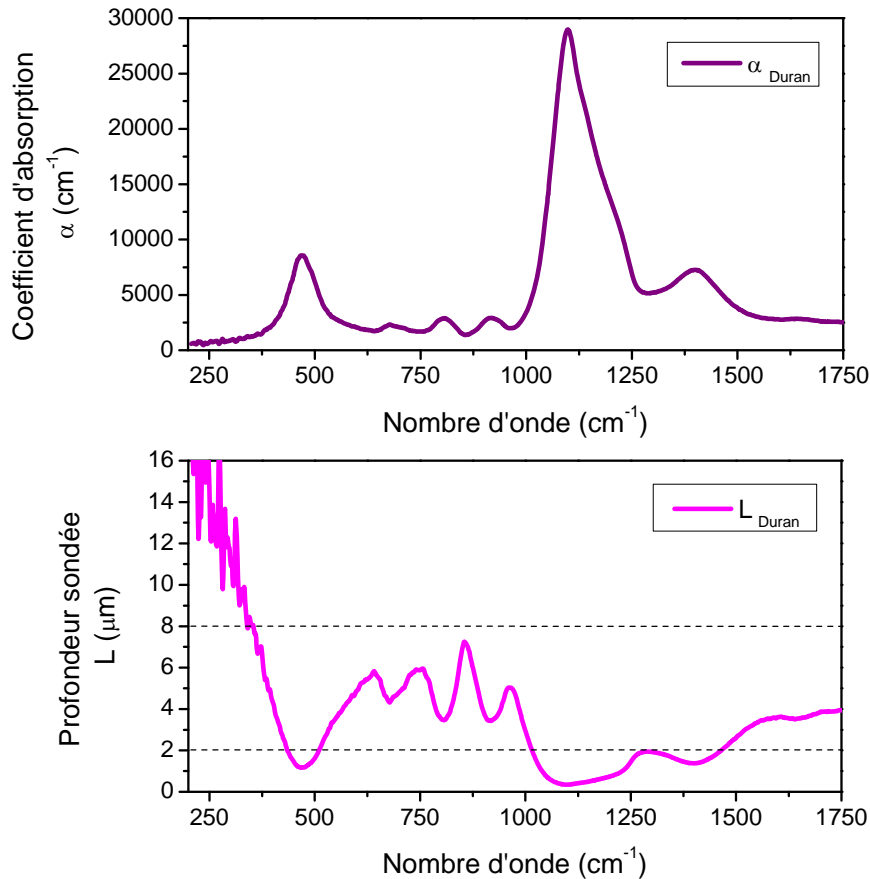


Figure 14 : Tracé de l'absorbance α d'une lame borosilicate (Duran) et de la profondeur L en microns sondée lors de l'analyse IR en réflexion.

Remarque :

En Réflexion IR, l'épaisseur sondée varie en fonction de la longueur d'onde. De plus, l'épaisseur de la zone polarisée des verres étudiés lors de nos expériences est comprise entre 1 et 15 microns sous la surface du verre. Il faudra donc tenir compte de l'épaisseur sondée lors de l'analyse des résultats.

Cette approche nécessite de faire des approximations et reste donc malheureusement incomplète : En effet, le domaine de fréquence des spectres de réflectance du Duran va de 200 à 2500 cm^{-1} (cf. figures 13 et 14). Or le calcul du déphasage $\delta(\nu)$ explicité dans la

relation (12) nécessite un domaine d'étude allant de 0 à l'infini. L'expérience montre cependant que si les bornes spectrales sont suffisamment éloignées des bandes d'absorption alors la méthode de Kramers-Krönig reste valable. La fenêtre de fréquence sélectionnée pour les verres silicates varie en fonction de leurs compositions mais reste comprise entre 50 et 3000 cm^{-1} .

4.2. Spectroscopie Raman

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Raman confocal HR800 Horiba/Jobin-Yvon modifié pour permettre le couplage avec la génération de seconde harmonique.^[7] Le montage est présenté dans le paragraphe 4.1 suivant, la figure 16 illustre son schéma de fonctionnement.

La spectroscopie Raman nous renseigne sur l'ensemble de la structure des verres. Les spectres sont enregistrés de 200 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2,5 cm^{-1} . Les basses fréquences ($\nu < 1500 \text{cm}^{-1}$) sont caractéristiques des vibrations du réseau silicate. Tandis que les groupements OH se situent vers les hautes fréquences entre 3200 et 3750 cm^{-1} . Les effets de la polarisation sur la structure du verre pourront donc être complètement suivis.

Pour aller plus loin et connaître la répartition spatiale de ces changements de structure due à la polarisation sous la surface du verre, l'échantillon est coupé en deux et placé sur la tranche lors de l'étude. Le schéma suivant montre la configuration utilisée lors des analyses μ -Raman de la tranche des échantillons :

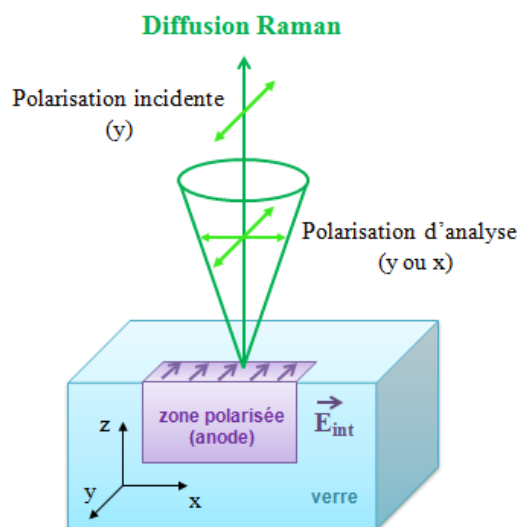


Figure 15 : Illustration de l'analyse de la structure d'un verre polarisé sur la tranche. (La polarisation incidente est verticale et suit l'axe y).

Les spectres sont alors enregistrés tous les 0,5 microns sur la tranche en suivant une ligne perpendiculaire à la surface du verre (côté anode). La même analyse faite sur plusieurs lignes permet de réaliser une véritable cartographie des changements de vibrations en fonction de la distance par rapport à la surface du verre.

5. Couplage des analyses μ -SHG et μ -Raman

Le couplage de ces deux techniques d'analyses va permettre de relier directement les propriétés physiques à la structure locale du matériau.

5.1. Présentation du montage

Un spectromètre Raman a été modifié ^[7] pour sonder dans une même zone le signal de génération de seconde harmonique et la structure du matériau associée par spectroscopie Raman. L'appareil de base utilisé est un spectromètre Raman confocal HR800 Horiba/Jobin-Yvon équipé de deux sources laser :

- La première est un laser continu (CW) émettant à 532 nm et permet de réaliser les analyses Raman.
- La seconde est un laser pico seconde EKSPLA PL2200 avec une longueur d'onde de 1064 nm qui peut être utilisée pour faire des analyses hyper-Raman et des mesures qualitatives du signal de seconde harmonique. ^[7]

Le microscope confocal est équipé d'une platine motorisée (x, y, z) qui permet de réaliser des analyses en 3D avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Le montage expérimental est présenté dans la figure 16 ci-après :

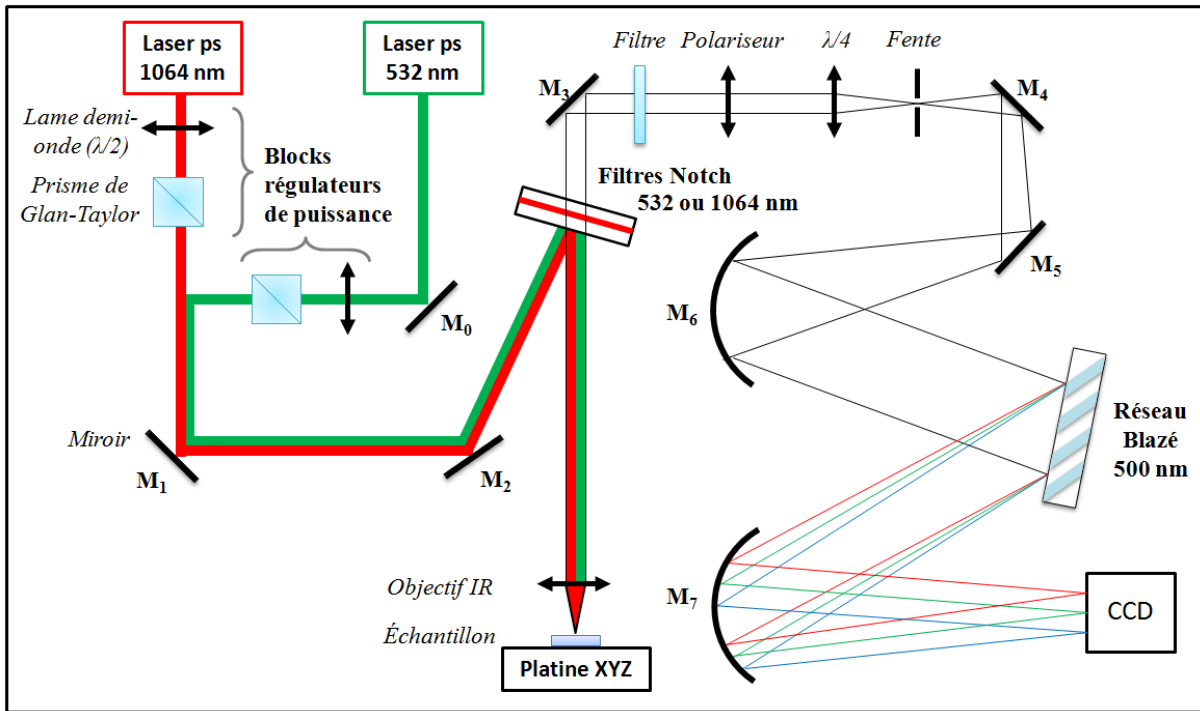


Figure 16 : Schéma du montage micro-Raman / micro-SHG.

Le faisceau incident polarisé V est réfléchi sur un filtre Notch puis focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif proche infrarouge (de 50x ou 100x). La lumière rétrodiffusée est captée par ce même objectif et redirigée vers le filtre Notch sélectif. Un analyseur permet de sélectionner la polarisation d'analyse (verticale V ou horizontale H). Le faisceau ainsi polarisé VV ou VH est dirigé sur un réseau Blazé puis sur la camera CCD ce qui permet d'obtenir le spectre de réflexion en fonction de la longueur d'onde.

5.2. Principe du couplage μ -SHG / μ -Raman

Lors de la mesure μ -SHG, le faisceau laser incident ($\lambda = 1064$ nm) irradie l'échantillon à incidence normale avec une polarisation verticale (V). La lumière rétrodiffusée est redirigée vers le CCD (cf. paragraphe 4.1) en passant par l'analyseur qui sélectionne une polarisation d'analyse verticale V ou horizontale H.

L'intégration du pic centré à 2ω permet d'observer la réponse de la seconde harmonique. Cette analyse permet d'obtenir des informations sur l'anisotropie induite par le traitement de polarisation thermique dans le verre. Le pic centré à 2ω est enregistré tous les 0,5 microns sur la tranche en suivant une ligne perpendiculaire à la surface du verre (côté anode). La même analyse est répétée sur plusieurs lignes et permet de réaliser la cartographie de la réponse ONL du verre polarisé en fonction de la distance par rapport à la surface du verre.

Dans ce système d'analyse, 9 termes différents du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ peuvent être sondés selon la polarisation d'analyse sélectionnée (V ou H) et selon l'orientation de l'échantillon. [8] La figure 17 montre les termes sondés en fonction de la position de l'échantillon. Dans ce schéma, la polarisation d'analyse (de l'onde à 2ω), est portée par l'indice i. Les polarisations des 2 photons incidents ω sont données par les indices j et k.

Neufs composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ (en rouge ci-dessous) sont donc déterminables par μ -SHG :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \quad [8] \quad (16)$$

Cette analyse peut donc permettre de déterminer la symétrie du signal ONL d'un matériau.

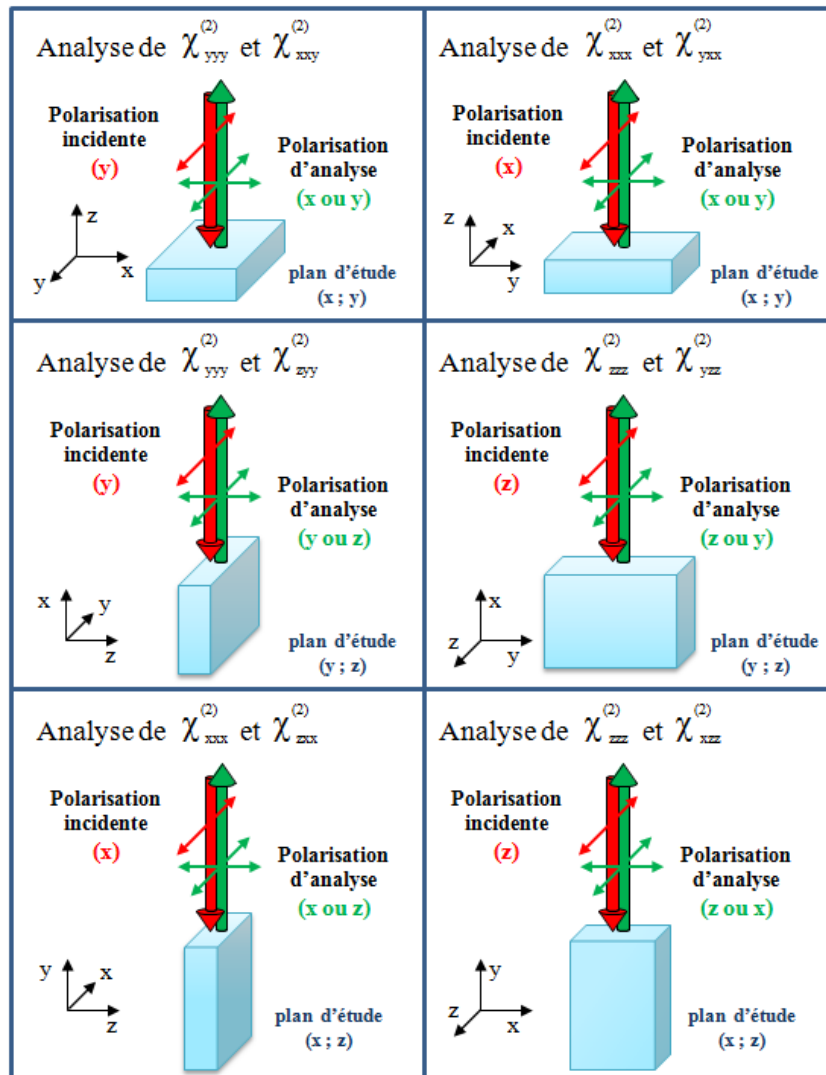


Figure 17 : Schéma illustrant le changement de polarisation par rotation de l'échantillon (l'onde incidente à ω est en rouge et l'onde réfléchie SHG à 2ω est en vert). [8]

Dans le cas des verres polarisés, l'échantillon est coupé en deux et analysé sur la tranche. La surface en contact avec l'anode est placée suivant le plan $(\vec{x}; \vec{y})$ pour maximiser l'interaction entre la polarisation incidente verticale ($V \equiv y$) et le champ électrique interne implémenté dans le verre polarisé. La figure suivante illustre ce principe :

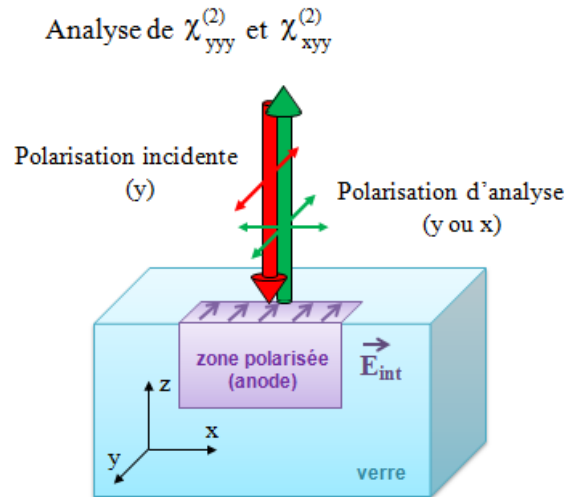


Figure 18 : Schéma de principe de l'étude de l'interface anodique d'un verre polarisé (l'onde incidente à ω est en rouge et l'onde réfléchie SHG à 2ω est en vert).

Les analyses micro-SHG seront donc réalisées en polarisation VV pour obtenir l'intensité maximale du signal SHG porté par le terme $\chi_{yyy}^{(2)}$. Le but est ici de localiser le champ électrique implémenté sous la surface de l'anode.

Les analyses couplées de micro-Raman et micro-SHG permettent de sonder au même endroit la structure et la réponse ONL du verre polarisé. Le fait de pouvoir connaître avec certitude le nombre, l'épaisseur au micron près et le caractère isotrope ou anisotrope des couches composant la zone polarisée s'avère très utile pour la modélisation des franges de Maker.

6. Analyses par Microsonde Electronique (EPMA)

6.1. Principe

La microsonde électronique en anglais EPMA pour "Electron Probe Micro-Analysis" est également connue sous le nom de microsonde de Castaing du nom de son inventeur en 1951 Raimond Castaing. Cette expérience permet de réaliser des analyses élémentaires qualitatives

et/ou quantitatives des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 4 en sondant un volume de l'ordre du micron cube (μm^3). La limite de détection des mesures est inférieure à 100 ppm.

Le principe de cette analyse est d'irradier l'échantillon avec un faisceau d'électrons de très grande énergie (plusieurs keV) émis par un canon à électrons pour capter l'émission du matériau.

L'émission électronique de surface est principalement constituée d'électrons secondaires peu énergétiques sensibles au relief de la surface et d'électrons rétrodiffusés dont l'énergie est proche de celle des électrons émis par le canon. Leur intensité dépend du numéro atomique de l'élément et permet donc de connaître la composition chimique de la surface du matériau.

L'émission électromagnétique de surface est due aux photons X émis par fluorescence à la surface de l'échantillon irradié. Ce rayonnement est ensuite analysé par spectroscopie. L'analyse des spectres de rayon X peut se faire alors selon deux méthodes :

- **La dispersion en énergie** dans laquelle un semi-conducteur joue le rôle de détecteur et produit des pics de tension proportionnels à l'énergie des photons émis. En anglais, cette méthode est désignée par le sigle EDS qui est utilisé pour "Energy Dispersive Spectroscopy".
- **La dispersion en longueur d'onde** au cours de laquelle les photons X émis sont séparés par diffraction de Bragg sur des cristaux taillés et orientés selon des plans réticulaires précis. En anglais cette méthode est désignée par le sigle WDS pour "Wavelength Dispersive Spectroscopy".

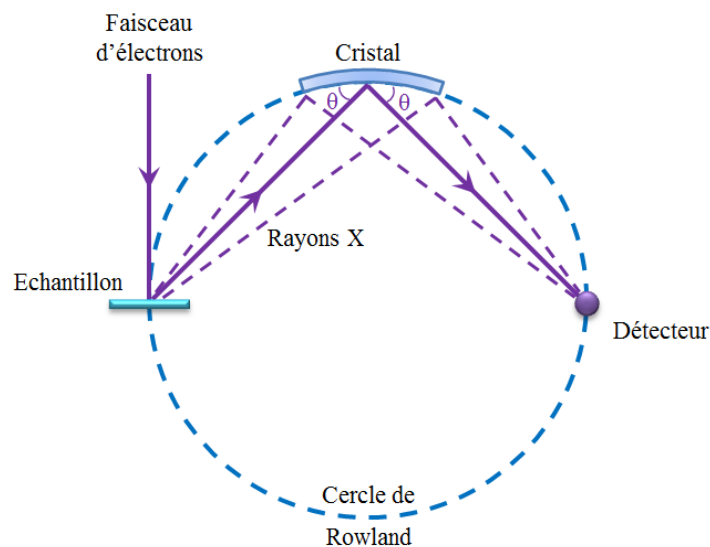


Figure 19 : Principe de séparation des photons X par diffraction sur un cristal.

Ces analyses ont été réalisées à l'ICMCB qui possède une microsonde Castaing SX100 commercialisée par CAMECA couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) qui permet de visualiser les surfaces analysées. Lors de l'analyse, l'échantillon est donc placé sous ultravide (10^{-7} Pa) et les rayons X émis sont collectés et analysés grâce à quatre spectromètres verticaux : trois spectromètres de type WDS et un de type EDS.

6.2. Conditions expérimentales

Préparation des échantillons :

Pour sonder la déplétion en cations sous l'anode dans les verres polarisés, l'analyse doit être réalisée sur les premiers microns sous l'anode. Pour accéder à cette zone d'analyse les échantillons polarisés ont été coupés en deux à l'aide d'une pointe diamant et analysés sur la tranche.

Les verres n'étant pas conducteurs, l'évacuation des électrons est assurée par une métallisation de l'échantillon qui dépose sur la surface une fine couche d'or d'environ 2 nanomètres.

Conditions expérimentales :

Les conditions d'enregistrement sont :

- Une tension d'accélération du faisceau d'électrons incident de 10 keV.
- Un courant d'excitation de 10 nA.
- La taille de la sonde est de $1 \mu\text{m}^3$.

Les tranches des échantillons polarisés ont été analysées en enregistrant des cartographies X sur une zone rectangulaire d'environ 45 sur 60 microns de côté en faisant 256×192 points de mesures de 15ns chacun. Les profils de composition ont ensuite été réalisés en moyennant le signal enregistré. Pour réaliser une analyse complète des éléments cationiques, tous les éléments cationiques entrant en compte dans les différentes compositions vitreuses ont été suivies. L'oxygène quant à lui a été calculé par stœchiométrie.

Pour l'analyse, la surface des échantillons analysés doit être parfaitement polie et plane. Or la topologie des surfaces obtenues n'est pas contrôlable à cause du caractère aléatoire de la fracture du verre polarisé. Seuls les échantillons dont la tranche obtenue était suffisamment plane ont pu être étudiés. Malgré ces précautions, des problèmes de planéité de la surface demeurent. Il a donc été décidé de réaliser des analyses purement qualitatives pour sonder la

déplétion en cations. En effet, l'erreur relative de la mesure de la quantité de cations est directement reliée à la qualité des surfaces, à la qualité des témoins et à la méthode de correction qui influence la précision des résultats.

Références bibliographiques

- [1] V. Rodriguez and C. Sourisseau, "General maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, p.2650-2664, 2002.
- [2] T. Verbiest, K. Clays et V. Rodriguez. "Second-order nonlinear optical characterization techniques: An introduction", *CRC Press, Taylor and Francis group*, 2009.
- [3] M. Houé and P.D. Townsend, "An Introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, p.1747-1763, 1995.
- [4] M. Dussauze, T. Crémoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, and T. Cardinal "Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties", *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 3, issue 4 p.309-320, 2012
- [5] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, and E. I. Kamitsos, "How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, p.12754-12759, 2010.
- [6] E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, C.P. Varsamis and H. Jain, "Structure-property correlation in glasses by infrared reflectance spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, p.59-68, 1997.
- [7] V. Rodriguez, D. Talaga, F. Adamietz, J. Bruneel, and M. Couzi, "Hyper-Raman macro- and micro-spectroscopy in materials: Towards high quality signals and good spatial resolution", *Chemical Physics Letters*, vol. 431, p.190-194, 2006.
- [8] A. Delestre, "Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Étude des verres $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ", Thèse, Université Bordeaux 1, 2010.

**Chapitre III : Étude de la structure des différents verres
étudiés**

Sommaire du chapitre

| | |
|--|-----------|
| Chapitre III : Étude de la structure des différents verres étudiés..... | 61 |
| 1. Le choix des compositions..... | 65 |
| 1.1. Les silices vitreuses | 65 |
| 1.2. Les verres riches en cations..... | 66 |
| 1.3. Un verre borosilicate : le Duran [®] | 67 |
| 2. Étude de la structure locale des verres silicates | 67 |
| 2.1. Étude de la Réflexion IR | 68 |
| 2.2. Étude des signatures Raman..... | 69 |
| 3. Caractérisation de la structure du Duran[®] | 72 |
| 3.1. Étude de la Réflexion IR du Duran [®] | 73 |
| 3.2. Étude de la signature Raman du Duran [®] | 74 |
| 4. Étude des entités hydroxyles dans les verres étudiés | 75 |
| 4.1. Bibliographie sur les modes de vibrations d'entités hydroxyles dans les verres silicates .. | 76 |
| 4.2. Les verres silicates..... | 79 |
| 4.3. Le Duran [®] | 81 |
| 5. Conclusion..... | 83 |
| Références bibliographiques | 84 |

Chapitre III : Étude de la structure des différents verres étudiés

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la description structurale des différentes compositions vitreuses choisies pour l'étude de leurs propriétés physico-chimique de surface après traitement de polarisation thermique.

Ce procédé induit dans l'échantillon l'implémentation d'un champ électrique interne et/ou une modification du réseau vitreux à l'interface sub-anodique de l'échantillon. Or les effets et les paramètres du traitement varient en fonction de la composition du verre (cf. figure 1).

Pour mieux comprendre l'influence de la nature et de la quantité des cations entrant en jeu dans la composition du matériau, différents verres silicates ont été sélectionnés. Les paramètres de polarisation ont été ajustés à chaque composition et leurs effets ont pu être caractérisés.

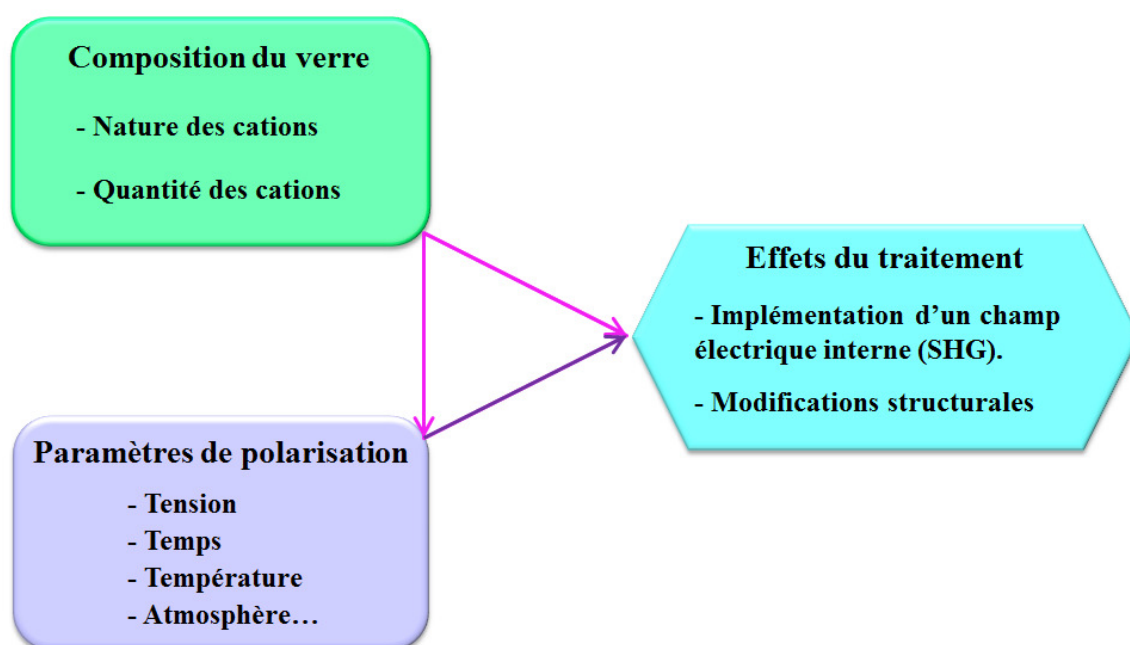


Figure 1 : Schéma de principe des interactions entre nos paramètres d'étude.

Dans ce chapitre III le choix des matériaux vitreux sera discuté et leurs structures seront analysées par spectroscopie Raman et IR. Dans les chapitres IV et V suivants, les polarisations de différents verres commerciaux seront étudiées, nous nous intéresserons à l'influence de certains paramètres de polarisation sur les effets de ce traitement. Au cours de ses études, une attention particulière sera portée sur la localisation et l'amplitude du champ électrique statique implémenté.

1. Le choix des compositions

Pour comprendre et caractériser au mieux l'influence de la composition sur ce traitement de polarisation thermique, différents verres ont été choisis en faisant varier **(I) la nature et la quantité des cations mobiles** et **(II) la nature des cations formateurs** du réseau vitreux.

Nous avons sélectionné :

- Trois silices vitreuses contenant différentes quantités d'impuretés : OH, Na⁺ et K⁺ **(I)**.
- Deux verres silicates riches en cations, de composition plus complexe, ont également été sélectionnés : un verre sodocalcique ou "Soda Lime" et un verre bioactif, le 46S4 **(I)**.
- Pour aller plus loin et observer l'influence d'un réseau mixte un verre borosilicate de type Duran[®] a également été aussi étudié **(II)**.

Le tableau ci-dessous regroupe la composition des verres choisis :

| Concentration | Silices vitreuses (%mass) | Duran [®] (%mass) | Soda Lime (%mass) | Bio-verre 46S4 (%mass) |
|--|------------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|
| SiO ₂ | > 99,9 | 81 | 72,2 | 44,84 |
| B ₂ O ₃ | — | 13 | — | — |
| P ₂ O ₅ | — | — | — | 7,31 |
| Al ₂ O ₃ | — | 1 | 1,2 | — |
| Na ₂ O | ≤ 1 ppm | 4 | 14,3 | 25,12 |
| K ₂ O | < 1 ppm | 1 | 1,2 | — |
| CaO | — | — | 6,4 | 22,73 |
| MgO | — | — | 4,3 | — |
| SO ₃ + Fe ₂ O ₃ | — | — | 0,4 | — |

Tableau 1 : Les compositions des différents verres choisis.

Ces verres présentent différentes compositions et donc des structures particulières :

1.1. Les silices vitreuses

Pour caractériser le rôle des différents cations lors de la polarisation trois silices commerciales ont été étudiées : l'Infrasil 301[®], le Suprasil 2B[®] et le Suprasil 300[®]. Ces lames commercialisées chez Heraeus se présentent sous la forme de disque de 2 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Le tableau ci-dessous récapitule les différences d'impuretés pour chacune de ces silices :

| Concentration en ppm | Infrasil 301 [®] | Suprasil 300 [®] | Suprasil 2B [®] |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| OH | ≤ 8 | ≤ 1 | ≤ 1000 |
| Na | 1 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 |
| Li | 1 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 |
| K | 0,8 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 |

Tableau 2 : Concentration d'impuretés dans les différentes silices vitreuses d'Heraeus.

Parmi les verres sélectionnés, les silices vitreuses présentent le réseau vitreux le plus condensé. Le sodium y est considéré comme une impureté dont la quantité est inférieure ou égale à 1 ppm (partie par million $\approx 10^{-6}$). L'Infrasil 301[®] présente la plus grande quantité d'impuretés cationiques en Na⁺, Li⁺ et K⁺ ($T_{\text{cations}} \approx 2,8$ ppm). Tandis que le Suprasil 2B[®] présente le taux d'impureté en OH le plus fort ($T_{\text{OH}} \leq 1000$ ppm). Le Suprasil 300[®] a une composition intermédiaire entre celles des deux autres silices. Il possède une faible quantité d'impuretés cationiques ($\leq 0,021$) et un faible taux d'impuretés en OH ($T_{\text{OH}} \leq 1$ ppm).

1.2. Les verres riches en cations

Dans le cas des verres riches en cation, le sodium est un composant du verre à part entière :

Le verre sodocalcique utilisé pour notre étude est commercialisé par Menzel et Gläser. Ce Soda Lime est composé de 14,3% de Na₂O et de 72,2% de SiO₂ (%mass). Les échantillons se présentent sous la forme de lames de microscope de taille standard : 7,5 cm de longueur, 2,5 cm de largeur et 0,99 mm d'épaisseur en moyenne.

Le bio-verre 46S4 nous a été fourni par l'équipe allemande du Dr. Roling de l'université de Marbourg. ^[1] Ce verre est composé de 46,4% SiO₂ - 3,2% P₂O₅ - 25,2% Na₂O - 25,2% CaO (%mol). ^[2] Les cations modificateurs contenus dans ce verre représentent donc plus de 50% des cations : dont 25,12% de Na₂O et 22,73% de CaO en pourcentage massique après conversion. Le réseau vitreux est alors composé d'un mélange de 44,84 % de SiO₂ et de 7,31% de P₂O₅ (%mass). Les échantillons se présentent sous la forme de disque de 1,5 cm de diamètre et de 0,9 mm d'épaisseur.

1.3. Un verre borosilicate : le Duran®

Le verre Duran retenu possède une matrice vitreuse qui est composée d'un mélange de deux formateurs de réseaux : 81% de SiO_2 , et 13% B_2O_3 . Ce verre contient deux types de cations mobiles : Na^+ ($T_{\text{Na}_2\text{O}} \approx 4 \%$ mass) et K^+ ($T_{\text{K}_2\text{O}} \approx 1 \%$ mass). Les échantillons présentent une épaisseur moyenne de 1,11 mm et sont découpés à l'aide d'une pointe diamant en carré d'environ 2 cm de côté.

L'ensemble des échantillons de verre présente des compositions variées et donc des structures différentes les unes des autres. Dans la suite de ce paragraphe, une étude préliminaire de la structure locale des différents verres par spectroscopies vibrationnelles sera présentée. Ces résultats nous serviront de référence pour l'identification des modifications structurales induites par le traitement de polarisation thermique dans les verres.

2. Étude de la structure locale des verres silicates

Les analyses de diffusion Raman et de réflexion dans le moyen IR (200 à 1500 cm^{-1}) permettent de sonder la structure des différents verres (cf. Chapitre II). Les 3 silices présentent un réseau vitreux condensé similaire ; seules les impuretés de l'ordre du ppm les différencient. Ces verres présentent la même signature en Raman et en Réflexion IR. Dans un souci de clarté seul les spectres de l'Infrasil 301® seront représentés (cf. figure 2 à 6).

Les signatures spectrales de l'Infrasil 301®, du Soda Lime et du bio-verre 46S4 sont données dans la figure 2 ci-après.

On y distingue à la fois en diffusion Raman et en Réflexion IR trois massifs principaux caractéristiques du réseau silicate : ^[1-9]

- *La région des basses fréquences* entre 200 et 850 cm^{-1} qui est attribuée aux modes couplés de déformations (δ : bending, γ : rocking) et d'élongations (ν : stretching) des ponts siloxanes.
- *La région des hautes fréquences*, entre 850 et 1300 cm^{-1} , est spécifique des élongations asymétriques des liaisons silicium-oxygène ($\text{Si}-\text{O}$ et $\text{Si}-\text{O}^-$). Ces modes de vibration sont spécifiques des tétraèdres silicates Q^n et renseignent sur l'état de polymérisation du réseau vitreux.

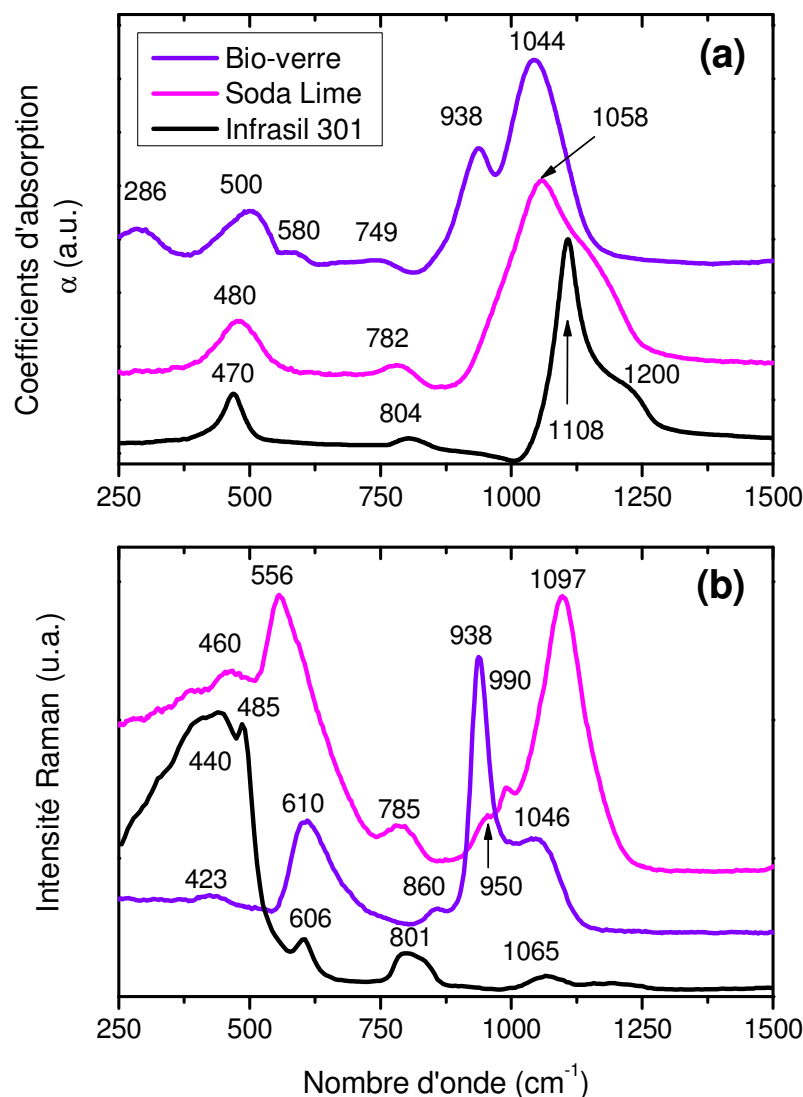


Figure 2 : Les coefficients d'absorption obtenus par transformée de Kramers-Krönig des spectres de réflexion IR (a) et les spectres Raman normalisés des verres silicates (b).

2.1. Étude de la Réflexion IR

Dans la région des hautes fréquences :

Les coefficients d'absorption des différents verres obtenus, après la transformation de Kramers-Krönig, sont dominés par le massif caractéristique des élongations asymétriques des Si-O entre 900 et 1300 cm^{-1} .

Le spectre de l'Infrasil 301[®] (silice vitreuse composée à plus de 99,9% de SiO_2) est dominé par une bande principale fine à 1108 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement vers 1200 cm^{-1} . Ces deux fréquences correspondent à deux modes d'élongations asymétriques (AS1, AS2) des ponts Si-O-Si possédant chacun des composantes distinctes transverses (TO) et longitudinales

optiques (LO). [3] Ces deux modes sont donc caractéristiques des entités Q^4 d'un réseau silicate tridimensionnel.

Si l'on compare le spectre de l'Infrasil 301[®] caractéristique des réseaux vitreux condensés aux autres verres silicates, on note plusieurs changements :

Dans le cas du Soda Lime, la bande principale, caractéristique des vibrations d'élongations Si-O, se déplace vers les bas nombres d'onde et s'élargit : le massif s'étend de 900 à 1260 cm^{-1} ce qui montre la présence de plusieurs entités Q^n . Son maximum à 1058 cm^{-1} correspond aux entités Q^3 . Les deux épaulements visibles vers 980 et 1100 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongations Si-O des entités Q^2 et Q^4 (par correspondance avec le spectre de l'Infrasil 301[®]).

Dans le cas du Bio-verre 46S4, ce massif se déplace vers les bas nombres d'onde et s'étend de 860 à 1150 cm^{-1} . Le spectre IR est dominé par la bande à 938 cm^{-1} assignée aux entités Q^2 et son épaulement visible à 1044 cm^{-1} est associé aux entités Q^3 . Cette attribution est en accord avec les spectres IR de l'Infrasil 301[®] et du Soda Lime. [3-5]

Régions des basses fréquences :

Le spectre de réflexion IR de l'Infrasil 301[®] montre deux bandes à 470 et 804 cm^{-1} . Ces deux bandes se déplacent respectivement vers les hautes et basses fréquences en suivant la quantité de cations présente dans la composition des deux autres verres : La bande des modes couplés de déformations et d'élongations des ponts Si-O-Si est observée à 480 cm^{-1} dans le spectre IR du Soda Lime. Dans celui du Bio-verre cette bande migre jusqu'à 500 cm^{-1} . [3-5]

La bande associée aux modes de déformation des ponts siloxanes est observée à 782 cm^{-1} pour le Soda Lime et à 749 cm^{-1} dans le Bio-verre. Le spectre IR du bio-verre 46S4 est marqué par l'apparition d'une nouvelle bande à 286 cm^{-1} qui a été attribuée aux vibrations des ions alcalins dans le réseau vitreux. [4, 6-8] L'apparition de cette bande vers 200-300 cm^{-1} dépend de la nature et de la quantité des ions alcalins dans le réseau vitreux, elle est caractéristique des verres riches en cation. [4, 6-8]

2.2. Étude des signatures Raman

Dans un souci de clarté, la discussion sur l'attribution des spectres Raman sera basée sur le spectre de l'Infrasil 301[®] caractéristique des réseaux silicates condensés (silices vitreuses).

Dans la région des basses fréquences :

Le spectre Raman de l'Infrasil 301[®] est dominé par la bande à 440 cm^{-1} des modes de

déformation et d'élongation (bending-stretching) des ponts siloxanes (Si-O-Si). [9, 10] La position et la largeur de cette bande sont dues à la dispersion des angles Si-O-Si liant les tétraèdres silicates entre eux. Deux pics fins sont observés à 485 et 606 cm^{-1} . Ils sont respectivement attribués par Galeener aux défauts D1 et D2 caractéristiques des réseaux silicates condensés. Ces défauts correspondent à des cycles plans composés respectivement de 4 et 3 tétraèdres de silicium. [10-13] Ces entités ne sont plus visibles dans les spectres des autres verres plus riches en cations.

Dans le spectre Raman du Soda Lime, la bande due aux modes de déformation et d'élongation des ponts siloxanes s'est déplacée vers les hautes fréquences : elle admet un maximum à 556 cm^{-1} avec un épaulement à 460 cm^{-1} .

Pour le Bio-verre 46S4, cette bande apparaît à 423 cm^{-1} et son intensité diminue. La région des basses fréquences est dominée par une forte bande à 610 cm^{-1} attribuée aux modes couplés de déformations et d'élongations des ponts Si-O-Si. [14-16] Ces deux signatures sont spécifiques des verres riches en cations (25-50% mol). [14]

Dans le spectre Raman de l'Infrasil 301[®], l'origine de la bande vers 800 cm^{-1} est généralement attribuée aux vibrations de déformation du réseau ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$). [9, 10] Cette bande se déplace vers les hautes fréquences selon l'état de polymérisation du réseau silicate: elle sort à 785 cm^{-1} dans le spectre du Soda Lime et n'est pas visible sur le spectre du Bio-verre.

Dans la région des hautes fréquences:

Dans cette région, propre aux élongations Si-O, le spectre Raman de l'Infrasil 301[®] présente deux faibles bandes vers 1064 et 1190 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes AS1 et AS2 des entités Q^4 du réseau silicate (cf. attribution IR). [9, 10, 13] Dans le cas des réseaux silicates moins condensés, cette région est marquée par des bandes intenses: Le spectre Raman du Soda Lime est dominé par une bande à 1097 cm^{-1} caractéristique des entités Q^3 qui possède deux épaulements vers 950 et 990 cm^{-1} . Dans cette région, McMillan rapporte des fréquences de bandes entre 930 et 980 cm^{-1} en fonction de la nature des cations (Na^+ , Li^+ ou K^+) présents dans des verres silicates. [14, 15, 17] Il est donc possible que les deux épaulements visibles vers 950 et 990 cm^{-1} soient dus aux vibrations d'entités Q^2 dans différents environnements (Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ...).

La signature Raman des bio-verres est dominée par une bande à 938 cm^{-1} avec un épaulement vers 1046 cm^{-1} assigné respectivement aux entités Q^2 et Q^3 . L'origine de la contribution à 860 cm^{-1} n'est pas clairement établie : Furukawa [16] attribue cette bande entités Q^1 et

McMillan ^[14] aux entités Q^0 . Cette bande est généralement observée dans les verres silicates riches en cations. ^[14-16]

Le tableau suivant récapitule les principales bandes Raman et IR des verres silicates et leurs attributions :

| Groupes | Mode de vibration | Raman (cm ⁻¹) | IR (cm ⁻¹) | Références |
|-----------------------|---|---------------------------|------------------------|--------------------|
| alcalins | cations dans le réseau | — | 220-300 | [4, 6-8] |
| $\gamma_{Si-O-Si}$ | modes de déformations (rocking) couplés avec des élongations | 420-610 | 470-500 | [4, 9, 10, 14, 16] |
| $\nu_{s D1}$ | élongations | 485 | — | [10-12] |
| $\nu_{s D2}$ | élongations | 605 | — | [10-12] |
| $\delta_{Si-O-Si}$ | déformations | 700-810 | 700-810 | [9, 10] |
| $\nu_{as Si-O} (Q^2)$ | élongations | 930-990 | ~ 950 | [4, 14, [16] |
| $\nu_{as Si-O} (Q^3)$ | élongations | ~ 1040 | ~ 1040 | [4, 14, 16] |
| $\nu_{as Si-O} (Q^4)$ | élongations (AS1) | ~ 1100 | ~ 1100 | [1, 9, 10] |
| $\nu_{as Si-O} (Q^4)$ | élongations (AS2) | ~ 1200 | ~ 1200 | [1, 9, 10] |

Tableau 3 : Table d'attribution des spectres Raman et IR des verres silicates.

Les coefficients d'absorption des verres silicates montrent des signatures IR spécifiques associées aux différentes structures des réseaux silicates. Lorsque la quantité de cations augmente, le massif caractéristique des élongations Si-O des entités Q^n se déplace vers les bas nombres d'onde. La bande des modes de déformations des ponts Si-O-Si migre également vers les basses fréquences ; tandis que les modes couplés de déformations et d'élongations (rocking-bending-stretching) se déplacent vers les hautes fréquences.

Dans le cas des verres riches en cation, tel que le bio-verre 46S4 dont le taux de cations avoisine les 50%, des modes basses fréquences caractéristiques apparaissent et les modes d'élongations Si-O majoritaires sont dus aux entités Q^2 et Q^3 .

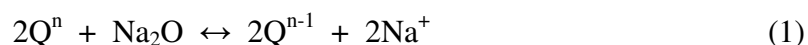
Selon leur composition les verres silicates montrent des profils Raman bien distincts :

Le spectre Raman de l'Infrasil caractéristique des silices vitreuses est dominé par les basses fréquences caractéristiques des modes couplés de déformations et d'élongations des ponts siloxanes.

Le spectre Raman du Soda Lime ($T_{cations} \approx 28\%$) est dominé par deux massifs : celui des modes de vibrations Si-O-Si du réseau aux basses fréquences et celui situé entre 900 et 1200 cm⁻¹ caractéristique des vibrations Si-O.

La signature Raman du Bio-verre 46S4 ($T_{\text{cations}} \approx 50\%$) est marquée par la bande à 610 cm^{-1} et les modes d'élongation Si-O.

Les signatures spectrales Raman et de Réflexion IR des réseaux silicates sont cohérentes avec leur degré de polymérisation qui dépend de la quantité de cations modificateurs. La polymérisation varie suivant l'équilibre ci-dessous :



Dans le cas du Bio-verre 46S4, le réseau vitreux n'est pas purement silicate, il est composé de 44,84 % de SiO_2 et de 7,31% de P_2O_5 (%mass). Dans le réseau vitreux, le phosphate est un formateur de réseau inclus dans des entités tétraédriques (PO_4) connectées au réseau silicate par leur sommet. Cependant l'ensemble des bandes Raman et IR du bio-verre est similaire à celui des verres silicates riches en cations et a pu être assigné au réseau silicate. L'analyse des spectres n'a pas montré de signatures caractéristiques des entités phosphates (les modes d'élongation P-O sont attendus entre 850 et 1500 cm^{-1} [18]). La faible proportion de P_2O_5 présente dans le bio-verre 46S4 n'est pas clairement visible lors de nos analyses. Dans la suite de notre travail, ce verre sera donc considéré comme un verre silicate riche en cations.

La présence de cations alcalins (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) modifie la structure du réseau vitreux et diminue sa réticulation en créant des liaisons ioniques avec des oxygènes non pontants. Les analyses de spectroscopies Raman et IR sont sensibles à ces changements dans le réseau vitreux silicate. L'intensité des bandes Raman et IR dépend de la concentration et de la nature des cations modificateurs dans le verre.

3. Caractérisation de la structure du Duran[®]

Les mêmes études structurales IR et Raman ont été réalisées sur le réseau borosilicate de l'échantillon Duran[®] sélectionné. On rappelle la composition de ce verre : 81% SiO_2 - 13% B_2O_3 - 1% Al_2O_3 - 4% Na_2O - 1% K_2O (%mass). La figure ci-dessous présente les spectres de diffusion Raman et de Réflexion IR du Duran[®] comparés à ceux de l'Infrasil 301[®] (silices vitreuses) :

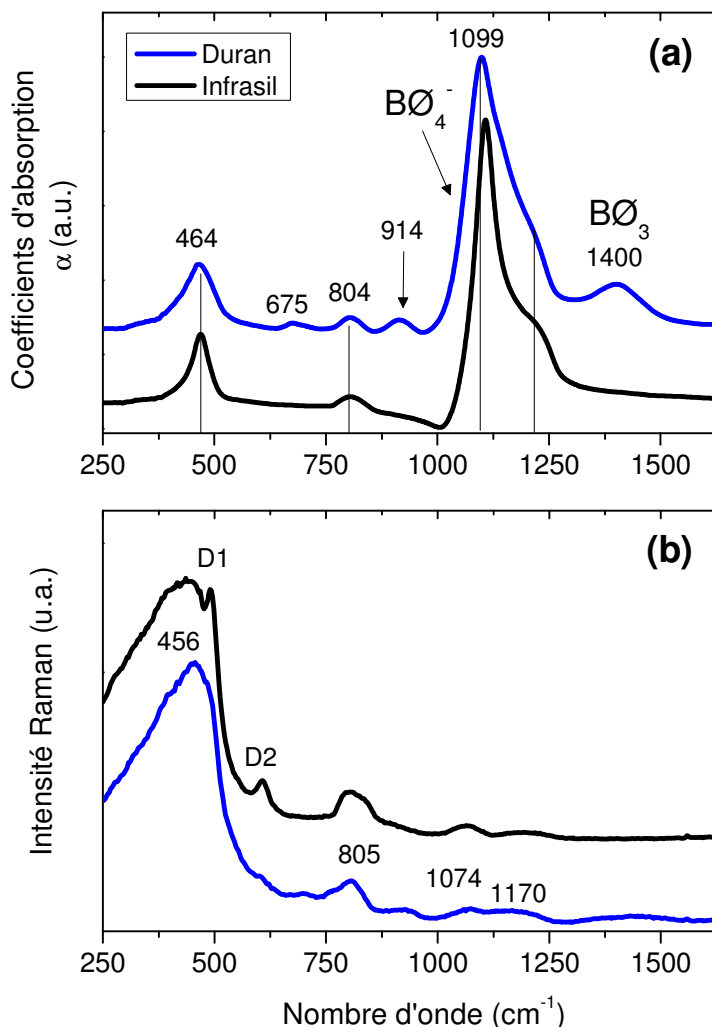
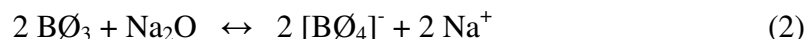


Figure 3 : a) Les coefficients d'absorption obtenus après transformation de Kramers-Krönig des spectres de réflexion IR et b) les spectres Raman VV normalisés associés de l'Infrasil 301[®] et du Duran[®].

3.1. Étude de la Réflexion IR du Duran[®]

Le spectre du coefficient d'absorption du Duran[®] présente plusieurs bandes similaires avec celles du spectre de l'Infrasil 301[®], signalées par les lignes en pointillées sur la figure 3.a. Le Duran[®] présente une bande à 1099 cm⁻¹ avec un épaulement vers 1200 cm⁻¹ attribués aux vibrations Si-O des entités Q⁴ du réseau silicate. Ce massif est cependant plus large que celui de la silice, cette différence peut être attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques du réseau borosilicate (des ponts B-O-Si ; B-O-B et Si-O-Si). Concernant le réseau borate, il faut

noter que cette composition borosilicate est proche de l'anomalie borique pour laquelle l'addition de sodium induit majoritairement un changement de coordinance du bore :



Où : \emptyset représente un oxygène pontant liant deux formateurs de réseau (B-O-Si ou B-O-B).

Du fait du faible taux d'alcalins dans la composition Duran[®] (4%Na₂O et 1%K₂O en %mass), on s'attend donc à la présence d'entités [B \emptyset_3] et [B \emptyset_4]⁻. Les modes de vibrations des entités [B \emptyset_4]⁻ sortent généralement à des fréquences entre 850 et 1150 cm⁻¹. La bande à 1400 cm⁻¹ est caractéristique des entités B \emptyset_3 . [6, 19-21]

Le réseau vitreux borosilicate du Duran[®] serait donc composé d'un mélange d'entités triangulaires [B \emptyset_3], tétraédriques [B \emptyset_4]⁻ et [SiO₄] liées entre elles par leurs sommets. [21] La figure ci-dessous illustre ce type de réseau en 3D :

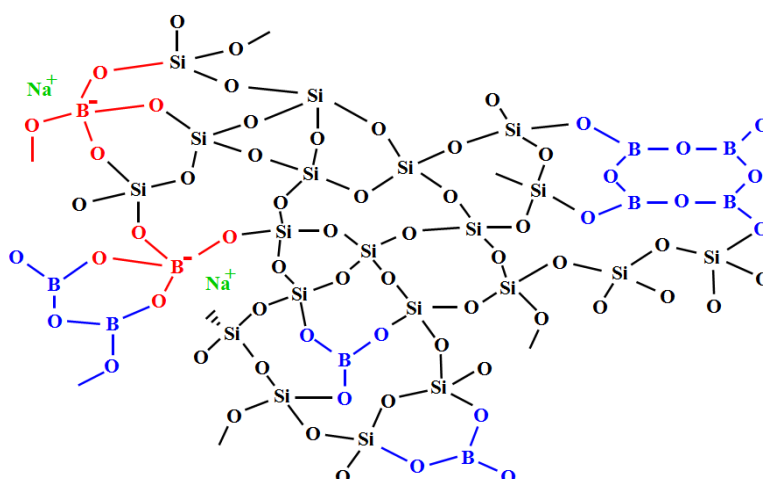


Figure 4 : Illustration d'un réseau borosilicate proche de l'anomalie borique.

3.2. Étude de la signature Raman du Duran[®]

Dans la région des basses fréquences :

Les spectres Raman des deux verres ont une allure similaire. Le spectre Raman du Duran[®] est dominé par la bande à 456 cm⁻¹ attribuée aux modes couplés de déformation et d'élongation (bending-stretching) des ponts oxygènes du réseau borosilicate (Si-O-Si ; B-O-Si et B-O-B). [20, 22] En comparaison, dans le cas d'un réseau condensé purement silicate (spectre Raman de l'Infrasil 301[®]) cette bande sort à une fréquence plus faible à 440 cm⁻¹ et admet une largeur de bande plus importante. La largeur de cette bande est liée à la dispersion des angles liant les formateurs de réseaux entre eux. On retrouve, par la suite, les modes de déformation des ponts

oxygènes à 805 cm^{-1} très proches de ceux de l'Infrasil 301[®] qui sortent à 804 cm^{-1} (cf. figure 4.a).

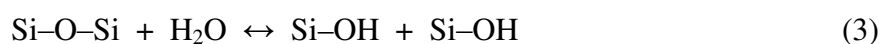
Dans la région des hautes fréquences :

Comme l'Infrasil 301[®], le spectre Raman du Duran[®] ne présente pas de fortes bandes dans la région caractéristique des élongations Si-O. Deux bandes de faibles intensités sont néanmoins visibles vers 1074 et 1170 cm^{-1} . Elles sont attribuées respectivement aux modes AS1 et AS2 du réseau silicate par analogie avec le spectre Raman de l'Infrasil 301[®] où ces bandes sortent vers 1064 et 1190 cm^{-1} . [9, 10, 13].

Maintenant que l'état des réseaux silicates a été caractérisé, nous allons nous intéresser aux impuretés de types hydroxyles (OH) en utilisant des analyses de transmission IR.

4. Étude des entités hydroxyles dans les verres étudiés

Les spectres de transmission infrarouge permettent de sonder la région spécifique des liaisons OH entre 2500 et 4000 cm^{-1} . Ces groupes OH présents dans les verres proviennent la plupart du temps de l'hydratation des verres lors de leur fabrication ou de leur vieillissement par l'hydrolyse des ponts siloxanes (Si-O-Si) en 2 groupes silanols :



L'absorption des liaisons OH couvre un large domaine selon leur environnement chimique (liaisons hydrogènes). [23-29] L'absorption des élongations OH dans les verres a lieu vers 3660 cm^{-1} et comporte plusieurs harmoniques et modes de combinaisons à 7250 cm^{-1} , 4500 cm^{-1} et 3850 cm^{-1} . [23, 24] Dans notre travail, nous nous intéressons à la région entre 3000 et 3700 cm^{-1} des vibrations d'élongations fondamentales des entités OH dans le verre.

Dans la littérature, deux communautés de chercheurs ont travaillé sur le sujet : Dans la fabrication de fibres optiques, l'absorption des entités OH induit des pertes optiques qui se traduisent par une diminution de l'intensité du signal. Les chercheurs ont donc travaillé sur des verres purs possédant des taux d'impuretés d'OH généralement inférieurs à 1000 ppm . [29]

La deuxième communauté de chercheurs a travaillé sur la structure des verres hydratés, différentes compositions de verre ont été étudiées avec différent taux d'entités OH. [23-29]

4.1. Bibliographie sur les modes de vibrations d'entités hydroxyles dans les verres silicates

Silicates pauvres en hydroxyles :

Dans les silices vitreuses, les vibrations fondamentales des groupes OH sont situées autour de 3670 cm^{-1} . Les silices vitreuses commerciales possèdent des taux d'impuretés OH entre 0,1 et 10^3 ppm. Dans ces verres de haute qualité, les impuretés OH sont présentes sous forme d'entités $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ isolées et dispersées dans la matrice vitreuse amorphe. Cette bande comporte généralement 4 composantes qui se différencient par leurs environnements locaux :

- La contribution $\nu_1 = 3685\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ qui est assignée aux vibrations OH libres.
- Les 2 contributions $\nu_2 = 3660\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 3610\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ qui sont assignées aux vibrations OH liées par liaison hydrogène en configuration cyclique (cf. figure 5).
- La contribution $\nu_4 = 3505\text{-}3520\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée aux groupes OH liés par liaisons hydrogènes en configuration linéaire. [27, 28]

La figure suivante montre un exemple de ce type de décomposition publié par Plotnichenko et al. :

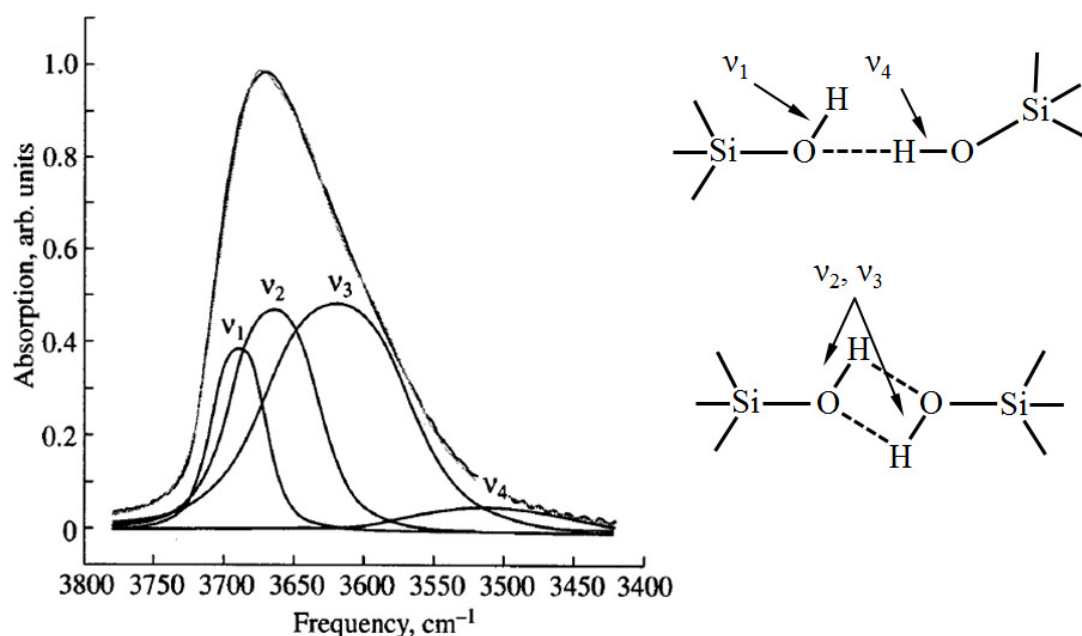


Figure 5 : Décomposition de la bande fondamentale des elongations OH d'une silice vitreuse ($T_{\text{OH}} \approx 1000$ ppm). [27-29]

Le tableau ci-dessous récapitule l'attribution des 4 composantes utilisées par Plotnichenko et al. pour la décomposition de la bande des entités OH dans les silices vitreuses :

| Décomposition IR de la bande des silanols à 3660 cm⁻¹ - Plotnichenko (2000) [27] | | |
|--|---|--|
| ω (cm⁻¹) | Groupes | Attribution des composantes |
| $\nu_4 = 3505-3520$ | $\nu_{(\text{Si})\text{O}-\text{H}\cdots\text{O} <$ | élongations OH liées à un oxygène |
| $\nu_3 = 3610-3620$ | $\nu_{(\text{Si})\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}(\text{Si})$ | 2 composantes des élongations OH de deux silanols |
| $\nu_2 = 3660-3670$ | | liés par liaisons hydrogènes en configuration cyclique |
| $\nu_1 = 3685-3700$ | $\nu_{(\text{Si})\text{O}-\text{H}}$ | mode d'élongation OH libre (<i>sans liaison hydrogène</i>) |

Tableau 4 : Attribution des 4 composantes utilisées par Plotnichenko et al. dans la décomposition de la bande des OH dans les silices vitreuses.

Hydratation des silices vitreuses :

L'hydratation des verres a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. [23, 25, 26, 30] Dans ce contexte d'étude, le taux d'impureté OH des verres étudiés peut varier fortement. Dans les silices vitreuses la quantité d'OH est généralement inférieure à 1000 ppm. Pour ce type de verre, on peut considérer que les entités OH sont suffisamment dispersées pour être indépendantes entre elles. Après hydratation, la quantité d'eau absorbée a augmenté et la probabilité de former des liaisons hydrogènes entre les groupements OH s'accroît.

L'hydratation des silices vitreuses a notamment été étudiée par Davis et Tomozawa [25, 26]. Ces chercheurs se sont intéressés à l'évolution des bandes IR caractéristiques des liaisons OH lors de l'hydratation de silices vitreuses. Leur méthode d'hydratation consiste à mettre en contact l'échantillon avec une atmosphère saturée en vapeur d'eau, en faisant varier trois principaux paramètres : le temps d'exposition, la pression et la température du système. La figure ci-dessous illustre ces travaux et montre l'absorbance des vibrations OH entre 3000 et 4000 cm⁻¹ d'un Suprasil W2 ($T_{\text{OH}} < 5$ ppm) [26] hydraté dans différentes conditions :

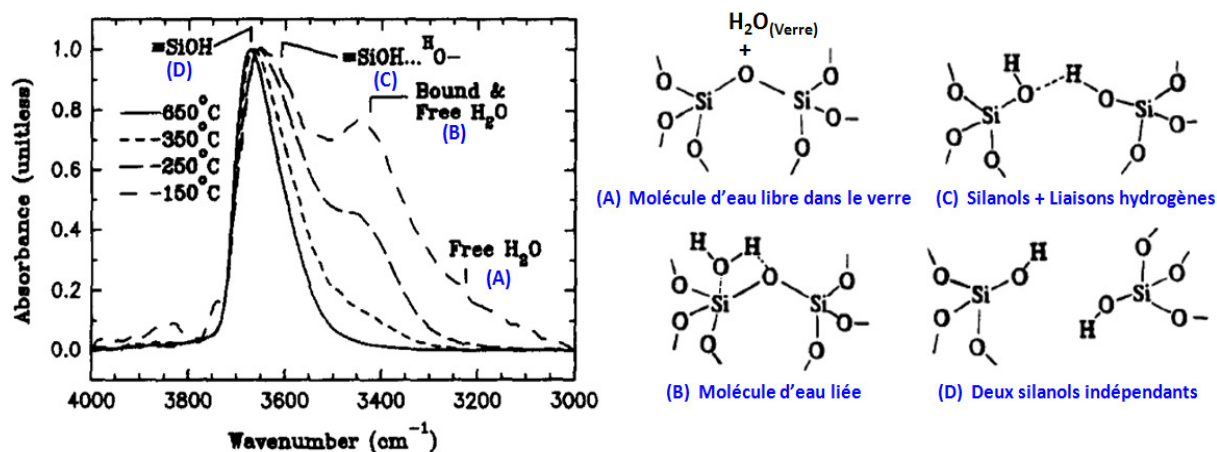


Figure 6 : Décomposition de la bande fondamentale des élongations OH d'un Suprasil W2 hydraté pendant 400h dans une atmosphère de 0,467 atm saturée d'eau à différentes températures. [25, 26]

Lors de cette étude l'échantillon a été placé dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pendant 400h avec une pression de 0,467 atm à différentes températures : 150, 250, 350, 650 et 950°C. Leurs résultats montrent clairement une dépendance de la forme du massif d'absorption caractéristique des liaisons OH entre 3000 et 3700 cm^{-1} . L'hydratation à 150°C permet l'observation de plusieurs contributions attribuées par Davis et Tomozawa [25, 26] à différents modes de vibration OH :

- La contribution la plus importante sort vers 3650 cm^{-1} . Elle est due aux vibrations d'élongations OH des entités silanols dans le verre ($\nu_s(\text{Si})\text{OH}$ illustrées dans le schéma (D)) et des silanols liées par liaison hydrogène ($\nu(\text{Si})\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}(\text{Si})$ visibles sur le schéma (C)).
- La deuxième composante la plus intense sort vers 3450 cm^{-1} . Elle est due aux élongations asymétriques des molécules H_2O liées au réseau vitreux (schéma figure 6 (B)) et aux élongations symétriques des entités H_2O libres (schéma figure 6 (A)).
- La composante vers 3225 cm^{-1} a été attribuée à la 1^{ère} harmonique des modes de déformations des molécules d'eau libres dans le verre, observables vers 1611 cm^{-1} . Cette composante est illustrée par la figure 6 (A).

Avec l'augmentation de la température d'hydratation, les composantes à 3225 et 3450 cm^{-1} diminuent jusqu'à disparaître à respectivement 250 et 350°C. La composante principale migre vers 3672 cm^{-1} qui correspond d'après Tomozawa à la fréquence caractéristique des OH des entités silanols dans le verre. Cette expérience montre et confirme que la formation des entités silanols est favorisée par les hautes températures ($T^\circ \geq 750^\circ\text{C}$). De plus, Davis et Tomozawa ont ainsi observé qu'à pression de vapeur d'eau constante à partir de 750°C, la forme de la

bande à 3672 cm^{-1} liée aux vibrations des liaisons OH reste invariante au regard des paramètres de temps et de températures ($T^{\circ} \geq 750^{\circ}\text{C}$). Alors que, les basses températures favorisent la formation et la diffusion d'autres entités OH liées par liaison hydrogène et/ou sous forme d'eau moléculaire.

Le tableau suivant récapitule l'attribution faite par Davis et Tomozawa des principales bandes (et composantes) IR caractéristiques des entités OH dans les verres silicates :

| Bandes (cm^{-1}) | Groupes | Attributions IR Davis et Tomozawa (1996) [25, 26] |
|---|---|--|
| 3225 | $2 \nu_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O})$ | $1^{\text{ère}}$ harmonique de la bande vers 1611 cm^{-1} des modes de déformations de la molécule $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Type I})}$ libre dans le verre (A) |
| 3450 | $\nu_{(\text{H}_2\text{O})\text{ I \& II}}$ | élongations asymétriques des entités $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Type II})}$ liées au réseau vitreux (B) et élongations symétriques des entités $\text{H}_2\text{O}_{(\text{I})}$ libres (A) |
| 3510 | $\nu_{(\text{Si})\text{O-H}\cdots\text{OH}(\text{Si})}$ | élongation OH d'un silanol lié par liaison hydrogène à l'oxygène d'un autre silanol (C) |
| 3672 | $\nu_{\text{s}}(\text{Si})\text{OH}$ | élongation OH d'un silanol dans le verre (D) |

Tableau 5 : Table d'attribution des modes de vibrations des entités OH entre 3000 et 4000 cm^{-1} dans les verres silicates.

Dans le cas des verres polarisés, le traitement se fait à basse température ($220^{\circ}\text{C} \leq T^{\circ}_{\text{poling}} \leq 300^{\circ}\text{C}$) pendant des temps courts usuellement entre 5 et 60 min. Cependant, lors de la polarisation des verres riches en cations en conditions d'électrodes non-bloquantes où les échanges entre le verre et l'air sont autorisés, des liaisons OH se forment dans la zone polarisée. La transmission IR montre alors une absorption similaire à celles observées dans les silices vitreuses hydratées étudiées par Davis et Tomozwa.

4.2. Les verres silicates

Les analyses en transmission infrarouge sondent l'ensemble des échantillons, la figure ci-dessous montre les spectres en transmission des verres silicates (a) et les coefficients d'absorption associés (b) :

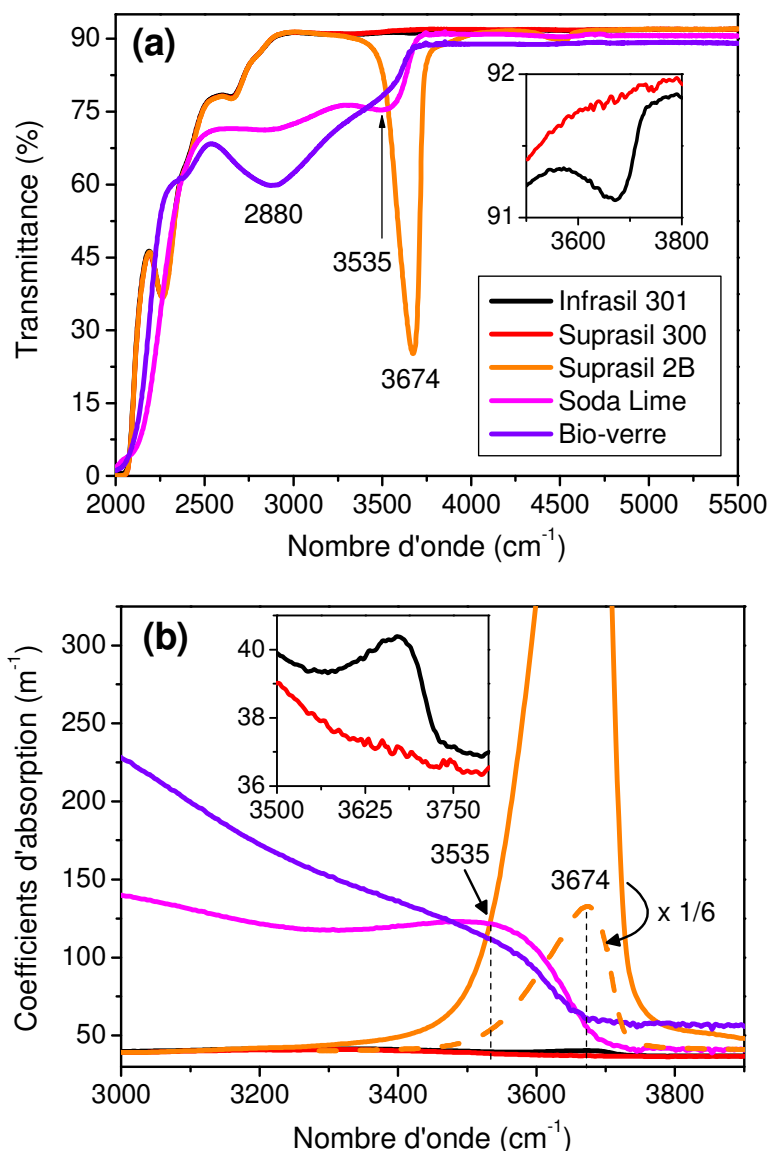


Figure 7 : Analyses IR des matrices silicates en transmission (a) et les coefficients d'absorption associés (b).

Les spectres de transmission IR sont différents selon la composition des verres :

Dans les silices vitreuses commerciales étudiées la quantité des impuretés OH présentes est inférieure à 1000 ppm. Nos résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature : [27, 28, 29] Parmi les silices vitreuses, le spectre du Suprasil 2B[®] ($T_{OH} \leq 1000$ ppm) présente la bande la plus intense à 3674 cm⁻¹ caractéristique des entités silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) liées à l'oxygène d'un autre silanol [$\text{V}_{(\text{Si})\text{O-H}\cdots\text{O}<$] (cf. figure 7). [23, 27]

L'Infrasil 301[®] avec une impureté en OH inférieure à 8 ppm présente également à la même fréquence une faible bande (15 fois plus faible). Alors que le Suprasil 300[®], avec une

impureté d'OH inférieure à 1 ppm, ne présente aucune absorption visible liée aux groupements OH (dans nos conditions expérimentales).

Dans le cas des verres silicates riches en cations, les lames présentent une large absorption entre 2500 et 3700 cm^{-1} :

- La lame sodocalcique, composée à 72,2% de SiO_2 , montre une large absorption qui admet deux maxima vers 2880 et 3535 cm^{-1} .
- L'absorption du Bio-verre 46S4 est dominée par un maximum vers 2880 cm^{-1} qui présente un épaulement vers 3500 cm^{-1} .

Les fréquences inférieures à 3000 cm^{-1} sont principalement attribuées à des modes de combinaisons et/ou des harmoniques. [23-26] Dans la suite de notre étude, ces contributions ne seront donc pas discutées et nous nous limiterons à la région comprise entre 3000 et 3700 cm^{-1} .

Le maximum vers 3535 cm^{-1} observé dans le spectre du Soda Lime est caractéristique des élongations OH des silanols liés entre eux par liaison hydrogène. Cependant, la largeur de cette bande couvre une large gamme de fréquences allant de 3000 à 3674 cm^{-1} . Cela signifie que les liaisons OH présentes dans le verre vont de l'état de l'eau moléculaire libre [$2 \nu_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3225 \text{ cm}^{-1}$] aux silanols piégés dans le réseau vitreux [$\nu_{\text{s}}(\text{SiOH}) \sim 3674 \text{ cm}^{-1}$] (cf. tableau 5).

Dans la région qui nous intéresse, le Bio-verre 46S4 présente un épaulement vers 3400 - 3500 cm^{-1} . La largeur de cette bande couvre la même gamme de fréquences que le Soda Lime. La nature des liaisons OH présentes sont donc les mêmes cependant leurs quantités diffèrent (car l'absorbance du bio-verre est inférieure à celle du soda lime entre 3500 et 3674 cm^{-1}).

4.3. Le Duran[®]

L'analyse en transmission infrarouge du Duran[®] a été faite. La figure ci-dessous montre les spectres en transmission de l'ensemble des verres silicates et du Duran[®] (a) et les coefficients d'absorption qui leur sont associés (b) :

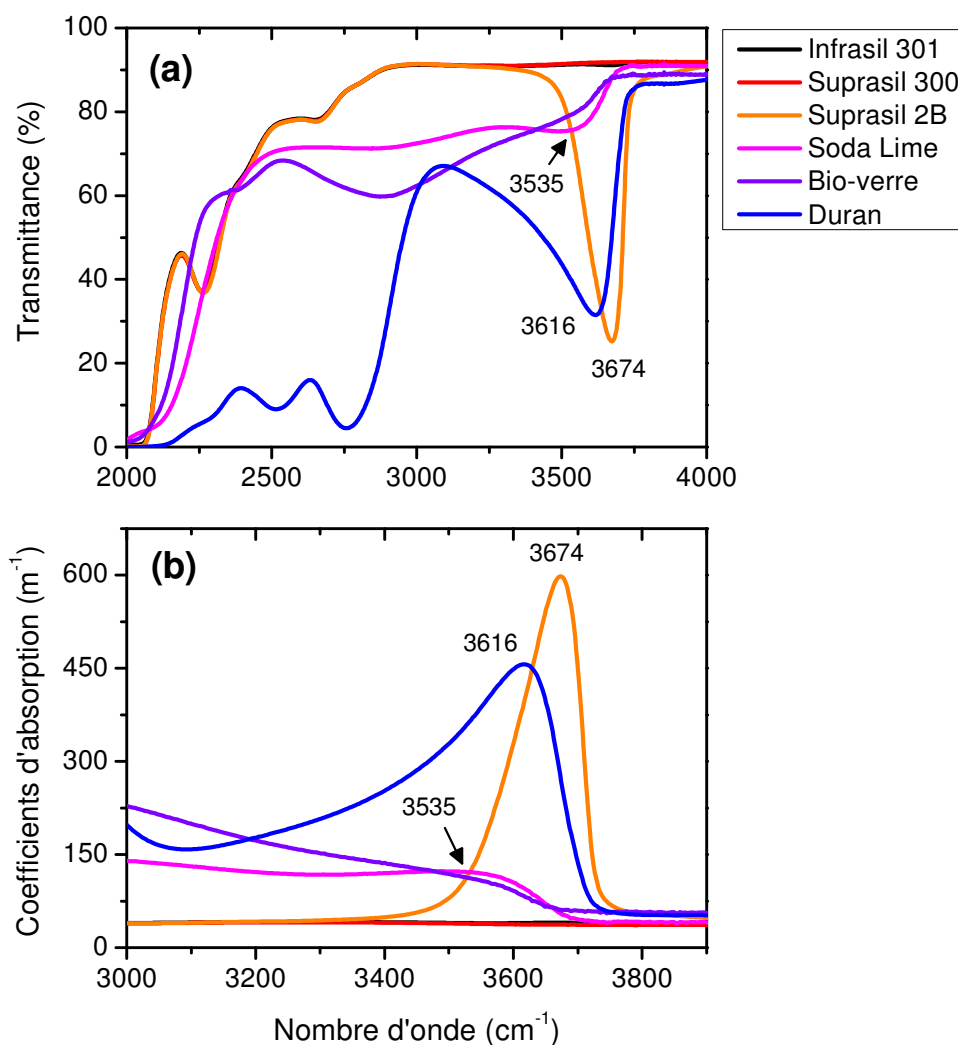


Figure 8 : Spectres IR des verres en transmission (a) et les coefficients d'absorption associés (b).

Le Duran[®] présente une forte absorption dans la région des OH. En transmission, trois bandes se distinguent à 2515, 2758 et 3610 cm⁻¹. On observe un maximum à 3610 cm⁻¹ caractéristique des élongations OH liées par liaison hydrogène. [25-27] Le large profil d'absorbance allant de 3000 à 3700 cm⁻¹ accompagne ce maximum. Ce massif comprend donc l'ensemble des composantes des élongations OH répertoriées dans les tableaux 4 et 5. [25, 26] Cependant, les contributions principales sont situées entre 3500 et 3700 cm⁻¹ ce qui indique que le Duran[®] présente des contributions OH de groupes silanols possédant un environnement proche de celui de la silice vitreuse (cf. figures 5-8 et tableaux 4-5).

5. Conclusion

Dans ce chapitre, les signatures vibrationnelles des différents verres silicates choisis pour notre étude ont été identifiées. Ces différentes compositions vitreuses peuvent être séparées en deux groupes :

- Des réseaux silicates et borosilicate avec une connectivité tridimensionnelle complète. Ces réseaux vitreux ne possèdent pas d'oxygène non pontant ; ils n'ont donc pas de liaison ionique du type $[\text{Si-O}^- \dots \text{X}^+]$ où X correspond à un cation alcalin tel que le sodium ou le potassium. Il s'agit des silices vitreuses de type Infrasil[®] et Suprasil[®] pour lesquelles les taux d'alcalins et d'entités hydroxyles sont de l'ordre du ppm et du verre borosilicate Duran[®], dont la composition est proche de l'anomalie borique. Le Duran[®] possède quant à lui une quantité de sodium et de potassium de l'ordre de quelques pourcents massiques.

- Deux compositions silicates, un verre du type soda lime et le « bio verre », possédant des taux d'alcalins beaucoup plus importants. Il a été montré que la structure de ces verres est formée d'une majorité d'entité silicate Q^3 et/ou Q^2 . Les liaisons ioniques mettant en jeu des oxygènes non pontants sont donc prédominantes dans ces deux réseaux vitreux.

Par la suite, ce chapitre nous servira de référence pour l'étude des mécanismes de polarisation thermique qui est basée sur la caractérisation des changements structuraux induits au sein des matériaux polarisés.

Références bibliographiques

- [1] C.R. Mariappan and B. Roling, “Investigation of bioglass–electrode interfaces after thermal poling”, *Solid State Ionics*, vol.179, p.671–677, 2008.
- [2] C.R. Mariappan and B. Roling, “Mechanism and kinetics of Na⁺ ion depletion under the anode during electro-thermal poling of a bioactive glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.356, (11-17), p.720-724, 2010.
- [3] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, and G. Kordas, “Infrared-reflectance spectra of heat-treated, sol-gel-derived silica”, *Physical Review B*, vol.48, (17), p.12 499 - 12 505, 1993.
- [4] J.A. Kapoutsis et al., “Alkali sites in silicates glasses”, *Proceedings of the International Symposium on Glass Science and Technology, Athens 6-9 October, 1993, Chimica Chronica New Series*, vol.23, p.341-346, 1994.
- [5] M. Dussauze et al., “How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass?”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol.114, p.12754-12759, 2010.
- [6] E.I. Kamitsos, “Infrared studies of borate glasses”, *Physics and Chemistry of Glasses*, vol.44, (2), p.79-87, 2003.
- [7] E.I. Kamitsos et al., “Structure-property correlation in glasses by infrared reflectance spectroscopy”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.22, p.59-68, 1997.
- [8] L.L. Velli et al., “Structural investigation of metaphosphate glasses”, *Physics and Chemistry of Glasses*, vol.46, (2), p.178–181, 2005.
- [9] Galeener, “Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses”, *Physical Review B*, vol.19, (8), p.4292-4297, 1979.
- [10] G.S. Henderson et al., “The structure of GeO₂–SiO₂ glasses and melts: A Raman spectroscopy study”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.355, (8), p.468-474, 2009.
- [11] F.L. Galeener, “Planar rings in vitreous silica”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.49, (1-3), p.53-62, 1982.
- [12] F.L. Galeener, “Planar Ring in Glasses”, *Solid State Communications*, vol.44, (7), p.1037-1040, 1982.
- [13] K. Awazu and H. Kawazoe, “Strained Si–O–Si bonds in amorphous SiO₂ materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses”, *Applied Physics Reviews*, vol.94, (10), p.6243-6261, 2003.
- [14] P. McMillan, “Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy”, *American Mineralogist*, vol.69, p.622-644, 1984.
- [15] S.A. Brawer and W.B. White, “Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates”, *Journal of Chemical Physics*, vol.63, p.2421-2432, 1975.
- [16] T. Furukawa, K.E. Fox, and W.B. White, “Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses”, *Journal of Chemical Physics*, vol.75, (7), p.3226-3236, 1981.
- [17] B.O. Mysen, D. Virgo, and C.M. Scarfe, “Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - Raman spectroscopic study”, *American Mineralogist*, vol.65, p.690-710, 1980.
- [18] M. Dussauze et al., “Polarization mechanisms and structural rearrangements in thermally poled sodium-alumino phosphate glasses”, *Journal of Applied Physics*, vol.107, p.1-6, 2010.
- [19] D. Möncke et al., “Thermal poling induced structural changes in sodium borosilicate glasses”, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol.50, (3), p.229-235, 2009.

- [20] S. Music et al., "Spectroscopic characterization of alkali borosilicate glasses containing iron ions", *Journal of Materials Science*, vol.27, p.5269-5275, 1992.
- [21] J. Zarzycky, "Les verres et l'état vitreux, 1892.
- [22] T. Furukawa and W.B. White, "Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure", *Journal of Materials Science*, vol.16, p.2689-2700, 1981.
- [23] V.C. Farmer, "The Infrared spectra of minerals", *V.C. Farmer*, p.539, 1974.
- [24] A.M. Efimov and V.G. Pogareva, "IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} region", *Chemical Geology*, vol.229, p.198-217, 2006.
- [25] K.M. Davis and M. Tomozawa, "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.201, p.177-198, 1996.
- [26] K.M. Davis and M. Tomozawa, "Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.185, p.203-220, 1995.
- [27] V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, and E.M. Dianov, "Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.261, p.184-194, 2000.
- [28] G.E. Walrafen and S.R. Samanta, "Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica", *Journal of Chemical Physics*, vol.69, p.493-495, 1978.
- [29] J. Stone and G.E. Walrafen, "Overtone vibrations of OH groups in fused silica optical fibers", *Journal of Chemical Physics*, vol.76, p.1712-1722, 1982.
- [30] R.D. Husung and R.H. Doremus, "The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water", *Journal of Materials Research*, vol.5, (10), p.2209-2217, 1990.

Chapitre IV : Polarisation de différents verres silicates

Sommaire du chapitre

| | |
|---|------------|
| Chapitre IV : Polarisation de différents verres silicates..... | 87 |
| 1. Polarisation des silices vitreuses..... | 90 |
| 1.1. Rappel bibliographique | 90 |
| 1.2. Résultats et discussions | 92 |
| 1.2.1. Résultats obtenus lors de l'enregistrement des scans SHG..... | 92 |
| 1.2.2. Modèle électrostatique et modèle optique..... | 94 |
| 1.2.3. Résultats de la modélisation des scans SHG | 96 |
| 1.2.4. Discussion | 97 |
| 2. Polarisation des verres sodocalciques..... | 98 |
| 2.1. Mécanismes de polarisation dans les verres sodocalciques | 99 |
| 2.1.1. Analyses de la déplétion cationique par microsonde électronique..... | 99 |
| 2.1.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR | 101 |
| 2.1.3. Analyses couplées μ -SHG et μ -Raman | 104 |
| 2.1.4. Influence de l'atmosphère de polarisation sur l'intensité du champ électrique .. | 109 |
| 2.2. Cinétiques du traitement de polarisation sous air..... | 111 |
| 2.2.1. Influence du temps de polarisation sur le champ électrique..... | 111 |
| 2.2.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR | 112 |
| 2.2.3. Profils μ -SHG et μ -Raman en fonction du temps de polarisation..... | 114 |
| 2.2.4. Modélisation temporelle de la migration de H^+ sous champ..... | 116 |
| 3. Polarisation des Bio-verres | 118 |
| 3.1. Caractérisation de la polarisation par Spectroscopies IR | 119 |
| 3.1.1. Analyses en transmission | 119 |
| 3.1.2. Analyses en Réflexion..... | 121 |
| 3.2. Étude de la structure par micro-Raman | 123 |
| 4. Bilan sur la polarisation des verres silicates | 125 |
| Références bibliographiques | 127 |

Chapitre IV : Polarisation de différents verres silicates

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les mécanismes qui ont lieu au cours du traitement de polarisation thermique dans les verres silicates. Pour cela, les outils utilisés seront principalement la caractérisation du signal de génération de second harmonique, des modifications de composition ainsi qu'une étude structurale par spectroscopie vibrationnelle. Le rôle et l'influence de la nature des différents porteurs de charges sur l'implémentation et l'intensité du champ électrique seront discutés.

1. Polarisation des silices vitreuses

La polarisation des silices vitreuses a été étudiée par différents groupes de recherche dans le but d'implémenter une forte réponse d'optique non linéaire stable dans le temps pour des applications dans le domaine de l'électro-optique. ^[1-7] Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à l'influence des différentes impuretés dans la polarisation des silices. L'intérêt de cette étude est de lier la nature des entités mobiles à l'implémentation du champ électrique.

1.1. Rappel bibliographique

Nous avons vu au chapitre I que l'origine de la SHG dans les silices vitreuses polarisées vient d'un effet électro-optique où un champ électrique statique (E_{stat}) interagit avec le $\chi^{(3)}$ du verre pour induire un signal de seconde harmonique (EFISH : Electric Field Induced Second Harmonic en anglais) :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} \cdot E_{\text{stat}} \quad (1)$$

La zone polarisée active en ONL admet une symétrie locale de type $C_{\infty v}$. En considérant que l'approximation de Kleiman s'applique, la réponse d'optique non linéaire du second ordre dans les verres polarisés est portée par deux composantes : $\chi_{zzz}^{(2)}$ et $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(3)}$. Lorsque le signal est d'origine EFISH comme décrit dans l'équation (1), une restriction supplémentaire s'ajoute sur le tenseur $\chi^{(2)}$:

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \frac{1}{3} \chi_{zzz}^{(3)} \quad (2)$$

En connaissant la valeur de la susceptibilité diélectrique des verres, pour les silices vitreuses $\chi_{zzzz}^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, on peut remonter à la valeur du champ électrique statique.

Lors de l'étude de la polarisation des silices vitreuses, Quiquenpois et al. [6] ont remarqué une dépendance linéaire entre l'intensité SHG et la tension utilisée au cours de la polarisation de l'Infrasil 301[®]. Ils ont déterminé l'épaisseur des zones polarisées en suivant l'évolution du signal SHG en fonction de l'épaisseur enlevée par attaque acide (HF). L'épaisseur de la charge d'espace est restée inférieure à 5 μm pour des tensions de polarisation allant jusqu'à 4 kV. Ces résultats sont illustrés dans la figure suivante qui montre l'évolution linéaire entre la tension et l'épaisseur de la charge d'espace. Cette dépendance linéaire expérimentale prévoit une tension seuil de 900 V pour la polarisation de l'Infrasil 301[®] :

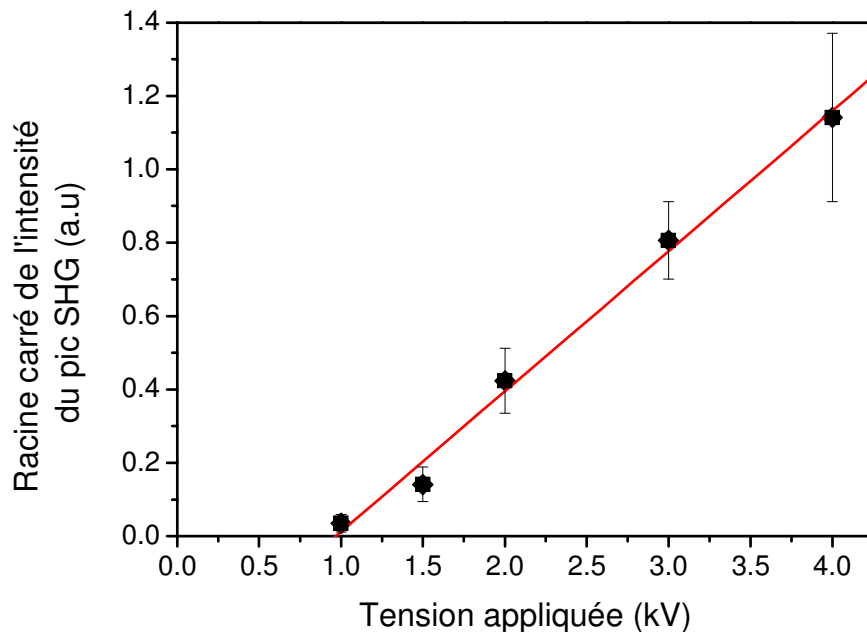


Figure 1 : Intensité du signal SHG en fonction de la tension appliquée lors du traitement de polarisation de lames d'Infrasil 301[®] (Données extraites de la Ref. [6]).

Pour expliquer ses observations, Quiquenpois et al. [6] se sont basés sur le modèle de Proctor et Sutton [8] qui prend en compte la dissociation et la recombinaison des charges ayant lieu au cours du traitement de polarisation. Ce modèle a permis de prévoir l'implémentation du champ électrique ainsi qu'une tension seuil lors de la polarisation de lames d'Infrasil 301[®]. Les résultats obtenus via ce modèle sont confirmés par les observations expérimentales. Quiquenpois et al. [6] décrivent le mécanisme de polarisation dans les silices comme une compétition entre la dissociation et la recombinaison des charges. Cette concurrence entre les deux processus induit l'apparition d'une tension seuil de polarisation au-dessus de laquelle le champ électrique peut être implémenté au sein du réseau vitreux.

Cependant les silices vitreuses de type Infrasil 301[®] contiennent principalement des impuretés alcalines et peu d'impuretés OH. Or la polarisation diffère selon le type de silices traitées. ^[5] Pour mieux comprendre l'influence de la nature et de la concentration des porteurs de charges mobiles sur la réponse SHG, les 3 types de silices ont été polarisés dans les mêmes conditions expérimentales : sous air avec une tension de 5 kV à une température de 300°C pendant 90 minutes. Les électrodes utilisées sont des wafers de silicium dopés n et sont découpées à l'aide d'une pointe diamant en carré d'environ 0,5 sur 0,5 cm de côté. La surface des silices traitée est donc d'environ 25 mm².

Le tableau suivant, discuté dans le paragraphe 1.1 du chapitre III, rappelle les différents taux d'impuretés contenues dans chacune des silices vitreuses :

| Concentration en ppm | Infrasil 301 [®] | Suprasil 2B [®] | Suprasil 300 [®] |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| OH | ≤ 8 | ≤ 1000 | ≤ 1 |
| Na | 1 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 |
| Li | 1 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 |
| K | 0,8 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 |

Tableau 1 : Concentration d'impuretés dans les différentes silices vitreuses d'Heraeus.

1.2. Résultats et discussions

1.2.1. Résultats obtenus lors de l'enregistrement des scans SHG

Les réponses SHG des silices vitreuses ont été mesurées après leur polarisation. Les figures 2, 3 et 4 montrent pour chaque échantillon l'intensité du signal SHG ($I_{2\omega}$) des scans en polarisation PP et SP en fonction de l'angle d'incidence (θ -scans) et des scans en polarisation (Ψ -scans) à un angle d'incidence fixe en polarisation d'analyse P et S (tracé noir).

L'intensité SHG obtenue après normalisation ($I_{2\omega}/I_{\omega}^2$) de l'Infrasil 301[®] polarisé est environ 57 fois plus forte que celle du Suprasil 2B[®] polarisé et 270 fois plus importante que celle du Suprasil 300[®] polarisé. Les modulations d'amplitude visibles sur les θ -scans des deux Suprasils polarisés sont dues à des interférences entre les signaux SHG de 2 couches actives en ONL.

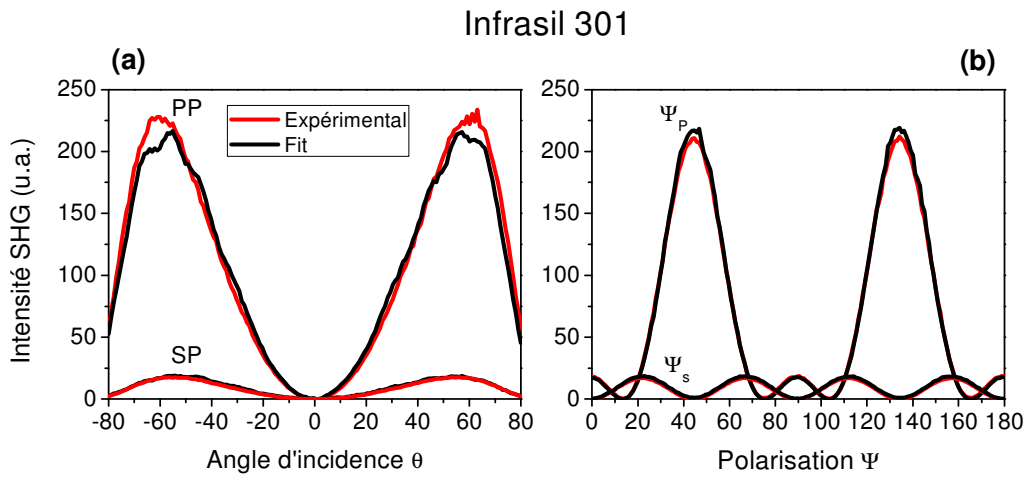


Figure 2 : Profils des franges de Maker expérimentaux (en rouge) et calculés (en noir) en transmission PP et SP (a) et des scans en polarisation Ψ_P et Ψ_S obtenus à un angle d'incidence de 60° (b) d'un Infrasil 301[®] polarisé (5 kV/300°C/90 min). [3]

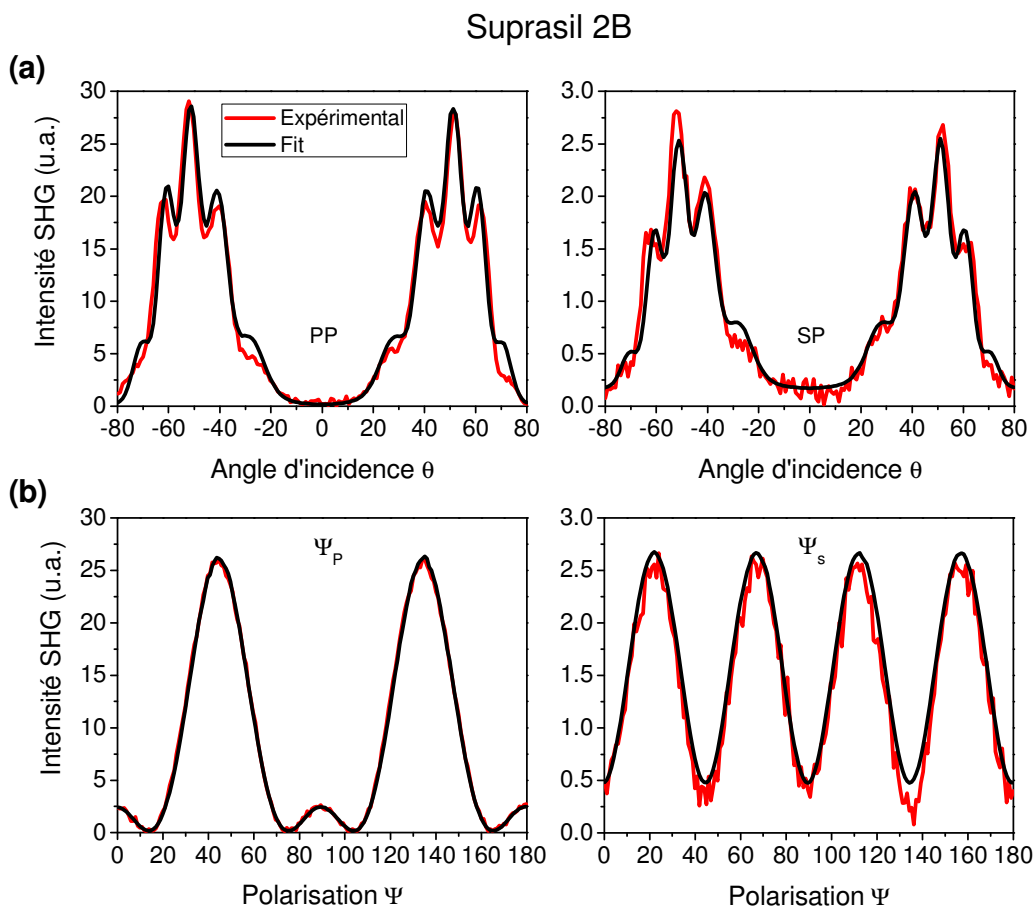


Figure 3 : Profils expérimentaux (en rouge) et calculés (en noir) des franges de Maker en transmission PP et SP (a) et des scans en polarisation Ψ_P et Ψ_S obtenus à un angle d'incidence de 55° (b) d'un Suprasil 2B[®] polarisé (5 kV/300°C/90 min). [3]

Suprasil 300

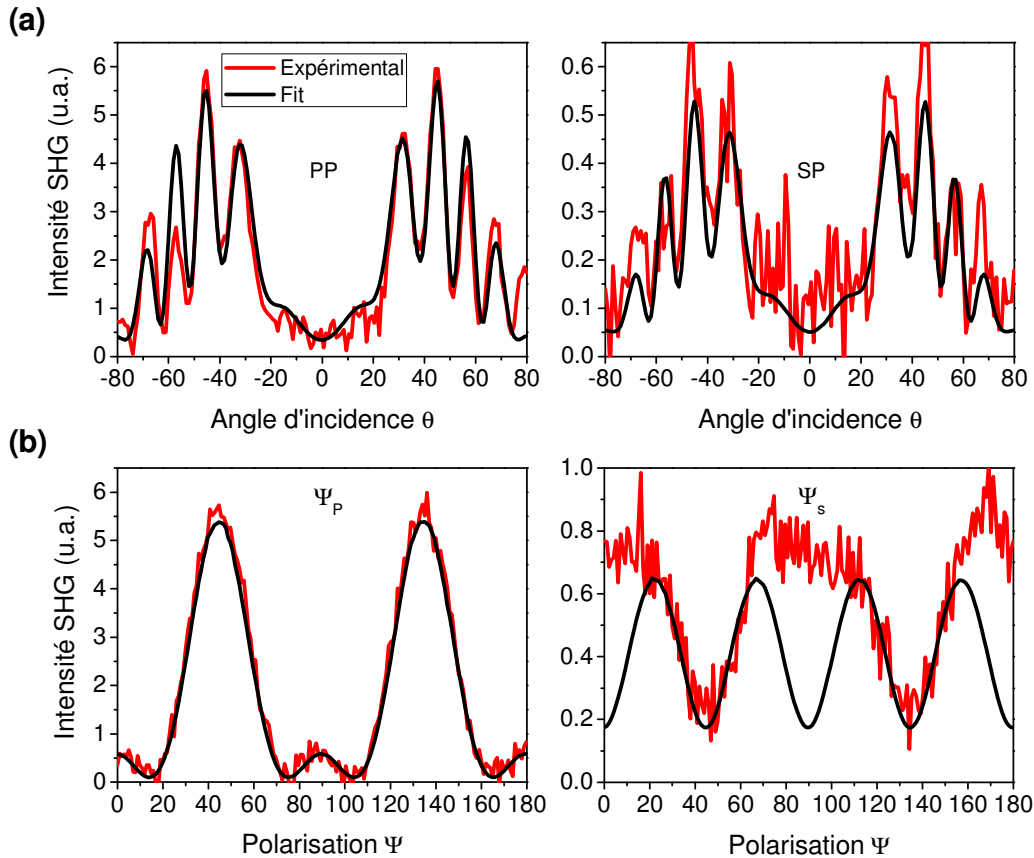


Figure 4 : Profils expérimentaux (en rouge) et calculés (en noir) des franges de Maker en transmission PP et SP (a) et des scans en polarisation Ψ_P et Ψ_S obtenus à un angle d'incidence de 55° (b) d'un Suprasil 300[®] polarisé (5 kV/300°C/90 min). [3]

1.2.2. Modèle électrostatique et modèle optique

Pour quantifier la SHG, l'ensemble des scans (θ_{PP} ; θ_{SP} ; Ψ_P et Ψ_S) a été simulé simultanément grâce au programme développé par Vincent Rodriguez basé sur un modèle optique linéaire et non linéaire de multicouches anisotropes. [9, 10] En connaissant le système étudié, c'est à dire le nombre et l'épaisseur des différentes couches anisotropes composant le matériau, ce modèle permet de remonter à la réponse d'optique non linéaire du second ordre de chaque couche. En première approche, si l'on considère que l'origine du signal de SHG est d'origine EFISH, le système multicouche utilisé dans les simulations optiques doit se baser sur une description électrostatique du verre polarisé.

Lors de la polarisation thermique, les cations mobiles présents dans le verre migrent de l'anode ($Z = 0$) vers la cathode ($Z = L$) et forment une zone de déplétion à l'anode. Pour

définir notre modèle électrostatique nous considérons, l'anode comme une électrode bloquante (l'injection de charges est négligée) et la cathode comme une électrode non-bloquante (transfert de charges autorisés à la cathode).

Dans ces conditions, lors du traitement de polarisation, le champ électrique est implémenté dans la zone de déplétion cationique (zone (1) $0 \leq Z \leq L_{nl}$) comme indiqué dans la figure 5a.^[11] Pour simplifier le modèle, le profil de la densité de charge (ρ) formée après le départ des cations mobiles est considéré indépendant de la profondeur sous l'anode (Z).

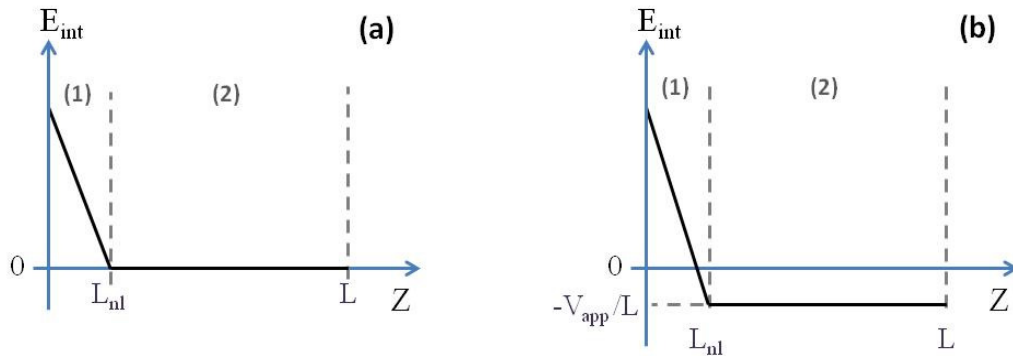


Figure 5 : Schéma de distribution du champ électrique pendant (a) et après (b) le traitement de polarisation.^{[11][3]}

Lorsque l'équilibre est atteint (figure 5 a) lors du traitement, la répartition du champ électrique interne peut être décrite comme (Loi de Poisson) :

$$\begin{cases} E_{int} = \frac{\rho(L_{nl}-Z)}{\epsilon}, & (0 \leq Z \leq L_{nl}) \\ E_{int} = 0 & , (L_{nl} \leq Z \leq L) \end{cases} \quad (3a)$$

Et dans l'ensemble de l'épaisseur L (Loi de Gauss) :

$$\int E_{int} dZ = V_{app} \quad (3b)$$

On rappelle que L est l'épaisseur totale du matériau et L_{nl} est l'épaisseur de la zone de déplétion cationique, elle peut être exprimée comme :

$$L_{nl} = \sqrt{\frac{2\epsilon V_{app}}{\rho}} \quad (4)$$

Où : ϵ est la constante diélectrique du verre, V_{app} est la tension appliquée pendant la polarisation, ρ est la densité de charge volumique exprimée comme la différence entre les charges négatives, n , et positives, p : $[\rho = (n - p) \times e]$.

Après polarisation, lorsque la tension du système est coupée, le champ implémenté est compensé par la composante du bulk (figure 5 b zone 2) ^[11] :

$$\begin{cases} E_{\text{int}} = \frac{\rho(L_{\text{in}}-Z)}{\varepsilon} - \frac{V_{\text{app}}}{L}, & (0 \leq Z \leq L_{\text{nl}}) \\ E_{\text{int}} = -\frac{V_{\text{app}}}{L}, & (L_{\text{nl}} \leq Z \leq L) \end{cases} \quad (5a)$$

Et dans l'ensemble de l'échantillon :

$$\int E_{\text{int}} dZ = 0 \quad (5b)$$

Les simulations optiques sont alors réalisées en fixant plusieurs paramètres de départ pour correspondre au modèle électrostatique explicité ci-dessus ^[3] :

- Le ratio $\chi_{zzz}^{(2)} / \chi_{zxx}^{(2)}$ est fixé à 3, ce qui est imposé par l'origine EFISH du signal de SHG.
- En relation avec les équations (5a) et (5b) nous imposons que :
 - o le modèle optique soit composé de deux couches (la zone de déplétion en cation et le bulk du verre polarisé).
 - o la somme des épaisseurs des deux couches doit être égale à l'épaisseur totale de l'échantillon.
 - o la couche de déplétion sub-anodique (1) et celle du bulk (2) possèdent un $\chi^{(2)}$ de signe opposé, respectivement négatif et positif.

Cette méthode de simulation avec ces paramètres sera réutilisée dans la suite de nos études.

1.2.3. Résultats de la modélisation des scans SHG

Les scans simulés obtenus sont tracés en rouge avec les signaux expérimentaux dans les figures 2, 3 et 4 et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

| | Zone polarisée côté anode (a) | | | Contribution du Bulk (b) | | |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| | L_{zp} (μm) | $\chi_{zzz}^{(2)}$ (pm/V) | $\chi_{zzz}^{(2)} / \chi_{zxx}^{(2)}$ | L (μm) | $\chi_{zzz}^{(2)}$ (pm/V) | $\chi_{zzz}^{(2)} / \chi_{zxx}^{(2)}$ |
| Infrasil 301 [®] | 4 | 0,3 | 3 | - | - | - |
| Suprasil 2B [®] | 140 | $7,4 \times 10^{-3}$ | 3 | 860 | $-1,2 \times 10^{-3}$ | 3 |
| Suprasil 300 [®] | 60 | $3,6 \times 10^{-3}$ | 3 | 1000 | $-1,6 \times 10^{-3}$ | 3 |

Tableau 2 : Résultats du calcul des franges de Maker obtenues pour les 3 types de silices vitreuses. ^[3]

La contrainte imposée du ratio $\chi_{zzz}^{(2)} / \chi_{zxx}^{(2)} = 3$ a permis d'obtenir un recoupement satisfaisant entre scans expérimentaux et simulés. L'origine de la SHG est confirmée, elle est totalement due au champ électrique implémenté (EFISH). Ces résultats sont en bon accord avec les études précédentes réalisées sur les silices vitreuses par Quiquempois et al. [5, 6]

L'Infrasil 301[®] polarisé présente une réponse SHG, $\chi_{zzz}^{(2)} = 0,3$ pm/V, localisée sur une zone polarisée sub-anodique d'une épaisseur de 4 μm . Le champ électrique implémenté est alors de 5×10^8 V/m. Pour les deux Suprasils polarisés, les résultats diffèrent : deux zones possédant une réponse SHG de signes opposés apparaissent. Dans le cas du Suprasil 2B[®] polarisé, la valeur du $\chi_{zzz}^{(2)}$ est 40 fois plus faible que celle de l'Infrasil 301[®]. De plus la SHG s'est localisée sur une zone sub-anodique d'une épaisseur supérieure à 100 μm . Le champ électrique implémenté est donc plus faible et sa valeur est estimée à $1,2 \times 10^7$ V/m. Dans le cas du Suprasil 300[®] polarisé, la même tendance est observée : la valeur du $\chi_{zzz}^{(2)}$ est 80 fois plus faible que celle de l'Infrasil 301[®] et l'épaisseur associée est de 60 μm . Le champ électrique implémenté dans le Suprasil 300[®] polarisé est de 6×10^6 V/m. Pour le Suprasil 300[®] polarisé une mauvaise concordance est observée entre les Ψ -scans en polarisation S expérimental et simulé (cf. le scan Ψ_S figure 4). Sur le scan expérimental une réponse SHG est visible pour $\Psi=90^\circ$ (polarisation SS) ; ce signal n'obéit pas à la règle de symétrie $C_{\infty v}$. L'origine de ce signal n'est pas clairement établie, elle pourrait venir de la formation d'entités structurales présentant une faible orientation (anisotropie).

1.2.4. Discussion

Influence des cations mobiles : L'Infrasil 301[®] contient des taux d'impuretés de cations mobiles Na^+ , Li^+ et K^+ respectivement de 100, 1000 et 80 fois plus importants que ceux des Suprasils. L'intensité du champ électrique implémenté après polarisation du Suprasil 2B[®] est 40 fois plus faible que celui de l'Infrasil 301[®] polarisé. Elle est également répartie sur une zone d'environ 140 μm alors que celle de l'Infrasil 301[®] fait 4 μm .

Cette différence de signal SHG entre l'Infrasil 301[®] et les deux Suprasils[®] peut s'expliquer par le fait que ces deux verres n'ont pas la même densité volumique de cations mobiles (Na, K, Li), ce qui provoque une différence de densité de charge induite au sein de la zone de déplétion :

- Dans l'Infrasil 301[®] la quantité d'ions alcalins est de quelques ppm, c'est-à-dire d'environ 10^{23} ions/m³, ce qui se traduit par une densité de charge comprise entre 10^3 - 10^4 C/m³. Une déplétion d'1 μ m de ces charges induit un fort champ électrique approchant l'ordre du Giga-volt par mètre.
- Dans le cas des Suprasils[®] la densité maximale de charges est de 10^2 C/m³. Elle est 100 fois moins importante que celle de l'Infrasil 301[®]. Pour compenser la tension appliquée, l'épaisseur de la zone de déplétion devra être entre dix et cents fois plus grande. Le champ électrique induit sera donc entre dix et cents fois plus faible dans une silice de type Suprasil[®].

Il apparaît dès lors que les cations alcalins mobiles jouent un rôle essentiel, voir prépondérant, dans la formation du signal de SHG.

Influence du taux d'impuretés OH : Lorsqu'on compare la réponse SHG des deux Suprasils polarisés, qui présentent les mêmes taux de cations mobiles mais des taux d'impuretés OH très différents, on s'aperçoit que le verre le plus riche en OH, le Suprasil 2B[®], possède le champ électrique le plus fort et la zone active en ONL sub-anodique la plus étendue. Deux interprétations peuvent permettre d'expliquer cette différence de comportement : (I) une différence non-négligeable de cations peut exister entre les compositions des deux Suprasils[®] et/ou (II) la différence de taux d'OH entre les deux silices vitreuses peut influencer la mobilité des cations alcalins et induire une diminution du nombre de dissociations possibles. Cela aurait pour conséquence d'augmenter l'épaisseur de la zone de déplétion pour le Suprasil[®] riche en entités OH ce qui est en accord avec nos observations.

La mobilité et la quantité "résiduelle" des cations alcalins présents dans les silices vitreuses sont les deux paramètres clés pour induire une forte réponse SHG locale après polarisation.

2. Polarisation des verres sodocalciques

Les lames portes objets sont des substrats couramment utilisés lors des analyses biologiques, mais également pour des études de greffage moléculaire auto-assemblé (SAMs). ^[12] Ainsi, il est très important pour nous de connaître l'effet de la polarisation sur cette famille de verre

afin d'étudier les propriétés physico-chimiques de ce type de surface vitreuse polarisée (cf. Chapitre 6).

Dans cette partie, la polarisation des lames portes objets sera étudiée. La composition de ces verres sodocalciques, "Soda Lime" en anglais, est plus complexe que celle des silices : 72,2% SiO₂ - 14,3% Na₂O - 6,4% CaO - 4,3% MgO - 1,2% K₂O - 1,2% Al₂O₃ (en % mass).

Dans le cas de ce type de verres, riches en cations, les changements de structures induits par la déplétion cationique au cours du traitement de polarisation thermique sont mesurables. Les variations structurales de la région sub-anodique ainsi que le champ électrique implémenté seront caractérisés en fonction de l'atmosphère (air ou argon) et du temps de polarisation. Plusieurs polarisations thermiques ont donc été réalisées : sous air et sous argon avec des tensions allant de 1 à 2 kV, à des températures de 220 et 300°C pendant des temps de 5, 30 et 60 minutes. Le premier paramètre étudié est l'atmosphère de polarisation.

2.1. Mécanismes de polarisation dans les verres sodocalciques

2.1.1. Analyses de la déplétion cationique par microsonde électronique

Deux lames sodocalciques ont été polarisées à 1 kV pendant 30 minutes à 220°C sous air et sous argon. Après traitement pour sonder la déplétion en cations sous l'anode, les échantillons ont été coupés en deux et la tranche a été analysée par microsonde électronique. La figure suivante expose les différents profils obtenus (la surface du verre correspond à X = 0) :

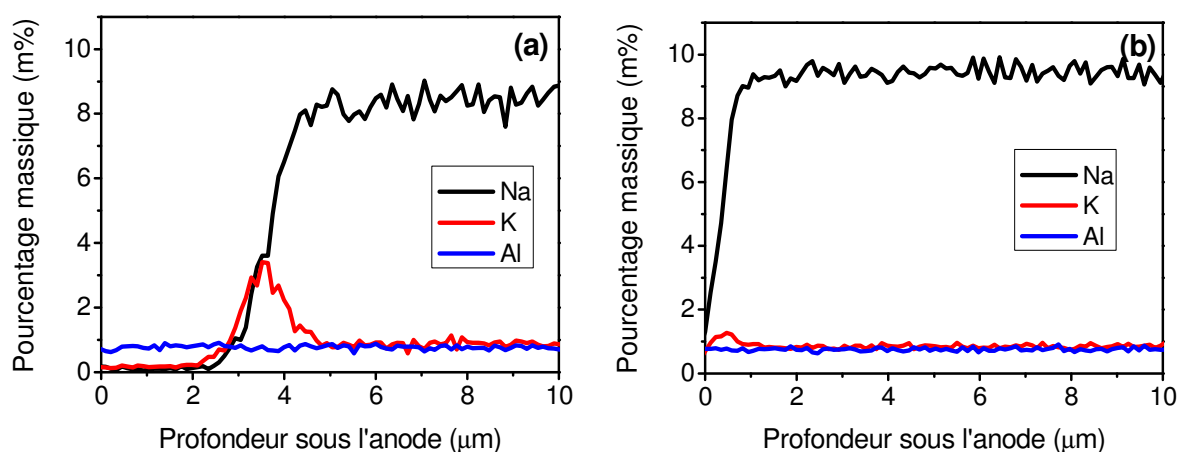


Figure 6 : Profils cationiques en pourcentage massique de 2 lames sodocalciques polarisées (1 kV/30min/220°C) sous air (a) et sous argon (b).

Après polarisation les seules concentrations cationiques modifiées sont celles du sodium et du potassium. De plus, les échantillons présentent des zones de déplétions cationiques différentes selon l'atmosphère de polarisation.

Dans le cas de la polarisation sous air, une déplétion totale en sodium et potassium est visible sur 2 μm , puis une zone riche en potassium entre 2 et 4,5 μm . Au-delà de 4,5 μm , les concentrations reviennent à leurs valeurs d'origine.

Dans le cas de la polarisation sous argon, on observe une augmentation de la concentration du sodium qui est à 0% à la surface et retrouve sa valeur normale après le 1^{er} μm , dans la même zone une augmentation du potassium est observée. La zone de déplétion en sodium formée sous air est 5 fois plus importante que celle obtenue sous argon.

Lors du traitement de polarisation, l'action combinée de la température et de la tension induit des dissociations de charges dans le verre. Les porteurs de charges ainsi générés vont migrer vers les électrodes. Les analyses par microsonde électronique montrent le déplacement de deux cations modificateurs : Na^+ et K^+ . Après traitement les deux cations mobiles montrent des profils différents. Sous air, la déplétion en cations forme deux couches de différentes composition :

- Une 1^{ère} couche de déplétion totale en cations Na^+ et K^+ (d'une épaisseur de 2 μm).
- Une 2^{nde} couche riche en ions potassium, K^+ , dans laquelle on observe un gradient de concentration des ions sodium (entre 2 et 4,5 μm de profondeur sous l'anode).

Cette différence de comportement s'explique par la différence de mobilité entre les cations. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur la mobilité des cations dans les verres. ^{[13] [14]} D'après ces études, nous avons $\mu_{\text{Na}^+} < \mu_{\text{K}^+}$. Les ions sodium sont les plus rapides donc les premiers à migrer et les cations K^+ , plus lents, s'accumulent derrière. Sous argon, la zone de déplétion est plus fine mais montre également une déplétion totale en sodium à la surface du verre côté anode et une couche riche en potassium de 1 μm .

Dans le verre sodocalcique, la charge des cations Na^+ est localement compensée par les oxygènes non-pontants du réseau vitreux (cf. chapitre I). Or le sodium sous sa forme oxyde, Na_2O , représente 14,3% de la composition des lames sodocalciques (en % mass) soit une quantité de l'ordre de 10^{27} cations/ m^3 . La déplétion en sodium étant totale, la densité de charge positive déplacée est de l'ordre de $10^8 \text{C}/\text{m}^3$. Cette valeur présente un ordre de grandeur quatre fois supérieur à ce qui a été évalué pour l'Infrasil polarisé. D'autres déplacements de charges doivent donc être pris en compte afin de compenser l'excès de charge négative laissé par la déplétion en sodium. Ces mécanismes de compensation seront étudiés par la caractérisation des changements structuraux induits dans la zone de déplétion.

2.1.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR

Les échantillons polarisés sous air et sous argon ont également été étudiés par spectroscopies IR. Les résultats obtenus en transmission (a) et en réflexion IR après transformée de Kramers-Krönig (b) sont présentés dans la figure suivante. Les spectres du verre non traité (SLG) et d'une silice vitreuse y apparaissent également pour servir de référence.

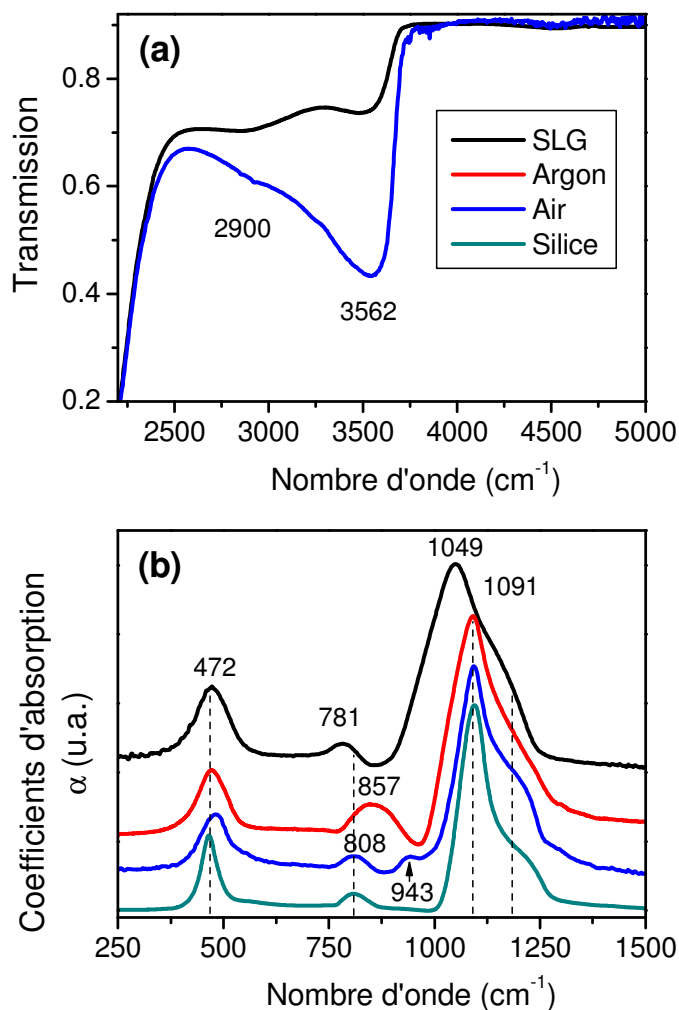


Figure 7 : Analyses IR en transmission (a) et en réflexion après transformation de Kramers-Krönig (b) de 2 lames sodocalciques polarisées sous air et sous argon (1kV/30min/220°C). [15]

- **Étude de la transmission IR :**

Après polarisation sous air, le spectre de transmission IR montre une augmentation de l'absorption dans la région caractéristique des OH entre 2500 et 3700 cm⁻¹ (cf. figure 7 a). Le maximum d'absorbance du verre polarisé sous air est atteint vers 3562 cm⁻¹. Cette fréquence est caractéristique des vibrations d'élongations OH des silanols perturbées par des liaisons hydrogènes (cf. chapitre III). [16, 17]

En revanche, **les échantillons polarisés sous atmosphère inerte (argon pur) présentent le même spectre de transmission que le verre initial.**

Les analyses en transmission IR montrent qu'il y a formation de liaisons OH lorsque l'échantillon est polarisé sous air. Or, la formation de ces espèces nécessite l'apport d'entités hydrogénées supplémentaires dans le réseau silicate. De plus, aucune formation d'entités OH n'a été détectée sous argon pur. L'augmentation de l'absorbance des entités OH est donc la preuve directe d'un mécanisme de compensation dû au départ des cations : l'injection d'entités protonées H^+/H_3O^+ de l'atmosphère (air) dans le verre. Ces espèces protonées positivement chargées vont venir remplacer les cations mobiles qui migrent vers la cathode et réagir avec les oxygènes non-pontants du réseau vitreux.

La polarisation sous air correspond donc à un traitement réalisé en condition d'électrodes non-bloquantes où les échanges sont permis. Tandis que la polarisation sous argon permet de réaliser un traitement en condition d'anode bloquante.

- **Étude de la Réflexion IR :**

La comparaison entre des coefficients d'absorption des lames sodocalciques avant et après polarisation montre plusieurs changements : notamment entre 750 et 1200 cm^{-1} . Or l'épaisseur sondée lors de la réflexion IR varie en fonction de la longueur d'onde et donc du nombre d'onde (problème abordé dans le chapitre II). Dans le cas du verre sodocalcique :

- **Le massif des modes d'élongations Si-O entre 960 et 1180 cm^{-1} est sondé sur une profondeur inférieure au micron.**

Après polarisation sous air ou sous argon, les effets sont similaires dans le massif des modes d'élongations Si-O entre 960 et 1180 cm^{-1} . La bande principale caractéristique des élongations Si-O des entités Q^n migre de 1050 cm^{-1} (SLG) à 1091 cm^{-1} et devient similaire au spectre de la silice vitreuse. Ce déplacement montre que le réseau vitreux initialement composé majoritairement d'entités Q^3 se polymérise lors du traitement de polarisation pour former des entités Q^4 . Après traitement ces entités sont majoritaires dans le premier micron sous la surface de la zone polarisée.

Dans le cas de la polarisation sous air, une bande reste à 943 cm^{-1} . A cette fréquence, généralement attribuée aux élongations Si-O des entités Q^2 , la profondeur sondée est de l'ordre de $4\text{ }\mu\text{m}$. L'origine de cette bande peut s'expliquer par la transformation de deux tétraèdres silicates Q^3 en deux entités Q^4 et Q^2 suivant la réaction :



Or aucune trace de cette absorbance ne se retrouve dans le spectre du verre polarisé sous argon. Sachant que la transmission IR montre la formation de liaisons OH dans l'échantillon polarisé sous air. Cette bande observée vers 943 cm^{-1} est donc probablement due aux élongations de groupes Si-O(H). [18, 19]

- La bande caractéristique des déformations des ponts siloxanes ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$) entre 750 et 820 cm^{-1} .

L'échantillon polarisé sous air présente une bande vers 808 cm^{-1} proche de celle de la silice qui sort à 803 cm^{-1} . Ce déplacement suggère que le réseau après traitement est plus polymérisé car plus proche du spectre d'une silice vitreuse. A la fréquence de cette bande la profondeur sondée est inférieure à $5 \mu\text{m}$ ce qui correspond à l'épaisseur de la zone modifiée par la migration des cations mobiles sous air (cf. paragraphe 2.1.1). Dans le spectre de l'échantillon polarisé sous argon, cette bande se comporte différemment : elle apparaît plus intense et présente un maximum vers 857 cm^{-1} or dans la lame polarisée sous argon, la couche modifiée par la déplétion cationique fait $1 \mu\text{m}$. Le signal obtenu mélange donc la contribution de la zone polarisée avec celle du reste de l'échantillon : le bulk.

- La bande des modes couplés de déformations et d'élongations du réseau silicate (rocking+stretching) entre 425 et 525 m^{-1} est composée de la somme des contributions localisées dans les $3,5$ premiers microns sous la surface.

Dans le spectre de la lame polarisée sous argon, cette bande sort à la même fréquence que celle du verre vers 470 cm^{-1} . L'absence de variations spectrales de cette bande est probablement due au fait que la zone sondée est plus importante que l'épaisseur de la zone polarisée sous argon ($1 \mu\text{m}$).

Dans le spectre de l'échantillon polarisé sous air cette bande migre vers 480 cm^{-1} . Cela signifie que l'environnement local des entités composant le réseau vitreux est différent dans la zone polarisée sous air ($5 \mu\text{m}$).

Dans le cas de la polarisation sous air, la transmission IR qui sonde l'ensemble de l'échantillon montre l'apparition d'entités OH et prouve qu'il y a eu une injection d'entités protonées ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$) de l'air vers le verre. Dans le même temps, l'analyse en Réflexion qui sonde les premiers microns sous la surface de l'échantillon, montre qu'il y a eu une

polymérisation du réseau silicate. Ces deux mécanismes, apparemment opposés, ont lieu dans la zone de déplétion cationique. **En condition d'anode non-bloquante, sous air, deux mécanismes compensent en partie le départ des cations :**

- (I) l'injection d'entités protonées H_3O^+ ou H^+ et
- (II) la polymérisation du réseau vitreux.

Dans le cas de la polarisation sous argon, seule l'analyse de réflexion IR montre des changements indiquant qu'il y a eu, au cours du traitement, une condensation du réseau vitreux. Sous atmosphère inerte, l'anode est en condition d'électrode bloquante et le seul mécanisme de compensation à la migration des cations est la polymérisation du réseau vitreux.

2.1.3. Analyses couplées μ -SHG et μ -Raman

Les analyses couplées de micro-Raman et micro-SHG sont réalisées sur la tranche des lames polarisées pour nous permettre de localiser les modifications structurales observées en IR en profondeur. La surface côté anode est choisie comme origine ($Y = 0$). Les spectres Raman du verre de référence, des zones polarisées sous air et sous argon sont présentés dans la figure suivante :

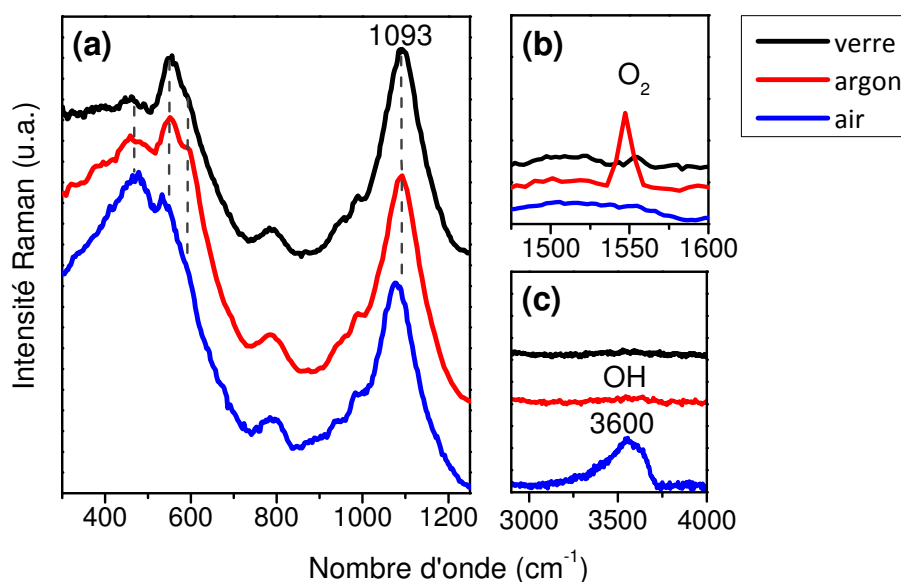


Figure 8 : Comparaison des spectres Micro-Raman du verre sodocalcique de référence et de 2 lames polarisées à 220°C avec 1 kV sous air (en bleu) et sous argon (en rouge).

Lorsque l'on compare les spectres des zones polarisées sous air et sous argon à celui du verre non traité; trois régions spectrales se distinguent :

- **Entre 3000 et 4000 cm^{-1}** : Le spectre de la zone polarisée sous air montre une large bande entre 3250 et 3700 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations OH. Aucune contribution Raman n'est visible dans cette région sur les spectres de la zone polarisée sous argon et du verre de référence (cf. figure 8 c).
- **Entre 1500 et 1600 cm^{-1}** : Dans le spectre de la zone polarisée sous argon, un pic apparaît vers 1550 cm^{-1} . Il est attribué aux vibrations de l'oxygène moléculaire O_2 piégé dans le réseau vitreux. [\[15, 20-23\]](#)
- **Entre 200 et 1200 cm^{-1}** : Les modifications spectrales observées sont localisées à la même profondeur et sont caractéristiques des modifications du réseau silicate (cf. figure 8 et chapitre II).

Le massif spécifique des élongations Si-O asymétriques des entités Q^n entre 900 et 1200 cm^{-1} montre différents comportements selon l'atmosphère de polarisation :

Dans le spectre de la zone polarisée sous air, ce massif montre un léger affinement et se déplace vers les basses fréquences à 1055 cm^{-1} . Tandis que dans le spectre de la zone polarisée sous argon ce massif ne montre pas de modifications visibles et reste à 1093 cm^{-1} . Dans les deux spectres les contributions maximales correspondent aux élongations Si-O d'entités Q^3 . Le changement de fréquence lors de la polarisation sous air peut être dû aux différences d'environnements locaux.

A plus basses fréquences, la région entre 200 et 700 cm^{-1} montre d'autres variations spectrales :

Dans les spectres des zones polarisées sous air et sous argon, une composante attribuée aux défauts D2 apparaît vers 600 cm^{-1} . De plus, l'intensité du massif caractéristique des modes couplés de déformations et d'élongations des ponts siloxanes (Si-O-Si) augmente et présente un maximum vers 475 cm^{-1} dans la zone polarisée sous air. Dans le cas de la zone traitée sous argon, cette contribution croît également mais son maximum reste situé à la fréquence du verre de référence (à 460 cm^{-1}).

Cependant le rapport d'intensité entre la bande caractéristique des entités Q^3 (1055-1093 cm^{-1}) et celle des modes couplés de déformation et d'élongation des ponts siloxanes (460-475 cm^{-1}) change après polarisation. Dans le spectre du verre, la bande la plus intense est celle des élongations Si-O à 1093 cm^{-1} . Tandis que dans le cas des zones polarisées sous air et sous argon, le rapport d'intensité s'inverse, la bande la plus intense devient celle des modes couplés du réseau silicate (à 460-475 cm^{-1}).

Ces modifications spectrales couplées du réseau silicate montrent qu'il y a eu une polymérisation du réseau vitreux lors du traitement de polarisation dans les deux atmosphères de polarisation.

Ces analyses Raman confirment les résultats des analyses IR. Le spectre Raman de la zone polarisée sous air montre les traces de deux mécanismes de compensations : (I) l'injection d'entités protonées et (II) la polymérisation du réseau silicate. Tandis que la signature Raman de la zone polarisée sous argon indique qu'un seul mécanisme de compensation a eu lieu : la condensation du réseau vitreux.

- **Localisation en profondeur des modifications structurales :**

Ces changements de structures observés en Raman dans les zones polarisées sous air et sous argon vont maintenant être comparés à l'implémentation du champ électrique (localisation du signal de μ -SHG). Pour cela, le signal SHG et les bandes Raman caractéristiques des entités OH (à 3600 cm^{-1}), O_2 (à 1550 cm^{-1}) ainsi que les modes couplés de déformations et d'élongations des ponts Si-O-Si ($350\text{-}530\text{ cm}^{-1}$) ont été intégrés pour tracer les cartographies suivantes :

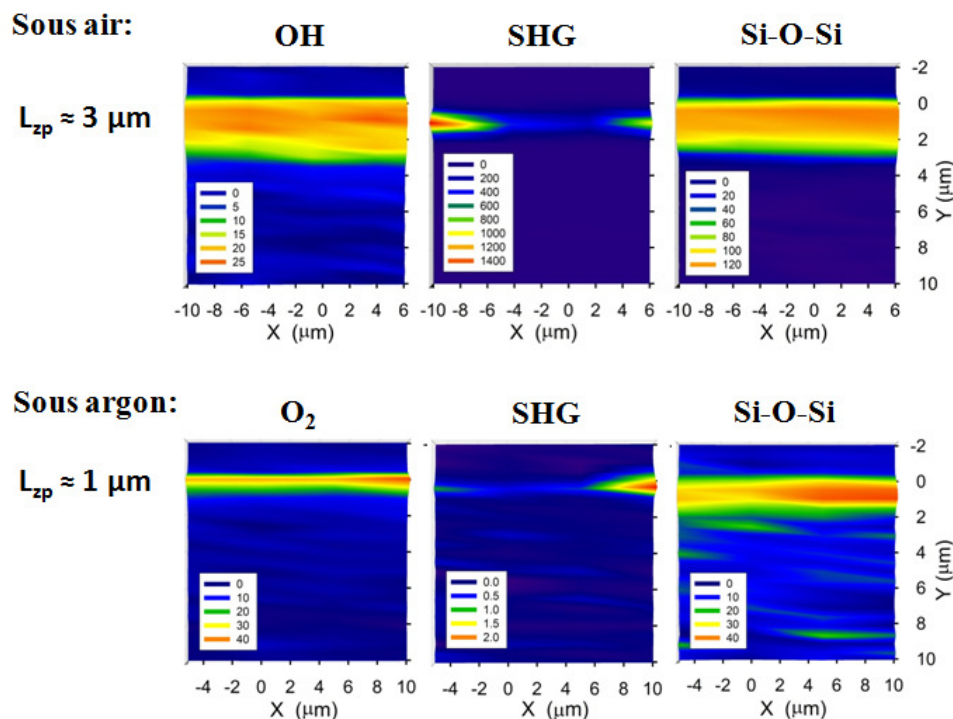


Figure 9 : Profil des lames sodocalciques polarisées sous air et sous argon ($1\text{ kV}/30\text{ min}/220^\circ\text{C}$).

Pour les mêmes paramètres de polarisation, on observe différentes épaisseurs de la zone polarisée en fonction de l'atmosphère utilisée au cours du traitement :

- Sous air, la zone polarisée s'étend sur 3 μm .
- Sous argon, elle reste dans le premier micron sous la surface.

Ces épaisseurs sont cohérentes avec les zones de déplétions cationiques observées lors des analyses de microsonde électronique (cf. figures 9 et 10).

Dans le cas de la polarisation sous air, la signature Raman associée aux élongations des entités OH formées, se situe dans les trois premiers microns sous l'anode. De plus, le signal de μ -SHG et les variations de la bande des modes couplés du réseau silicate (vers 460 cm^{-1}) sont localisés dans la même couche. Cependant, le maximum d'intensité SHG est situé en profondeur dans cette zone de modifications structurales vers $1,5\text{ }\mu\text{m}$ sous l'anode.

Dans le cas de la polarisation sous argon, le champ électrique est implémenté dans le premier micron sous l'anode. Dans la même zone, on observe l'apparition d'oxygène moléculaire (O_2) ainsi que les variations spectrales couplées du réseau silicate (Si-O-Si vers 460 cm^{-1} et Si-O vers 1090 cm^{-1}) témoignant de la polymérisation du réseau silicate.

La figure ci-après regroupe l'ensemble des profils obtenus lors des analyses structurales sur la tranche des lames polarisées sous air et sous argon. Elle montre clairement les correspondances entre les différents résultats obtenus.

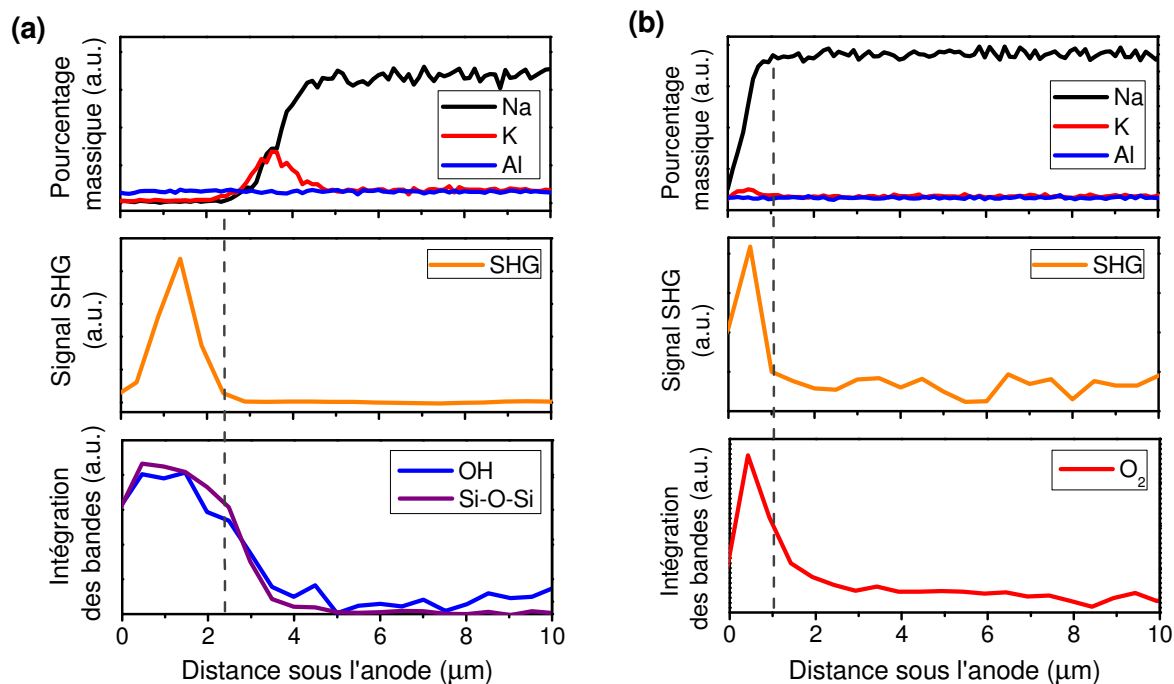


Figure 10 : Modifications de la région sub-anodique des lames sodocalciques polarisées à 220°C avec 1 kV pendant 30 min sous air (a) et sous argon (b).

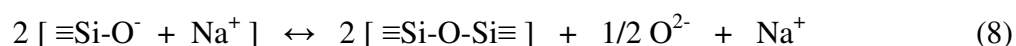
Lors de la polarisation sous air, deux changements de structures sont localisés : la formation d'entités OH et la polymérisation du réseau vitreux ont été observées au même endroit que le champ électrique sur les 3 premiers microns sous l'anode. De plus, **le maximum d'intensité SHG est situé à 1,5 µm de profondeur sous l'anode** (cf. figures 9 et 10).

Ces changements de structures sont similaires à ceux observés en IR. Ils montrent bien que deux mécanismes sont entrés en jeu pour compenser la déplétion en cations lors du traitement de polarisation thermique sous air :

- (I) L'injection d'entités protonées (H^+/H_3O^+) de l'atmosphère vers le verre
- (II) La polymérisation du réseau vitreux (directement visible sur les spectres Raman et IR)

Lors de la polarisation sous argon, le champ électrique interne s'est implémenté dans le premier micron sous l'anode, là où sont localisées à la fois les entités O_2 et la forme condensée du réseau vitreux (cf. figures 9 et 10). De plus, dans cette atmosphère, **le maximum de la SHG se trouve à la surface du verre**.

Dans cette atmosphère de polarisation, le seul mécanisme qui compense la migration des cations est la polymérisation du réseau vitreux. Le traitement est donc similaire au cas d'une polarisation en condition d'anode bloquante. La formation de l'oxygène moléculaire (O_2) observé en Raman peut dès lors s'expliquer par les réactions de polymérisation du réseau vitreux. Lors du processus, le départ de 2 cations Na^+ et/ou K^+ vont faire réagir entre eux deux oxygènes non-pontants pour former un nouveau pont siloxane selon la réaction suivante :



L'oxygène moléculaire est alors formé par une réaction d'oxydation :



L'apparition d'oxygène moléculaire dans la région sub-anodique implique donc une contribution des porteurs de charges négatifs (anions et/ou électrons) lors du processus de polarisation.

Le courant électrique mesuré pendant le processus de polarisation est généralement attribué à la migration des cations. Cependant, plusieurs études ont montré une contribution des charges négatives. En effet, lors de leurs études sur les effets de la polarisation des verres alcalins Carlson et al. ont observé et discuté l'évolution des oxygènes moléculaires et non-pontant. ^[24]

^{[25] [26]} Ils ont ainsi montré que le signal dû aux oxygènes est proportionnel à la charge

moyenne traversant le circuit. Ils ont également remarqué lors d'analyses par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) une déficience en oxygène à la surface du verre (côté anode). Sur la base de ces résultats, Carlson et al. ont conclu que le départ vers la cathode des cations alcalins de la région sub-anodique est accompagné par le départ vers l'anode des oxygènes non-pontants. [24-26] Dans leurs travaux sur la polarisation de verres borosilicates, Möncke et al. évoquent également le départ de l'oxygène de la région sub-anodique pour expliquer la polymérisation du réseau vitreux observé par spectroscopie Raman. [27] Plusieurs études ont montré des résultats similaires. [15, 28]

2.1.4. Influence de l'atmosphère de polarisation sur l'intensité du champ électrique

Dans ce paragraphe, l'influence des mécanismes de polarisations sur la force du champ électrique implémenté est étudiée. L'atmosphère de polarisation sera alors utilisée pour sélectionner les mécanismes de compensation.

Pour cela deux échantillons ont été traités avec les mêmes paramètres de polarisation sous air et sous argon. Le signal SHG du soda lime polarisé sous air étant faible, seul le θ -scan en transmission PP sera pris en compte. Les résultats des analyses des franges de Maker sont présentés dans les figures suivantes :

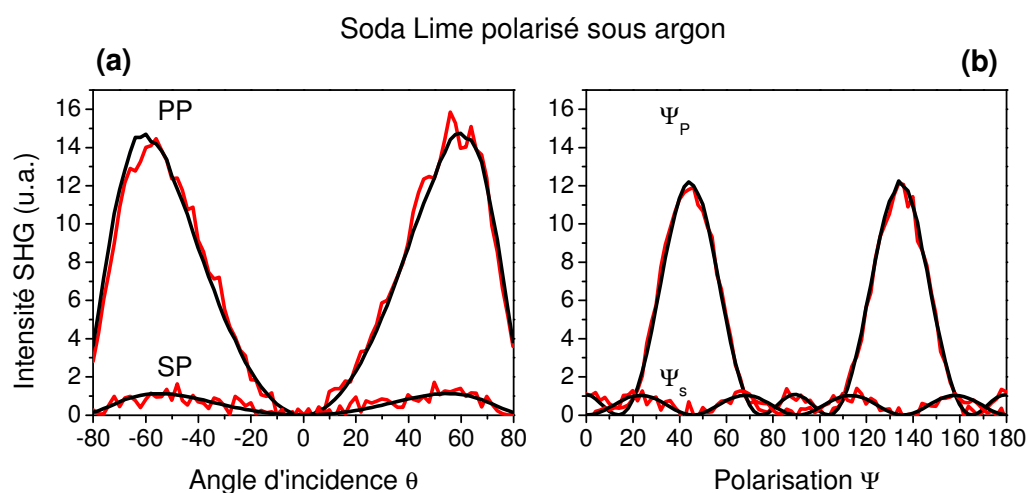


Figure 11 : Profils expérimentaux (en rouge) et calculés (en noir) des franges de Maker en transmission PP et SP (a) et des scans en polarisation Ψ_P et Ψ_S obtenus à un angle d'incidence de 60° (b) pour une lame sodocalcique polarisée (2kV/60min/300°C) sous argon. [3]

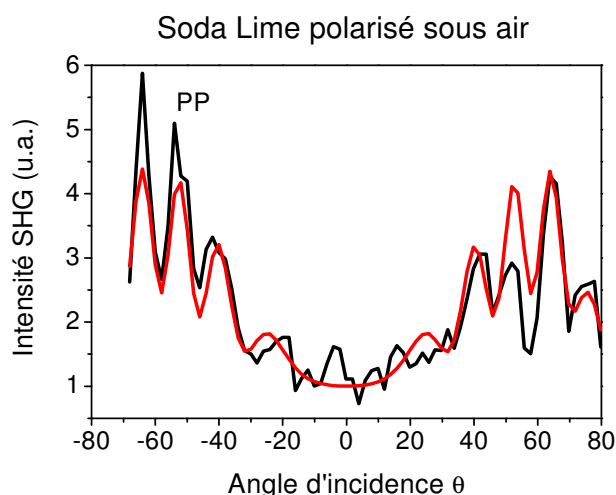


Figure 12 : Profil expérimental (en rouge) et calculé (en noir) des franges de Maker en transmission PP obtenus pour une lame sodocalcique polarisée (2kV/60min/300°C) sous air. [3]

Le Tableau ci-après résume les résultats obtenus après modélisation des scans SHG :

| | Zone polarisée côté anode | | | Contribution du Bulk | | |
|-------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| | L_{zp} (μm) | $\chi^{(2)}_{zzz}$ (pm/V) | $\chi^{(2)}_{zzz} / \chi^{(2)}_{zxx}$ | L (μm) | $\chi^{(2)}_{zzz}$ (pm/V) | $\chi^{(2)}_{zzz} / \chi^{(2)}_{zxx}$ |
| Argon | 2 | $5,4 \times 10^{-2}$ | 3 | — | — | — |
| Air | 6 | $6,6 \times 10^{-3}$ | 3 | 1100 | $-6,3 \times 10^{-4}$ | 3 |

Tableau 3 : Résultats du calcul des franges de Maker obtenus pour les 2 échantillons polarisés sous argon et sous air. [3]

D'après le calcul des coefficients $\chi^{(2)}_{zzz}$, le champ implémenté sous argon est 10 fois plus fort que celui implémenté sous air. En utilisant la valeur du $\chi^{(3)}$ mesuré à $0,6 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour un verre sodocalcique, l'intensité du champ électrique a pu être estimée à $3 \times 10^8 \text{ V/m}$ pour l'échantillon polarisé sous argon et à $3,7 \times 10^7 \text{ V/m}$ pour l'échantillon polarisé sous air. [3, 29, 30] L'intensité du champ du soda lime après la polarisation sous argon est proche de celle de l'Infrasil 301[®] estimée à $5 \times 10^8 \text{ V/m}$ dans l'étude sur la polarisation des silices vitreuses faite au paragraphe 2.

Un Soda Lime polarisé sous argon, en condition d'anode bloquante, a un champ électrique pratiquement équivalent à celui d'un Infrasil. A l'inverse lorsque la polarisation est faite en condition d'électrodes non-bloquantes, sous air, le champ électrique implémenté est près de 14 fois plus petit que celui de l'Infrasil 301[®]. Cela signifie que l'injection d'entités

hydrogénées compense en grande partie la charge d'espace formée par la migration des cations mobiles. **Le processus mis en jeu lors de la polarisation sous air correspond donc à un échange ionique assisté par champ électrique.** Les cations alcalins Na^+ et K^+ sont remplacés par des entités hydrogénées ($\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$).

Cette étude du traitement de polarisation thermique en fonction de l'atmosphère de polarisation montre que :

- (a) l'atmosphère de polarisation influence directement la nature des mécanismes de compensation au départ des cations. La polarisation sous air ou sous argon permet de sélectionner des mécanismes de compensation spécifiques.
- (b) les deux mécanismes de compensation (l'échange ionique et la polymérisation du réseau vitreux) influencent :
 - d'une part les réarrangements de structure dans la région sub-anodique du verre et
 - d'autre part l'intensité et la localisation du champ électrique implémenté.

Le processus contrôlé d'échange ionique assisté par champ électrique ouvre des perspectives intéressantes pour d'éventuelles applications électro-optiques et pour le développement de nouveaux substrats.

2.2. Cinétiques du traitement de polarisation sous air

Dans cette partie, l'influence du paramètre temps lors d'un traitement de polarisation thermique sous air est discutée. Pour cette étude, trois lames portes objets sodocalciques ont été polarisées sous air à 220°C avec une tension de 1 kV appliquée pendant 5, 30 et 60 minutes.

2.2.1. Influence du temps de polarisation sur le champ électrique

Les franges de Maker ont été mesurées pour les trois échantillons. Les scans en transmission PP et SP et en polarisation Ψ_P et Ψ_S ont été recalculés.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant.

| Temps (min) | Zone polarisée côté anode | | | Contribution du Bulk | | |
|-------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| | L_{zp} (μm) | $\chi^{(2)}_{zzz}$ (pm/V) | $\chi^{(2)}_{zzz}/\chi^{(2)}_{zxx}$ | L (μm) | $\chi^{(2)}_{zzz}$ (pm/V) | $\chi^{(2)}_{zzz}/\chi^{(2)}_{zxx}$ |
| 5 | 1.5 | $3,89 \times 10^{-3}$ | 3 | 990 | $-4,10 \times 10^{-4}$ | 3 |
| 30 | 3.2 | $2,14 \times 10^{-3}$ | 3 | 1005 | $-6,00 \times 10^{-5}$ | 3 |
| 60 | 3.5 | $2,05 \times 10^{-3}$ | 3 | 976 | $-1,20 \times 10^{-4}$ | 3 |

Tableau 4 : Résultats du calcul des franges de Maker obtenus pour les échantillons polarisés sous air pendant 5, 30 et 60 minutes.

D'après le calcul des coefficients $\chi^{(2)}_{zzz}$, le champ implémenté sous air diminue avec le temps de polarisation (5, 30 et 60 min). En utilisant la même valeur du $\chi^{(3)}$ que ci-dessus ($\chi^{(3)} = 0,6 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) [3, 29, 30], les intensités des champs électriques ont pu être estimées.

Le tableau présente les valeurs obtenues ci-dessous :

| Zone polarisée | | |
|----------------|----------------------------|------------------------|
| Temps (min) | L_{zp} (μm) | E_{int} (V/m) |
| 5 | 1.5 | $2,16 \times 10^7$ |
| 30 | 3.2 | $1,19 \times 10^7$ |
| 60 | 3.5 | $1,14 \times 10^7$ |

Tableau 5 : Valeurs du champ électrique interne obtenues pour les échantillons polarisés sous air pendant 5, 30 et 60 minutes.

Après 5 min de traitement un champ électrique de $2,16 \times 10^7$ V/m est implémenté sur une couche de 1,5 microns d'épaisseur.

Tandis que les échantillons polarisés pendant 30 et 60 minutes présentent des champs électriques respectifs de $1,19 \times 10^7$ et $1,14 \times 10^7$ V/m implémenté sur 3,2 et 3,5 μm . L'intensité du champ électrique et l'épaisseur de la couche d'ONL sont pratiquement équivalentes entre les échantillons polarisés pendant 30 et 60 minutes.

En revanche, le champ électrique de l'échantillon polarisé pendant 5 minutes est 2 fois plus fort.

2.2.2. Étude des réarrangements structuraux par Spectroscopie IR

Les lames sodocalciques polarisés à 1kV et à 220°C sous air pendant 5, 30 et 60 minutes ont été analysées par transmission et réflexion IR. La figure ci-après présente les résultats

obtenus. Les différences ($\Delta\alpha$) entre les coefficients d'absorption des échantillons polarisés avec ceux du verre de référence sont présentées dans la figure ci-jointe :

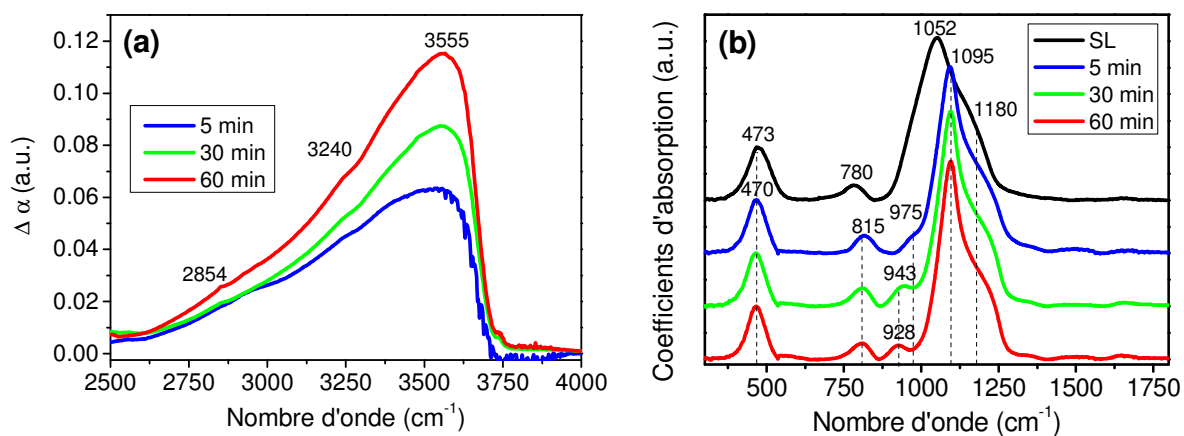


Figure 13 : (a) Différences des coefficients d'absorption obtenus à partir des spectres de transmission IR et (b) les coefficients d'absorption obtenus par transformée de Kramers-Krönig des lames sodocalciques polarisées sous air à 220°C avec 1kV pendant 5, 30 et 60 min.

• Étude de la différence des coefficients d'absorption IR :

Les spectres des échantillons polarisés sous air montrent tous une large augmentation de la bande spécifique des élongations des groupements OH entre 2500 et 3700 cm⁻¹. La forme du massif ne change pas avec le temps de polarisation : le maximum reste situé vers 3550 cm⁻¹ (cf. figure 13 a).^[16, 31] Cette fréquence est caractéristique des élongations OH d'entités silanol liées par liaison hydrogène (cf. chapitre III). L'échantillon polarisé pendant 60 minutes présente une absorption respectivement de 2 et 1,3 fois plus intense que celles des échantillons polarisés pendant 5 et 30 minutes.

L'injection d'entités hydroxyles dans le verre polarisé augmente avec le temps de traitement. Cependant, cette augmentation ne présente pas de dépendance linéaire entre la quantité de liaisons OH formées et le temps de polarisation. De plus, la forme du massif reste la même, ce qui indique que la nature des entités protonées injectées ne change pas avec le temps de traitement.

• Étude des spectres d'absorbance IR obtenus :

Comme expliqué dans le chapitre II, des calculs de type Kramers-Krönig ont été utilisés pour récupérer les spectres d'absorption montrés sur la figure 13 b. Les modifications spectrales sont semblables pour tous les échantillons polarisés sous air pendant des temps différents (5,

30 et 60 min). La description de ces modifications spectrales IR après la polarisation sous air d'un verre sodocalcique a déjà été discutée dans l'étude précédente (cf. le paragraphe 3.1.1).

Une seule différence apparaît entre les spectres polarisés pendant différents temps, c'est une contribution qui se situe entre 920 et 970 cm^{-1} . Un traitement de 5 min montre un épaulement visible vers 970 cm^{-1} , après 30 min la contribution se déplace vers 940 cm^{-1} et après 60 min la bande sort à 925 cm^{-1} . Cette contribution qui migre vers les basses fréquences avec le temps de polarisation, est située dans la région caractéristique des élongations Si-O des entités Q^2 . Cette région d'analyse sonde une profondeur inférieure à 4 microns.

L'augmentation de cette contribution attribuée aux élongations d'entités Si-OH lors de l'étude précédente [18] peut être expliquée par la progression en profondeur des entités protonées au cours du temps. En effet, l'échantillon polarisé précédemment dans les mêmes conditions pendant 30 minutes présentait une couche riche en entités OH de 2,5 μm . L'évolution de ces bandes est cohérente avec une progression en profondeur des entités Si-OH. L'étude μ -SHG et μ -Raman sur la tranche des échantillons en fonction du temps de polarisation devrait confirmer cette hypothèse.

2.2.3. Profils μ -SHG et μ -Raman en fonction du temps de polarisation

La tranche de chaque échantillon a été analysée par micro-Raman et micro-SHG. L'intégration des bandes principales caractéristiques des mécanismes de compensation a permis de suivre leur évolution en profondeur dans le verre polarisé. Pour chacun des échantillons, la structure de la zone polarisée a été déterminée :

- (I) La progression des entités hydrogènes est suivie par l'intégration de la bande spécifique des entités OH vers 3630 cm^{-1} .
- (II) La polymérisation du réseau vitreux est estimée par l'intégration du massif vers 450-550 cm^{-1} .
- (III) L'implémentation du champ électrique est localisée par l'intégration du pic SHG.

Les résultats sont présentés dans les cartographies qui suivent où $Y = 0$ correspond à la surface côté anode du verre.

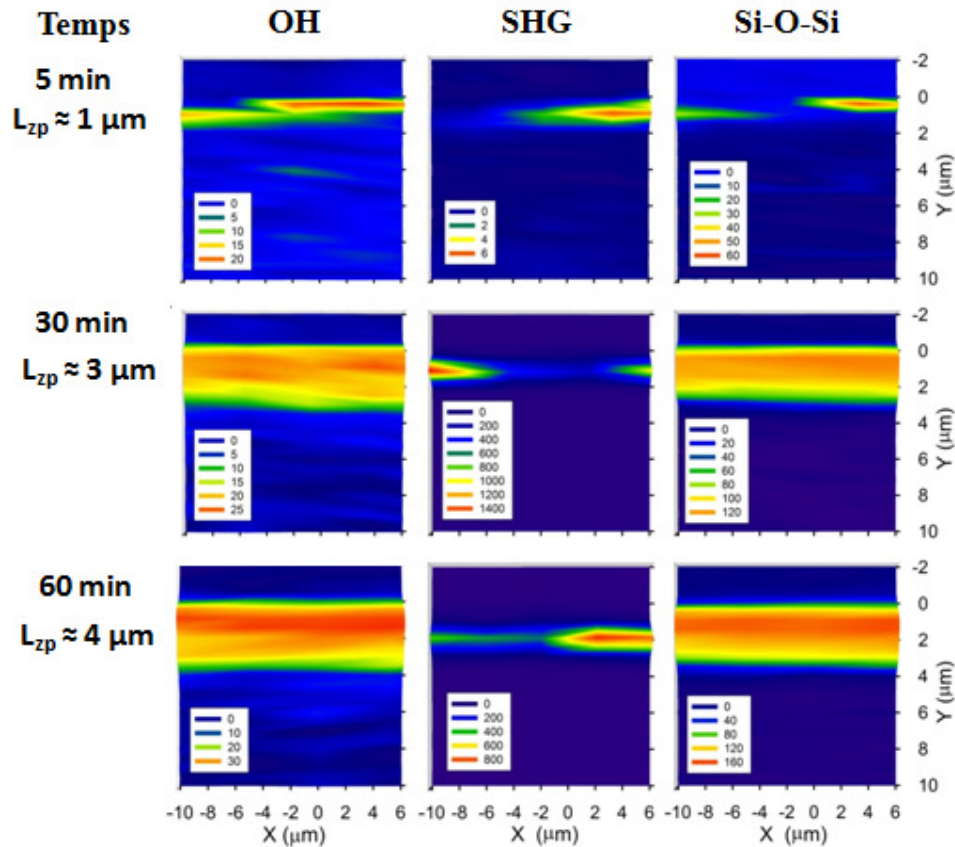


Figure 14 : Profils des lames polarisées sous air en fonction du temps de polarisation (1kV appliqué pendant 5, 30 et 60 minutes à 220°C).

Les deux mécanismes de compensation, la formation d'entités OH et la polymérisation du réseau silicate, sont clairement visibles. Le champ électrique s'implémente dans la même zone. Le maximum du signal SHG est situé au centre de la zone polarisée. Or l'épaisseur de la zone polarisée sous air varie avec le temps de polarisation. Après 5 minutes, elle s'étend sur 1 μm sous l'anode, après 30 minutes elle atteint 3 μm et après 60 minutes elle arrive à 4 μm environ.

La polarisation thermique des verres riches en cations peut se faire en condition d'anode bloquante (sous argon) ou non bloquante (sous air). Lors d'une polarisation sous air, la migration des cations mobiles sous l'effet du champ électrique est compensée par l'injection d'entités protonées ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$). Dans le cas des Soda Lime ($T_{\text{Na}^+} \approx 23,8 \text{ at}^{\%}$), la polarisation sous air induit un processus d'échange ionique à l'anode. L'augmentation du temps de polarisation accroît la quantité d'entités protonées injectées dans le verre polarisé et induit un "enterrement" du champ électrique en profondeur sous l'anode.

2.2.4. Modélisation temporelle de la migration de H⁺ sous champ

La polarisation sous air induit un processus d'échange ionique assisté par champ électrique au cours duquel le départ des cations Na⁺ et K⁺ est compensé par la diffusion d'entité H₃O⁺/H⁺. Dans ce paragraphe, nous allons comparer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec un modèle théorique simple développé par Pietro et Linares. [32] Ce modèle permet de calculer la dépendance de l'épaisseur de la zone de déplétion en sodium en fonction du temps et de la tension de polarisation ainsi que du champ électrique implémenté. Pour cela on suppose que seul les cations Na⁺ migrent lors de la polarisation et que leur départ est entièrement compensé par l'injection des entités H₃O⁺/H⁺. [15]

L'épaisseur de la couche riche en hydrogène (d_H) peut dès lors être calculée en utilisant l'expression suivante :

$$d_H = \frac{\gamma}{1-\gamma} \left(\sqrt{\frac{2(1-\gamma)}{\gamma^2} \mu_H U t + L^2} - L \right) \quad (9)$$

Où : $\gamma = \mu_H / \mu_{Na}$ est le rapport entre la mobilité de l'hydrogène et celle du sodium dans le verre, L est l'épaisseur totale du verre et U est la tension appliquée lors de la polarisation.

Dans nos conditions expérimentales : les lames d'environ 1 mm d'épaisseur ont été polarisées sous air à 220°C avec une tension de 1 kV. Les analyses micro-Raman sur la tranche des échantillons nous ont permis de déterminer la progression en profondeur de l'hydrogène en y intégrant la bande des OH à 3630 cm⁻¹ (cf. paragraphe 3.2.3 et figure 14). Les épaisseurs de la couche riche en hydrogène des échantillons polarisés pendant 5, 30 et 60 minutes sont reportées dans la figure ci-dessous (carrés noirs). A partir de ces données expérimentales et de nos conditions d'expérience, l'épaisseur d_H a pu être simulée en utilisant équation 9 en laissant varier les mobilités de l'hydrogène (μ_H) et du sodium (μ_{Na}). Après optimisation, la courbe obtenue est reportée en ligne rouge continue sur la figure ci-après.

Le rapport obtenu entre les mobilités ioniques du sodium et de l'hydrogène est : $\mu_{Na} / \mu_H \approx 1000$. Cette valeur est similaire à celles trouvées par Dussauze et al. dans la littérature pour les verres sodocalciques. [15] [32]

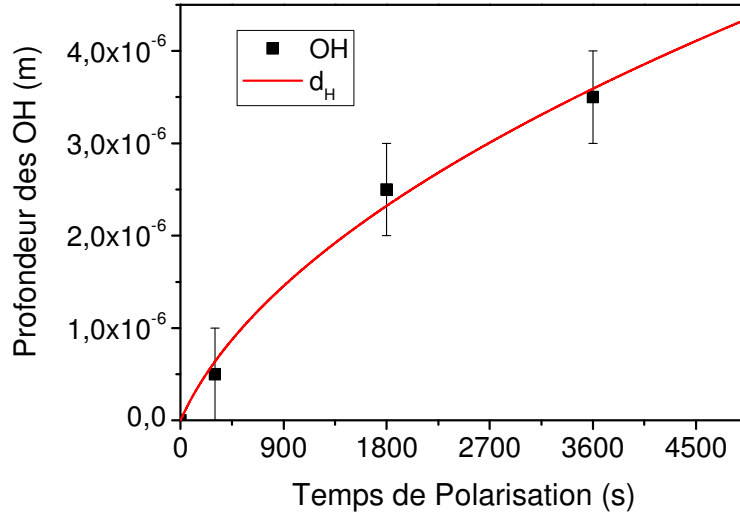


Figure 15 : Modélisation de la profondeur de la zone riche en hydrogène en fonction du temps de polarisation.

Pour évaluer la valeur du champ électrique dans la zone de déplétion en sodium, nous avons utilisé l'expression suivante :

$$E_{\text{int}}(t) = \frac{U}{d_H(t) + \gamma(L - d_H(t))} \quad (10)$$

Cette fois les valeurs expérimentales du champ électrique interne ont été déterminées par la mesure des Franges de Maker (cf. paragraphe 3.2.1) et ont été reportées dans la figure suivante pour être comparées avec la courbe théorique $E_{\text{int}}(t)$:

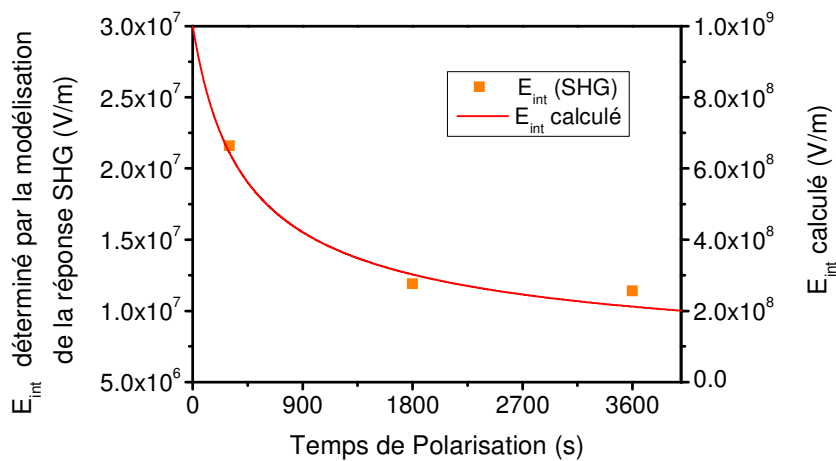


Figure 16 : Modélisation de la réponse SHG de la zone polarisée en fonction du temps de polarisation.

Les valeurs des champs électriques théoriques sont en moyenne 25 fois plus fortes que celles des champs électriques mesurés expérimentalement. Cependant la tendance globale de la variation du champ électrique est respectée.

Ces différences entre les valeurs expérimentales et celles calculées via le modèle peuvent s'expliquer par les approximations faites dans ce modèle qui reste incomplet ; en effet :

- La migration des cations lors de la polarisation des lames sodocalciques fait intervenir non pas une mais deux espèces mobiles : Na^+ et K^+ . Or les seuls paramètres de mobilités utilisés dans ce modèle sont ceux des espèces protonées ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$) et de l'ion Na^+ .
- De plus, l'hypothèse de la compensation totale du départ des ions Na^+ par un proton n'est pas exacte. L'étude des changements structuraux ont clairement montré l'importance des porteurs de charge négatif ($\text{O}^{2-} / \text{e}^-$) même dans le cas des traitements de poling sous air.
- Ce modèle ne prévoit pas de dépendance de l'intensité du champ implémenté en fonction de la profondeur dans la zone riche en hydrogène.

3. Polarisation des Bio-verres

La composition des bio-verres 46S4 est : 46,4% SiO_2 - 25,2% Na_2O - 25,2% CaO - 3,2% P_2O_5 (en % mol). Le traitement de polarisation thermique a été réalisé sous air à 220°C pendant 45 min à 0,5 et 1 kV. Ces verres sont sujets au claquage du fait de leur fort taux de cations. Il est donc nécessaire d'augmenter progressivement la tension par palier afin d'éviter le claquage (cf. Figure 17 b).

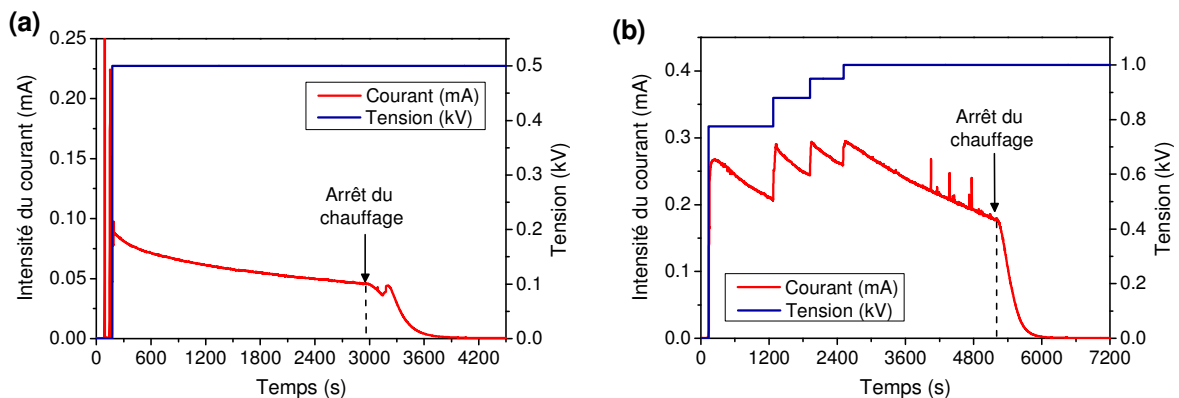


Figure 17 : Courbes de courant et tension mesurés pendant le traitement de polarisation des bio-verres sous air à 200°C pendant 45min à 0,5 kV (a) et 1 kV (b).

La figure ci-dessous montre l'état des échantillons après polarisation :

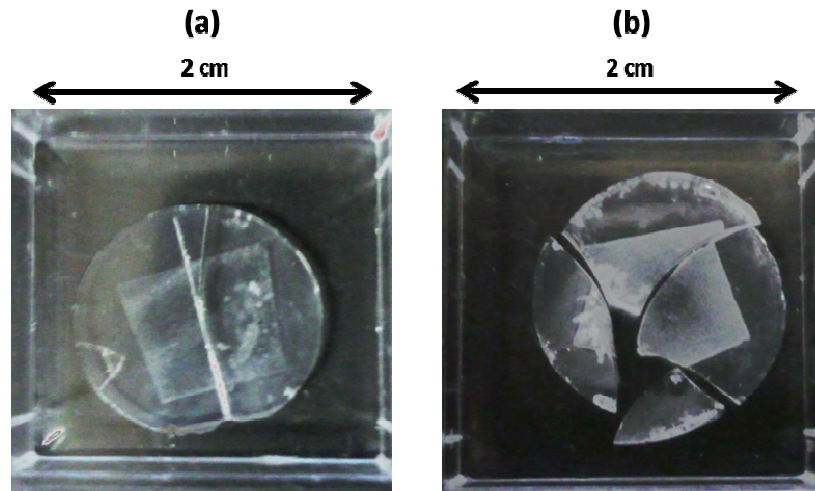


Figure 18 : Photographies des bio-verres polarisés sous air à 200°C pendant 45min avec une tension de 0,5 kV (a) et de 1 kV (b).

La polarisation a induit une opacification du verre visible à l'œil nu et non homogène de la zone traitée. L'empreinte de l'anode comporte des zones opaques (zone 1) et translucides (zone 2). Dans la suite de notre étude les deux types de zones seront étudiés pour chacun des échantillons.

3.1. Caractérisation de la polarisation par Spectroscopies IR

3.1.1. Analyses en transmission

Les spectres des différences entre les coefficients d'absorbance du verre avant et après polarisation à 0,5 kV (a) et à 1 kV (b) sont présentés dans la figure ci-après :

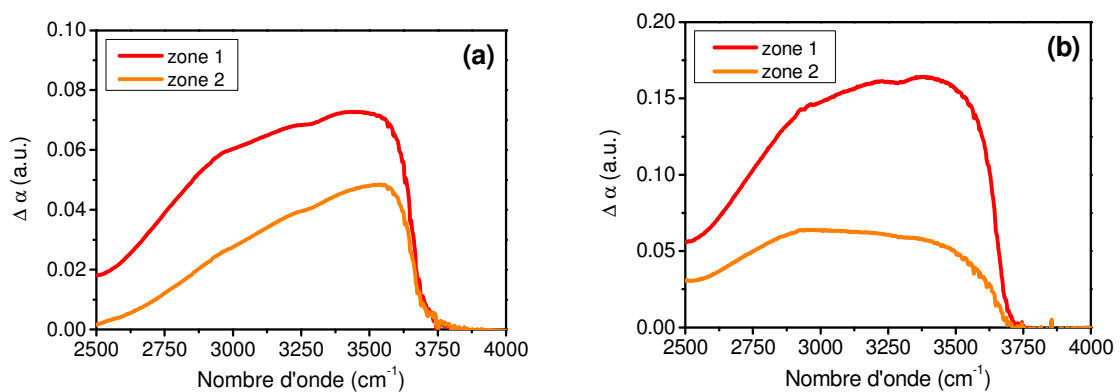


Figure 19 : Les différences des coefficients d'absorption obtenus à partir des spectres de transmission IR des bio-verres 46S4 polarisés à 0,5kV (a) et à 1 kV (b).

La différence de coefficients d'absorption du Bio-verre 46S4 après polarisation montre clairement que la formation et l'injection des entités aqueuses dans le verre ne se sont pas faites de manière homogène (figures 18 et 19). L'absorption des entités formées après poling s'étend de 2500 à 3700 cm^{-1} . Pour les deux zones étudiées, le maximum d'absorbance est atteint vers 3450 cm^{-1} . Il est attribué aux modes d'élongations des molécules d'eau liées au réseau vitreux. [16]

L'épaulement visible vers 3234 cm^{-1} correspond aux modes d'élongations des molécules d'eau libres dans le réseau vitreux. [16]

Dans le cas de la polarisation à 0,5 kV :

La zone 1 opaque présente une différence d'absorbance 1,5 fois plus grande que celle de la zone 2 translucide (cf. figures 18 et 19 a). De plus, la forme du massif des vibrations OH n'est pas tout à fait la même. Dans la zone 1, la contribution à 3234 cm^{-1} augmente par rapport au maximum d'absorption à 3450 cm^{-1} . La zone opaque contient donc plus des molécules d'eau libres dans le réseau vitreux que la zone translucide.

Dans le cas de la polarisation à 1 kV :

La zone 1 opaque présente une différence d'absorbance 2,5 fois plus grande que celle de la zone 2 translucide (cf. figure 19 b). La forme du massif d'absorption des OH est différente dans les zones 1 et 2.

Dans la zone 1 opaque, le maximum apparaît à 3450 cm^{-1} avec son épaulement vers 3234 cm^{-1} . Dans la zone 2 translucide, le maximum apparaît vers 3000 cm^{-1} avec une contribution à 3450 cm^{-1} . Dans cet échantillon, la zone translucide montre une bande majoritaire associée aux modes de déformation des molécules H_2O libres dans le verre. Tandis que dans la zone opaque la contribution majoritaire vient des molécules d'eau liées au réseau vitreux. [16]

Ces variations indiquent clairement que les différences d'opacité observées à l'œil nu dans les zones polarisées s'accompagnent de différentes injections d'entités OH dans le verre lors du traitement. C'est dans les zones 1 opaques que l'injection a été la plus forte (cf. figures 18, 19 a et b). Les différences d'intensité et de forme entre les massifs indiquent que la quantité et la nature des entités OH injectée varient selon la zone analysée.

En augmentant la tension de 0,5 à 1 kV, on observe une augmentation de l'injection d'eau moléculaire libre dans le verre.

3.1.2. Analyses en Réflexion

La figure suivante permet de comparer les spectres de Réflexion IR du Bio-verre avant et après traitement à 0,5 kV (a) et à 1 kV (b) avec celui de l'Infrasil 301® :

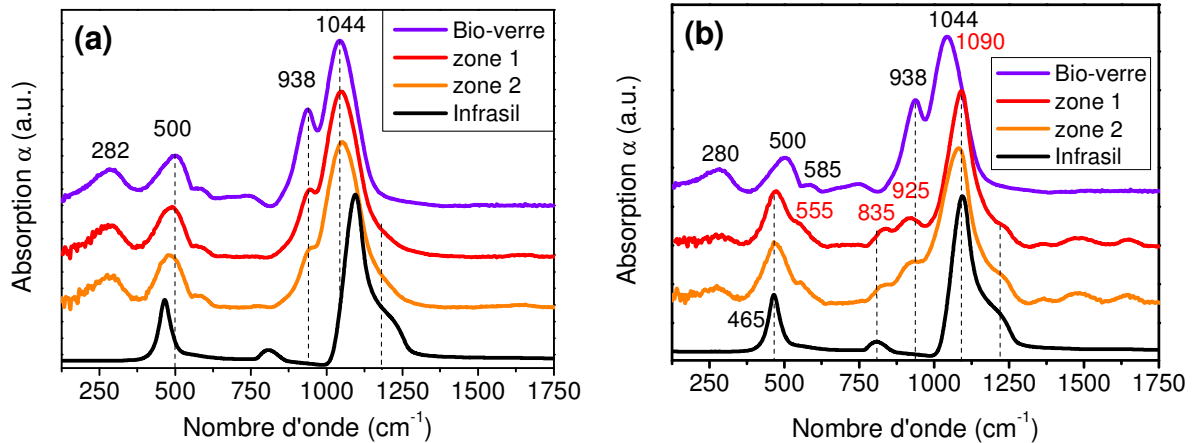


Figure 20 : Les spectres d'absorbance obtenus par transformée de Kramers-Krönig des bio-verres 46S4 polarisés à 0,5 kV (a) et à 1 kV (b) (45 min/200°C/air).

En réflexion, les principaux changements se situent dans le massif caractéristique des élongations asymétriques Si-O entre 900 et 1200 cm⁻¹ qui sonde les 2 premiers microns sous la surface.

• L'échantillon polarisé à 0,5 kV :

Après polarisation à 0,5 kV, la bande à 1044 cm⁻¹ associée aux entités Q³ reste inchangée. En revanche, une nette diminution de la bande à 938 cm⁻¹ caractéristique des élongations Si-O des entités Q² est observée (cf. figure 19 a). Cette diminution apparaît plus marquée dans la zone 2. Cette variation spectrale est accompagnée par un élargissement du pied du massif vers 1180 cm⁻¹, attribué à la formation d'entités Q⁴ du réseau silicate. La zone 2 montre un épaulement légèrement plus marqué que la zone 1.

Les modes de vibration basses fréquences sondent des épaisseurs plus importantes entre 2 et 5 μm. Les changements sont alors moins visibles :

- La bande des modes de déformation des ponts Si-O-Si est observée à 749 cm⁻¹, celle-ci diminue après traitement.
- La bande des modes de déformation et d'élongation des ponts Si-O-Si est observée à 500 cm⁻¹. Cette bande reste constante en intensité après polarisation et migre vers un nombre d'onde plus bas (de l'ordre de 484 cm⁻¹).

- La bande à 280 cm^{-1} attribuée aux vibrations des ions alcalins dans le réseau vitreux diminue légèrement en intensité après polarisation. [33] Cette région spectrale est sensible jusqu'à $4\text{ }\mu\text{m}$ sous la surface ce qui indique que l'épaisseur de la zone de déplétion cationique est plus petite.

- **L'échantillon polarisé à 1 kV :**

Le spectre de l'échantillon polarisé à 1 kV montre des changements spectraux plus importants que ceux de l'échantillon polarisé à 0,5 kV.

La bande maximale caractéristique des Q^3 dans le bio-verre à 1044 cm^{-1} a migré vers les hautes fréquences à 1090 cm^{-1} . Cette migration s'accompagne de l'apparition d'un épaulement vers 1200 cm^{-1} caractéristique des entités Q^4 . Après polarisation, la bande caractéristique des Q^2 diminue et sort à 920 cm^{-1} .

Ces modifications peuvent être dues :

- Soit à une polymérisation du réseau vitreux plus importante après le traitement à 1 kV qu'après la polarisation à 0,5 kV.
- Soit à l'épaisseur de la zone condensée du réseau fait moins de $2\text{ }\mu\text{m}$ dans le cas de l'échantillon polarisé à 0,5 kV.

L'hypothèse d'un problème d'épaisseur sondée est plus cohérente avec les résultats obtenus précédemment lors des analyses en réflexion IR des lames portes objets sodocalciques.

En effet, on s'attend à observer les mêmes types de modifications spectrales. Les changements observables entre deux échantillons polarisés à différentes tensions sont dus aux différences de profondeur de la charge d'espace. On s'attend à ce que cette dernière soit plus importante à 1 kV qu'à 0,5 kV.

Entre 800 et 200 cm^{-1} , l'épaisseur sondée en réflexion IR est comprise entre 2 et $6\text{ }\mu\text{m}$.

La bande caractéristique des modes de vibration du réseau vitreux migre vers 465 cm^{-1} . Cette bande sort à la même fréquence que dans le spectre de la silice. Ce type de changement a déjà été observé par l'équipe de Kapoutsis et Kamistos lors de leur étude de la structure du réseau silicate en fonction du taux de cations par réflexion IR. [33] Ils ont observé que lorsque la quantité de cations dans le verre diminue les bandes caractéristiques des modes couplés de déformations et élongations (rocking-stretching) des ponts Si-O-Si migrent vers les basses fréquences. [33]

La bande à 280 cm^{-1} attribuée par Kapoutsis et Kamistos aux vibrations des cations dans le réseau vitreux diminue de moitié après polarisation. [33] La diminution de cette bande, sensible à une profondeur de $4\text{ }\mu\text{m}$, montre qu'une déplétion en cations s'est formée.

Les analyses IR montrent que la polarisation des Bio-verres 46S4 sous air n'est pas homogène. Globalement la même tendance est observée ; les modifications spectrales dans la région caractéristique des liaisons Si-O indiquent que la transformation d'entités Q^2 en entités Q^4 a eu lieu.

L'évolution du spectre IR, après polarisation, montre que le réseau vitreux polarisé est plus condensé (ou réticulé) après polarisation. L'augmentation de la tension nécessite une épaisseur de déplétion cationique plus importante pour écranter le potentiel. Il en découle que l'épaisseur de la couche sub-anodique subissant les réarrangements de structure s'accroît. L'augmentation de la tension de polarisation conduit donc à l'accentuation des modifications spectrales dues à la condensation du réseau vitreux. Ce qui est cohérent avec nos résultats.

3.2. Étude de la structure par micro-Raman

Les analyses couplées de micro-Raman et micro-SHG ont été réalisées sur la tranche de l'échantillon polarisé à 1 kV préalablement coupé en deux. Cependant, le signal de SHG des bio-verres polarisés n'a pas pu être convenablement observé dans nos conditions expérimentales. Le champ électrique implémenté est sans doute trop faible pour produire un signal de SHG mesurable. Nous nous limiterons donc à l'étude des modifications structurales subies par le matériau après le traitement. Les spectres Raman obtenus sont présentés dans la figure qui suit.

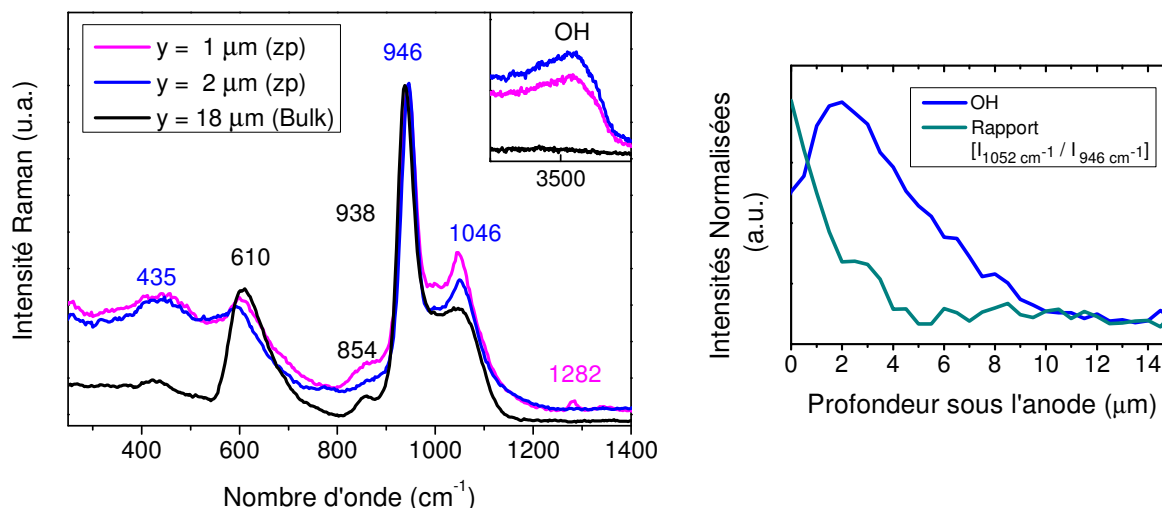


Figure 21 : Spectres Raman de l'échantillon polarisé sous air à 1 kV avec les profils associés des bandes à 3600 cm^{-1} et le rapport des composantes à 1052 cm^{-1} et 946 cm^{-1} .

Le spectre Raman du Bio-verre 46S4 est dominé par la bande à 938 cm^{-1} caractéristique des entités Q^2 avec son épaulement vers 1046 cm^{-1} attribué aux Q^3 . Après polarisation, le rapport d'intensité entre ces deux pics change et une bande apparaît clairement à 1046 cm^{-1} (à la place de l'épaulement). Cela signifie qu'il y a eu une formation d'entités Q^3 au cours du traitement et donc polymérisation du réseau vitreux.

La bande à 420 cm^{-1} est due aux modes de déformation des ponts siloxanes. La position et la largeur de cette bande est due de la dispersion des angles Si-O-Si liant les tétraèdres silicates entre eux. Pour le Bio-verre, cette bande diminue au profit de l'apparition d'une forte bande à 610 cm^{-1} . [15, 34-36]

L'intégration de la bande entre 3000 et 4000 cm^{-1} a permis de localiser l'étendue de l'injection des entités OH dans les 6 à 8 premiers microns sous l'anode. Après intégration du pic vers 1053 cm^{-1} , l'augmentation des entités Q^3 a été localisée dans les 3 premiers microns de la région sub-anodique avec un maximum localisé à la surface du verre.

La polarisation thermique des bio-verres, composés à 50% de cations a permis de mettre en évidence différents effets et modifications structurales dans la région sub-anodique. On retrouve les signatures spectrales des deux mécanismes de compensation :

- **L'injection d'entités hydrogénées de l'atmosphère vers le verre, avec l'observation de composantes spécifiques des modes de vibrations de l'eau moléculaire sous forme libre et liée au réseau vitreux.**
- **La condensation du réseau vitreux.**

Cependant, comme observé dans la figure 21, la distribution en profondeur de ces deux mécanismes de compensation est clairement différente. Cela prouve qu'il y a une dissociation des deux mécanismes pour ce type de verre très riche en alcalins.

Le bio-verre 46S4 qui est particulièrement riche en cations (> 50% mol) montre une polarisation inhomogène sous air dans nos conditions expérimentales. Cela rend difficile son utilisation pour des analyses plus poussées.

4. Bilan sur la polarisation des verres silicates

Les processus de migrations des charges induits par le traitement de polarisation thermique dépendent à la fois des conditions de polarisation et de la conductivité ionique et/ou électronique du verre. Les différents verres silicates étudiés ont donc montré des comportements différents vis-à-vis du traitement de polarisation thermique.

- **Le traitement de polarisation thermique des verres silices vitreuses:**

L'étude de la polarisation de ces silices vitreuses a montré l'importance de la mobilité des cations alcalins lors du processus de formation de la charge d'espace.

Parmi les silices vitreuses : L'Infrasil 301[®] présente les résultats les plus intéressants avec l'implémentation d'un champ fort en surface. L'Infrasil 301[®] apparaît donc comme un bon candidat pour l'étude de l'influence du champ électrique à l'interface entre le verre et le milieu extérieur. Contrairement aux Suprasils dont la charge d'espace est répartie sur de grandes zones (60-140 μm).

- **Le traitement de polarisation thermique des verres silicates riches en cation:**

Lors du traitement de polarisation thermique des verres riches en cations, il apparaît que l'atmosphère joue un rôle clé dans la migration des entités chargées : Elle permet de contrôler le caractère bloquant ou non-bloquant de l'anode et donc de sélectionner les mécanismes de compensation au départ des cations mobiles.

- L'anode en condition non bloquante permet l'injection d'entités positivement chargées dans le verre. La polarisation sous air induit donc une compensation du départ des charges cationiques par l'injection d'espèces protonées. Ce mécanisme d'échange ionique a pour

effet d'augmenter l'épaisseur de la zone polarisée et d'enterrer le maximum du champ électrique en profondeur sous l'anode.

- En condition d'anode bloquante, l'empreinte du champ se fait à la surface du verre sous l'anode sur une zone fine ($0,5 \mu\text{m}$). Un seul mécanisme de compensation a lieu : la polymérisation du réseau vitreux qui induit la formation d'oxygène moléculaire dans la zone polarisée.

Dans des conditions d'anode bloquante, la charge d'espace atteint sa capacité maximale plus rapidement que sous anode non bloquante. Lors de l'étude sur les lames porte objet sodocalciques, l'intensité du champ électrique observée après une polarisation sous air était 10 fois plus faible que celle du champ implémenté sous argon.

La polarisation sous argon présente une structure intéressante puisqu'elle permet d'implémenter un champ fort à la surface du verre polarisé. Cette configuration optimise l'influence du champ électrique à l'interface entre le verre et le milieu extérieur.

La polarisation sous air induit une structuration de la région sub-anodique moins optimale puisque le champ implémenté est plus faible et localisé en profondeur sous l'anode. Cependant, l'échange ionique conduit à la formation de groupements Si-OH. Ces groupements sur la surface peuvent servir pour une réactivité chimique de surface.

Références bibliographiques

- [1] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, and M.Wiedenbeck, "Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica", *Journal of Applied Physics*, vol.86, p.6634-6640, 1999.
- [2] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, and R.A. Myers, "Space charge dynamics in thermally poled fused silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.242, p.165-176, 1998.
- [3] M. Dussauze et al., "Thermal Poling of Optical Glasses Mechanisms and 2nd Order Optical Properties", *International Journal of Applied Glass Science*, vol.3, (4), p.309-320, 2012.
- [4] N. Mukherjee, R.A. Myers, and S.R.J. Brueck, "Dynamics of second-harmonic generation in fused silica", *Journal of the Optical Society of America B*, vol.11, (4), p.665-669, 1994.
- [5] Y. Quiquempois et al., "Localisation of the induced second-order non-linearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses", *Optics Communications*, vol.176, p.479-487, 2000.
- [6] Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity", *Physical Review A*, vol.65, p.1-14, 2002.
- [7] Y. Quiquempois et al., "Advances in poling and permanently induced phenomena in silica-based glasses", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.7, p.89-95, 2003.
- [8] T.M. Proctor and P.M. Sutton, "Static SpaceCharge Distributions with a Single Mobile Charge Carrier", *The Journal of Chemical Physics*, vol.30, (1), p.212-220, 1959.
- [9] V. Rodriguez and C. Sourisseau, "General Maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media", *Journal of Optical Society of America B*, vol.19, (11), p.2650-2664, 2002.
- [10] V. Rodriguez, "Quantitative determination of linear and second-harmonic generation optical effective responses of achiral or chiral materials in planar structures: Theory and materials", *Journal of Chemical Physics*, vol.128, p.064707-(1-10), 2008.
- [11] P. Thamboon and D.M. Krol, "Second order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses", *Journal of Applied Physics*, vol.93, (1), p.32-37, 2002.
- [12] D.H.Dinh et al., "Route to Smooth Silica-Based Surfaces Decorated with Novel Self-Assembled Monolayers (SAMs) Containing Glycidyl-Terminated Very Long Hydrocarbon Chains", *Langmuir*, vol.25, (10), p.5526-5535, 2009.
- [13] R.H. Doremus, "Mixed-Alkali Effect and Interdiffusion of Na and K Ions in Glass", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.75, (11), p.478-480, 1974.
- [14] A. Cormack and Y. Cao, "Molecular dynamics simulation of silicate glasses", *Molecular Engineering*, vol.6, (1-2), p.183-227, 1996.
- [15] M. Dussauze et al., "How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass?", *Journal of Physical Chemistry C*, vol.114, p.12754-12759, 2010.
- [16] K.M. Davis and M. Tomozawa, "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.201, p.177-198, 1996.
- [17] V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, and E.M. Dianov, "Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.261, p.184-194, 2000.
- [18] R.M. Almeida and C.G. Pantano, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol.68, (8), p.4225-4232, 1990.

- [19] S. Sakka and R.M. Almeida, "Handbook of sol-gel science and technology, Volume II: Characterization and properties of sol-gel materials and products, p.501, 2005.
- [20] A.J. Berger et al., "Aqueous Dissolved Gas Measurements Using Near-Infrared Raman Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, vol.49, (8), p.1164-1169, 1995.
- [21] B. Boizot et al., "Raman study of β -irradiated glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.243, (2-3), p.268-272, 1999.
- [22] L. Skuja and B. Güttler, "Detection of Interstitial Oxygen Molecules in SiO₂ Glass by a Direct Photoexcitation of the Infrared Luminescence of Singlet O₂", *Physical Review Letters*, vol.77, (10), p.2093-2096, 1996.
- [23] N. Ollier et al., "Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses: a Raman depth profile study", *Journal of Nuclear Materials*, vol.340, p.209-203, 2005.
- [24] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, "Electrode "Polarization" in Alkali-Containing Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.55, (7), p.337-341, 1972.
- [25] D.E. Carlson, "Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: I, Theory and Experimental Results for Alkali Silicate Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.57, (7), p.291-294, 1974.
- [26] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, "Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: II, Properties of Ion-Depleted Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.57, (7), p.295-300, 1974.
- [27] D. Möncke et al., "Thermal poling induced structural changes in sodium borosilicate glasses", *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol.50, (3), p.229-235, 2009.
- [28] G. Guimbretière et al., "Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium-germanate glass", *Applied Physics Letters*, vol.97, (17), 2010.
- [29] E.C. Romani et al., "Gold Nanoparticles on the Surface of Soda-Lime Glass: Morphological, Linear and Nonlinear Optical Characterization", *Optics Express*, vol.20, (5), p.5429-5439, 2012.
- [30] K. Jamshidi-Ghaleh, N. Mansour, and A. Namdar, "Nonlinear Optical Properties of Soda-Lime Glass at 800-nm Femtosecond Irradiation", *Laser Physics*, vol.15, (2), p.1714-1717, 2005.
- [31] K.M. Davis and M. Tomozawa, "Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.185, p.203-220, 1995.
- [32] X. Prieto and J. Liñares, "Increasing resistivity effects in field-assisted ion exchange for planar optical waveguide fabrication", *Optics Letters*, vol.21, (17), p.1363-1365, 1996.
- [33] J.A. Kapoutsis et al., "Alkali sites in silicates glasses", *Proceedings of the International Symposium on Glass Science and Technology, Athens 6-9 October, 1993, Chimica Chronica New Series*, vol.23, p.341-346, 1994.
- [34] K. Awazu and H. Kawazoe, "Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses", *Applied Physics Reviews*, vol.94, (10), p.6243-6261, 2003.
- [35] P. McMillan, "Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy", *American Mineralogist*, vol.69, p.622-644, 1984.
- [36] T. Furukawa, K.E. Fox, and W.B. White, "Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses", *Journal of Chemical Physics*, vol.75, (7), p.3226-3236, 1981.

**Chapitre V : Polarisation d'un verre borosilicate : le
Duran[®]**

Sommaire du chapitre

| | |
|--|------------|
| Chapitre V : Polarisation d'un verre borosilicate : le Duran® | 131 |
| 1. Étude des mécanismes de compensation par spectroscopies IR | 135 |
| 1.1. Résultats obtenus par transmission IR..... | 136 |
| 1.2. Résultats obtenus par réflexion IR | 137 |
| 2. Caractérisation du traitement de polarisation sous air | 138 |
| 2.1. Études μ -Raman et μ -SHG de la zone polarisée sous air | 138 |
| 2.2. Étude de la stabilité de l'équilibre : $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ | 142 |
| 2.3. Observation d'un Plasma lors de la polarisation..... | 147 |
| 2.3.1. Mesure du spectre d'émission du plasma sous air | 147 |
| 2.3.2. Formation et cinétique du plasma..... | 149 |
| 3. Études de la polarisation sous différentes atmosphères | 150 |
| 3.1. Entités formées par le plasma..... | 151 |
| 3.2. Analyses en transmission IR | 151 |
| 3.3. Le cas de la polarisation sous argon | 152 |
| 3.4. Le cas de la polarisation sous un mélange argon-air..... | 153 |
| 3.5. Le cas de la polarisation sous un mélange argon- H_2O | 155 |
| 3.6. Le cas de la polarisation sous N_2 | 156 |
| 3.7. Configuration de la zone polarisée | 157 |
| 3.7.1. Étude de la déplétion cationique par microsonde électronique | 157 |
| 3.7.2. Comparaison des profils obtenus en fonction de l'atmosphère de polarisation... | 158 |
| 3.8. Discussions sur le processus de formation d'entité N_2O_4 | 160 |
| 4. Conclusion..... | 164 |
| Références Bibliographiques..... | 165 |

Chapitre V : Polarisation d'un verre borosilicate : le Duran®

Les études comparatives de la région sub-anodique des différents verres silicates polarisés ont mis en évidence deux mécanismes de compensation induits par la déplétion cationique : (i) l'échange ionique entre l'atmosphère et le verre et (ii) le départ de l'oxygène du réseau vitreux. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes physiques et chimiques à l'interface anode-verre, il faut tenir compte des phénomènes localisés de part et d'autre de la surface du verre polarisé et considérer :

- (I) L'interface côté atmosphère qui contrôle le phénomène d'échange ionique et
- (II) L'interface côté verre dans laquelle a lieu la déplétion cationique, l'implémentation du champ électrique et les réarrangements de structure du réseau vitreux.

Ainsi, dans ce chapitre, une attention particulière sera portée au lien entre la structure de la région sub-anodique du verre contrôlée par l'atmosphère de polarisation. Une description globale du traitement de polarisation thermique est alors proposée à travers l'exemple de la polarisation d'un verre borosilicate particulier, le Duran®.

Dans un premiers temps, les changements de structure induits par les différents mécanismes de compensation dans la région sub-anodique seront étudiés par spectroscopies IR à travers deux échantillons Duran® polarisés sous air et sous argon.

Dans un second temps, le cas particulier de la polarisation sous air du Duran® sera développé. Cette expérience permettra de sonder les effets de l'échange ionique assisté par champ électrique sous air. En effet, les résultats montrent la présence d'entités azotées particulières dans la région polarisée du Duran®. A travers cette étude l'origine, l'injection et la formation de ces espèces seront discutées et déterminées.

Dans un troisième temps, l'étude des échantillons polarisés dans différentes atmosphères nous permettra de déterminer la nature et/ou la quantité des espèces injectées dans le verre lors de l'échange ionique assisté par champ électrique. Cette étude nous permettra de compléter et de comprendre le rôle de ces entités injectées dans l'implémentation du champ électrique.

Sur la base de ces résultats, une explication complète du traitement de polarisation thermique sera alors proposée.

1. Étude des mécanismes de compensation par spectroscopies IR

Pour caractériser les effets du traitement de polarisation sur la structure borosilicate du Duran®, des analyses IR ont été réalisées sur deux échantillons polarisés à 300°C pendant 30 minutes avec 2 kV sous air et avec 1,3 kV sous argon. Les électrodes utilisées sont des wafer de silicium dopé-n dont la rugosité de surface est utilisée pour favoriser les échanges entre l'atmosphère et la surface du verre. Dans le même temps, ce système permet d'éviter le phénomène de collage moléculaire (ou anodic-bonding). La figure ci-dessous montre les deux courbes de courant et tension obtenues lors des deux traitements :

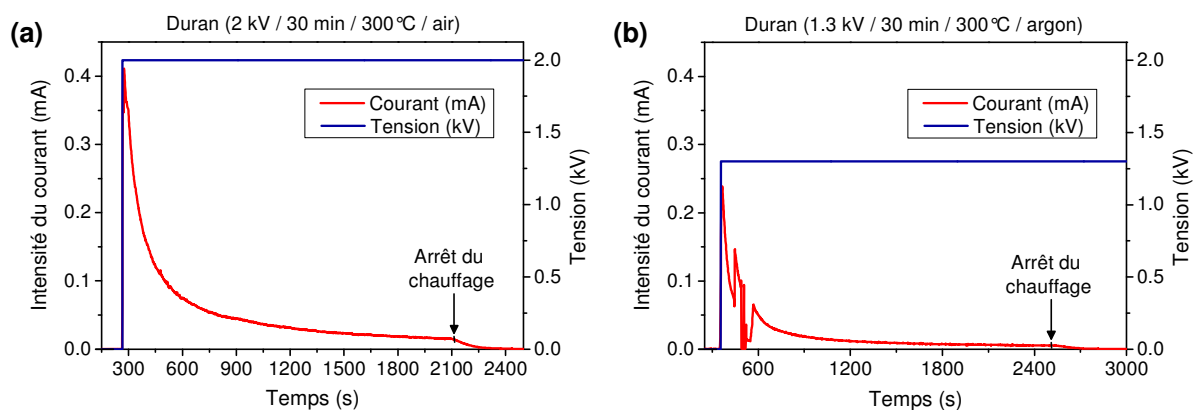


Figure 1 : Courbes de courant et de tension enregistrées pendant les traitements de polarisation sous air à 2 kV (a) et sous argon à 1,3 kV (b).

La polarisation sous argon est plus sensible au claquage, dans nos conditions expérimentales la tension maximale était limitée à 1,3 kV et nous n'avons pas pu atteindre une tension de 2 kV. L'observation de la courbe de courant (a) montre bien que la décroissance de l'intensité est instable dans les premières 10 minutes du traitement de polarisation sous argon.

L'argon étant un gaz rare, il est plus isolant que l'air dont la composition est plus variée : 78% N₂ ; 21% O₂ et 1% d'autres espèces telles que le CO₂, H₂O...

1.1. Résultats obtenus par transmission IR

L'étude en transmission IR qui sonde l'ensemble de l'échantillon polarisé va nous permettre de caractériser l'injection d'OH en fonction de l'atmosphère de polarisation. Les résultats sont illustrés ci-dessous :

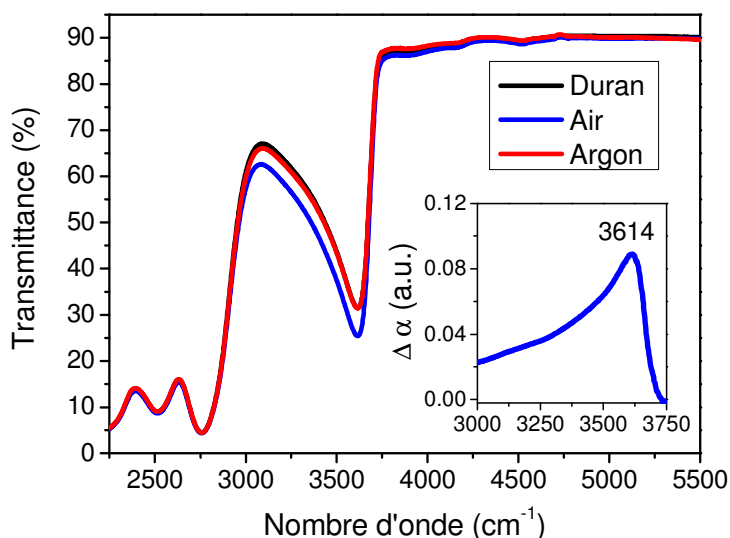


Figure 2 : Spectres de transmission IR du verre Duran® et des deux lames polarisées sous air et sous argon.

Lors du traitement de polarisation sous argon, le spectre de transmission IR reste inchangé par rapport à celui du verre. Cette observation confirme qu'il n'y a pas eu d'injection d'OH à l'anode au cours du traitement.

Le spectre du Duran® polarisé sous air, lui, montre une augmentation de l'absorption dans la région spécifique des entités OH entre 3000 et 3700 cm^{-1} . La différence entre les coefficients d'absorption, des échantillons polarisés et celui du verre de référence, confirme cette première observation et montre un large massif d'absorption dans cette région spectrale. La largeur de ce massif indique la présence de différentes entités OH dont l'environnement locale diffère dans le verre. En effet, le domaine de fréquences couvre les vibrations OH des entités telles que l'eau moléculaire ($\nu_B \approx 3225 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à celles des entités Si-OH isolées dans la matrice vitreuse ($\nu \approx 3672 \text{ cm}^{-1}$). Cependant dans ce type de verre, on ne s'attend pas à trouver de l'eau sous forme moléculaire mais plutôt des groupements silanols perturbés par des liaisons hydrogènes ou avec un oxygène ce qui tend à être confirmé par le maximum de différence d'absorption localisé vers 3614 cm^{-1} . Cette fréquence de vibration correspond effectivement aux modes d'élongations OH des entités Si-OH et B-OH liées par liaisons hydrogènes dans le réseau vitreux.

Les résultats obtenus sont en accord avec les études précédentes réalisées sur les verres silicates. Une absorption liée aux vibrations des entités OH injectées lors du traitement de polarisation sous air est observée dans le spectre de différence des coefficients d'absorption. L'échange ionique lors de la polarisation sous air implique donc bien l'injection d'entités protonées.

1.2. Résultats obtenus par réflexion IR

La réflexion IR de la surface polarisée sous air et sous argon d'un verre Duran® va nous permettre de sonder les modifications structurales de la matrice borosilicate dans les premiers microns de la région sub-anodique. Les résultats obtenus sont présentés ci-après :

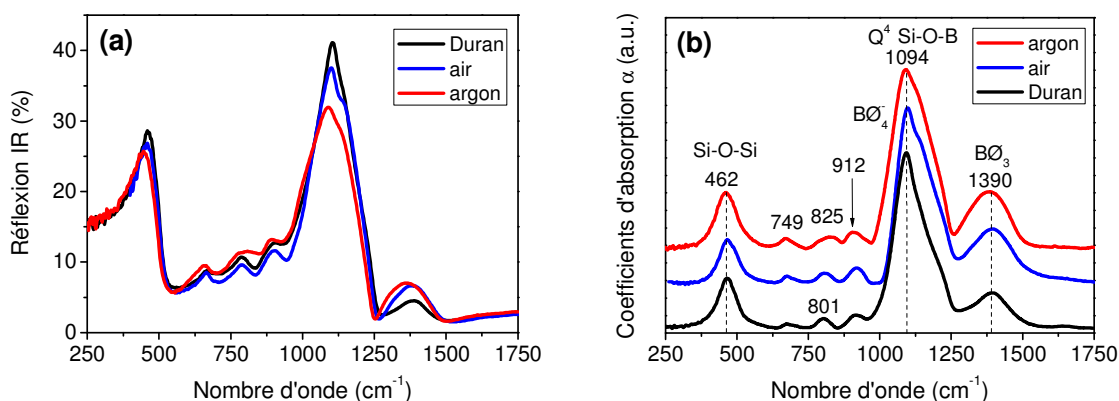
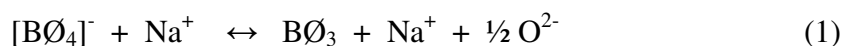


Figure 3 : Spectres de réflexion IR du verre Duran® et de 2 lames polarisées sous air et sous argon (a) et les coefficients d'absorption α correspondants calculés par transformée de Kramers-Krönig (b).

Dans la région des basses fréquences sensible à une épaisseur comprise entre 3,5 et 7 μm aucune variation significative n'est observée. Les principales modifications spectrales sont visibles entre 900 et 1500 cm^{-1} où l'épaisseur sondée est inférieure à 3 μm .

La variation spectrale la plus importante concerne la bande entre 1250 et 1500 cm^{-1} , attribuée aux élongations asymétriques des espèces BØ_3 , qui augmente après polarisation sous air et sous argon. ^[1] Lors de ses travaux sur la polarisation de verres borosilicates, Möncke explique la formation d'entités triangulaires BØ_3 par un changement de coordination du bore. Les entités tétraédriques $[\text{BØ}_4]^-$ dans lesquelles le bore a une coordinence de 4, se transforment en entités triangulaires BØ_3 de coordinence 3 selon la réaction suivante : ^[1]



L'augmentation de la contribution des entités $B\emptyset_3$ traduit alors le départ de l'oxygène du réseau borosilicate qui induit un changement de coordination du bore.

Les changements associés aux élongations asymétriques Si-O des entités Q^4 sont moins évidents. En effet, le maximum de la bande à 1094 cm^{-1} ne change pas lors de la polarisation, c'est la forme du massif qui évolue. Cela peut être expliqué par une modification du réseau borosilicate après l'augmentation du taux d'entités $B\emptyset_3$, induisant une modification des ponts Si-O-(B_3/B_4) (ou B_3 et B_4 correspondent respectivement aux entités de bore triangulaire et tétraédrique)

De même, la contribution des élongations asymétriques des espèces tétraédriques $[B\emptyset_4]^-$, attendues entre 850 et 1000 cm^{-1} , n'est pas évidente car confondue avec la large massif des élongations Si-O. [1][2][3]

Au final, dans le cas du Duran®, la réflexion IR est principalement sensible aux modifications structurales portées par les entités $B\emptyset_3$ dans la matrice borosilicate. De plus l'augmentation de ces entités est directement corrélée avec le départ de l'oxygène du réseau vitreux (cf. figure 3 et équation 1).

2. Caractérisation du traitement de polarisation sous air

2.1. Études μ -Raman et μ -SHG de la zone polarisée sous air

L'échantillon polarisé sous air préalablement caractérisé en IR ($2\text{ kV}/30\text{min}/300^\circ\text{C}$) est maintenant coupé en deux et étudié sur sa tranche par le couplage des analyses micro-Raman et micro-SHG. Le but de cette expérience est de localiser les changements de structure et le champ électrique induit dans la zone polarisée en profondeur sous l'anode. La figure ci-dessous présente les spectres Raman et les cartographies associées obtenues en intégrant les bandes caractéristiques des différentes entités.

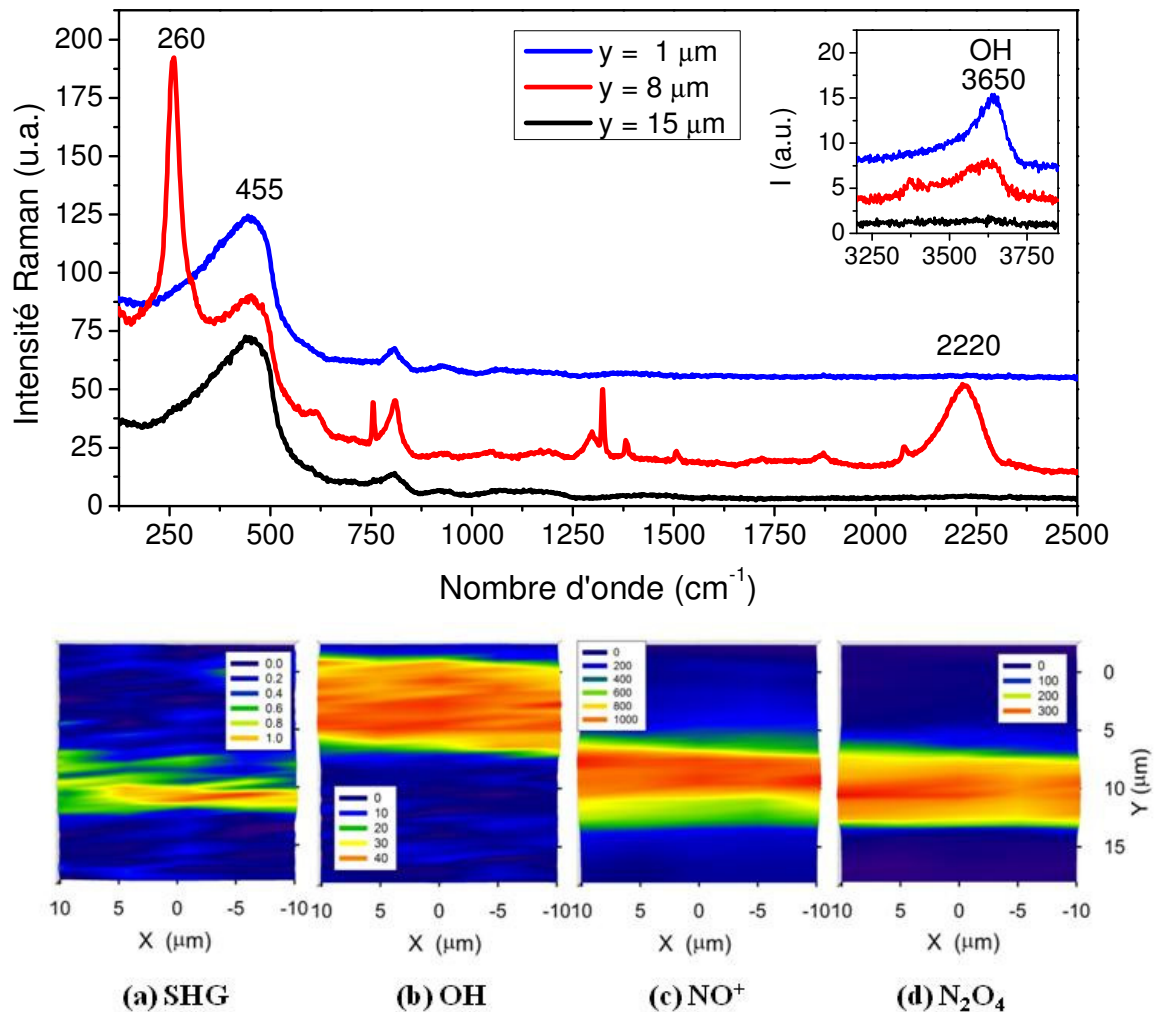


Figure 4 : Spectres Raman d'une lame Duran® polarisée sous air et cartographies associées (micro-Raman et micro-SHG).

Le profil μ -SHG montre un signal localisé entre 8,5 et 13 μm sous l'anode (cf. figure 4 a). **Le champ électrique s'est donc implémenté en profondeur dans la zone polarisée.**

Le profil Raman de la zone polarisée sous air montre deux modifications spectrales principales dans les 14 premiers microns. Au-delà, il n'y a plus de modifications spectrales du spectre Raman et donc la structure reste identique à celle du verre d'origine.

- **Le 1^{er} spectre** réalisé à 1 μm de l'anode, **en bleu figure 4**, est marqué par une bande qui apparaît à 3650 cm^{-1} due aux vibrations d'élongations des groupements OH. L'intégrale de cette bande permet de tracer la cartographie (b) de la figure 4 où l'on peut voir que ces entités sont présentes jusqu'à environ 7 μm sous l'anode.

- Le 2nd spectre réalisé à 8 μm de l'anode, en rouge figure 4, montre d'autres modifications spectrales visibles entre 7 et 14 μm . A basse fréquence, il est dominé par un pic fin et intense à 260 cm^{-1} . A plus haute fréquence, une deuxième bande intense apparaît à 2220 cm^{-1} accompagnée d'autres bandes fines et de faibles intensités à 615, 775, 809, 1290, 1323, 1381, 1508, 1880 et 2075 cm^{-1} .

Dans la littérature, ces bandes correspondent à la signature Raman d'entités azotées, plus particulièrement aux espèces N_2O_4 , NO_2 et NO^+ . Plusieurs équipes de recherche ont travaillé sur les signatures Raman de la molécule de tétraoxyde de diazote, N_2O_4 , à l'état liquide ou solide. [4, 5-8]

Le tétraoxyde de diazote est formé par de la dimérisation de deux molécules paramagnétiques de dioxyde d'azote, NO_2 , qui s'associent entre elles pour former un dimère stable : N_2O_4 . Cette molécule plane de symétrie D_{2h} présente une conformation $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ dont la représentation de Lewis est illustrée dans la figure suivante. Cette molécule comporte une liaison N-N particulièrement longue : $r_{\text{N-N}} = 1,75 \text{ \AA}$. [4] Cette liaison est plus longue d'au moins 0,3 Å par rapport à des molécules telles que la molécule d'hydrazine N_2H_4 [9] ou de tétrafluorohydrazine N_2F_4 . [10]

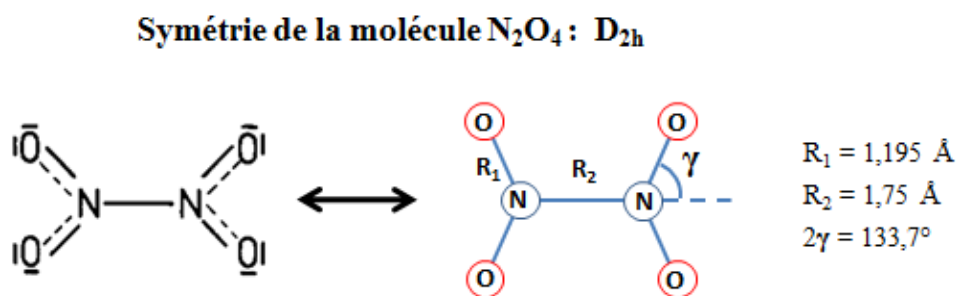


Figure 5 : Représentation de Lewis et géométrie de la molécule plane N_2O_4 .

L'ensemble des modes de vibrations attendues pour les molécules NO_2 et N_2O_4 sont visibles sur les spectres mesurés dans la couche intermédiaire au environ de 8 μm sous l'anode. Leur attribution complète est présentée dans la figure et le tableau ci-après [4, 6-8] :

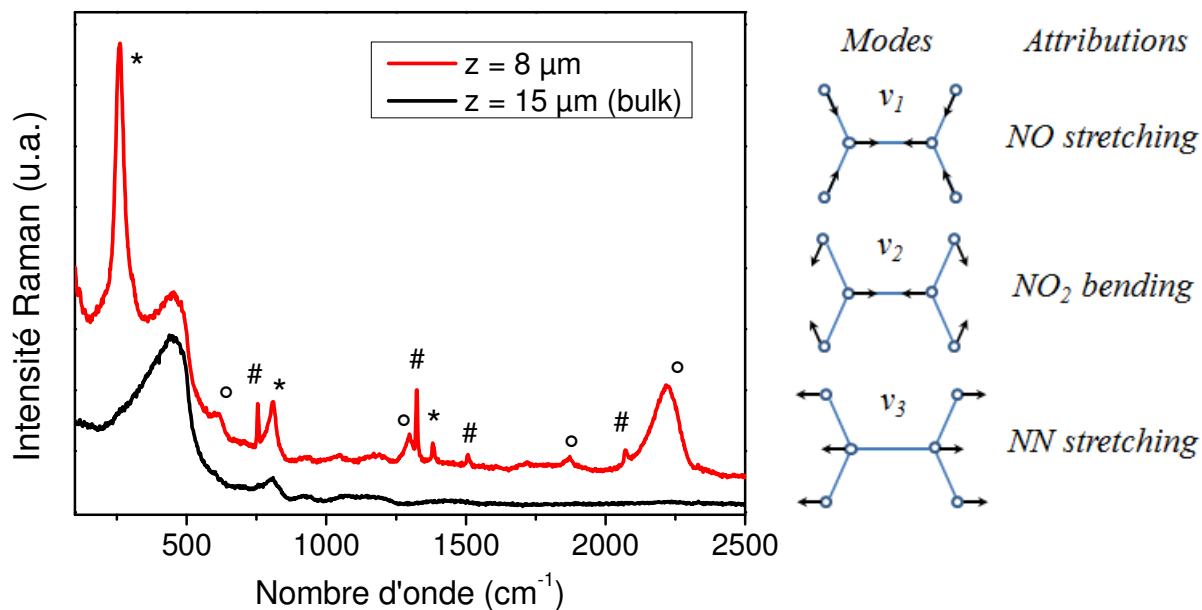


Figure 6 : Zoom des spectres Raman de 200 à 2500 cm^{-1} d'une lame Duran® polarisée sous air et les différents modes de vibration de la molécule N_2O_4 .

| | Entités | Fréquence (cm^{-1}) | Mode |
|---|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| * | N_2O_4 | 260 | v3 N-N élongation |
| | | 809 | v2 NO_2 déformation sym. |
| | | 1381 | v1 NO_2 élongation sym. |
| # | NO_2 | 754 | v2 NO_2 déformation sym. |
| | | 1323 | v1 NO_2 élongation sym. |
| | | 1508 | 2* v2 |
| | | 2075 | v1+ v2 |
| ° | N=O (groupe nitroso) NO^+ (cation nitrosonium) | 1880 | élongation sym. |
| | | 2220 | élongation sym. |
| | - NO_2 (asymétrique) N_2O_3 ou N_2O_3^+) | 600 | v2 NO_2 déformation sym. |
| | | 1290 | v1 NO_2 élongation sym. |

Tableau 1 : Attributions des bandes Raman dues aux espèces azotées du spectre à 8 μm dans la zone polarisée sous air.

La 1^{ère} bande la plus intense à 260 cm^{-1} correspond aux élongations symétriques de la liaison N-N du dimer N_2O_4 . Cette bande apparaît à basse fréquence à cause de la longueur et de la

faiblesse de la liaison N-N (1,75 Å). [4-7] La 2^{nde} bande la plus intense à 2220 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongations symétriques des cations nitrosonium : NO⁺. [8] La signature Raman de ce cation a été observée lors de l'étude en phase solide d'un mélange NO₂/N₂O₄ [6-8] ou de N₂O₄ en solution dans l'acide sulfurique ou nitrique. [11] Lors du procédé de solidification, les chercheurs ont remarqué la formation de deux ions : NO⁺ et NO₃⁻.



Or dans notre étude aucune trace de l'anion nitrate n'est visible. En effet, le mode le plus intense en Raman, la v1 de NO₃⁻ est attendue à 1045 cm⁻¹ et n'apparaît pas sur le spectre. Dans ce cas, la formation des cations NO⁺ ne s'explique pas de manière simple puisqu'il ne vient pas de l'ionisation des molécules du tétraoxyde de diazote (N₂O₄).

Trois autres bandes Raman de faibles intensités à 625, 1290 et 1880 cm⁻¹ sont également présentes. La bande à 1880 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique du groupe nitroso N=O qui peut être associé aux groupements NO₂ composant, par exemple, la molécule N₂O₃. [12, 13] Les modes à 625 et 1290 cm⁻¹ sont respectivement dus aux déformations et élongations symétriques des groupes nitro (NO₂) de la molécule N₂O₃. De plus, si l'on se réfère aux études de Goulden et Millen sur les formes oxydes et acides du tétraoxyde de diazote, on peut s'attendre à la présence de cations N₂O₃⁺ formés par l'interaction entre une molécule de diazote NO₂ et un cation nitrosonium NO⁺. Aux quels ces deux modes Raman à 625 et 1290 cm⁻¹ peuvent correspondre. [11]

La polarisation sous air du Duran® induit une structuration particulière de la région sub-anodique. Deux couches de composition bien distinctes sont formées : La première située entre la surface et 7 µm de profondeur est riche en entités hydroxyles. Tandis que la seconde localisée entre 7 et 14 µm est riche en entités azotées. De plus, le champ électrique s'implémente dans cette seconde zone.

Pour confirmer la nature de ces espèces azotées piégées dans la matrice vitreuse, une étude de la variation du spectre Raman en fonction de la température a été réalisée.

2.2. Étude de la stabilité de l'équilibre : NO₂ ↔ N₂O₄

L'échantillon a été placé sur la tranche dans un four (Linkam) lui-même positionné sur le support du spectromètre Raman pour réaliser les mesures in-situ. Les spectres Raman sont enregistrés à une position fixe déterminée au milieu de la zone riche en azote vers 10 µm de

profondeur sous l'anode. La figure suivante montre les spectres obtenus normalisés par rapport aux modes couplés de déformations et d'élongations des ponts oxygènes du réseau borosilicate à 450 cm^{-1} :

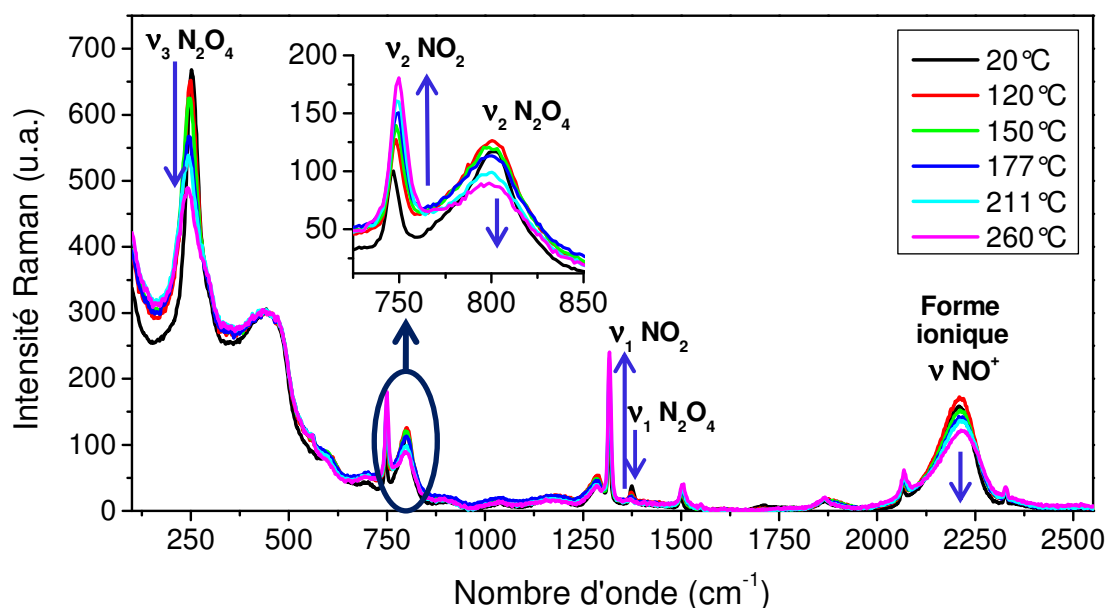


Figure 7 : Évolution du spectre Raman de la zone riche en azote d'un échantillon Duran® polarisé sous air en fonction de la température.

Avec l'augmentation de la température, les bandes spécifiques des entités N_2O_4 diminuent et celles des espèces NO_2 augmentent. Cela montre bien un déplacement de l'équilibre vers la formation de tétraoxyde de diazote NO_2 :



Cependant l'augmentation de la température induit également une diminution de la bande caractéristique des entités NO^+ à 2220 cm^{-1} ce qui n'est pas encore clairement expliquée.

Ces modifications induites par notre étude en température jusqu'à 260°C sont réversibles. La figure ci-dessous montre les spectres Raman réalisés avant l'étude en température (à 20°C) et après lorsque l'échantillon est revenu à température ambiante (Retour à T_{amb}) :

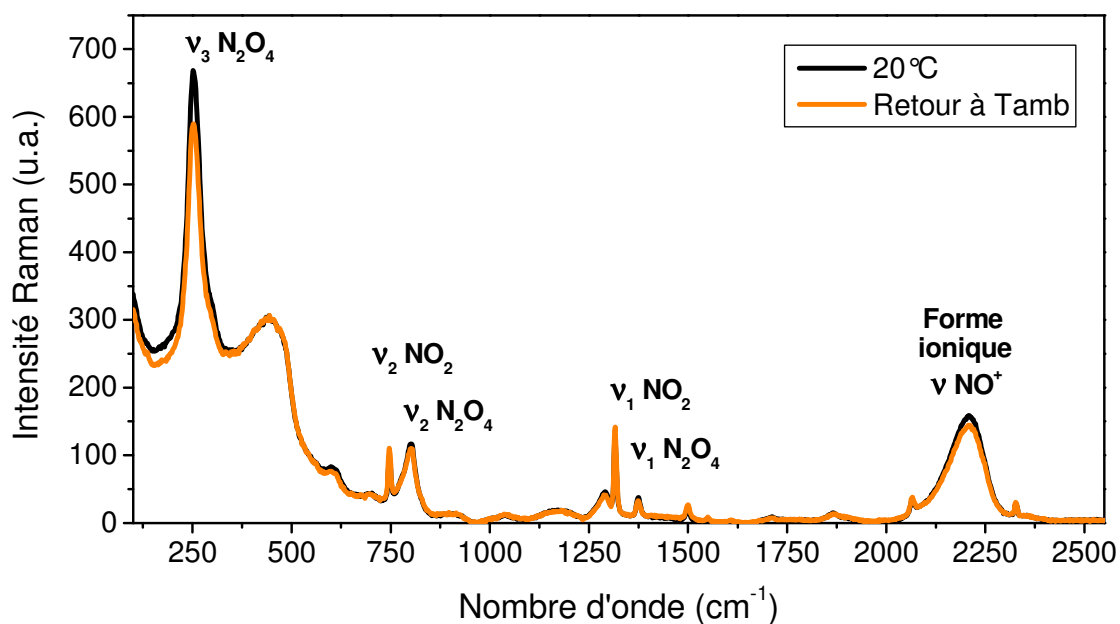


Figure 8 : Spectres Raman de la zone riche en azote d'un échantillon Duran® polarisé sous air enregistrés avant (20°C) et après l'étude en température (Retour à T_{amb}).

Cette étude montre que les espèces azotées sont piégées dans la matrice vitreuse. Le déplacement de l'équilibre $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ vers la formation de dioxyde d'azote avec la température a pu être observé.

Une deuxième étude en température a été réalisée pour essayer de dissocier complètement les molécules N_2O_4 . L'étude en température monte jusqu'à 390°C (température limite de la Limkam). La figure suivante présente les spectres Raman pour quelques unes des températures : 80, 280, 320, 355 et 390°C.

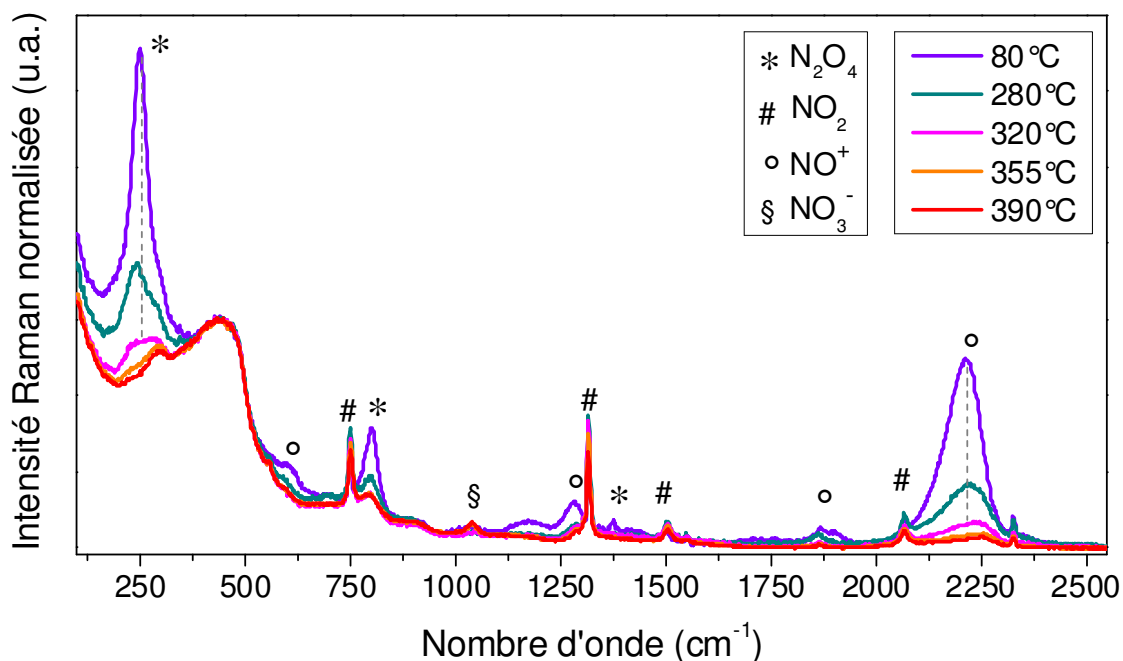


Figure 9 : Évolution du spectre Raman de la zone riche en azote d'un échantillon Duran® polarisé sous air en fonction de la température de 80 à 390°C.

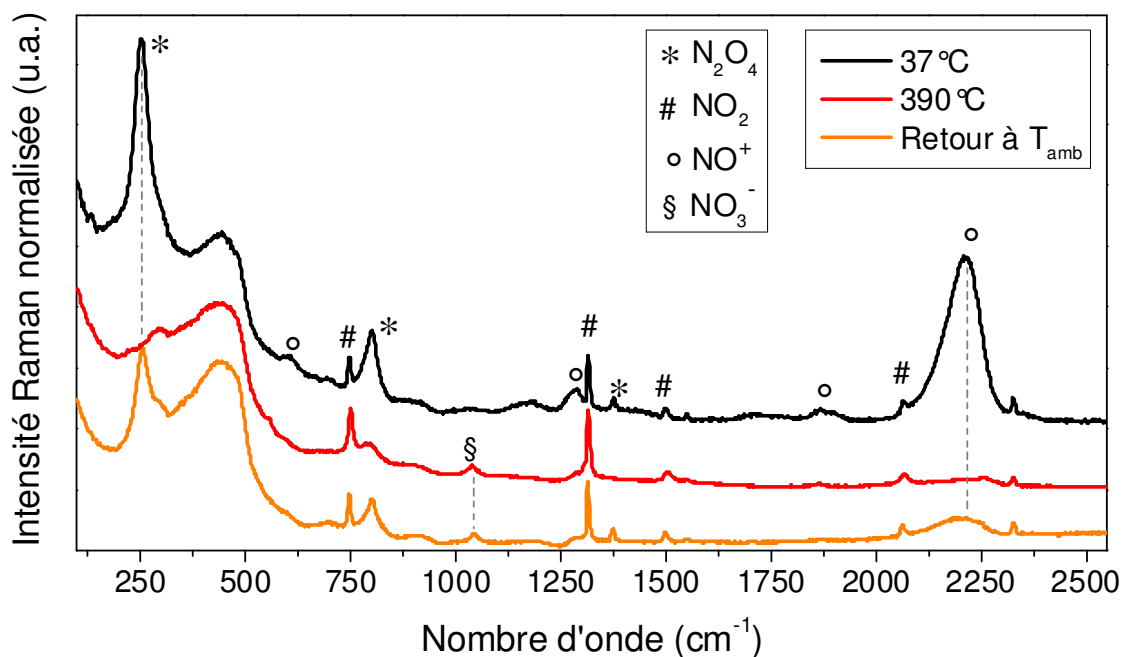


Figure 10 : Spectres Raman de la zone riche en azote d'un échantillon Duran® polarisé sous air enregistrés avant à 37°C, à 390°C et après l'étude en température à T_{amb} .

A partir d'environ 175°C, les intensités Raman des signatures spectrales des entités N_2O_4 (*) et des cations nitrosonium NO^+ (°) diminuent fortement au profit des entités NO_2 (#). De plus, on observe l'apparition à 355°C d'une bande (§) à 1045 cm^{-1} attribuée au mode ν_1 de l'anion

nitrate NO_3^- . Cet anion est formé à partir de la dissociation des entités N_2O_4 en deux entités chargées NO^+ et NO_3^- (équation 2). Cependant à 390°C , la bande des entités NO^+ a pratiquement disparut.

Lors du retour à température ambiante, le spectre Raman reste modifié, les bandes caractéristiques des entités N_2O_4 ou NO^+ ne retrouvent pas leurs intensités de départ (cf. figure 10). Cette fois les changements observés ne sont pas réversibles. Or cette diminution d'intensité implique que la quantité d'entités azotées a diminuée. Les mesures se faisant à position fixe, l'explication la plus vraisemblable serait une diffusion des entités azotées vers la surface. Un profil Raman sur la tranche a donc été réalisé après l'étude en température. La figure suivante montre l'évolution de l'intensité Raman des bandes caractéristiques des entités N_2O_4 à 260 cm^{-1} , NO^+ à 2220 cm^{-1} , NO_2 à 1324 cm^{-1} et OH à 3650 cm^{-1} en fonction de la profondeur sous l'anode de deux lames ayant été polarisées sous air avec les mêmes paramètres (2 kV/30 min/ 300°C) :

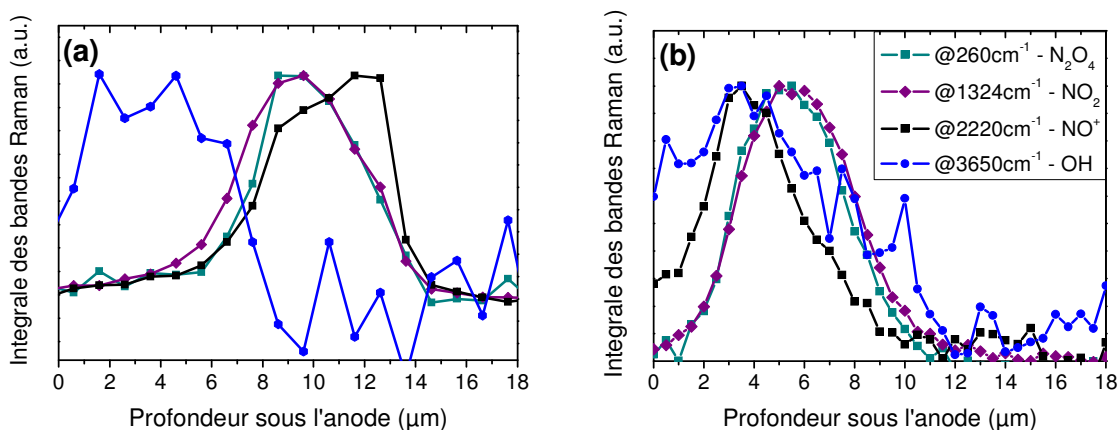


Figure 11 : Profils Raman deux échantillons polarisés à 2 kV sous air pendant 30 min à 300°C juste après traitement (a) et après l'étude en température à 390°C (b).

La figure 11.a récapitule la localisation des variations spectrales discutées dans le paragraphe 2.1 et illustrées dans la figure 4. Elle montre bien les deux couches distinctes riches en entités azotées et en hydroxyles. En revanche après l'étude en température la répartition spatiale des signatures Raman a changé: La zone riche en OH s'étend sur près de $10\text{ }\mu\text{m}$ tandis que le maximum d'intensité Raman des espèces peroxydes, N_2O_4 et NO_2 , est situé vers $5,5\text{ }\mu\text{m}$. Le maximum du profil Raman de l'ion nitrosonium NO^+ est lui plus proche de la surface vers $3,5\text{ }\mu\text{m}$.

Les variations de profils confirment l'hypothèse de la diffusion des entités azotées N_2O_4 , NO^+ et NO_2 vers l'anode. Ces espèces se situent maintenant dans la couche riche en groupements hydroxyles. Les entités piégées dans le verre s'avèrent donc capables de se déplacer sous

l'effet de l'agitation thermique induit par le chauffage. De plus, il apparaît que l'ion nitrosonium est l'entité la plus rapide : avec la variation en température le maximum d'intensité Raman se déplace de 10 μm vers l'anode. En revanche les profils des peroxydes d'azote, N_2O_4 et NO_2 , sont presque identiques. Le maximum d'intensité Raman de ces entités neutres s'est déplacé d'environ 5 μm . Ce qui implique que l'ion nitrosonium a été deux fois plus rapide que les peroxydes d'azote neutres lors du phénomène de rétrodiffusion. Il se peut que la mobilité des cations NO^+ est été favorisée par le champ électrique implémenté.

Dans la suite de notre étude nous nous sommes intéressés à la formation de ces entités azotées qui apparaissent dans le Duran® polarisé sous air à 6 μm sous la surface de l'anode. L'azote n'étant pas présent à l'origine dans le verre. Nous avons émis l'hypothèse qu'il venait de l'atmosphère utilisée pendant le traitement : l'air. Pour mieux comprendre l'origine et la formation de ces entités dans les verres plusieurs polarisations ont été réalisées en changeant l'atmosphère lors du traitement de polarisation.

2.3. Observation d'un Plasma lors de la polarisation

Lors du traitement de polarisation une émission lumineuse apparaît entre l'anode et le verre (cf. photo ci-dessous). L'espace présent entre l'électrode et la surface du verre est dû à la rugosité du wafer utilisé.

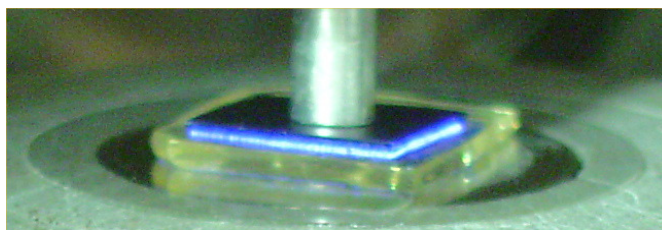


Figure 12 : Illustration du plasma visible lors d'un traitement de polarisation.

2.3.1. Mesure du spectre d'émission du plasma sous air

Pour caractériser ce plasma formé à l'anode le spectre de luminescence est enregistré in-situ lors d'un traitement de polarisation sous air entre 270 et 487 nm :

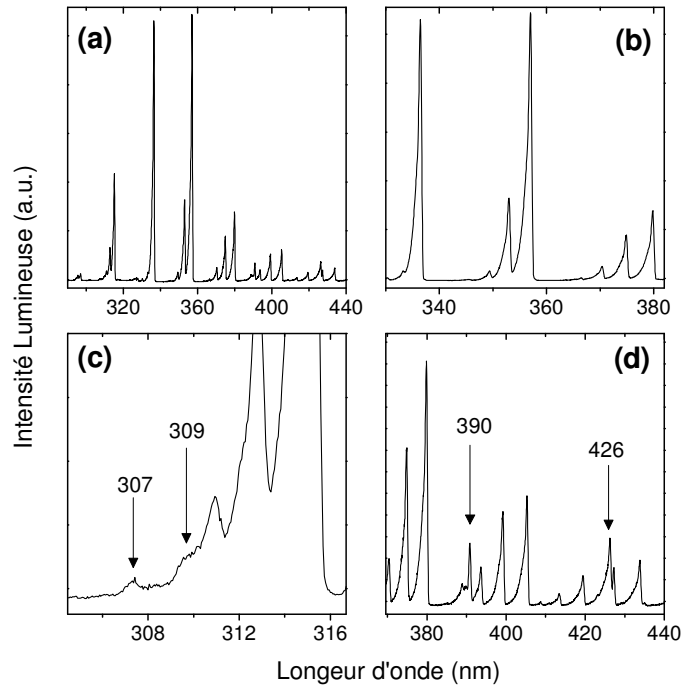


Figure 13 : Mesures du spectre d'émission plasma induit entre l'anode et le verre lors du traitement de polarisation sous air.

L'émission plasma est dominée par la transition électronique de N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$). Plusieurs bandes vibrationnelles associées sont également visibles ($\Delta v = +1, 0, -1, -2, -3$ et -4). Cette transition est généralement observée dans les plasmas "froids" d'azote ou d'air à pression atmosphérique tel que dans le cas des décharges électriques de type corona ou « dielectric barrier discharge ». [14-17]

D'autres contributions plus faibles sont également observables :

- à 309 nm la transition ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) des OH (cf. figure 8 c). [16]
- à 391 nm la transition ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) des espèces N_2^+ (cf. figure 8 d). [16]

Une contribution importante des transitions NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) est attendue en dessous de 300 nm que nous n'avons pas pu mesurer dans nos conditions expérimentales. [15]

Moura et al. sont les premiers à avoir montré une corrélation claire entre l'intensité de l'émission plasma et l'intensité du signal SHG dans les verres polarisés. Les spectres d'émission, qu'ils ont enregistrés, sont similaires aux nôtres mais présentent une résolution spectrale plus faible et n'ont pas été attribués aux transitions électroniques de N_2 . [18, 19]

2.3.2. Formation et cinétique du plasma

Le courant et l'intensité lumineuse émis par le plasma ont été enregistrés in situ et simultanément en fonction du temps à l'interface anode/verre pendant une polarisation sous air à 300°C avec une tension de 2 kV pendant 30 minutes. La figure suivante présente les résultats obtenus :

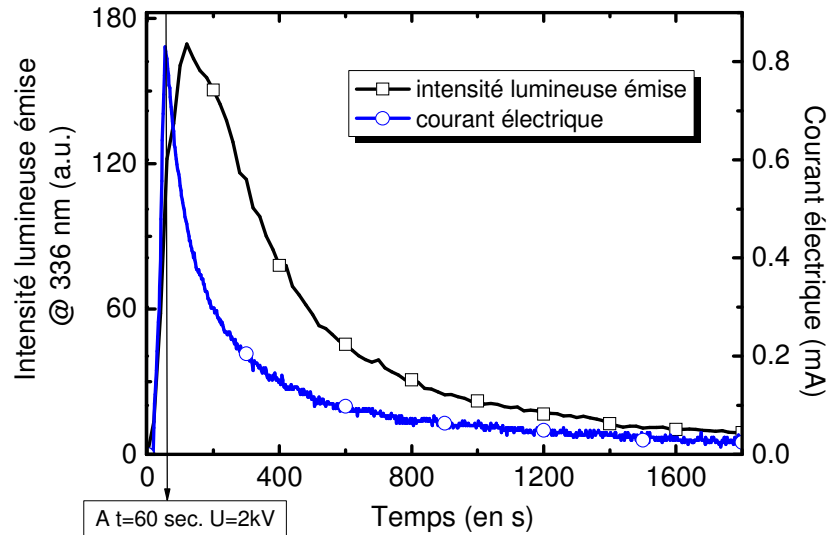


Figure 14 : Évolution de l'intensité lumineuse du plasma sous air à l'interface anode/verre et l'intensité du courant associée en fonction du temps de polarisation.

L'intensité du courant électrique : Dès que la tension de 2 kV est appliquée ($t = 60s$), le courant électrique atteint sa valeur maximale à 0,8 mA et commence une décroissance exponentielle classique pour atteindre à la fin du traitement un plateau à 3×10^{-2} mA.

L'intensité lumineuse du plasma : Le maximum d'intensité lumineuse montre un retard de 60 secondes par rapport au maximum d'intensité du courant électrique. De plus la décroissance de la lumière émise ne suit pas une loi exponentielle. Elle est plus lente que celle du courant électrique : le décalage entre les deux courbes à leur valeur à mi-hauteur est de 235 secondes.

Ces évolutions décalées dans le temps montrent que le courant électrique s'établit directement lors de l'application de la tension. Or, l'apparition d'un courant implique nécessairement un déplacement de charges. En premier lieu, le mouvement des charges provient des migrations d'entités chargées dans le verre. Les cations positivement chargés migrent vers la cathode et les charges négatives, oxygènes et/ou électrons, sont attirés vers l'anode. L'électrode étant séparée de la surface par un gap d'air dû à la rugosité du wafer de silicium, il faut que les

surfaces soient suffisamment chargées pour que le potentiel permette le passage des électrons à travers l'air. Le décalage entre l'établissement du courant électrique et l'intensité lumineuse plasma correspond au temps de charge nécessaire à l'accumulation des charges pour initier la décharge plasma (avalanche électronique). Le passage des électrons à travers l'air va induire l'excitation des molécules et atomes neutres présents dans l'atmosphère. Plusieurs cations sont alors susceptibles de se former. Kennewstubb et Tickner ont travaillé sur ce type de plasma qualifié de plasma basse température et sur les décharges électroniques dans différents gaz. Leurs résultats montrent que les principaux cations formés sous air dans le plasma sont : H_3O^+ , N_2^+ , O_2^+ et NO^+ . [20, 21]

Une fois formées dans le plasma, ces entités chargées subissent l'influence du champ électrique et sont projetées sur la surface du verre. Or, ces entités chargées sont susceptibles d'être injectées dans le verre.

Les analyses de spectroscopie IR en transmission des verres silicates riches en cations polarisés sous air montrent clairement des traces de l'injection des cations H_3O^+ puisque des liaisons OH apparaissent dans le matériau traité. Cette injection d'entités protonées sous air est bien connue pour le traitement de polarisation thermique et confirmé par notre étude.

Cependant, les analyses Raman de la zone polarisée sous air du Duran® montrent l'apparition des espèces N_2O_4 et NO^+ entre 7 et 14 μm de profondeur sous la surface du verre. La présence de ces espèces est la preuve d'une autre injection d'entités azotées : N_2^+ et/ou NO^+ au cours du traitement de polarisation thermique sous air.

3. Études de la polarisation sous différentes atmosphères

Pour déterminer le rôle et la nature des entités injectées lors du traitement de polarisation thermique, nous avons réalisé plusieurs polarisations sous différentes atmosphères. Le but de ces expériences est de contrôler, à travers l'atmosphère de polarisation, la nature des cations formés dans le plasma et injectés dans le verre lors du traitement.

Pour cela différentes atmosphères ont été sélectionnées et les structures des zones polarisées ont été caractérisées dans le cas des polarisations :

- Sous argon,
- Sous un mélange argon-air,
- Sous un mélange argon-eau et
- Sous diazote N_2 .

3.1. Entités formées par le plasma

Considérant la décharge électrique au sein du gaz formées lors du traitement de poling comme la formation d'un plasma à basse température et à pression atmosphérique, [14-19] on peut alors répertorier les principales entités susceptibles d'être formées dans le plasma de chacune des atmosphères d'études.

- **Le plasma d'argon** est le cas le plus simple, dans ce gaz parfait, si l'on considère un système idéal sans impureté, seuls les atomes d'argon peuvent être ionisés. La première ionisation est illustrée par l'équation suivante :



- **Le mélange argon-air** induira dans le plasma la formation des mêmes entités que celles présentent lors de la polarisation sous air : H_3O^+ , N_2^+ , O_2^+ et NO^+ . [20, 21] Cependant on s'attend à ce que leurs quantités soient nettement diminuée par leur dilution dans l'argon.
- **Le mélange argon-eau** : Kennewstubb et Tickner [21] ont étudié la quantité des différentes espèces positives produites lors de décharges plasmas dans de la vapeur d'eau par spectrométrie de masse et ont montré que l'espèce principalement formée était l'ion : H_3O^+ . Les entités attendues dans le plasma d'un mélange argon-eau seront donc majoritairement des ions Ar^+ et H_3O^+ .
- **Le diazote N_2** : pour ce gaz, Kennewstubb et Tickner [21] ont montré que les principales entités positives formées étaient : N_2^+ , N^+ et N_4^+ .

3.2. Analyses en transmission IR

Les analyses IR en transmission ont été réalisées. Les échantillons polarisés sous argon et N_2 présentent la même absorption que celle du verre initial. Cependant les échantillons polarisés sous un mélange argon-air et sous un mélange argon-eau présentent une augmentation de l'absorption caractéristique des liaisons OH entre 3000 et 3700 cm^{-1} . Les différences des coefficients d'absorption entre avant et après traitement de ces échantillons ont été calculées et comparées à ceux de l'échantillon polarisé sous air dans la figure suivante :

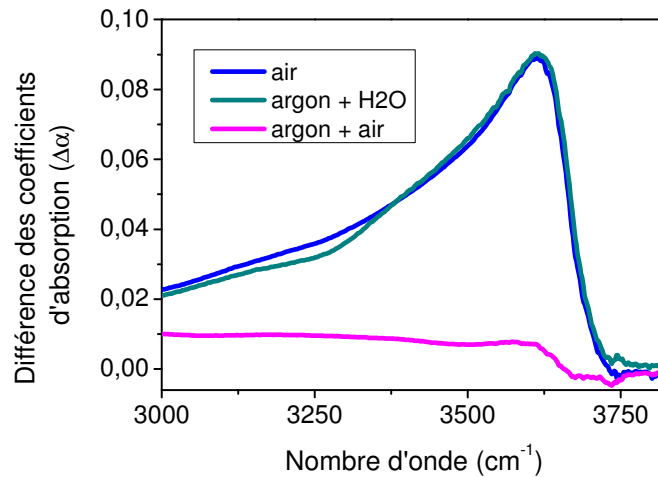


Figure 15 : Différences d'absorbances calculées à partir des spectres de transmission IR du verre Duran[®] et des lames polarisées sous air, avec un mélange argon-eau et un mélange argon-air.

Les massifs des différences d'absorption des entités OH sont similaires en forme et en intensités dans le cas de la polarisation sous air et sous le mélange air-argon. L'observation des liaisons OH induites par échanges ioniques lors de la polarisation dépend alors bien de la présence d'eau dans l'atmosphère. L'échantillon polarisé sous le mélange argon-air, lui, montre une intensité à 3615 cm^{-1} , 125 fois plus faible que celle des deux autres échantillons.

3.3. Le cas de la polarisation sous argon

Le profil d'une lame Duran[®] traitée sous argon avec les mêmes paramètres de polarisation (1 kV/30min/300°C) a également été étudié. Dans ce type de polarisation l'anode est considérée comme une électrode bloquante ce qui interdit l'injection d'entités positives dans le verre. Une seule signature Raman spécifique est obtenue dans la zone polarisée. Le spectre Raman associé (enregistré à $y = 1\text{ }\mu\text{m}$ sous l'anode) est présenté dans la figure ci-après avec celui du "bulk" (à $y = 8\text{ }\mu\text{m}$) :

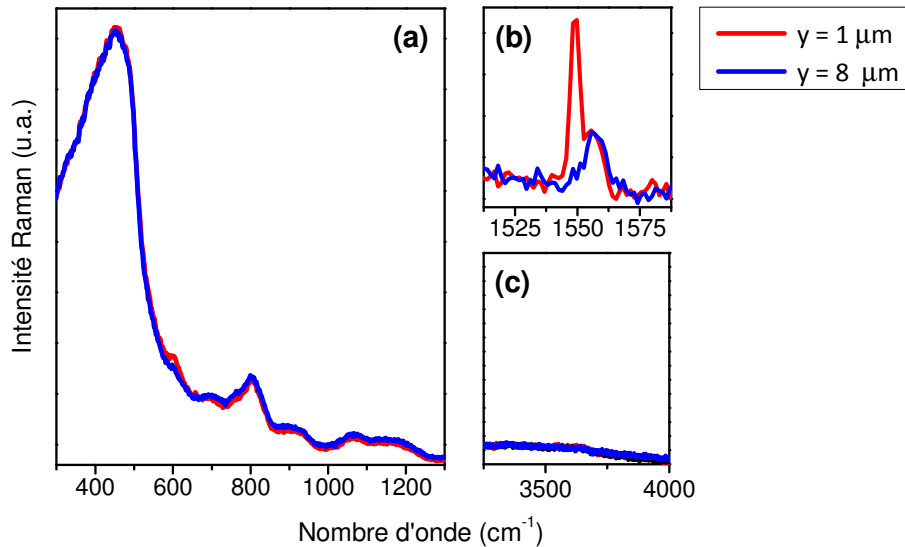


Figure 16 : Spectres Raman d'une lame Duran® polarisée sous argon.

Les seules modifications visibles dans le spectre Raman de la zone polarisée sont :

- L'apparition de la bande à 1550 cm^{-1} attribuée à l'oxygène moléculaire O_2 (b).
- L'augmentation de la bande à 605 cm^{-1} est attribuée aux défauts D2 (a). Ces cycles plans composés de trois entités tétraédriques sont caractéristiques des réseaux silicates condensés. [22, 23]

Lors de la polarisation sous argon, on observe la formation d'oxygène moléculaire O_2 qui témoigne du départ de l'oxygène du réseau vitreux. En effet, O_2 est un produit de la polymérisation du réseau vitreux qui est observable à travers l'augmentation de la bande des défauts D2. Ces résultats sont en accord avec les observations faites en réflexion IR et confirment les analyses du chapitre précédant ayant mis en avant **le processus d'oxydation des anions O^{2-} amenant la formation d'oxygène moléculaire.**

3.4. Le cas de la polarisation sous un mélange argon-air

En cherchant à polariser un échantillon sous argon, en condition d'anode bloquante, nous avons obtenus une polarisation intermédiaire réalisée dans un mélange argon-air. Le traitement de polarisation a été réalisé à 300°C avec une tension de 2 kV pendant 30 minutes. La figure suivante montre les analyses couplées de μ -Raman et μ -SHG réalisées sur la tranche de l'échantillon.

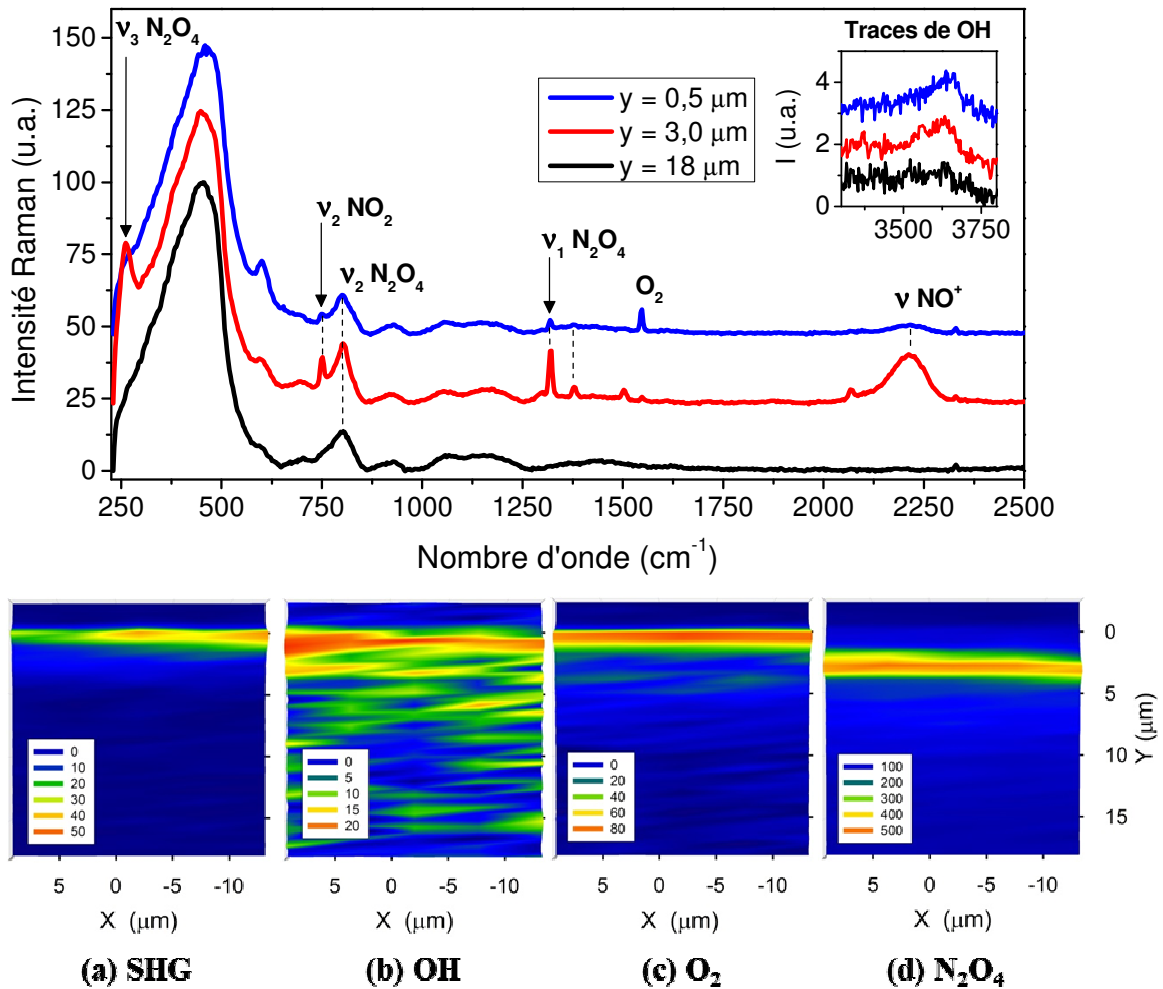


Figure 17 : Spectres Raman d'une lame Duran® polarisée sous un mélange air-argon et cartographies associées (micro-Raman et micro-SHG).

La zone polarisée sous un mélange argon-air se compose de deux couches :

- **Dans les 1,5 premiers microns sous l'anode**, on observe à la fois l'apparition de la bande à 1550 cm^{-1} spécifique de l'oxygène moléculaire et celle de la bande des entités OH vers 3650 cm^{-1} . C'est la 1^{ère} fois que ces deux signatures Raman considérées comme les marqueurs des deux mécanismes de compensation sont observées en même temps. De plus c'est dans cette première zone, en surface, que le champ électrique s'est implémenté (cf. figure 18 a et c).
- **Entre 1,5 et 4 μm sous l'anode**, les bandes caractéristiques des entités azotées : N_2O_4 , NO_2 et NO^+ sont observées (cf. figure ci-dessus).

Cela confirme que cette polarisation s'est bien faite dans une atmosphère composée d'un mélange air-argon.

Cependant, cette expérience montre qu'il est possible de contrôler en contrôlant la quantité d'entités d'espèces injectées :

- l'épaisseur de la zone de charge d'espace.
- La localisation en profondeur de l'implémentation du champ.

3.5. Le cas de la polarisation sous un mélange argon-H₂O

Nous avons alors cherché à sélectionner l'injection d'entités hydrogénées lors du traitement de polarisation. Pour cela, une polarisation sous un mélange argon-eau est réalisée en faisant buller le flux d'argon dans de l'eau. L'échantillon polarisé à 300°C avec une tension de 2 kV pendant 30 minutes sous le mélange argon-eau a ensuite été caractérisé par les analyses couplées micro-Raman et micro-SHG sur la tranche. La figure ci-dessous restitue les spectres Raman obtenus :

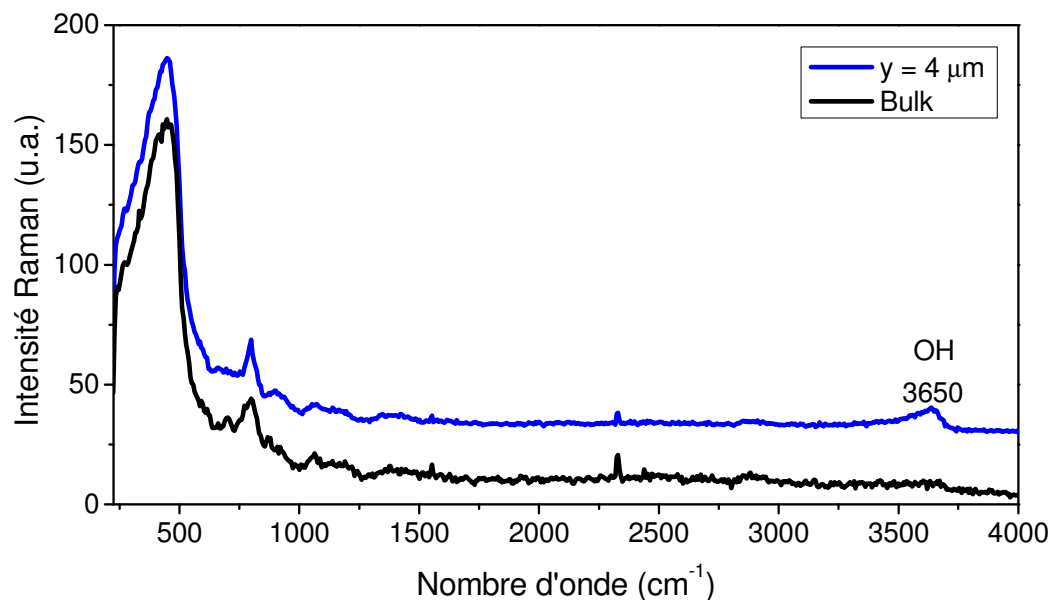


Figure 18 : Spectres Raman d'une lame Duran® polarisée sous un mélange eau-argon.

Le spectre Raman de la zone polarisée montre une bande vers 3650 cm⁻¹ caractéristique des liaisons OH dans le verre.

La zone polarisée est composée d'une seule couche riche en hydrogène qui s'étend sur 8 μm dans laquelle le champ électrique s'est implémenté. Cette expérience montre que **les entités OH formées dans le verre proviennent de l'eau contenue dans l'atmosphère lors du traitement de polarisation.**

3.6. Le cas de la polarisation sous N₂

Par la suite nous avons étudié le cas d'une polarisation sous N₂ pour déterminer la nature de l'espèce injectée permettant la formation de peroxyde dans le verre. Nous avons vu que les espèces principalement formées lors d'une décharge plasma dans N₂ étaient N₂⁺, N⁺ et N₄⁺. Une lame Duran® a donc été polarisée sous N₂ à 300°C avec une tension de 2 kV pendant 30 minutes. Les modifications spectrales, observées dans la zone polarisée sous N₂, sont présentées dans la figure ci-dessous :

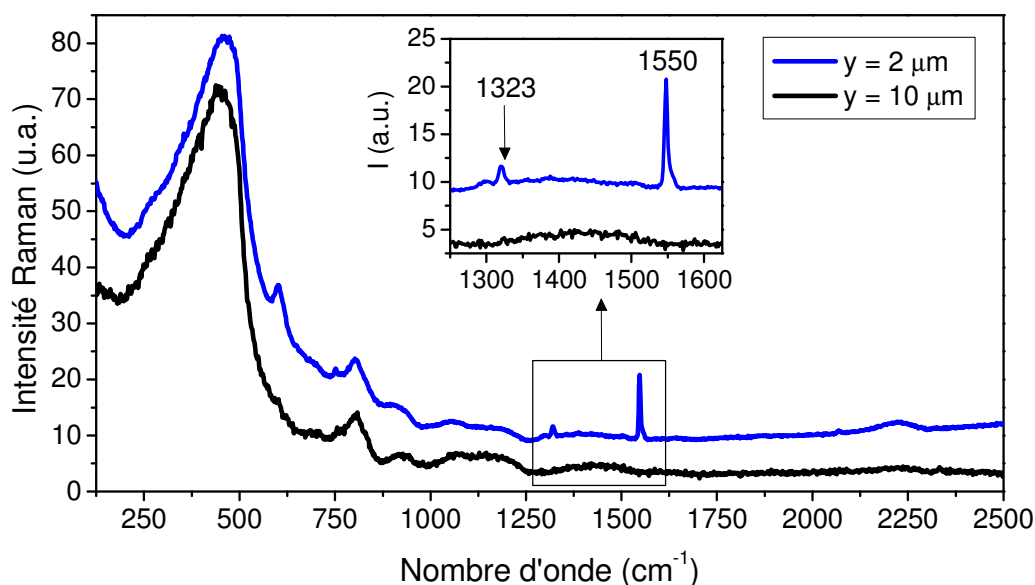


Figure 19 : Spectres Raman d'une lame Duran® polarisée sous N₂.

Les principales modifications visibles sont les mêmes que lors de la polarisation sous argon : l'apparition des pics caractéristiques de l'oxygène moléculaire vers 1550 cm⁻¹ et des défauts D2 à 605 cm⁻¹.

Cependant d'autres bandes plus faibles, similaires à celle observées dans la zone polarisées sous air riche en azote, sont également visibles :

- La bande à 2220 cm⁻¹ attribuée aux cations nitrosonium NO⁺.
- Le pic fin à 1323 cm⁻¹ spécifique des élongations symétriques des entités NO₂.

La polarisation sous N₂ conduit à une structure de la région sub-anodique en double couches, l'une riche en oxygène et l'autre riche en azote (cf. figure 22). Cependant, la formation d'entités azotées est bien plus faible en proportion que lors de la polarisation sous air. De plus, aucune contribution caractéristique des élongations N-N de N₂O₄ à 260 cm⁻¹ n'est visible,

alors que ces espèces dominent largement le spectre de la région riche en azote dans le cas de la polarisation sous air.

3.7. Configuration de la zone polarisée

3.7.1. Étude de la déplétion cationique par microsonde électronique

Les profils de composition sur la tranche des échantillons Duran® polarisés sous air et sous argon (2 kV/30min/300°C) ont été mesurés par des analyses de microsonde électronique. La figure ci-dessous présente les deux profils cationiques obtenus après polarisation du Duran® sous air (a) et sous argon (b) :

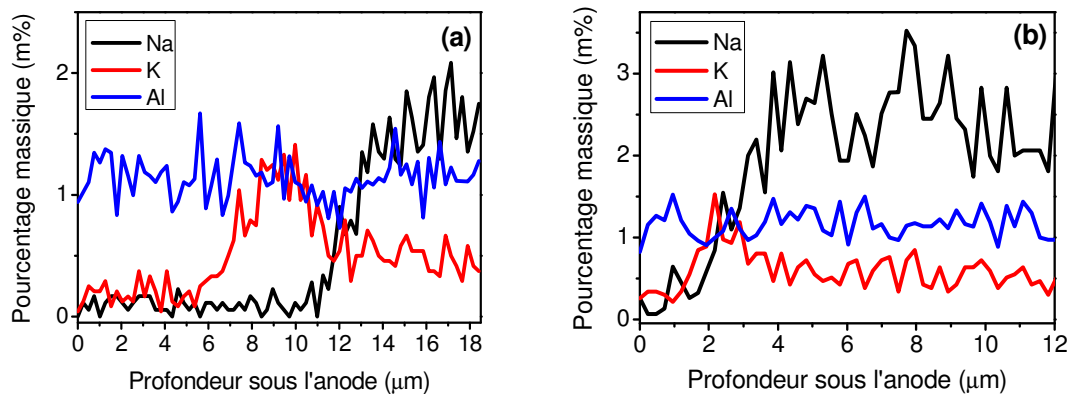


Figure 20 : Profils cationiques en pourcentage massiques de 2 lames Duran® polarisées sous air (a) et sous argon (b).

Les concentrations du silicium, du bore et de l'aluminium restent constantes.

Dans le cas de la polarisation sous air : Une déplétion totale en sodium de 12,5 μm est observée. Le potassium n'est pas détectable sur les 6 premiers microns, puis entre 6 et 13 μm la quantité de potassium atteint le double de sa valeur d'origine.

Dans le cas de la polarisation sous argon : la déplétion en sodium d'environ 3 μm est nettement moins importante. Le comportement du potassium diffère légèrement. La déplétion totale en sodium et potassium est visible sur 1,5 microns sous l'anode. Après, entre 1,5 et 3 μm, la quantité de potassium atteint le double de sa valeur d'origine dans le verre. Tandis que dans la même zone, la quantité de sodium augmente pour revenir à sa valeur d'origine.

La migration des cations mobiles dans le Duran® diffère selon l'atmosphère de traitement. Cela montre l'importance du rôle des mécanismes de compensation lors de la migration sous

champ des cations. **En condition d'électrodes non bloquantes**, le profil de la zone polarisée sous air montre deux zones de déplétion bien distinctes :

- une première zone dépourvue de cations Na^+ et K^+ et
- une seconde zone dépourvue de sodium mais riche en potassium.

En condition d'anode bloquante, le profil de la zone polarisée sous argon montre une seule zone de déplétion en cations Na^+ et K^+ (1,5 μm). Une deuxième zone riche en potassium est visible. Cependant elle présente, en plus d'une accumulation de potassium, un gradient de concentration en sodium.

3.7.2. Comparaison des profils obtenus en fonction de l'atmosphère de polarisation

Dans ce paragraphe nous nous intéresserons à l'implémentation du champ électrique et aux réarrangements structuraux dans la région sub-anodique en fonction de l'atmosphère de polarisation. Les profils du signal SHG et de l'intensité des bandes Raman intégrés des échantillons polarisés sous les différentes atmosphères sont regroupés dans la figure suivante :

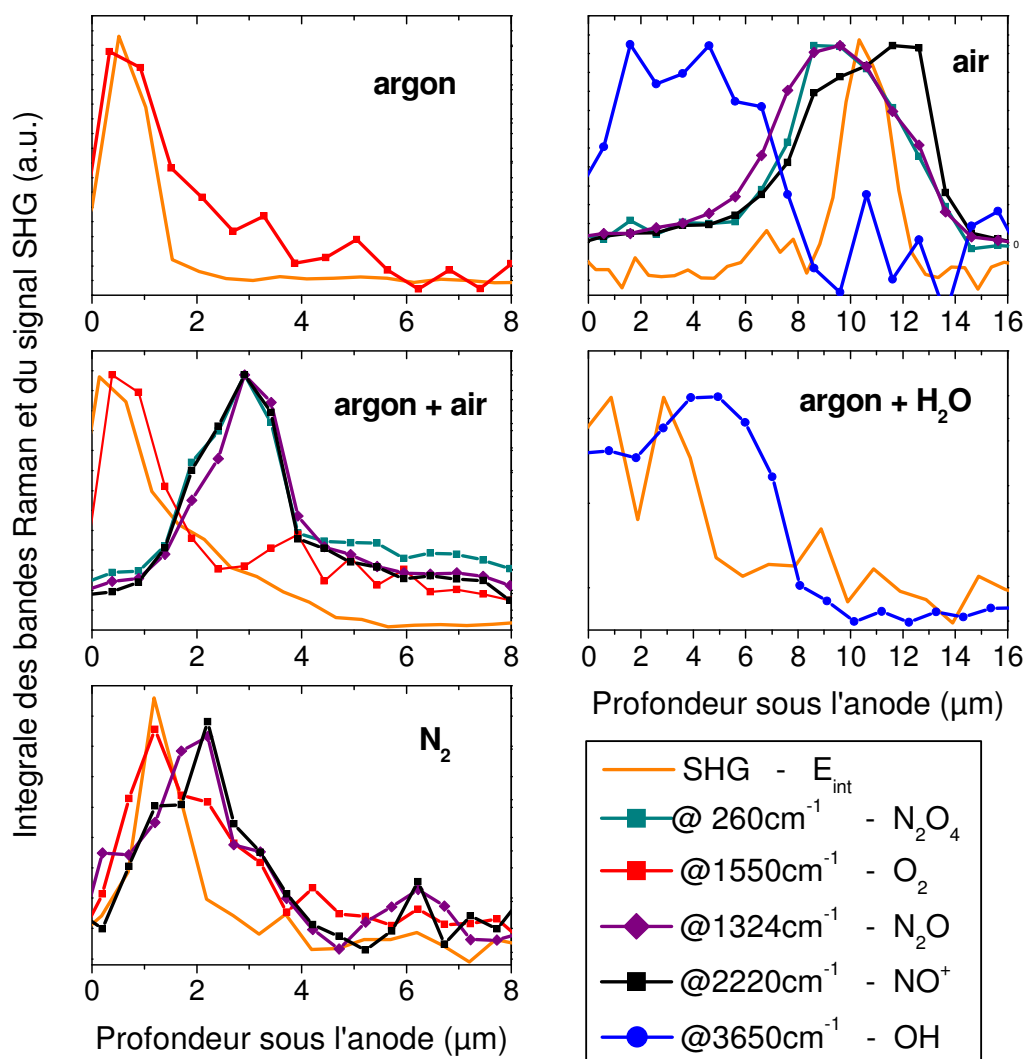


Figure 21 : Profils SHG et Intensités des pics Raman caractéristiques des espèces formées lors du traitement de polarisation sous atmosphère contrôlée : N_2O_4 à 260 cm^{-1} , NO_2 à 1350 cm^{-1} , NO^+ à 2200 cm^{-1} , de O_2 à 1550 cm^{-1} et OH à 3600 cm^{-1} .

L'implémentation du champ électrique lors des polarisations sous argon, sous le mélange argon-air et sous N_2 se fait dans la même zone riche en oxygène moléculaire située dans les premiers microns sous la surface de l'anode. Les polarisations sous le mélange argon-air et N_2 présentent un profil intermédiaire : entre le profil de la zone polarisée obtenu sous argon pur qui correspond à une anode bloquante et le profil de la zone polarisée obtenu sous air qui correspond à une anode non-bloquante. On retrouve dans ces deux profils (mélange argon-air et N_2) une deuxième zone dans laquelle se sont formées les espèces témoignant de l'injection d'entités positivement chargées à l'anode.

Dans le cas des polarisations sous le mélange argon-air et sous diazote, N₂, les régions sub-anodique sont similaires et se composent :

- D'une première zone de 1,5 µm dans laquelle la formation d'oxygène moléculaire semble indiquer que le mécanisme de compensation dominant est le départ de l'oxygène du réseau vitreux.
- D'une deuxième entre 1,5 et 4 µm où les espèces NO₂, N₂O₄ et NO⁺ sont observables. Cependant il faut noter que les rapports d'intensité entre les différentes signatures spectrales n'est pas le même que celui sous air (cf. figures 4 et 12). Par ordre croissant d'intensité on retrouve les entités NO⁺ puis NO₂ et enfin N₂O₄.

Lors de la polarisation sous air, l'implémentation du champ électrique se fait dans la couche riche en azote située entre 7 et 14 microns sous la surface de l'anode. La région sub-anodique est structurée en deux zones :

- Dans la 1^{ère} couche, jusqu'à presque 8 µm sous l'anode, on observe des contributions dues aux liaisons OH dans le verre.
- Dans la 2nde couche, riche en azote entre 7 et 14 µm, on observe une séparation spatiale des maxima d'intensité Raman entre les différentes entités azotées neutres et chargées. Le profil de la molécule de tétraoxyde de diazote, N₂O₄, atteint son maximum entre 8 et 9 µm. Le diazote suit le même profil que N₂O₄. Alors que le profil des cations nitrosonium NO⁺ est maximum entre 12 et 13 µm. Plus particulièrement, on observe une symétrie entre les profils des peroxydes neutres et du cation NO⁺ par rapport au maximum du signal SHG observé à 10,5 µm.

Après polarisation sous le mélange argon-eau, la zone polarisée possède une structure simple composée d'une seule couche, riche en entités protonées, localisée dans les 4 premiers microns sous la surface de l'anode, dans laquelle est implémenté le champ électrique.

3.8. Discussions sur le processus de formation d'entité N₂O₄

Dans ce chapitre, à travers les études sur la polarisation du Duran®, nous avons cherché à caractériser l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques à l'interface anode-verre :

- (I) *L'étude de l'interface côté atmosphère*, les processus physiques et chimiques formant le plasma et conditionnant la projection des entités positivement chargées sur la surface du verre.

(II) *L'étude de l'interface côté verre*, c'est la migration des cations mobiles au sein de la matrice vitreuse qui crée une charge d'espace et l'implémentation du champ électrique interne.

Sous N₂ pur, on s'attend à observer l'injection d'entités N₂⁺ ou de cations N⁺ puisqu'ils sont présents dans le plasma et projetés sur la surface du verre. Or, l'étude Raman de la zone sub-anodique montre une faible contribution des entités NO₂ et NO⁺. Cependant, la structure de la zone polarisée est similaire à celle obtenue sous argon pur : dans laquelle la formation d'une fine couche (d ≈ 2μm) riche en O₂ présentant un signal μ-SHG est observée. En effet, sous atmosphère inerte, l'anode est considérée comme une électrode bloquante et les réarrangements de structure du réseau vitreux conduisent au départ d'oxygène sous forme anionique. La formation d'oxygène moléculaire, O₂, est alors le résultat d'une oxydation lors de laquelle une charge négative est libérée :



Ce procédé d'oxydation doit donc s'accompagner d'une conduction électronique pour évacuer l'électron vers l'anode. Le traitement sous N₂ étant clairement similaire au traitement sous argon, cela montre que **les cations N²⁺ et N⁺ ne sont pas préférentiellement injectés dans le verre au cours du traitement.**

Si l'on s'intéresse maintenant à la polarisation sous air, les mesures μ-Raman et μ-SHG ont montré que la région sub-anodique était constituée de 2 couches : la 1^{ère} riche en groupement hydroxyls et la 2nd en ion NO⁺ et en entité neutre NO₂/N₂O₄. Or l'ion nitrosonium, NO⁺, observé en profondeur dans la matrice vitreuse est également l'une des entités prédominantes formées lors de l'ionisation d'un gaz contenant à la fois N₂ et O₂. [20] Une hypothèse possible serait d'expliquer la formation de cette 2^{nde} couche riche en azote par l'injection de cations NO⁺ pendant le traitement de polarisation thermique. Cependant, aucune injection d'entité azoté aussi large n'a été observée lors de la polarisation sous air de verres oxydes de types silicates, phosphates, borates ou germanates. **Ce phénomène d'injection d'azote, semble donc est liée à la particularité des verres borosilicates permettant l'injection et la conduction ionique de cations NO⁺.**

La distribution spatiale de ces entités en profondeur sous l'anode doit être liée à la déplétion cationique en Na⁺ et K⁺ (cf. figure 22). Les signatures Raman des espèces hydroxyles et

azotées sont observées toutes les deux dans la zone de déplétion totale en sodium. Cependant, la couche riche en hydroxyle correspond à la couche de déplétion totale en sodium et potassium (6 μm). Tandis que la couche riche en espèces azotés correspond à la couche riche en potassium entre 6 et 14 μm . De plus, **les profils de concentration des espèces N_2O_4 et NO^+ sont symétriques par rapport au signal SHG.** Leurs maximums respectifs étant chacun distant d'environ 2 μm de celui de la SHG. Cette répartition symétrique de ces trois profils est particulièrement intéressante car elle semble liée à l'implémentation du champ électrique.

Sur la base de ces observations, les deux propriétés fondamentales des espèces chargées mis en jeu lors du traitement de polarisation sont :

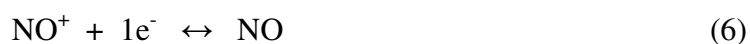
- (i) Leurs mobilités respectives.
- (ii) Leurs affinités chimique ou réactionnelle pouvant expliquer la formation d'entité moléculaire neutre.

Concernant la mobilité des différentes espèces chargées, si l'on se réfère aux modèles et calculs théoriques développés par l'équipe de Petrov^[24], nous pouvons essayer de corréler la distribution spatiale des porteurs de charges avec la localisation du champ électrique implémenté (μ -SHG) pour estimer leur mobilité. Petrov et al. ont démontré que la localisation du champ électrique dépend de la différence de mobilité des cations présents à l'origine dans le verre. Dans notre cas, pour le borosilicate polarisé sous air, nous considérons l'injection de deux porteurs de charges positives, H_3O^+ et NO^+ ainsi que les deux cations mobiles Na^+ et K^+ .

- Les entités hydroxyles sont localisées juste sous l'anode au-dessus de la zone d'ONL ce qui montre que l'ion hydronium possède la mobilité la plus faible, généralement 1000 fois moins importante que celle du sodium (cf. chapitre IV et ^[25]).
- Cependant la répartition des cations nitrosonium, NO^+ et potassium K^+ dont les maxima sont localisés sous le maximum du signal SHG montre que (i) la mobilité des cations NO^+ doit être plus importante que celle des ions K^+ , ce qui implique (ii) que l'injection et la migration des entités NO^+ joue un rôle cruciale pendant le traitement de polarisation thermique et dans l'implémentation du champ électrique.

Maintenant que l'ordre des mobilités respectives des espèces positives est déterminé, nous allons nous intéresser aux réactions menant à la formation des entités $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.

Nous avons observé que les profils de concentration des espèces N_2O_4 et NO^+ sont symétriques par rapport au signal SHG. De plus, les polarisations en condition d'électrode bloquante sous argon et quasi-bloquante sous N_2 ont montré que les charges négatives sont liées à l'oxydation des anions oxygènes, O^{2-} , originaires du réseau vitreux. En effet, l'oxygène moléculaire n'a pas été détecté lors des analyses μ -Raman de l'échantillon polarisé sous air. Cependant les changements dans le réseau borate observé en réflexion IR sont les mêmes que sous argon. En considérant que d'un côté les entités azotées NO^+ sont injectées dans le verre et migrent vers la cathode et que de l'autre côté les anions oxygènes O^{2-} quittent le réseau vitreux, on peut supposer que des réactions d'oxydo-réductions ont lieu :



Ainsi, la formation des espèces NO_2/N_2O_4 dans le réseau borosilicate s'explique donc par la réaction entre l'oxyde d'azote et l'oxygène peut entraîner la formation de molécules de dioxyde d'azote NO_2 selon la réaction suivante :



Le traitement de polarisation thermique peut alors être considéré comme un procédé électrochimique à l'état solide impliquant des réactions d'oxydo-réduction entre espèces ioniques. Au cours duquel la réactivité des couples Red/Ox est dictée par l'implémentation du champ électrique. Ce mécanisme permet d'expliquer les profils de concentrations symétriques des espèces azotées par rapport au champ électrique implémenté.

Mais il est important de noter que la formation de ces entités semble facilitée dans le cas du Duran®. Dans le cadre de futures études, il serait intéressant de comprendre le rôle de la matrice borosilicate dans l'injection et la mobilité des entités NO^+ . En effet, la composition du Duran® est proche de l'anomalie borique. Dans ce type de réseau vitreux, pour compenser la présence de cations modificateurs tels que le sodium ou le potassium, le bore change de coordination (cf. équation 1 paragraphe 1.2). Cette propriété particulière liée au mélange des deux formateurs de réseau que sont le silicium et le bore devra être prise en compte dans de futures recherches.

4. Conclusion

La polarisation thermique sous air, en condition d'anode non bloquante, d'un verre borosilicate spécifique a conduit à la formation d'entités azotés $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ piégées dans la région sub-anodique du verre. L'observation de ces entités a permis de mettre en évidence un nouvel aspect du mécanisme de polarisation dans les verres oxydes qui implique l'interaction des entités cationiques formées dans la décharge plasma entre l'anode et le verre avec le réseau vitreux de la zone polarisée. Ainsi le contrôle de la chimie du plasma à travers l'atmosphère de polarisation permet de choisir à la fois la nature de l'échange ionique et la structure de la région sub-anodique : modifications chimiques et localisation du champ électrique.

La compréhension des mécanismes de polarisation ouvre de nouvelles perspectives pour le contrôle des propriétés physico-chimiques des surfaces polarisées. Le traitement de polarisation thermique permet donc dans le même temps de modifier la chimie de surface et d'implémenter un fort champ électrique, de l'ordre de 10^{8-9} V/m, dans la région sub-anodique. Dans le chapitre suivant, nous proposons un travail préliminaire pour comprendre l'influence de ces nouvelles propriétés physico-chimiques de la surface polarisée.

Références Bibliographiques

- [1] D. Möncke et al., "Thermal poling induced structural changes in sodium borosilicate glasses", *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol.50, (3), p.229-235, 2009.
- [2] E.I. Kamitsos et al., "Structure-property correlation in glasses by infrared reflectance spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.22, p.59-68, 1997.
- [3] E.I. Kamitsos, "Infrared studies of borate glasses", *Physics and Chemistry of Glasses*, vol.44, (2), p.79-87, 2003.
- [4] T. Katô and H. Katô, "Raman band shapes and the dynamics of liquid N₂O₄ ", *Molecular Physics*, vol.66, (6), p.1183-1191, 1989.
- [5] C. Dyer and P.J. Hendra, "Raman spectroscopy of NO₂N₂O₄ in the gas phase using near-infrared excitation", *Chemical physics letters*, vol.233, (4), p.461-465, 1995.
- [6] A. Givan and A. Loewenschuss, "Fourier transform infrared and Raman studies on solid nitrogen dioxide: Temperature cycling of ordered, disordered, and multicomponent layers ", *Journal of Chemical Physics*, vol.90, (11), p.6135-6142, 1989.
- [7] A. Givan and A. Loewenschuss, "Raman studies on molecular and ionic forms in solid layers of nitrogen dioxide: Temperature and light induced effects ", *Journal of Chemical Physics*, vol.93, (11), p.7592-7600, 1990.
- [8] F. Bolduan, H.J. Jodl, and A. Loewenschuss, "Raman study of solid N₂O₄: Temperature induced autoionization", *Journal of Chemical Physics*, vol.80, (5), p.1739-1784, 1984.
- [9] M.J. Dewar and W. Thiel, "Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen", *Journal of the American Chemical Society*, vol.99, (15), p.4907-4917, 1977.
- [10] M.J. Dewar and H.S. Rzepa, "Ground states of molecules. 40. MNDO results for molecules containing fluorine", *Journal of the American Chemical Society*, vol.100, (1), p.58-67, 1978.
- [11] J.D.S. Goulden and D.J. Millen, "511. Vibrational spectra of ionic forms of oxides and oxy-acids of nitrogen. Part VI. Raman-spectral evidence of the ionisation of dinitrogen tetroxide in nitric acid. The nitrosonium ion, NO⁺, and the nitrosonium-nitrogen dioxide ion, N₂O₃⁺", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, vol., (0), p.2620-2627, 1950.
- [12] C.H. Bibart and G.E. Ewing, "Vibrational spectrum of gaseous NO", *The Journal of Chemical Physics*, vol.61, p.1293, 1974.
- [13] E. Nour et al., "Raman spectra and force constants for the nitric oxide dimer and its isotopic species", *The Journal of Physical Chemistry*, vol.88, (4), p.756-759, 1984.
- [14] U. Kogelschatz, "Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol.23, (1), p.1-46, 2003.
- [15] A. Meiners, M. Leck, and B. Abel, "Multiple parameter optimization and spectroscopic characterization of a dielectric barrier discharge in N₂", *Plasma Sources Science and Technology*, vol.18, 2009.
- [16] F. Liu et al., "Investigation of spatially resolved spectra of OH and N₂⁺ in N₂ and H₂O mixture wire-plate positive pulsed streamer discharge", *Spectrochimica Acta Part A*, vol.69, p.776-781, 2008.
- [17] N. Gherardi et al., "Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas", *Plasma Sources Science and Technology*, vol.18, (3), p.1-10, 2000.

- [18] A.L. Moura et al., "Voltage thresholdlike evidence during thermal-electric field induction of second order nonlinearity in soda-lime glasses ", *Journal of Applied Physics*, vol.105, p.1-3, 2009.
- [19] A.L. Moura et al., "Deep and shallow trap contributions to the ionic current in the thermal-electric field poling in soda-lime glasses", *Optics Express*, vol.10, (11), p.143-149, 2007.
- [20] P.F. Knewstubb and A.W. Tickner, "Mass Spectrometry of Ions in Glow Discharges. III. Nitrogen and Its Mixtures with Hydrogen and Oxygen ", *Journal of Chemical Physics*, vol.37, p.2941-2949, 1962.
- [21] P.F. Knewstubb and A.W. Tickner, "Mass Spectrometry of Ions in Glow Discharges. IV. Water Vapor ", *Journal of Chemical Physics*, vol.38, p.464-469, 1963.
- [22] F.L. Galeener, "Planar rings in vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.49, (1-3), p.53-62, 1982.
- [23] F.L. Galeener, "Planar Ring in Glasses", *Solid State Communications*, vol.44, (7), p.1037-1040, 1982.
- [24] M.I. Petrov, Y.A. Lepen'kin, and A.A. Lipovskii, "Polarization of glass containing fast and slow ions", *Journal of Applied Physics*, vol.122, 2012.
- [25] M. Dussauze et al., "How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass?", *Journal of Physical Chemistry C*, vol.114, p.12754-12759, 2010.

**Chapitre VI : Étude des propriétés physico-chimiques de
la surface polarisée**

Sommaire du chapitre

| | |
|---|------------|
| Chapitre VI : Étude des propriétés physico-chimiques de la surface polarisée | 169 |
| 1. Modifications de la topologie..... | 172 |
| 1.1. Influence de la composition du verre | 172 |
| 1.2. Influence du temps de polarisation..... | 174 |
| 1.3. Influence du couple température-tension de polarisation..... | 175 |
| 1.4. Influence des mécanismes de compensation | 177 |
| 1.5. Étude AFM de la surface polarisée | 178 |
| 2. Modifications de la mouillabilité..... | 183 |
| 2.1. Principe de la mesure de l'angle de contact | 183 |
| 2.2. La relation de Young | 184 |
| 2.1. Influence de l'homogénéité chimique de la surface | 185 |
| 2.2. Influence de la rugosité de surface | 186 |
| 2.3. Le principe de l'électro-mouillabilité..... | 187 |
| 2.4. Mesure de l'angle de contact juste après polarisation | 188 |
| 2.5. Suivi du mouillage au cours du temps | 193 |
| 3. Étude de l'influence du champ électrique à la surface du verre..... | 196 |
| 3.1. Dépôts du RuPZn sur une lame sodocalcique polarisée | 198 |
| 3.2. Dépôts de RuPZn sur un Infrasil polarisé | 199 |
| 4. Étude de la réactivité de la surface polarisée..... | 204 |
| 4.1. Rappel sur les surfaces de silices | 204 |
| 4.2. Démarche expérimentale..... | 205 |
| 4.2.1. Choix de la molécule..... | 206 |
| 4.2.2. Modèle d'étude envisagé | 207 |
| 4.2.3. Choix des techniques de caractérisation..... | 208 |
| 4.2.4. Greffage covalent par silanisation..... | 210 |
| 4.2.5. Les substrats utilisés..... | 211 |
| 4.3. Greffage de la SAMs par silanisation | 212 |
| 4.4. Caractérisation de l'état de surface de la SAMs par AFM | 214 |
| 4.5. Caractérisation de la SAMs par spectroscopie UV-visible | 215 |
| 4.6. Caractérisation par PM-IRRAS..... | 216 |
| 4.7. Étude de la réponse SHG des SAMs sur les différents substrats | 217 |
| 4.7.1. Les différents systèmes attendus | 217 |
| 4.7.2. Étude des lames polarisées et greffées | 218 |
| 5. Conclusion..... | 221 |
| Références bibliographiques | 222 |

Chapitre VI : Étude des propriétés physico-chimiques de la surface polarisée

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé l'influence du traitement de polarisation sur les modifications et la structuration de la région sub-anodique de différents verres silicates et borosilicates. Nous allons maintenant nous intéresser à l'interface entre la surface polarisée et le milieu extérieur pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces surfaces. Pour ce faire, ce dernier chapitre propose plusieurs pistes d'investigation. Les résultats préliminaires obtenus lors de l'étude de ces propriétés seront développés. Une attention particulière sera portée sur l'influence de la charge d'espace d'abord sur (i) la mouillabilité, puis sur (ii) les réponses optiques des molécules adsorbées et enfin sur (iii) la chimie de surface.

1. Modifications de la topologie

1.1. Influence de la composition du verre

Les observations au microscope optique des surfaces des verres polarisés ont montré différents types de comportements selon la composition du verre. Les surfaces polarisées des silices vitreuses ne présentent pas de modifications visibles sur la surface, ce qui est cohérent avec leurs compositions. En effet, dans ces verres, les cations mobiles susceptibles de migrer vers la cathode lors du traitement de polarisation représentent au maximum 1000 ppm dans la composition totale.

En revanche, dans le cas des verres plus riches en cation, la surface polarisée se modifie lors du traitement de polarisation thermique. La figure 1 ci-dessous expose plusieurs photos réalisées via un objectif 20x de la surface de l'anode (a) en contact avec le verre lors du traitement de polarisation et des surfaces polarisées sous air des différents verres étudiés :

- (b) la surface du bio-verre 46S4 polarisée à 0,5 kV à 200°C pendant 45 minutes ;
- (c) la surface d'une lame sodocalcique polarisée à 1 kV à 220°C pendant 30 minutes ;
- (d) la surface d'une lame Duran[®] polarisée à 2 kV à 300°C, pendant 30 minutes

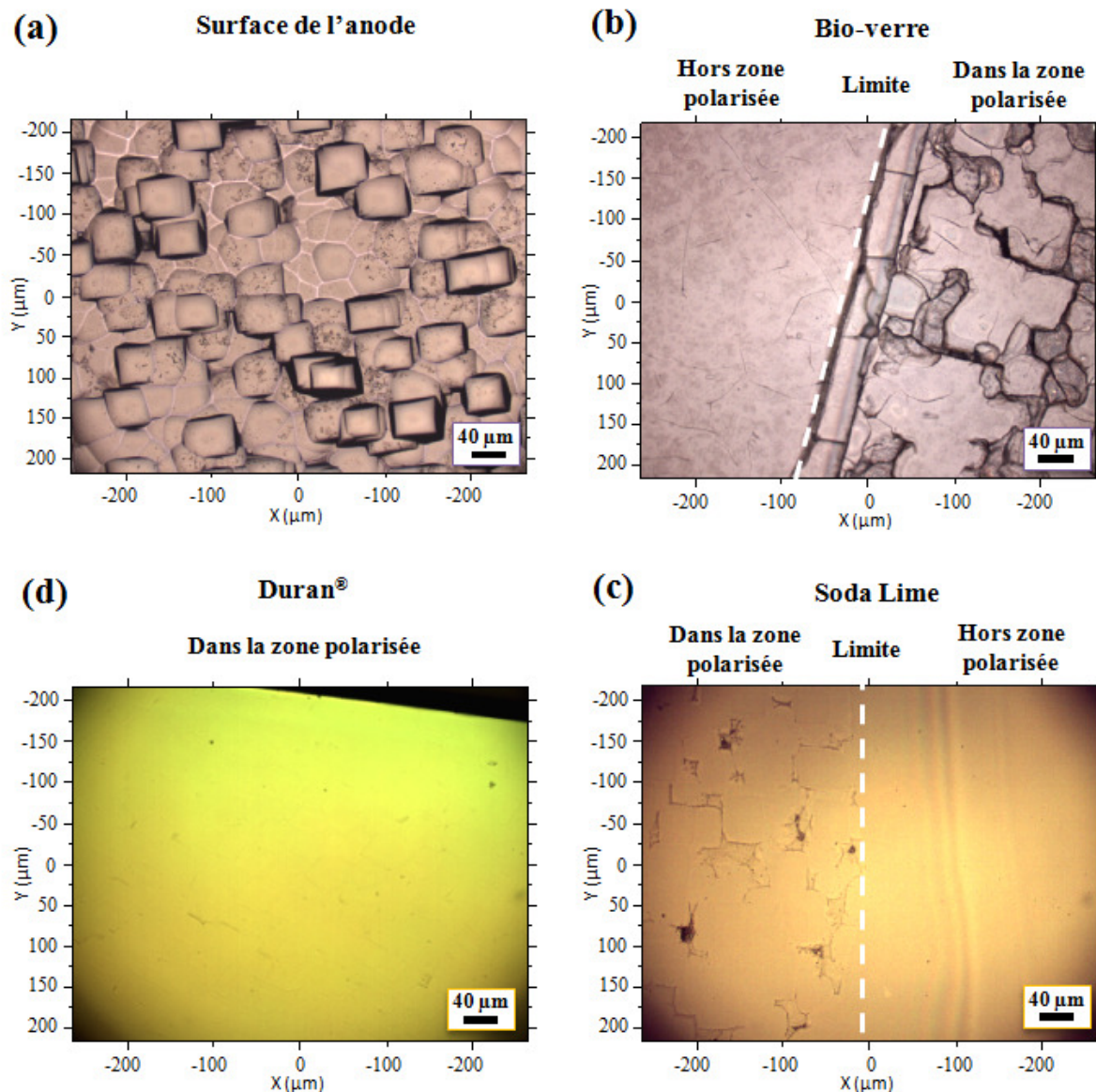


Figure 1 : Photos des surfaces réalisées grâce à un microscope confocal équipé avec un objectif 20x. (a) de l'anode (b) du bio-verre 46S4 polarisé (0,5 kV / 200°C / 45 min) (c) d'une lame sodocalcique polarisée (1 kV / 220°C / 30 min) (d) d'une lame Duran® polarisée (2 kV / 300°C / 30 min).

Ces photos montrent une impression du motif rectangulaire présent à la surface de l'anode (cf. figure 1 a) sur les surfaces polarisées des verres riches en cations. Néanmoins, l'efficacité de ce phénomène apparaît être clairement différent d'un verre à l'autre. Or, il faut se souvenir que ces verres présentent des compositions comportant des taux de cations mobiles très différents (cf. chapitre III).

Ainsi, l'impression la plus forte est observée sur la surface du bio-verre polarisé visible sur la figure 1 (b). En outre, d'importantes fractures apparaissent à l'intérieur et à la limite de la zone

polarisée. Le bio-verre est le verre le plus riche en cations avec une composition comportant environ 50% d'oxydes alcalins dont 25% de Na_2O . Or, la déplétion en sodium est totale dans la zone polarisée. Cette déplétion totale du sodium induit donc une variation de volume conséquente qui explique l'apparition de ces fissures sur la surface polarisée.

Cette impression est également bien visible sur la surface polarisée (c) de la lame de microscope qui comporte principalement 14,3% de Na_2O pour 72,2% de SiO_2 (%mass). Ce verre contient donc presque 2 fois moins d'oxyde de sodium que le bio-verre. La quantité de matière déplacée lors du traitement de polarisation est donc nettement moins importante dans les Soda Lime que dans le bio-verre lors du processus de polarisation. Il est donc logique d'observer une diminution de ces effets.

Le Duran[®] qui comporte une quantité d'oxyde de sodium encore plus faible, montre une surface polarisée dont l'aspect externe n'est pratiquement pas modifié.

Intéressons-nous maintenant aux différents paramètres du traitement de polarisation thermique qui pourraient influencer ce phénomène d'impression de la géométrie de l'électrode :

1.2. Influence du temps de polarisation

La figure 2 montre les photos des surfaces polarisées sous air à 1 kV à 220°C pendant 5 (a) et 30 (b) minutes de deux lames sodocalciques :

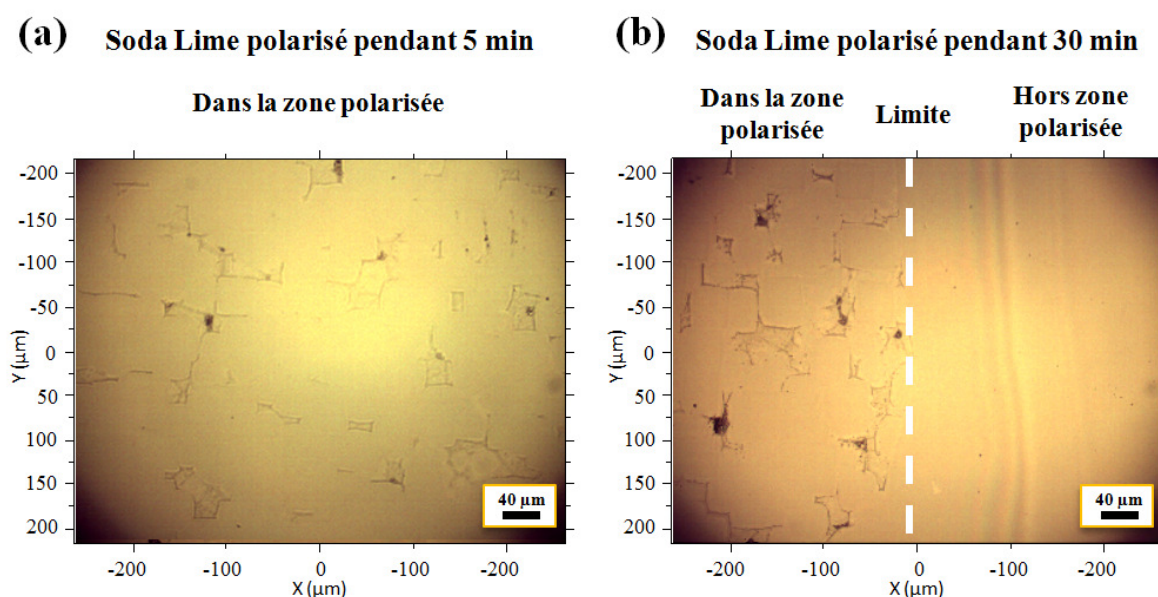


Figure 2 : Images au microscope optique avec un objectif 20x de la surface polarisée (1 kV / 220°C) de deux lames sodocalciques pendant 5 minutes (a) et pendant 30 minutes (b).

Les deux images montrent des aspects de surfaces polarisées assez similaires. Entre les surfaces polarisées pendant 5 minutes (a) et 30 minutes (b), nous retrouvons la même impression des rectangles due à l'électrode. Le temps du traitement de polarisation n'apparaît pas comme un paramètre très influent sur la structuration de la surface polarisée. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, un temps court de polarisation n'améliore pas significativement l'état de surface d'un verre riche en cation.

1.3. Influence du couple température-tension de polarisation

La figure 3 présente une comparaison entre le cas d'une lame de Soda Lime que nous avons essayée de polariser sous air à 1 kV et à une température de 300°C (a) et le cas d'une lame polarisée avec les mêmes paramètres de tension et de temps mais à la température de 220°C (b).

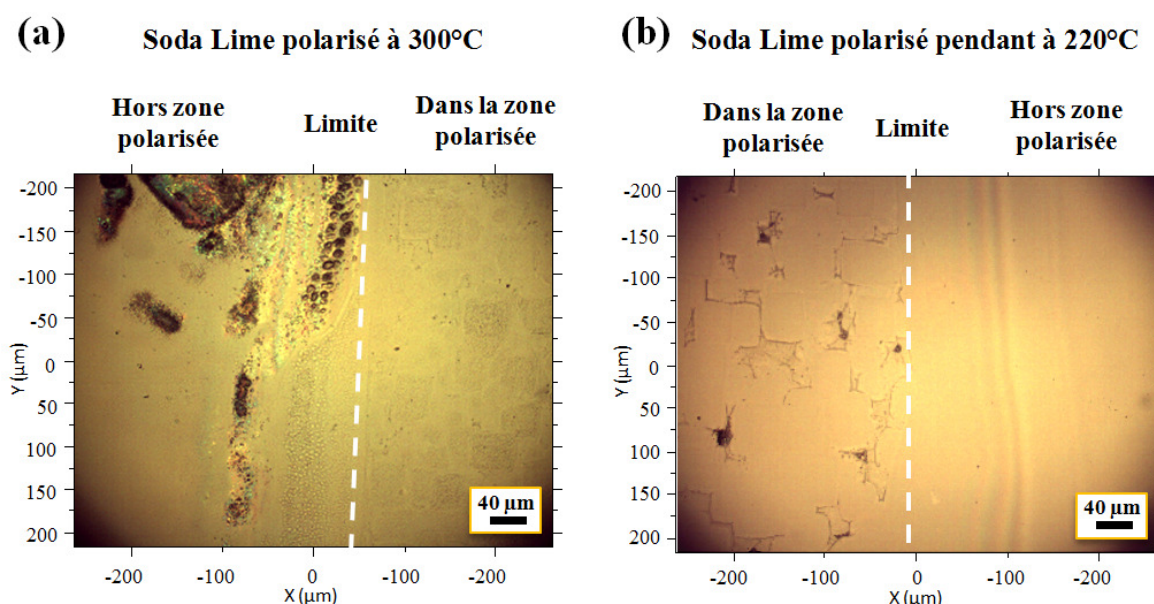


Figure 3 : Photos des surfaces polarisées à 300°C (a) et à 220°C (b) de deux lames de microscope réalisées grâce à un microscope confocal équipé avec un objectif 20x.

Lors de la polarisation à 300°C, le traitement a dû être interrompu à cause de la formation de nombreux arcs électriques (claquage) entre l'électrode et la surface du verre. Au début du procédé, le système était stable puis au bout d'un certain temps, des arcs électriques se sont formés sur le pourtour de l'anode. La figure 3 (a) montre l'état du bord de la zone polarisée à 300°C. On peut y voir plusieurs impacts sous formes de tâches et de trous noirs-marrons. Tandis qu'à l'intérieur de la zone polarisée, sous l'électrode, une impression du motif du wafer de silicium plus marquée est observée par rapport à la lame polarisée à 220°C (b).

Cette modification de l'impression plus efficace à haute température doit être liée à la mobilité des cations qui augmente avec la température.

Deux lames ont été polarisées sous argon à 220°C pendant 30 minutes à deux tensions différentes : 1,2 kV (a) et 1,5 kV (b). La surface des lames polarisées, visibles dans la figure 4, sous argon montre une structure différente selon la tension du traitement de polarisation utilisée.

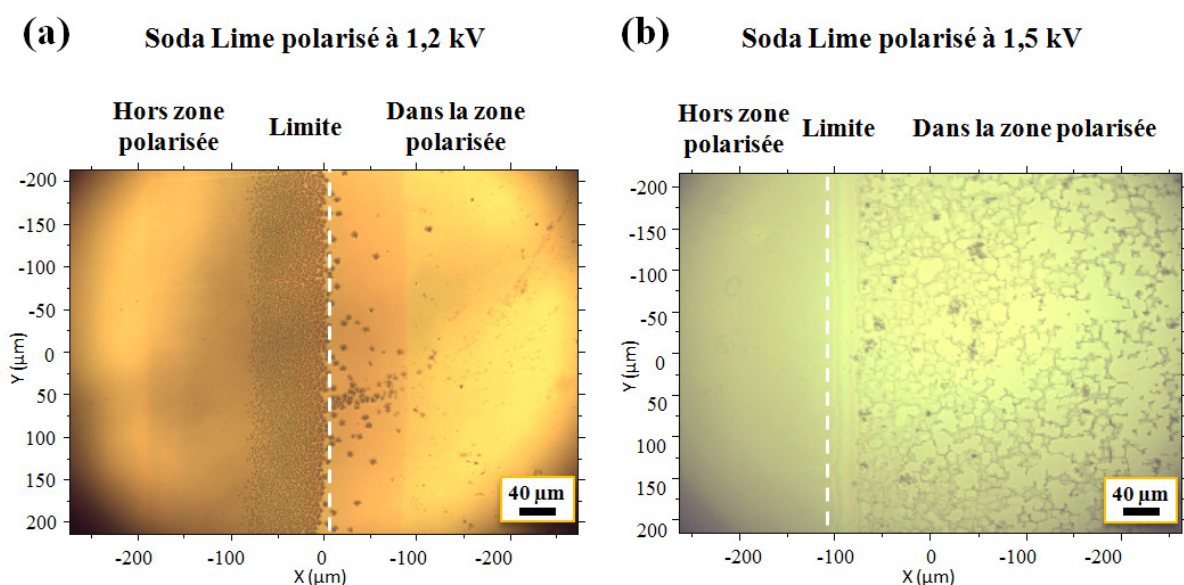


Figure 4 : Photos des surfaces polarisées à 1,2 kV (a) et à 1,5 kV (b) de deux lames de microscope réalisées grâce à un microscope confocal équipé avec un objectif 20x.

Lors du traitement de polarisation, le système soumis à 1,2 kV s'est montré plus instable que celui traité à 1,5 kV. La figure 4 (a) traduit l'état de surface à la frontière de la zone polarisée, elle nous fait voir une région, entre - 200 et 0 μm , couverte de traces d'impacts sans doute dues à la formation de micro-décharges. Tandis que l'image de la limite de la zone polarisée à 1,5 kV (b) ne présente pas le même aspect. L'image de la surface obtenue, nous indique également une structure particulière proche de celle des échantillons polarisés sous air (cf. figure 3 b). Les changements visibles à l'intérieur de la zone polarisée sont plus marqués lors de la polarisation à 1,5 kV (b). Alors que l'échantillon polarisé à 1,2 kV sous argon ne présente pas forcément de structuration de surface.

Les modifications visibles au microscope optique sont donc bien liées au couple température-tension qui contrôle directement la mobilité des cations lors du traitement de polarisation.

1.4. Influence des mécanismes de compensation

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'influence de l'atmosphère de polarisation qui contrôle directement les mécanismes de compensation de la matrice vitreuse lors du départ des cations. La figure 5 présente les photos de la surface à la frontière de la zone traitée de deux lames de microscopes polarisées sous air à 1 kV (a) et sous argon à 1,2 kV (b) pendant 30 minutes à 220°C :

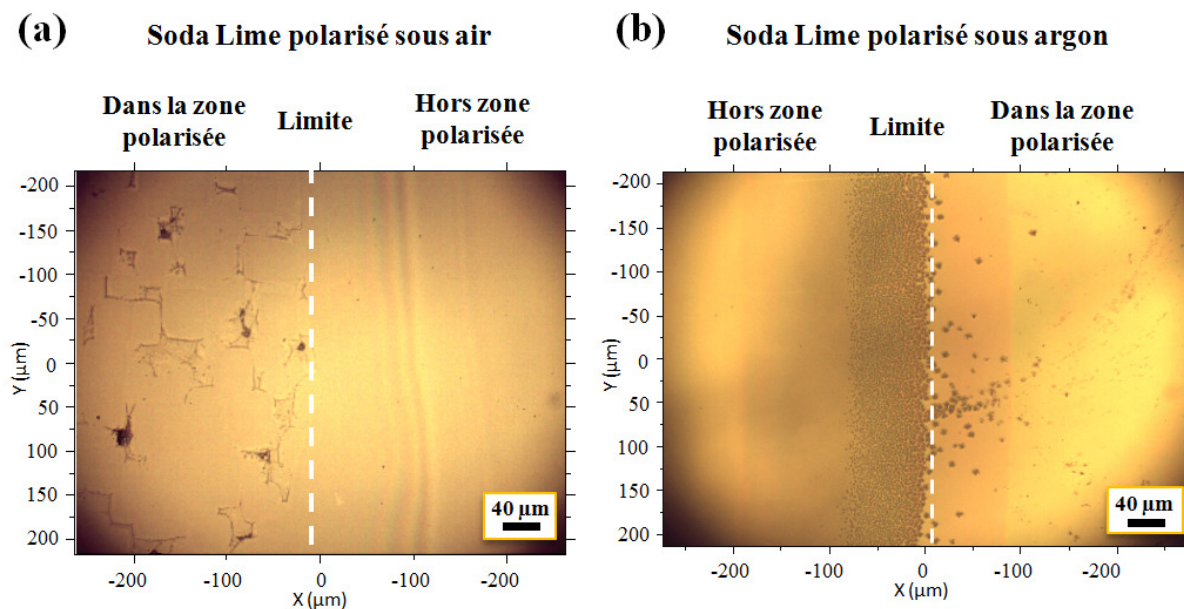


Figure 5 : Photos des surfaces polarisées sous air (a) et sous argon (b) de deux lames de microscope réalisées grâce à un microscope confocal équipé avec un objectif 20x.

Les surfaces des échantillons polarisés sous air et sous argon traduisent un aspect très différent. En effet, la différence de tension de 0,2 kV n'explique pas l'aspect lisse observé dans la zone polarisée sous argon par rapport à l'impression nettement visible des motifs de l'anode dans la zone polarisée sous air. **La sélection des mécanismes de compensation imposée par l'atmosphère de polarisation joue donc un rôle prépondérant.**

Or, nous avons montré dans les chapitres IV et V que l'injection d'entités protonées sous air permettait une déplétion plus importante des cations alcalins mobiles dans le Soda Lime (Na^+ et K^+) grâce au "remplacement" de ces cations par ces entités protonées. La différence d'aspect entre ces deux surfaces peut alors être expliquée par la variation de volume induit par

le départ des cations alcalins directement liée à l'épaisseur de la zone de déplétion cationique. La zone de déplétion en sodium peut être estimée six fois plus importante lors d'une polarisation sous air que lors d'un traitement sous argon (cf. paragraphe 2.1.3. du chapitre V).

Ces observations prouvent que la polarisation thermique modifie la topographie de la surface du verre en contact avec l'anode. En effet, il faut se rappeler que la polarisation thermique entraîne une déplétion totale en sodium dans la région sub-anodique. Il est alors logique que ce phénomène d'impression soit étroitement lié à la quantité de cations présente à l'origine dans la composition des verres.

De plus, pour une même composition vitreuse, trois principaux paramètres de polarisations semblent influencer les variations topographiques de la surface polarisée :

- **Le couple température - tension de polarisation qui influence la mobilité des cations mobiles.**
- **L'atmosphère du traitement qui control les mécanismes de compensation.**

Pour regarder plus précisément ces changements topographiques induits par le traitement de polarisation thermique, les surfaces polarisées ont été caractérisées par des analyses de Microscopie à Force Atomique (AFM).

1.5. Étude AFM de la surface polarisée

Les analyses de Microscopie à Force Atomique (AFM) ont révélé des modifications à plusieurs échelles de la surface polarisée. Ces analyses ont été réalisées en mode contact intermittent. Les protocoles expérimentaux de nettoyage des surfaces et des analyses AFM sont présentés dans l'annexe A. Les zones d'analyses sont généralement des carrés de 25 microns de côté ou de 5 microns.

Les verres tels que les silices vitreuses ou le Duran[®] présentent à l'origine un bon état de surface et un facteur de rugosité RMS proche de 0,5 nm. Aucune modification significative n'a été vue sur la surface de la lame d'Infrasil 301[®] polarisée à 5 kV et 300°C pendant 90 minutes. Les analyses AFM ont montré que les surfaces polarisées de Duran[®] sous air et sous argon (2 kV/30 min/300°C) conservaient un état de surface proche de celui du verre d'origine.

En revanche, les études AFM sur la polarisation du Soda Lime ont révélé une forte modification de l'état de surface lors du traitement de polarisation. La figure ci-dessous présente les résultats des analyses de 25 μm sur 25 μm de la surface d'une lame de microscope avant et après polarisation à 1 kV et 220°C pendant 5 minutes.

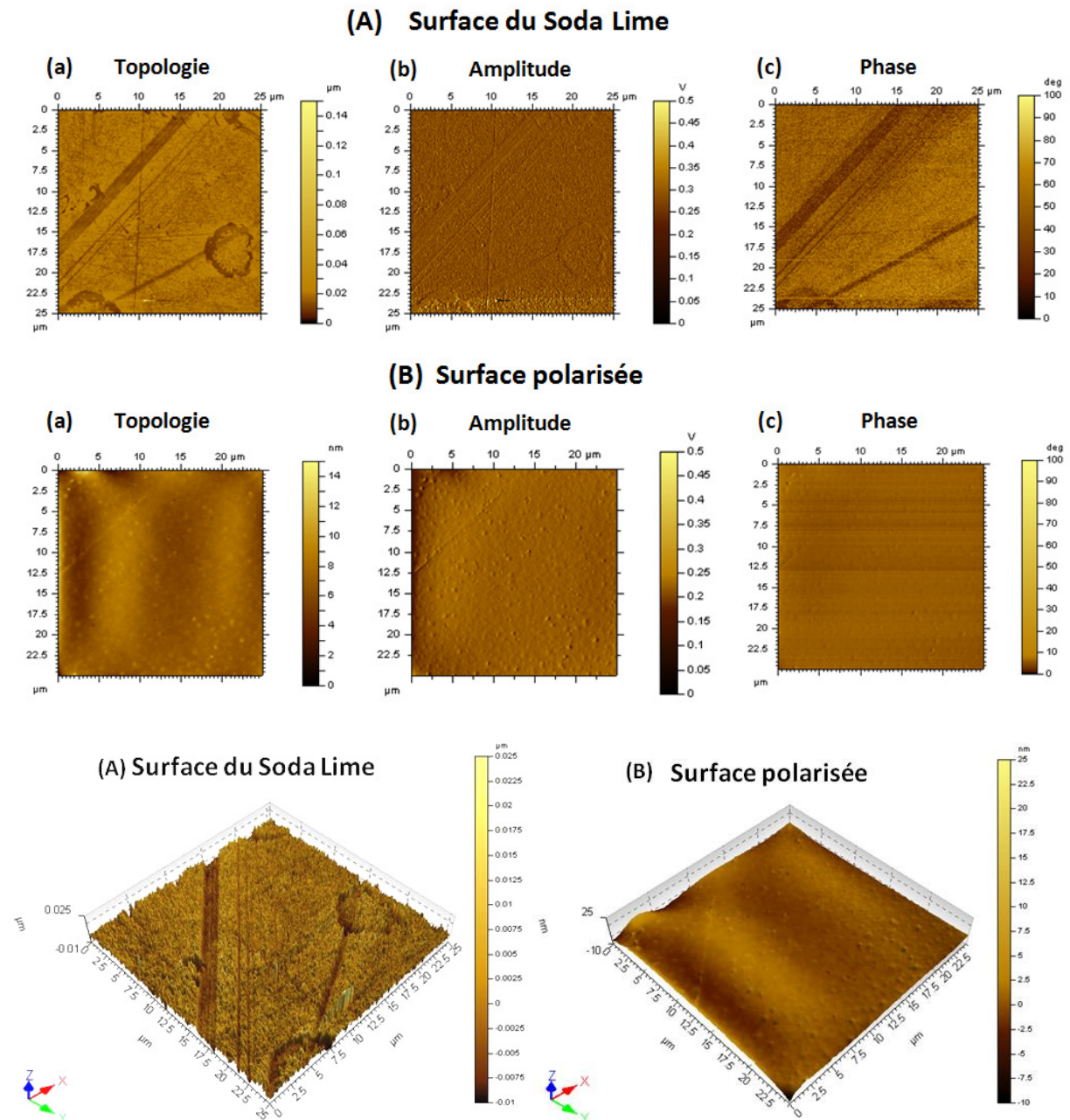


Figure 6 : Images AFM de hauteur (a), d'amplitude (b), de phase (c) et l'image 3D associée de la surface de la lame non traitée (A) et dans la zone polarisée (B) d'une lame de microscope (1 kV / 220°C / 5 min / air).

La surface de la lame non-polarisée (A) présente de nombreuses aspérités : des rayures et des traces circulaires qui sont probablement dues aux traitements chimiques de la surface lors de

la fabrication des lames. A l'inverse, la surface polarisée (B) montre un aspect homogène et une topologie lissée en forme de vagues. Pour mieux visualiser ces différences, deux profils topographiques horizontaux ont été réalisés sur les 25 μm de largeur :

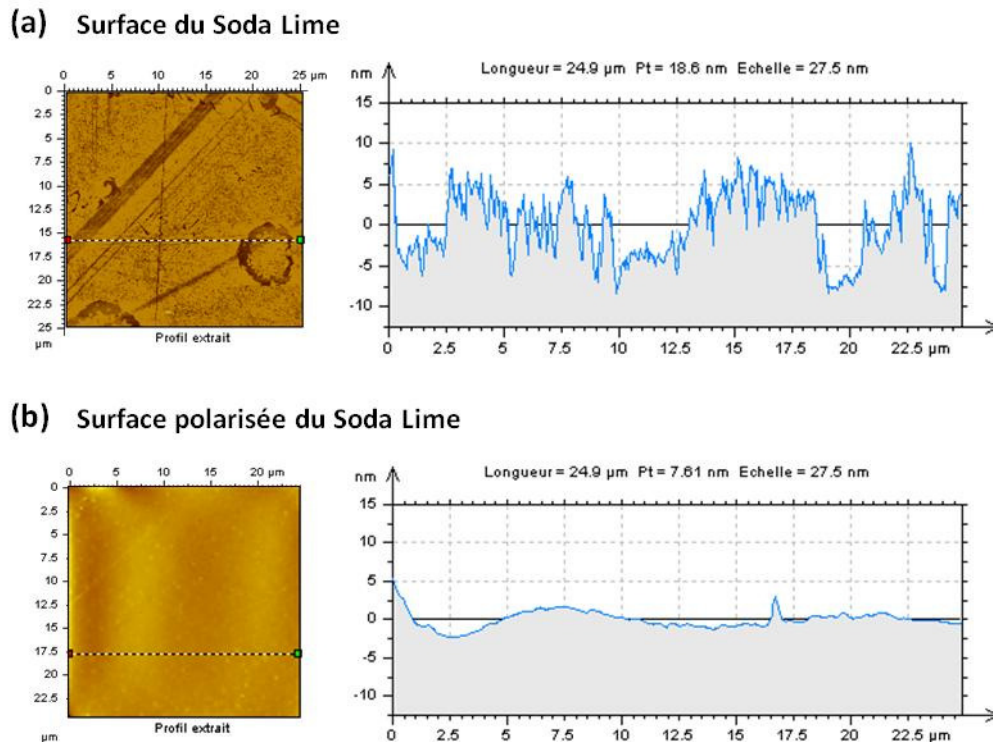


Figure 7 : Profils des hauteurs sondées en AFM à la surface d'une lame de microscope (a) et dans la zone polarisée (b).

Le facteur de rugosité RMS mesuré sur l'ensemble de la zone d'étude ($25 \times 25 \mu\text{m}$) du Soda Lime d'origine est de 3,7 nm tandis que celui à l'intérieur de la zone polarisée est de 1,16 nm. **Ces deux facteurs de rugosité illustrés par les profils et images topographiques prouvent que la polarisation sous air d'une lame sodocalcique peut induire une diminution significative de la rugosité locale de la surface.**

Cependant, la structure de l'anode utilisée, un wafer de silicium non poli, présente une structure rugueuse en forme de pavés droits imbriqués entre eux. Cette surface irrégulière présente donc des objets structurés dont la taille est de l'ordre de 50 μm .

Nous avons donc réalisé une analyse AFM de la surface polarisée sur une zone d'étude plus étendue de 75 sur 75 μm présentée ci-dessous :

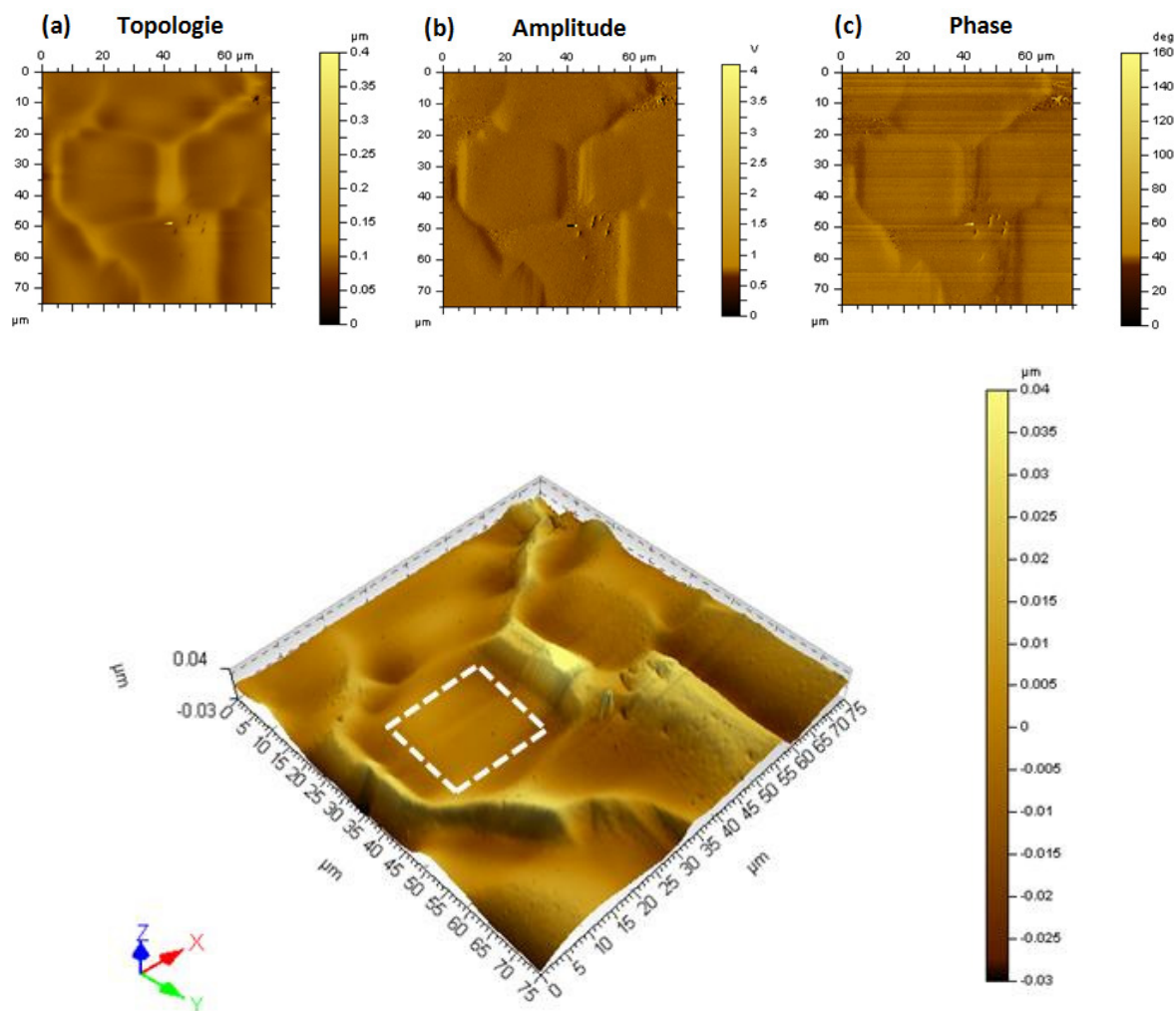


Figure 8 : Images AFM de hauteur (a), d'amplitude (b), de phase (c) et l'image 3D associée dans la zone polarisée d'un Soda Lime (1 kV / 220°C / 5 min / air).

Une structuration du même ordre de grandeur que les motifs de l'anode apparaît sur la surface polarisée. Ces résultats traduisent le fait que la surface reste relativement homogène tout en présentant un relief particulier. La figure ci-après nous montre le profil de hauteur obtenu via l'analyse de topographie AFM :

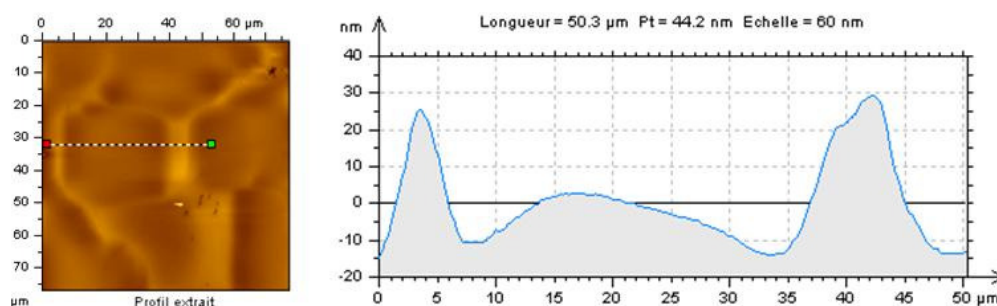


Figure 9 : Profil obtenu à partir de l'analyse de topographie dans la zone polarisée d'une lame de microscope polarisée sous air à 1 kV à 220°C pendant 5 minutes.

Ce profil permet d'avoir une idée de la taille de la structure imprimée. Elle présente des côtés d'au moins 30 nm de hauteur sur une largeur variable entre 5 et 10 nm et elle s'étend sur une longueur de près de 45 nm.

Ces analyses visuelles au microscope optique et ces analyses topographiques réalisées en AFM montrent une structuration des surfaces polarisées dans les verres silicates présentant une forte quantité de cations sodium. **Ces modifications topographiques observées sont liées à la quantité de cations mobiles entrant dans la composition de base des matériaux vitreux.**

De plus, lors de l'analyse topographique du Soda Lime sur une zone d'étude de 75 sur 75 microns, l'impression du motif géométrique de l'électrode sur la surface a pu être observée. Cette impression induit donc une "rugosité" structurée particulière dont la taille du motif est de l'ordre de 45 μm . Cependant, les analyses sur une zone plus restreinte (de 25 μm sur 25 μm) à l'intérieur de ces motifs micrométriques indiquent que la structure de la zone polarisée est plus lisse que celle du verre d'origine (cf. figures 6 et 7).

La polarisation thermique du Soda Lime provoque donc à la fois une structuration à l'échelle micrométrique due au design de l'électrode et une diminution de la rugosité à l'échelle nanométrique.

2. Modifications de la mouillabilité

Le mouillage décrit les phénomènes physico-chimiques lorsque trois phases dont au moins l'une est liquide sont mises en contact. Dans notre cas d'étude, le comportement d'une goutte d'eau liquide de $3 \mu\text{L}$ sur la surface d'un substrat solide sera étudié. Ce procédé de mesure macroscopique est sensible à l'état de la surface, plus généralement à l'homogénéité chimique et à la rugosité de la surface. ^[1-4] Cependant, nous avons vu que le traitement de polarisation thermique provoque sur la surface des verres trois effets différents :

- une modification chimique (cf. chapitres IV et V)
- des modifications (multi-échelles) de la rugosité
- un champ électrique implémenté sous la surface qui peut également influencer la mouillabilité. ^[5]

2.1. Principe de la mesure de l'angle de contact

Dans un liquide, une molécule subit des interactions attractives stabilisantes de la part de ses voisines. Lorsque cette molécule est complètement entourée par ses voisines, ces interactions se compensent. En revanche, lorsqu'une molécule est située au voisinage de l'interface liquide-gaz, elle subit des attractions fortes venant des molécules voisines dans le liquide et des interactions plus faibles des molécules présents dans le gaz (cf. figure suivante). La résultante de ces interactions est une force dirigée vers la phase liquide. En effet, du point de vue énergétique cette configuration est moins favorable, le liquide aura tendance à adopter la forme qui minimise l'aire de son interface liquide-air : une surface minimale.

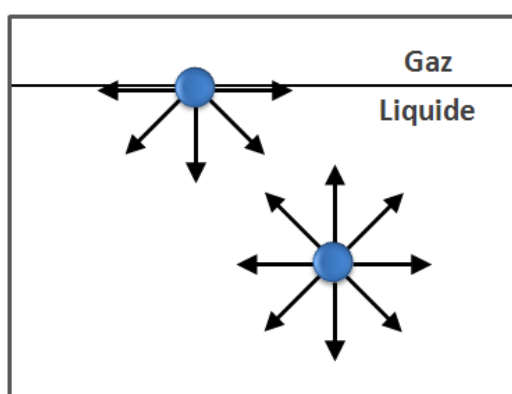


Figure 10 : Schéma représentant les forces attractives subies par la molécule située à l'interface ne possédant que la moitié des interactions stabilisantes par rapport à la molécule immergée dans la phase liquide.

Ce phénomène induit donc une tension superficielle, notée γ_{LV} , qui peut être définie comme l'énergie libre (F) à fournir pour augmenter l'aire de la surface (A) à l'interface liquide-gaz :

$$\gamma_{LV} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (1)$$

La tension superficielle est donc une énergie par unité de surface, elle s'exprime en mJ/m^2 ou en mN/m . Pour les interfaces solide-liquide, liquide-liquide, ou solide-gaz on parle de tension interfaciale.

2.2. La relation de Young

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide elle peut adopter deux types de comportement :

- Soit le liquide s'étale totalement sur la surface et c'est un mouillage complet ou total.
- Soit la goutte liquide va former un angle de contact θ avec le substrat et former une ligne triple où les phases liquide, gaz et solide sont en contact. On parle alors de mouillage partiel (cf. figure suivante).

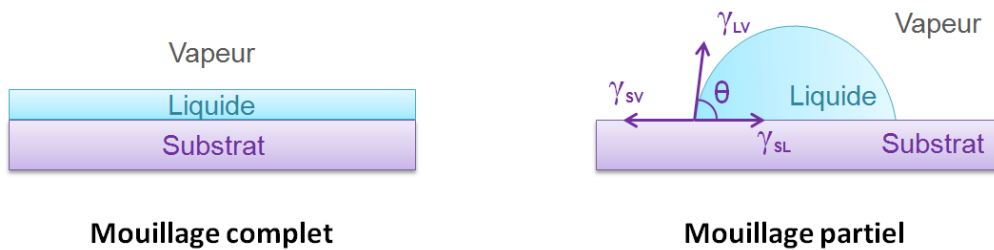


Figure 11 : Schéma de principe du mouillage complet et partiel.

Young ^[6] considère l'angle de contact du liquide comme le résultat d'un équilibre mécanique entre les trois tensions de surface :

- γ_{LV} à l'interface entre les phases liquide et vapeur
- γ_{SL} à l'interface entre les phases solide et liquide
- γ_{SV} à l'interface entre les phases solide et vapeur

Il établit ainsi l'équation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

Selon la valeur de l'angle θ , on parle de différents degrés de mouillage. Le tableau suivant récapitule les degrés de mouillabilité :

| Angle de contact | Degrés de Mouillabilité |
|---------------------------|-------------------------|
| $\theta = 0^\circ$ | Mouillage total |
| $0 < \theta < 90^\circ$ | Forte mouillabilité |
| $90 < \theta < 180^\circ$ | Faible mouillabilité |
| $\theta = 180^\circ$ | Pas de mouillage |

Tableau 2 : Correspondance entre les valeurs de l'angle θ et l'état de mouillabilité.

Néanmoins, nous avons vu dans le paragraphe précédent que le traitement de polarisation thermique provoque une structuration multi-échelle. La surface des verres polarisés sous l'anode présente donc une certaine inhomogénéité : (i) une probable inhomogénéité chimique sous air à cause du phénomène d'échange ionique (cf. chapitres IV et V), (ii) une inhomogénéité de la rugosité multi-échelles et (iii) le champ électrique implémenté sous la surface peut également influencer la mouillabilité. C'est pourquoi les trois paragraphes suivants rappellent les lois appliquées dans le cas des surfaces inhomogènes.

2.1. Influence de l'homogénéité chimique de la surface

Le mouillage des surfaces hétérogènes a été étudié par Cassie et Baxter ^[2] et peut être décrit par leur approche. Prenons le cas d'un matériau composite présentant deux compositions différentes représentées par les couleurs vertes (1) et grises (2) dans le schéma suivant :

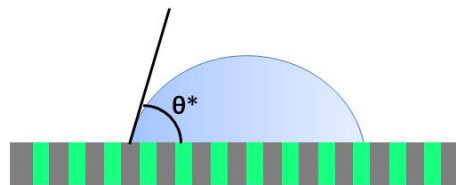


Figure 12 : Schéma de principe du mouillage d'une goutte sur une surface chimiquement inhomogène.

L'angle de contact θ^* est une contribution des deux types de surface :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3a)$$

Où : f_1 et f_2 représentent la fraction de l'aire occupée par les phases 1 et 2.

Il en découle naturellement que $f_1 + f_2 = 1$.

θ_1 et θ_2 sont les angles de contacts des matériaux purs 1 et 2.

2.2. Influence de la rugosité de surface

L'effet de la topographie et du pattern des surfaces peuvent entraîner des comportements super-hydrophiles ou super-hydrophobes ($\theta \geq 150^\circ$) tel que l'effet lotus qui est probablement le plus connu (cf. figure 13 b).^[7] Ces deux comportements sont illustrés dans la figure 13 ci-dessous. Dans les deux cas, lorsque la rugosité augmente l'aire de l'interface solide-liquide A_{SL} par rapport à la surface apparente (A_{SLp} recouverte par la goutte). L'angle de contact de la goutte avec la surface rugueuse va alors augmenter ou diminuer par rapport à l'angle de contact qui aurait été obtenu si cette surface avait été plane : selon si $\theta_Y > 90^\circ$ ou si $\theta_Y < 90^\circ$.

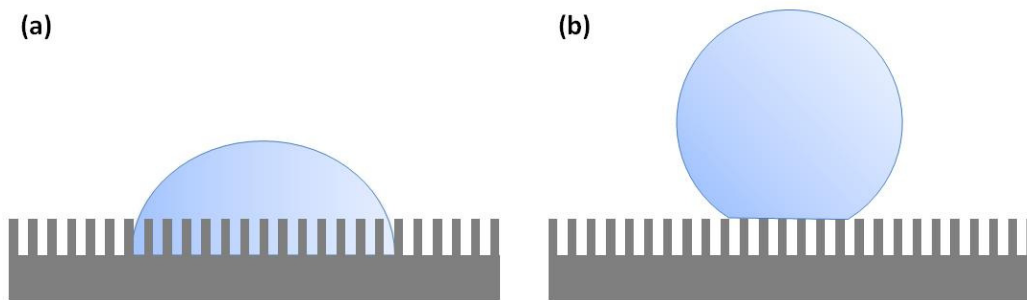


Figure 13 : Mouillage d'une goutte sur des surfaces rugueuses. (a) L'état de Wenzel avec une augmentation de l'aire de l'interface solide-liquide. (b) L'état de Cassie-Baxter où l'air est piégé sous la goutte (surface ultra hydrophobe).

Lorsque la surface est hydrophile, $\theta^* < \theta_Y < 90^\circ$, cet effet est décrit par la loi de Wenzel :

$$\cos \theta^* = r \cdot \cos \theta_Y \quad (4)$$

Où : θ_Y est l'angle d'Young correspondant à une surface idéalement plane.

θ^* est l'angle apparent

r est le ratio entre l'aire de l'interface solide-liquide et l'aire de surface apparente.

Lorsque la surface est hydrophobe, $90 < \theta_Y < \theta^*$, le comportement du liquide change, l'énergie libre de la surface sèche est plus faible que celle de la surface mouillée, on s'attend alors à ce que le liquide se retire de la région rugueuse. La surface rugueuse peut alors être décrite comme un mélange de deux surfaces homogènes, dont l'une est l'air. Il s'agit alors d'un cas particulier de la loi de Cassie-Baxter^[2] et cet effet est décrit par :^[7]

$$\cos \theta^* = -1 + f \cdot (1 + \cos \theta_Y) \quad (3b)$$

Où : f est la fraction de l'aire de surface correspondant au haut des piliers sur le schéma figure 13 (b) ou à l'une des phases de la figure 12 l'autre phase étant l'air.

2.3. Le principe de l'électro-mouillabilité

Dans la littérature, on trouve différents travaux sur le contrôle de la mouillabilité d'un liquide polarisable en fonction de la différence de potentiel. Le système étudié est alors similaire au condensateur. Le liquide polaire est placé entre deux électrodes entre lesquelles une tension est appliquée. Ce procédé est bien connu. Des entreprises commercialisent déjà des lentilles dont le réglage focal est basé sur ce principe. [8, 9]

Dans les années 90, Berge a l'idée d'utiliser une fine couche isolante pour protéger l'électrode métallique conductrice de l'électrolyse sur lequel se fonde le concept d'électro-mouillage sur un diélectrique (EWOD pour ElectroWetting On Dielectric en anglais). [5] Le substrat est généralement composé d'une partie conductrice servant d'électrode, sa partie supérieure est recouverte la plupart du temps d'une couche isolante et hydrophobe. Une fois la goutte de liquide déposée sur le substrat, une aiguille conductrice par exemple, jouant le rôle de la 2^{ème} électrode, est placée à son sommet. Une différence de potentiel entre la partie conductrice et l'aiguille est appliquée, ce qui se traduit par une modification de l'angle de contact du liquide et donc de la mouillabilité (cf. schéma ci-dessous).

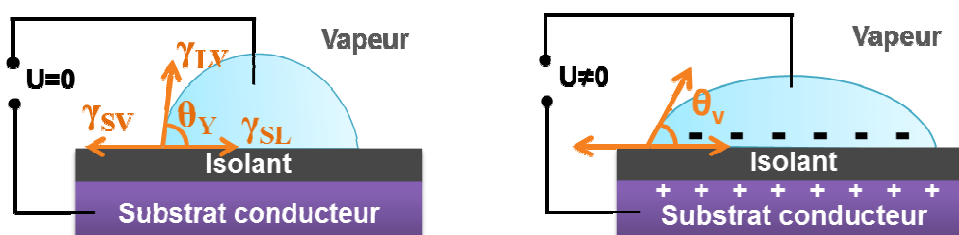


Figure 14 : Schéma de principe des mouillages complet et partiel.

La variation de l'angle de contact en fonction du potentiel appliqué a largement été étudiée. L'équation qui permet de prendre en compte l'influence de la différence de potentiel est l'équation de Lippmann et Young :

$$\cos \theta_v = \cos \theta_Y + \frac{CV^2}{2\gamma_{LS}} \quad (5)$$

Où : θ_v est l'angle de contact mesuré pour une tension V donnée et

θ_Y est l'angle de contact d'Young (mesuré pour $V = 0$),

C est la capacité par unité d'aire (en farads : F),

$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r / d$, avec d l'épaisseur de l'isolant (m).

ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85418782 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \equiv \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$)

ϵ_r est la permittivité relative du diélectrique.

Cette équation de Lippmann et Young prévoit qu'une augmentation continue de la tension mène à un angle de contact de 0° . Néanmoins, expérimentalement un angle de contact limite θ_{sat} est observé. Ce phénomène de saturation de l'électro-mouillage n'est pas complètement expliqué. Plusieurs hypothèses ont été formulées : éjection de gouttelettes (instabilité de la ligne triple à haute tension), injection de charge dans le diélectrique, limite thermodynamique... [10]

2.4. Mesure de l'angle de contact juste après polarisation

Les mesures des angles de contact ont été réalisées avec un goniomètre Krüss DSA 100. Les incertitudes sur les mesures des angles sont généralement de 2° . La mouillabilité des surfaces de deux échantillons polarisés sous air et sous argon a été analysée.

Les lames et les électrodes sont découpées à l'aide d'une pointe diamant. Pour pouvoir réaliser au moins 2 mesures dans la zone polarisée, les wafers de siliciums sont découpés en rectangles suffisamment grands de 1,5 sur 1 cm. Les électrodes et deux lames de microscopes, dont l'une servira de référence, sont préparées et nettoyées la veille du traitement de polarisation selon le protocole de nettoyage adopté lors des analyses AFM (cf. annexe A).

Une première lame sodocalcique a été polarisée sous air à 1 kV à 220°C pendant 30 minutes. Une deuxième lame a été polarisée sous argon à 1,5 kV à 220°C pendant 30 minutes.

D'après les études comparatives menées sur les changements de structure de la région sub-anodique et discutées dans le chapitre IV, nous savons que les 2 échantillons polarisés sous air et sous argon présentent des configurations différentes :

- **Sous air**, la surface subit une modification chimique avec l'apparition de groupements OH et le champ électrique qui a été estimé vers 10^7 V/m est implémenté en profondeur sous la surface (son maximum est situé à $1,5 \mu\text{m}$ sous l'anode).
- **Sous argon**, la surface subit également une modification chimique basée sur la polymérisation du réseau vitreux et la formation de ponts siloxanes. Le champ électrique implémenté de l'ordre de 10^8 V/m est localisé dans les 2 premiers microns sous la surface.

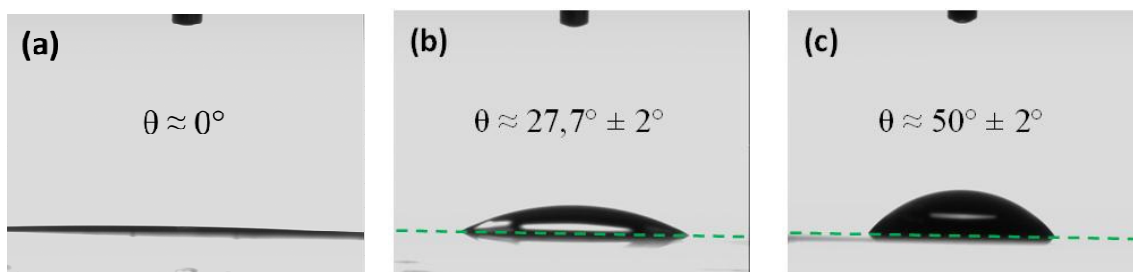
Ces deux systèmes sont illustrés dans les schémas suivants :



Figure 15 : Schémas des interfaces des lames polarisées étudiées respectivement sous air et sous argon.

Les premières mesures de l'angle de contact ont été faites dans les minutes qui suivent la fin du traitement de polarisation. Les résultats ci-après ont été obtenus :

- Pour l'échantillon polarisé sous air :



- Pour l'échantillon polarisé sous argon :

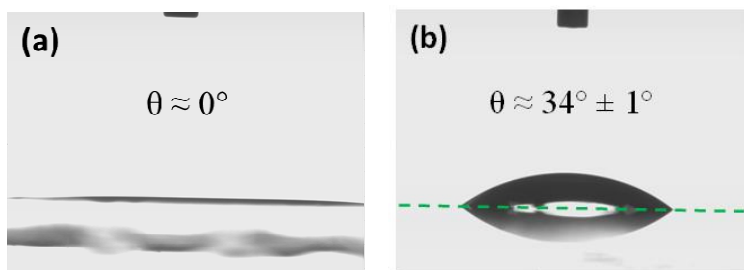


Figure 16 : Image d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée dans la zone polarisée (a), hors de la zone polarisée (b) et sur la surface de la lame de référence (c). Les pointillés verts matérialisent la surface du substrat.

On observe un mouillage total dans les zones polarisées sous air et sous argon pendant plus de 5 heures après polarisation. Alors que la lame de référence montre un angle de contact d'environ 50°.

A l'extérieur de la zone polarisée, une modification de la mouillabilité est également observée :

Sous air, on mesure un angle d'environ 27,7° \pm 2°, tandis que sous argon l'angle mesuré en dehors de la zone traitée est d'environ 37°. Cependant la taille de la lame polarisée sous air est

un petit carré de $2,5 \times 2,5$ cm par rapport à la taille de l'électrode utilisée qui est de $1 \times 1,5$ cm (cf. figure 17). Les mesures hors de la surface polarisée sous air restent donc proches de cette dernière, la ligne triple des gouttes d'eau après dépôt est à environ 1 ou 2 mm du bord marquant la position de l'électrode.

Pour vérifier la portée de modification de la mouillabilité, la taille de la lame polarisée sous argon a été doublée (cf. figure 16). Les mesures hors de la zone polarisée sous argon ont alors pu être réalisées à des distances variant entre 0.2 et 1,5 cm par rapport au bord de l'électrode et ont confirmé la modification de la mouillabilité de surface.

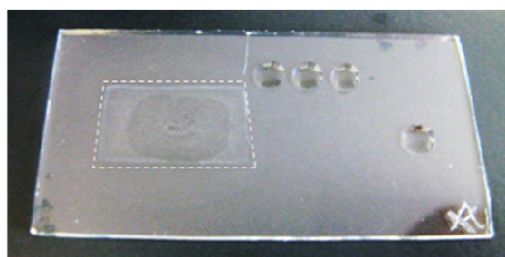


Figure 17 : Photo de l'échantillon polarisé sous argon lors des mesures de l'angle de contact à l'intérieur et à l'extérieur de la zone polarisée signalée par le rectangle blanc en pointillé.

(La largeur de la lame fait 2,5 cm).

Ces mesures confirment que le traitement de polarisation thermique engendre une forte modification de la mouillabilité de la surface traitée, à l'intérieur mais aussi à l'extérieur de la zone polarisée sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Un mouillage total est ainsi observé après polarisation.

Lorsqu'on se rapproche de la zone polarisée et que le dépôt est fait à 1 ou 2 mm à côté de cette dernière, on observe le déversement de la goutte dans la zone polarisée. Ce phénomène a été filmé et les images extraites sont présentées ci-dessous :

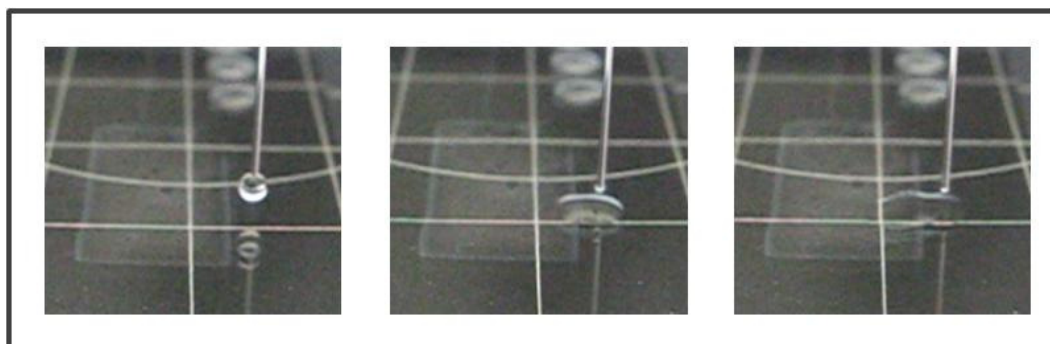


Figure 18 : Images extraites d'un film où une goutte de $3 \mu\text{L}$ d'eau est déposée à la limite de la zone polarisée.

La première image présente la formation de la goutte d'eau milli-Q de 3 μL juste avant son contact avec la surface de l'échantillon. La seconde image correspond au contact de la goutte avec la surface. La dernière image est prise 1 seconde après le contact goutte-surface.

Pour vérifier la portée de ces modifications de la mouillabilité, nous avons déposé des gouttes de 3 μL hors de la zone polarisée en faisant varier la distance du dépôt par rapport au bord de cette zone. Nous avons alors observé un changement de profil des gouttes déposées à proximité du bord de la zone polarisée. La figure 19 illustre cette déformation dans le cas d'une goutte déposée à environ 2,5 mm du bord de l'anode :



Figure 19 : Image du dépôt d'une goutte d'eau de 3 μL à l'extérieur de la zone polarisée. La ligne triple est située à 2 mm de la surface polarisée. Les pointillés oranges matérialisent le profil symétrique de la goutte.

On observe un épanchement de la goutte vers la zone polarisée par rapport à l'étalement symétrique attendu tracé en pointillés orange sur la photo. Ce type de déformation reste observable sur une distance entre la ligne triple de la goutte et le bord de la zone polarisée d'environ 2,5 mm.

Ces mesures indiquent la présence d'un fort contraste de la mouillabilité entre la surface polarisée et l'extérieur. Cette différence de comportement de nos surfaces peut être due soit à la présence du champ électrique (analogie avec l'électro-mouillage) ^[5], soit à un contraste chimique ^[7, 11] ou bien à un mélange des deux phénomènes.

Dans une autre expérience, un volume de 228 μL d'eau milli-Q a été déposé directement dans la zone polarisée. Le comportement du liquide sur la surface a alors été filmé. Les trois images suivantes résument le comportement du substrat polarisé :

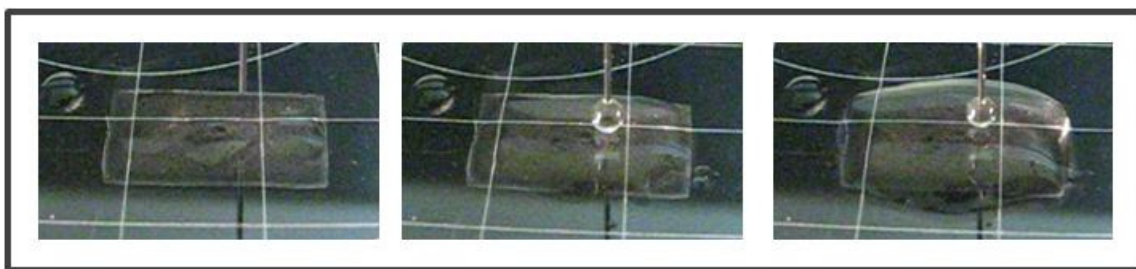


Figure 20 : Images extraites d'un film du dépôt successif de gouttes d'eau dans la zone polarisée. Le volume final d'eau déposé est de 230 μL

La première image correspond au début de l'expérience, la seconde image correspond à un volume d'eau déposé estimé à 85 μL , la troisième montre un volume déposé sur la surface polarisée de 230 μL . Cette expérience indique un net contraste de mouillabilité entre la zone polarisée et le reste de la surface. Les 230 μL d'eau déposés sont en effet confinés à l'intérieur et dans la périphérie immédiate de la zone polarisée (cf. figures 20 et 21).

Dans la figure 21, nous comparons les dépôts du même volume juste après le traitement de polarisation et plusieurs mois après. Les profils des deux gouttes sont très différents. Le contraste de mouillabilité a disparu. Le mouillage est redevenu identique à celui du verre d'origine. De plus, les analyses SHG ont montré une disparition du champ électrique.

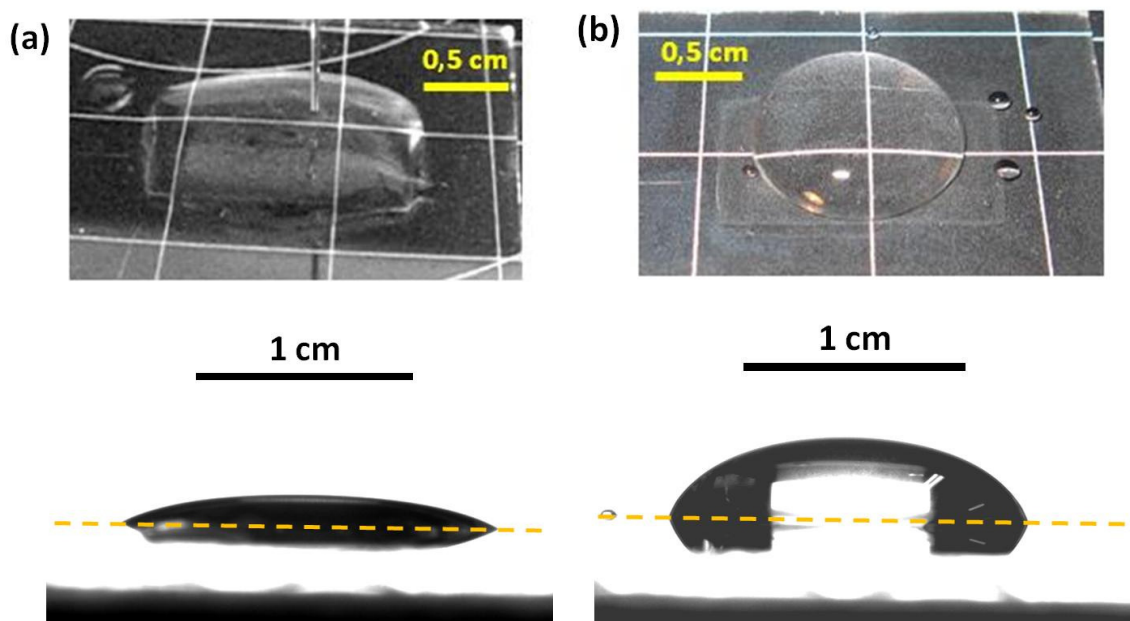


Figure 21 : Photographie du dépôt du même volume d'eau dans la même zone avec (a) et sans champ électrique (b).

Ces mesures confirment que le traitement de polarisation thermique modifie fortement la mouillabilité de l'ensemble de la surface de l'échantillon sous air et sous argon. De plus, l'intérieur de la zone polarisée montre un mouillage total juste après polarisation. Un contraste chimique a également pu être observé à proximité immédiate de l'anode. Ces comportements s'expliquent par la modification chimique de la surface par le plasma de polarisation qui n'est pas limité à la région anodique. Lors de nos mesures aucune influence de la rugosité n'a été mise en évidence. Pour aller plus loin une analyse dans le temps a été réalisée.

2.5. Suivi du mouillage au cours du temps

Les modifications des surfaces dans le temps après traitement de polarisation ont été étudiées pendant cinq jours. En parallèle, nous avons vérifié le signal SHG qui est resté constant pendant toute la durée de l'expérience. La nuit, entre les mesures, l'échantillon est stocké sous vide partiel dans un dessiccateur à joint en silicone. Les résultats obtenus avec l'échantillon polarisé sous argon sont présentés dans la figure 22 ci-dessous :

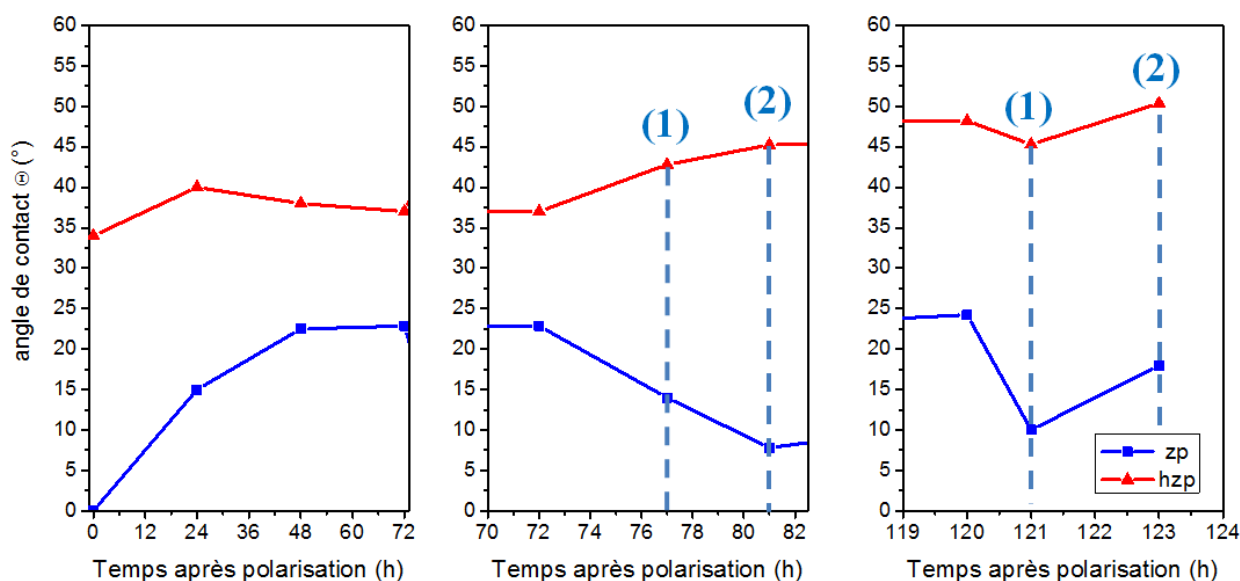


Figure 22 : Évolution de l'angle de contact dans la zone polarisée (carrés bleus) et hors de la zone polarisée (triangles rouges) en fonction du temps après une polarisation sous argon à 1,5 kV à 220°C pendant 30 minutes.

Pendant les 5 premières heures après le traitement de polarisation, la surface de la zone polarisée reste très hydrophile (mouillage total). 24 h après traitement, l'angle de contact mesuré est de 15°. Entre 48 et 72 heures après traitement, l'angle de contact augmente jusqu'à

22,5°. De plus, dans les 72 premières heures après polarisation aucune variation de l'angle de contact à l'extérieur de la zone polarisée n'est observable, sa valeur reste située autour de 37°. Tandis qu'une augmentation significative de l'angle de contact a lieu dans la zone polarisée. Or nous travaillons à l'air ambiant, la variation de l'angle de contact peut donc être expliquée en partie par l'écrantage du champ par des poussières et des impuretés physisorbées sur la surface polarisée.

Pour vérifier cette hypothèse, les surfaces ont été rincées à l'eau milli-Q et séchées par jet d'azote sous hotte à flux laminaire puis, elles ont été placées dans le cas (1) pendant 15 minutes dans le dessiccateur sous vide partiel dynamique et dans le cas (2) cette durée a été portée à 60 minutes (cf. figure 22). Cette expérience est répétée deux fois, à 72 h et à 120 heures après le traitement de polarisation. Dans les deux cas une diminution de l'angle de contact d'au moins 5° est observée à l'intérieur de la zone polarisée (rectangle blanc cf. figure 22). Au contraire, l'angle de contact mesuré à l'extérieur de zone polarisée, a tendance à augmenter malgré le « lavage » à l'eau milli-Q.

Cette variation de l'angle de contact va dans le sens d'une explication par l'adsorption d'impuretés sur la surface nettoyées lors du rinçage et/ou par l'augmentation de la quantité d'eau physisorbée présente en surface. Cela signifie que le champ électrique attire les molécules présentes dans le milieu ambiant qui restent adsorbées sur la surface polarisée.

Cette étude a montré que le traitement de polarisation provoque un mouillage total dans la zone polarisée stable jusqu'à 5 heures après traitement. Notons que le confinement de l'eau dans la zone polarisée ouvre des perspectives intéressantes notamment dans le cadre de la miniaturisation de réacteur chimique. De manière très simple, le contrôle de la taille de l'électrode pourrait permettre de contrôler la dimension et le volume du réacteur.

Pour aller plus loin dans la caractérisation des propriétés de mouillabilité des surfaces polarisées, des études comparatives plus poussées seront nécessaires. Notamment, pour discuter et/ou contrôler l'influence des modifications chimiques, de rugosité et l'effet du champ électrique en surface.

Par exemple, un échantillon pourrait être polarisé, puis dépolarisé en suivant pour enlever la contribution du champ électrique lors des mesures de l'angle de contact. On s'attendrait alors à un comportement de mouillabilité similaire à celui des lames activées par un traitement UV-

ozone. Juste après ce type de traitement, la modification chimique de la surface induit un mouillage total qui disparaît totalement un jour après traitement. L'énergie de surface pourrait ainsi être déterminée en mesurant les angles de contact de différents liquides. De plus, ce système permettrait de comparer l'influence du champ électrique sur des solvants présentant des polarités différentes.

3. Étude de l'influence du champ électrique à la surface du verre

Pour observer l'effet du champ électrique sur les molécules adsorbées à la surface d'un verre polarisée dans des conditions optimales il faudrait obtenir une monocouche homogène de molécules présentant une réponse optique facilement mesurable. Nous avons ainsi réalisé une étude préliminaire sur la molécule de RuPZn.

Cette molécule dont le nom complet est : ruthénium(II) [5-(4'-éthymyl-(2,2';6',2''-terpyridinyl))-10,20bis(2',6'-bis(3,3-diméthyl-1-butyloxy)phenyl)porphinato]zinc(II)-(2,2';6',2''-terpyridine)²⁺bis-hexafluorophosphate appartient à la famille des (polypyridyl)metal-(porphinato)zinc(II). Elle a été synthétisée par l'équipe du Pr. Therien à l'université de Duke aux États-Unis. [12] Sa structure moléculaire est présentée dans la figure 24. [13]

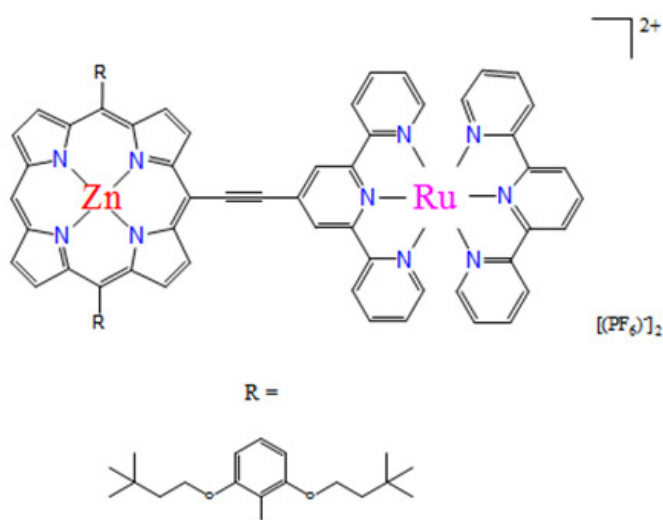


Figure 23 : Schéma de la molécule de RuPZn pour laquelle $M = Ru$. [13]

Cette molécule est composée de deux unités de (porphinato)zinc(II) notée **PZn** et de ruthénium(II)polypyridyl notée **Ru** connectées entre elles par un groupement acétylène ($C\equiv C$). Cette structure permet l'alignement des deux chromophores dipolaires en arrangement tête-à-queue ce qui se traduit par une communication électronique dans l'ensemble de la molécule. L'absorption électronique de ce type de composé montre un fort mélange entre la force de l'oscillateur **PZn** avec la bande de résonance de charge de **Ru**. [12]

Les spectres d'absorbance du RuPZn dans l'acétonitrile ont été réalisés pour différentes concentrations sur un spectromètre d'absorption UV-visible double faisceau PerkinElmer Lambda 650. La figure 25 présente les résultats obtenus ainsi que le tracé du maximum des

coefficients d'absorption atteint à 427 nm en fonction de la concentration en RuPZn des solutions :

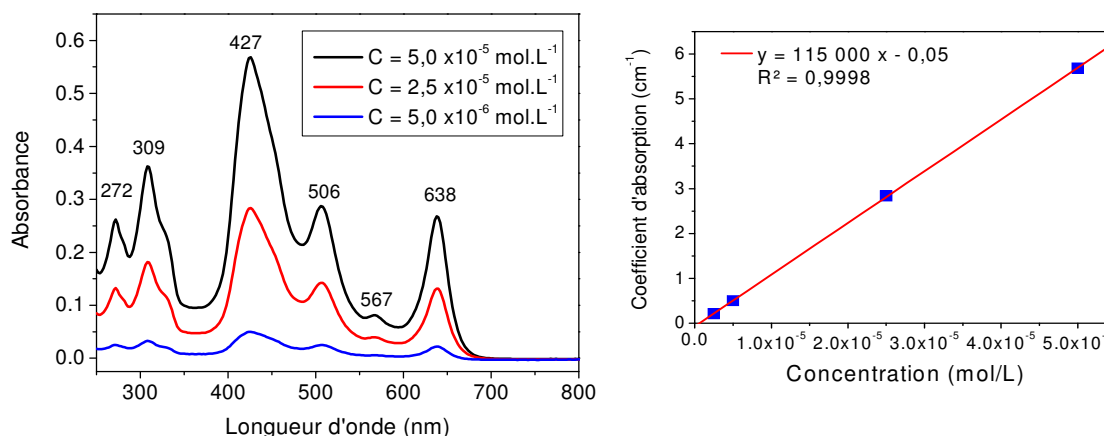


Figure 24 : Spectres d'absorbance des solutions de RuPZn dans l'acétonitrile et le tracé du maximum à 427 nm des coefficients d'absorption en fonction de la concentration des solutions en RuPZn associée.

Nos résultats sont en accord avec les travaux de Ducan et al. [13, 14] qui ont déjà étudié l'absorption du RuPZn dans l'acétonitrile et déterminé un coefficient d'extinction molaire $\epsilon \approx 105\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Dans notre étude, la loi de Beer-Lambert donne un coefficient d'extinction molaire légèrement supérieur $\epsilon \approx 115\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

La bande principale à 427 nm est la bande dite de Soret qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la porphyrine. Les deux bandes à 272 et 309 nm sont attribuées aux transitions localisées $\pi \rightarrow \pi^*$ de la terpyridine. La bande à 506 nm est la bande due au transfert de charge du métal, le ruthénium(II) vers le ligand. La bande à 640 nm et la faible contribution à 567 nm sont attribuées à d'autres transitions de la porphyrine.

- Le tableau suivant regroupe l'attribution des bandes d'absorbance caractéristiques de la molécule de RuPZn :

| λ (en nm) | Attributions [12-14] |
|-------------------|--|
| 272 et 309 | Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la terpyridine |
| 427 | Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine (bande de Soret) |
| 506 | Transfert de charge du métal vers le ligand (noté MLCT) |
| 567 et 638 | Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine |

Tableau 3 : Table d'attribution des bandes d'absorption du RuPZn.

Les dépôts de RuPZn ont été réalisés par "spin-coating". Cette technique repose sur l'étalement d'une solution par la force centrifuge. Concrètement, elle consiste à déposer un volume donné au centre du substrat ; la mise en rotation de ce dernier va permettre à la solution de s'étaler sur la surface. Le surplus de solution se retrouve alors éjecté. Le schéma suivant illustre ce fonctionnement :

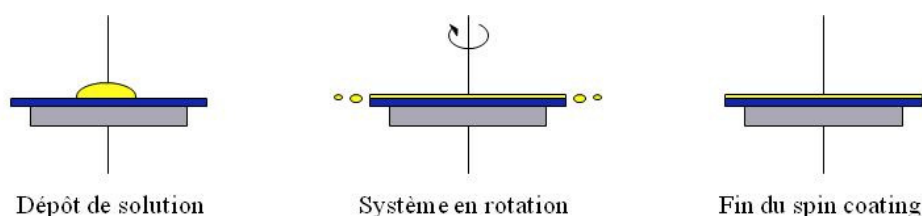


Figure 25 : Principe de la formation de couches minces par "spin-coating".

Les paramètres utilisés lors des dépôts de RuPZn sont :

- une accélération de $5\,000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- une vitesse de rotation de $1\,000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$
- un temps de rotation de 15 secondes
- $50 \mu\text{L}$ d'une solution de RuPZn à $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été déposée.

L'absorbance de la molécule en solution a alors pu être comparée aux dépôts sur la surface d'un verre avant et après polarisation. Deux types de verres ont été utilisés : les lames sodocalcique (ou Soda Lime) et l'Infrasil 301[®].

3.1. Dépôts du RuPZn sur une lame sodocalcique polarisée

Les spectres d'absorbance de la molécule de RuPZn en solution et des dépôts sur une lame non traitée puis sur une lame polarisée à 220°C avec une tension de $1,4 \text{ kV}$ pendant 30 minutes sont présentés dans la figure 26 ci-après. Les absorbances mesurées sont très faibles de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} . Pour plus de clarté, les spectres sont normalisés par rapport à la bande des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine vers 427 nm :

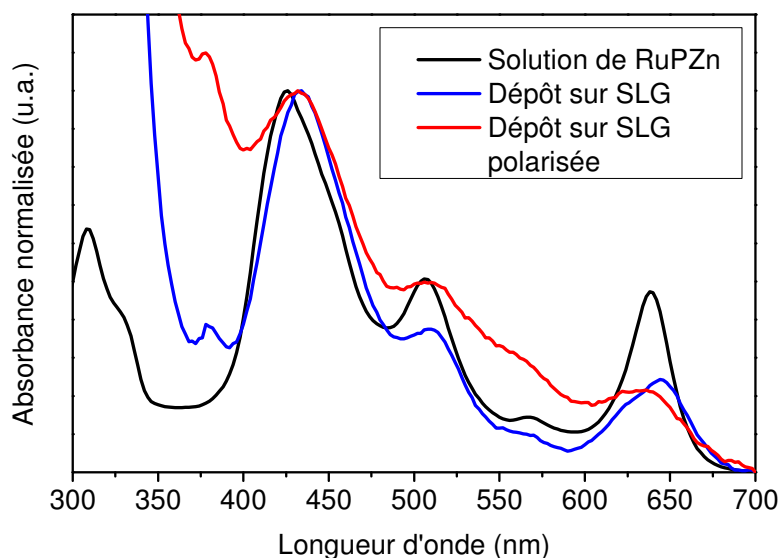


Figure 26 : Spectres d'absorbances de la solution de RuPZn et des dépôts sur des lames sodocalciques avant et après polarisation.

La lame sodocalcique absorbe les basses longueurs d'onde inférieures à 350 nm, les bandes à 272 et 309 nm sont donc masquées par le substrat. La lame de microscope polarisée montre un important fond de diffusion entre 350 et 700 nm. L'artefact visible vers 375 nm est dû au changement de filtre du spectromètre.

Après le dépôt de la molécule de RuPZn sur la surface non polarisée du soda lime (cf. spectre bleu) nous observons plusieurs variations spectrales :

- La bande de Soret est légèrement déplacée vers les hautes longueurs d'ondes.
- Les bandes à 506 et 640 nm voient leurs formes changer et leurs intensités diminuer.
- Un léger effet bathochrome est visible sur le spectre d'absorbance de la molécule de RuPZn déposée par rapport à son spectre en solution.

L'absorbance du dépôt de RuPZn sur la lame polarisée correspond au spectre rouge. Le traitement de polarisation induit des pertes optiques par diffusion qui masquent les éventuels changements d'absorbance. De ce point de vue, l'Infrasil 301[®] polarisé ne présente pas ce problème de diffusion après polarisation. Il conserve une bonne transmission.

3.2. Dépôts de RuPZn sur un Infrasil polarisé

La solution de RuPZn a donc été déposée sur une lame d'Infrasil 301[®] non polarisée puis sur une lame polarisée à 300°C avec une tension de 3,5 kV pendant 1 h 30 minutes. La figure 27

qui suit, restituée les spectres d'absorbance enregistrés en polarisation P à un angle d'incidence de 0° des deux dépôts avec leurs lignes de bases utilisées pour s'affranchir de l'absorption du substrat :

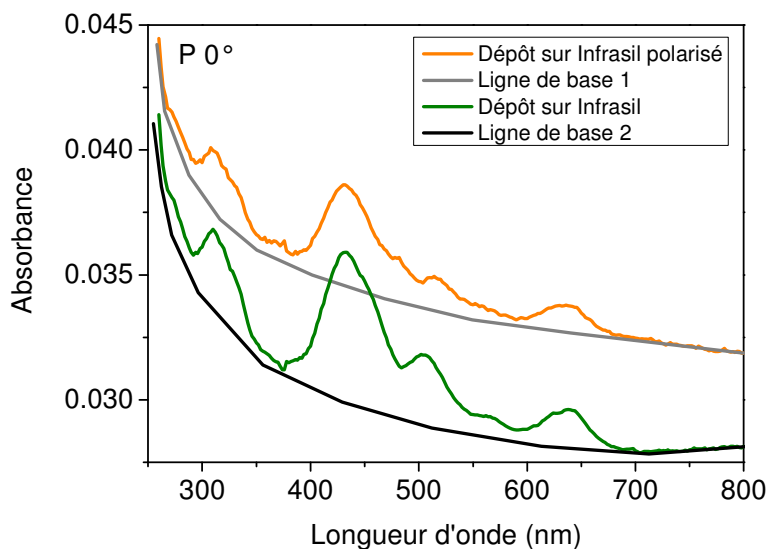


Figure 27 : Spectres d'absorbances des dépôts sur une lame Infrasil 301® (en vert) et sur une lame Infrasil 301® polarisée (en orange) ainsi que les lignes de bases associées.

Après correction des lignes de base, les spectres d'absorbance ont été normalisés par rapport à la bande de Soret (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine vers 427 nm) et retracés entre 380 et 750 nm dans la figure 28. Les bandes situées à 309 et 427 nm sont trop dépendantes des lignes de bases pour être étudiées. En revanche une bonne correspondance est observée pour les autres bandes.

Les dépôts sur les lames d'Infrasil 301® polarisée et non polarisée montrent des spectres similaires. Comme sur les lames sodocalciques, nous retrouvons les mêmes légers décalages de la bande de Soret vers les hautes longueurs d'onde dus aux effets bathochromes lors des dépôts sur les lames d'Infrasil 301®. La bande à 638 nm diminue en intensité lors du dépôt sur la lame de référence mais ne change pas sur la lame polarisée.

En revanche une forte variation est visible sur la bande d'absorption due au transfert de charge métal-ligand : le spectre du dépôt sur la lame polarisée indique en effet une nette diminution de l'intensité de cette bande qui se déplace de 10 nm vers les grandes longueurs d'onde.

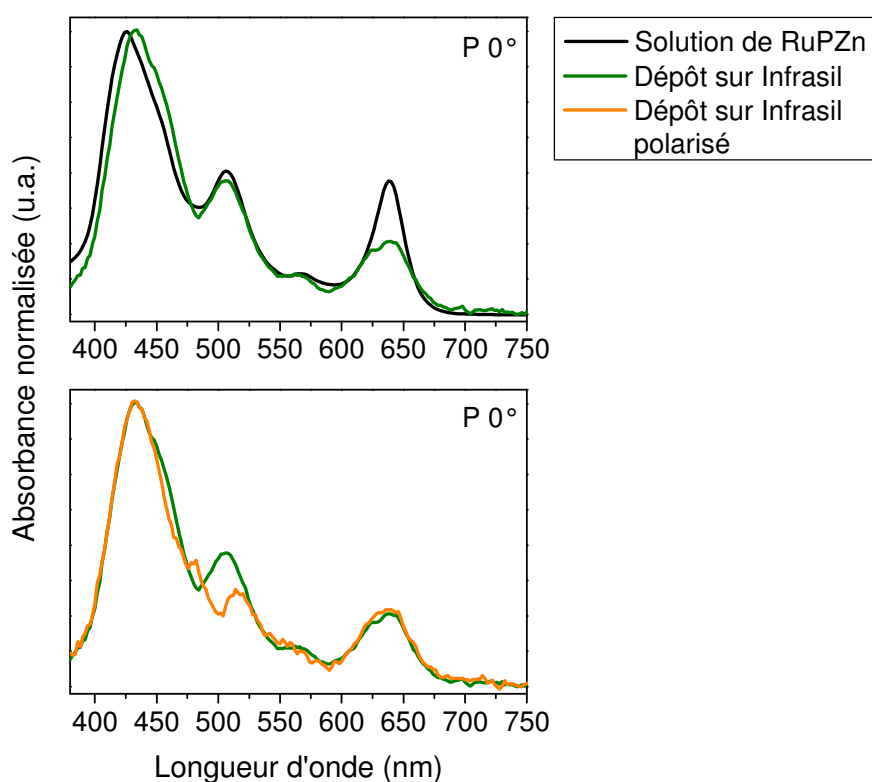


Figure 28 : Spectres d'absorbance de la solution de RuPZn (**en noir**) et des dépôts sur une lame Infrasil 301[®] (**en vert**) et sur une lame Infrasil 301[®] polarisée (**en orange**).

Les variations des maxima d'absorption sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

| λ (en nm) | | | Attributions |
|-------------------|----------|-------------------|---|
| Solution | Infrasil | Infrasil polarisé | |
| 427 | 434 | 434 | Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine |
| 506 | 506 | 516 | Transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) |
| 567 | ~ 567 | — | Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées de la porphyrine |
| 638 | 638 | 638 | |

Tableau 4 : Récapitulatif des bandes d'absorbances principales de la molécule de RuPZn en solution, déposée sur une lame Infrasil 301[®] non-polarisée et polarisée.

Ces résultats traduisent le fait que la surface polarisée de l'Infrasil 301[®] ne modifie pas les bandes liées aux transitions électroniques de la partie organique de la molécule de RuPZn. Cependant, ils montrent aussi que la surface polarisée induit une variation nette de la bande du transfert de charge du métal vers le ligand.

Or dans les chapitres précédents, nous avons vu que le traitement de polarisation entraîne dans le cas de la polarisation de l'Infrasil 301[®] l'implémentation d'un champ électrique interne de l'ordre de 10^8 V/m.

Deux effets peuvent dès lors être à l'origine de cette variation de la bande MLCT et/ou se combiner :

- L'interaction entre le champ électrique implémenté et l'ion métallique de la molécule de RuPZn peut perturber le transfert de charge entre le métal et le ligand.
- Une autre possibilité serait que les molécules de RuPZn s'orientent dans une direction préférentielle sous l'action du champ électrique implémenté.

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse d'une éventuelle orientation des molécules de RuPZn, sur la surface polarisée, nous avons réalisé une étude plus approfondie de l'absorbance du dépôt de RuPZn sur la surface polarisée en faisant varier l'angle et la polarisation d'incidence. Cette méthode a déjà été utilisée pour suivre la relaxation (l'orientation) des chromophores dans un dépôt de polymères après un traitement de polarisation. ^[15]

Les schémas a, b et c présentent le principe de cette analyse en fonction des polarisations incidentes P et S dans le cas d'une analyse en transmission classique (a) qui correspond à un angle d'incidence de 0° et avec un angle d'incidence de 60° (b et c) :

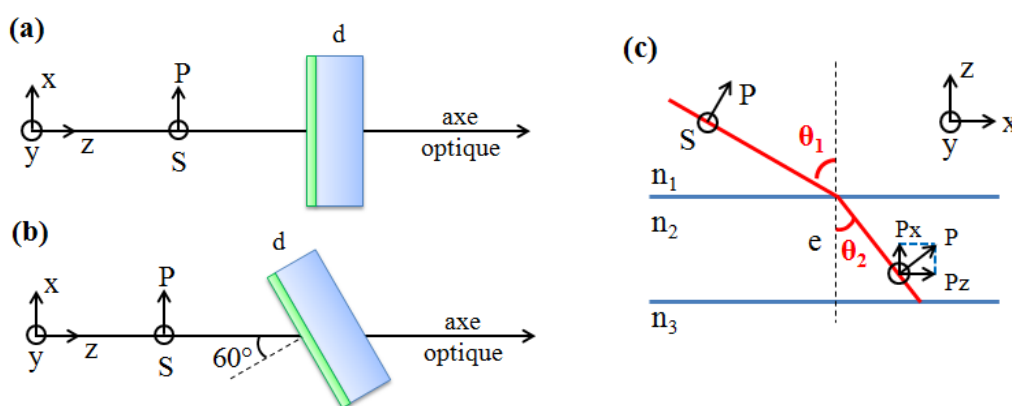


Figure 29 : Schéma de principe de l'analyse UV-visible en polarisation S et P aux angles d'incidence de 0° et 60° d'une couche déposée sur un substrat.

Le principe de cette analyse est relativement simple, lorsque l'échantillon est analysé en transmission ($\theta_1 = 0^\circ$ cf. figure 29 a et c), les polarisations P et S sondent les composantes suivant les axes x et y respectivement. La comparaison entre ces deux analyses apporte donc

une information sur l'homogénéité du dépôt dans le plan ($x ; y$). Dans notre cas, les différences d'absorption sont les mêmes ce qui confirme sans surprise l'homogénéité du dépôt de RuPZn par spin-coating.

Lorsque l'analyse de l'absorbance UV-visible est réalisée à un angle d'incidence de 60° (cf. figure 29 b) le faisceau polarisé S sonde toujours la composante suivant l'axe y . En revanche, la polarisation P qui traverse le dépôt de RuPZn se décompose en deux composantes P_x et P_z illustrées dans par schéma c de la figure 29. Dès lors si la molécule possède une orientation particulière, les composantes P_x et P_z ne seront pas équivalentes et induiront une variation de la bande d'absorption.

Observons les résultats obtenus pour notre dépôt de RuPZn :

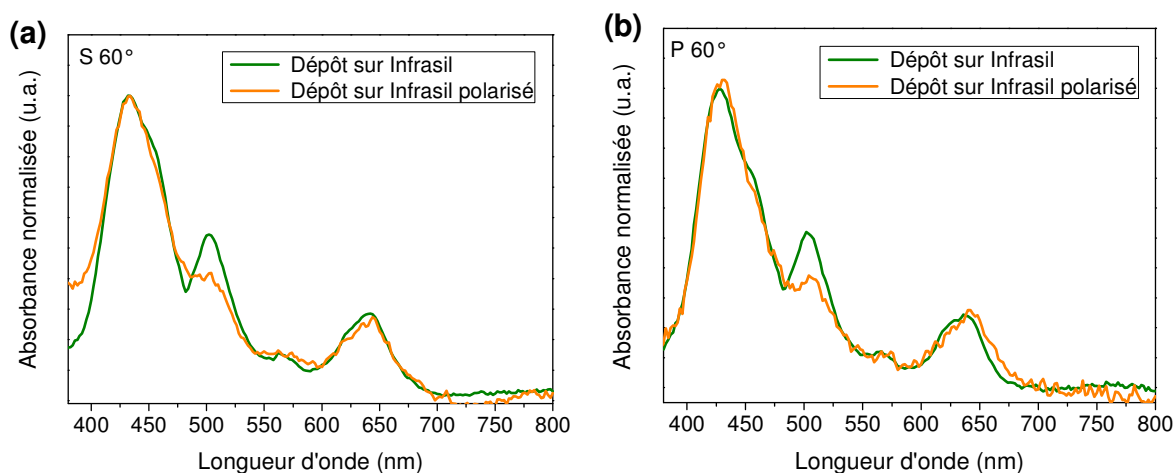


Figure 30 : Spectres d'absorbance des dépôts de RuPZn sur une lame Infrasil 301[®] (en vert) et sur une lame Infrasil 301[®] polarisée (en orange) à un angle d'incidence de 60° en polarisation S (a) et P (b).

Comparons les spectres d'absorbance des dépôts effectués sur le substrat polarisé et sur le substrat non polarisé : les mêmes variations spectrales sont observées pour tous les angles et les polarisations d'incidence.

Nous pouvons donc en conclure que la variation d'intensité observée entre le dépôt réalisé sur les surfaces non polarisée et polarisée de l'Infrasil 301[®] est due à la présence du champ électrique implémenté qui modifie le transfert de charge du métal vers le ligand.

4. Étude de la réactivité de la surface polarisée

4.1. Rappel sur les surfaces de silices

La surface d'une silice vitreuse SiO_2 est constituée de ponts siloxanes Si-O-Si et d'entités silanols. Ces groupements Si-OH de surface sont susceptibles de se présenter sous trois différentes formes ^[16-18] répertoriées dans la figure ci-après :

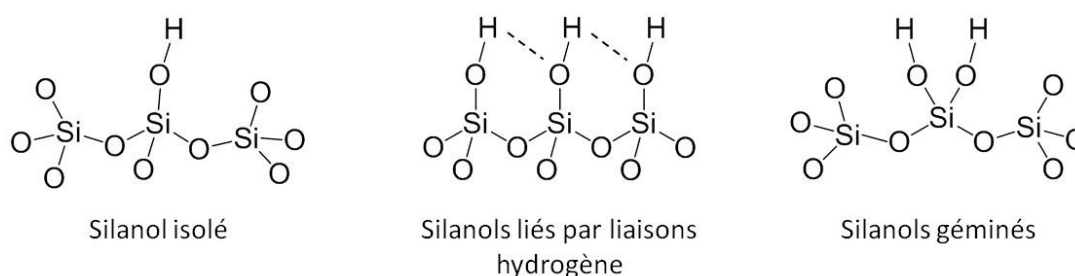


Figure 31 : Représentation des trois types de fonction silanol de surface.

On distingue alors deux types de groupement silanol : ^[16-18]

- Les silanols pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des oxygènes pontants et une quatrième avec un groupement hydroxyle.
 - Ils peuvent être isolés, c'est-à-dire entourés de pont siloxane, dans ce cas, ils ne sont pas perturbés par des liaisons hydrogènes.
 - Ou bien, deux groupements hydroxyles (liés à des atomes différents de silicium) sont suffisamment proches pour se lier par liaisons hydrogènes.
- Les silanols géminés pour lesquels deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ce type de silanol de surface est généralement minoritaire. ^[16, 17]

La surface des verres est hautement énergétique et son observation directe n'est possible qu'en fracturant le verre sous ultra vide ou en réalisant une abrasion. Dans l'air ambiant, cette surface est recouverte de plusieurs couches d'eau adsorbées et de molécules physisorbées.

L'image ci-dessous illustre un état de surface plus réaliste d'un verre silicate :

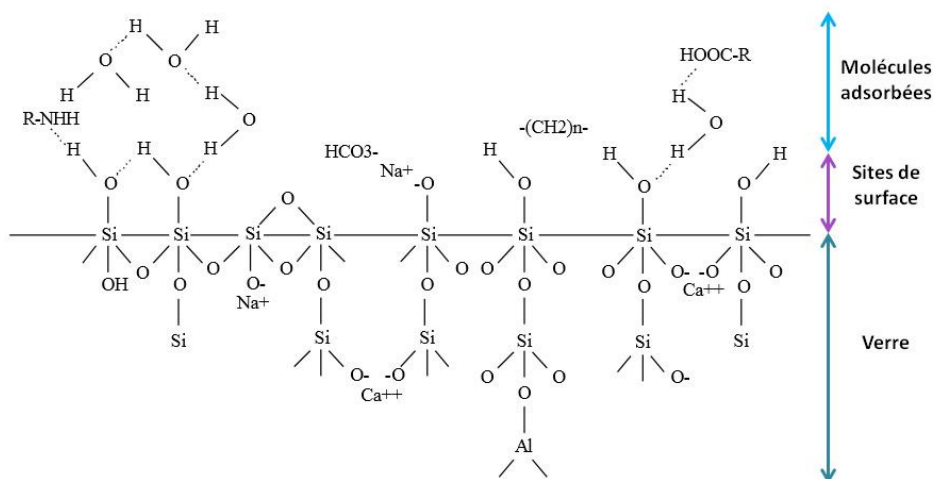


Figure 32 : Représentation schématique d'une surface de verre sodocalcique réelle. [18]

Les différents sites de la surface d'un matériau vitreux rendent possibles plusieurs types d'interactions dont la nature des forces mise en jeu est différente :

- Les interactions physique de type Van der Waals.
- Les liaisons hydrogènes (en pointillées sur le schéma ci-dessus)
- Les sites chargés tels que Si-O^- peuvent donner lieu à des échanges ioniques par attaque électrophile (remplacement du cation Na^+ par un autre cation ou un H^+ cf. figure 32).

Les fonctions silanols de surface peuvent réagir avec les composés organosilanes préalablement hydrolysés pour générer des liaisons siloxanes ce qui permet un greffage covalent entre la surface de la silice et des composés organiques. Cependant, la surface du verre conservée à l'air ambiant est forcément polluée (cf. figure 32). Elle nécessite donc un "nettoyage" rigoureux.

4.2. Démarche expérimentale

Pour prouver la réactivité de la surface polarisée, nous avons cherché à réaliser un greffage covalent entre une molécule organique et la surface du verre polarisée. Dans ce cadre nous avons réfléchi à une démarche d'analyse et de caractérisation multidirectionnelle pour pouvoir obtenir un maximum d'information sur le comportement de la molécule en surface.

Contrairement aux techniques d'activation par plasma qui modifient la surface chimiquement, le traitement de polarisation induit en plus des modifications topologiques et implémente aussi un champ électrique dans la région sub-anodique.

La présence de ce champ électrique est dès lors susceptible d'influencer :

- (i) l'efficacité du greffage en attirant/repoussant les molécules dans le bain réactionnel et/ou
- (ii) le comportement des molécules après greffage, notamment leur orientation.

4.2.1. Choix de la molécule

Pour pouvoir observer l'influence du champ électrique sur l'orientation des molécules greffées. Nous avons choisi une molécule possédant un fort transfert directionnel de charge active en optique non-linéaire pour essayer de caractériser, via des analyses SHG, l'orientation de la molécule sur la surface.

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec un chromophore dérivé de la molécule 4-(4-Nitrophenylazo) aniline, le Disperse Orange 3 (DO3). Cette molécule est constituée de trois groupements : un système π -conjugué qui permet un transfert de charge d'une amine primaire, NH_2 , (groupement électro-donneur) vers un groupement nitro (NO_2) électro-attracteur (cf. figure 33). Ce chromophore dipolaire présente la particularité d'avoir un transfert de charge très directionnel.

DO3 : Disperse Orange 3

Formule : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$

($M = 242,24 \text{ g/mol}^{-1}$)

Aspect : poudre rouge

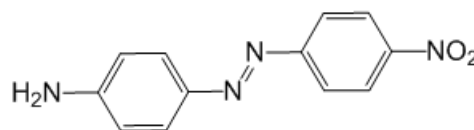


Figure 33 : Représentation de la molécule de DO3.

Pour réaliser le greffage de ce chromophore sur la surface, la molécule de DO3 a été modifiée pour former un précurseur éthylénique $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3$ utilisé pour réaliser les greffages. La structure est présentée dans la figure ci-dessous :

SK1 : Formule : $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3$ ($M = 437,54 \text{ g.mol}^{-1}$)

Aspect : poudre rouge

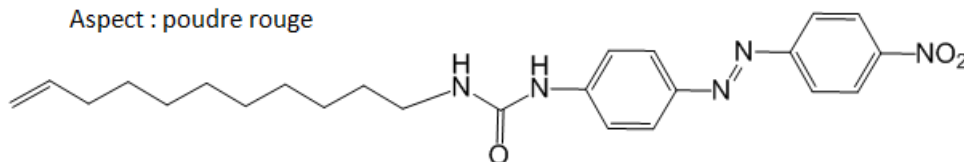


Figure 34 : Précurseur éthylénique SK1 synthétisé par Sergei Kravchenko à partir de la molécule de DO3.

Ce précurseur éthylénique stable sous sa forme insaturé a été synthétisé par Sergei Kravchenko en stage post doctorale dans l'équipe de Luc Vellutini du groupe C2M à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux. Ce chromophore se compose d'une tête

dipolaire similaire au DO3 liée, via un groupement urée, à une chaîne carbonée insaturée composée de 11 atomes de carbone.

Lors du greffage, les chaînes alkyles du précurseur sont susceptibles de former des interactions de Van der Waals stabilisantes entre elles. Les fonctions urées forment des interactions stabilisantes entre elles par liaisons hydrogènes entre l'oxygène et les deux hydrogènes liés aux atomes d'azote. Ces interactions stabilisantes sont susceptibles d'aider à la formation et à l'orientation des molécules lors du greffage, on obtient alors une couche auto-assemblée greffée sur la surface (SAMs pour "Self-Assembled Monolayers" en anglais).

4.2.2. Modèle d'étude envisagé

Considérons un greffage covalent idéal, si une SAMs homogène possédant une réponse ONL suffisamment importante est greffée sur la surface d'un verre polarisé, un système ONL composé d'au moins deux couches présentant une réponse d'ONL devrait alors être obtenu (cf. figure 35 b).

Dès lors, deux phénomènes peuvent être à l'origine du signal de génération de second harmonique : ^[19]

- (i) L'interaction classique entre la susceptibilité d'ordre trois du verre $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$ et un champ électrique statique dû à l'espace de charge créé dans la région sub-anodique lors de la polarisation du verre (terme a de l'équation 6).
- (ii) L'orientation d'entités polarisables qui correspond au terme b dans l'équation 6. Il s'agit dans notre cas des molécules greffées sur la surface du matériau qui possèdent une réponse d'ONL moléculaire β .

Le $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ s'exprime alors suivant l'équation : ^[19]

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = \underbrace{3 \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \cdot E_{\text{int}}}_{a} + \underbrace{N \cdot \beta \cdot L(E_{\text{loc}})}_{b} \quad (6)$$

Où : E_{int} : est le champ statique dû à une déplétion d'espèce mobile,

E_{loc} : le champ local de l'entité orientée,

N : le nombre de dipôle par unité de volume,

β : l'hyperpolarisabilité effective corrigée du champ local (réponse ONL moléculaire),

L : le facteur d'orientation.

Il faut se rappeler qu'après le traitement de polarisation nous avons observé une modification de la mouillabilité à l'intérieur mais aussi à l'extérieur de la zone polarisée. Les molécules sont donc susceptibles de se greffer sur l'ensemble de la surface du verre traité par polarisation. Dans ce cas, deux types de systèmes seront observés :

- Hors de la zone polarisée, une SAMs ONL pourra éventuellement générer une réponse SHG.
- Dans la zone polarisée, le signal de la SAMs ONL s'ajoutera à celui du substrat polarisé.



Figure 35 : Schéma de principe d'une SAMs active en ONL greffée (verte) sur la surface d'une lame de verre à l'extérieur (a) et à l'intérieur (b) de la zone polarisée (violette).

4.2.3. Choix des techniques de caractérisation

L'étude de ce type de système est complexe et nécessite une approche comparative multi-expérimentale. Où, chaque technique apporte des informations complémentaires sur le greffage. De plus, pour caractériser la SAMs dans la zone polarisée et déterminer l'orientation moléculaire, il faut prévoir un système de références adapté à chacune des techniques de caractérisation.

Nous avons envisagé un ensemble de techniques analytiques permettant de sonder différents paramètres :

- **La Microscopie à Force Atomique (AFM)** qui permet de caractériser l'état de surface. En effet, le greffage des molécules modifie la topographie de surface.
- **L'ellipsométrie** est généralement utilisée pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche. Cependant cette technique est limitée puisqu'elle nécessite de connaître l'indice du substrat avec précision et/ou la présence d'un fort contraste d'indice entre la monocouche et le substrat. Or, dans notre cas nous ne connaissons pas l'indice réfraction de la SAMs déposée et d'après les tests préliminaires effectués le

contraste d'indice entre nos substrats et la SAMs n'est pas suffisant. Cette technique ne sera donc pas utilisée.

- **La mesure des angles de contact** est une mesure macroscopique classique. Elle permet de détecter le changement de mouillabilité de la surface après greffage. Cette expérience est donc généralement utilisée comme test rapide pour déterminer l'homogénéité du greffage sur la surface. Néanmoins pour cela, il faut d'abord pouvoir déterminer une mesure de référence et donc connaître la valeur de l'angle de contact sur une surface greffée et homogène.
- **La spectroscopie UV-visible** sera utilisée en transmission comme nous l'avons vue lors de l'étude de l'adsorption des molécules de RuPZn dans le paragraphe 3.
- **Les analyses de Spectroscopie InfraRouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)** permettent de détecter l'absorption IR d'une monocouche de molécule greffée sur un substrat PM-IRRAS. Cette technique peut également être utilisée pour remonter à l'épaisseur et l'orientation des molécules greffées sur la surface. ^[20, 21]
- **La mesure des franges de Maker (analyses macro-SHG)** est une technique extrêmement sensible à l'orientation et la symétrie du système ONL étudié. ^[19] Cette analyse sera donc sensible à l'orientation de la partie chromophore des molécules.

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de réaliser l'ensemble de ces études et de relier toutes ces techniques. Cependant dans la suite de ce chapitre, nous discuterons des premiers tests de greffage réalisés et caractérisés par les principales techniques de caractérisation : AFM, spectroscopie UV-visible, PM-IRRAS et étude du signal SHG. Chacune de ces techniques d'analyse permet de sonder des paramètres particuliers du système :

- (i) **La présence des molécules sur la surface** peut ainsi être détectée par des études : d'AFM, de PM-IRRAS, du signal SHG et de spectroscopie UV-visible.

- (ii) **L'homogénéité de la couche greffée** peut être estimée à plusieurs échelles : L'AFM sonde ainsi une zone carrée d'une dizaine de microns de côté. Les analyses SHG sondent une zone d'environ 150 microns de diamètre. Les analyses par spectroscopie UV-visible sondent des distances de l'ordre du centimètre.

4.2.4. Greffage covalent par silanisation

L'activation des surfaces est une étape clé pour la réalisation du greffage. En effet, cette étape influence directement les propriétés et la qualité du revêtement généré lors du greffage. L'activation permet d'éliminer les dernières traces de contaminants organiques qui pourraient nuire ou empêcher la réaction des molécules avec la surface. De plus, elle permet également d'augmenter la réactivité de la surface en générant la création de groupements silanols. L'activation classique utilisée pour le greffage des SAMs est le traitement UV-ozone sous air qui préserve l'intégrité des surfaces.

Les surfaces des verres comportent naturellement des groupements Si-OH en surface et une couche de molécules d'eau physisorbée (cf. paragraphe 4.1). Ces sites silanols présents sur la surface du verre sont utilisés pour les réactions de greffage. En effet, les organosilanes réagissent avec les groupements OH pour former des ponts siloxanes Si-O-Si, chimiquement très stables. La surface du verre peut donc réagir avec des fonctions de types chloro- ou alkoxy-silanes.

Un organosilane est un composé de formule $R-Si(X)_3$ où X est un groupement hydrolysable (par exemple un alkoxy ou un halogénure) et R un groupement non hydrolysable. Selon les applications ou les propriétés envisagées la fonction du groupement R peut être adaptée.

Lorsqu'un organosilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu, est une réaction d'hydrolyse des groupements alkoxy ou halogénure en silanol (Si-OH). Par la suite, le silane peut se condenser sur lui-même pour former des oligomères ou réagir sur une surface d'oxyde, on parle alors de greffage covalent.

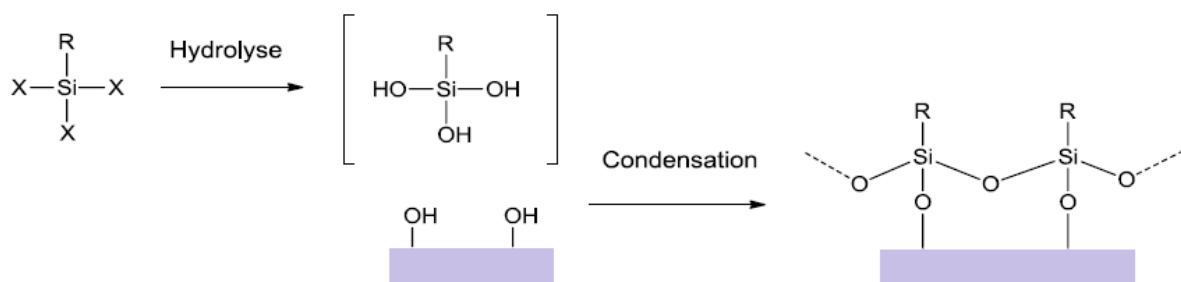


Figure 36 : Réaction de silanisation.

Les silanes possèdent trois groupements hydrolysables et sont donc susceptibles de créer trois liaisons covalentes. Ces trois fonctions peuvent alors réagir avec les molécules voisines, le substrat ou rester libres (limitation de la réaction par encombrement stérique). Les silanes peuvent ainsi former un réseau tridimensionnel de liaisons covalentes dans la continuité du réseau vitreux par formation de ponts oxygènes, par exemple, des ponts siloxanes (Si-O-Si). Lors de nos études préliminaires sur le greffage du précurseur éthylénique insaturée SK1 nous avons utilisé comme tête de greffage une fonction : $-\text{SiCl}_3$.

4.2.5. Les substrats utilisés

Chacune de nos techniques d'analyse possèdent son propre substrat adapté. La caractérisation des greffages se fera donc sur quatre types de supports différents :

- **Substrats de silicium** (substrat activé par UV-ozone)

Ces substrats sont fournis par la société BT Electronics. Ceux sont des wafers de silicium non dopés qui se présentent sous la forme de carrés de 1 sur 1 cm polis sur une seule face et de 500 μm d'épaisseur. Ces substrats sont recouverts d'une couche native de SiO_2 généralement d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre sur laquelle les greffages sont réalisés. L'intérêt de ces supports est qu'ils présentent une rugosité extrêmement faible de l'ordre de 0,2 à 0,3 nm. Ils servent donc de substrat de référence pour les études d'AFM. En comparaison, le substrat spécifique du PM-IRRAS présente une rugosité de 1 nm. Pour les verres, les rugosités mesurées étaient d'environ 0,5 nm pour l'Infrasil 301[®] et le Duran[®] est d'environ 3 nm pour la lame de microscope.

- **Substrat PM-IRRAS** (substrat activé par UV-ozone)

Les substrats pour le PM-IRRAS sont des lames de verre recouvertes d'une couche d'or, elles-mêmes recouvertes d'une fine couche de SiO₂ d'environ 200 Å. Par la suite, nous ferons référence à ce substrat par le sigle "SiO₂/Au". Ils se présentent sous la forme de carrés de 2,5 cm de côté. Ces supports particuliers permettent l'enregistrement de spectres infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS cf. annexe D). ^[20]

Cette technique PM-IRRAS permet la détection et l'analyse des monocouches greffées. Les spectres sont enregistrés entre 1300 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹. Le point fort de cette technique est qu'elle permet l'analyse des modes de vibration de la plupart des groupements fonctionnels organiques. De plus, cette technique peut également être utilisée dans certains cas pour obtenir des informations sur l'orientation des molécules greffées à la surface de la silice vitreuse.

- **Lames de verre** (substrat activé par UV-ozone et par polarisation)

Ces lames de verre permettront la comparaison entre les différentes méthodes d'activation. En effet, pour pouvoir comparer rigoureusement l'influence du traitement de polarisation par rapport à la technique classique d'activation UV-ozone, les substrats de référence doivent être choisis en fonction de la nature du verre étudié. Il est important de se rappeler que des modifications de la mouillabilité des échantillons polarisés ont été observées à l'intérieur et à l'extérieur de la zone de polarisation. Il sera donc nécessaire de caractériser ces deux zones pour chacun des échantillons polarisés greffés.

Les substrats nécessaires à la comparaison des différentes méthodes d'activation sont :

- Une lame témoin qui sera une lame lavée selon le protocole de nettoyage adopté pour les analyses AFM,
- Deux lames activées par un traitement UV-ozone
- Une lame qui sera activée par le traitement de polarisation thermique.

Dans la suite de notre étude, la référence utilisée sera la lame sodocalcique de Menzel-Gläser qui se présente sous la forme d'une lame de microscope rectangulaire de 2,5 sur 5 cm.

4.3. Greffage de la SAMs par silanisation

Le composé SK1C comporte un groupement fonctionnel silyle : -SiCl₃ qui va réagir au cours du greffage avec les molécules d'eau physisorbées à la surface du verre pour former une

fonction $\text{Si}(\text{OH})_3$. Et comme nous l'avons vues précédemment, les entités silanols de la molécule vont réagir avec les silanols présents à la surface du verre pour former des ponts siloxanes (cf. figure 37 et annexe C).

Cette réaction de silanisation a été réalisée dans le chloroforme, celle-ci est illustrée par le schéma suivant :

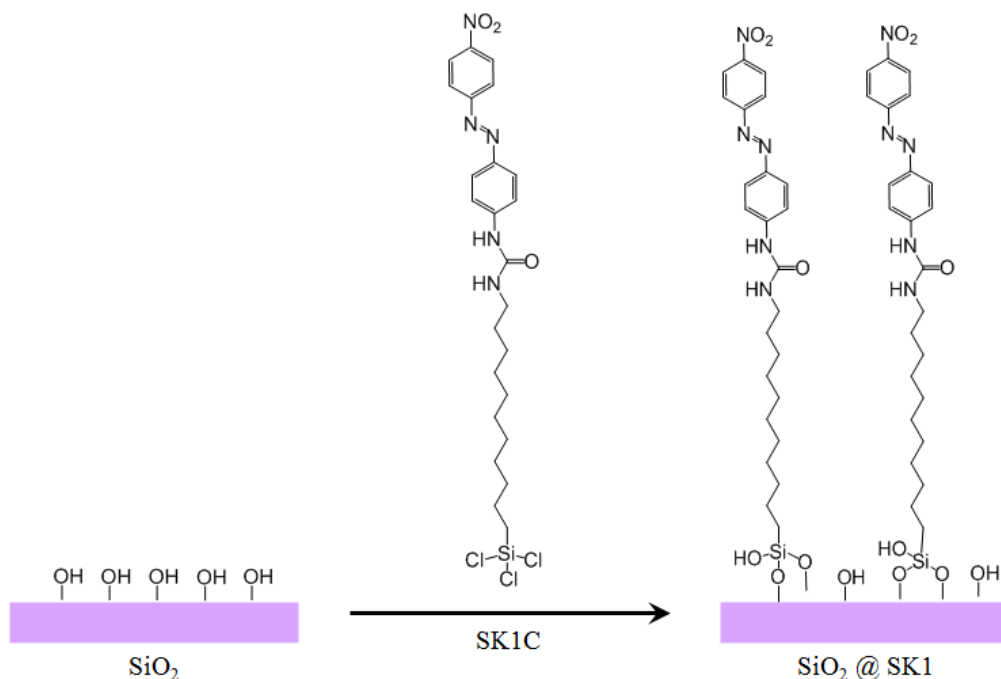


Figure 37 : Schéma de principe du greffage.

Plusieurs problèmes sont survenus lors de la mise en place du greffage :

A la fin de la réaction, le bain réactionnel présente la formation d'un précipité dans le fond du réacteur. La formation de ce précipité dans le bain réactionnel peut s'expliquer : (i) par une hydrolyse partielle du groupement chlorosilane due à la présence de traces d'eau résiduelles ou (ii) par une mauvaise solubilisation du réactif dans le solvant.

Pour déterminer l'origine du précipité, plusieurs solvants ont été testés sous atmosphère inerte pour vérifier la solubilisation de SK1C :

- Dans le toluène SK1C précipite rapidement dès l'arrêt de l'agitation.
- Dans le chloroforme et le dichlorométhane cette précipitation est plus lente (autour de 30 minutes) et n'avait donc pas été remarquée lors du 1^{er} greffage.

Malgré cela, les résultats obtenus lors de ces greffages sont intéressants. A cause de ce problème de solubilisation, il est fort probable que la surface des échantillons greffée comporte des agrégats. Pour vérifier cela, la topologie de surface a été étudiée par AFM.

4.4. Caractérisation de l'état de surface de la SAMs par AFM

Dans ce paragraphe, nous présentons les variations de topographie de la surface d'un wafer de silicium activée pendant 30 minutes sous UV-ozone puis greffée. L'analyse des surfaces expose la présence de plusieurs agrégats visibles dans la figure 38 :

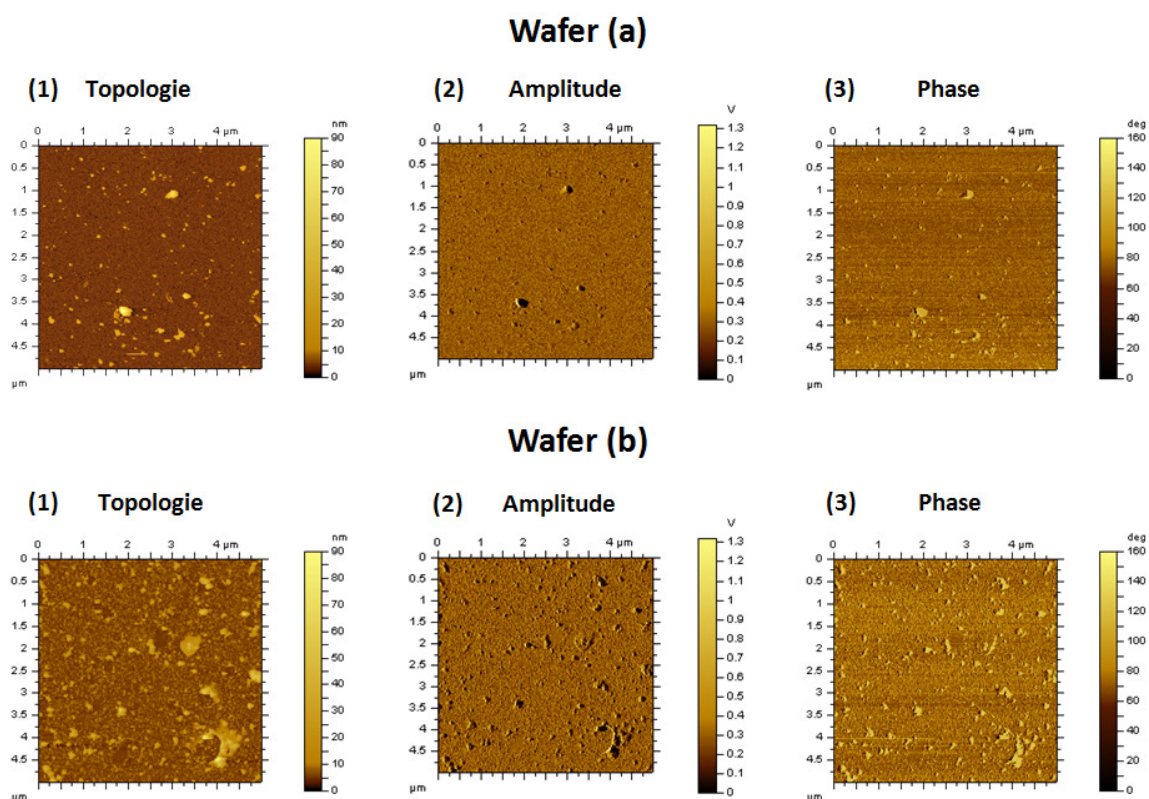


Figure 38 : Images AFM de hauteur (1), d'amplitude (2), de phase (3) réalisées à deux endroits différents (a et b) sur un wafer de silicium activé par UV-ozone.

L'inhomogénéité des surfaces greffées est trop importante et ne nous permet pas d'observer de contraste entre les substrats, ni de conclure sur une quelconque influence du traitement d'activation. Les analyses AFM n'ont donc pas été poussées plus loin. Elles confirment cependant qu'il y a bien un dépôt de matière inhomogène sur la surface des substrats.

4.5. Caractérisation de la SAMs par spectroscopie UV-visible

Pour extraire le signal d'absorbance lié aux couches greffées, la différence entre le signal des lames greffées et le signal des lames activées par UV-ozone a été calculée. On rappelle que les deux faces des lames de verre sont activées par UV-ozone. La spectroscopie UV-visible en transmission sonde dès lors deux SAMs. Le spectre différence ainsi obtenu est présenté ci-dessous avec le spectre d'absorbance du précurseur SK1 en solution dans le dichlorométhane à 10^{-4} mol.L⁻¹ :

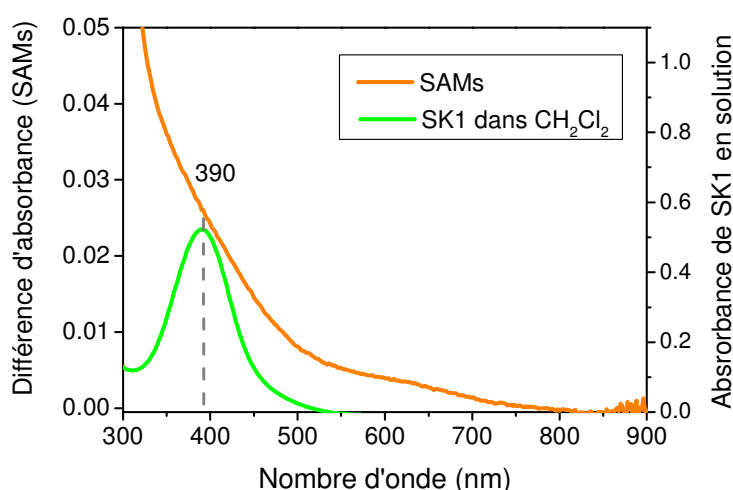


Figure 39 : La différence d'absorbance obtenus pour la lame greffée (en orange) et le spectre d'absorbance du précurseur SK1 dans le dichlorométhane à 10^{-4} mol.L⁻¹ (en vert).

Le spectre d'absorption du précurseur SK1 admet une absorbance maximale vers 390 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. En comparaison, la différence d'absorbance entre la référence et la lame greffée fait apparaître une forte diffusion qui masque l'absorbance de la SAMs. Ce signal de diffusion est sans doute dû aux agrégats formés lors du greffage et observés lors des analyses AFM.

Cependant il sera intéressant de développer l'étude de l'absorbance du greffage. Puisque cette technique permet d'évaluer la rugosité globale de la couche greffée. La spectroscopie UV-visible peut ainsi servir de test pour confirmer rapidement la qualité de l'état de surface après un greffage SAMs, notamment la présence d'agrégats. En effet, cette analyse, facile à mettre en œuvre, présente un avantage certain en comparaison avec les analyses AFM qui nécessitent une préparation particulièrement rigoureuse des échantillons et un temps d'acquisition allant jusqu'à 4 heures dans nos conditions expérimentales.

4.6. Caractérisation par PM-IRRAS

Le greffage réalisé sur les substrats PM-IRRAS activés par UV-ozone pendant 30 minutes a été analysé (cf. annexe B). Les spectres enregistrés ont été corrigés en enlevant la contribution du substrat. ^[21] Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 40.

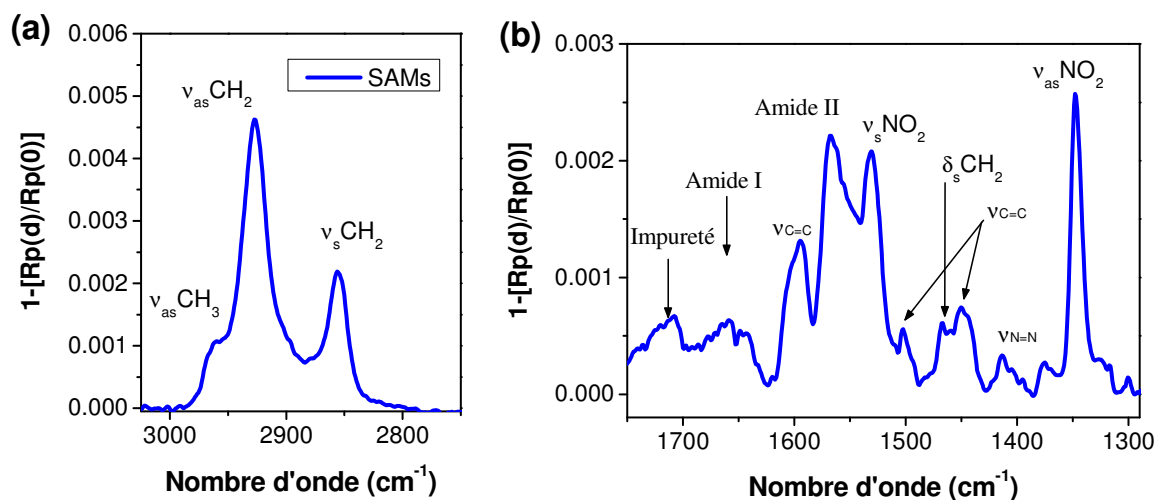


Figure 40 : Spectres PM-IRRAS des substrats greffés dans le chloroforme.

Le spectre PM-IRRAS obtenu montrent les modes de vibration de la molécule SK1C greffée :

- Les modes d'élongations asymétriques et symétriques des groupements CH_2 sont observés respectivement à $\nu_{as} = 2928 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 2856 \text{ cm}^{-1}$. Le mode de déformation symétrique des CH_2 est aussi visible à $\delta_s = 1468 \text{ cm}^{-1}$.
- Les bandes à 1633 cm^{-1} et 1577 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux modes amides I et II.
- Les modes d'élongations asymétriques et symétriques du groupement NO_2 sont visibles à $\nu_{as} = 1530 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 1348 \text{ cm}^{-1}$.
- Les modes de vibrations des doubles liaisons $C=C$ apparaissent à 1600 , 1500 et 1450 cm^{-1} .
- La double liaison $N=N$ sort vers 1405 cm^{-1} .
- La bande à 2960 cm^{-1} est caractéristique des modes d'élongations asymétriques des groupements CH_3 . La présence de cette bande est sans doute due à des impuretés de types chaîne carbone. Le spectre présente également une bande correspondant à la présence d'un autre type d'impureté à 1700 cm^{-1} qui n'a pas été déterminée.

Les analyses PM-IRRAS confirment donc bien le greffage de la molécule sur le substrat SiO_2/Au activé par UV-ozone.

4.7. Étude de la réponse SHG des SAMs sur les différents substrats

4.7.1. Les différents systèmes attendus

Les réponses SHG des SAMs greffées sur les lames activées par UV-ozone et par le traitement de polarisation thermique ont été enregistrées. La taille du faisceau d'analyse d'environ 150 microns permet de réaliser une moyenne de la réponse des SAMs et nous n'avons pas observée d'inhomogénéité du signal.

- Dans le cas des lames activées sur les deux faces par UV-ozone, le système sondé par la mesure de la SHG en transmission est décrit dans les figures 41 (a) et 42. Il se compose de deux SAMs présentant une réponse d'ONL (1) et (3) espacées par l'épaisseur de la lame de verre (2) (cf. figure 42).
- Dans le cas des lames activées par le traitement de polarisation, le système sondé à l'anode est illustré par le schéma de la figure 41 (b). Dans ce cas de figure, deux couches présentant des propriétés d'ONL se superposent. Pour pouvoir clairement attribuer l'origine du signal SHG après greffage, les mesures de la réponse d'ONL des lames polarisées ont été réalisées la semaine précédant le greffage. Il est important de noter que la réactivité de la surface côté cathode a probablement été modifiée lors du traitement de polarisation.

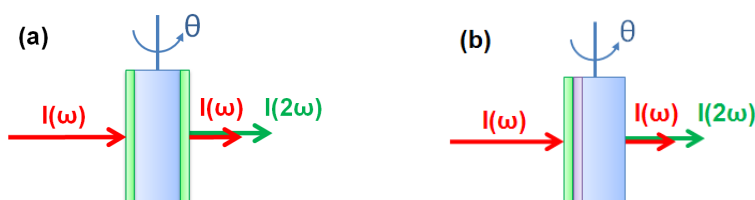


Figure 41 : Schéma de principe d'une SAMs active en ONL greffée sur une lame de verre dont les deux faces ont été activées par UV-ozone (a) et sur une lame polarisée (b).

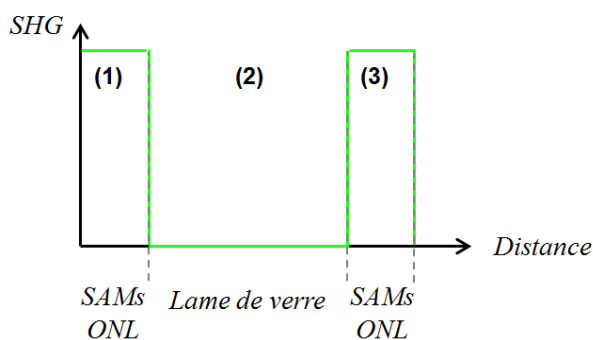


Figure 42 : Profil du signal SHG attendu pour une lame de verre activée par traitement UV-ozone sur les deux faces et fonctionnalisées avec une SAMs active en ONL.

4.7.2. Étude des lames polarisées et greffées

Rappel des substrats mis dans le bain réactionnel lors du greffage :

- (i) Une lame de microscope témoin lavée mais non-activée
- (ii) Deux lames de microscope dont les deux faces ont été activées par UV-ozone
- (iii) Une lame de microscope activée par polarisation thermique dans la semaine précédant le greffage pour enregistrer la réponse SHG de la lame polarisée. Les paramètres de polarisation utilisés sont : 1 kV / 220°C / 5 min / air.
- (iv) Une lame Duran[®] polarisée depuis un mois dont la réponse SHG a également été déterminée avant le greffage. Les paramètres de polarisation utilisés sont : 2 kV / 300°C / 30 min / air.

Étude de la réponse d'ONL des lames de microscopes :

La figure 43 (a) présente le θ -scan SHG en transmission des deux lames de microscope témoin non-activée et activée par le traitement UV-ozone. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas eu de greffage sur la lame témoin (non activée, en vert). En revanche, un signal SHG est clairement visible sur la lame de microscope activée par UV-ozone.

La figure 43 (b) présente le θ -scan SHG en transmission de la lame de microscope activée par le traitement de polarisation avant et après greffage. Une forte augmentation de la réponse SHG est visible après greffage ce qui prouve qu'il y a bien eu une réaction sur la surface polarisée. De plus, un signal SHG similaire est observé à l'extérieur de la zone polarisée.

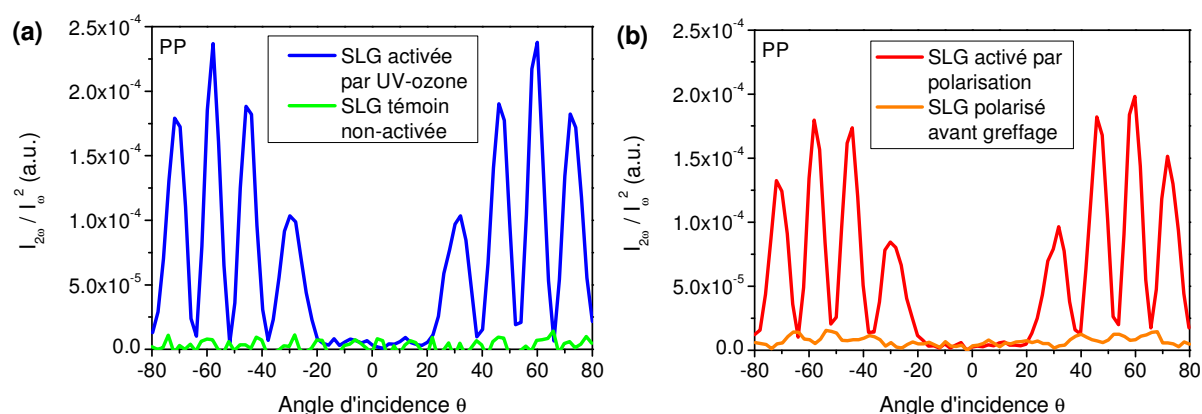


Figure 43 : Profils expérimentaux des franges de Maker en transmission PP (a) des lames de microscopes sodocalciques témoin non activée (en vert) et activée par UV-ozone après greffage (en bleu). (b) la lame de microscope sodocalcique polarisée avant (en orange) et après greffage (en rouge).

Or, les scans des deux lames activées par UV-ozone et par polarisation présentent les mêmes franges d'interférences ce qui indique qu'il y a eu greffage sur les deux faces de la lame activée par polarisation côté anode et côté cathode.

Étude de la réponse d'ONL de la lame de Duran[®] polarisée :

La lame de Duran[®] polarisée sous air à 2 kV à 300°C pendant 30 minutes a été polarisée dans le mois précédent le greffage. Ce substrat a été conservé sans précaution particulière dans une boîte en milieu ambiant, avant greffage le signal SHG a été réenregistré et le substrat après avoir été nettoyé selon le protocole AFM a été greffé. Sur les résultats présentés ci-dessous, on peut observer une augmentation du signal SHG qui est multipliée par 3 après greffage.

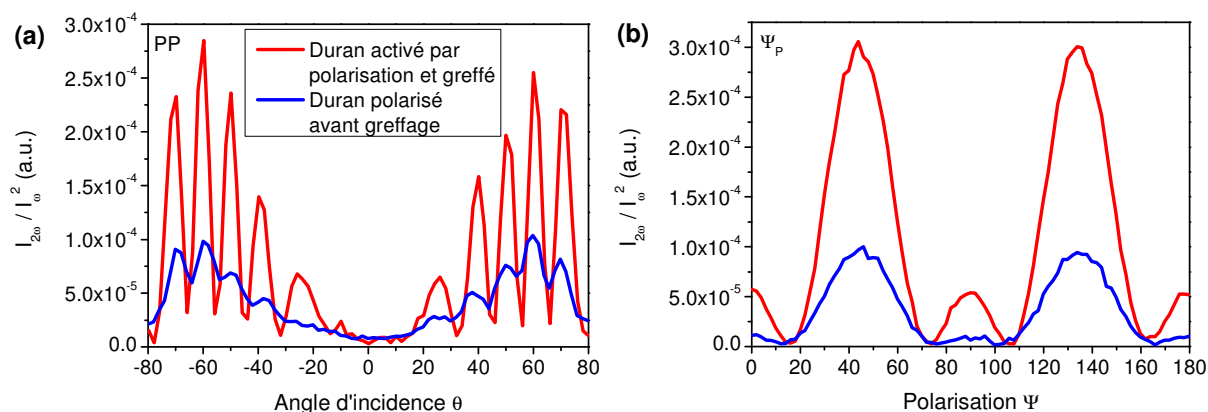


Figure 44 : Profils expérimentaux des franges de Maker en transmission PP (a) et du scan en polarisation Ψ_P (b) obtenu pour un angle d'incidence de 60° de la lame Duran[®] polarisée avant (en bleu) et après greffage (en rouge).

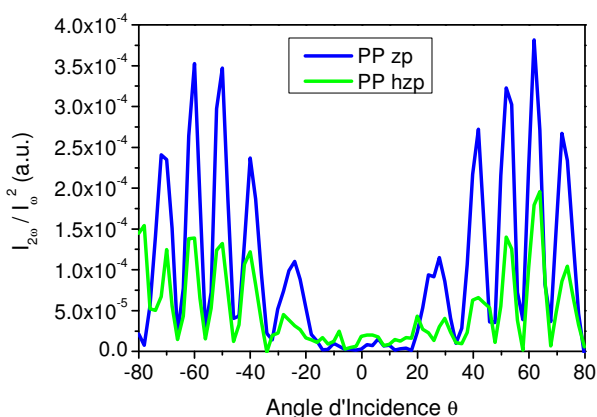


Figure 45 : Profils expérimentaux des franges de Maker en transmission PP de la lame Duran[®] polarisée et greffée dans la zone polarisée (en bleu) et à l'extérieur (en vert).

Cette expérience montre que le traitement de polarisation modifie durablement la surface du verre qui reste active longtemps après le traitement. De plus si on regarde la différence d'intensité SHG à l'intérieur et à l'extérieur de la zone polarisée, nous observons une diminution du signal SHG (cf. figure 45).

Ces premières expériences sur le greffage du précurseur SK1 ont permis de valider l'utilisation du traitement de polarisation thermique comme technique d'activation.

Il est alors apparu que l'activation de surface par polarisation ne se limite pas à la seule zone polarisée située sous l'anode. En effet, un signal SHG a été détecté à l'extérieur de la zone traitée. Ce qui signifie qu'il y a eu un greffage covalent hors de la zone polarisée.

De plus, les θ -scans SHG enregistrés présentent toujours la même forme similaire quelle que soit la technique d'activation utilisée sur un substrat donné (lames de microscope ou Duran[®]). Ce qui prouve que les deux faces des lames sont activées lors du traitement de polarisation thermique. Le nombre de franges d'interférence visibles dépend alors de la distance séparant les deux SAMs ONL. ^[19]

Cependant, l'inhomogénéité des SAMs greffées mise en lumière par les analyses AFM et de spectroscopies UV-visible ne nous permet pas de conclure sur une variation de l'orientation des groupements chromophores des molécules due au champ électrique implémenté dans la zone polarisée. Pour aller plus loin, un greffage plus homogène sera nécessaire.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que le traitement de polarisation entraînait une modification de la topologie multi-échelles de la surface polarisée. Ces changements de structures sont alors directement dépendants de la quantité de cations présents dans le verre et de l'état de surface de la cathode. En effet, les analyses AFM ont révélées, une impression topographique du design de l'électrode sur la surface traitée. Ce contraste topographique s'accompagne d'une forte modification de la mouillabilité après polarisation sous air ou sous argon. Après polarisation, un mouillage total a été observé dans la zone polarisée. L'angle de contact reste non mesurable pendant au moins 5 heures après traitement. De plus, un fort contraste de mouillabilité entre l'intérieur et l'extérieur de la zone polarisée a été observé.

Les analyses de spectroscopie UV-visible du dépôt des molécules de RuPZn sur la surface polarisée d'une lame d'Infrasil 301[®] ont montré que le transfert de charges entre le métal et ligand était perturbé par le champ électrique implémenté. De plus, le greffage covalent du composé SK1C actif ONL a démontré que la surface polarisée est réactive. Ces résultats prouvent ainsi que le traitement de polarisation modifie la réactivité de surface.

Plusieurs perspectives peuvent dès lors être envisagées. Par exemple, dans la perspective d'un greffage SAMs assisté par champ électrique, il serait intéressant d'étudier le comportement d'autres types de molécules possédant des designs moléculaires différents. Une chaîne alkyle plus courte pourrait ainsi permettre d'augmenter l'interaction de la partie chromophore avec le champ électrique implémenté. L'influence du champ électrique sur la réactivité de surface pourrait être étudiée via des réactions de post-fonctionnalisation.

Références bibliographiques

- [1] W.A. Zisman, *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion* 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 1-51.
- [2] A.B.D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, vol.40, p.546-551, 1944.
- [3] R.N. Wenzel, "Surface Roughness and Contact Angle", *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol.53, (9), p.1466-1467, 1949.
- [4] T. Koishi et al., "Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol.106, (21), p.8435-8440, 2009.
- [5] F. Mugele and J.-C. Baret, "Electrowetting: from basics to applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol.17, (28), p.R705-R774, 2005.
- [6] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol.95, p.65-87, 1805.
- [7] R. Blossey, "Self-cleaning surfaces [mdash] virtual realities", *Nat Mater*, vol.2, (5), p.301-306, 2003.
- [8] Liquavista. 2013; Available from: <http://www.liquavista.com/default.aspx>.
- [9] Varioptic. 2013 [cited 2013; Available from: <http://www.varioptic.com/>.
- [10] P.-G. De Gennes, F.o. Brochard-Wyart, and D. Quéré, "Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves, 2004.
- [11] S.I. Karakashev, K.W. Stöckelhuber, and R. Tsekov, "Wetting films on chemically patterned surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.363, (2), p.663-667, 2011.
- [12] H.T. Uyeda et al., "Unusual frequency dispersion effects of the nonlinear optical response in highly conjugated (polypyridyl) metal-(porphinato) zinc (II) chromophores", *Journal of the American Chemical Society*, vol.124, (46), p.13806-13813, 2002.
- [13] T.V. Duncan, T. Ishizuka, and M.J. Therien, "Molecular engineering of intensely near-infrared absorbing excited states in highly conjugated oligo (porphinato) zinc-(polypyridyl) metal (II) supermolecules", *Journal of the American Chemical Society*, vol.129, (31), p.9691-9703, 2007.
- [14] T.V. Duncan et al., "Highly Conjugated (Polypyridyl)metal-(Porphinato)zinc(II) Compounds: Long-Lived, High Oscillator Strength, Excited-State Absorbers Having Exceptional Spectral Coverage of the Near-Infrared", *Journal of the American Chemical Society*, vol.126, (31), p.9474-9475, 2004.
- [15] V. Rodriguez, F. Lagugn -Labarthe, and C. Sourisseau, "Orientation distribution functions based upon both (P-1),(P-3) order parameters and upon the four (P-1) up to (P-4) values: Application to an electrically poled nonlinear optical azopolymer film", *Appl. Spectrosc*, vol.59, (3), p.322, 2005.
- [16] E.F. Vansant, P.V.D. Voort, and K.C. Vrancken, "Studies in surface sciences and catalysis - Volume 93 Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, vol.93, p.556, 1995.
- [17] L. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.173, (1), p.1-38, 2000.
- [18] P. Chartier, Surfaces, tribologie et formage des matériaux : Mélanges offerts   François Delamare pour son 60 me anniversaire, in *LA SURFACE DU VERRE BASES*

- SCIENTIFIQUES POUR LA RECHERCHE INDUSTRIELLE* 2001, 528 pages, *Presses des MINES*: Paris. p. 89.
- [19] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, “Second-order nonlinear optical characterization techniques: An introduction, 2009.
- [20] T. Buffeteau, B. Desbat, and J.M. Turllet, “Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-thin Films: Experimental Procedure and Quantitative Analysis”, *Applied Spectroscopy*, vol.45, (3), p.380-389, 1991.
- [21] M.A. Ramin et al., “PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO₂/Au Substrates”, *Langmuir*, vol.27, (10), p.6076-6084, 2011.

Conclusion générale

De nombreuses techniques ont été utilisées pour modifier les propriétés physico-chimiques de la surface des verres. Les avantages qu'offrent les substrats vitreux ne sont plus à démontrer (transparence, stabilité chimique...). Le développement des biotechnologies et des analyses de plus en plus précises nécessite des matériaux présentant de nouvelles propriétés physiques et/ou chimiques. Dans ce contexte, la polarisation thermique des verres silicates ouvre une nouvelle voie pour le développement de nouveaux substrats.

Dans la première partie de ce manuscrit il a été rappelé les généralités sur les verres oxydes et proposons un état de l'art sur les dernières avancées du traitement de polarisation thermique. Jusqu'à présent, ce procédé a surtout été étudiée pour le collage moléculaire utilisé en électronique et l'implémentation du champ électrique conférant au matériau des propriétés d'ONL employées pour des applications dans le domaine de la photonique. Cependant, peu de travaux s'intéressent à l'interface des verres polarisée. Or, nous avons mis en évidence que la présence d'un fort champ interne dans la région sub-anodique du verre est susceptible d'influencer la réactivité ou le comportement des objets à proximité de la surface polarisé. Plusieurs thématiques de recherche se sont développées sur les interactions entre une surface et un nano-objet chargés. Dans ce contexte, la surface d'un verre polarisée présente un intérêt certain.

La deuxième partie de ce rapport de thèse a été consacré aux techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux. L'élaboration d'un appareil de polarisation sur mesures nous a permis de mener des expériences in situ et d'enregistrer la luminescence du plasma formée entre l'anode et la surface du verre. L'ensemble de ces analyses nous a donné la possibilité de caractériser les différents changements de structures induits par le traitement de polarisation dans nos verres, notamment grâce aux analyses couplées de μ -Raman et μ -SHG sur la tranche des verres polarisés.

La troisième partie de ce travail présente les différents verres silicates et borosilicates choisis en fonction de leurs compositions pour l'étude des mécanismes de polarisation. Les signatures spectrales Raman et Infra-Rouge caractéristiques de ces différentes structures vitreuses ont également été déterminées.

La quatrième partie est focalisée sur la compréhension des mécanismes de polarisation.

L'étude sur la polarisation des différentes silices vitreuses a montré que l'implémentation du champ électrique était liée à la quantité et à la nature des impuretés cationiques alcalines et/ou hydroxyles (OH) mobiles présentent au sein du verre.

Lors du traitement de polarisation thermique des verres riches en cations, il est apparu que l'atmosphère jouait un rôle clé dans la migration des entités chargées. En effet, cette dernière permet de contrôler le caractère bloquant ou non-bloquant de l'anode et donc de sélectionner les mécanismes de compensation du réseau vitreux lié au départ des cations mobiles.

- L'anode en condition non bloquante permet les échanges ioniques entre le verre et le milieu extérieur. Sous air, le départ des cations est principalement compensé par l'injection d'entités protonnées. Il a été établi que ce phénomène a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la zone polarisée et d'enterrer le maximum du champ électrique en profondeur sous l'anode.
- En condition d'anode bloquante, seule la polymérisation du réseau vitreux a lieu. Ce phénomène conduit à la formation d'oxygène moléculaire dans la zone polarisée et l'empreinte du champ se fait alors à la surface du verre sous l'anode sur une zone fine de l'ordre du micron. L'intensité du champ électrique observée dans les Soda Limes est, par exemple, 10 fois plus importante lors d'une polarisation sous argon que lors d'un traitement sous air.

Les processus de migration des charges induits par le traitement de polarisation thermique dépendent à la fois des conditions de polarisation et de la conductivité ionique et/ou électronique du verre. Il est apparu dès lors que les deux mécanismes gouvernant les profils de concentration étaient : (i) la mobilité respective des espèces (ii) leur affinité chimique ou réactionnelle avec la matrice vitreuse.

La cinquième partie s'attache à la compréhension globale du traitement de polarisation thermique à travers l'étude de la polarisation d'un verre Duran[®]. La comparaison entre les variations structurales induites lors des traitements réalisés sous différentes atmosphères (air, argon, diazote, mélanges eau-argon et argon-air) a montré qu'il était possible de contrôler la nature des espèces injectées et la structure de la zone polarisée. La polarisation sous air de ce verre spécifique a conduit à la formation d'entités azotés $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et NO^+ piégées dans la région sub-anodique du verre. L'observation de ces entités azotées associées à l'analyse de la luminescence du plasma entre l'anode et le verre a permis de mettre en évidence un nouvel

aspect du mécanisme de polarisation dans les verres oxydes. Il s'agit de l'interaction des entités cationiques formées dans la décharge plasma avec le réseau vitreux de la zone polarisée. Ainsi le contrôle de la chimie du plasma à travers l'atmosphère de polarisation permet de choisir à la fois la nature des espèces injectées lors des échanges ioniques et la structure de la région sub-anodique (modifications chimiques et localisation du champ électrique).

En outre, l'observation d'oxygène moléculaire O_2 sous atmosphère inerte et des entités NO_2/N_2O_4 et NO^+ sous air laisse penser que des réactions d'oxydo-réductions ont lieu au cours du traitement. La polarisation thermique peut alors être considérée comme un procédé électrochimique à l'état solide impliquant des réactions d'oxydo-réduction entre espèces ioniques. De plus, la réactivité des couples Red/Ox semble directement être contrôlée par l'implémentation du champ électrique. Ce mécanisme permet d'expliquer les profils de concentrations symétriques des espèces azotées par rapport au champ électrique implémenté observé sous air.

En outre, l'injection et la conduction ionique des cations NO^+ semblent être liées à la particularité du réseau borosilicate du Duran dont la composition particulière est proche de l'anomalie borique. Dans le cadre de futures études, il serait intéressant de comprendre le rôle du bore présent au sein de la matrice vitreuse dans l'injection et la mobilité des cations NO^+ .

La sixième partie est focalisée sur l'interface entre la surface polarisée et le milieu extérieur. Elle propose divers champs d'études préliminaires permettant de comprendre les propriétés physico-chimiques de la surface polarisée.

D'abord, les variations de topologie observées sur les surfaces polarisées sont intimement liées à la quantité de cations mobiles présente dans la composition de base des matériaux vitreux. En effet, la variation de volume induite par le départ des cations lors du traitement semble être le principale mécanisme à l'origine des variations topographiques de la surface anodique. La polarisation thermique du Soda Lime sous air a ainsi conduit à la formation d'une structure à l'échelle micrométrique due au design de la surface de l'anode et une diminution de la rugosité à l'échelle nanométrique.

Nous avons également mis en évidence une forte modification de la mouillabilité de l'ensemble de la surface des lames de microscope après une polarisation sous air et sous argon. L'intérieur de la zone polarisée montre un mouillage total juste après polarisation stable pendant au moins 5 heures après le traitement. Pour aller plus loin, dans la caractérisation des

propriétés de mouillabilité des surfaces polarisées, des études comparatives plus poussées seront nécessaires pour déterminer, par exemple, l'énergie de la surface polarisée.

L'étude du dépôt des molécules de RuPZn sur la surface polarisée d'une lame d'infrasil 301[®] a montré une nette variation de la bande d'absorbance du transfert de charge du métal vers le ligand. Ce comportement confirme une interaction entre la surface polarisée et l'ion métallique de la molécule de RuPZn. Cependant des analyses plus poussées seront nécessaires pour conclure quant à l'origine de cette perturbation du transfert de charge du métal-ligand.

Enfin, le greffage covalent du composé SK1C actif ONL a été prouvé par les analyses d'ONL. Ces résultats prouvent la réactivité de la surface polarisée, ce qui valide l'emploi du traitement de polarisation thermique en tant que nouvelle technique d'activation des surfaces vitreuses.

Ces résultats sont donc très encourageants et ouvrent tout un panel de perspectives pour d'éventuelles applications basées sur l'auto-assemblage de nano-objets assisté par champ électrique. Ce travail permet donc d'envisager plusieurs perspectives de développement et de champ d'investigations futures pour les substrats de verres polarisés. Un contrôle plus précis de la structure de la région sub-anodique peut être envisagé en contrôlant à la fois l'atmosphère de polarisation et la composition du verre. Dans le même champ d'investigation, l'impression des motifs de l'anode observée sur la surface des verres polarisés ouvre la voie à des études sur le design de surface via le contrôle de la géométrie des électrodes. L'interaction entre la surface du verre polarisée et le milieu extérieur reste un terrain propice pour de futures études.

Annexe A : Microscopie à force atomique

Les études de la topographie des surfaces des différents verres et échantillons polarisés sont réalisées par Microscopies à Force Atomique (AFM) sur un Agilent (5500).

• Principe général

Cette technique de sonde locale est basée sur l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de la pointe de taille nanométrique et les atomes de la surface à analyser. La pointe se compose d'un levier de 100 à 200 μm de longueur à l'extrémité de laquelle se trouve une fine pointe dont le rayon de courbure est de l'ordre de quelques nanomètres. Les oscillations de la pointe sont suivies grâce à un système optique. Un laser, focalisé sur la pointe, est réfléchi vers un détecteur composé de quatre photodiodes. Les mouvements de la pointe sont ainsi analysés et transmis au système d'asservissement qui permet d'ajuster la distance entre la pointe et la surface analysée.

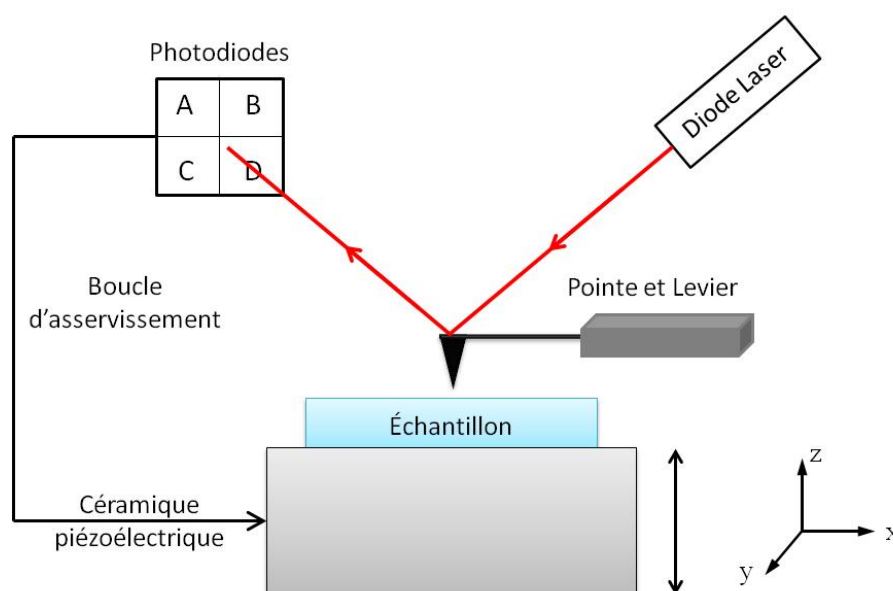


Figure 1 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

La microscopie à force atomique possède trois principaux modes :

- *Le mode contact* qui joue sur les forces répulsives liées au principe de Pauli nécessite un contact entre la pointe et la surface. Ce mode de fonctionnement présente le risque d'endommager la surface et/ou la pointe. Or, pour nos études préliminaires nous voulons pouvoir sonder dans les mêmes conditions l'état de surface des substrats avant et après greffage sans endommager la surface. Ce mode de fonctionnement ne sera donc pas retenu pour nos analyses.

- *Le mode contact intermittent ou tapping* en anglais, est le mode qui sera utilisé lors de nos analyses. Il permet en effet d'analyser les surfaces sans les endommager. Le mode tapping consiste à faire vibrer la pointe à une fréquence légèrement inférieure à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre du kHz) avec une amplitude fixée. Lors de l'analyse, l'interaction entre la pointe et la surface va alors se traduire par une modification de l'amplitude. La topographie est alors enregistrée en fonction des mouvements en hauteur (suivant l'axe z) de la céramique piézoélectrique permettant aussi de travailler avec une distance pointe-surface de l'échantillon constante grâce à la boucle d'asservissement.

- **Traitement des données :**

Les données ont été traitées avec le logiciel Gwiddion v2.20. La rugosité, RMS pour Root Mean Square en anglais, est calculée via ce logiciel et correspond à l'écart-type de la distribution des hauteurs mesurées :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2} \quad (1)$$

Avec : z_i la hauteur par rapport à la surface moyenne au point i et
N le nombre total de points mesurés.

- **Préparation des échantillons :**

Après découpage des échantillons avec une pointe diamant, les surfaces sont lavées une première fois par jet d'eau en dynamique pour enlever les débits solides pouvant endommager la surface.

Les substrats ont ensuite été placés sous hotte à flux laminaire : Ils ont été lavés trois fois cinq minutes dans un bain à ultra-sons de chloroforme en changeant le bain à chaque fois pour éliminer les impuretés organiques présentes sur la surface. Puis, les substrats sont après rincés trois fois cinq minutes dans un bain à ultrason d'eau milli-Q et séchés, toujours sous hotte à flux laminaire, par jet d'azote. Ils finiront de sécher sous vide partiel la nuit dans un dessiccateur à joint silicone (sans graisse !).

Annexe B : Greffage covalent par silanisation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre VI, la préparation des substrats pour le greffage est identique à celle de l'AFM. Deux techniques d'activation différentes ont été utilisées : l'activation UV-ozone et le traitement de polarisation. Dans cette annexe, le protocole de greffage par silanisation est présenté.

1. Préparation des substrats

1.1. Découpage des substrats

Cette étape est réalisée la veille du greffage. Les substrats PM-IRRAS de (5 cm x 5 cm) sont découpés à l'aide d'une pointe diamant en quatre parties de (2,5 cm x 2,5 cm). Les lames de verre sont préparées dans le même format. Tandis que les électrodes (wafer de silicium) sont découpées en rectangle de (1 cm x 1,5 cm). Chacun des substrats est rincé séparément à l'eau Milli-Q (18 M Ω .cm) en dynamique.

1.2. Nettoyage

Cette étape est réalisée, sous hotte à flux laminaire, le jour du greffage. Les substrats sont placés dans un bécher contenant du chloroforme dans un bain à ultra-sons (Fisherbrand FB 11205 ; 37 kHz) pendant 3 x 5 minutes en changeant le solvant à chaque fois. Ensuite, ces substrats sont séchés par jets d'azote toujours sous hotte à flux laminaire.

1.3. Activations

- *Lame témoin :*

La lame témoin (sans activation) est directement placée dans le réacteur à double enveloppes à 25°C et mise sous vide dynamique.

- *Activation par polarisation thermique :*

Le traitement de polarisation a été réalisé la semaine qui précède le greffage pour pouvoir enregistrer la réponse SHG du substrat avec des paramètres déterminés de tension, de température et de temps.

- **Activation par UV-Ozone :**

Deux des lames de verre sont ensuite traitées à l'UV-ozone ($\lambda = 185\text{-}254\text{ nm}$) pendant 30 minutes pour chaque face. Les autres substrats sont traités de la même manière sur une seule face.

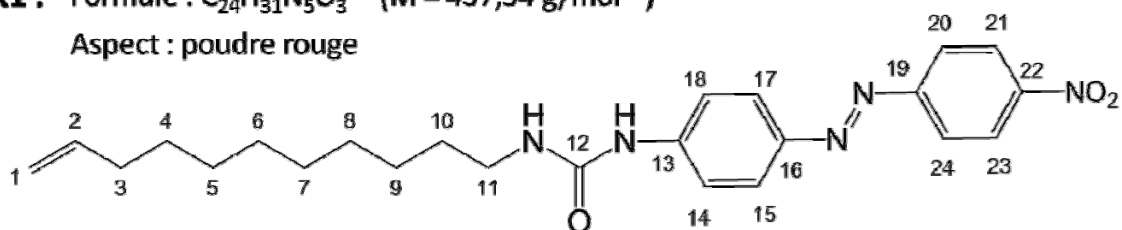
Une fois ces étapes d'activation finies, les substrats sont directement introduits dans le réacteur à double enveloppes et placés sous vide dynamique pendant 1h à 25°C. Puis, le réacteur à double enveloppe est mis sous argon et amené à 18°C pour le greffage.

2. Solvants et réactifs

Les manipulations sous atmosphère inerte ont été effectuées sous argon à l'aide d'une rampe à vide. Les produits commerciaux utilisés proviennent de la société Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable. Le dichlorométhane a été séché par distillation sous CaCl_2 pour être en condition anhydre. Le précurseur éthylénique SK1 a été synthétisé spécifiquement pour cette expérience par Sergei Kravchenko en stage postdoctoral dans l'équipe de Luc Vellutini de l'ISM à partir de la molécule de DO3 ; sa structure est illustrée ci-dessous :

SK1 : Formule : $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3$ ($M = 437,54\text{ g/mol}^{-1}$)

Aspect : poudre rouge



3. Hydrosilylation et greffage

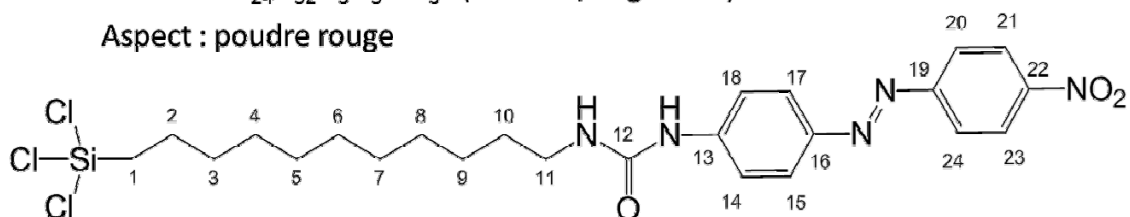
Les réactions d'hydrosilylation sont réalisées au dernier moment avant l'étape de silanisation. En effet, les dérivés trichlorosilanes sont très sensibles à l'hydrolyse ce qui ne permet pas leur stockage. L'hydrolyse-condensation des groupements silanols en solution peut alors entraîner la formation d'agrégats qui rendrait le greffage inhomogène.

Dans un schlenk de 10 mL séché sous vide et placé sous argon, on introduit 11 mg de précurseur insaturé SK1 (0,025 mmol ; 1 éq), 0,1 mL de trichlorosilane HSiCl_3 (16 éq ; 0,4 mmol) préalablement distillé à 40°C sous argon, 0,1 mL de catalyseur de Karstedt (0,1 éq en Pt ; $4 \cdot 10^{-4}$ mol) et 3 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange réactionnel est agité pendant 2h à 40°C. En fin de réaction, le solvant est évaporé grâce à la rampe à vide avec l'excès de silane.

Le dérivé trichlorosilane de SK1C est obtenu :

SK1C : Formule : $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3\text{SiCl}_3$ ($M = 527,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Aspect : poudre rouge



4. Étape de greffage

Rappel des substrats greffés :

- Les substrats activés par l'UV-ozone utilisés sont : 2 wafer de silicium, 2 substrats PM-IRRAS et 2 lames de microscopes.
- Les lames activées par polarisation thermique ont été lavées avec les différents substrats et placées dans le réacteur.

Greffage :

Un réacteur à double enveloppes a été utilisé afin de réaliser les réactions de silanisation (100 mL) sous atmosphère inerte (argon) et à une température contrôlée de 18°C. Ils sont préalablement nettoyés (comme le reste de la verrerie utilisée) à l'aide d'une solution de potasse alcoolique, rincés à l'eau puis à l'acétone avant d'être placés dans une étuve à 80°C pendant au minimum 16 heures.

Les greffages sont toujours réalisés pour avoir une concentration en organosilane de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le réacteur.

Un volume de 50 mL de chloroforme, est introduit au préalable dans le réacteur.

Dans le schlenk d'hydrosilylation de 10 mL, les $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol du composé SK1C sont solubilisés sous atmosphère inerte dans 5 mL de chloroforme. Ces 5 mL contenant le composé SK1C sont transvasés dans un autre schlenk de 100 mL contenant 40 mL de solvant de greffage. De nouveau, le schlenk d'hydrosilylation est rincé avec 5 mL de solvant. Les 50 mL de solution sont mis dans le réacteur à double enveloppes contenant les substrats immergés dans 50 mL du même solvant de réaction à la température contrôlée de 18°C. Le volume total étant de 100 mL, la concentration en composé SK1C est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Nettoyage et stockage des échantillons après greffage :

Les substrats immergés dans la solution de silanisation sont laissés pendant 40 minutes. Une fois les substrats retirés de la solution, ils sont nettoyés aux ultra-sons successivement (3 x 5 min) dans le chloroforme et (3 x 5 min) dans l'eau Milli-Q. Le séchage se fait par jet d'azote (N₂) et sous vide dynamique dans un dessiccateur avec joints en silicone à l'abri de la lumière. Après une nuit sous vide les échantillons sont prêts à être analysés.

Annexe C : La spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)

Les analyses PM-IRRAS utilisent le rayonnement IR pour déterminer la nature des fonctions chimiques à la surface de différents supports. Cette technique non destructive qualitative peut aussi être quantitative. Elle permet d'analyser des couches ultraminces dont l'épaisseur est inférieure à 500 Å.

• Instrumentation

Les spectres PM-IRRAS ont été enregistrés pendant 3 ou 4 heures avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre FTIR ThermoNicolet Nexus 670 équipé pour le MIR.

A la sortie de l'interféromètre, le faisceau infrarouge est dirigé vers le dispositif PM-IRRAS à l'aide d'un miroir. Puis, le faisceau IR est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille en séléniure de zinc (ZnSe de grande focale 190 mm). Le faisceau traverse ensuite un polariseur en fluorure de baryum (BaF₂) puis un modulateur photo-élastique (PEM) en ZnSe. Il est réfléchi sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 75° . Le faisceau est alors collecté par une deuxième lentille (ZnSe de courte focale 40 mm) sur un détecteur rapide de type MCT (tellure de mercure-cadmium).

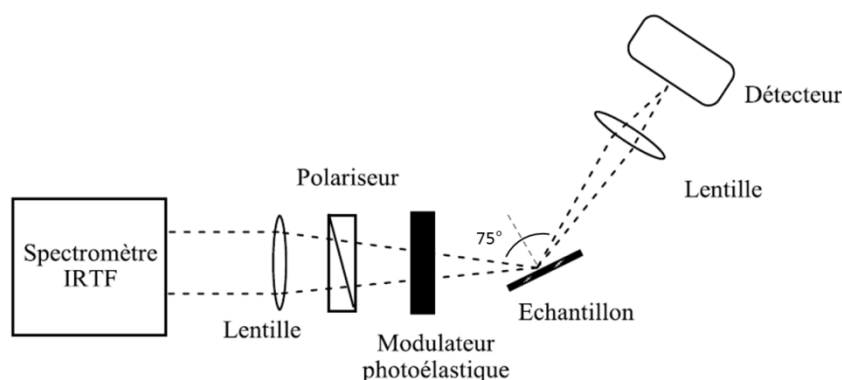


Figure 1 : Schéma de principe du dispositif PM-IRRAS.

• Principe général

La spectroscopie PM-IRRAS est basée sur le couplage d'analyse à incidence quasi-rasante avec la modulation rapide de la polarisation du faisceau IR, qui permet de mesurer, un signal différentiel normalisé en temps réel. Cette normalisation en temps réelle permet de s'affranchir dans le temps des fluctuations du montage optique et de l'atmosphère de travail. Cette méthode permet de réduire le temps d'acquisition et d'améliorer la qualité du spectre

par rapport à une analyse de spectroscopie infrarouge d'absorption-réflexion (IRRAS) classique. Les analyses PM-IRRAS sont également sensibles à l'orientation des molécules sur la surface, plus particulièrement, à l'orientation des moments de transition associés aux modes de vibration.

Dans le cas simple d'une surface métallique ou du miroir d'or recouvert d'une fine couche de silice (SiO_2), les vibrations ayant un moment de transition parallèle à la surface présentent des intensités nulles, tandis que celles ayant un moment de transition perpendiculaire à la surface présentent des bandes dont l'intensité est maximale : ^[1]



Figure 2 : Règles de sélection sur une surface métallique. ^[2]

Références Bibliographiques

- [1] M.A. Ramin et al., "PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO_2/Au Substrates", *Langmuir*, vol.27, (10), p.6076-6084, 2011.
- [2] H. Rahma, Synthèse de nanofilms à greffons dendritiques pour l'immobilisation de biomolécules 2012, *Université Bordeaux I*: Bordeaux. p. 249.

Physico-chimie aux interfaces de systèmes vitreux à charge d'espace

Résumé :

Le but de ce travail de thèse est de contrôler via un traitement de polarisation les propriétés physico-chimiques de surface des verres. Pour cela, l'implémentation d'une charge d'espace au sein de différents verres silicates et borosilicates a été caractérisée. Ces études comparatives ont montré que la déplétion des cations de l'anode vers la cathode induit l'apparition d'un champ électrique et des modifications structurales localisées. De plus, nous avons démontré que la formation d'un plasma entre l'anode et le verre pouvait être à l'origine de phénomènes d'échanges ioniques conduisant notamment à la formation d'entités azotées $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ piégées dans le verre. Par la suite, une étude des propriétés physico-chimiques des surfaces polarisées a été conduite. Les résultats préliminaires obtenus concernent l'influence de la charge d'espace sur (i) la mouillabilité, (ii) la chimie de surface et (iii) les réponses optiques de molécules adsorbées.

Mots clés :

- Polarisation thermique
- Génération de Seconde Harmonique
- Surface
- Échange ionique
- Structure des verres polarisés
- Greffage
- Champ électrique
- Verres silicates
- Silanisation
- Optique Non Linéaire
- Verres borosilicate

Physical chemistry at interfaces of polarized glasses

Abstract :

The purpose of this work is to control physicochemical properties of glasses surfaces using a thermal polarization treatment. For this, the implementation of a space charge layer has been characterized for various silicates and borosilicates glasses. These comparative studies have shown that cations depletion from anode toward cathode induces both an electric field and structural local changes. To go further, we demonstrated that there is a plasma formation between anode and glass surfaces which could be the cause of ionic exchange phenomena leading to the formation of nitrogen $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ entities entrapped inside glass network. Subsequently, physicochemical properties studies of polarized surfaces were performed. Preliminary results concerning the space charge influence on (i) surface wettability, (ii) surface chemistry and (iii) optical responses of adsorbed molecules on poled glass surface have been obtained.

Keywords :

- Thermal Poling
- Second Harmonic Generation
- Surface
- Ionic exchange
- Poled glasses structure
- Grafting
- Electric field
- Silicate glass
- Silanisation
- Nonlinear optics
- Borosilicate glass