



HAL
open science

Comportement mécanique de films minces de chalcogénures sous irradiation de photons

Marion Specht

► **To cite this version:**

Marion Specht. Comportement mécanique de films minces de chalcogénures sous irradiation de photons. Matériaux. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S087 . tel-01719295

HAL Id: tel-01719295

<https://theses.hal.science/tel-01719295v1>

Submitted on 28 Feb 2018

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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Science des Matériaux
Ecole Doctorale Matière, Molécules et Matériaux

présentée par

Marion Specht

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6251
Institut de Physique de Rennes
Département Mécanique et Verres
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Comportement
mécanique
de films minces
de chalcogénures
sous irradiation
de photons**

**Thèse soutenue à Rennes
le 1^{er} décembre 2017**

devant le jury composé de :

Annie PRADEL

Directrice de Recherche - ICGM / rapporteur

Frédéric SMEKTALA

Professeur - ICB / rapporteur

Virginie NAZABAL

Directrice de Recherche - ISCR / examinateur

Florence RAZAN

Maître de conférences - ENS Rennes / examinateur

Jean-Christophe SANGLEBOEUF

Professeur - IPR / directeur de thèse

Yann GUEGUEN

Maître de conférences - IPR / co-encadrant de thèse

*A mes parents,
A ma tante,*

A mes amis

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir jugé mon travail. Merci à Frédéric Smektala et Annie Pradel, qui ont accepté d'être rapporteurs et à Virginie Nazabal et Florence Razan pour leur rôle d'examinatrices.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes encadrants de thèse. A commencer par mon directeur de thèse, Jean-Christophe Sangleboeuf qui, malgré un emploi du temps plus que chargé et une boîte mail prête à déborder, a toujours gardé un œil bienveillant et attentif sur mes travaux et qui n'était jamais bien loin quand j'en avais besoin. Un grand merci à mon encadrant Yann Gueguen pour son suivi et soutien au quotidien, sa bonne humeur permanente malgré les hauts et les bas propres à la thèse. Durant trois ans, j'ai pu compter sur un encadrement sans faille qui m'a permis d'apprendre, de progresser et de grandir d'un point de vue scientifique et humain.

Durant ma thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec plusieurs équipes de domaines très variés et je souhaiterais tous les remercier :

Je commence par "nos voisins les chimistes" de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Je remercie tout particulièrement Virginie Nazabal auprès de qui j'ai passé une grande partie de ma première année. Son importante implication dans ma thèse m'a permis d'appréhender de nouveaux aspects de mon sujet et j'ai beaucoup appris à son contact. Je remercie Tomáš Halenkovič qui a repris le flambeau des dépôts/caractérisations de couches minces durant sa thèse qui a été un soutien précieux sur cet aspect. Merci enfin à tout le reste de l'équipe Verres et Céramiques, permanents comme doctorants, pour leur accueil chaleureux.

Mes remerciements vont ensuite à l'équipe du laboratoire SATIE de l'ENS de Rennes et plus particulièrement à Florence Razan pour le travail réalisé à ses côtés et sa disponibilité durant ces trois ans pendant lesquelles j'ai également beaucoup appris. Je souhaite également remercier les deux doctorants avec qui j'ai travaillé, Pierre Didier pour son aide précieuse sur les manip' en salle blanche et Amaury Dalla Monta pour son aide immense dans le traitement des données.

Pour continuer, je souhaite remercier l'équipe Matériaux et Lumière de l'Institut de Physique de Rennes, en particulier Eric Collet et Marco Cammarata pour m'avoir permis d'utiliser le banc d'optique pompe sonde. Merci à eux pour tout le temps passé à discuter des résultats. Merci également à Marco de nous avoir permis de passer quelques échantillons à l'ESRF. Un grand merci à Serhane Zerdane, de la même promo de thésards, pour toutes les manip' pompe sonde réalisées.

Les derniers collègues que je souhaite remercier sont Janine et Olivier Emile qui ont accepté de participer à des manip' un peu improbables mais qui finalement se révèlent prometteuses.

Je voudrais également remercier celles et ceux qui m'ont permis de faire de l'enseignement durant ma thèse, expérience que j'ai adoré.

D'un point de vue moins scientifique mais tout aussi important à mes yeux, je voudrais remercier tous mes collègues du département Mécanique et Verres de l'IPR, grâce à qui je ne suis jamais venu à reculons au labo. Ça n'aurait pas été pareil sans les midis et les pauses animés par les diverses discussions sur les séries TV, les films, les blagues, les licornes...

Bien sur, je n'oublie pas toutes les thésards avec qui j'ai partagé tout ou partie des ces trois ans : mes coloc' du bureau 908 Gildas, Raveth et Rodrigo ainsi que Julien, Benjamin, Corentin, Tanguy, Marion #3, Guillaume, Pierre, Damien, Radwan, Émeline et tout ceux que j'oublie. Mention à Mariette et Marion #1 (a.k.a le Gang des Mamama) pour les discussions de filles.

En dehors de Rennes, je voudrais remercier tous mes amis : Charline, Loïc, Florent, Charles, Aurélie...

Enfin, merci à mes parents et ma tante pour leur indéfectible soutien.

Merci à tous

Table des matières

Introduction générale

Le verre est un matériau d'art et d'architecture. Des fenêtres à la vaisselle, il est le matériau fragile de notre quotidien. Connu depuis 3000 ans avant JC, le mot "verre" évoque les verres à base de silice. La technologie verrière a également progressé au moment de la révolution industrielle, et il existe de nos jours des verres aux compositions très variées : fluorés, chalcogénures, verres métalliques... Par extension, on appelle "verre" les matériaux amorphes.

La famille de verres étudiées dans cette thèse est la famille des verres de chalcogénures. Fabriqués à partir de soufre, sélénium ou tellure, ce sont des verres transparents dans l'infrarouge. Très utilisés en optique, ils ont la particularité d'être photosensibles. Ils sont donc utilisés dans des conditions susceptibles de modifier leurs propriétés physiques et mécaniques. Ils sont utilisés sous forme massive comme lentilles ou fenêtres optiques. Les nouvelles technologies et la nécessité de miniaturiser les composants imposent l'utilisation de matériaux sous forme de couches minces. C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse. L'étude des couches minces impose des difficultés qui lui sont propres : la faible quantité de matière et la présence permanente du substrat.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier les effets photoinduits à la fois sur des aspects électroniques et mécaniques afin de mieux comprendre leur dynamique. Dans certains cas, les effets photoinduits peuvent être une gêne dans l'utilisation des verres de chalcogénure (baisse de la transmission, changement de l'indice optique, diminution des propriétés mécaniques...) donc mieux les comprendre peut permettre de les maîtriser. Ces effets peuvent également être exploités (mise en forme, modifications contrôlées des propriétés optiques...) Dans les deux cas, une meilleure compréhension de ces phénomènes permettra de mieux les contrôler, que ce soit pour les éviter ou les utiliser.

Le chapitre I sera consacré à quelques généralités sur le verre puis l'état des lieux des connaissances sur les verres de chalcogénure et leur photosensibilité. La photosensibilité des chalcogénures, sous forme cristalline ou amorphe, est connue depuis des années et prend des formes très diverses telles que le photonoircissement, la photofluidité... mais reste cependant mal comprise. Plusieurs théories parfois contradictoires cohabitent notamment pour expliquer ces différents phénomènes.

Le deuxième chapitre aborde le travail de fabrication des films minces de verre. Le choix s'est porté sur le système ternaire Ge-Sb-Se, car le système Ge-Se est connu pour être photosensible et l'ajout d'antimoine permet une plus grande variété de compositions. Il a d'abord été nécessaire de déterminer les meilleurs paramètres de dépôt puis de déposer des couches minces

sur de nouveaux substrats tels que du quartz ou la fabrication de membranes suspendues.

Le chapitre III présente les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse. Afin d'étudier la dynamique des effets photoinduits sur différentes échelles de temps, il a fallu à la fois développer une nouvelle machine de DMA adaptée spécialement aux travaux menés, mais aussi adapter des techniques expérimentales déjà existantes, telles que la spectroscopie pompe-sonde et les microbalances à quartz, au cas particulier des verres de chalcogénure.

Le quatrième et dernier chapitre expose les différents résultats et leur interprétation. L'irradiation provoque, dans les verres de chalcogénures, un changement de structure transitoire et/ou permanent qui affecte les propriétés physiques et mécaniques du verre. L'étude de la dynamique de ces modifications à différentes échelles de temps (de la picoseconde à la dizaine de minutes) s'effectue grâce aux différents dispositifs expérimentaux présentés dans le chapitre précédent.

Chapitre I

Les verres de chalcogénures : éléments de bibliographie

Sommaire

1	Introduction	4
2	Généralités sur le verre	4
2.1	Un peu d'histoire	4
2.2	Phénomène de transition vitreuse	5
3	Structure des verres de chalcogénures	6
3.1	Structure électronique : théorie des bandes d'énergie	7
3.2	Notion de densité d'états d'énergie	9
3.3	Les défauts	9
3.4	Structure à différentes échelles	9
4	Photosensibilité	10
4.1	Modèle proposé	11
4.2	Photorelaxation structurale	12
4.3	Photodarkening et photobleaching	13
4.4	Photofluidité	15
5	Applications	16
6	Conclusion	17

1 Introduction

Le verre est un matériau que nous côtoyons dans la vie de tous les jours. On l'associe communément à la vaisselle, au vitrage, ou parfois aux œuvres d'art des grandes verreries comme Murano (Italie) ou Baccarat (France). Ce chapitre présente quelques généralités sur le verre, d'un point de vue historique, puis physique, avant de s'intéresser plus particulièrement aux verres de chalcogénures et à leur structure. La troisième partie sera consacrée à la photosensibilité, caractéristique majeure de ces verres. La dernière partie sera consacrée aux applications des verres de chalcogénures.

2 Généralités sur le verre

2.1 Un peu d'histoire

L'histoire de l'Homme et des matériaux vitreux remonte à 10 000 ans avant J.C. A cette époque, les Hommes travaillaient l'obsidienne (figure ??), une pierre noire très dure d'origine volcanique qu'ils façonnaient en pointe de flèches, lames ou bijoux. Ils connaissaient également les fulgurites, petits cylindres de verres formés par l'impact de la foudre sur la roche ou le sable. Les premiers verres fabriqués par la main de l'Homme datent d'environ 3000 avant J.C. Obtenus par fusion du sable, ces verres sont opaques. La technique se perfectionne, notamment grâce à des fours plus chauds, et vers 1500 avant J.C, les verres translucides se généralisent (??). Les premiers objets fabriqués sont de petites dimensions : bijoux, perles, vase... [?].

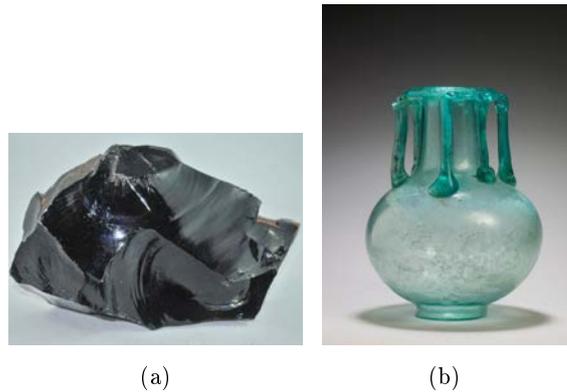


Figure I.1 – ?? Pierre d'obsidienne brute; ?? Vase en verre de l'époque gallo-romaine (Musée de Lorraine, Nancy).

La technique du verre soufflé remonte à l'Empire romain, au I^{er} siècle avant J.C. Les verriers fabriquent alors des objets courants (récipients, bijoux... comme le vase présenté en figure ??) utilisés au quotidien mais aussi des objets précieux (incrustation de bas-reliefs). Les premiers verres incolores font également leur apparition.

Dès le XIII^{ième} siècle, une guilde de verriers s'installe sur l'île de Murano (Italie) mais il faudra attendre le XV^{ième} siècle pour que le verre traverse son âge d'or. Un verre très fin et très transparent est alors inventé et les vitres en verre se répandent en Europe (bien que connues dès l'Antiquité chez les Romains).

Tous ces verres fabriqués par la main humaine sont à base de silice, à laquelle on ajoute des traces d'oxydes pour en modifier la couleur et un fondant, qui permet d'abaisser la température de fusion du mélange.

A l'ère industrielle, le verre est produit en grande quantité et fait partie intégrante de l'architecture. Accompagnant l'avancée technologique, les compositions des verres (ajout d'oxydes,

d'halogènes, de chalcogènes...) et leurs formes (fibres optiques, laine de verre...) se diversifient.

2.2 Phénomène de transition vitreuse

Le verre est défini comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse" [?], c'est-à-dire qu'il associe les propriétés d'un solide à un arrangement atomique désordonné rappelant un liquide. Le verre est généralement obtenu par trempe d'un liquide surfondu. Ce refroidissement est suffisamment rapide pour que les atomes n'aient pas le temps de s'organiser en un réseau cristallin. Ils restent désordonnés comme dans un liquide et le verre ne présente donc pas d'ordre à grande distance. Mais si la phase liquide est thermodynamiquement stable (dans les conditions de température et de pression adéquates), un solide non-cristallin est dans un état métastable. Cet état de quasi-équilibre se traduit par une modification des propriétés en fonction du temps et plus seulement en fonction des conditions de température et de pression.

La transition vitreuse s'applique à tous les systèmes non cristallisés, c'est à dire notamment aux verres mais aussi aux polymères et aux protéines [?]. La température de transition vitreuse (T_g) marque le passage de l'état solide à celui de liquide surfondu (figure ??). A cette température, les capacités calorifiques (c_V et c_P) changent mais elles ont la même valeur pour le verre et le cristal associé. D'un point de vue pratique, la température de transition vitreuse conditionne la plage de températures d'utilisation du matériau. Autour de sa T_g , le verre s'écoule à des échelles de temps courts (de l'ordre de l'heure) et est un liquide surfondu au dessus de celle-ci ; il perd donc une grande partie des propriétés mécaniques qu'on lui associe généralement (dureté, élasticité...). Si le passage par la T_g est réversible (on retrouve un état vitreux), il est nécessaire de ne pas dépasser la température de fusion (T_f) afin de ne pas risquer de faire cristalliser le matériau si on ne le trempe pas à nouveau.

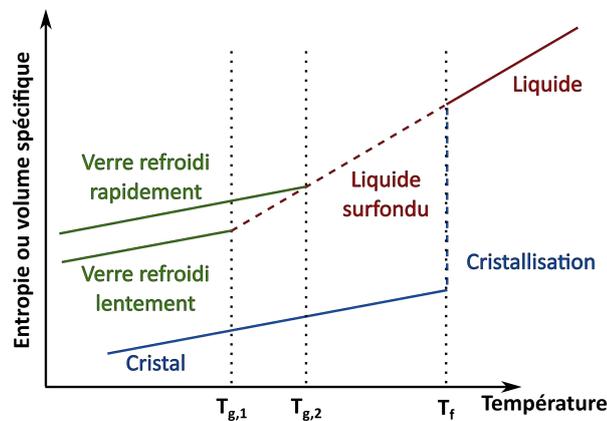


Figure I.2 – Entropie ou volume spécifique en fonction de la température : définition de la T_g (adapté de [?])

Toutes les propriétés physique du matériau étant fortement modifiées aux alentours de la T_g , celle-ci se détecte expérimentalement par l'évolution des propriétés thermodynamiques, comme la capacité calorifique.

Contrairement à la température de fusion, la température de transition vitreuse (T_g) n'est pas intrinsèque : comme schématisé en figure ??, plus on refroidit lentement, plus T_g est basse. La température de transition vitreuse correspond à une température où la viscosité est trop élevée pour que le verre atteigne son état d'équilibre thermodynamique (la viscosité est trop élevée pour que les atomes puissent s'arranger). Ainsi, plus on refroidit lentement, plus le système a de chance de s'organiser en un réseau cristallin. Selon le modèle proposé par Angell [?], un refroidissement lent ne va pas toujours débouché sur un matériau cristallisé : celui-ci

peut se placer dans n'importe quel minimum de potentiel local sans "tomber" dans le potentiel correspondant à la cristallisation. En refroidissant vite le matériau, on "bloque" les atomes dans un état proche de celui de l'état liquide et on obtient ainsi un matériau amorphe. La vitesse de refroidissement du matériau à l'état liquide va donc conditionner son état final. Il est important de noter que le verre possède un excès d'entropie par rapport au cristal, ce qui est caractéristique d'un désordre à l'échelle microscopique. Le verre est donc dans un état métastable et va avoir tendance à évoluer pour diminuer son entropie : c'est la relaxation structurale.

Angell [?] propose une description cinétique de la formation du verre et décrit celle-ci dans comme un "paysage énergétique" (figure ??), description adaptée à des systèmes complexes présentant plusieurs états métastables. Dans ce modèle, le système est libre d'évoluer le long de la ligne rouge et de passer d'un état métastable à l'autre, tant que l'énergie (thermique par exemple) à sa disposition le permet. Le cristal n'est que l'un des minima locaux accessibles et, en refroidissant, le système peut se retrouver dans un autre minimum et donc former un verre. Par exemple, le recuit ou le vieillissement d'un verre va se traduire par le changement de minimum local adopté par le système.

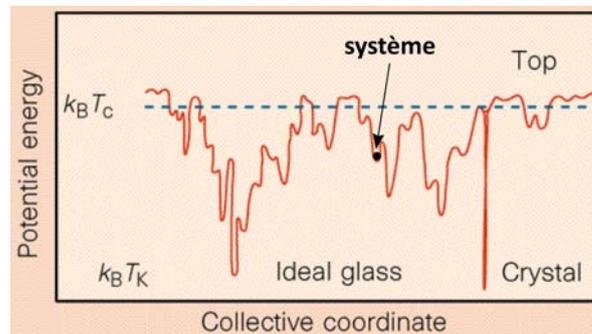


Figure I.3 – "Paysage énergétique" d'un verre, ramené à 2 dimensions pour simplifier (copiée de [?]).

3 Structure des verres de chalcogénures

Les chalcogènes (colonne 16 de la classification périodique : soufre, sélénium et tellure) sont connus sous forme cristalline depuis la fin du XIXème siècle, mais les verres de chalcogénures émergent réellement dans les années 1950. Le sélénium est l'un des rares éléments pouvant former un verre à lui seul. Il est également possible d'associer les chalcogènes entre eux pour former des verres de sélénium et tellure (Se-Te) ou de soufre et sélénium (S-Se). Les ordres de grandeur des propriétés de ces verres sont récapitulées dans le tableau ?? et comparés à celles du verre à vitre Planilux® de Saint-Gobain :

Compositions	T_g	Module d'Young
Se	30 °C [?]	≈ 10 GPa [?]
S-Se	< 30 °C [?]	
Se-Te	45 à 70 °C [?]	≈ 10 GPa [?]
Silica glass	1100 °C [?]	73 GPa
Planilux (Saint-Gobain)	562 °C [?]	72 GPa [?]

Tableau I.1 – Ordres de grandeurs des propriétés des verres de chalcogènes comparées à celles du verre de silice et du verre à vitre.

Les verres composés uniquement de chalcogènes ont des propriétés mécaniques insuffisantes

(Module d'Young 7 fois plus petit que celui du verre de silice) et des températures de transitions vitreuses trop basses (autour de la température ambiante) pour être utilisés tels quels à l'échelle industrielle. Afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques tout en conservant leurs propriétés optiques, ils sont associés à des éléments voisins dans la classification périodique tels que l'arsenic, l'antimoine, la gallium, le germanium... pour former des verres de chalcogénures. Ces matériaux sont transparents dans l'infrarouge moyen (2-18 μm) et ont un comportement semi-conducteur. Ils possèdent également un indice de réfraction élevé (entre 2 et 3 typiquement).

3.1 Structure électronique : théorie des bandes d'énergie

D'un point de vue électronique, les verres de chalcogénures sont des semi-conducteurs, ce qui signifie qu'ils possèdent un gap électronique de l'ordre de 1 à 3 eV. Le front d'absorption (début de la zone de transparence du matériau) se situe donc dans le visible ou le proche infrarouge. Ces verres transmettent ensuite jusque dans le moyen infrarouge : ces longueurs d'onde correspondent aux modes de vibration du réseau (phonon) et seront donc absorbées par le matériau. Plus les atomes dans le verre seront lourds, plus l'énergie des phonons sera petite et plus il transmettra loin dans l'infrarouge (grandes longueurs d'onde).

Les atomes de chalcogènes ont, en théorie, une configuration atomique s_2p_4 , c'est-à-dire 6 électrons de valence. L'orbitale s et l'une des trois orbitales p sont pleines, formant ainsi deux doublets non-liants. Les deux autres orbitales p, à moitié pleines, vont former deux liaisons covalentes (figure ??).

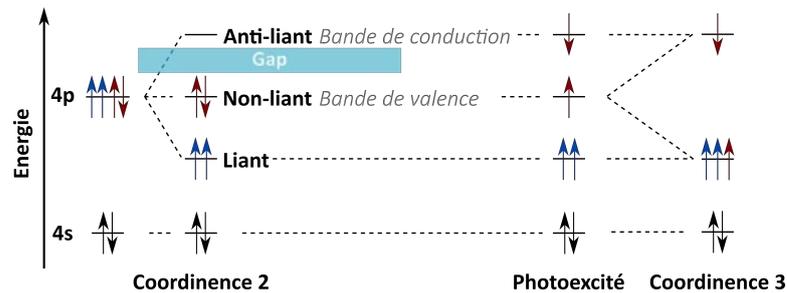


Figure I.4 – Configuration électronique du sélénium.

A 20°C, le sélénium amorphe s'organise sous forme de chaînes et présente une coordinnence moyenne de 2,1 [?] : la majorité des atomes est en coordinnence 2, le reste est en coordinnence 1, correspondant aux fins de chaînes et 3, pour les branchements de chaînes (figure ??).

La théorie des bandes modélise les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons dans un solide. Il est possible d'appréhender cette théorie par la méthode CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbital Atomique) ou en résolvant l'équation de Schrödinger. Dans la pratique, ces méthodes ne sont utilisées que pour des cristaux parfaits ou quasi-parfaits.

Méthode CLOA

Pour établir cette théorie, il est nécessaire de partir d'un atome isolé. Dans ce cas, un électron baigne dans un potentiel moyen créé par le noyau et les autres électrons. L'énergie prend alors des valeurs discrètes, chaque valeur correspondant à une orbitale atomique. En mécanique quantique, chaque orbitale est repérée par trois nombres : n (nombre quantique principal), l (nombre quantique orbital) et m (nombre quantique azimutal). Les électrons s'organisent en couches K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$) et en sous-couches s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$). Il est possible de "placer" 2 électrons dans une orbitale s, 6 dans une orbitale p, 10 dans une orbitale d.

Passons maintenant à l'interaction entre 2 atomes : si l'on approche assez deux atomes pour qu'ils interagissent, leurs orbitales vont se coupler. Chaque couplage entre deux orbitales va donner naissance à deux autres orbitales : une orbitale liante et une non-liante. On peut étendre ce cas de couplage à N atomes formant un cristal. On suppose que les orbitales de chaque atome interagissent avec celles de ses plus proches voisins. Il apparaît alors une multitude de niveaux discrets très rapprochés assimilables à des bandes continues, comme schématisé sur la figure ???. On obtient notamment deux bandes d'énergies permises : la bande de valence (la dernière bande remplie à 0K) et la bande de conduction (la bande supérieure en énergie, remplie ou non), séparées par une bande interdite, appelée aussi "gap". Un électron peut se trouver dans la bande de valence ou la bande de conduction mais il n'y a aucun état intermédiaire permis entre les deux. La largeur en énergie de ce gap ainsi que le remplissage des bandes déterminent si le matériau est un conducteur, un isolant ou un semi-conducteur.

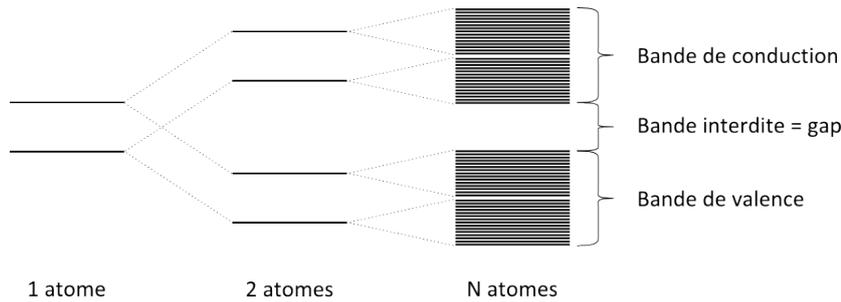


Figure I.5 – schéma de la structure de bandes, de l'atome isolé au solide

La méthode CLOA est adaptée pour les cristaux parfaits où l'environnement de chaque atome dans la maille cristalline est connu. En connaissant les interactions dans la maille élémentaire, on peut ensuite étendre au solide en entier. Cette méthode est donc plus compliquée à mettre en place pour des matériaux amorphes, bien qu'il existe une variante donnant des résultats satisfaisants [?, ?].

Résolution de l'équation de Schrödinger

Il est également possible de retrouver ce résultat en résolvant l'équation de Schrödinger (simplifiée) avec comme variable la fonction d'onde d'un électron $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \cdot \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \cdot \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

Où \hat{p} est l'opérateur impulsion, m la masse de l'électron, V le potentiel cristallin. On montre que la fonction d'onde de l'électron est une fonction de Bloch (produit d'une onde plane par une fonction ayant la périodicité du réseau). La variable d'étude pertinente est la nombre d'onde k , ce qui permet de tracer la relation de dispersion du cristal (tracé de E en fonction de k). Cette relation de dispersion mène à l'apparition des bandes permises et interdites et on retrouve ainsi la théorie des bandes démontrée par la méthode CLOA.

Cette résolution ne s'applique qu'au cas des cristaux. Dans le cas des matériaux amorphes, la fonction de Bloch n'a plus lieu d'être car il n'y a plus de périodicité du réseau. C'est pourquoi la notion d'énergie de bandgap dans les semiconducteurs amorphes reste assez floue. Le gap est déterminé uniquement par des méthodes expérimentales, à partir des spectres d'absorption (méthode de Tauc, voir dans la partie caractérisation du chapitre ???).

3.2 Notion de densité d'états d'énergie

La densité d'état est le nombre d'états (électroniques ici) possédant la même énergie électronique E . Dans un premier temps, la densité d'états d'énergie dans un verre est similaire à celle du cristal correspondant. En effet, la structure de bande est principalement liée aux atomes plus proches voisins.

Dans un cristal, la distribution de la densité d'états électroniques est limitée aux bandes permises alors que dans un matériau amorphe, la densité d'états "déborde" dans le gap et forme ainsi des états localisés à proximité des bandes d'énergie, appelés queue d'Urbach (figure ??). Ces états sont rares dans la structure et provoquent une localisation de la fonction d'onde au niveau de cette anomalie de structure. Ce sont ces états localisés qui sont mis en jeu lors des phénomènes photoinduits [?].

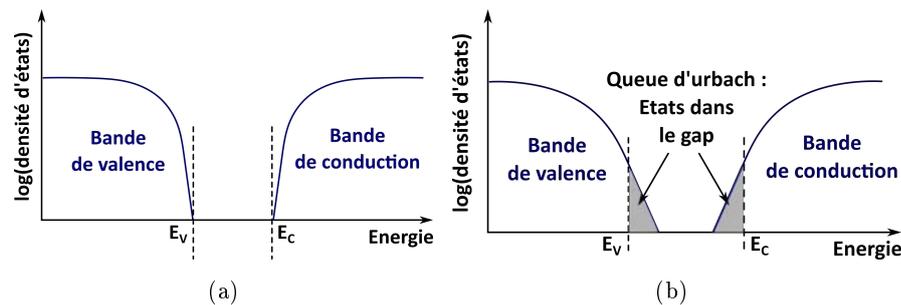


Figure I.6 – ?? Densité d'états d'énergie d'un semiconducteur sans défaut ; ?? Densité d'états dans un semiconducteur amorphe comme les verres de chalcogénures.

3.3 Les défauts

La définition même de défaut dans un matériau amorphe est délicate, celui-ci ne présentant pas d'ordre. Un défaut dans un solide non-cristallin est donc défini par une irrégularité dans les liaisons chimiques, telles que :

- Une liaison connectée alors qu'elle ne devrait pas l'être
- Une liaison pendante (électron non-apparié) qui devrait être mise en jeu dans une liaison covalente
- Une liaison homopolaire (Ge–Ge, S–S...)

Suivant cette définition, on estime à environ 1% la proportion de défauts dans un verre de chalcogénures [?]. Si ces défauts sont trop rares pour jouer un rôle dans les propriétés structurales (ex : constantes élastiques, capacité calorifique...) à température ambiante, ils sont très importants au niveau électronique car ils influent sur la structure de bande, notamment en "ajoutant" des niveaux permis dans la bande interdite [?]. Il est possible de détecter ces défauts par spectroscopie Raman ou résonance électronique de spin (ESR), qui est la méthode la plus sensible mais qui ne détecte que les électrons non-appariés.

3.4 Structure à différentes échelles

Si dans un verre l'ordre à grande distance n'existe plus, il existe toujours un ordre à courte distance, où les premiers et deuxièmes voisins sont définis.

A courte distance, c'est-à-dire inférieure au nanomètre, des études expérimentales montrent que la structure est similaire à celle du cristal correspondant [?, ?] puisque elle est définie par les liaisons chimiques d'un atome avec ses premiers voisins. L'ordre à moyenne distance (entre 0,5 et 3 nm) commence à s'intéresser à la position des troisièmes voisins puis des suivants. L'ordre tend alors à disparaître. A longue distance, donc au delà de quelques nanomètres, il

n'y a plus aucun ordre dans l'arrangement des atomes.

Donc s'il n'existe aucun ordre à grande distance dans un verre, on peut néanmoins trouver de l'ordre à courte distance.

Parmi toutes les compositions possibles des verres de chalcogénure, regardons en particulier la structure des compositions utilisées dans ces travaux de thèse, les verres GeSe_2 , Sb_2Se_3 et Ge-Sb-Se :

La structure du verre de GeSe_2 est composé de tétraèdre $[\text{GeSe}_{4/2}]$ et d'entité $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$. Les défauts de la structure amorphe proviennent de liaisons homopolaires Ge-Ge et Se-Se existant dans le matériau. Des chaînes de sélénium viennent compléter la structure. Les atomes en extrémité de chaîne sont en coordinence 1 et on trouve également des atomes de sélénium en coordinence 3 [?, ?, ?].

La composition Sb_2Se_3 est en proportion stœchiométrique et la structure au niveau des premiers voisins de la forme amorphe est très proche de celle du cristal [?, ?, ?] et se compose principalement de pyramides $[\text{Sb}_2\text{Se}_{3/2}]$.

L'ajout d'antimoine dans une composition Ge-Se favorise les tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ lié par les arêtes qui cohabitent avec des pyramides $[\text{Sb}_2\text{Se}_{3/2}]$ [?]. La composition $\text{Ge}_{12,2}\text{Sb}_{25,5}\text{Se}_{62,3}$ correspond à $x=50$ pour la composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ de [?]. En plus des tétraèdres et des pyramides, on trouve des entités $[\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2]$ et toujours quelques liaisons homopolaires Ge-Ge et Se-Se .

4 Photosensibilité

La photosensibilité des chalcogènes a été découverte en 1873 par Smith [?], qui a étudié le changement de résistivité du sélénium cristallin sous la lumière. Il a fallu attendre les années 1950 pour que les effets photoinduits soient découverts dans les verres de chalcogénures.

Le changement structural sous effet de la lumière est l'un des phénomènes les plus intéressants dans ces verres. Ces effets peuvent être réversibles (le verre revient à son état initial après un recuit par exemple), irréversibles (le changement photoinduit est définitif) ou transitoires (le phénomène ne dure que le temps de l'irradiation) et ils sont très divers : changement d'indice, de densité, d'absorption, de dureté, de viscosité, de modules élastiques, diffusion d'éléments, cristallisation, amorphisation, relaxation structurale...

On observe notamment, pour des énergies d'irradiation proches de celle du gap, des changements des propriétés optiques et mécaniques tels que le photodarkening (augmentation de l'absorption), photoexpansion, changement d'indice, photopolarisation, photofluidité [?, ?]... Ces phénomènes photoinduits sont dus à des changements électroniques et structuraux. Malgré plusieurs modèles proposés et beaucoup d'articles publiés, les états photoinduits sont mal compris et la modification des propriétés physiques qui en découle n'est pas encore bien expliquée.

Les phénomènes purement photoinduits restent localisés dans la zone irradiée (pas de diffusion), preuve qu'ils ne sont pas d'origine thermique [?]. L'illumination sub-bandgap, c'est-à-dire avec des photons dont l'énergie est inférieure à celle du bandgap, présente deux avantages : la lumière pénètre plus en profondeur dans le matériau car il y a moins d'absorption et les effets thermiques sont limités.

L'épaisseur de l'échantillon est à comparer avec la profondeur de pénétration de la radiation choisie. Cette longueur parcourue par la lumière dans le matériau est de l'ordre de $1/\alpha$, où α est le coefficient d'absorption. Les ordres de grandeur typiques sont : $0,1-1 \mu\text{m}$ pour une lumière dont l'énergie de photon est supérieure à celle du gap, $1-10 \mu\text{m}$ si les deux énergies sont comparables. Quand l'énergie de photon est juste inférieure à celle du bandgap, la longueur d'interaction de la lumière est de l'ordre du millimètre. Si l'énergie du photon est très

inférieure à celle du gap, la longueur d'interaction devient très grande et le matériau est alors transparent. Si l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à la longueur d'interaction, on peut donc considérer que l'effet de la lumière est uniforme dans toute son épaisseur.

4.1 Modèle proposé

Tanaka [?] résume la difficulté à établir un modèle expliquant les phénomènes photoinduits en trois points :

- Il est difficile de déterminer la structure des verres et donc, en conséquence, de comprendre l'effet des photons sur les configurations électronique et atomique du verre, même s'il est possible d'établir un mécanisme en croisant différents résultats expérimentaux.
- Les phénomènes photoinduits sont très variés et il est tout à fait possible qu'ils ne soient pas tous dus à la même modification atomique ou électronique. De plus, les conditions d'irradiation ont aussi une influence sur ces changements.
- La composition du verre a un fort impact sur les phénomènes photoinduits qui s'y produisent. Par exemple les verres Ge-As-Se se contractent sous irradiation [?] tandis qu'on observera une expansion dans les verres As_2S_3 [?].

Les modèles proposés dans la littérature sont souvent spécifiques et adaptés à un phénomène en particulier. Le seul modèle utilisé de manière plus générale est le modèle VAP (Valence Alteration Pair, aussi appelé Self-Trapped Exciton STE) [?, ?, ?], bien que celui-ci ne fasse pas consensus [?]. En l'absence d'irradiation, le matériau est dans son état fondamental de départ (figure ?? (a)) Lors de l'absorption d'un photon, un électron est excité et passe dans un niveau supérieur en énergie, laissant un défaut de charge dans son niveau d'origine. Ce défaut, chargé positivement, est appelé un trou. La paire électron-trou, ou exciton, ainsi formée, reste appariée et va se recombiner lors de la désexcitation de l'électron. Dans le modèle STE, l'exciton se retrouve piégé dans un état métastable où la paire électron-trou ne va pas se recombiner instantanément.

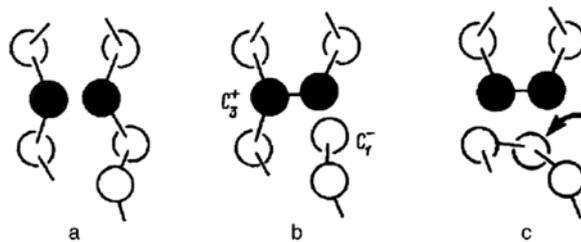


Figure I.7 – Formation et recombinaison d'un self-trapped exciton : (a) Configuration initiale ; (b) Création d'un couple d'atomes sur- et sous-coordonnés (C_3^+ et C_1^- respectivement) ; (c) Exemple de recombinaison possible. Tiré de [?]

Sur la figure ??, les atomes de chalcogène sont représentés en noir. Après l'absorption d'un photon, un couple d'atomes sur- et sous-coordonné (C_3^+ et C_1^- (figure ?? (b)), appelé exciton, se forme. Celui-ci peut se recombiner rapidement (chemin III de la figure ??) ou évoluer vers un état métastable de self-trapped exciton (chemin IV de la figure ??). Ce STE peut alors évoluer ou diffuser dans le matériau avec un durée de vie de l'ordre de 1 ms [?].

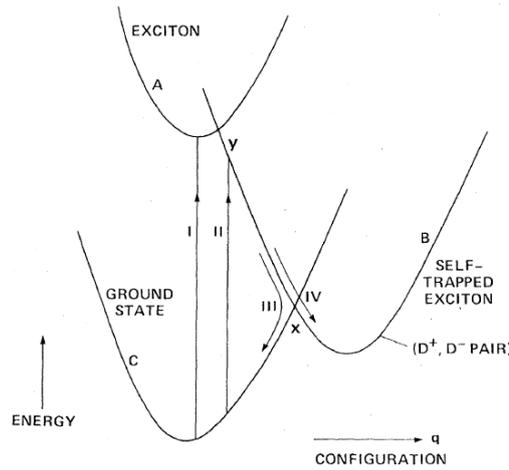


Figure I.8 – Diagramme de la configuration électronique en fonction de l'énergie. Les voies I et II sont des possibilités d'excitation. La voie III présente le retour à l'état initial, la IV la formation d'un self-trapped exciton (tirée de [?]).

La probabilité de formation d'un STE est faible, c'est la voie III de la figure ??, c'est-à-dire la recombinaison, qui est la plus probable. Il est également important de noter que ce retour à l'état fondamental peut donner des liaisons différentes de l'état initial, c'est-à-dire du même type, mais pas entre les mêmes atomes.

4.2 Photorelaxation structurale

Un verre est hors équilibre : il présente un excès d'entropie et de volume par rapport à son équilibre thermodynamique. Le verre a alors tendance à relaxer vers son état d'équilibre, comme schématisé sur la figure ?. La température ambiante suffit à activer thermiquement cette relaxation. Il est également possible de produire cette relaxation sous illumination, sans aucune contribution thermique provenant de l'irradiation. Il se produit la même relaxation structurale caractéristique mais avec une cinétique plus rapide. Avec la photorelaxation, le verre va atteindre un état d'équilibre photoinduit dont l'entropie sera supérieure à l'état d'équilibre atteint via la relaxation structurale classique (figure ?) [?].

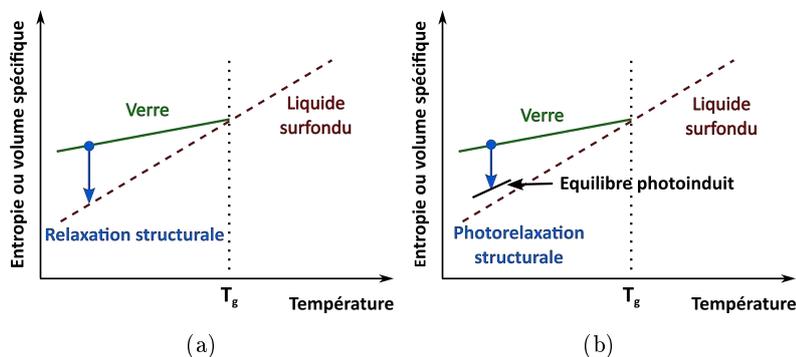


Figure I.9 – ?? Relaxation naturelle (thermiquement activée); ?? Photorelaxation : le verre tend vers un état d'équilibre photoinduit.

Prenons comme exemple le cas des verres GeSe_9 étudiés dans [?]. A température ambiante, le temps caractéristique de relaxation est d'environ une année. En chauffant à 55°C , le verre se relaxe avec un temps caractéristique de l'ordre de 3 jours. En irradiant le verre à $2,8 \text{ W/cm}^2$

à 20°C avec une lumière dont l'énergie de photon est inférieure au bandgap, ce temps caractéristique passe à 52 minutes. Si on augmente la puissance d'irradiation jusqu'à 3,6 W/cm², il descend à 10 minutes (figure ??). En contre partie, plus on augmente l'intensité lumineuse, plus l'état d'équilibre photoinduit généré possède une entropie élevée.

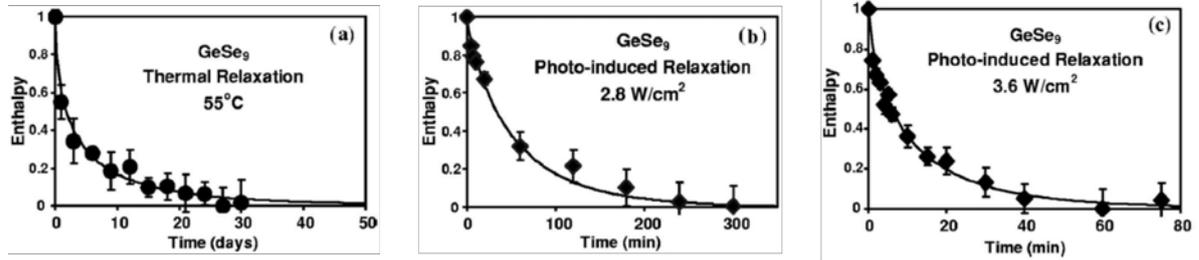


Figure I.10 – Temps caractéristique de relaxation des verres GeSe₉, (a) thermiquement activé à 55°C; (b) photoinduite à 2,8 W/cm²; (c) photoinduite à 3,6 W/cm². Tirée de [?].

La relaxation structurale thermiquement activée s'accompagne de changements de propriétés physiques (augmentation de la viscosité et de l'énergie de bandgap par exemple), la photorelaxation devrait donc produire des changements similaires.

4.3 Photodarkening et photobleaching

Le photodarkening correspond au décalage [?] du front d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes et donc vers les énergies plus faibles ("red-shift") lors de l'irradiation du matériau par une lumière dont l'énergie est inférieure à celle du bandgap.

Le photobleaching est le phénomène inverse : le front d'absorption se décale vers des longueurs d'ondes plus petites ("blue shift") sous illumination. Il est cependant plus rarement observé.

Les mesures de la cinétique du photodarkening sont assez similaires dans la littérature : on mesure le changement de transmission et sa cinétique entre un film avec et sans irradiation, comme représenté en figure ?? :

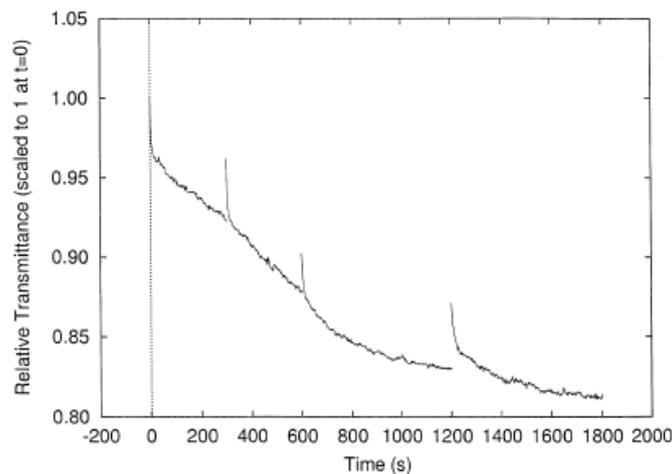


Figure I.11 – Changement de transmission relative. L'irradiation est stoppée pendant 5min à 300 s, 600 s et 1200 s (d'après [?]).

Il est également intéressant de noter que le photodarkening est sensible à la puissance de l'irradiation, c'est-à-dire au nombre de photons reçus, comme le montre la figure ?? :

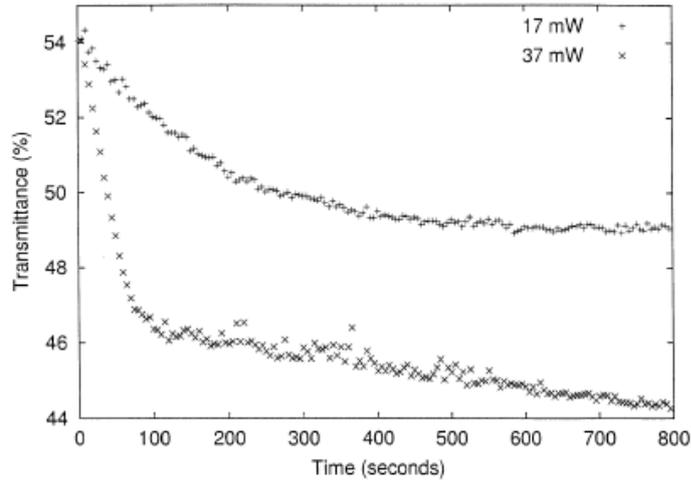


Figure I.12 – Photodarkening en fonction de la puissance du laser (d'après [?])

Dans les verres As_2Se_3 , de récentes mesures in situ de photodarkening, d'expansion photoinduite et de création de défauts photoinduits ont montré que les grandeurs mises en jeu dans le changement des propriétés physiques ($\Delta\alpha$: changement du coefficient d'absorption ; Δh : changement de hauteur de la surface ; ΔN : création des défauts) sont décrites par [?] :

$$y = A \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) \right] \quad (\text{I.2})$$

Où A est une constante, τ est le temps de réponse et β le paramètre de dispersion. Si $\beta = 1$, on a une fonction exponentielle simple, Si β est compris entre 0 et 1, c'est une fonction exponentielle étendue et plusieurs phénomènes de relaxation avec des temps caractéristiques différents se superposent. Plus β est petit, plus il y a de temps de relaxation différents. Δh est décrit par une exponentielle simple ($\beta = 1$) tandis que $\Delta\alpha$ est décrit par une fonction exponentielle étendue ($\beta < 1$).

Le photodarkening est un phénomène largement étudié, on trouve donc plusieurs modèles dans la littérature, tel la cinétique de recombinaisons électroniques proposée par Ducharme *et al.* dans [?] pour des verres As_2S_3 (figure ??) :

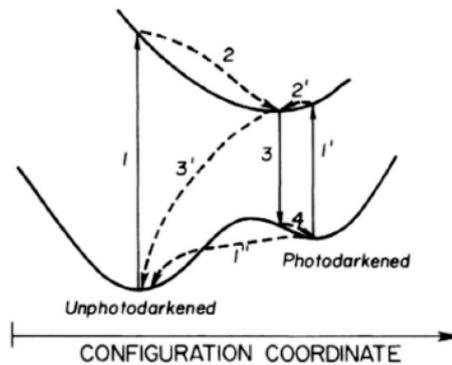


Figure I.13 – Proposition d'un modèle cinétique du photodarkening (tiré de [?]).

- 1 : excitation d'un électron par absorption d'un photon.
- 2 : relaxation vers une nouvelle configuration atomique locale.
- 3' : relaxation vers l'état fondamental

- 3 : la relaxation 2 peut être suivie d'une désexcitation 3 et d'une relaxation électronique supplémentaire 4.
- 4 : configuration métastable.
- Le défaut créé en 4 peut être supprimé par l'absorption d'un nouveau photon 1' qui sera suivi par une relaxation 2' et la recombinaison 3'.
- L'état métastable 4 peut également revenir à son état fondamental par une voie de désexcitation purement thermique 1''.

A partir du modèle ci-dessus, il est possible d'établir l'équation suivante :

$$\frac{\partial N_d(x, t)}{\partial t} = (N_s - N_d)\sigma_s\Phi_s \left(\frac{I}{h\nu} \right) - \sigma_d\Phi_d N_d \left(\frac{I}{h\nu} \right) - \Gamma_T N_d \quad (\text{I.3})$$

où $N_d(x, t)$ est la densité de site avec du photodarkening, N_s est le nombre total de sites disponibles, avec ou sans photodarkening, σ_s et σ_d sont les sections efficaces d'absorption des sites avec et sans photodarkening, Φ_s et Φ_d sont les rendements quantiques de formation et de destruction des sites via des photons, I est l'intensité optique, $h\nu$ l'énergie du photon, Γ_T est le taux de relaxation thermique des défauts. Le premier terme de l'équation est le taux de création des défauts (étapes 1 à 4), le second terme est le taux de suppression des défauts (ou blanchiment), étapes 1' à 3'. Le dernier terme correspond au taux de relaxation thermique des défauts (1'').

4.4 Photofluidité

Si le photodarkening et le photobleaching font partie des phénomènes photoinduits amplement étudiés, la photofluidité est en marge des études réalisées sur les verres de chalcogénures.

Quand on irradie le verre avec une énergie inférieure au bandgap, sa viscosité diminue. En se plaçant à une énergie plus petite que le bandgap, l'absorption est faible et la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau est de l'ordre du centimètre. Toute l'épaisseur du matériau peut donc être irradiée. En irradiant à une énergie supérieure au bandgap, cette longueur de pénétration est beaucoup plus faible (quelques micromètres) et on a finalement moins de matière irradiée.

Bien que mal comprise, la photofluidité est utilisée pour la mise en forme, par exemple pour diminuer localement le diamètre des fibres optiques [?].

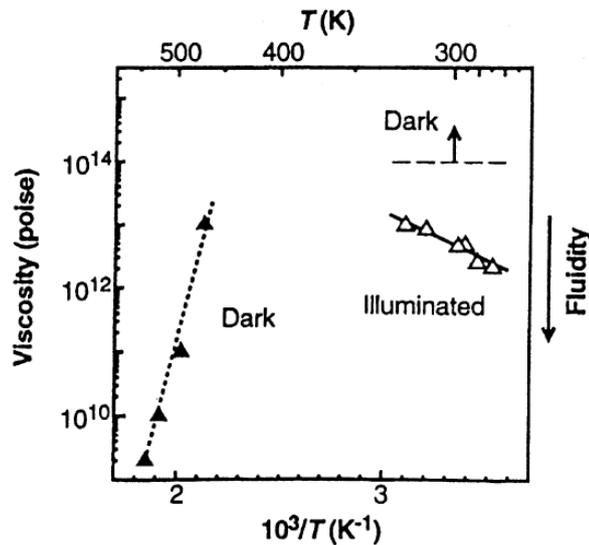


Figure I.14 – Évolution de la viscosité et de la fluidité en fonction de la température, dans le noir et sous illumination, d'après [?]

La figure ?? permet d'écarter l'hypothèse thermique expliquant la photofluidité : le comportement en température est en effet anormal, puisque la viscosité augmente avec la température. La fluidité photo-induite est donc uniquement due à la lumière et non à une éventuelle hausse de température provoquée par l'irradiation.

5 Applications

Les verres de chalcogénures ont la particularité d'être transparents jusque dans le moyen infrarouge, c'est donc dans l'optique infrarouge que l'on va les retrouver.

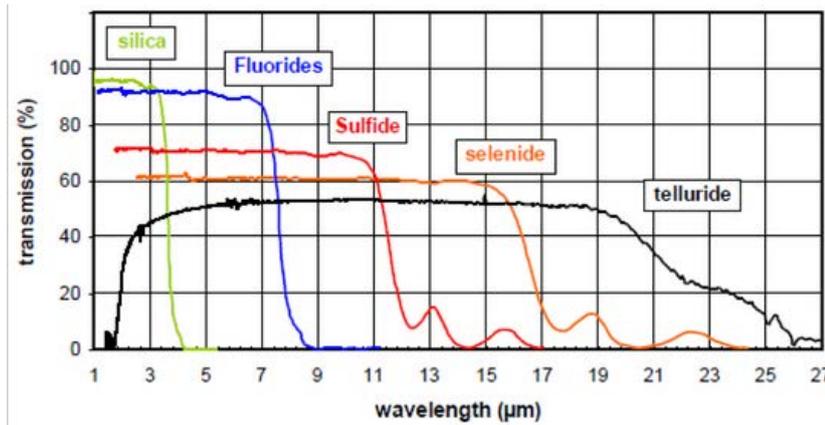


Figure I.15 – Spectres de transmission de différents types de verres, tirée de [?].

Ces verres vont par exemple être utilisés pour fabriquer des guides d'ondes et des fibres optiques pour les lasers à CO_2 qui émettent à $10,6 \mu\text{m}$, pour de la spectroscopie (la mission Darwin de l'Agence Spatiale Européenne embarque des composants d'optique intégré à base de verre au Tellure et au Sélénium). On les retrouve également dans les CD et les DVD ou les récentes mémoires à changement de phase (PRAM) mais aussi dans les camera nocturnes, en holographie...

Leur utilisation est cependant plus ancienne : dès 1880, Alexander Graham Bell a créé un photophone basé sur l'utilisation de chalcogènes [?] sous forme cristalline et le sélénium a longtemps été utilisé dans les posemètres pour la photographie dans les années 1950-1960.

Grâce à leur fort indice de réfraction, on les retrouve également dans l'optique non-linéaire [?] comme la génération du spercontinuum dans des fibres ou des guides d'ondes [?]. Bien que tous les aspects physiques des phénomènes photoinduits ne soient pas compris, ils sont utilisés pour la mise en forme des matériaux, comme par exemple des microlentilles pour l'optique présentées en figure ??.

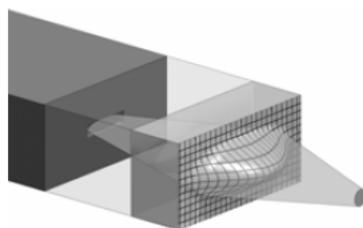


Figure I.16 – Mise en forme d'une microlentille par photoexpansion du verre, d'après [?]

6 Conclusion

Les phénomènes photoinduits sont l'une des caractéristiques principales des verres de chalcogénures. Comme beaucoup d'autres matériaux pour l'optique, ceux-ci tendent à être utilisés sous forme de couches minces dans un souci de miniaturisation de l'optique intégrée. Ces verres trouvent la plupart de leurs applications dans le domaine de l'optique infrarouge. A ces longueurs d'ondes, donc dans la zone de transparence du matériau, on travaille à des énergies plus petites que le bandgap. Les phénomènes induits par cette lumière ont un impact direct sur les propriétés mécaniques et physiques du matériau et donc sur son utilisation. Il est donc nécessaire de comprendre ces phénomènes photoinduits, que ce soit pour les utiliser ou pour les éviter.

Chapitre II

Les films minces

Sommaire

1	Introduction	19
2	Les différentes techniques de dépôt	19
3	Fabrication des films minces	20
3.1	Choix du système	20
3.2	Technique de fabrication	20
3.3	Les bâtis de pulvérisation	21
3.4	Caractérisation des films Ge-Sb-Se	22
4	Dépôt de films plus épais	29
5	Les capteurs à quartz piézoélectrique	30
6	Membranes suspendues	31
7	Conclusion	32

1 Introduction

Le terme de film mince, ou couche mince, rassemble les dépôts de matière sur un matériau pré-existant dont l'épaisseur peut varier de quelques atomes à plusieurs dizaines de micromètres (un cheveu fait autour de 100 μm de diamètre). Les premiers films minces datent du XIX^{ième} siècle, avec les travaux de Faraday [?] et Edison, qui a déposé un brevet pour une technique de dépôt [?]. Le développement des couches minces a surtout suivi celui de la microélectronique et de la miniaturisation. Les techniques de dépôt et les matériaux déposés se sont diversifiés et on les retrouve maintenant dans une multitude de domaines, de l'optoélectronique aux anti-reflets en passant par les écrans tactiles.

Les verres de chalcogénures servant notamment dans l'optique infrarouge, ils n'échappent pas à la miniaturisation croissante des composants, d'où leur utilisation sous forme de couches minces.

Faisant suite à la bibliographie, nous détaillerons la fabrication et la caractérisation des films minces de chalcogénures déposés. Le besoin de films plus épais, le dépôt sur des quartz piézoélectriques et la fabrication de membranes de verre terminent ce chapitre.

2 Les différentes techniques de dépôt

Les techniques de dépôts de films minces sont variées et elles sont classées habituellement en deux grandes familles :

- Les méthodes physiques ou PVD (Physical Vapor Deposition) : la réaction qui forme la "vapeur" du matériau à déposer est d'origine purement physique comme par exemple l'effet Joule. Ces dépôts se font généralement sous vide.
- Les méthodes chimiques ou CVD (Chemical Vapor Deposition) : le matériau est déposé sur le substrat par une suite de réactions chimiques (entre un gaz et le substrat par exemple).

auxquelles s'ajoutent d'autres techniques tels que les dépôts sol-gel.

Diverses techniques PVD existent pour fabriquer des films minces de verres de chalcogénures : l'évaporation thermique [?], le dépôt par ablation laser (ou PLD, Pulsed Laser Deposition) [?], dépôt chimique en phase vapeur [?] et la pulvérisation radio-fréquence [?, ?]. Ces techniques permettent généralement de contrôler la composition des films et sont relativement simples d'utilisation. Il est cependant tout à fait possible de les utiliser pour fabriquer des systèmes plus complexes, comme des multicouches.

Toutes ces techniques nécessitent au préalable la fabrication de cibles à partir desquelles le film mince peut être déposé. La cible est généralement composée du matériau à déposer qui se présente sous forme massive. Les cibles peuvent être fabriquées à partir des composants purs et le processus de synthèse des cibles peut prendre plusieurs jours.

En comparant les compositions des films fabriqués via les techniques de PLD et de pulvérisation, on note un déficit d'élément chalcogène dans le film mince par rapport à la cible d'origine. Dans le cas précis des compositions $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ étudiées dans [?], la PLD induit un excès d'antimoine tandis que la pulvérisation produit des films légèrement excédentaires en germanium. Ces modifications dans la stœchiométrie vont impacter ensuite les propriétés physiques et mécaniques du film en comparaison de la cible de verre utilisée pour le dépôt. Cependant, les deux techniques donnent des résultats équivalents en terme de qualité de film, en terme de rugosité et de propriétés optiques entre autres [?].

3 Fabrication des films minces

3.1 Choix du système

Les verres de chalcogénures sont fabriqués à partir des éléments chalcogènes (Soufre, Sélénium et Tellure) associés à des éléments voisins de la classification périodique. Les possibilités de composition sont donc très étendues. Le choix s'est orienté vers le système ternaire Ge-Sb-Se. Le système Ge-Se a été très étudié, que ce soit en terme de techniques de fabrication [?] et dépôt mais aussi en terme de propriétés physiques [?, ?, ?, ?, ?, ?]. L'ajout d'antimoine permet une plus grande variété de compositions et donc de propriétés optiques associées et d'étudier le rôle des pnictogènes (colonne 15 de la classification périodique dont fait partie Sb) dans les effets photoinduits.

3.2 Technique de fabrication

La pulvérisation RF (radiofréquence) cathodique est une technique de dépôt de films minces qui permet de déposer la plupart des matériaux inorganiques, qu'ils soient conducteurs ou isolants. Le matériau à déposer est placé dans la machine sous sa forme massive, formant la cible de verre.

La cible est fixée sur la cathode du système et est refroidie par circulation d'eau. Les verres de chalcogénures étant des matériaux semiconducteurs, la tension est appliquée dans le matériau à haute fréquence (de l'ordre du MHz). Généralement, les matériaux conducteurs sont déposés par pulvérisation en courant continu et la différence de potentiel permet d'effectuer le dépôt. Si l'on applique une différence de potentiel continue sur un matériau isolant, celui va uniquement se charger positivement lors du bombardement d'ions provenant du gaz neutre. En appliquant une tension entre les deux électrodes qui varient à haute fréquence, on empêche l'accumulation de charges à la surface du matériau et le dépôt s'effectue normalement [?]. Les atomes d'un gaz neutre injecté dans la chambre de dépôt, de l'argon le plus souvent, s'ionisent sous la charge électrique dans la chambre et forment un plasma froid. Ils viennent frapper la cible, détachant des atomes qui viennent ensuite se déposer sur le substrat placé sur l'anode et forment ainsi la couche au fur et à mesure (figure ??).

Il existe plusieurs paramètres de dépôt, qui ont chacun une influence sur la composition finale de la couche mince :

- La pression dans l'enceinte de dépôt
- La puissance appliquée sur les électrodes
- La géométrie (la distance et angle entre la cible et le substrat)
- Le flux d'argon

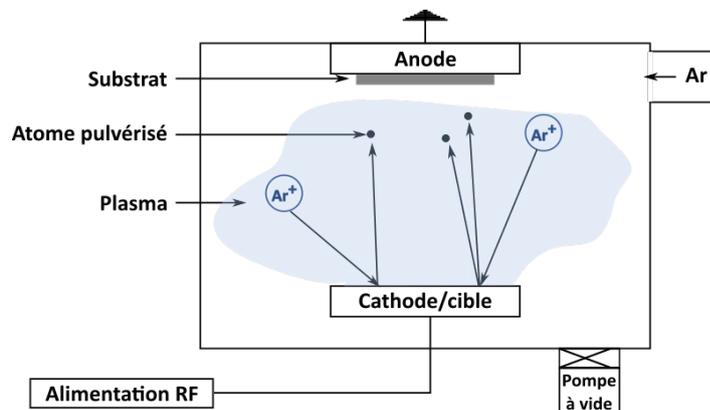


Figure II.1 – Schéma de principe de la pulvérisation RF magnétron cathodique.

On voit dans le tableau ?? l'influence de la pression sur la composition finale de la couche obtenue à partir d'une cible IG5 (Schott) comparée à la composition annoncée par le fabricant :

	Ge (% at.)	Sb (% at.)	Se (% at.)
IG5 théorique	28	12	60
IG5 dépôt 8.10^{-3} mbar	$28,8 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	$61,2 \pm 0,5$
IG5 dépôt 5.10^{-3} mbar	$30,4 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$	$60,1 \pm 0,5$

Tableau II.1 – *Composition d'une couche IG5 en fonction de la pression mesurée par EDS.*

Il est possible de faire fonctionner plusieurs cibles en même temps, généralement de compositions différentes, afin de couvrir un domaine plus étendu en terme de compositions comparativement au dépôt fait avec une seule cible, qui fixe une composition unique. On parle dans ce cas là de co-pulvérisation cathodique.

Le tableau ?? présente l'influence de la puissance appliquée sur deux cibles différentes (GeSe_2 et Sb_2Se_3) sur la composition finale de la couche :

GeSe_2	Sb_2Se_3	Ge (%.at)	Sb (%.at)	Se (%.at)
15 W	5 W	$25,6 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,5$	$66,6 \pm 0,5$
10 W	10 W	$13,0 \pm 0,5$	$23,4 \pm 0,5$	$63,5 \pm 0,5$
5 W	15 W	$3,1 \pm 0,5$	$35,7 \pm 0,5$	$61,2 \pm 0,5$

Tableau II.2 – *Compositions mesurées par EDS de couches minces fabriquées en co-pulvérisation, c'est-à-dire avec deux cibles différentes fonctionnant en parallèle.*

La figure ?? présente trois exemples de couches minces obtenues par co-pulvérisation : les images ?? et ?? présentent des couches minces fabriquées à partir d'une seule cible (GeSe_2 et Sb_2Se_3 respectivement). La figure ?? présente une couche obtenue par co-pulvérisation en utilisant les cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 en simultané avec la même puissance sur chaque cible : la couche obtenue se situe donc au milieu du pseudo-binaire $\text{GeSe}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$.

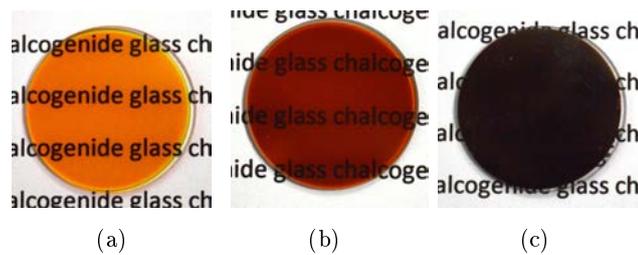


Figure II.2 – *Exemples de films minces obtenus par co-sputtering : ?? avec la cible GeSe_2 seule, ?? Composition intermédiaire sur le pseudo-binaire $\text{GeSe}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ et ?? avec la cible Sb_2Se_3 seule.*

On peut donc noter que les compositions restent proches de la composition théorique sans être exactement la même. Il est donc nécessaire de mener une étude sur les dépôts, notamment la composition et la qualité des couches, afin de sélectionner les paramètres expérimentaux qui donneront des films satisfaisants.

3.3 Les bâtis de pulvérisation

Les dépôts de films minces ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et l'Université de Pardubice, en République Tchèque.

Sur l'aspect expérimental, nous avons ainsi pu bénéficier de trois systèmes de dépôts.

L'équipe Verres et Céramiques de l'ISCR possède deux machines de dépôt par pulvérisation cathodique. Le premier bâti (figure ??), de la société Plassys, est piloté par ordinateur et permet de faire des dépôts par co-pulvérisation. L'appareil est en effet équipé de trois cathodes permettant d'accueillir trois cibles qui peuvent fonctionner en simultanée. Il est équipé d'un sas qui permet de faire entrer ou sortir les échantillons sans casser le vide dans l'enceinte. Les vitesses de dépôts dans cette machine "Plassys" sont assez basses (de l'ordre de 5 nm/min), limitant ainsi l'épaisseur des couches qu'il est possible de fabriquer. Le deuxième appareil, Univex, a été développé en interne. Il dispose de deux cathodes et peut donc accueillir deux cibles. Celui-ci ne fonctionne pas en co-pulvérisation : il n'est possible d'utiliser qu'une cible à la fois. Les vitesses de dépôt sont plus élevées avec ce bâti : il est donc possible de déposer des couches de plusieurs microns dans des temps raisonnables.



Figure II.3 – *Machine de dépôts Plassys*

Le cluster PVD de l'Université de Pardubice permet de réaliser des couches minces et hétérostructures en utilisant différentes techniques de dépôts (pulvérisation RF cathodique, co-pulvérisation, évaporation par effet Joule et canon à électron et PLD, figure ??). Ces différents outils de dépôts et caractérisation (MEB-EDS, AFM, ellipsomètre, spectrophotomètre) nous permettent de réaliser des couches minces chalcogénures de composition et d'épaisseur contrôlée, puis d'effectuer leurs caractérisations physico-chimiques, structurales et optiques.



Figure II.4 – ?? et ?? *Cluster de dépôt incluant deux chambres et sas de chargement pour PLD, évaporation par effet Joule et canon à électron, RF magnétron pulvérisation et co-pulvérisation (Université de Pardubice, République tchèque).*

3.4 Caractérisation des films Ge-Sb-Se

Afin de simplifier l'étude, nous n'avons fait varier que deux paramètres de dépôt : la pression dans la chambre de dépôt et les tensions appliquées à chaque cible. Les cibles utilisées

sont $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (IG5), GeSe_2 et Sb_2Se_3 . Les compositions accessibles à partir de ces trois cibles ont été étudiées pour deux pressions de travail différentes : $5 \cdot 10^{-3}$ mbar et $8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Les compositions obtenues sont récapitulées dans les diagrammes ternaires en figures ?? et ?? et les dépôts sont récapitulés dans les tableaux ?? et ??. Les compositions des couches ont été obtenues par EDS (Energy Dispersive Spectrometry) avec un microscope SEM JEOL JSM 7100F au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA), de l'Unité Mixte de Service ScanMAT. L'épaisseur des couches a été mesurée par ellipsométrie dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Pardubice (République Tchèque).

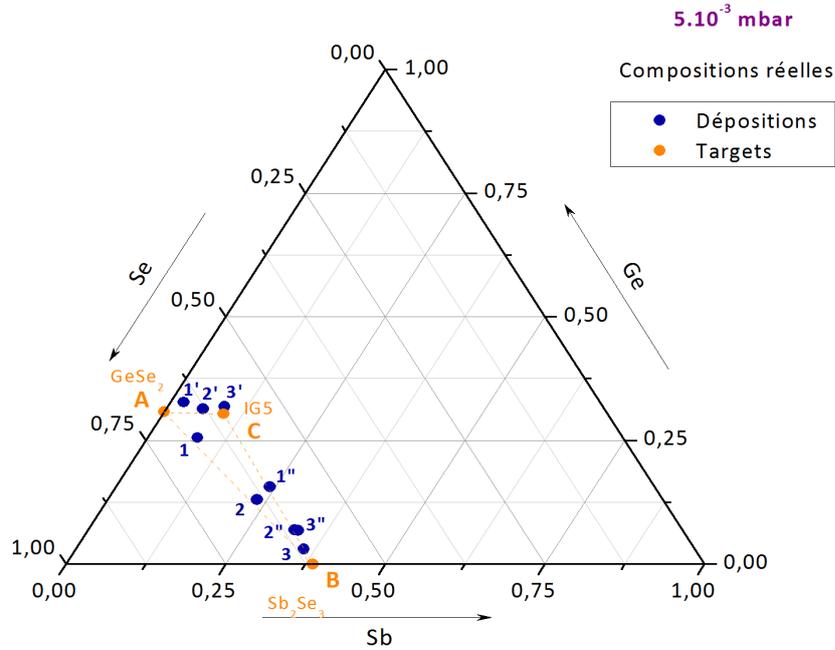


Figure II.5 – Graphique ternaire présentant les compositions obtenues à une pression de travail de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

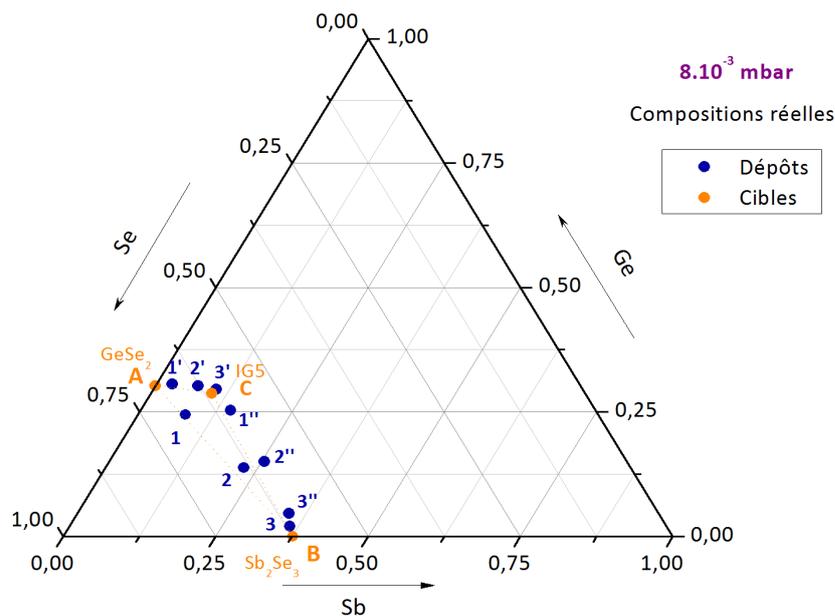


Figure II.6 – Graphique ternaire présentant les compositions obtenues à une pression de travail de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Nom	Puissance sur les cibles			Composition $\pm 0,5$ % at.			Épaisseur (nm)	Bandgap (eV) $\pm 0,04$ eV
	IG5	GeSe ₂	Sb ₂ Se ₃	Ge (% at.)	Sb (% at.)	Se (% at.)		
AB-2	-	10 W	10 W	13	23,4	63,5	273	1,67
AB-1	-	15 W	5 W	25,6	7,8	66,6	270	1,96
AB-3	-	5 W	15 W	3,1	35,7	61,2	283	1,43
AC-2'	10 W	10 W	-	31,4	5,8	62,9	324	1,82
AC-1'	5 W	15 W	-	32,8	2,1	65,2	313	2,01
AC-3'	15 W	5 W	-	31,9	8,9	59,3	386	1,68
BC-3"	15 W	-	5 W	6,8	33	60,3	354	1,49
BC-1"	10 W	-	10 W	15,6	24,2	60,2	450	1,62
BC-2"	5 W	-	15 W	7	32,4	60,7	372	1,50
IG5	10 W	-	-	30,4	9,5	60,1	290	1,70
Sb ₂ Se ₃	-	-	10 W	0	38,7	61,4	198	1,34
GeSe ₂	-	10 W	-	30,8	0	69,2	150	1,96

Tableau II.3 – Liste des couches minces déposées à 5.10^{-3} mbar et leurs caractéristiques. Les noms renvoient au diagramme ternaire figure ??.

Nom	Puissances sur les cibles			Composition $\pm 0,5$ % at.			Épaisseur (nm)	Bandgap (eV) $\pm 0,04$ eV
	IG5	GeSe ₂	Sb ₂ Se ₃	Ge (% at.)	Sb (% at.)	Se (% at.)		
AC-2'	10 W	10 W	-	30,3	7	62,7	281	-
AC-1'	5 W	15 W	-	30,6	2,6	66,8	232	2,05
AC-3'	15 W	5 W	-	29,5	10,3	60,1	388	1,77
BC-2"	10 W	-	10 W	15	25,5	59,5	375	1,64
BC-1"	15 W	-	5 W	25,3	14,8	59,9	357	1,72
BC-3"	5 W	-	15 W	4,7	34,7	60,6	251	1,49
AB-3	-	5 W	15 W	2	36,2	61,8	252	1,45
AB-2b	-	10 W	10 W	9,4	26,9	63,7	244	1,62
AB-1	-	15 W	5 W	24,5	7,8	67,7	224	1,96
IG5	10 W	-	-	28,8	10	61,2	215	1,72
Sb ₂ Se ₃	-	-	10 W	0	37,7	62,3	250	1,39
GeSe ₂	-	10 W	-	30,3	0	69,8	118	-

Tableau II.4 – Liste des couches minces déposées à 8.10^{-3} mbar et leurs caractéristiques. Les noms renvoient au diagramme ternaire figure ??.

3.4.1 Caractérisation structurale

La surface et l'épaisseur de l'échantillon sont étudiées au microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'imager la surface de l'échantillon afin de s'assurer de la qualité du dépôt (??).

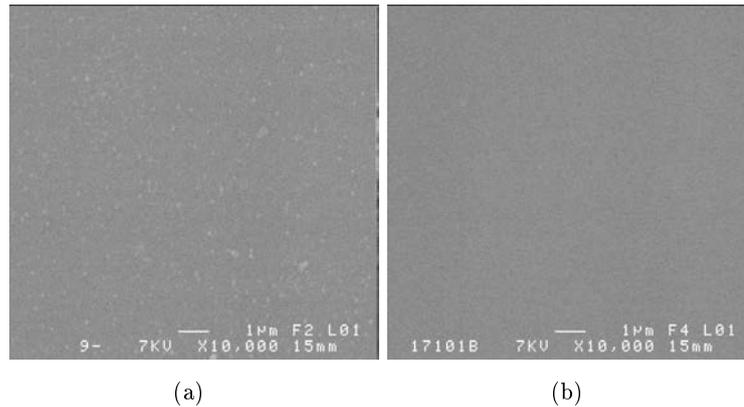


Figure II.7 – Vues de la surface de d'échantillons au microscope électronique à balayage. ?? Dépôt effectué à 5.10^{-3} mbar ; ?? Dépôt effectué à 8.10^{-3} mbar.

La surface de l'échantillon déposé à 5.10^{-3} mbar (figure ??) présente des aspérités d'une centaine de nanomètre de diamètre. En revanche, l'échantillon à 8.10^{-3} mbar (figure ??) ne présente aucun défaut en surface visible au MEB.

3.4.2 Caractérisation optique

La caractérisation optique est effectuée par spectroscopie de transmission et réflexion. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil double faisceaux de Perkin-Elmer (Lambda 1050 UV/Vis/NIR spectrometer) permettant de mesurer sur une large plage de longueur d'onde de l'UV au proche infrarouge. Il peut également être équipé d'un module permettant de mesurer le spectre de réflexion de l'échantillon. La plage d'étude en longueurs d'onde choisie va de 350 nm à 2500 nm, afin de couvrir le proche infrarouge tout en étant certain d'observer le front d'absorption, souvent situé dans la partie visible du spectre.

La figure ?? compare des échantillons déposés aux deux différentes pressions étudiées mais avec une répartition identique de puissance sur les mêmes cibles afin de comparer des couches similaires.

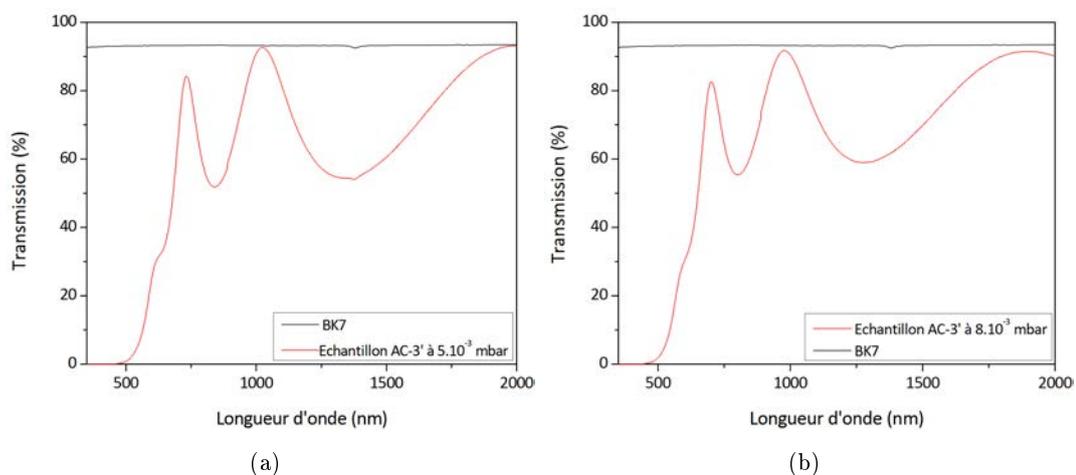


Figure II.8 – Spectres de transmission du substrat BK7 et des échantillons AC-3' du pseudo-binaire AC ($IG5 / GeSe_2$) à ?? 5.10^{-3} mbar (voir tableau ??) et ?? 8.10^{-3} mbar (voir tableau ??).

Sur cette figure, les oscillations visibles dans les spectres de transmission et de réflexion des échantillons sont dues aux interférences du faisceau lumineux dans la couche. On remarque

qu'à certaines longueurs d'onde, on a une couche qui apparaît comme transparente, puisqu'on retrouve la valeur de transmission du substrat.

Sur le graphique ??, on observe bien que les spectres de transmission des échantillons reviennent périodiquement à la valeur du substrat dans la zone de transparence de la couche. Par contre, sur la figure ??, on remarque que les courbes de l'échantillon ne rejoignent pas celles du substrat. Cela signifie qu'il y a des pertes dans la couche, par diffusion par exemple.

On peut donc conclure que les couches déposées à 8.10^{-3} mbar sont de moins bonne qualité d'un point de vue optique car il y a plus de pertes en transmission.

Calcul du coefficient d'absorption

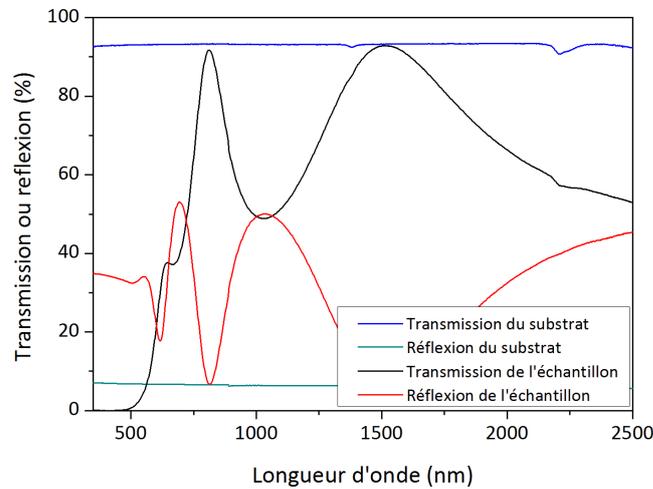


Figure II.9 – Spectres de transmission et de réflexion de l'échantillon AB-2 (voir tableau ??) et du substrat BK7.

La formule utilisée pour le calcul du coefficient d'absorption α à partir des spectres d'absorption et de réflexion est la suivante [?, ?, ?] :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right] \quad (\text{II.1})$$

où e est l'épaisseur de la couche, T et R les valeurs de transmission et de réflexion respectivement, tirées des spectres expérimentaux, comme ceux présentés en figure ??. Afin d'avoir une meilleure approximation sur le coefficient d'absorption, il est nécessaire d'enlever la contribution du substrat pour se rapprocher du cas idéal de la couche seule. Pour cela, on soustrait la contribution du substrat à tous les spectres pris pour l'ensemble couche-substrat. L'erreur faite sur les calculs en comptant la contribution du substrat reste généralement dans la barre d'erreur, surtout pour le calcul du bandgap.

La formule ?? s'obtient à partir de la suite mathématique formée par les réflexions multiples de la lumière à l'intérieur de la couche, schématisées sur la figure ?? :

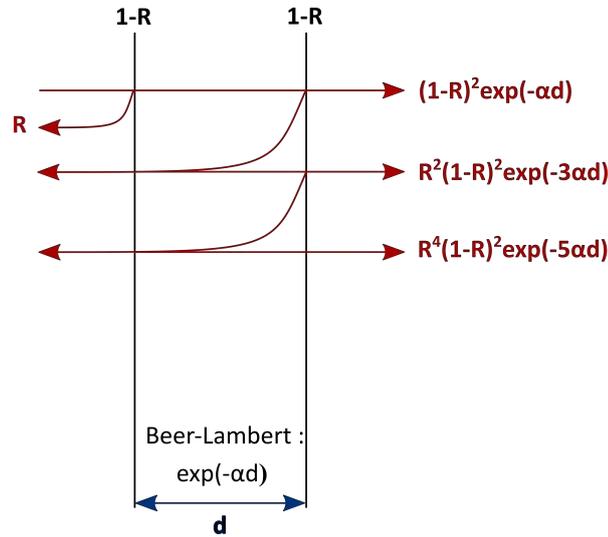


Figure II.10 – Schéma de la propagation d'un faisceau lumineux dans une couche mince. d est l'épaisseur de la couche, R et T sont les coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission.

Calcul du bandgap

Les verres de chalcogénures étant des semiconducteurs, on peut s'attendre à des bandgap entre 1 eV et 3 eV. La méthode la plus couramment utilisée pour obtenir le bandgap de ces films de chalcogénures est expérimentale : Tauc propose de calculer le bandgap d'un semiconducteur amorphe à partir du coefficient d'absorption (noté α par la suite) [?, ?].

La figure ?? présente la densité d'états d'énergie dans le cas des verres de chalcogénures. Wood et Tauc proposent de diviser le spectre d'absorption en 3 parties [?] (figure ??) :

- La zone A est la zone de forte absorption. On a $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. C'est la zone d'absorption "classique" entre les bandes de valence et de conduction que l'on retrouve dans la plupart des matériaux. Dans cette zone, l'énergie de bandgap E_g et le coefficient d'absorption sont liés par :

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{II.2})$$

C'est cette zone qui servira pour la détermination du bandgap.

- La zone B est une zone intermédiaire où l'on a $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$. L'absorption se fait entre les états de la queue d'Urbach et les bandes de valence et de conduction. Ici, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_1}\right)$$

avec E_1 une énergie qui dépend du verre et de la température.

- La zone C correspond à l'absorption faible, avec $\alpha < 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ce sont les états dans le bandgap qui sont mis en jeu dans l'absorption des photons. Le coefficient d'absorption est :

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_t}\right)$$

avec E_t une énergie toujours plus grande que E_1 .

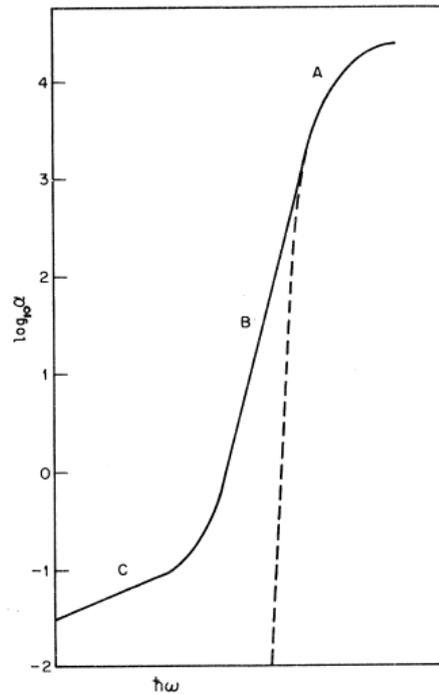


Figure II.11 – Tracé du logarithme du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photons pour un semi-conducteur amorphe. On distingue 3 régions : A : absorption forte, B absorption intermédiaire et C : absorption faible (extraite de [?]). L'extrapolation de la zone A (en pointillés) permet d'obtenir la valeur de l'énergie du bandgap

Comme le montre les pointillés sur la figure ?? l'extrapolation linéaire de la zone A permet d'avoir la valeur du gap à l'intersection de l'abscisse et de la droite d'extrapolation. En effet, d'après l'équation ??, sur l'axe des abscisses $h\nu = 0$ donc l'énergie lue est directement E_g [?, ?]. En prenant les spectres de transmission de la figure ?? associées aux courbes de réflexion correspondantes, on peut tracer les courbes de la figure ??

L'erreur commise sur l'évaluation du bangap est de l'ordre de 0,04 eV.

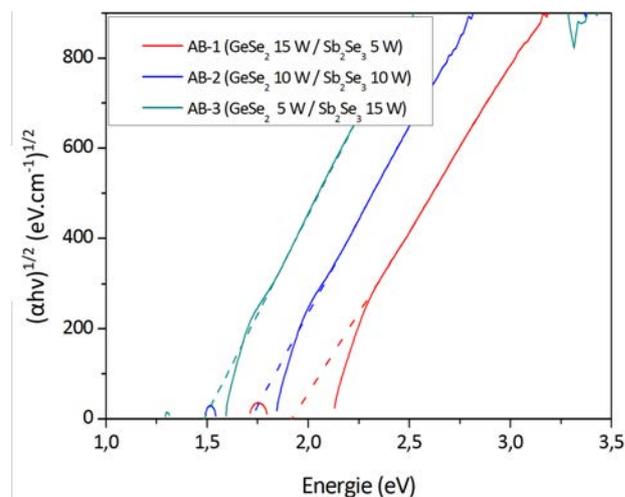


Figure II.12 – Courbes expérimentales permettant d'obtenir le bandgap des échantillons du pseudo-binaire AB (dépôts $\text{GeSe}_2 / \text{Sb}_2\text{Se}_3$ à 8.10^{-3} mbar (voir figure ?? et tableau ??). Les droites en pointillées représentent l'interpolation de la partie de forte absorption.

3.4.3 Conclusion sur la caractérisation

La structure des films déposés à 8.10^{-3} mbar semble meilleure qu'à 5.10^{-3} mbar, comme le montre la figure ??, car il n'y a aucun défaut de surface visible au MEB. Par contre, d'un point de vue optique, les films à 5.10^{-3} mbar sont de meilleure qualité : les spectres de transmission de l'ensemble couche sur substrat BK7 rejoignent les spectres du substrat nu, montrant qu'il y a peu de pertes associées à la couche mince de chalcogénure. Ces films étant destinés à une utilisation optique, c'est ce critère qui sera retenu. Par la suite, les films seront donc préférentiellement déposés à 5.10^{-3} mbar.

4 Dépôt de films plus épais

L'épaisseur de verre déposée est un paramètre critique pour les études physiques et mécaniques qui seront réalisées ensuite. En effet, plus le film est épais, plus il y a de matière à étudier et plus le rapport entre la masse du film et celle du substrat est favorable. Comme vu dans le chapitre ??, les états localisés mis en jeu dans les phénomènes photoinduits sont rares, donc plus on a de quantité de matière, plus on a de chances de pouvoir détecter les changements dus à l'irradiation. Cependant, la co-pulvérisation permet difficilement d'obtenir des films très épais mais permet par contre d'explorer un domaine important de composition.

Lors de la première campagne de dépôt visant à caractériser les films, ceux déposés étaient plutôt fins, aux alentours de 200 nm, comme récapitulé dans le tableau ?. Pour la nouvelle campagne, la pression de travail a donc été fixée à 5.10^{-3} mbar. Les cibles utilisées sont toujours les mêmes : IG5, GeSe₂, Sb₂Se₃, seul le temps de dépôt a été rallongé (tableau ?).

Nom	Puissance sur les cibles			Composition $\pm 0,5$ % at.			Épaisseur (nm)	Bandgap (eV) $\pm 0,04$ eV
	IG5	GeSe ₂	Sb ₂ Se ₃	Ge (% at.)	Sb (% at.)	Se (% at.)		
IG5	10 W	-	-	30,8	9,3	59,9	315	1,68
GeSe ₂	-	10 W	-	33,8	0	66,2	248	2,09
Sb ₂ Se ₃	-	-	10 W	0	37,8	62,2	268	1,39
AC - 3'	15 W	5 W	-	32,7	9	58,3	770	1,69
AC - 2'	10 W	10 W	-	33,7	5,3	61	685	1,78
AC - 1'	5 W	15 W	-	34,9	1,8	63,3	660	2,0
BC - 2"	10 W	-	10 W	17,5	22,4	60,1	749	1,69
BC - 1"	5 W	-	15 W	6,2	33,4	60,3	725	1,5
BC - 3"	15 W	-	5 W	28,6	12,4	59	809	1,64
AB - 2	-	10 W	10 W	15,1	22	62,9	659	1,73
AB - 3	-	5 W	15 W	4,7	33,4	61,9	573	1,49

Tableau II.5 – Liste des dépôts de la campagne de dépôt de films plus épais.

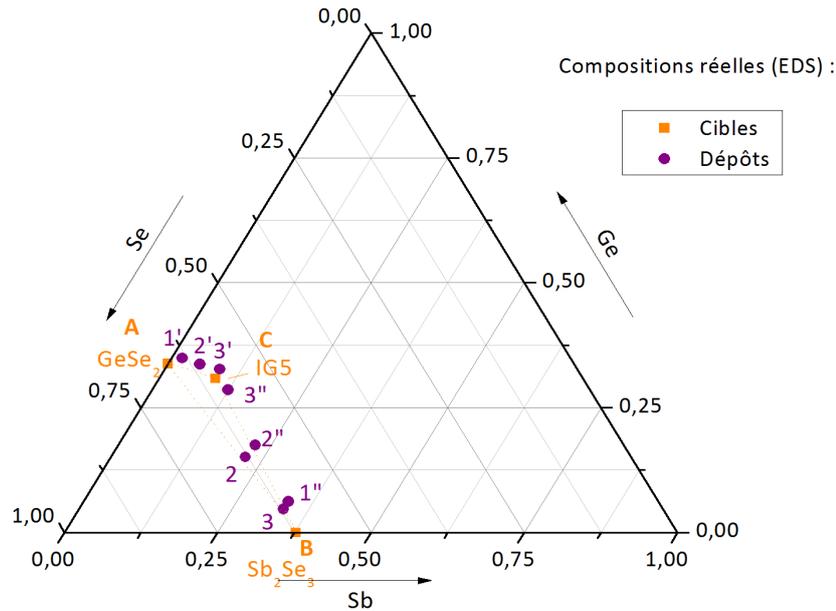


Figure II.13 – Diagramme ternaire des dépôts.

Sur la figure ??, le diagramme ternaire montre que les dépôts effectués sont équivalents à ceux effectués précédemment à 5.10^{-3} mbar (figure ??). Il n'y a pas de dépôt avec 15 W sur GeSe_2 et 5 W sur Sb_2Se_3 car il était impossible à ce moment là de maintenir un plasma stable dans la machine de dépôt Plassys.

5 Les capteurs à quartz piézoélectrique

Le principe de fonctionnement de ces capteurs sera détaillé dans le chapitre ?. Dans de cette partie, les compositions des films seront abrégées par Se2 et Se6, reprenant la notation des compositions utilisées dans la thèse d'Émeline Baudet [?]. Le tableau ?? présente la composition théorique des films, comparée à celle constatée expérimentalement par EDS dans [?] :

Nom	Composition théorique			Composition réelle ($\pm 5\%_{at}$)		
Nom	Ge (% $_{at}$)	Sb(% $_{at}$)	Se(% $_{at}$)	Ge (% $_{at}$)	Sb (% $_{at}$)	Se (% $_{at}$)
Se2	28,1	6,3	65,6	27,9	6,2	65,9
Se6	12,5	25,0	62,5	12,6	25,2	62,2

Tableau II.6 – Détails des compositions Se2 et Se6.

La première campagne de dépôt (tableau ??) visait à vérifier la bonne tenue des films, puisqu'aucun dépôt de verres chalcogénures sur quartz n'avait été réalisé à notre connaissance.

N°du capteur	Composition	Épaisseur de la couche	Conditions de dépôts
1	Se2	1150 nm	5.10^{-3} mbar - 1h45 - 10 W
2	Se2	432 nm	5.10^{-2} mbar - 2h - 10 W
3	Se6	1191 nm	5.10^{-3} mbar - 2h25 - 10 W
4	Se6	≈ 300 nm	5.10^{-3} mbar - 25 min - 10 W

Tableau II.7 – Capteurs de la boîte n°1. Tous les dépôts ont été faits avec la machine Univerx.

Les dépôts suivant (tableau ??) privilégient cette fois-ci des films plus fins mais avec une plus grande variété de compositions.

N°du capteur	Composition	Epaisseur	Pression	Conditions de dépôt	
				Durée	Cibles
1	Ge _{17,4} Sb _{18,3} Se _{64,4}	258 nm	5.10 ⁻³ mbar	1h30	10 W GeSe ₂ /10 W Sb ₂ Se ₃
3	Ge _{3,1} Sb _{32,9} Se ₆₁	422 nm	5.10 ⁻³ mbar	1h30	5 W GeSe ₂ /15 W Sb ₂ Se ₃
5	Ge _{30,3} Sb _{9,8} Se _{59,9}	293 nm	5.10 ⁻³ mbar	1h45	10 W IG5

Tableau II.8 – *Capteurs de la boite n°2. Tous les dépôts ont été faits avec la machine Plassys.*

Le cluster de Pardubice (figure ??) permettant de faire de la co-pulvérisation, cela permet d’avoir facilement des films de composition variable. En contre partie, les vitesses de dépôt sont plus lentes et il est difficile d’atteindre des films de plusieurs microns (tableau ??). Or des films de quelques centaines de nanomètres n’absorberont pas assez une lumière sub-bandgap ou dans le gap, les longueurs de pénétration associées étant de l’ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

N°du capteur	Composition	Épaisseur de la couche	Conditions de dépôts
1	Se2	≈ 2 μm	6.10 ⁻³ mbar - 55 min - 20 W
2	Se2	≈ 3 μm	6.10 ⁻³ mbar - 1h22 - 20 W
3	Se2	≈ 4 μm	6.10 ⁻³ mbar - 1h50 - 20 W
4	Se2	≈ 5 μm	6.10 ⁻³ mbar - 2h17 - 20 W
5	Se2	≈ 6 μm	6.10 ⁻³ mbar - 2h45 - 20 W

Tableau II.9 – *Capteurs de la boite n°3. Tous les dépôts ont été faits avec la machine Univex.*

Pour les dépôts sur les capteurs de la boite n°3 (tableau ??) , les dépôts ont été effectués à 6.10⁻³ mbar car au moment où les dépôts ont été fait, il était impossible de maintenir un plasma à 5.10⁻³ mbar.

6 Membranes suspendues

Par définition, les films minces sont déposés sur des substrats, qui peuvent être de natures différentes. Lorsqu’on parle de l’étude de ce film, on étudie généralement le couple couche-substrat car il est difficile de s’affranchir de l’influence du substrat. Si l’on veut étudier uniquement le comportement du film, il faut pouvoir avoir un film suspendu, c’est-à-dire une petite zone de film libre.

Parmi toutes les géométries envisagées pour obtenir des films suspendus, notre choix s’est porté sur la solution proposée à l’Institut d’Électronique et de Télécommunication de Rennes. La technique de fabrication des films suspendus présentée juste après est schématisée sur la figure ?. Toutes les étapes sont réalisées en salle blanche, sauf le dépôt de la couche de verre. Le substrat est un wafer de silicium sur lequel est déposé une couche de d’oxyde (SiO₂) d’environ 1,2 μm et une couche de Si₃N₄ de 100 nm. Le wafer est pré-attaqué chimiquement par le dessous afin d’amincir le substrat à l’endroit où les films seront suspendus. Un masque et de la résine permettent de n’attaquer que les endroits voulus en laissant le reste du wafer intact. On dépose ensuite la couche de verre de chalcogénure par la méthode de pulvérisation cathodique, décrite dans la partie ??, selon avec les paramètres présentés dans le tableau ??.

Composition	Épaisseur de la couche	Conditions de dépôts
Se2	$\approx 2 \mu\text{m}$	6.10^{-3} mbar - 55 min - 20 W

Tableau II.10 – Conditions de dépôt des couches minces pour fabriquer les films suspendus. Tous les dépôts ont été faits avec la machine Univex.

On termine ensuite l'attaque chimique afin d'enlever tout le silicium et l'oxyde. Il ne reste plus qu'une partie du Si_3N_4 qui maintient le film juste au-dessus. La couche de Si_3N_4 restante est suffisamment mince (quelques dizaines de nanomètres) par rapport au film pour voir nettement la contribution du film et que celle-ci ne soit plus "noyée" dans le comportement mécanique du substrat.

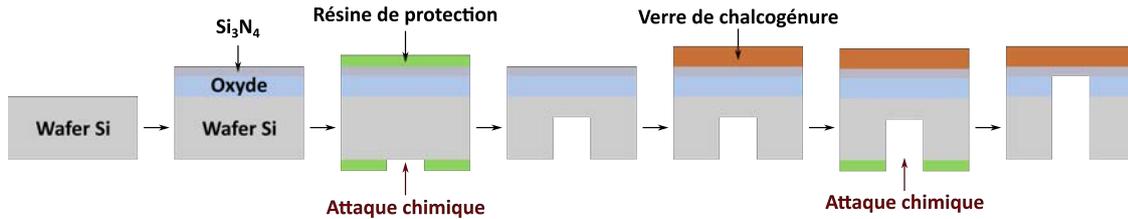


Figure II.14 – Étapes de la fabrication des films suspendus.

La fabrication des films prend du temps puisque cela demande deux passages en salle blanche ainsi que le temps nécessaire au dépôt.

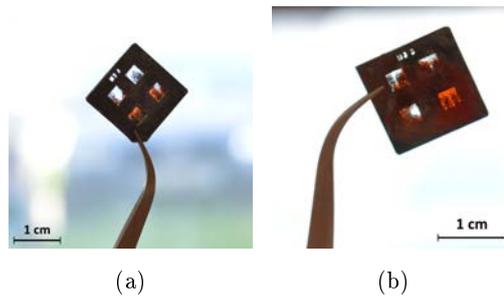


Figure II.15 – ?? et ?? membranes de chalcogénures. Les zones oranges correspondent aux couches minces de verre encore présente

Les figures ?? et (b) montrent deux exemples de membranes obtenues. La première chose que l'on note, c'est que la couche de verre ne résiste pas bien aux traitements successifs. A plusieurs endroits, la couche est décollée. Quand celle-ci est restée en place, elle est fortement détériorée et des dépôts noirs suggère que du silicium s'est déposé à nouveau à la surface après l'attaque chimique. Il est très certainement possible de fabriquer des membranes de bonne qualité mais cela demanderait de prendre le temps d'optimiser le procédé et nous avons choisi de ne pas y consacrer plus de temps.

7 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la technique de co-pulvérisation RF magnétron permet de déposer des couches minces de verre de chalcogénure sur des substrats classiques comme du BK7 mais aussi sur des capteurs au quartz. Connaissant les caractéristiques des machines de dépôts et la qualité des films obtenus, il est donc possible de fabriquer des films de toutes compositions ou épaisseurs souhaitées, dans une gamme d'épaisseurs allant de quelques centaines de nanomètres à $6 \mu\text{m}$.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Sommaire

1	Introduction	34
2	La spectroscopie pompe-sonde	34
2.1	Description du banc expérimental	34
2.2	Acquisition du signal	35
2.3	Principe de la mesure	36
3	Les capteurs à quartz piézoélectrique	36
3.1	Fonctionnement du capteur à quartz	36
3.2	Modélisation électrique	38
3.3	Principe de la mesure	39
3.4	Montage expérimental	40
4	Analyse mécanique dynamique (DMA)	41
4.1	Principe de la DMA	41
4.2	Présentation du banc expérimental	41
4.3	La viscoélasticité	42
4.4	Utilisation de la fonction exponentielle étendue	50
4.5	Extraction des données expérimentales	50
5	Étude en résonance	53
6	Conclusion	53

1 Introduction

Afin de comprendre toute la dynamique des effets photoinduits, il est nécessaire de travailler à des échelles de temps très différentes. La spectroscopie pompe-sonde permet d'étudier le matériau sur des temps ultracourts (de la picoseconde à la nanoseconde), les capteurs à quartz piézoélectrique permettent de travailler à des temps de l'ordre de la seconde tandis que les temps caractéristiques de mesure en DMA (Analyse Mécanique Dynamique) sont de l'ordre de la dizaine de minute à plusieurs heures. A cela s'ajoute quelques essais préliminaires d'étude en résonance.

2 La spectroscopie pompe-sonde

La spectroscopie pompe-sonde utilise des lasers ultracourts (impulsions plus rapides que 100 fs) afin d'étudier la dynamique électronique et structurale d'un matériau soumis à une excitation lumineuse sur des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde. Le tableau ?? présentent un ordre de grandeur de différents phénomènes pouvant être mis en jeu en spectroscopie pompe-sonde.

Temps caractéristique (s)	Effet sondé
10^{-15}	Excitation d'un électron
10^{-12}	Mouvement atomique
10^{-9}	Phonons acoustiques
10^{-6}	Diffusion thermique

Tableau III.1 – *Temps caractéristique de différents phénomènes (adapté de [?]).*

Dans le cas des verres de chalcogénures, il a été prouvé qu'une irradiation continue ou impulsionnelle (durée de 100 fs) engendrera les mêmes effets photoinduits [?]. Les résultats obtenus en pompe-sonde pourront donc expliquer ceux obtenus avec des irradiations continues.

2.1 Description du banc expérimental

Le banc de spectroscopie pompe-sonde utilisé pour ces travaux de thèse se situe au sein du département Matériaux et Lumière de l'Institut de Physique de Rennes. Le banc optique de pompe-sonde permet de générer des impulsions de pompe et de sonde aux longueurs d'onde souhaitées, de les synchroniser entre elles et avec le système d'acquisition à partir d'une impulsion primaire générée par un laser titane-saphir.

2.1.1 Le laser femtoseconde

La toute première impulsion femtoseconde est générée par un laser titane-saphir (noté Ti :Sa) émettant autour de 800 nm (Mira, Coherent). Le cristal générant le faisceau laser est pompé optiquement par un autre laser, continu celui-ci, à 532 nm (Verdi, Coherent). Les impulsions émises durent 30 fs, avec une puissance de sortie d'environ 1 W (soit 10 nJ par impulsion) et un taux de répétition de 76 MHz. A cette puissance, il y a trop peu de photons par impulsion pour exciter suffisamment d'atomes dans le système : il est nécessaire d'amplifier les impulsions.

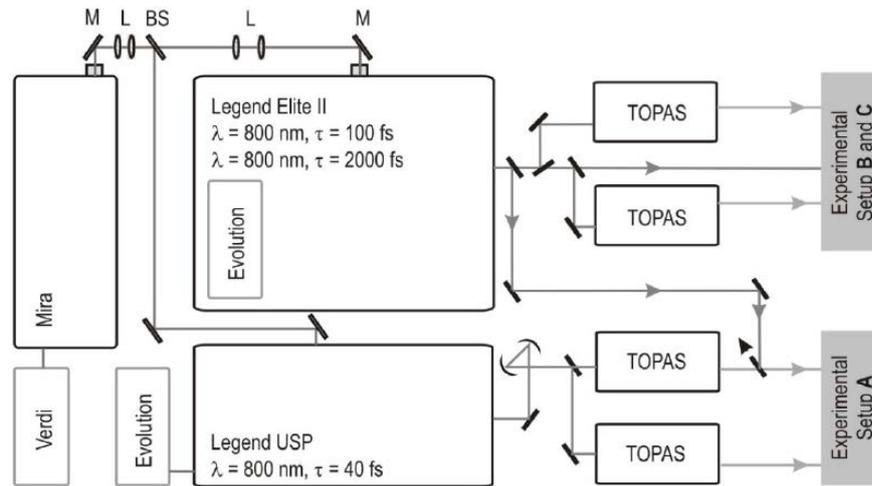


Figure III.1 – Représentation du banc expérimental de spectroscopie pompe-sonde, tiré de [?] (Lettres utilisées sur la figure : M = miroir, L = lentille, BS = lame séparatrice).

2.1.2 Amplification de l'impulsion

Les amplificateurs assurent l'amplification du rayonnement laser (Legend Elite II sur la figure ??). Les impulsions sont d'abord étirées dans le temps avant d'entrer dans la cavité d'amplification, afin de diminuer l'intensité transportée et de ne pas détruire les optiques. Les cristaux de Ti :Sa, pompés par un laser pulsé, assurent l'amplification. Des cellules de Pockels¹ ouvrent et ferment la cavité pour libérer les impulsions laser. A la sortie de l'amplificateur, les impulsions sont à nouveau compressées pour durer une centaine de femtosecondes.

2.1.3 Sélection de la longueur d'onde

Les échantillons étudiés sur le banc de spectroscopie pompe-sonde sont très diversifiés et les besoins en longueurs d'onde de pompe et de sonde aussi. Les modules notés Topas sur la figure ?? sont des oscillateurs paramétriques optiques (ou OPO). Ils permettent de sélectionner la longueur d'onde souhaitée en sortie de module. Leurs composants principaux sont des cristaux non-linéaires, capables de générer plusieurs longueurs d'onde à partir d'une seule. Il y en a deux : un pour la pompe, l'autre pour la sonde. Sur le banc optique utilisé, il est possible d'avoir des longueurs d'onde de pompe et de sonde entre 230 nm et 2600 nm, et ce avec une durée d'impulsion indépendante de la longueur d'onde. On parle alors d'expérience pompe-sonde à deux couleurs.

2.2 Acquisition du signal

Il est ensuite nécessaire de synchroniser tout le montage en temps et en phase : l'oscillateur primaire à 76 MHz, le laser de pompe des amplificateurs et les cellules qui gèrent la cavité d'amplification. Il faut ensuite synchroniser la partie acquisition du signal.

Les faisceaux de pompe et de sonde viennent se superposer sur l'échantillon à étudier. Les deux faisceaux se recouvrent parfaitement, afin de ne sonder que la zone qui a été pompée. Une photodiode vient récupérer le signal venant de la sonde et celui-ci est comparé à un signal de référence ; c'est la différence entre ces deux signaux qui donnera le signal final de l'évolution de la transmission de l'échantillon.

1. Les cellules à effet Pockels sont composées d'un cristal anisotrope dont la biréfringence est contrôlée par l'application d'une tension

2.3 Principe de la mesure

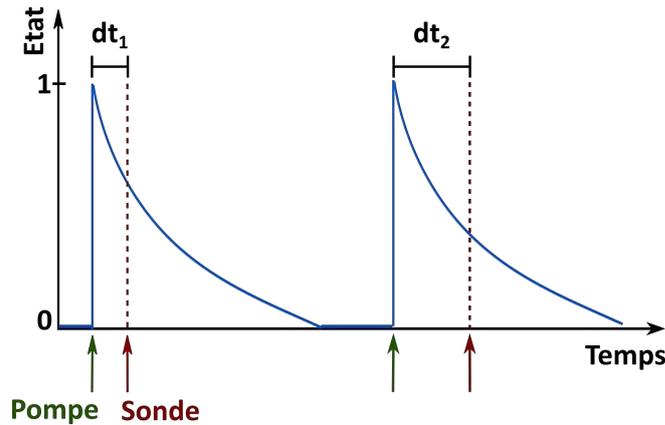


Figure III.2 – Schéma de principe de la mesure en spectroscopie pompe-sonde : la pompe fait passer les atomes dans l'état excité et le délai dt d'arrivée de la sonde permet de sonder la dynamique.

La pompe fait passer les atomes de l'état fondamental (noté 0 dans la figure ??) à l'état excité (noté 1). La sonde passe ensuite dans la zone pompée avec un décalage en temps dt . En changeant le délai entre la pompe et la sonde, il est possible de scanner en temps la dynamique de l'échantillon. La ligne à retard présente sur le banc optique permet de créer un délai allant jusqu'à 3 ns.

3 Les capteurs à quartz piézoélectrique

Les capteurs à quartz piézoélectrique fonctionnent sur le principe de la microbalance à quartz (QCM) et permettent de mesurer les propriétés mécaniques du matériau en étudiant la propagation d'ondes de cisaillement à l'intérieur de celui-ci.

3.1 Fonctionnement du capteur à quartz

La technique est directement tirée de la microbalance au cristal de quartz [?]. Le quartz est découpé selon la coupe dite AT présentée en figure ?. Coupé ainsi, le quartz présente des propriétés piézoélectriques : l'application d'un champ électrique sur le cristal génère une onde de cisaillement dont l'amplitude est proportionnelle au champ appliqué (et inversement, la propagation d'une onde de cisaillement va générer un champ électrique).

Selon la géométrie du cristal (épaisseur, forme des électrodes...), le capteur à quartz possède une fréquence propre, dans notre cas, elle est proche de 5 MHz. Quand on dépose un matériau sur une face du quartz, cette fréquence de résonance se décale et ce décalage en fréquence et en phase est relié aux propriétés viscoélastiques du matériau (voir le chapitre ?? partie ??). Afin de s'affranchir d'éventuels effets dus à une variation de température, les capteurs sont placés dans une enceinte thermostatée assurant une température de travail constante à $\pm 0,1$ °C.

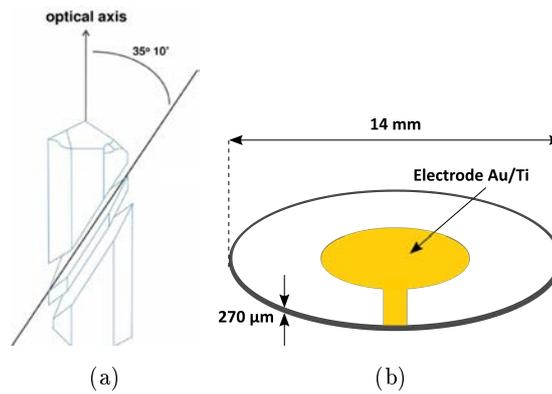


Figure III.3 – ?? Schéma de la coupe AT du quartz ; ?? Géométrie de capteur utilisée, dont la fréquence de résonance est proche de 5 MHz.

Pour appliquer une tension sur le quartz, on dépose une électrode sur chaque face du substrat (figure ??). La longueur d'onde de l'onde acoustique qui se propage dans le quartz est alors égale à deux fois l'épaisseur du quartz. Lorsqu'on dépose un matériau sur l'une des faces du quartz, l'épaisseur traversée par l'onde de cisaillement augmente et la longueur d'onde à la résonance de l'ensemble quartz/électrodes/film mince augmente (figure ??) et donc la fréquence de résonance diminue (tableau ??).

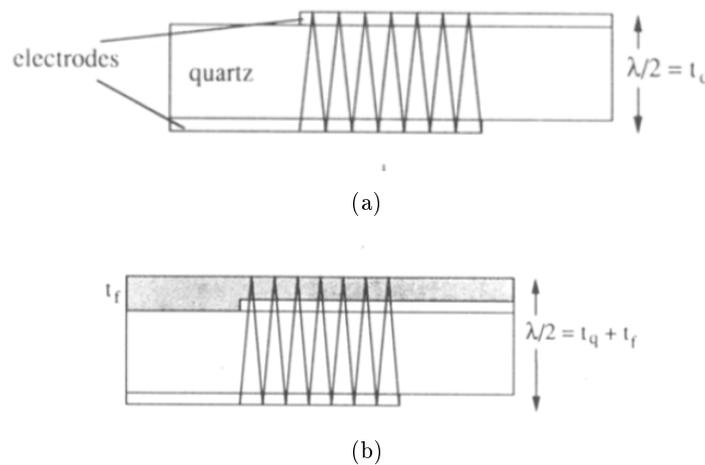


Figure III.4 – Propagation de l'onde de cisaillement entre ?? un capteur (quartz + électrodes) seul et ?? après l'ajout d'une couche mince sur une face.

	Fréquence de résonance à vide (MHz)	Fréquence de résonance en charge (MHz)
Fréquence fondamentale	4,9655	4,956875

Tableau III.2 – Exemple de décalage en fréquence pour le quartz à vide et du quartz chargé par une couche mince de $Ge_{17,4}Sb_{18,3}Se_{64,4}$ de 258 nm d'épaisseur.

L'équation ?? appelée équation de Sauerbrey [?] ci-dessous donne la fréquence de résonance f_0 du quartz en fonction de t_q l'épaisseur du quartz et de ν_{tr} la vitesse de propagation d'une onde acoustique transverse dans le quartz :

$$f_0 = \frac{\nu_{tr}}{2t_q} \tag{III.1}$$

mais la théorie développée autour des microbalances à quartz permet également de relier le décalage en fréquence Δf de la fréquence fondamentale à la masse du matériau ajouté sur le quartz :

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (\text{III.2})$$

avec Δm la masse de matériau ajouté, A l'aire effective de mesure, μ_q et ρ_q respectivement le module de cisaillement et la masse volumique du quartz seul. Le principe de la mesure consiste donc à extraire les paramètres mécaniques de la couche mince à partir du décalage en fréquence entre le quartz à vide et le quartz en charge.

3.2 Modélisation électrique

La représentation électrique d'un capteur au quartz permet de relier ses propriétés mécaniques à ses propriétés électriques. Il est plus facile de mesurer l'impédance électrique du circuit via un analyseur de réseau que de mesurer directement les propriétés mécaniques. La figure ?? présente le schéma électrique équivalent d'un résonateur à quartz :

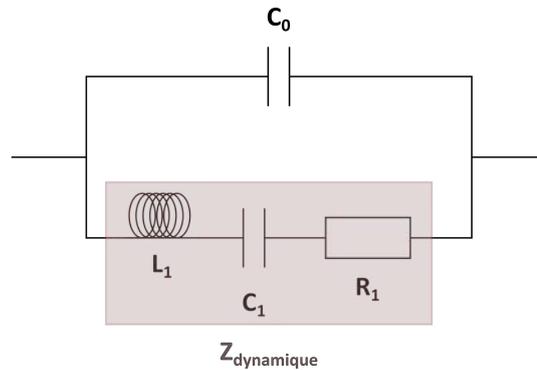


Figure III.5 – Schéma électrique équivalent d'un résonateur au quartz, tiré de [?] et [?]. C_0 est la capacité liée à la géométrie du quartz, C_1 l'énergie stockée, L_1 modélise l'inertie et R_1 la dissipation.

Dans ce modèle proposé par Buttry et Ward [?], on a C_0 qui représente la capacité intrinsèque à la géométrie d'un quartz entre deux électrodes, C_1 correspond à l'énergie stockée lors d'une oscillation, L_1 modélise l'inertie de masse et R_1 la dissipation d'énergie lors des oscillations. On notera par la suite Z l'impédance du capteur, telle que, sous sa forme complexe générale, $Z_{dynamique} = R + iX$, avec R la partie réelle et X la partie imaginaire. La figure ?? présente la partie réelle (R) et imaginaire (X) d'un capteur à vide autour de l'harmonique n°5.

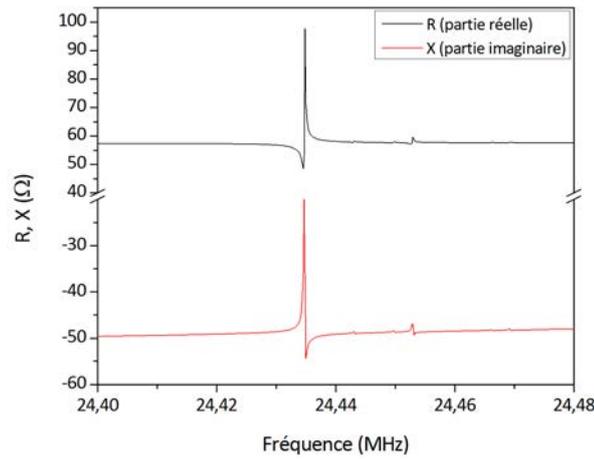


Figure III.6 – Parties réelle R et imaginaire X de l'impédance d'un capteur à vide à l'harmonique 5.

Cette modélisation rejoint le modèle BVD (Butterworth-Van Dyke) où la branche RLC constitue l'impédance dynamique du quartz [?]. Quand on ajoute le matériau à la surface du quartz, cela revient à ajouter une impédance de charge dans le circuit équivalent Z_{charge} , comme sur la figure ??.

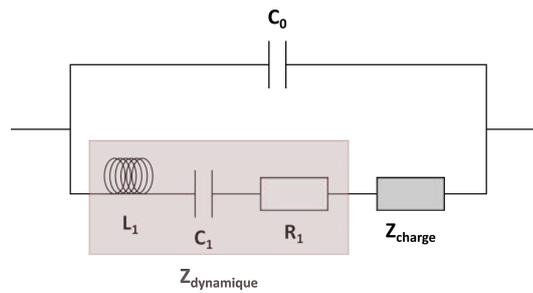


Figure III.7 – Schéma électrique équivalent d'un capteur à quartz avec le matériau d'intérêt, tiré de [?].

C'est l'étude de l'impédance de charge Z_{charge} qui va donner des informations sur le matériau à étudier. Le modèle BVD va permettre de lier les propriétés mécaniques d'un matériau viscoélastique déposées sur le capteur aux propriétés électriques [?, ?].

$$\begin{cases} G' = \left(\frac{1}{C_0 \omega} \frac{(2n+1)\pi}{4K_0^2 Z_q} \right) \left(\frac{R_{charge}^2 - X_{charge}^2}{2\rho_m} \right) \\ G'' = \left(\frac{1}{C_0 \omega} \frac{(2n+1)\pi}{4K_0^2 Z_q} \right) \left(\frac{R_{charge} X_{charge}}{2\rho_m} \right) \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

où R_{charge} et X_{charge} sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance mesurée, Z_q est l'impédance caractéristique du quartz, ρ_m la masse volumique du matériau, n est le numéro du mode ($n = 1$ au fondamental), C_0 est la capacité intrinsèque du capteur représentée dans les figures ?? et ?? et K_0 le coefficient de couplage électromécanique.

3.3 Principe de la mesure

Comme il a été dit dans la partie ??, il est possible de modéliser le capteur par un circuit électrique. Le traitement des données obtenues permet d'extraire les caractéristiques électriques de l'ensemble capteur+matériau et d'en déduire les propriétés mécaniques du matériau déposé.

L'équation ci-dessous permet d'extraire les propriétés mécaniques du matériau, contenues dans l'impédance complexe Z_{charge} .

$$\Delta f \propto Z_{charge} \cdot \tan\left(\frac{\omega \cdot \rho \cdot e}{Z_{charge}}\right) \quad (\text{III.4})$$

Ici ω est la pulsation de l'harmonique utilisée pour l'étude, ρ est la masse volumique du film, e son épaisseur. $\widetilde{\Delta f}$ est le décalage en fréquence, sous sa forme complexe ici, induit par la présence du matériau à la surface du quartz. L'impédance Z_{charge} est liée aux propriétés du verre par :

$$Z_{charge} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.5})$$

où G est le module de relaxation complexe tel que $G = G' + iG''$ et ρ la masse volumique du matériau déposé à la surface du capteur. G' et G'' se calculent d'après l'équation ??.

3.4 Montage expérimental

Le dépôt des électrodes sur le quartz ainsi que toutes les expérimentations ont été réalisées dans la salle blanche du département de mécatronique de l'École Normale Supérieure de Rennes et du laboratoire SATIE (Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie). Cette salle blanche de 80 m² et de classe 10 000 regroupe un pôle de microlithographie, des machines de métallisation et de gravure plasma, une zone pour la chimie et une zone de caractérisation. Les travaux sur les capteurs à microbalance au quartz ont été réalisés en collaboration avec le groupe Bio-MicroSystèmes et Biocapteurs (BIOMIS) du laboratoire SATIE.

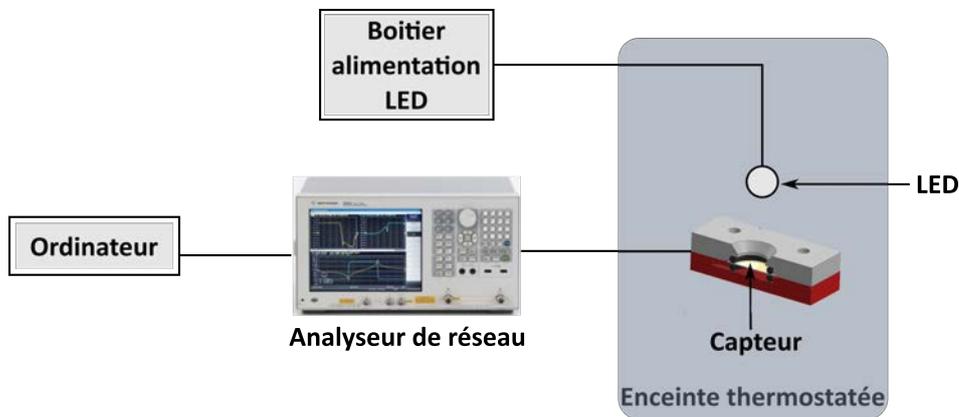


Figure III.8 – Schéma de principe du système d'instrumentation.

Une cellule permet de faire l'interface entre le capteur et l'analyseur de réseau. Le capteur et sa cellule sont placés dans un enceinte thermostatée afin de réaliser les mesures à température constante. La partie supérieure de la cellule étant munie d'une ouverture, il est possible d'installer un dispositif d'éclairage, pilotable depuis l'extérieur de l'enceinte, afin d'irradier le verre (figure ??). Un analyseur de réseau relié à un ordinateur permet d'extraire la fréquence de résonance ainsi que plusieurs grandeurs expérimentales (parties réelles et imaginaires de l'impédance, conductance...) en temps réel tout au long de l'expérimentation.

Le banc expérimental permet donc de mesurer, entre autre, le décalage de la fréquence de résonance du capteur à quartz dû à la présence d'une couche mince de verre à sa surface, à température constante et avec ou sans irradiation. La modélisation électrique du capteur à

vide puis du système capteur-couche mince permet de mesurer les propriétés mécaniques du matériau déposé en couche mince.

4 Analyse mécanique dynamique (DMA)

4.1 Principe de la DMA

La DMA, pour Dynamical Mechanical Analysis, est une technique expérimentale qui consiste à soumettre un matériau à une sollicitation mécanique (en contrainte ou en déformation) sinusoïdale et à mesurer la réponse du matériau. C'est le déphasage entre la sollicitation et la réponse (figure ??) qui nous renseigne sur les propriétés viscoélastiques du matériau. La DMA permet généralement de couvrir de grandes plages de fréquence d'excitation du matériau mais également de faire une étude en température de celui-ci.

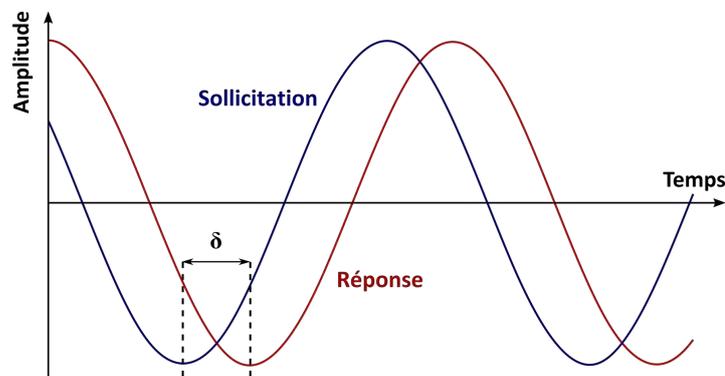


Figure III.9 – Principe de la mesure en DMA : le déphasage δ entre la sollicitation et la réponse du matériau renseigne sur les propriétés viscoélastiques de celui-ci.

4.2 Présentation du banc expérimental

La machine de DMA utilisée pour ces travaux de thèse a été conçue sur mesure au laboratoire afin d'étudier les films de verre de chalcogénure. Un actionneur piézoélectrique vient appuyer sur l'échantillon via un capteur de force. La diode d'irradiation est incluse dans le support de l'échantillon. Le haut de celui-ci est interchangeable afin de pouvoir étudier ces fibres ou d'autres tailles d'échantillon.

L'actionneur piézoélectrique (P-620-ZCD, PI) permet d'imposer la sollicitation. Il possède une course maximale de $65 \mu\text{m}$ avec une résolution de $0,1 \text{ nm}$. La résolution expérimentale en déplacement de la machine de DMA, avec l'asservissement, est de 1 nm . Un capteur d'effort est associé à l'actionneur afin d'effectuer les mesures de force. Il peut mesurer des forces allant jusqu'à 100 mN avec une précision de $0,1 \text{ mN}$. Expérimentalement, la résolution observée est de $0,02 \text{ mN}$.

L'irradiation est assurée par des LED (Thorlabs) de différentes longueurs d'onde. La source la plus utilisée est la LED émettant à 780 nm , de largeur spectrale 30 nm et pouvant délivrer une puissance optique allant jusqu'à 18 mW .

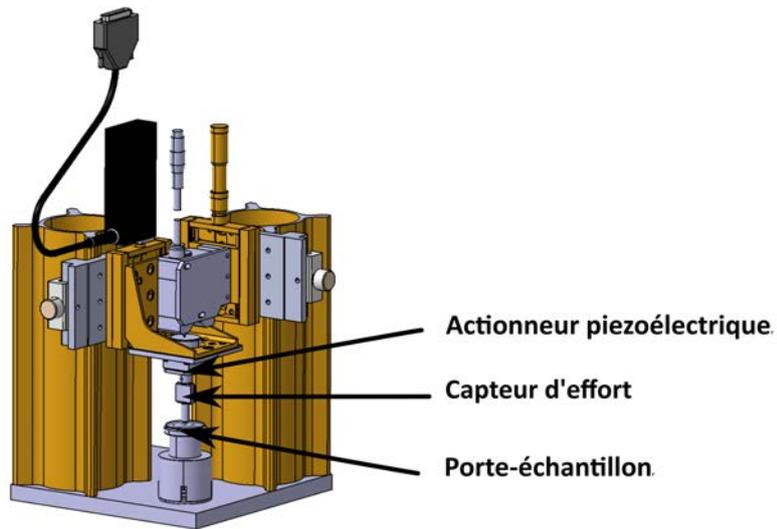


Figure III.10 – Vue d'ensemble de la machine de DMA.

L'étude des films s'effectue selon une géométrie en flexion équi-biaxiale et les essais sur les fibres de verre se font dans une géométrie de flexion trois-points :

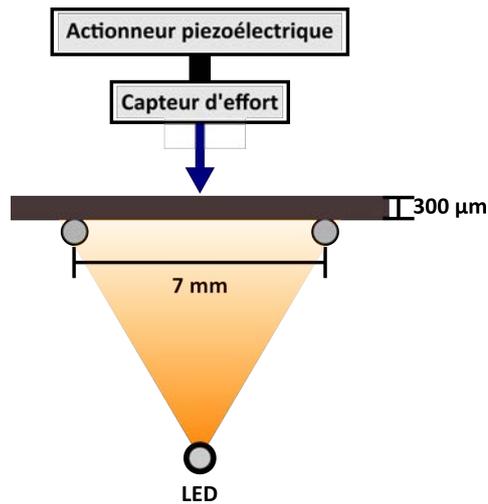


Figure III.11 – Montage d'étude d'irradiation de fibres en flexion trois-points.

4.3 La viscoélasticité

Le modèle rhéologique le plus simple pour modéliser la viscoélasticité est le modèle de Maxwell (figure ??).



Figure III.12 – Modèle de Maxwell. Le ressort modélise la réponse élastique et l'amortisseur, la réponse visqueuse.

Dans ce modèle, la déformation totale (ε) du matériau est égale à la somme d'une déformation élastique (ε_e) et d'une déformation visqueuse (ε_v) :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v \quad (\text{III.6})$$

Pour un matériau dont le comportement est linéaire, la déformation élastique suit la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon_e \quad (\text{III.7})$$

où σ est la contrainte et E le module d'Young. La déformation visqueuse suit la loi de Newton :

$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon}_v \quad (\text{III.8})$$

avec η la viscosité.

En rassemblant les équations ??, ?? et ?. La déformation totale va donc s'écrire :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{III.9})$$

4.3.1 Essai statique

Ici, on impose la contrainte $\sigma(t)$, la solution générale de l'équation ?? en déformation est :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \int_{-\infty}^t \frac{\sigma(s)}{\eta} ds \quad (\text{III.10})$$

Lors d'un essai de fluage, le matériau est soumis à une contrainte constante appliquée instantanément :

$$\sigma(t) = H(t)\sigma_0 \quad (\text{III.11})$$

avec H la fonction d'Heaviside définie comme :

$$\begin{cases} H(t) = 0 & \text{si } t < 0 \\ H(t) = 1 & \text{si } t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

D'après l'équation ??, la réponse à cette sollicitation est, pour $t \geq 0$:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta}t \quad (\text{III.13})$$

On peut alors identifier la complaisance de fluage définie par :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \quad (\text{III.14})$$

Par définition, on pose $J(t < 0) = 0$.

4.3.2 Essai dynamique

La contrainte imposée est maintenant sinusoïdale :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)H(t) \quad (\text{III.15})$$

D'après l'équation ??, la déformation est égale à :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t)}{E} + \int_{-\infty}^t \frac{\sigma_0 \sin(\omega s)}{\eta} ds \quad (\text{III.16})$$

C'est-à-dire que pour $t \geq 0$, on a :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t)}{E} - \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\eta\omega} + \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \quad (\text{III.17})$$

La déformation présente donc un terme en phase avec la contrainte, un terme déphasé et un terme constant.

L'expression suivante :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{\sin(\omega t)}{E} - \frac{\cos(\omega t)}{\eta\omega} + \frac{1}{\eta\omega} \quad (\text{III.18})$$

permet de définir la complaisance de stockage J' , qui est le préfacteur du terme en phase :

$$J' = \frac{1}{E} \quad (\text{III.19})$$

et la complaisance de perte J'' qui est le préfacteur du terme déphasé :

$$J''(\omega) = \frac{1}{\eta\omega} \quad (\text{III.20})$$

Finalement, la déformation peut s'écrire :

$$\varepsilon(t) = J'\sigma_0 \sin(\omega t) - J''(\omega)\sigma_0 \cos(\omega t) + \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \quad (\text{III.21})$$

Le modèle de Maxwell est le seul à donner une complaisance de stockage J' qui est indépendante de la pulsation ω . Le terme $(\frac{\sigma_0}{\eta\omega})$ est uniquement constant pour le modèle de Maxwell. A $t=0$, la contrainte et la déformation ne peuvent pas être déphasées et doivent toutes les deux être nulles. Comme J'' est non nul, ce terme assure que la déformation est nulle à $t=0$.

Calcul du travail : Si on calcul le travail fourni sur une période ($T = 2\pi/\omega$), on a :

$$W_T = \int_0^T \sigma(t) d\varepsilon = \int_0^T \sigma(t) \frac{d\varepsilon}{dt} dt \quad (\text{III.22})$$

donc :

$$W_T = \int_0^T \sigma_0 \sin(\omega t) (J'\omega\sigma_0 \cos(\omega t) - J''(\omega)\omega\sigma_0 \sin(\omega t)) dt \quad (\text{III.23})$$

et donc :

$$W_T = J''(\omega)\pi\sigma_0^2 \quad (\text{III.24})$$

Le terme associé à J' correspond à une énergie mécanique stockée puis libérée sur une période et le terme associé à J'' correspond à de l'énergie dissipée sur un cycle.

Détermination expérimentale de J' et J'' : Au quart d'un cycle, c'est-à-dire par exemple à $t = T/4 = \pi/(2\omega)$, la contrainte vaut :

$$\sigma(t = \pi/(2\omega)) = \sigma_0 \sin(\pi/2) = \sigma_0 \quad (\text{III.25})$$

La déformation vaut donc :

$$\varepsilon(t = \pi/(2\omega)) = J'\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \quad (\text{III.26})$$

De même, au 3/4 d'un cycle ($t = 3T/4 = 3\pi/(2\omega)$) on aura :

$$\sigma(t = 3\pi/(2\omega)) = -\sigma_0 \quad (\text{III.27})$$

$$\varepsilon(t = 3\pi/(2\omega)) = -J'\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \quad (\text{III.28})$$

Finalement,

$$J' = \frac{\varepsilon(t = \pi/(2\omega)) - \varepsilon(t = 3\pi/(2\omega))}{\sigma(t = \pi/(2\omega)) - \sigma(t = 3\pi/(2\omega))} \quad (\text{III.29})$$

Cette relation s'applique à n'importe quel modèle rhéologique et pas uniquement au modèle de Maxwell. Plutôt que de calculer la pente de la courbe ε en fonction de σ avec deux points, on peut la calculer sur toute une période. en utilisant plus de points, on réduit ainsi le bruit de mesure.

J'' se mesure à partir de l'aire sous la courbe de ε vs. σ sur une période, car cette aire correspond à l'énergie définie par l'équation ??.

4.3.3 Cas de la déformation imposée

Essai statique :

A déformation imposée, la solution générale de l'équation ?? en contrainte est :

$$\sigma(t) = E \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{(t-s)E}{\eta}\right) \dot{\varepsilon}(s) ds \quad (\text{III.30})$$

L'essai de relaxation consiste à imposer une déformation constante appliquée instantanément :

$$\varepsilon(t) = H(t)\varepsilon_0 \quad (\text{III.31})$$

D'après l'équation ??, la réponse à cette déformation est, pour $t \geq 0$:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \quad (\text{III.32})$$

Le module de relaxation est alors défini par :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \quad (\text{III.33})$$

Par définition, on pose $G(t < 0) = 0$.

Essai dynamique :

La déformation imposée est sinusoïdale de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) H(t) \quad (\text{III.34})$$

La contrainte va s'écrire (pour $t \geq 0$) :

$$\sigma(t) = G'(\omega)\varepsilon_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\varepsilon_0 \cos(\omega t) - G'''(\omega)G(t)\varepsilon_0 \quad (\text{III.35})$$

Cette fois ci, on remarque que le dernier terme n'est pas constant : il dépend de $G(t)$, fonction strictement décroissante tendant vers 0. Ce terme permet de rendre le déphasage progressif entre la contrainte et la déformation.

G' est appelé module de stockage. Il représente le terme de contrainte en phase avec la déformation. Il correspond à l'énergie stockée puis libérée au cours d'une période et est égal à :

$$G'(\omega) = \frac{E \eta^2 \omega^2}{E^2 + \eta^2 \omega^2} \quad (\text{III.36})$$

G' peut se mesurer expérimentalement de manière analogue à J' à partir de la pente de la courbe de σ en fonction de ε sur une période. On note que $G'(\omega) \neq E$ sauf pour une pulsation

infinie.

Le module de perte G'' représente le terme de la contrainte déphasé par rapport à la déformation et correspond à l'énergie dissipée sur une période. On a :

$$G''(\omega) = \frac{E^2 \eta \omega}{E^2 + \eta^2 \omega^2} \quad (\text{III.37})$$

Comme précédemment, on peut en déduire le travail mécanique sur une période et par unité de volume :

$$W_T = G''(\omega) \varepsilon_0^2 \pi \quad (\text{III.38})$$

Le terme $G''(\omega)G(t)\varepsilon_0$ s'annule rapidement et, de manière analogue à J'' , on peut déduire G'' de l'aire de la boucle d'hystérésis ε vs. σ .

On remarque que si la déformation imposée à une pulsation telle que $\omega = E/\eta$ alors :

$$G''\left(\omega = \frac{E}{\eta}\right) = \frac{E}{2} \quad (\text{III.39})$$

$E/2$ est la valeur maximale de G'' .

4.3.4 Formulation générale et relation entre G et J

Formulation générale

En combinant les équations ?? et ??, la contrainte peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \dot{\varepsilon}(s) ds \quad (\text{III.40})$$

En combinant les équations ?? et ??, on a la déformation qui s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-s) \dot{\sigma}(s) ds \quad (\text{III.41})$$

Les équations ?? et ?? soulignent le fait que toute sollicitation en déformation (respectivement en contrainte) peut être considérée comme une succession de petits essais de durée infinitésimale ds à déformation (respectivement contrainte) constante.

Relation entre G et J

Imposer une déformation lors d'un essai n'est qu'une question de point de vue. Il est en effet possible de voir un essai où on impose une déformation $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t)$ comme un essai où l'on impose une contrainte :

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 G(t) H(t) \quad (\text{III.42})$$

En insérant cette expression dans l'équation ?? on obtient :

$$\varepsilon(t) H(t) = \int_{-\infty}^t J(t-s) \frac{d}{ds} (\varepsilon_0 G(s) H(s)) ds \quad (\text{III.43})$$

or $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t)$, donc :

$$H(t) = \int_{-\infty}^t J(t-s) \frac{d}{ds} (G(s) H(s)) ds \quad (\text{III.44})$$

Cette équation montre que la connaissance de G permet de déterminer J et réciproquement puisqu'ils sont liés par une intégrale de convolution. On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$t = \int_{-\infty}^t G(t-s)J(s)ds = \int_{-\infty}^t J(t-s)G(s)ds \quad (\text{III.45})$$

4.3.5 Généralisation à un modèle viscoélastique quelconque

Quel que soit le modèle viscoélastique, on peut montrer que les équations développées pour le modèle de Maxwell s'appliquent.

Dès lors que l'on connaît le module de relaxation G , on peut déterminer le module J en résolvant :

$$t = \int_0^t J(t-s)G(s)ds = \int_0^t J(t)G(t-s)ds \quad (\text{III.46})$$

où J et G ont la même définition que précédemment : G est le rapport de la contrainte sur la déformation à déformation constante et J est le rapport de la déformation sur la contrainte à contrainte constante.

Essai dynamique à contrainte imposée :

Pour toute contrainte de la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)H(t) \quad (\text{III.47})$$

la déformation peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon(t \geq 0) = J'(\omega)\sigma_0 \sin(\omega t) - J''(\omega)\sigma_0 \cos(\omega t) + f(t)\sigma_0 \quad (\text{III.48})$$

avec f un fonction continue constante ou continuellement décroissante définie par $f(0) = J''(\omega)$.

Essai dynamique à déformation imposée :

Pour toute déformation de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)H(t) \quad (\text{III.49})$$

la contrainte peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma(t \geq 0) = G'(\omega)\varepsilon_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\varepsilon_0 \cos(\omega t) - k(t)\varepsilon_0 \quad (\text{III.50})$$

avec k un fonction continue constante ou continuellement décroissante définie par $k(0) = G''(\omega)$.

Détermination expérimentale des modules :

La méthodologie utilisée pour déterminer les modules de relaxation (G' , G'') et les complaisances dynamiques (J' , J'') sont les mêmes que pour le modèle de Maxwell.

4.3.6 Modèle de Maxwell généralisé

Le modèle de Maxwell généralisé est couramment utilisé comme modèle en rhéologie pour décrire le comportement de verres inorganiques pour sa capacité à décrire tous les détails de leur comportement viscoélastique en statique comme en dynamique [?].

Dans ce modèle, on considère que le système peut se décomposer en N sous-systèmes capables de relaxer chacun une fraction c_i de la contrainte initiale, à déformation imposée, avec un temps caractéristique τ_i . le module de relaxation s'écrit alors :

$$G(t) = E \sum_{i=1}^N c_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{III.51})$$

L'équation ?? ne présente pas de solution analytique générale pour tout N permettant de déterminer la complaisance de fluage J correspondante. On peut en revanche exprimer les modules de stockage et de perte associés :

$$G'(\omega) = E \sum_{i=1}^N \frac{c_i \tau_i^2 \omega^2}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad (\text{III.52})$$

$$G''(\omega) = E \sum_{i=1}^N \frac{c_i \tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad (\text{III.53})$$

Les grandeurs étudiées en rhéologie sont la viscosité et l'élasticité notées respectivement η et E par la suite.

La viscosité est régit par la loi de Newton :

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}$$

avec η la viscosité. La contrainte est ici proportionnelle à la vitesse de déformation.

L'élasticité suit quand à elle la loi de Hooke :

$$\sigma = E \varepsilon$$

où E est le module d'Young. La contrainte et la déformation sont directement proportionnelles.

Les matériaux viscoélastiques vont présenter à la fois des caractéristiques visqueuses et élastiques.

Dans le cas d'un essai statique à déformation imposée en cisaillement, on peut définir G le module de cisaillement par :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad (\text{III.54})$$

En régime dynamique, la déformation s'écrit comme $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$. Dans le cas purement élastique, la contrainte est en phase avec la déformation et on a $\sigma \propto \sin(\omega t)$. Pour un matériau purement visqueux, la contrainte et la déformation sont en opposition de phase et alors $\sigma \propto \cos(\omega t)$. Pour un comportement viscoélastique, le déphasage va être intermédiaire et on va avoir : $\sigma \propto \sin(\omega t + \varphi)$. Si la déformation s'écrit $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ alors on va pouvoir exprimer la contrainte :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi) = \varepsilon_0 J' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 J'' \cos(\omega t) \quad (\text{III.55})$$

où J' est appelé module de conservation et J'' module de pertes. Le déphasage φ entre la contrainte et la déformation contient alors les informations sur les modules J :

$$\tan \varphi = \frac{J''}{J'} \quad (\text{III.56})$$

4.3.7 Modèles existants

Le ressort modélise un comportement purement élastique, c'est-à-dire suivant la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$. L'amortisseur représente un fluide newtonien et donc un comportement visqueux suivant la loi de Newton : $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$

— Modèle de Maxwell (rappel)



Figure III.13 – *Modèle de Maxwell*

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Ce modèle ne prend pas en compte l'élasticité.

— Modèle de Kelvin-Voigt

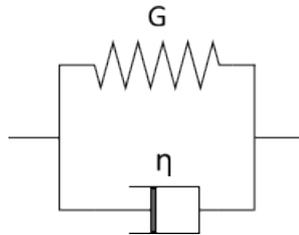


Figure III.14 – *Modèle de Kelvin-Voigt*

$$\sigma = G\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}$$

Le modèle de Kelvin-Voigt ne permet pas de modéliser une déformation élastique instantanée.

— Modèle de Zener

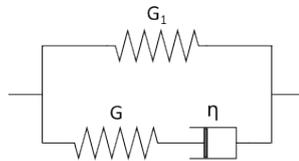


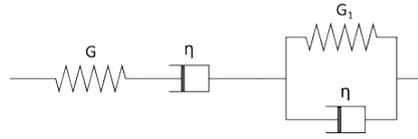
Figure III.15 – *Modèle de Zener*

$$\sigma + \tau\dot{\sigma} = G_1\varepsilon + (G + G_1)\tau\dot{\varepsilon}$$

avec $\tau = \eta/G$ la constante de temps du système.

Ce modèle reproduit bien la déformation instantanée, la déformation recouvrable (l'élasticité différée) mais pas la déformation permanente (écoulement visqueux).

— Modèle de Burgers

Figure III.16 – *Modèle de Burgers*

Si σ est constante on a :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{G} \left(1 + \frac{1}{\tau} \right) + \frac{1}{G_1} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right) \right]$$

avec $\tau = \eta/G$ et $\tau_1 = \eta/G_1$

Modèle équivalent à celui proposé par Zener mais qui permet de prendre en plus en compte une déformation permanente (visqueuse) en cas de fluage.

4.4 Utilisation de la fonction exponentielle étendue

Comme nous venons de le voir, l'étude d'un matériau viscoélastique implique l'étude des différentes composantes mises en jeu. Il est possible d'écrire le comportement du matériau comme une superposition des différents phénomènes de temps caractéristique τ_i :

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i \exp \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (\text{III.57})$$

Mais il est également possible d'utiliser la fonction exponentielle étendue, ou fonction KWW (Kohlraush-Williams-Watt), qui s'écrit :

$$f_{KWW} = A \exp \left(\left(-\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right)$$

avec $0 < \beta < 1$

Cette fonction permet de décrire mathématiquement de nombreux phénomènes physiques mais n'a cependant aucun sens physique, notamment car sa dérivée à $t=0$ est infinie [?]. Elle présente néanmoins l'avantage de décrire tout à fait convenablement les phénomènes viscoélastiques en ne présentant que 3 paramètres ajustables (A , τ_{KWW} et β).

4.5 Extraction des données expérimentales

Lors de nos essais en flexion, il est impossible d'appliquer un force ou un déplacement négatif. Nous avons donc deux modes de pilotage :

— En force (= en contrainte) :

$$F(t) = F_1 + F_2 \cos(\omega t)$$

on mesure le déplacement grâce au capteur capacitif intégré à l'actionneur piézoélectrique :

$$u(t) = F_1 J(t) + F_2 J'(\omega) \cos(\omega t) + F_2 J''(\omega) \sin(\omega t) \quad (\text{III.58})$$

— En déplacement (= en déformation) :

$$u(t) = u_1 + u_2 \cos(\omega t)$$

on mesure la force grâce à l'actionneur piézoélectrique et au capteur d'effort :

$$F(t) = u_1 G(t) + u_2 G'(\omega) \cos(\omega t) + u_2 G''(\omega) \sin(\omega t) \quad (\text{III.59})$$

Les essais réalisés correspondent donc à une superposition d'essais à force constante (déplacement constant) et à force (déplacement) sinusoïdale. L'intérêt est donc de pouvoir simultanément extraire le module F (ou G) habituellement tiré d'un essai à force (déplacement) constante et les modules J' et J'' (G' et G'') qui sont extraits d'un essai dynamique.

4.5.1 Cas du pilotage en force

A partir du traitement présenté dans la partie ?? et de l'équation ??, on peut extraire l'évolution des modules J , J' et J'' .

Sur une période, la force appliquée vaut en moyenne F_1 . Le déplacement moyen u_{moyen} sur une période résulte donc d'une force constante :

$$u_{moyen}(t) = \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} u(t) dt \quad (\text{III.60})$$

où T est la période imposée.

Comme $u_{moyen} \propto \varepsilon_{moyen}$, on peut en déduire le module J :

$$J(t) = \frac{u_{moyen}}{F_1} \quad (\text{III.61})$$

Les modules J' et J'' se déduisent de la méthode présentée en partie ??, c'est-à-dire qu'ils sont extraits de $u - u_{moyen}$. En effet, $u - u_{moyen}$ le déplacement résultant de la partie sinusoïdale de la force appliquée, $F_2 \cos(\omega t)$. Les modules J' et J'' se déduisent de l'équation ??.

4.5.2 Cas du pilotage en déplacement

Sur une période, le déplacement vaut u_1 . La force moyenne $F_{moyenne}$ sur une période résulte donc d'un déplacement constant.

$$F_{moyenne}(t) = \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} F(t) dt \quad (\text{III.62})$$

où T est la période imposée.

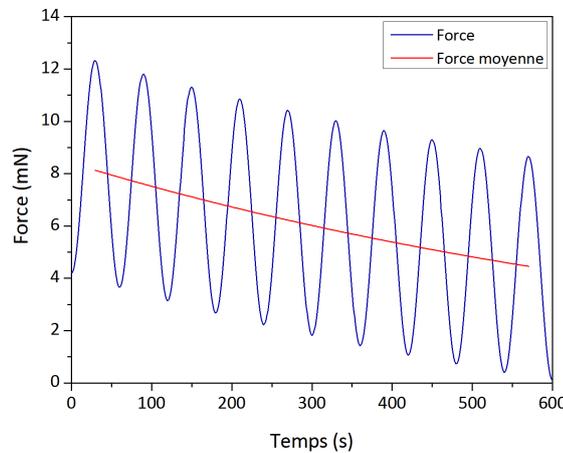


Figure III.17 – Force mesurée et force moyenne calculée au cours du temps.

Comme $F_{moyenne} \propto \sigma_{moyenne}$, on peut en déduire le module G :

$$G(t) \propto \frac{F_{moyenne}(t)}{u_1} \quad (\text{III.63})$$

Les modules G' et G'' se déduisent de la méthode présentée en partie ???. Ils sont extraits de $F - F_{moyenne}$ qui est la force résultante de la partie sinusoïdale du déplacement, $u_2 \cos(\omega t)$. Les modules G' et G'' se déduisent de l'équation ???.

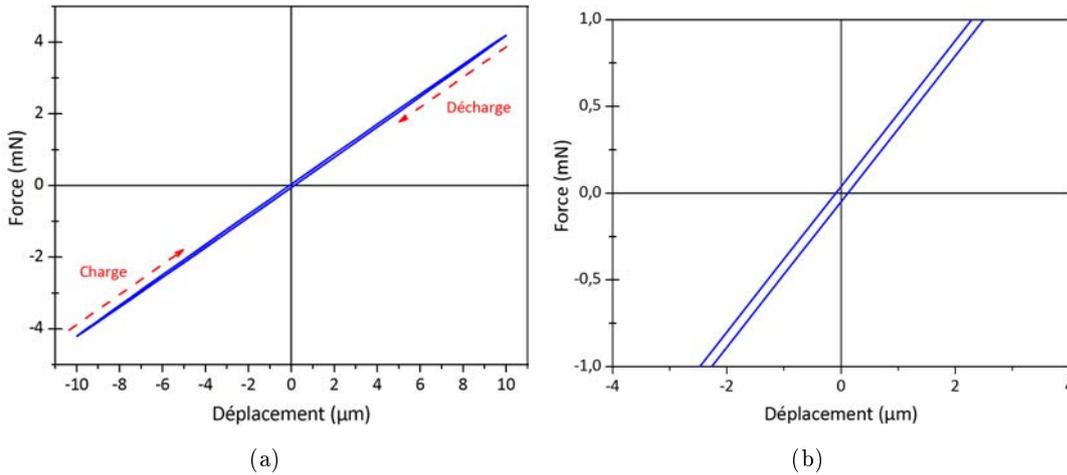


Figure III.18 – Courbe de force déplacement pour une période : ?? courbe entière; ??zoom.

La pente de la courbe figure ?? donne la raideur et donc la souplesse. Afin d'avoir la souplesse réelle S_{reelle} de l'échantillon, il faut soustraire la raideur de la machine à celle mesurée. La raideur de la machine est mesurée en réalisant un essai sur une lame de microscope en verre silico-sodo-calcique qui a pour intérêt d'être environ 10^5 fois plus raide que les fibres testées et qui ne présente pas de comportement viscoélastique à température ambiante. La formule suivante donne G' en Pascal pour une fibre en flexion trois points :

$$G' = \frac{48L^3 I_g}{S_{reelle}} \quad (\text{III.64})$$

avec L la longueur de la fibre et I_g le moment quadratique défini par $I_g = \pi d^4/64$ où d est le diamètre de la fibre.

G'' se calcule avec l'aire de la boucle d'hystérésis (figure ??).

5 Étude en résonance

L'idée ici est de transposer un banc expérimental utilisé pour l'étude des films de savon [?]. Une diode laser modulée en créneau traverse le film de savon. Selon la fréquence, la pression des photons envoyés peut agir comme une pompe sur le film, faisant ainsi circuler le liquide et augmente ainsi sa durée de vie ou alors détruit le film. En remplaçant le film de savon par une couche mince chalcogénure, on obtient le montage présenté dans la figure ??.

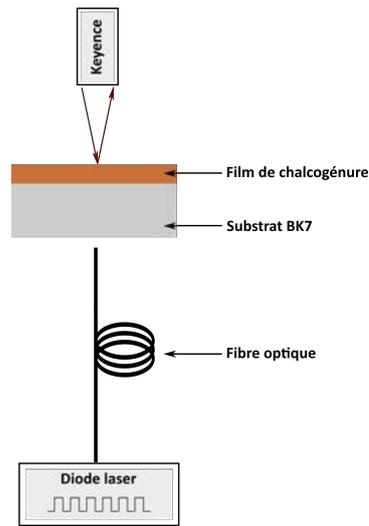


Figure III.19 – Schéma du montage pour l'étude en résonance des films

Le but est d'étudier la réponse en transmission du film à la modulation de la lumière. La longueur d'onde d'irradiation sera maintenue constante (980 nm dans notre cas), seule la fréquence de modulation de la diode laser d'irradiation est modifiée. Il est donc nécessaire d'avoir un échantillon transparent à cette longueur d'onde.

6 Conclusion

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ces travaux de thèse permettent d'étudier les films minces de verres de chalcogénure à des échelles de temps différentes : des fréquences de sollicitation de l'ordre du MHz avec les capteurs au quartz, de l'ordre de 0,1 mHz à 1 μ Hz en DMA et d'environ 1 Hz en résonance. La spectroscopie pompe sonde permet d'étudier la dynamique ultra-rapide (inférieur à 1 ns) du matériau.

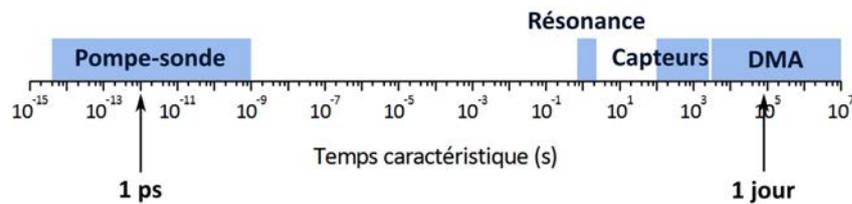


Figure III.20 – Bilan des temps caractéristiques couverts par les différentes techniques expérimentales.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Sommaire

1	Introduction	55
2	Pompe-sonde	55
2.1	Essais exploratoires	55
2.2	Courbes obtenues en incidence normale	57
2.3	Courbes obtenues en incidence oblique	77
2.4	Conclusion et perspectives	78
3	Capteurs à quartz piézoélectrique	79
3.1	Premiers essais de dépôts de verre sur les capteurs	79
3.2	Mesures à la fréquence fondamentale	79
3.3	Étude à des harmoniques plus élevées	84
3.4	Conclusions et perspectives	85
4	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	86
4.1	Intérêt de la DMA	86
4.2	Premiers essais en boite à gants	87
4.3	Essais à l'air : machine pilotée en force	89
4.4	Essais à l'air : machine pilotée en déplacement	92
4.5	Conclusion et perspectives	100
5	Étude en résonance	101
6	Regroupement des résultats	103
7	Conclusion et perspectives	104

1 Introduction

Comme vu dans le chapitre ??, l'absorption d'un photon peut changer localement la structure, certaines liaisons vont se casser et d'autres vont se former. Les effets photoinduits peuvent pour la plupart être reliés à des changements structuraux tels que des créations de défauts ou un réarrangement des liaisons chimiques [?, ?, ?]... Ces modifications de structure photoinduites peuvent accélérer des phénomènes déjà existants (par exemple : la relaxation structurale, figure ??) ou induire un nouvel effet transitoire et/ou permanent, comme par exemple la composante transitoire du photodarkening (figure ??).

Le chapitre précédent nous a permis de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Le présent chapitre va traiter des résultats obtenus en tentant de les corrélés entre eux afin d'expliquer les phénomènes photoinduits dans les verres de chalcogénure.

2 Pompe-sonde

2.1 Essais exploratoires

Comme, à notre connaissance, aucun film mince de verre de chalcogénure n'a été étudié par spectroscopie pompe-sonde, la toute première chose à faire était de s'assurer qu'il était possible de visualiser une dynamique ultra-rapide dans le matériau.

Nos premiers essais ont été effectués sur une couche mince de Sb_2Se_3 . Afin d'avoir suffisamment d'atomes dans l'état excité, il faut travailler avec des densités optiques supérieures à 0,3 pour qu'un pourcentage suffisant du faisceau de pompe soit absorbé et provoque assez de modifications photoinduites pour être ensuite détectables par la sonde. Arbitrairement, nous avons choisi de travailler avec une longueur de pompe (d'excitation) de 740 nm, longueur d'onde où la couche absorbe suffisamment (énergie supérieure à l'énergie de bandgap). Celle-ci restera fixe pour les résultats présentés dans cette partie. Les caractéristiques de l'échantillon utilisé sont indiquées dans le tableau ?? :

Composition	Epaisseur	Bandgap	Transmission à 740 nm	OD à 740 nm
$\text{Sb}_{37,8}\text{Se}_{62,2}$	268 nm	$1,35 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$	21,87 %	0,66

Tableau IV.1 – *Caractéristiques de l'échantillon ; les détails des conditions de dépôt sont dans le tableau ??.*

Nous avons ensuite essayé deux longueurs d'onde de sonde : 1000 nm, c'est-à-dire avec une énergie inférieure au bandgap et 923 nm, donc avec une énergie correspondant au bandgap du matériau.

Premièrement, pour une même énergie de pompe, on peut remarquer qu'en choisissant une longueur d'onde de sonde correspondant au bandgap, le signal transmis est plus intense, comme présenté en figure ??.

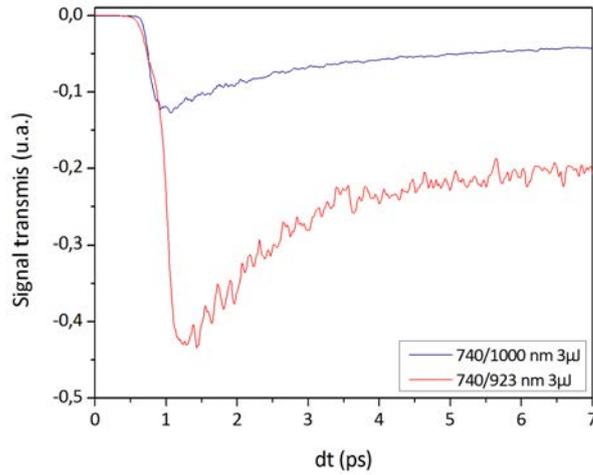


Figure IV.1 – *Effet de la longueur d'onde de sonde sur le signal de transmission mesuré par la photodiode. L'échantillon est pompé avec un faisceau à 740 nm et une puissance de 3 μ J et sondé à deux longueurs d'onde différentes : 923 nm et 1000 nm.*

En sondant avec une énergie proche de l'énergie de bandgap, on va sonder les états localisés, qui sont proches des bandes de valence et de conduction. Si l'énergie de la sonde est trop faible (longueur d'onde trop grande), celle-ci ne permet pas ou peu de sonder les états localisés et le signal reçu est plus faible.

Ensuite, en augmentant la puissance de pompe (en fixant la longueur d'onde sonde), on augmente également le signal reçu. En effet, plus la puissance de pompe est élevée, plus il y a de photons incidents donc plus il y a d'électrons qui passent dans l'état excité et donc le signal est plus intense (figure ??).

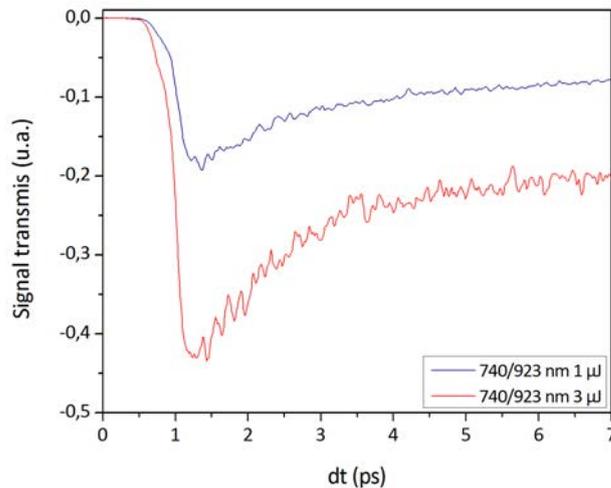


Figure IV.2 – *Effet de la puissance de pompe sur le signal de transmission mesuré par la photodiode.*

Enfin, si l'on choisit une puissance de pompe trop élevée, il y a un risque d'endommager l'échantillon (décollement de la couche mince, vaporisation...). Le signal reçu diminue alors, bien que la pompe soit plus intense. Comme le montre la figure ??, au-delà de 3 μ J de puissance de pompe sur un faisceau de 0,1 mm² environ, l'échantillon commence à se dégrader. L'intensité du faisceau de sonde est plus faible et n'a aucun effet détectable sur l'échantillon.

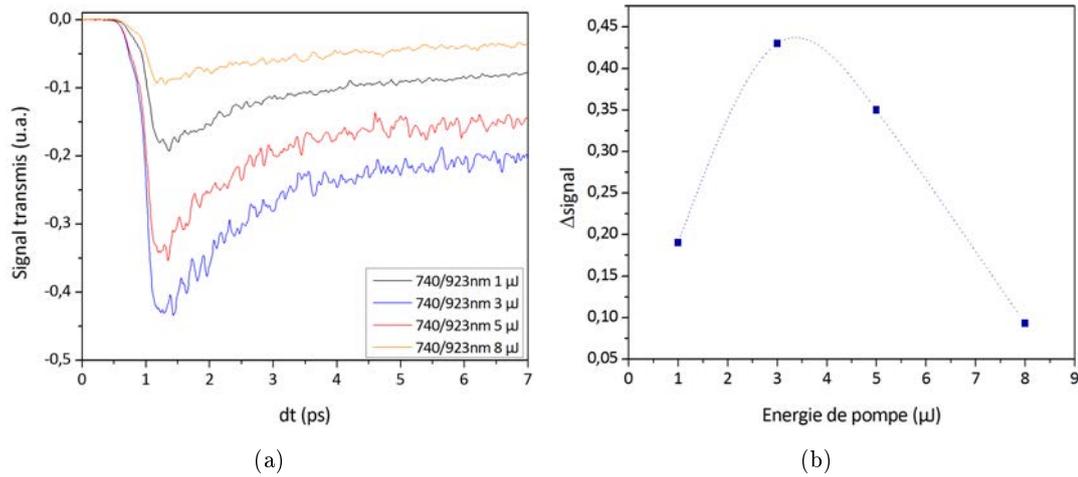


Figure IV.3 – ?? Mise en évidence de la dégradation de l'échantillon pour des puissances de pompe trop élevées. ?? Changement de transmission δ signal induit par la pompe en fonction de l'énergie de pompe : l'énergie de pompe optimale (signal maximum sans destruction de l'échantillon) est d'environ $3 \mu J$.

2.2 Courbes obtenues en incidence normale

De la photo-oxydation est susceptible de se produire si on irradie des verres de chalcogène dans l'air. Pour éviter cela, la zone irradiée de l'échantillon est placée sous un flux gazeux d'azote.

Pour commencer les études en spectroscopie pompe-sonde, on travaille à température ambiante. Afin que les résultats soient comparables, la longueur d'onde de pompe (λ_{pompe}) est choisie de manière à ce que tous les échantillons présentent la même densité optique. Ils absorbent donc tous la lumière de manière comparable.

La longueur d'onde de sonde (λ_{sonde}) sera choisie dans le bandgap du matériau, toujours pour avoir des résultats comparables, malgré la grande diversité des échantillons. Nous avons étudié trois échantillons : $GeSe_2$, Sb_2Se_3 et une composition située au milieu du pseudo-binaire $GeSe_2$ - Sb_2Se_3 (appelé $GeSbSe$ par la suite). Les caractéristiques de ces échantillons sont récapitulées dans le tableau ?? :

Composition	Épaisseur	Bandgap	λ_{sonde}	λ_{pompe}	OD à λ_{pompe}
($GeSe_2$) $Ge_{32,1}Se_{67,9}$	439 nm	2,15 eV	577 nm	506 nm	0,66
(Sb_2Se_3) $Sb_{39,4}Se_{60,6}$	743 nm	1,39 eV	892 nm	802 nm	0,64
($GeSbSe$) $Ge_{12,2}Sb_{25,5}Se_{62,4}$	871 nm	1,68 eV	738 nm	676 nm	0,64

Tableau IV.2 – Caractéristiques des échantillons sélectionnés pour la campagne de mesures pompe-sonde (avec OD la densité optique).

Afin d'extraire un maximum de données possibles durant la campagne de mesures, les données de la sonde seront collectées en transmission et en réflexion et également en incidence normale et en incidence oblique, proche de 45° .

Pour couvrir une gamme de dynamique temporelle correspondant à un délai dt jusqu'à 1 ns, on réalise séparément des mesures aux temps courts (jusqu'à 15 ps) et des mesures allant jusqu'à 1 ns avec des vitesses d'acquisition plus grandes.

2.2.1 Choix des puissances de travail

Nous avons vu précédemment qu'il faut choisir avec précaution la puissance du faisceau de pompe afin de ne pas dégrader l'échantillon. Pour cela, nous allons réaliser plusieurs mesures successives au même endroit de l'échantillon. La figure ?? montre que l'échantillon GeSbSe se dégrade sous un faisceau d'une puissance de $1 \mu\text{J}$: le signal devient plus faible au fur et à mesure des mesures.

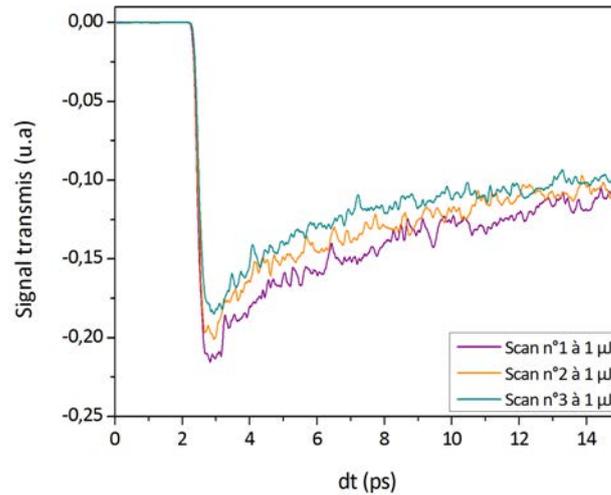


Figure IV.4 – Mise en évidence de la dégradation de l'échantillon GeSbSe pour une énergie de pompe de $1,0 \mu\text{J}$

Au contraire, en divisant la puissance de pompe de moitié, on remarque que la couche n'est plus abimée par le faisceau de pompe (figure ??) et la mesure est parfaitement reproductible :

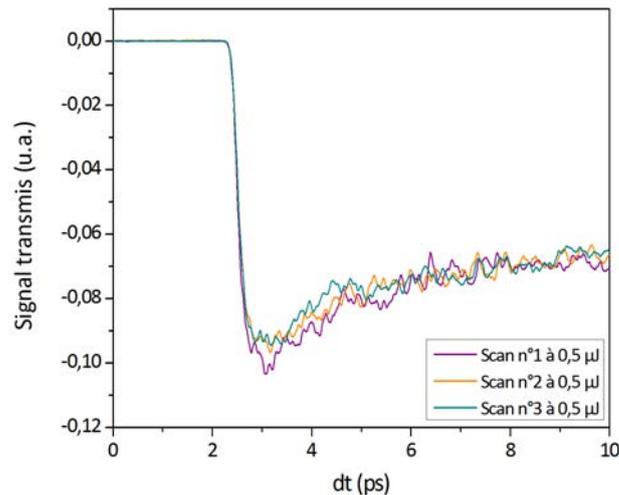


Figure IV.5 – Sous une puissance de pompe de $0,5 \mu\text{J}$, l'échantillon GeSbSe n'est pas abimé.

L'énergie de pompe maximum avec laquelle nous travaillerons sera de $0,5 \mu\text{J}$. Les deux autres énergies de travail sont plus faibles : $0,1$ et $0,15 \mu\text{J}$ avec une incertitude de $0,03 \mu\text{J}$ car à des puissances aussi faibles, le puissance-mètre est moins précis. Des tests préalables ont été effectués sur chaque échantillon afin de vérifier leur tenue au faisceau.

2.2.2 Échantillon GeSe₂

Le premier échantillon étudié est un film mince de composition GeSe₂ dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau ??.

La figure ?? présente le spectre de transmission de l'échantillon utilisé avec l'emplacement des longueurs d'onde de pompe, de sonde et du bandgap.

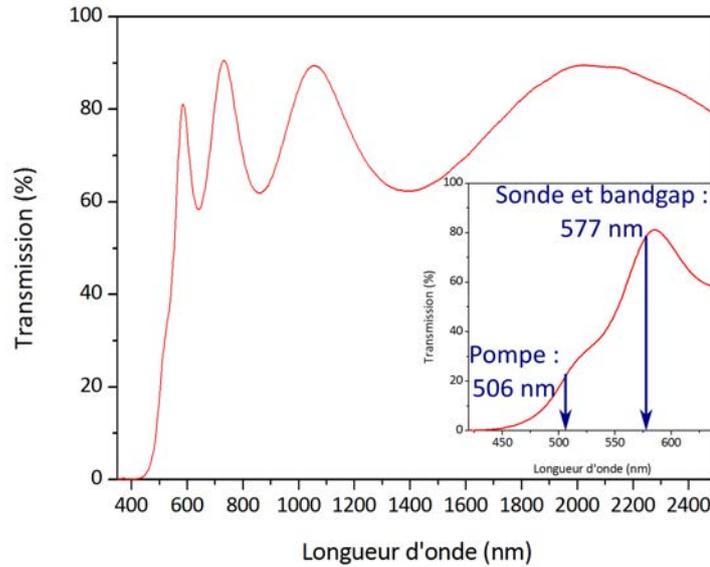


Figure IV.6 – Spectre de transmission de l'échantillon $GeSe_2$ avec les longueurs d'onde de pompe, de sonde et du bandgap. En encart, zoom du spectre entre 420 et 640 nm.

Les données brutes récupérées après l'expérience donnent la variation du signal transmis en fonction de dt , le délai entre l'arrivée de la pompe et de la sonde. Plutôt que d'étudier directement le signal transmis, on étudie la densité optique définie par :

$$OD = \log \left(\frac{I_i}{I_t} \right) \quad (IV.1)$$

où OD est la densité optique, I_i est l'intensité du faisceau incident sur l'échantillon et I_t l'intensité transmise.

La variation de densité optique au cours de l'expérience donne des renseignements sur le nombre de centres photosensibles transformés par le passage de la sonde.

Afin de définir la densité optique avec les valeurs expérimentales dont nous disposons, on appelle I_0 l'intensité du faisceau de sonde seul (sans échantillon), I_1 l'intensité transmise par l'échantillon sans pompe (faisceau de sonde seul) et ΔI_1 le changement dans l'intensité transmise induit par la pompe : c'est le signal recueilli lors des mesures pompe-sonde. On a donc :

$$OD = -\log \left(\frac{I_1 + \Delta I_1}{I_0} \right) \quad (IV.2)$$

Afin de n'étudier que la variation de densité optique induite par l'excitation de pompe, on peut définir ΔOD comme :

$$\Delta OD = OD - \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) \quad (IV.3)$$

En simplifiant l'expression précédente, on a finalement :

$$\Delta OD = -\log \left(1 + \frac{\Delta I_1}{I_1} \right) \quad (IV.4)$$

C'est cette grandeur qui servira par la suite.

Regardons l'évolution de différents points de la densité optique mesurée à 577 nm en fonction de l'énergie de pompe centrée à 506 nm (figure ??).

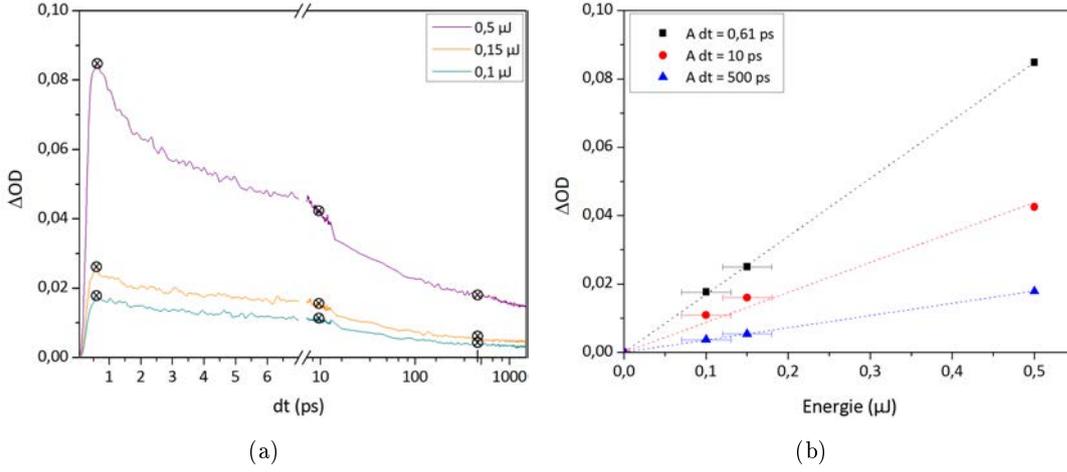


Figure IV.7 – ?? Points du spectre pour ?? comparer l'évolution de la densité optique en fonction de l'énergie.

La densité optique augmente après excitation. Ceci signifie que le signal mesuré est lié à la formation d'un état induit par la lumière de densité optique supérieure. La figure ?? représente la variation de la densité optique en échelle linéaire entre 0 et 7 ps puis en échelle logarithmique entre 7 et 1500 ps. On distingue trois zones temporelles : une montée ultra-rapide jusqu'à environ 1 ps, une relaxation rapide de 1 à 10 ps puis une relaxation plus lente au-delà de 10 ps.

Afin de déterminer les dynamiques des différents mécanismes qui se produisent dans le matériau après le passage de la pompe, nous allons modéliser les courbes ΔOD : le passage de la pompe dans le matériau qui va exciter certains électrons et les faire passer à l'état excité. Ceux-ci vont ensuite revenir à leur état fondamental par plusieurs voies différentes.

L'impulsion laser de pompe est proche d'une gaussienne temporelle de la forme :

$$g(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{IV.5})$$

où σ est la largeur de l'impulsion et t_0 l'instant d'arrivée de celle-ci, c'est-à-dire au délai $dt=0$. Afin de représenter l'interaction de cette impulsion avec le système, cette gaussienne va être convoluée à une fonction Heaviside qui modélise le passage des électrons du matériau dans l'état excité et autant d'exponentielles décroissantes ($A_i \exp(-t/\tau_i)$) que nécessaire pour décrire les différentes cinétiques de relaxation. On obtient alors la fonction utilisée pour modéliser les courbes :

$$\Delta OD(t) = B\sigma \operatorname{erfc}\left(-\frac{t-t_0}{\sigma\sqrt{2}}\right) + \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{\sigma^2 - (t-t_0)\tau_i}{\tau_i\sigma\sqrt{2}}\right) \quad (\text{IV.6})$$

avec $N = 3$ pour les fits aux temps courts et $N = 5$ pour les fits aux temps longs. Comme la densité optique ne revient pas à zéro à la fin de la mesure, le terme précédent la somme modélise l'état final.

La modélisation des scans aux temps courts permet de définir les valeurs des temps caractéristiques τ_1 , τ_2 et τ_3 . Ces valeurs sont gardées fixes dans la modélisation des scans aux temps longs qui donnent la valeur τ_4 et τ_5 . Il y a également deux valeurs de B distinctes pour les scans aux temps courts et aux temps longs.

Les résultats obtenus par la modélisation des courbes d'après l'équation ?? sont résumés dans le tableau ??.

Énergie	0,5 μJ	0,15 μJ	0,1 μJ
τ_1 (ps)	$0,10 \pm 6,4 \cdot 10^{-3}$	$0,092 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$
τ_2 (ps)	$0,81 \pm 0,06$	$0,75 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,03$
τ_3 (ps)	$7,17 \pm 0,2$	$6,72 \pm 0,13$	$6,10 \pm 0,05$
τ_4 (ps)	$65,0 \pm 1,0$	$47,8 \pm 2,1$	$43,9 \pm 1,6$
τ_5 (ps)	$1031,6 \pm 17,6$	$384,6 \pm 43,5$	$375,7 \pm 24,5$
B (temps courts)	$0,26 \pm 7,0 \cdot 10^{-4}$	$0,066 \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$	$0,069 \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$
A_1	$-0,057 \pm 5,8 \cdot 10^{-4}$	$-0,018 \pm 4,4 \cdot 10^{-3}$	$-0,011 \pm 3,1 \cdot 10^{-4}$
A_2	$0,017 \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 9,9 \cdot 10^{-5}$
A_3	$1,77 \cdot 10^{-2} \pm 3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-3} \pm 7,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3} \pm 5,3 \cdot 10^{-5}$
A_4	$9,4 \cdot 10^{-3} \pm 8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-3} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3} \pm 5,4 \cdot 10^{-5}$
A_5	$2,6 \cdot 10^{-3} \pm 6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$
B (temps longs)	$0,083 \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$0,023 \pm 5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,023 \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV.3 – Paramètres de modélisation des courbes de la variation de densité optique pour le film mince de GeSe_2 .

La figure ?? présente un exemple des différentes composantes formant le signal total à 0,5 μJ . La courbe rouge représente le terme $B\sigma \operatorname{erfc}\left(-\frac{t-t_0}{\sigma\sqrt{2}}\right)$ de l'équation ??, c'est-à-dire la fonction d'Heaviside avec la gaussienne temporelle représentant l'impulsion de pompe. La courbe bleue représente la partie dynamique de la "marche" initiale induite par le passage de la pompe : c'est une exponentielle rapide modélisant une réponse ultra-rapide du système après l'excitation par le laser de pompe. Les courbes verte et orange sont les composantes exponentielles décroissantes.

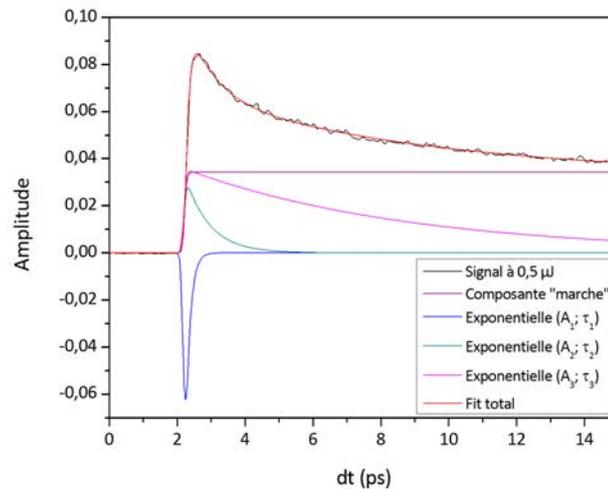


Figure IV.8 – La courbe rouge représente la fonction d'Heaviside convoluée avec la gaussienne temporelle représentant l'impulsion de pompe. La courbe bleue représente la partie dynamique de la "marche" induite par le passage de la pompe. Les courbes verte et orange sont les composantes exponentielles décroissantes.

Temps courts

Les constantes de temps peuvent être attribuées, de part leurs échelles de temps caractéristiques, aux phénomènes suivants [?, ?] :

- Le passage des électrons à l'état excité est trop rapide pour être vu en spectroscopie pompe-sonde. La constante de temps τ_1 correspond à une relaxation de l'état électronique excité lié à une relaxation structurale. l'échelle de temps des mouvements atomiques élémentaires est en effet de l'ordre de 100 fs [?].
- τ_2 correspond au refroidissement vibrationnel : l'énergie localement absorbée est dissipée par la vibration du réseau.
- τ_3 est la constante de temps d'une relaxation locale autour du site absorbant le photon et pouvant aussi décrire une thermalisation locale.

Ces trois constantes de temps sont plutôt indépendantes de l'énergie de pompe (figure ??) :

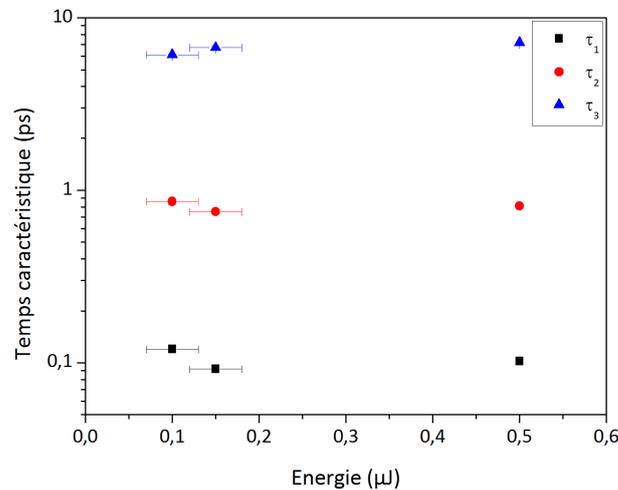


Figure IV.9 – Évolution des temps caractéristiques τ_1 , τ_2 et τ_3 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon $GeSe_2$.

L'évolution des amplitudes (A_i et B) des différents termes de l'équation ?? nous renseigne sur différents aspects de la dynamique :

- B représente un pseudo-état final, c'est-à-dire quand la plupart des termes exponentiels se sont annulés ou presque. C'est cette composante qui modélise le non-retour à 0 à la fin du spectre.
- La différence $B - A_1$ correspond à l'amplitude du processus ultra-rapide initial (quelques 100 fs).
- L'amplitude A_2 correspond à la contribution du refroidissement vibrationnel.
- A_3 est l'amplitude d'une relaxation du système.

L'évolution de ces amplitudes en fonction de la puissance de pompe est présentée en figure ?? :

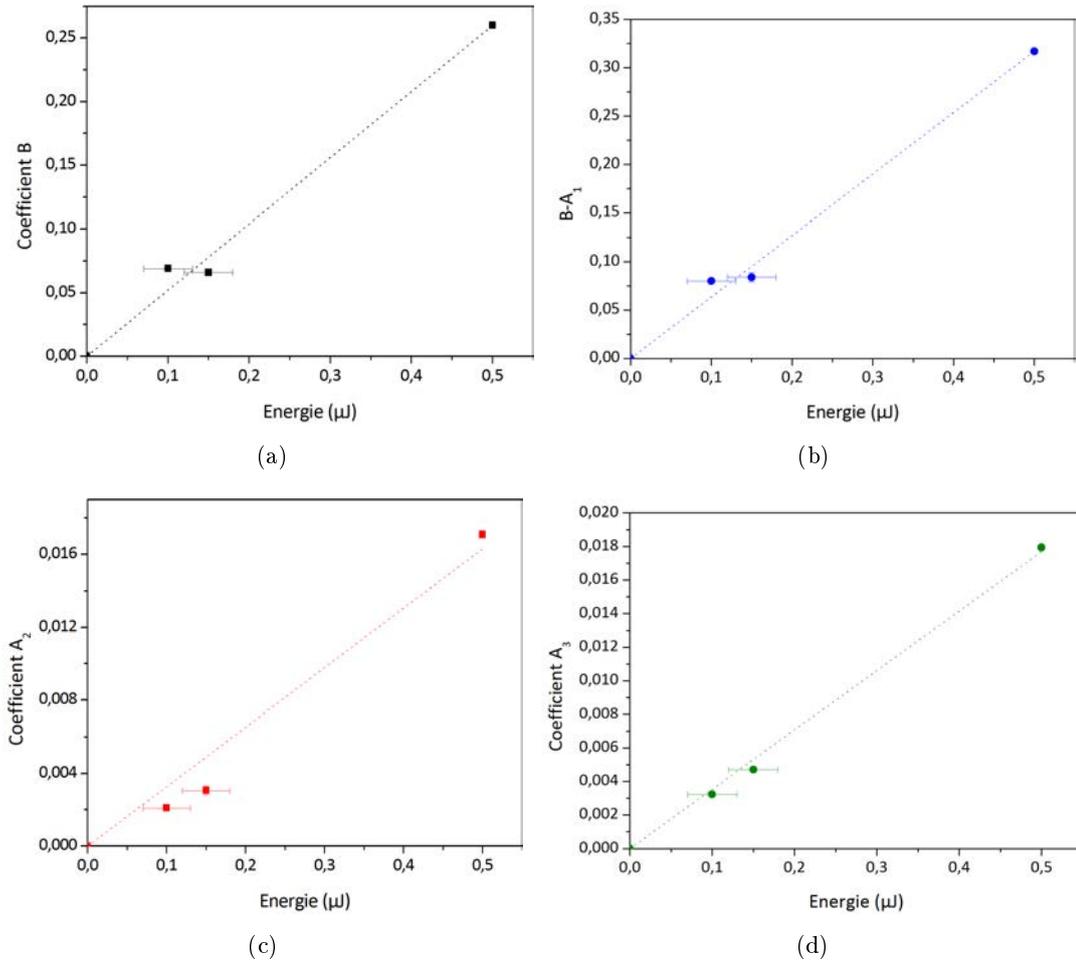


Figure IV.10 – Évolution de l'amplitudes des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSe_2 : B : représente le pseudo-état final, $B - A_1$ est l'amplitude de la dynamique rapide (quelques centaines de femtosecondes), A_2 est l'amplitude du refroidissement vibrationnel et A_3 est la contribution de la relaxation locale. Les lignes représentent la réponse linéaire moyenne des valeurs expérimentales.

Ces amplitudes traduisent les changements de densité optique venant de la formation de nouveaux états induits par l'irradiation. La réponse linéaire de ces amplitudes en fonction de l'énergie de pompe, et donc du nombre de photons, indique un comportement local, en accord avec les résultats sur les constantes de temps (figure ??) qui semblent indépendantes de l'excitation. Cette réponse est similaire à celle observée dans les cristaux moléculaires [?], où les transformations des molécules sont locales.

Temps longs

Les constantes de temps τ_4 et τ_5 dépendent de la puissance de pompe. Les processus mis en jeu ici ne sont plus locaux comme précédemment mais plus collectifs et macroscopiques [?, ?]. L'amplitude A_5 (figure ??) dévie nettement du comportement linéaire observé précédemment. Ce comportement exponentiel semble indiquer un processus de saturation.

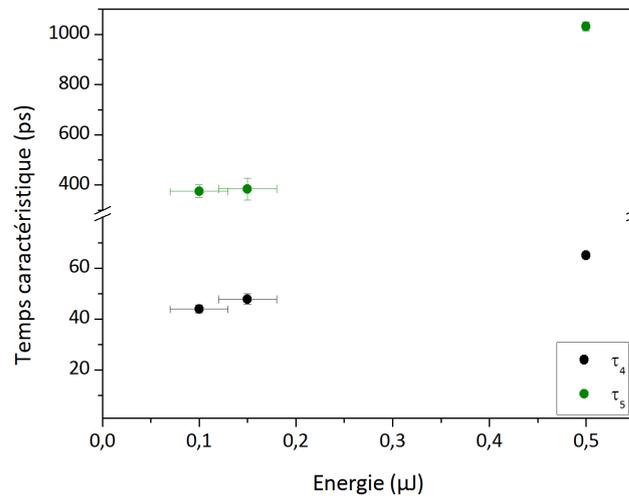


Figure IV.11 – Évolution des temps caractéristiques τ_4 et τ_5 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSe_2 .

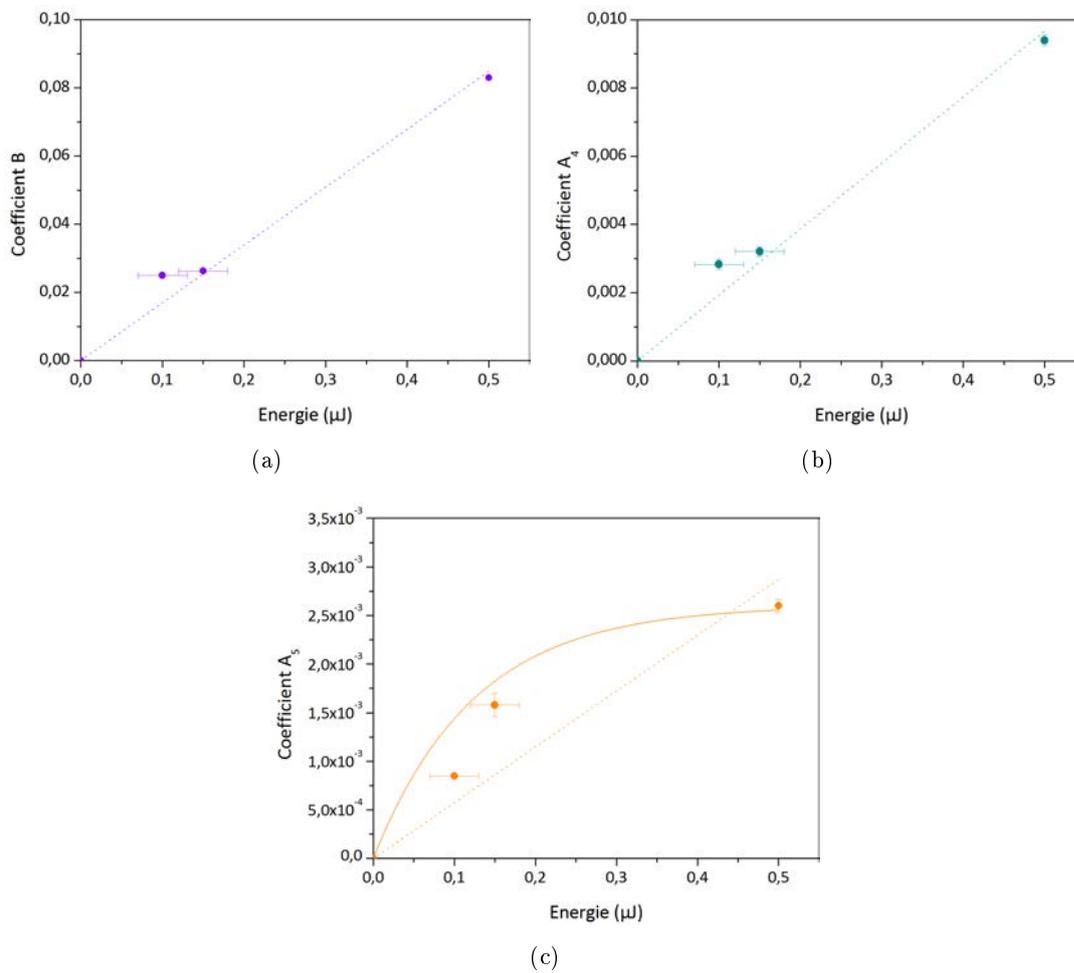


Figure IV.12 – Évolution de l'amplitude des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSe_2 : B : représente le pseudo-état final à la de la relaxation, A_4 et A_5 sont les amplitudes de deux phénomènes de relaxation collectif.

Mécanisme proposé

La longueur d'onde de sonde utilisée est plus grande que celle de pompe, ce qui signifie que

l'énergie des photons associés est plus grande dans le cas de la pompe (2,45 eV) que de la sonde (2,15 eV). Nous baserons notre discussion sur les mécanismes photoinduits présents dans la littérature et représentés figure ???. Le faisceau de pompe excite les électrons de l'état LP (Lone Paire, électron célibataire) à l'état anti-liant σ^* , ce qui a pour effet de dépeupler l'état LP (figure ???). Le faisceau de sonde mesure quand à lui la transition optique de plus faible énergie correspondant donc à celle du niveau d'énergie σ au niveau LP. Or, le niveau LP a été dépeuplé par le faisceau de pompe donc les transitions sondées sont plus intenses après passage de la pompe (il y a plus de photons absorbés provoquant le passage de σ à LP), d'où l'augmentation de densité optique observée expérimentalement.

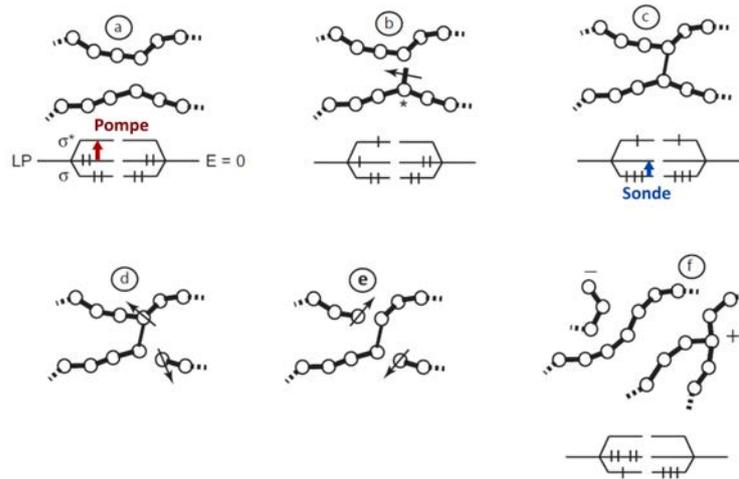


Figure IV.13 – *Transitions électroniques mises en jeu par les faisceaux de sonde et de pompe. Etats d'énergie : LP, électrons du doublet non-liant d'un atome de chalcogène ; σ , état liant ; σ^* , état anti-liant (tirée de [?]).*

A partir de [?, ?, ?], le mécanisme proposé pour expliquer les différents temps caractéristiques observés (tableau ??) est présenté en figure ???. Les différentes configurations prises par le système sont présentées figure ?? : l'état antiliant (b) de la figure ?? correspond à l'état σ^* sur la figure ??, l'état C_3 est représenté en (c), le VAP correspond aux figures (d) et (e) et la diffusion à la figure (f)

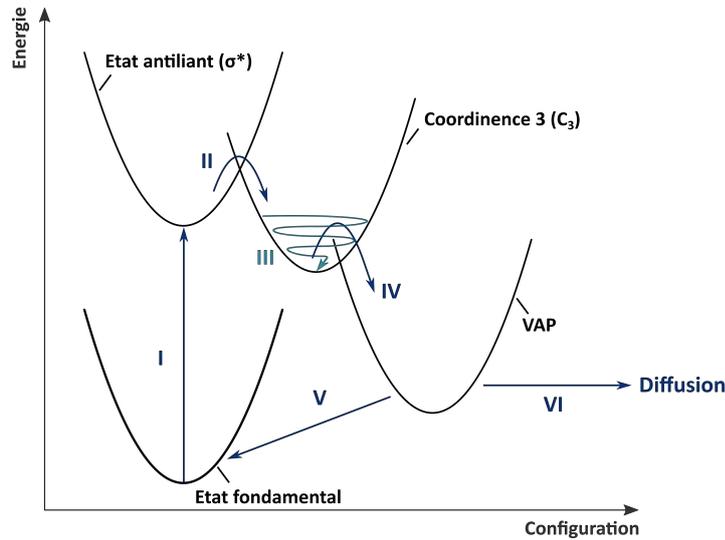


Figure IV.14 – Diagramme de configuration d'un mécanisme possible après excitation du matériau par le laser de pompe. I : Excitation, II : passage de l'état antiliant au branchement de chaîne, III : refroidissement vibrationnel, IV : formation du VAP qui va se recombinaison pour retourner à l'état fondamental (V) ou qui va diffuser (VI).

La dynamique aux temps courts (c'est-à-dire les temps $\tau_{1,2,3}$) représente le comportement local du matériau. Lorsque qu'un photon est absorbé par le matériau, un électron passe de l'état fondamental à l'état excité (chemin I de la figure ??). A partir de cet état antiliant où un électron non-apparié est disponible pour faire une liaison, le système évolue vers un branchement entre deux atomes de chalcogènes, qui se retrouvent alors en coordinence 3 (noté C_3); c'est le chemin II qui peut être associé au temps τ_1 , qui correspond à l'échelle de temps des mouvements atomiques lors de la formation ou de la brisure de liaisons étudiée en chimie femtoseconde [?]. Drabold *et al.* [?] ont proposé un modèle numérique expliquant l'évolution sous irradiation de la structure du sélénium amorphe. Dans leur simulation, le branchement de chaîne (figure ??, étape (c)) a lieu en 150 fs, ce qui est cohérent avec τ_1 . Pour perdre une partie de son énergie, l'atome excité transfère celle-ci au réseau sous forme de vibration : c'est l'étape de refroidissement vibrationnel (III) qui permet à l'électron d'atteindre le bas de l'état C_3 . Le temps τ_2 est caractéristique du refroidissement vibrationnel [?]. Cette étape est proposée par Kolobov dans [?] pour le sélénium amorphe, mais elle est transposable dans GeSe_2 où les atomes de sélénium peuvent également faire des liaisons entre eux. Or cette configuration avec deux atomes de sélénium en coordinence 3 n'est pas stable et va évoluer vers un VAP (Valence Alteration Pair), constitué d'un couple d'atome sur- et sous-coordonnés (notés C_3^+ et C_1^- respectivement) selon la relation ?? :

$$2C_3 = C_3^+ + C_1^- \quad (\text{IV.7})$$

Cette formation de VAP (chemin IV) peut s'effectuer en un temps caractéristique correspondant à τ_3 . A partir de là, le VAP peut se recombinaison pour retourner à l'état fondamental (V) ou diffuser dans le matériau (VI), ce qui va provoquer des réarrangements structuraux en formant de nouvelles liaisons (figure ??). La présence d'atomes chargés va avoir une influence sur tous les atomes voisins du VAP, ce qui est explique le passage d'un caractère local des phénomènes aux temps courts à un caractère collectif au temps longs. Les constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 correspondent donc à la formation de la liaison et à la relaxation des proches voisins de l'atome excité.

La modélisation des courbes obtenues montre que l'amplitude A_4 (figure ??) évolue linéairement en fonction de l'énergie tandis que l'amplitude A_5 présente un comportement de

saturation (dépendance exponentielle à l'énergie de pompe). Le processus de diffusion peut donc être cohérent avec le processus de saturation observé pour l'amplitude de la réponse physique liée à τ_5 . En effet, si l'on imagine une grande densité de VAP proches les uns des autres, ils vont s'empêcher mutuellement de diffuser car un VAP ne peut pas aller là où il y a déjà un autre VAP. On observe donc une saturation.

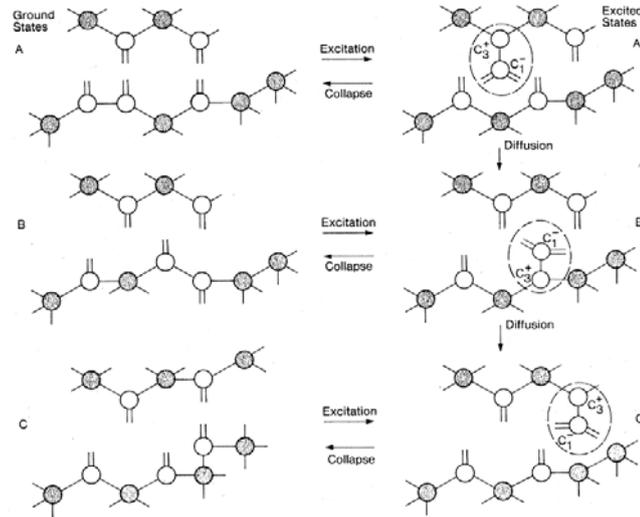


Figure IV.15 – Mécanisme de diffusion et recombinaison d'un VAP dans un verre $GeSe_2$, image tirée de [?]

Le retour à l'état fondamental est plus favorable en terme d'énergie, il est donc plutôt associé au temps τ_4 . La recombinaison du VAP s'effectue avec une durée de l'ordre de 1 à 100 ps [?], ce qui tend à valider le choix de τ_4 comme temps caractéristique. Le passage de la barrière de potentiel vers la diffusion étant moins favorable, le temps correspondant est le plus long, soit τ_5 , ce qui est en accord avec les observations sur les amplitudes.

Il faut bien noter que le temps τ_5 correspond au temps caractéristique pour passer la barrière permettant la diffusion du VAP. Une fois formé, ceux-ci ont une durée de vie qui peut atteindre la milliseconde [?].

Conclusion

L'analyse de nos résultats obtenus en spectroscopie ultra-rapide sur les effets photoinduits dans les verres de chalcogénures nous ont permis de révéler cinq constantes de temps et de leur attribuer différentes origines physiques allant de l'excitation électronique à la formation de liaisons et de VAP, ainsi que le retour à l'état fondamental ou la diffusion de ces VAP. Ces constantes de temps et les mécanismes associés sont récapitulés dans le tableau ?? :

Temps caractéristique	Mécanisme	Local/Collectif
τ_1 (100 fs)	Passage de l'état σ^* à la configuration C_3 (II)	Local
τ_2 (750 - 850 fs)	Refroidissement vibrationnel (III)	Local
τ_3 (6 - 7 ps)	Formation du VAP (IV)	Local
τ_4 (45 - 65 ps)	Retour à l'état fondamental (V)	Collectif
τ_5 (380 ps - 1 ns)	Diffusion (VI)	Collectif

Tableau IV.4 – Bilan des différents mécanismes et de leurs temps caractéristiques suite au passage de l'excitation de pompe dans l'échantillon $GeSe_2$. Les nombres en chiffres romains correspondent à la figure ??.

2.2.3 Échantillon $GeSbSe$

La figure ?? représente le spectre de transmission de l'échantillon $GeSbSe$.

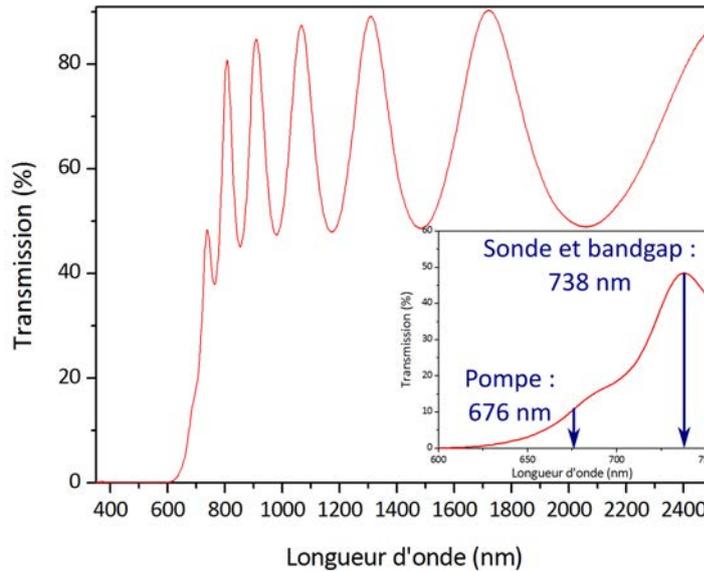


Figure IV.16 – Spectre de transmission de l'échantillon $GeSbSe$ avec les longueurs d'onde de pompe, de sonde et du bandgap. En encart, zoom du spectre entre 600 et 750 nm.

Comme précédemment, la grandeur étudiée est la variation de la densité optique ΔOD . La figure ?? montre que la densité optique varie plutôt linéairement en fonction de l'énergie de pompe pour la dynamique rapide (aux alentours de 0,52 ps). Pour des temps intermédiaires, il semble qu'un modèle exponentiel représente mieux l'évolution de la densité optique en fonction de la densité d'excitation. Il semble donc que l'on ne soit plus dans un régime linéaire, il est possible que l'on approche d'un régime de saturation. Lorsque tous les centres susceptibles d'absorber un photon ont été excités alors plus aucun autre photon ne peut plus être absorbé et le régime de saturation est atteint. Pour la dynamique aux temps longs (à $dt = 500$ ps), il est difficile de discriminer un comportement linéaire ou exponentiel compte tenu du petit nombre de points.

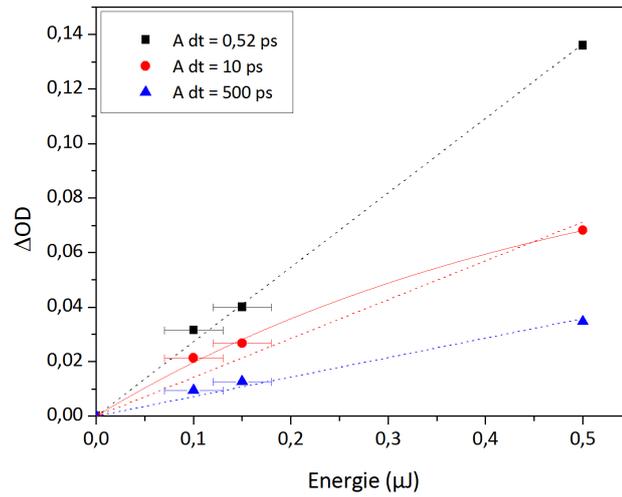


Figure IV.17 – Évolution de la densité optique en fonction de l'énergie. Les lignes pointillées représentent un modèle linéaire, les lignes pleines un modèle exponentiel.

La modélisation des courbes expérimentales avec l'équation ?? donne les paramètres de temps et d'amplitude répertoriés dans le tableau ??.

Énergie	0,5 μJ	0,15 μJ	0,1 μJ
τ_1	$0,24 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \pm 4,6 \cdot 10^{-2}$
τ_2	$0,39 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \pm 8,3 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \pm 0,10$
τ_3	$8,72 \pm 0,06$	$8,82 \pm 5,81 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \pm 1,0$
τ_4	$145,41 \pm 25,3$	$71,52 \pm 8,7$	$39,69 \pm 6,6$
τ_5	$477,8 \pm 13,6$	$361,33 \pm 12,4$	$384,03 \pm 11,7$
B (temps courts)	$0,24 \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \pm 2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,095 \pm 3,2 \cdot 10^{-3}$
A_1	$-0,12 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$	$-3,45 \cdot 10^{-2} \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	$-5,02 \cdot 10^{-2} \pm 3,3 \cdot 10^{-2}$
A_2	$0,107 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-2} \pm 7,7 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-2} \pm 3,35 \cdot 10^{-2}$
A_3	$0,031 \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$8,62 \cdot 10^{-3} \pm 3,6 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-3} \pm 1,63 \cdot 10^{-4}$
A_4	$2,45 \cdot 10^{-3} \pm 2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-3} \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$
A_5	$7,2 \cdot 10^{-3} \pm 3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-3} \pm 9,7 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-3} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
B (temps longs)	$0,18 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,061 \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV.5 – Paramètres de modélisation des courbes de la variation de densité optique pour le film mince de GeSbSe.

Temps courts

Intéressons nous à l'évolution des constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 (figure ??). Ces temps caractéristiques sont constants quelque soit l'énergie de pompe : ceci est en accord avec le mécanisme localisé proposé pour GeSe₂.

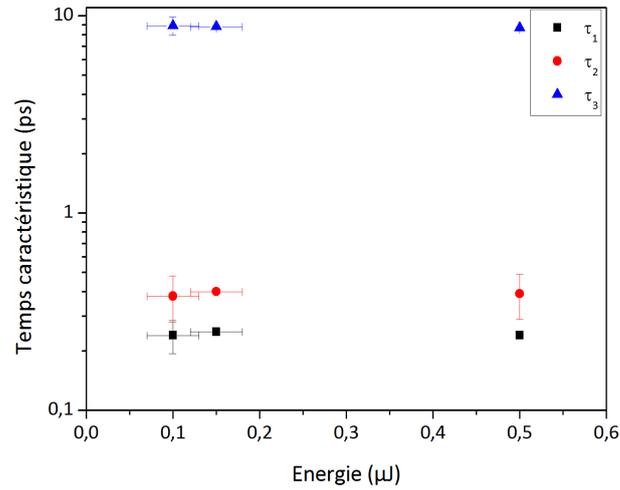


Figure IV.18 – Évolution des temps caractéristiques τ_1 , τ_2 et τ_3 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSbSe.

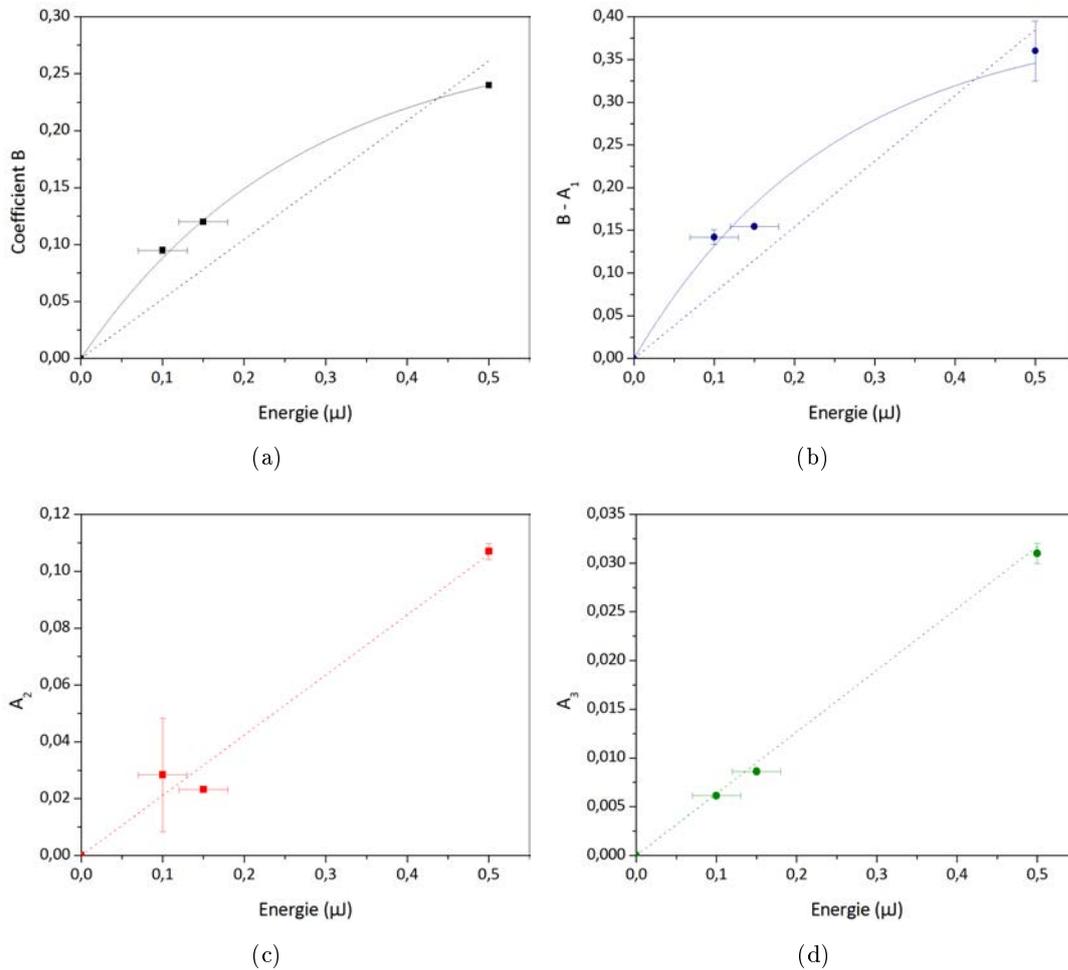


Figure IV.19 – Évolution de l'amplitude des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSbSe : ?? B : représente le pseudo-état final à la fin du spectre, ?? $B - A_1$ est l'amplitude de la dynamique rapide (quelques centaines de femtosecondes), ?? A_2 est l'amplitude du refroidissement vibrationnel et ?? A_3 est la contribution de la relaxation locale.

L'évolution des amplitudes en fonction de l'énergie est présentée figure ?? . On a cette fois-ci un mélange de comportements linéaires (A_2 et A_3) et de comportement plutôt exponentiel

(B et $B - A_1$). Compte tenu des incertitudes expérimentales et du petit nombre de points, il est plus délicat de trancher en faveur de l'un ou l'autre, même si la forme exponentielle semble mieux correspondre.

Les mesures aux temps courts couvrent la première partie de l'évolution de la densité optique, de $dt = 0$ ps à $dt = 15$ ps. Les courbes de la figure ?? sont cependant cohérentes avec celles figure ?? : la dynamique rapide (figure ??) a une dépendance plutôt linéaire, ce qui est cohérent avec l'évolution de ΔOD à 0,52 ps (figure ??). A $dt = 10$ ps, la variation de la densité optique ne dépend plus linéairement de l'énergie de pompe : c'est la combinaison de la contribution de B (exponentielle) et A_3 (linéaire). Le modèle représente donc bien que, aux temps courts, la densité optique évolue comme une combinaison d'amplitudes dépendant linéairement de l'énergie de pompe et d'amplitudes qui ne sont pas linéaires, peut être est-on proche du régime de saturation ou de l'endommagement de l'échantillon.

Temps longs

Les temps longs représentent la partie du spectre de 15 ps à la fin de l'acquisition, 1 ns. Les constantes de temps τ_4 et τ_5 (figure ??) sont dépendantes de l'énergie de pompe. On retrouve le comportement collectif [?, ?] observé dans l'échantillon GeSe₂.

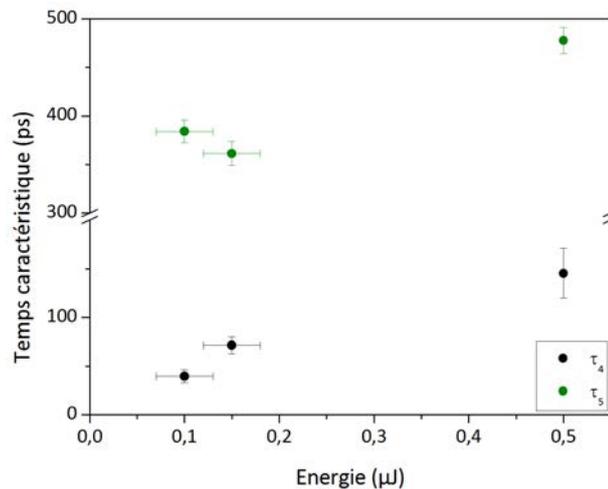


Figure IV.20 – Évolution des temps caractéristiques τ_4 et τ_5 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSbSe.

Les amplitudes aux temps longs (figure ??) présentent une dépendance exponentielle à l'énergie de pompe pour B , A_4 et A_5 .

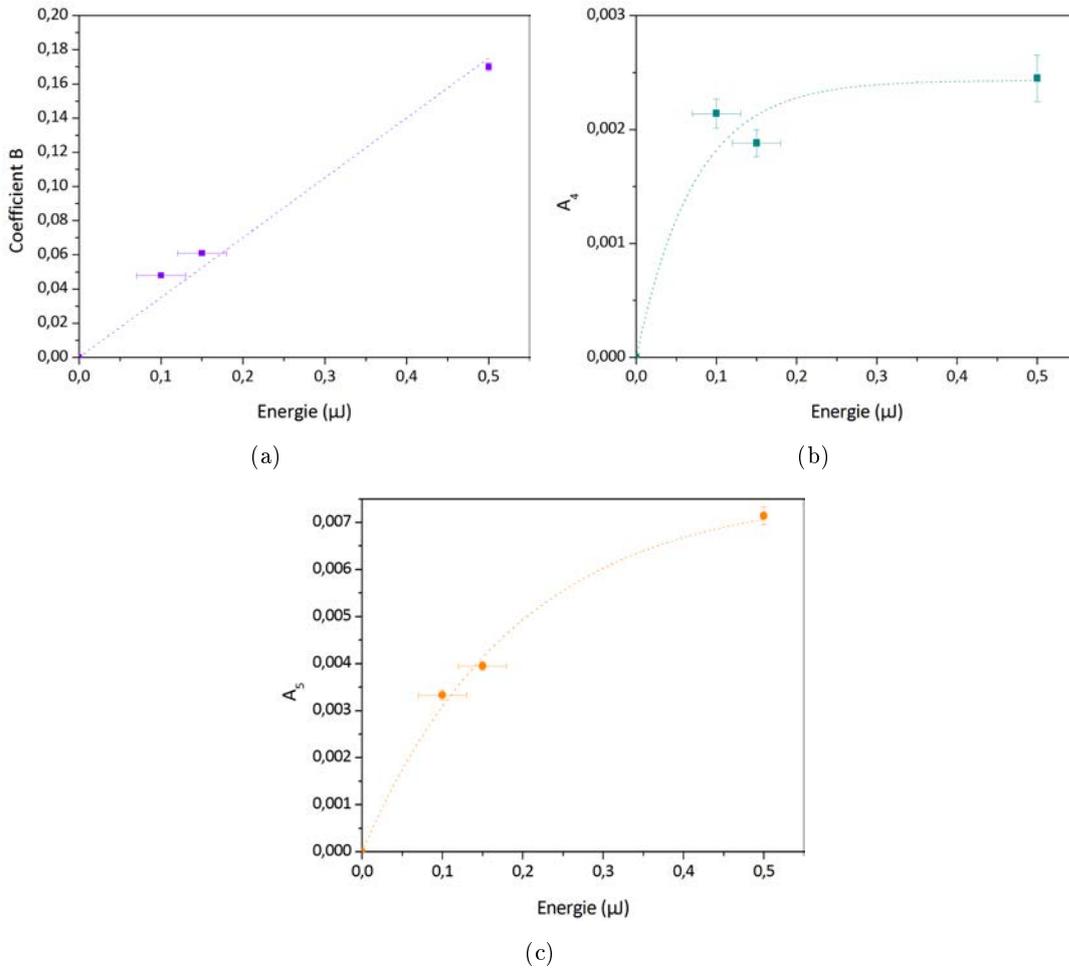


Figure IV.21 – Évolution de l'amplitude des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon GeSbSe : ?? B : représente le pseudo-état final à la fin du spectre, ?? A_4 et ?? A_5 sont les amplitudes de deux phénomènes de relaxation collectifs.

B représente l'état atteint à la fin du spectre (1 ns) et A_5 représente également les temps longs, ces variations sont donc à rapprocher de l'évolution de la densité optique à $dt = 500$ ps (figure ??). Les valeurs données par la modélisation semblent montrer qu'aux temps longs ΔOD varie plutôt exponentiellement en fonction de l'énergie de pompe. Le régime est donc différent de celui observé pour GeSe₂.

Conclusion

Aux temps courts, l'échantillon de verre GeSbSe montre un comportement qui n'est plus tout à fait local : les constantes de temps τ_2 et τ_3 dépendent de l'énergie de pompe. Les amplitudes B (état final au bout de 15 ps) et $B - A_1$ (dynamique rapide de quelques centaines de femtosecondes) n'ont plus un comportement linéaire en fonction de la pompe. Le mécanisme n'est plus local, autour de l'atome photoexcité, mais collectif.

Aux temps longs, on retrouve un comportement collectif du à la propagation du changement de volume local dans tout le matériau.

2.2.4 Échantillon Sb₂Se₃

La figure ?? présente le spectre de transmission de l'échantillon Sb₂Se₃.

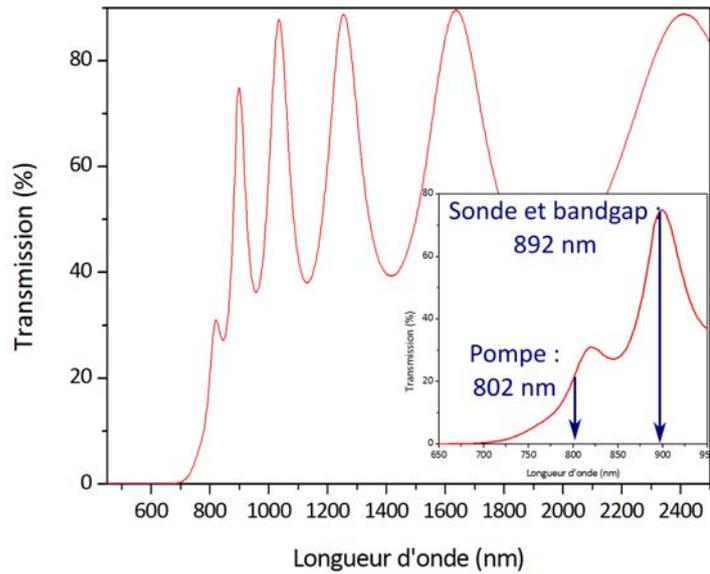


Figure IV.22 – Spectre de transmission de l'échantillon Sb_2Se_3 avec les longueurs d'onde de pompe, de sonde et du bandgap.

Comme pour les deux échantillons précédents, nous allons étudier les courbes de variation de la densité optique ΔOD en fonction de l'énergie de pompe (figure ??). Quelque soit l'endroit du spectre, ΔOD varie exponentiellement en fonction de l'énergie de pompe. La réponse de cet échantillon s'éloigne du comportement linéaire observé précédemment ce qui peut traduire une certaine saturation de l'absorption.

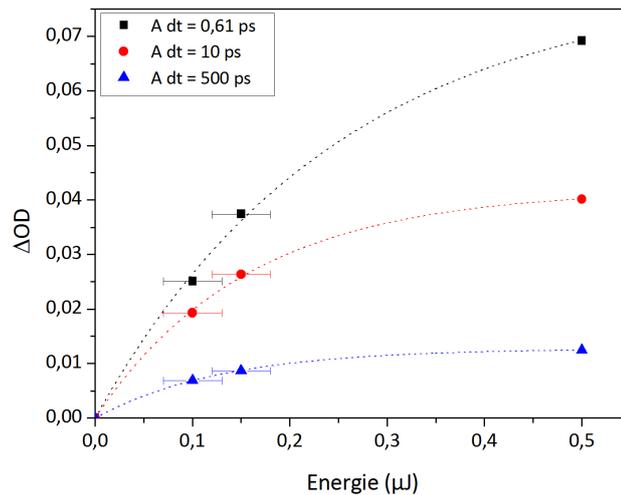


Figure IV.23 – Évolution de la densité optique en fonction de l'énergie

La modélisation des courbes expérimentales avec l'équation ?? donne les paramètres de temps et d'amplitude répertoriés dans le tableau ??.

Énergie	0,5 μJ	0,15 μJ	0,1 μJ
τ_1	$0,14 \pm 2,73 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \pm 3,70 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \pm 0,08$
τ_2	$1,20 \pm 0,12$	$0,79 \pm 0,26$	$0,27 \pm 0,21$
τ_3	$7,23 \pm 0,36$	$6,87 \pm 0,05$	$6,98 \pm 0,23$
τ_4	$36,83 \pm 1,36$	$34,03 \pm 1,08$	$44,80 \pm 1,73$
τ_5	$377,29 \pm 14,57$	$350,84 \pm 9,46$	$396,16 \pm 15,28$
B (temps courts)	$0,22 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \pm 7,0 \cdot 10^{-3}$
A_1	$-4,26 \cdot 10^{-2} \pm 4,58 \cdot 10^{-4}$	$-2,33 \cdot 10^{-2} \pm 5,20 \cdot 10^{-4}$	$-2,24 \cdot 10^{-2} \pm 4,85 \cdot 10^{-4}$
A_2	$6,53 \cdot 10^{-3} \pm 3,09 \cdot 10^{-4}$	$7,60 \cdot 10^{-4} \pm 2,01 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-3} \pm 4,15 \cdot 10^{-4}$
A_3	$1,57 \cdot 10^{-2} \pm 2,56 \cdot 10^{-4}$	$7,53 \cdot 10^{-3} \pm 5,97 \cdot 10^{-5}$	$4,51 \cdot 10^{-3} \pm 1,20 \cdot 10^{-5}$
A_4	$8,94 \cdot 10^{-3} \pm 1,12 \cdot 10^{-4}$	$6,04 \cdot 10^{-3} \pm 6,52 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-3} \pm 5,76 \cdot 10^{-5}$
A_5	$6,48 \cdot 10^{-3} \pm 9,10 \cdot 10^{-5}$	$4,89 \cdot 10^{-3} \pm 5,36 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-3} \pm 4,95 \cdot 10^{-5}$
B (temps longs)	$0,045 \pm 8,69 \cdot 10^{-4}$	$0,032 \pm 4,20 \cdot 10^{-4}$	$0,024 \pm 4,32 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV.6 – Paramètres de modélisation des courbes de la variation de densité optique pour le film mince de Sb_2Se_3 .

Temps courts

La figure ?? représente l'évolution des constantes de temps en fonction de l'énergie de pompe. Les temps τ_1 , τ_2 et τ_3 restent constants quelques soient l'énergie de pompe, dans la précision des mesures. Comme pour GeSe_2 et GeSbSe , ceci traduit des mécanismes locaux autour des atomes excités.

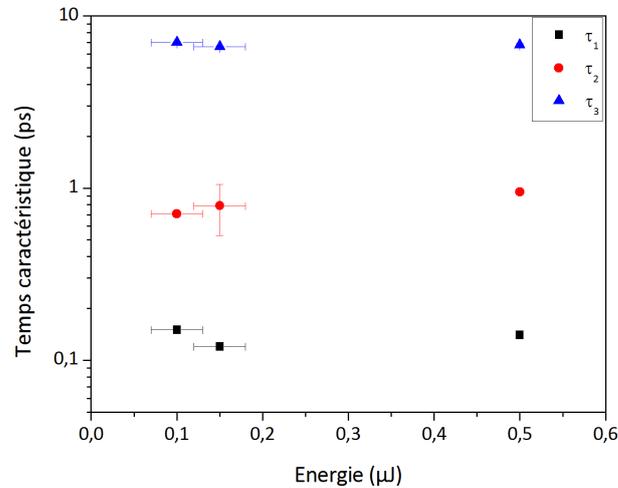


Figure IV.24 – Évolution des temps caractéristiques τ_1 , τ_2 et τ_3 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon Sb_2Se_3 .

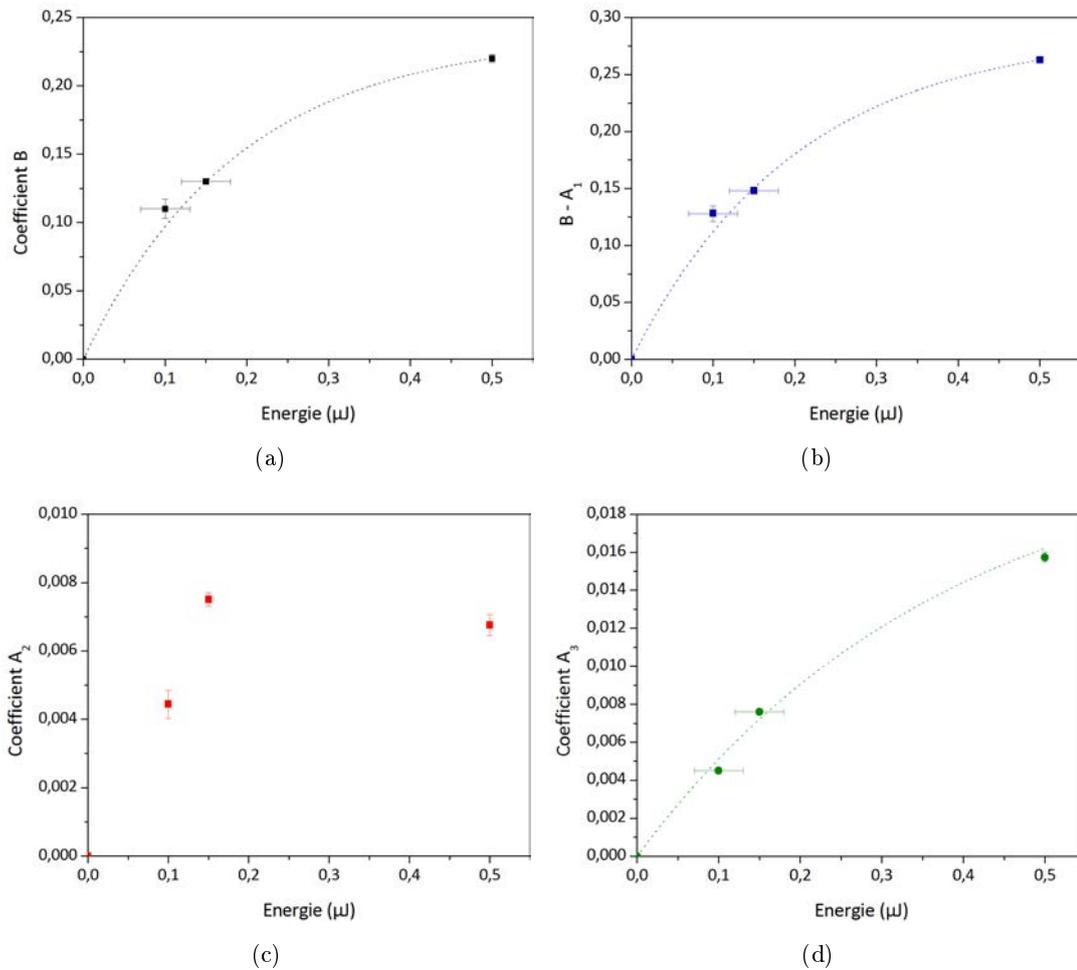


Figure IV.25 – Évolution de l'amplitude des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon Sb_2Se_3 : ?? B : représente le pseudo-état final à la fin du spectre, ?? $B - A_1$ est l'amplitude de la dynamique rapide (quelques centaines de femtosecondes), ?? A_2 est l'amplitude du refroidissement vibrationnel et ?? A_3 est la contribution de la relaxation locale.

Sur la figure ??, l'évolution des paramètres B et $B - A_1$ semble être exponentielle, bien que les valeurs à 0,1 μJ ne soient pas bien inscrites dans ce modèle. Il n'est pas possible de conclure sur A_2 mais A_3 adopte bien un comportement exponentiel.

Temps longs

La figure ?? présente l'évolution de l'amplitude en fonction de l'énergie de pompe. On retrouve bien la dépendance exponentielle cohérente avec la figure ??.

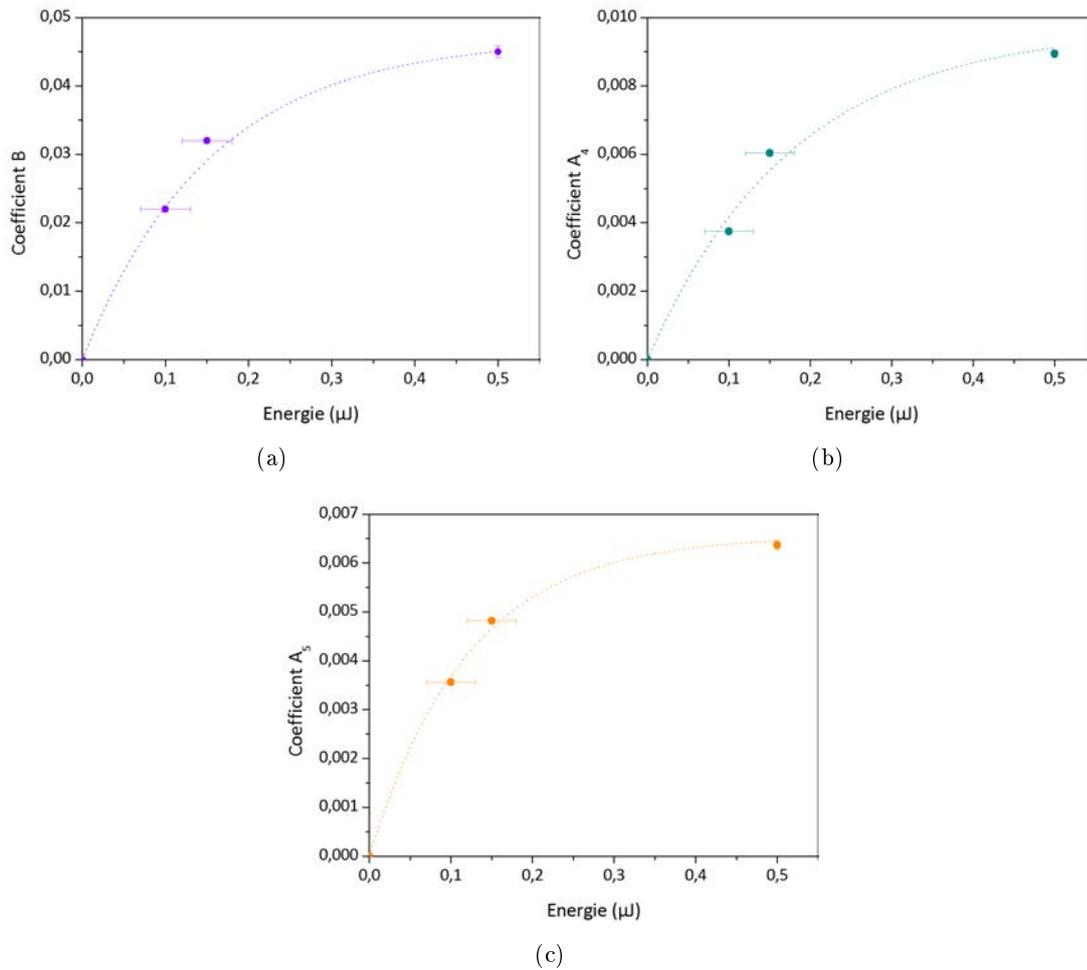


Figure IV.26 – Évolution de l'amplitude des différentes composantes du signal en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon Sb_2Se_3 : B : représente le pseudo-état final à la fin du spectre, A_4 et A_5 sont les amplitudes de deux phénomènes de relaxation collectifs.

La valeur à $0,1 \mu\text{J}$ des constantes de temps τ_4 et τ_5 ne semble pas cohérente avec les deux autres points mais on observe néanmoins que ces constantes augmentent quand l'énergie de pompe augmente. On a de nouveau un comportement collectif (figure ??).

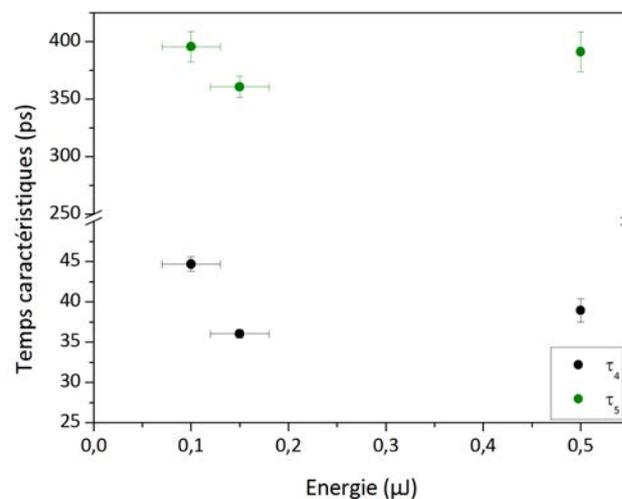


Figure IV.27 – Évolution des temps caractéristiques τ_4 et τ_5 en fonction de l'énergie de pompe pour l'échantillon Sb_2Se_3 .

Conclusion

L'échantillon Sb_2Se_3 se différencie des deux compositions précédentes car il semble que l'on soit dans des conditions de saturation : aucun des coefficients A_i ne dépend linéairement de l'énergie de pompe. Seuls les mécanismes de temps τ_1 et τ_3 sont locaux (indépendants de l'énergie de pompe), tous les autres mettent en jeu un effet collectif (dépendent de l'énergie de pompe). Le changement de densité optique observé peut donc être relié à une augmentation de volume.

2.2.5 Discussion

Nous avons vu que GeSe_2 adopte un comportement linéaire, alors que l'on a un début de saturation (certaines constantes A_i ne dépendent plus linéairement de la puissance de pompe) pour l'échantillon GeSbSe . Dans le cas du verre Sb_2Se_3 , le régime de saturation est nettement atteint : toutes les amplitudes A_i varient exponentiellement en fonction de la puissance de pompe. Il faut se rappeler que les longueurs de pompe sont différentes d'un échantillon à l'autre, donc le nombre de photons incidents diffère d'un échantillon à l'autre (tableau ??).

Échantillon	λ_{pompe}	Énergie de photon	Nombre de photons à 0,5 μJ
GeSe_2	506 nm	2,45 eV	$1,28 \cdot 10^{12}$
GeSbSe	676 nm	1,83 eV	$1,71 \cdot 10^{12}$
Sb_2Se_3	802 nm	1,55 eV	$2,02 \cdot 10^{12}$

Tableau IV.7 – Nombre de photons incidents sur les différents échantillons.

Comme ces différentes longueurs d'onde ont été choisies de façon à ce que les trois couches de verres absorbent les photons de la même manière (une OD identique correspondant à une transmission de 22%), on peut directement conclure que les échantillons pour lesquels on observe un régime de saturation sont également ceux qui reçoivent le plus de photons.

2.3 Courbes obtenues en incidence oblique

Dans cette partie, les courbes en transmission et réflexion ont été récoltées sous un angle proche de 45° . La figure ?? présente un comportement attendu de l'échantillon en transmission et réflexion : lorsque l'une augmente, l'autre diminue de façon symétrique.

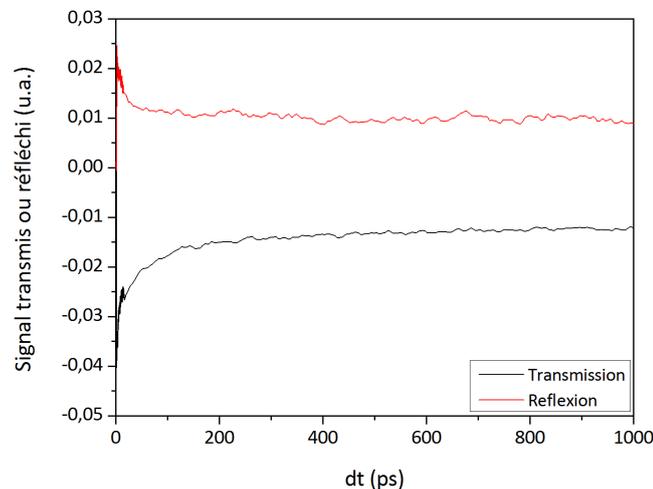


Figure IV.28 – Spectres de transmission et de réflexion de l'échantillon GeSe_2 en incidence oblique.

Or au niveau du matériau, on a la somme des coefficients de réflexion R , de transmission T et d'absorption A qui est constante :

$$R + T + A = 1$$

Nous mesurons la transmission et la réflexion mais nous n'avons aucun moyen de vérifier la contribution de l'absorption, ce qui ne nous permet pas d'expliquer des courbes comme celles de la figure :

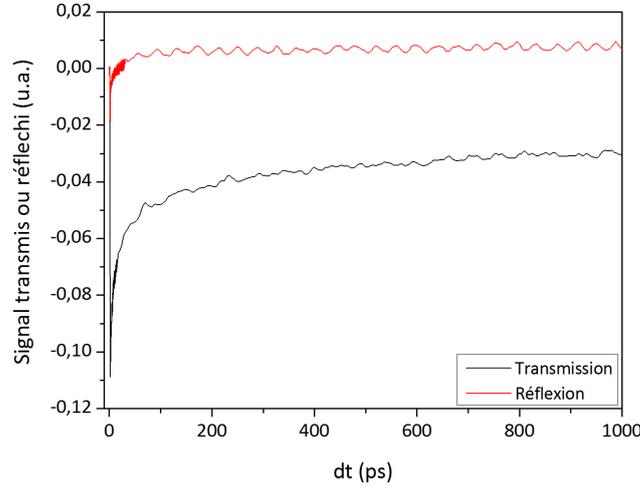


Figure IV.29 – Spectres de transmission et de réflexion de l'échantillon $GeSbSe$ en incidence oblique.

Dans le cas de l'incidence à 45° , il est plus difficile d'expliquer ce qui se passe. S'il est plutôt simple d'observer l'évolution de la transmission et de la réflexion, il est impossible de connaître la contribution de l'absorption et des pertes dans le matériau. Nous ne pouvons donc pas tirer de conclusion à partir des courbes obtenues à 45° .

2.4 Conclusion et perspectives

Pour compléter cette étude menée en spectroscopie pompe-sonde, il pourrait être intéressant de reprendre les mêmes échantillons et d'étudier des énergies de pompe supplémentaires afin de mieux conclure sur le comportement du matériau en fonction de la puissance de pompe. Il serait également intéressant de mener cette étude en température afin de mieux comprendre les processus en inhibant par exemple certains à basse température.

Nous avons choisi les longueurs d'onde de pompe et de sonde assez arbitrairement puisque, comme ces essais sont nouveaux, nous avons imposé un point de départ. Pour poursuivre ce travail, l'étude à d'autres longueurs d'onde de pompe et de sonde permettra de mieux comprendre les transitions électroniques qui s'effectuent quand on irradie le matériau. Par exemple, en pompant dans le bandgap et en sondant autour du gap, on espère comprendre dans quelles transitions électroniques ont lieu mettant en jeu les états localisés et permettant d'apporter un complément d'explication aux résultats déjà obtenus.

Enfin, le banc optique de spectroscopie permet de sonder en lumière blanche, c'est à dire d'avoir l'évolution de tout spectre de transmission du matériau en une seule mesure. Il est également possible de réaliser des spectres avec des délais dt allant jusqu'à quelques millisecondes, ce qui permettrait de sonder la dynamique du matériau sur une échelle de temps comparable à la durée de vie des VAPs.

Ce travail est la première observation de la dynamique photoinduite à l'échelle de la picoseconde.

3 Capteurs à quartz piézoélectrique

3.1 Premiers essais de dépôts de verre sur les capteurs

Ces capteurs à quartz piézoélectrique n'ont à notre connaissance jamais été utilisés pour mesurer les propriétés de couches minces de matériaux viscoélastiques comparables aux verres de chalcogénures. La toute première étape a été de vérifier la faisabilité de la technique : les couches de verres devaient adhérer sur les capteurs et il fallait confirmer la possibilité d'effectuer des mesures de fréquence de résonance.

Le dépôt des couches minces sur les capteurs a été présenté au chapitre ??, partie ?. La rugosité des couches obtenues par dépôt de verre de chalcogénure sur les capteurs est du même ordre de grandeur que celle obtenue par dépôt sur du BK7 : la rugosité RMS est de l'ordre de 3 à 5 nm sur le BK7, de 3 à 4 nm sur les capteurs.

Les capteurs ont ensuite été connectés au banc de mesure afin de mesurer, entre autre, le décalage de la fréquence de résonance et les propriétés électriques.

N° de la boîte	N° du capteur	Composition du verre	Epaisseur de la couche
1	1	Se2	1150 nm
1	2	Se2	432 nm
1	3	Se6	1191 nm
1	4	Se6	300 nm
2	1	Ge _{17,4} Sb _{18,3} Se _{64,4}	258 nm
2	3	Ge _{3,1} Sb _{32,9} Se ₆₁	422 nm
2	5	Ge _{30,3} Sb _{9,8} Se _{59,9}	293 nm

Tableau IV.8 – *Caractéristiques des premiers capteurs utilisés pour explorer la faisabilité (rappel de la partie ??)*

Comme présenté dans la partie ??, c'est la présence du matériau à la surface du capteur qui change la longueur effective parcourue par l'onde et donc la fréquence de résonance. Pour les capteurs sur lesquels les couches déposées font quelques centaines de nanomètres, la couche n'est pas assez épaisse pour perturber la résonance. Le décalage en fréquence commence à être perceptible pour des couches faisant plus d'un micron d'épaisseur. Pour la suite, nous travaillerons avec des couches d'au moins 2 μm d'épaisseur. Dans le cadre de l'étude de milieux biologiques, les épaisseurs de matériaux déposés sur les capteurs pour études sont de l'ordre de la centaine de microns. Les capteurs peuvent même être directement immergés dans une solution, comme présenté dans [?] par exemple.

3.2 Mesures à la fréquence fondamentale

Les caractéristiques des capteurs utilisés pour l'étude sont rappelées dans le tableau ?? :

N° du capteur	Composition	Épaisseur de la couche
1	Se2	1999 nm ± 55 nm
2	Se2	2981 nm ± 82 nm
3	Se2	3998 nm ± 110 nm
4	Se2	4980 nm ± 137 nm
5	Se2	5998 nm ± 165 nm

Tableau IV.9 – *Capteurs de la boîte n°3 utilisés pour l'étude à la fréquence fondamentale.*

La première étape consiste à caractériser le capteur à vide afin de déterminer avec précision sa fréquence de résonance. C'est seulement quand on connaît le comportement des capteurs à vide que l'on peut ensuite déposer la couche de verre d'intérêt. Chaque capteur étant légèrement différent, il faut connaître avec précision f_0 à vide afin de mesurer le décalage en fréquence Δf en charge (voir tableau ??). La fréquence de résonance de l'ensemble quartz+verre permet, à partir de la théorie développée dans la partie ??, de déduire les caractéristiques mécaniques du matériau.

N° du capteur	Fréquence à vide (MHz)
1	4,958750
2	4,965250
3	4,958688
4	4,962250
5	4,958500

Tableau IV.10 – *Fréquences fondamentales à vide de capteurs ayant les mêmes propriétés (épaisseur, forme des électrodes...)*

3.2.1 Mesure de la masse volumique

Les conditions expérimentales sont les suivantes : on travaille à la fréquence fondamentale, donc ω dans la formule ?? est petit. Les couches de verre sont minces (6 μm maximum). On se retrouve donc dans le cas particulier où le terme $\left(\frac{\omega \cdot \rho \cdot e}{\tilde{Z}_{charge}}\right)$ de l'équation ?? est petit. On peut alors faire le développement limité de la fonction tangente, ce qui donne :

$$\tilde{\Delta f} \propto \omega \cdot \rho \cdot e$$

Dans cette configuration, la mesure de fréquence de résonance nous donne directement la masse volumique du film ρ : c'est donc une méthode expérimentale de mesure de la masse volumique. La figure ?? est un exemple de courbe permettant de mesurer la masse volumique. La première partie décroissante de la courbe (jusqu'à 800s) est uniquement due au délai de stabilisation de l'électronique.

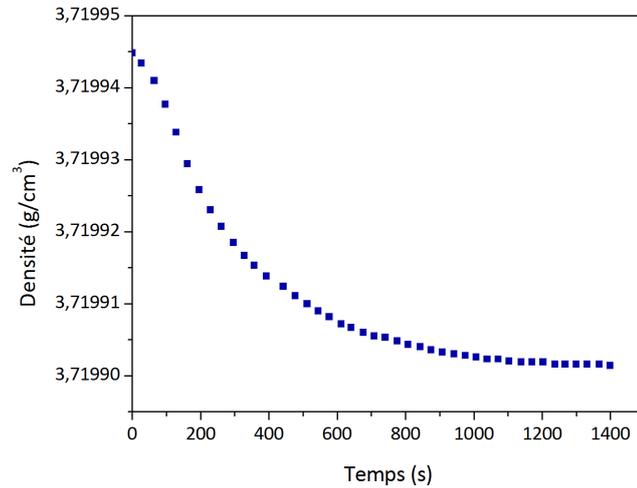


Figure IV.30 – *Mesure de la masse volumique de la couche de verre de composition Se2, d'épaisseur 5 μm (capteur 4 de la boîte n°3).*

Pour les verres massifs, les masses volumiques des verres de chalcogénures sont de l'ordre de 4 à 5 g/cm^3 [?, ?]. Les masses volumiques des couches minces déposées ont pu être déterminées (tableau ??) :

N°du capteur	Composition	Épaisseur de la couche	Masse volumique (g/cm^3)
1	Se2	1999 nm \pm 55 nm	$3,6110 \pm 1.10^{-4}$
2	Se2	2981 nm \pm 82 nm	$3,7246 \pm 1.10^{-5}$
3	Se2	3998 nm \pm 110 nm	-
4	Se2	4980 nm \pm 137 nm	$3,71990 \pm 5.10^{-5}$
5	Se2	5998 nm \pm 165 nm	-

Tableau IV.11 – *Masse volumique des capteurs de la boîte n°3.*

La masse volumique du matériau dépend de la méthode de fabrication : il est donc normal de trouver des masses volumiques inférieures à celles des matériaux massifs. L'ordre de grandeur est tout à fait respecté : la masse volumique du matériau massif correspondant est de 4,42 g/cm^3 [?]. Les verres déposées sous forme de film sont à priori moins dense car ils sont loin de leur équilibre thermodynamique.

Pour avoir des informations sur les propriétés mécaniques, il faut augmenter l'épaisseur du matériau ou travailler à une harmonique plus élevée. Cet aspect est développé dans la partie ????

Nous avons donc une méthode permettant de déterminer la masse volumique de verres de chalcogénures en couches minces.

3.2.2 Évolution de la masse volumique sous irradiation

Après avoir mesuré la masse volumique des couches minces en verres de chalcogénure, les verres ont été irradiés afin d'étudier l'évolution de ceux-ci sous irradiation.

Le verre étudié a un bandgap autour de 2,16 eV. Les premiers tests d'irradiation ont été effectués à 590 nm, soit une énergie de 2,10 eV. La figure ?? montre qu'aucun changement dans la masse volumique n'est observable lors de l'irradiation. L'irradiation sub-bandgap ne

provoque aucune variation de masse volumique. S'il y a des changements induits par la lumière, ceux-ci ne sont pas détectables. Nous avons ensuite irradié avec une énergie plus grande (2,36 eV, figure ??).

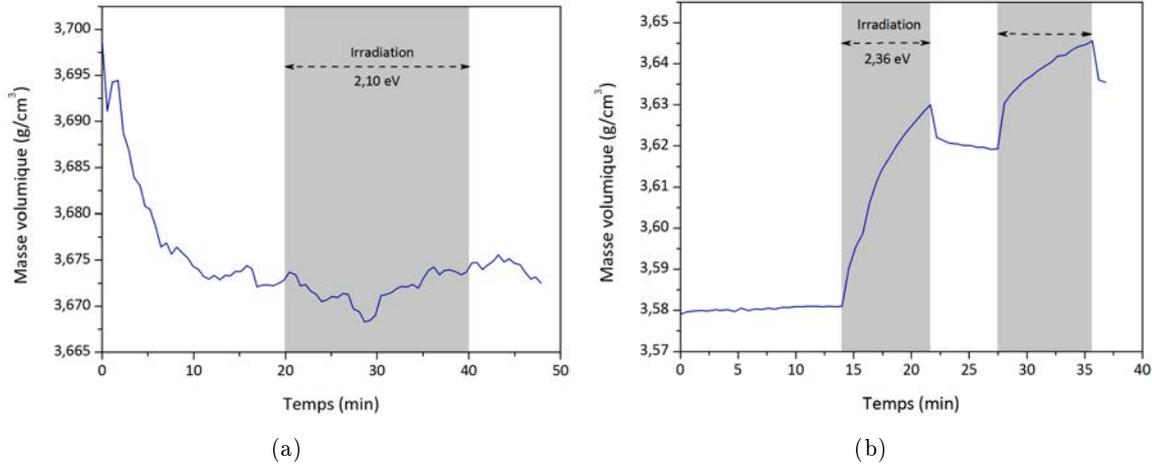


Figure IV.31 – Évolution de la masse volumique du film de verre sous irradiation : l'irradiation du film est montrée par la partie grisée. Sur la partie blanche, la LED est éteinte et le film est dans le noir. Le capteur n°2 ($3 \mu\text{m}$, Se2) a été irradié avec ?? une énergie de 2,10 eV et ?? une énergie de 2,36 eV.

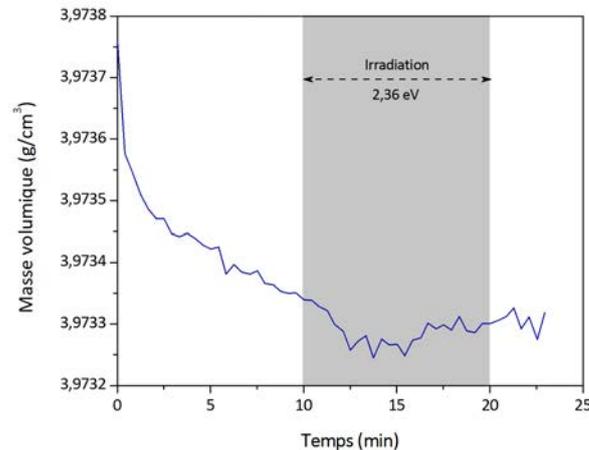


Figure IV.32 – Évolution de la masse volumique du film sous irradiation : le temps d'irradiation du film est montré par la partie grisée. Sur la partie blanche, la LED est éteinte et le film est dans le noir. Le capteur n°4 ($5 \mu\text{m}$, Se2) a été irradié avec une énergie de 2,36 eV.

Les capteurs des figures ?? et ?? ont été irradiés à la même longueur d'onde de 525 nm (2,36 eV). La couche de verre déposée sur le capteur n°4 est plus épaisse : elle fait $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

On note des différences de comportement entre la couche fine, figure ??, et la couche plus épaisse, figure ?? : dans le cas du capteur avec la couche de verre la plus épaisse ($5 \mu\text{m}$, capteur n°4), il n'y a aucune variation de masse volumique observable. Pour le capteur n°2, la variation observée est de l'ordre de 1,4%. Lorsqu'on irradie un matériau avec une lumière dont l'énergie est supérieure à celle du bandgap, le rayonnement va être absorbé par le film. Si le film est épais, la lumière va être absorbée en surface donc seule une petite partie du matériau va "voir" l'irradiation et le phénomène (ici la contraction) va être limitée. Quand le film est plus fin, la

lumière traverse tout, ou presque tout le film, et l'expansion va donc être proportionnellement plus importante. Il semble que l'épaisseur optimale soit aux alentours de 3 μm .

C'est le capteur n°2 qui va servir pour étudier l'effet de la puissance lumineuse. Dans un premier temps, le capteur est laissé dans le noir le temps de se stabiliser (environ 30 minutes) puis il est irradié. On étudie ensuite la variation de la masse volumique pendant et après irradiation (figure ??). La masse volumique augmente sous irradiation, ce qui signifie que le matériau devient plus dense. Ce phénomène de photocontraction est connu dans les verres Ge-As-Se notamment [?] et il est démontré que les verres "frais" (donc avec un large excédent de volume spécifique) subissent plutôt une contraction tandis que les verres recuits sont le lieu d'une expansion.

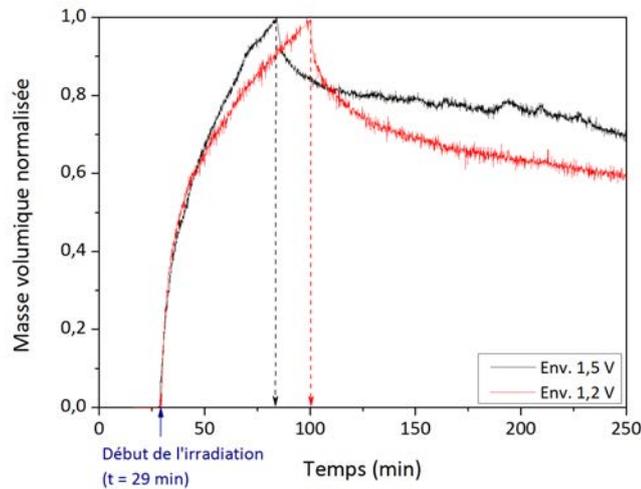


Figure IV.33 – Evolution normalisée de la masse volumique pendant et après irradiation. Les flèches noire et rouge pointent le temps auquel l'irradiation a été arrêtée.

Ce changement de masse volumique peut s'expliquer grâce à la relaxation structurale (voir partie ??) : l'irradiation du verre permet à celui-ci de tendre vers un état plus relaxé avec une entropie (et un volume spécifique) plus petit, d'où la contraction. La figure ?? montre cependant qu'une partie de la densification n'est pas permanente puisque le matériau perd une partie de la masse volumique acquise quand on arrête l'irradiation.

La variation de la masse volumique avant irradiation peut être modélisée par :

$$\rho_{irradiation}(t) = y_0 + \sum_{i=1}^2 A_i \exp\left(-\frac{t}{t_i}\right) \quad (\text{IV.8})$$

La dynamique de recouvrement, c'est-à-dire après l'irradiation peut être modélisée par :

$$\rho_{retour}(t) = y_0 + \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\frac{t-t_0}{t'_i}\right) \quad (\text{IV.9})$$

avec t_0 le l'instant où la diode est coupée.

Le nombre de composantes dans chaque modèle est plutôt donné à titre indicatif puisque la dynamique totale pendant et après irradiation est incomplète, il convient donc de regarder la tendance. Le tableau ?? présente les différents temps caractéristiques associés aux modèles équations ?? et ?? :

	$\simeq 1,2 \text{ V}$	$\simeq 1,5 \text{ V}$
t_1 (min)	$3,3 \pm 0,07$	$2,9 \pm 0,06$
t_2 (min)	$60,1 \pm 2,1$	$41,4 \pm 0,7$
t'_1 (min)	$0,79 \pm 0,1$	$0,11 \pm 0,3$
t'_2 (min)	$13,9 \pm 0,6$	$4,38 \pm 0,6$
t'_3 (min)	$138 \pm 1,6$	$81,0 \pm 1,1$

Tableau IV.12 – Constantes de temps d'évolution de la masse volumique pendant et après irradiation.

En augmentant la puissance d'irradiation, les temps caractéristiques augmentent. Ceci est cohérent avec la relaxation structurale : plus on augmente l'irradiation, plus le verre relaxe vite. En contre-partie, l'état relaxé photoinduit aura une entropie plus grande avec une puissance d'irradiation plus élevée [?]. Lorsque l'irradiation est arrêtée, tous les VAPs (Valence Alteration Pairs) formés se recombinent et la structure du verre continue à évoluer vers un état d'équilibre.

Il serait intéressant de reproduire cette expérience en laissant le verre irradié plus longtemps et en mesurant l'intégralité du recouvrement afin d'avoir la cinétique complète pendant et après irradiation.

3.2.3 Conclusion

En utilisant la fréquence fondamentale de résonance des capteurs, il est donc possible de mesurer précisément la masse volumique du verre déposé à sa surface mais également de suivre l'évolution de celle-ci pendant et après irradiation.

3.3 Étude à des harmoniques plus élevées

Comme présenté précédemment, le travail à la fréquence fondamentale avec des épaisseurs de quelques microns ne permet pas de retrouver expérimentalement le module complexe de cisaillement du matériau. Il y a deux solutions pour remédier à ce problème : travailler à une harmonique plus élevée ou avoir des couches sensiblement plus épaisses. Idéalement, les couches de verre devraient faire au moins $100 \mu\text{m}$ afin de pouvoir mesurer correctement les propriétés mécaniques. Or ce n'est pas possible avec les machines de dépôt à disposition : les temps de dépôt seraient bien trop longs et la qualité des couches (homogénéité, rugosité...) non contrôlée. Nous avons donc opté pour l'autre solution : travailler à des harmoniques plus élevées. Dans ce système, seules les harmoniques impaires sont présentes et leurs amplitudes diminuent à mesure que l'on s'éloigne du fondamental. La présence du verre atténuant en plus l'amplitude des harmoniques, nous ne pouvons pas travailler avec des harmoniques trop élevées. Notre choix se porte sur les harmoniques 5 et 13 qui ont des amplitudes significatives. De plus, nous avons vu en partie ??? que les modules G' et G'' dépendent de la pulsation ; le travail à deux fréquences différentes nous donnera également des résultats plus complets. C'est pour cela que nous étudierons également l'harmonique 5.

Les caractéristiques des films étudiés sont présentés dans le tableau ?? et le décalage en fréquence dû à la présence de la couche de verre aux trois fréquences d'étude est dans le tableau ?. Les nouveaux capteurs ont une épaisseur de $3 \mu\text{m}$, qui semble être optimale et les deux compositions différentes ont un bandgap similaire, ce qui permet d'utiliser la même source d'irradiation et d'étudier l'effet de la composition.

N°du capteur	Composition	Épaisseur de la couche	Bandgap ($\pm 0,04$ eV)
1	Ge _{5,9} Sb _{29,1} Se _{65,0}	3013 nm	2,02 eV
5	Ge _{0,4} Sb _{30,0} Se _{69,6}	2817 nm	2,04 eV

Tableau IV.13 – *Capteurs de la boite n°5 utilisés pour l'étude aux harmoniques 5 et 13.*

Les fréquences à vide et en charge dans le noir pour les trois harmoniques étudiés sont présentés dans le tableau ?? :

Harmonique	Fréquence à vide (MHz)	Fréquence en charge (MHz)
1	4,958750	4,88863
5	24,760313	24,43457
13	64,366250	63,39262

Tableau IV.14 – *Fréquences à vide et en charge des différentes harmoniques, exemple du capteur n°1.*

Le fondamental permet de déterminer la masse volumique du film : $3,11$ g/cm³.

La partie réelle du décalage en fréquence induit par la présence du film permet de calculer la valeur du module G' (tableau ??). La partie imaginaire du décalage en fréquence pour le verre irradié est trop faible pour déterminer le module G'' , il est noyé dans le bruit de mesure.

Harmonique	Fréquence en charge (MHz)	G' (GPa)
5	24,43457	1,86
13	63,39262	5,18

Tableau IV.15 – *Valeurs de G' déterminées aux harmoniques 5 et 13.*

Comme attendu, le module G' dépend de la fréquence. Avec seulement deux points, il est difficile de conclure un modèle permettant d'expliquer la variation de G' . Cependant, ces résultats prouvent bien qu'il est possible d'utiliser les capteurs au quartz piézoélectrique pour mesurer les propriétés mécaniques d'une couche mince de verre de chalcogénure.

3.4 Conclusions et perspectives

En adaptant les modèles déjà existants pour des milieux biologiques au verre, nous avons tout d'abord démontré la possibilité d'utiliser des capteurs au quartz piézoélectrique comme technique de mesure de la densité de couches minces de verre de chalcogénures. Il existe assez peu de techniques expérimentales permettant d'obtenir la densité de films minces et la technique mise en place ici est relativement simple et rapide d'utilisation.

En travaillant avec des harmoniques de résonance du capteur plus élevées, nous avons ensuite pu mesurer le module G' du verre déposé sur le capteur. Ces résultats sont encore au stade préliminaire mais sont prometteurs pour la suite. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant d'étudier d'autres harmoniques (les harmoniques 7, 9 et 11 par exemple) afin d'avoir plus de données sur la dépendance de G' en fonction de la fréquence.

Le bruit de mesure n'a pas permis de mesurer la valeur du module de perte G'' . Il est possible qu'en augmentant l'épaisseur des films déposés pour atteindre les quelques dizaines

de microns (ce qui requiert de nouvelles méthodes de dépôt), la valeur de G'' puisse être mesurée. En changeant la géométrie des électrodes, les capteurs au quartz peuvent également être plus sensibles et permettre de séparer la mesure de G'' du bruit de expérimental. De la même façon, avec ces améliorations, le changement induit par la lumière sur G' et G'' peut être visible.

Il existe d'autres méthodes couramment utilisées pour mesurer la densité de couches minces :

- Les balances à pesée d'Archimède permettent de déduire la masse volumique d'un échantillon en le plaçant dans un liquide connu. Il est possible de peser ainsi le substrat nu, de déposer le film dessus puis de peser à nouveau l'ensemble substrat + couche. Dans notre cas, il est nécessaire de trouver un liquide qui ne réagira pas avec la couche de verre. Ces balances affichent une précision de 0,1 mg lors de la pesée. Prenons une couche de 6 μm d'épaisseur déposée sur un diamètre de 12 mm, représentative des dépôts sur les capteurs. La masse volumique de la couche est de l'ordre de 3,7 g/cm^3 donc la masse de verre déposée est d'environ 5 mg. L'erreur à la pesée entraîne une erreur d'environ 0,4 g/cm^3 sur la masse volumique finale.
- La méthode XRR (pour Réflexion des Rayons X) est une méthode non destructive qui consiste à envoyer un faisceau rasant de rayons X sur l'échantillon et de déduire les propriétés du film (densité et épaisseur notamment) à partir du spectre de réflexion. Cette technique s'applique aux films cristallisés, amorphes et même aux multicouches avec une précision de l'ordre de 0,02 g/cm^3 [?, ?].
- La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) repose sur un faisceau de particules α (ions He^{2+}). L'angle de rétrodiffusion de ces particules après avoir rencontré le matériau donne des informations sur la densité, la composition et l'épaisseur [?]. Cette technique nécessite donc un accélérateur à particules.

Nos essais avec les capteurs ont permis de déterminer la masse volumique des films avec une précision de 10^{-4} g/cm^3 , soit une précision bien supérieure à celle des autres techniques et ne nécessite pas de matériel lourd pour générer des rayons X (comme en XRR) ou un faisceau de particules (comme en RBS).

4 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

4.1 Intérêt de la DMA

Lors d'un essai statique d'un fibre GeSe_9 sous charge constante [?], on observe un changement de comportement de la fibre sous irradiation (figure ??). Il est cependant impossible de déterminer si ce comportement sous la lumière est dû à un changement d'élasticité, de viscosité ou si c'est un phénomène viscoélastique qui est mis en jeu. Une déformation, à un instant t , plus grande sous irradiation que dans le noir peut être due à une diminution du module élastique, à une viscosité plus faible, à un accroissement de l'élasticité différée ou à une combinaison de ces différents effets. Un essai statique ne permet pas de dissocier les différentes contributions.

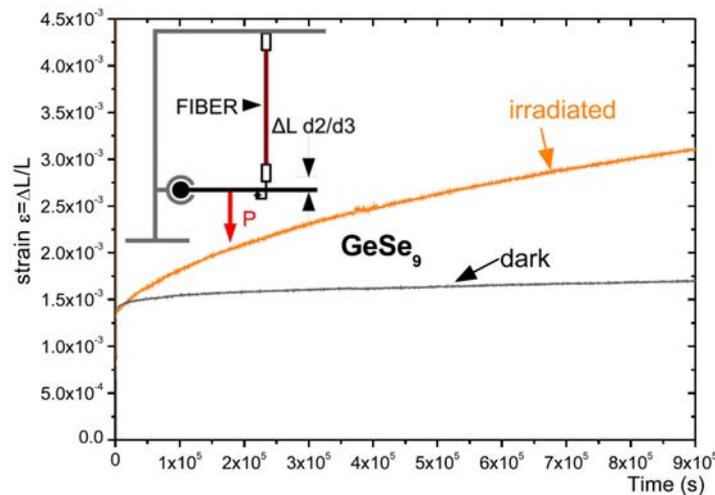


Figure IV.34 – Résultats d'un test de fluage d'une fibre GeSe_9 dans le noir et sous irradiation (tirée de [?]).

Lors d'un essai dynamique, il est possible de calculer les modules de relaxation G' et G'' (ou les complaisances de fluage J' et J'' , selon le type d'essai) et ainsi de séparer ces différentes contributions viscoélastiques.

4.2 Premiers essais en boîte à gants

Les tous premiers essais ont été conduits sur les films déposés sur BK7 avec une machine pilotée en force. Le film est placé de manière à être en contact avec la partie mobile de la machine et est irradié à travers le substrat. Dans un premier temps, l'actionneur piezoélectrique est utilisé comme capteur d'effort : la tension appliquée sur l'actionneur pour générer un déplacement augmente avec la force qui s'oppose à ce déplacement. Si on impose par exemple un déplacement de $1 \mu\text{m}$, la tension à appliquer pour générer ce déplacement sera d'autant plus grande que la force qui s'y oppose augmente. Nous avons testé différentes périodes de sollicitation (10s, 20s, 30s, 60s) mais aucun changement dans J' et J'' n'est observable, comme on le voit sur la figure ?? :

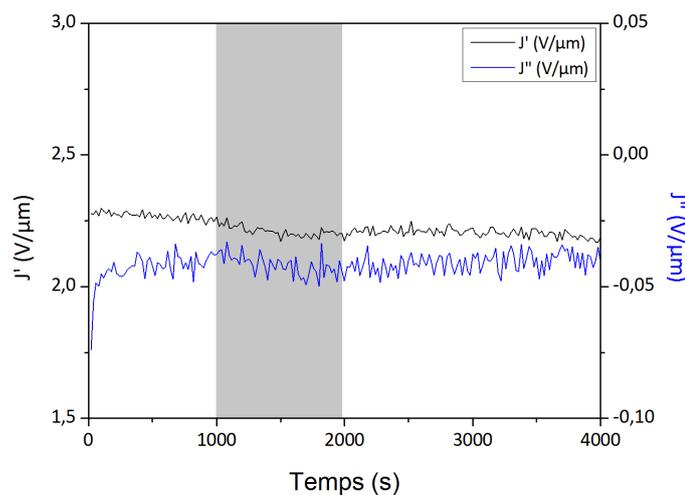


Figure IV.35 – Évolution de J' et J'' en fonction du temps. La zone grisée correspond au temps d'irradiation.

A notre connaissance, aucun travail similaire en DMA n'a été effectué sur des films minces. Nous ne connaissons donc pas le ou les temps caractéristique(s) des phénomènes observés, ni

si nous sommes dans des conditions qui rendent des effets photoinduits observables.

Nous avons donc choisi de nous tourner vers un système connu : des fibres GeSe_9 . Pour ces fibres, il est certain qu'en irradiant avec une longueur d'onde autour de 790 nm, il est tout à fait possible d'observer de la photofluidité, même avec des intensités d'irradiation faibles [?].

Nous avons commencé l'étude des fibres GeSe_9 par un test statique, un essai de relaxation. On impose une déformation et on mesure la réponse du matériau. Dans notre cas, on mesure la force à imposer pour avoir un déplacement constant. Le matériau se relaxe et la force imposée diminue au cours du temps. On réalise plusieurs essais en changeant de fibre à chaque essai : on observe l'évolution de la fibre dans le noir et sous différentes puissances d'irradiation (figure ??). Comme attendu, on observe bien un effet de la lumière qui dépend de la puissance lumineuse [?] et plus cette puissance augmente (la tension sur la LED augmente), plus la force relaxe rapidement.

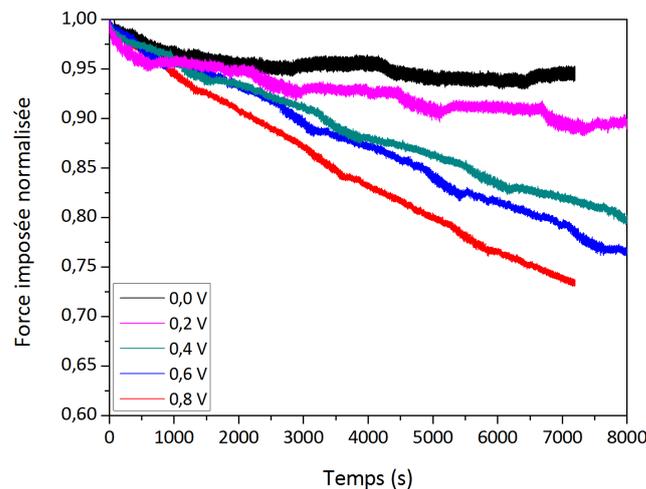


Figure IV.36 – Courbes de relaxation de fibres GeSe_9 dans le noir et sous différentes puissances lumineuses.

Les boîtes à gants sont toujours en légère surpression (0,5 à 1,5 mbar). Afin de maintenir cette différence de pression, la boîte se remplit régulièrement d'argon. Or le gaz provenant de la bouteille dédiée au remplissage est décompressé avant d'arriver dans la boîte ; il est donc plus froid. Ces recharges en gaz sont régulières (environ toutes les 45 minutes) et provoquent des variations périodiques de température. Ces cycles en température sont réguliers et visibles sur les grandeurs mécaniques mesurées. La figure ?? montre par exemple les variations de la position de l'actionneur piézoélectrique, lors d'un essai à force constante, liées aux variations de la température.

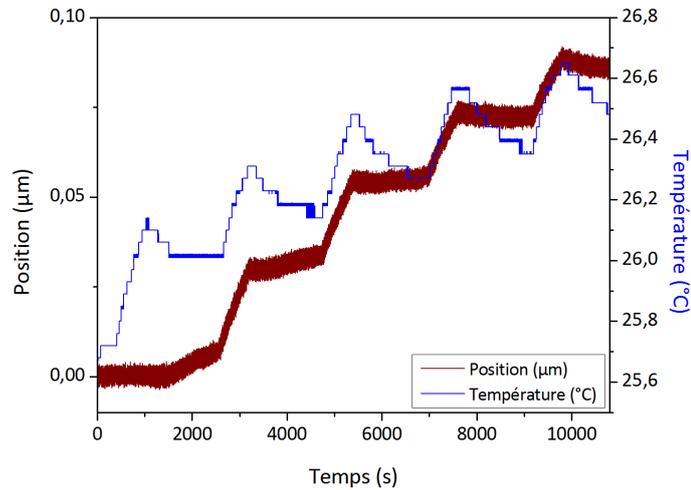


Figure IV.37 – Évolution de la position de l'actionneur piézoélectrique et de la température en fonction du temps. Les cycles de température agissent directement sur la position.

Après avoir testé différentes manières de filtrer les variations de température et aucune n'étant concluante (par exemple en corrigeant le déplacement d'une valeur proportionnelle à la température, c'est-à-dire en considérant que l'erreur sur le déplacement provient de la dilatation thermique des différents éléments du dispositif), nous avons décidé de sortir la machine de DMA de la boîte à gants. Celle-ci avait été mise sous atmosphère contrôlée car les verres de chalcogénure ont tendance à s'oxyder sous irradiation [?, ?]. Lors de la photo-oxydation, de atomes de germanium se lient à des atomes d'oxygène plus rapidement sous irradiation que dans le noir. Ce changement de composition en surface produit un décalage du bandgap de l'ordre de quelques 0,01 eV. Par notre méthode graphique, le bandgap des films minces est déterminé avec une précision de 0,04 eV. Le décalage du bandgap est donc de l'ordre de notre incertitude de mesure. Il est donc tout à fait acceptable de réaliser les essais de DMA dans l'air.

4.3 Essais à l'air : machine pilotée en force

Pour réaliser un essai optimum, il est nécessaire de se placer proche d'un temps caractéristique, c'est-à-dire proche du temps de relaxation d'un phénomène viscoélastique, afin que les changements induits par la lumière soient exacerbés. Il s'agit donc de faire un scan en période (ou en pulsation) et de mesurer l'évolution des modules viscoélastiques. On voit sur la figure ?? que la variation de J' sous irradiation est plus nette quand la pulsation est faible. Pour $\log(\omega) = -3$ (avec ω en rad/s), on a une période de 104 minutes ce qui est trop long pour faire des essais de durée raisonnable, sachant qu'une mesure correcte s'obtient après plusieurs cycles. Une période 20 minutes (correspondant à $\log(\omega) = -2,3$) offre un bon compromis entre des durées d'essai assez courtes et une variation de J' mesurable. C'est donc cette période qui sera choisie.

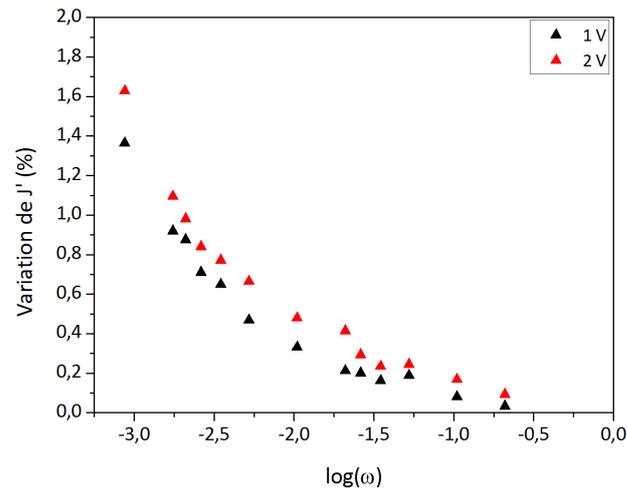


Figure IV.38 – Variation de J' sous irradiation par rapport au J' dans le noir en fonction de la pulsation.

4.3.1 Résultats

Le calcul de J' et J'' à partir des données expérimentales est détaillé dans la partie ??.

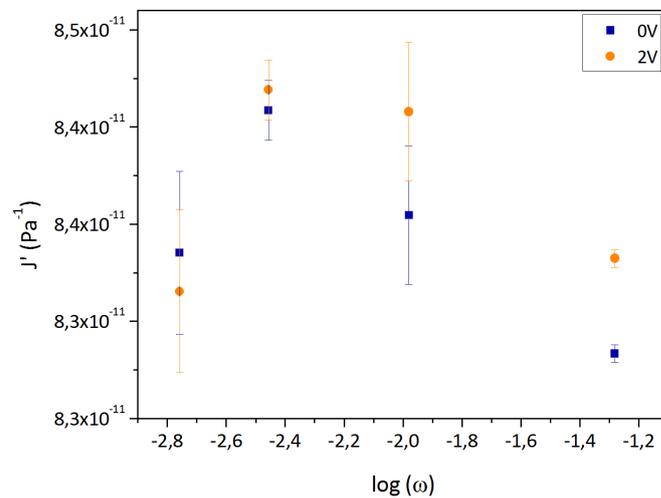


Figure IV.39 – Valeurs de J' dans le noir et sous irradiation pour différentes pulsations.

Il est difficile de conclure sur le comportement de J' , présenté en figure ??. Lorsque la machine de DMA est pilotée en force via l'actionneur piézoélectrique, des déplacements supplémentaires sont induits pour corriger les écarts entre la force souhaitée et la force mesurée. Or, cet écart ne provient que du bruit de mesure de la force. Ces déplacements parasites sont faibles mais suffisants pour perturber la mesure de J' et masquer la faible variation qui peut être induite par l'irradiation.

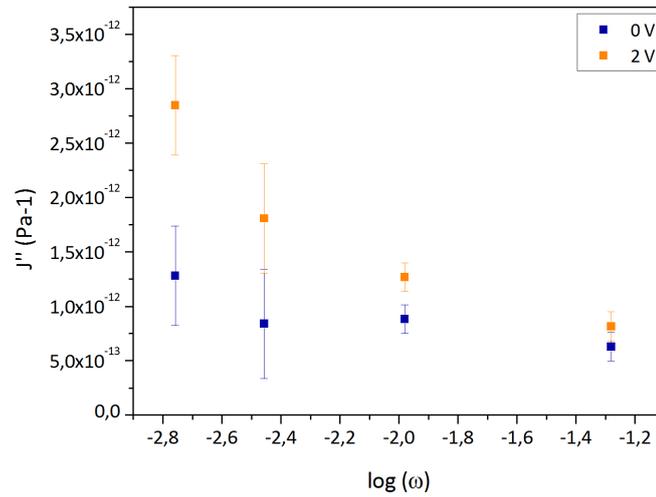


Figure IV.40 – Valeurs de J'' dans le noir et sous irradiation pour différentes pulsations.

En revanche, on voit clairement l'augmentation de J'' sous irradiation (figure ??), ce qui est cohérent avec la baisse de la viscosité sous lumière présenté en figure ??.

Ici, l'essai est piloté en force, ce qui signifie que l'on applique une force et que l'on mesure le déplacement. La vitesse de déformation se déduit du déplacement $u(t)$:

$$v_{\text{déformation}} \propto \frac{du(t)}{dt} \quad (\text{IV.10})$$

La contrainte σ est connue puisque, en flexion trois-points, elle se déduit de la force moyenne F_{moy} appliquée :

$$\sigma = \frac{8F_{\text{moy}}L}{\pi d^3} \quad (\text{IV.11})$$

où L est la longueur de la fibre entre les deux appuis (7 mm) et d son diamètre (300 μm). La viscosité η est donc :

$$\eta = \frac{\sigma}{v_{\text{déformation}}} \quad (\text{IV.12})$$

La viscosité chute de près de 90% par rapport à la viscosité initiale (dans le noir).

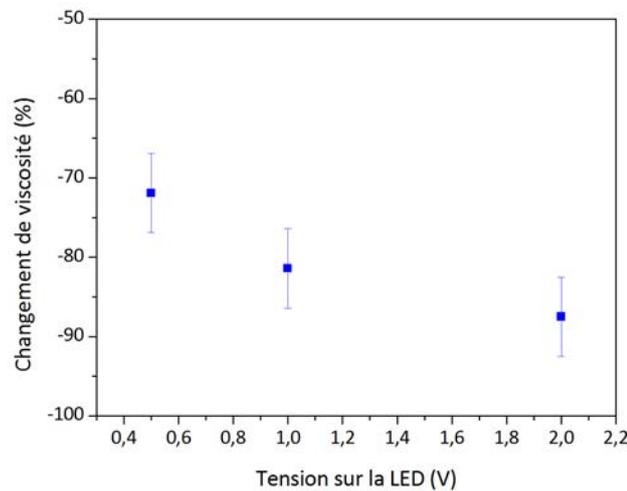


Figure IV.41 – Changement de la viscosité (en %) sous irradiation par rapport à la viscosité dans le noir.

On observe bien de la photo-fluidité, c'est-à-dire une diminution de la viscosité sous irradiation mais il n'est pour l'instant pas possible de conclure sur la diminution de l'élasticité sous irradiation

4.3.2 Conclusion

Le pilotage en force permet d'observer la photo-fluidité et de mesurer l'évolution de J'' . Il est par contre difficile de conclure sur le comportement de J' . Le bruit induit par la correction en déplacement lors des essais entraîne des incertitudes trop grandes dans la mesure de la complaisance de stockage J' .

4.4 Essais à l'air : machine pilotée en déplacement

Contrairement à la partie précédente, cette fois-ci on impose le déplacement et on mesure la force. Dans cette configuration, les mesures sont moins perturbées par l'asservissement. On contrôle directement la position de l'actionneur piézoélectrique avec une précision meilleure que le nanomètre pour des déplacements de l'ordre du micromètre. Cette fois-ci, les modules étudiés sont le module de relaxation G , le module de stockage G' et le module de perte G'' , dont le calcul à partir des données expérimentales est expliqué dans la partie ???.??.

4.4.1 Comportement théorique : deux scénarios

Selon le modèle de Maxwell, le comportement attendu de G' et G'' en fonction de la pulsation est le suivant (figure ??) :

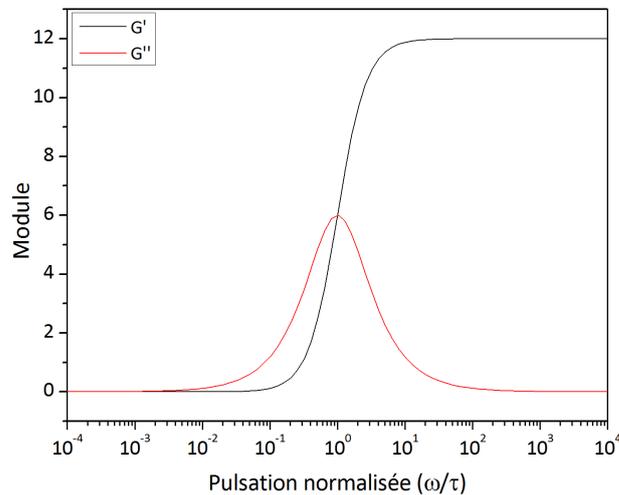


Figure IV.42 – Évolution de G' et G'' autour d'une pulsation correspondant à l'inverse d'un temps caractéristique ($\omega=1/\tau$), avec $E=12$ (unité arbitraire).

Pour une pulsation égale à l'inverse du temps caractéristique du phénomène observé, on a une courbe dont la forme rappelle celle d'une courbe de résonance. En théorie, l'irradiation doit provoquer une variation globale des modules G' et G'' , et ce sur tout le spectre, c'est-à-dire quelque soit la fréquence.

Il y a deux scénarios extrêmes expliquant ce qui se passe dans le matériau quand il est sous irradiation, en l'absence d'élasticité :

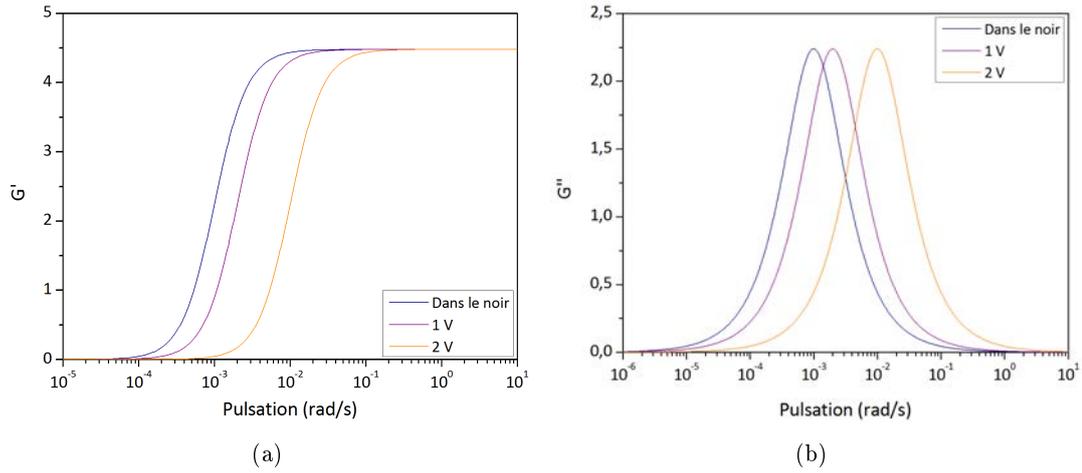


Figure IV.43 – Scénario n°1 : l’irradiation accélère des processus déjà existants. On observe un décalage des courbes de G' et G'' vers les hautes fréquences.

Dans le premier scénario (figure ??), l’irradiation accélère tous les processus déjà existants dans le matériau. Le temps caractéristique associé est donc plus petit que dans le noir et les spectres de G' et G'' sont alors décalés vers les hautes fréquences sans changer de forme. L’irradiation provoquerait alors un effet équivalent à la température dans un matériau respectant la simplicité thermorhéologique. Pour ce type de matériau, on peut écrire, à une température donnée le module G comme :

$$G(t) = \sum_i c_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{IV.13})$$

alors à une autre température T , on aura :

$$G(t) = \sum_i c_i \exp\left(-\frac{t}{a(T)\tau_i}\right) \quad (\text{IV.14})$$

où $a(T)$ ne dépend que de la température. Tous les temps caractéristiques τ_i sont réduits (si on chauffe) ou augmentés (si on refroidit) d’un même facteur. On a donc une simple translation des spectres de G , G' et G'' sur l’axe des pulsations.

La lumière peut également induire un ou plusieurs nouveaux phénomènes : c’est le scénario numéro 2, présenté en figure ?. Un nouveau phénomène entraîne l’apparition d’un nouveau temps caractéristique. Cette fois-ci, les courbes de G' et G'' vont changer de forme. Un nouveau pic, associé au nouveau temps caractéristique, apparaît sur le graphique de G'' ; plus la puissance lumineuse imposée sera grande, plus le nouveau pic (et donc le nouveau phénomène) va être favorisé au détriment du premier pic existant.

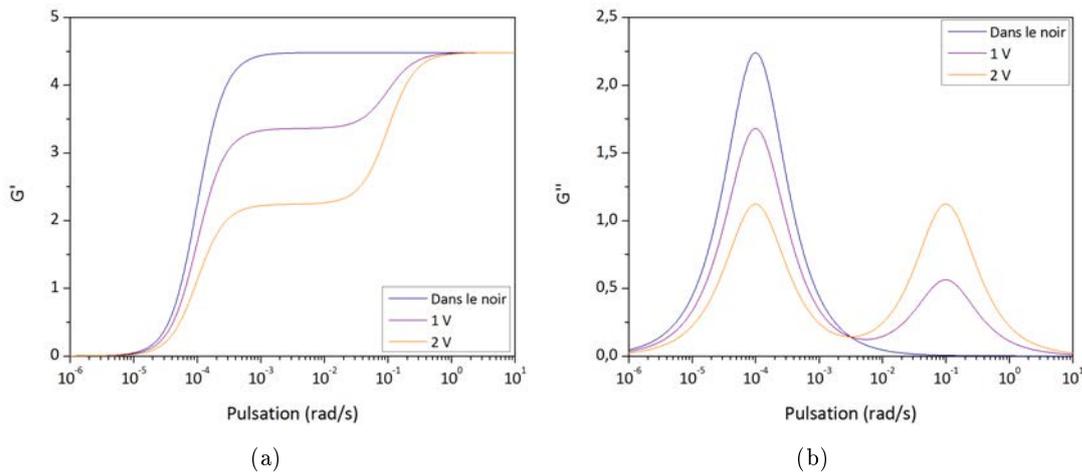


Figure IV.44 – Scénario n°2 : l'irradiation induit de nouveaux processus. Des temps supplémentaires apparaissent sous la forme de nouveaux pics.

4.4.2 Résultats

Les mesures de G' et G'' ont été effectuées dans le noir et à deux tensions différentes sur la diode d'irradiation : 1 V et 2V. Les périodes de sollicitation appliquées sont : 1 minute, 10 minutes, 20 minutes, 60 minutes, 100 minutes et 180 minutes. Un minimum de 6 cycles est réalisé pour chaque période et pour chaque condition d'irradiation pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

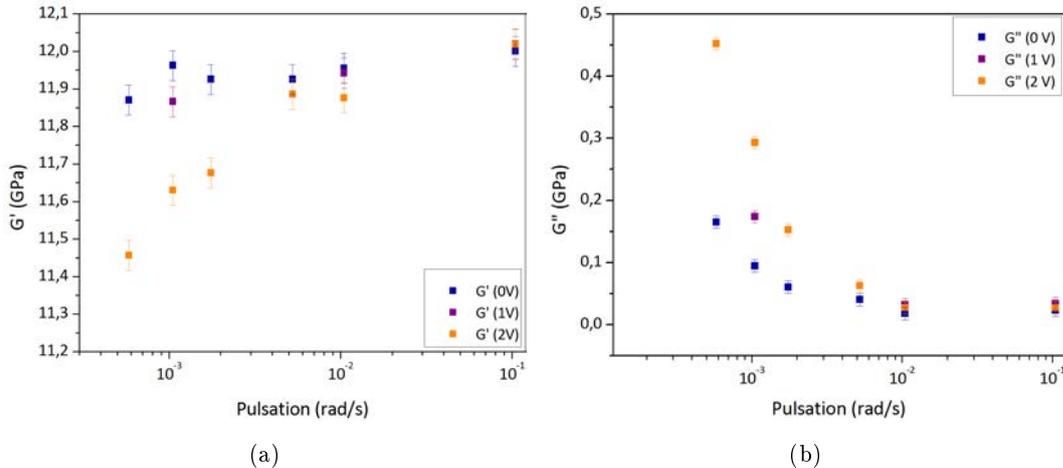


Figure IV.45 – Variations expérimentales de G' et G'' . Plus on augmente la puissance lumineuse appliquée, plus les courbes se décalent vers les hautes fréquences.

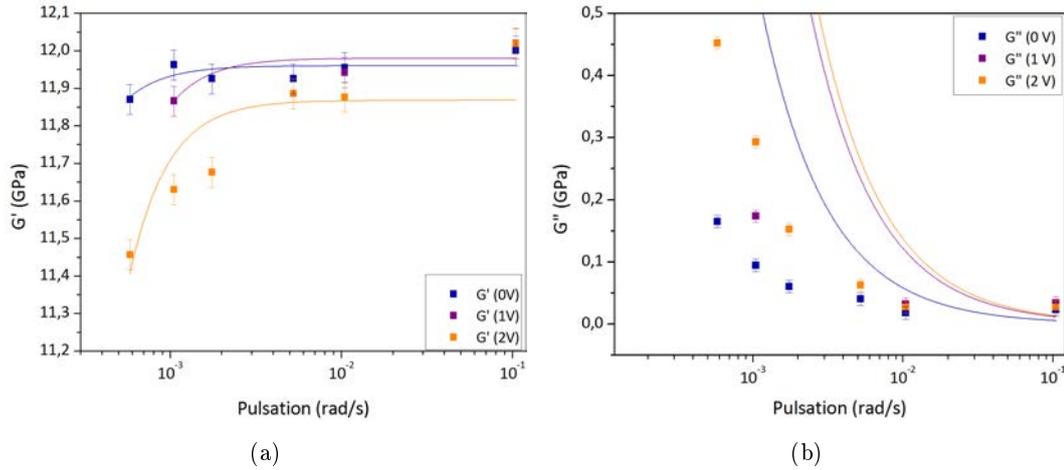
La première chose à remarquer est que pour des grandes fréquences, les valeurs de G' et G'' restent inchangées en présence de lumière (figure ??). L'irradiation ne modifie donc pas l'élasticité du matériau ou, du moins, trop peu pour que nous puissions détecter ce changement. En effet, en se plaçant à des fréquences trop grandes par rapport aux temps caractéristiques en jeu, les phénomènes viscoélastiques n'ont plus le temps de s'activer et la réponse devient quasi-élastique (d'où G' qui tend vers E pour les hautes fréquences.)

Reprenons les équations ?? et ?? qui expriment les modules G' et G'' en fonction de la viscosité η , le module d'Young E et la pulsation ω . En modélisant les courbes de G' avec un seul temps caractéristique, on trouve les valeurs répertoriées dans le tableau ?? :

Tension du la LED	0 V	1 V	2 V
τ (h)	$5,7 \pm 1,3$	$2,7 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,4$
E (GPa)	$11,96 \pm 0,02$	$11,98 \pm 0,04$	$11,87 \pm 0,06$

Tableau IV.16 – Temps caractéristiques associés à l'évolution du module G' sous irradiation

Or ces valeurs ne permettent pas de décrire le comportement de G'' (figure ??), ce qui signifie qu'il y a plusieurs temps caractéristiques mis en jeu.

Figure IV.46 – ?? Modélisation de G' avec un seul temps caractéristique avec les valeurs du tableau ???. Ce modèle ne permet pas de décrire G'' . ??

C'est avec trois temps caractéristiques qu'un ensemble de paramètres commun à G' et G'' existe (tableau ??). Ne disposant que peu de points, il est difficile de faire converger le modèle vers les points expérimentaux, d'où la grande incertitude.

Tension sur la LED	0 V	1 V	2 V
τ_1 (h)	$0,75 \pm 0,11$	$0,54 \pm 0,30$	$0,32 \pm 0,13$
τ_2 (h)	$8,90 \pm 13,35$	$6,63 \pm 2,64$	$4,01 \pm 1,97$
τ_3 (h)	$182,65 \pm 71,77$	$61,11 \pm 33,86$	$37,55 \pm 4,32$
c_1	$0,022 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,011$
c_2	$0,012 \pm 0,018$	$0,13 \pm 0,002$	$0,33 \pm 0,13$
c_3	$0,97 \pm 0,38$	$0,86 \pm 0,002$	$0,65 \pm 0,15$
E (GPa)	$11,96 \pm 0,02$	$11,98 \pm 0,04$	$11,96 \pm 0,06$

Tableau IV.17 – Paramètres de modélisation de G' et G'' .

La valeur très faible de c_2 dans le noir peut être uniquement dû à la lumière ambiante résiduelle (le banc de DMA n'est pas dans le noir parfait). Ce modèle à trois temps caractéristiques correspond bien aux résultats expérimentaux (figure ??)

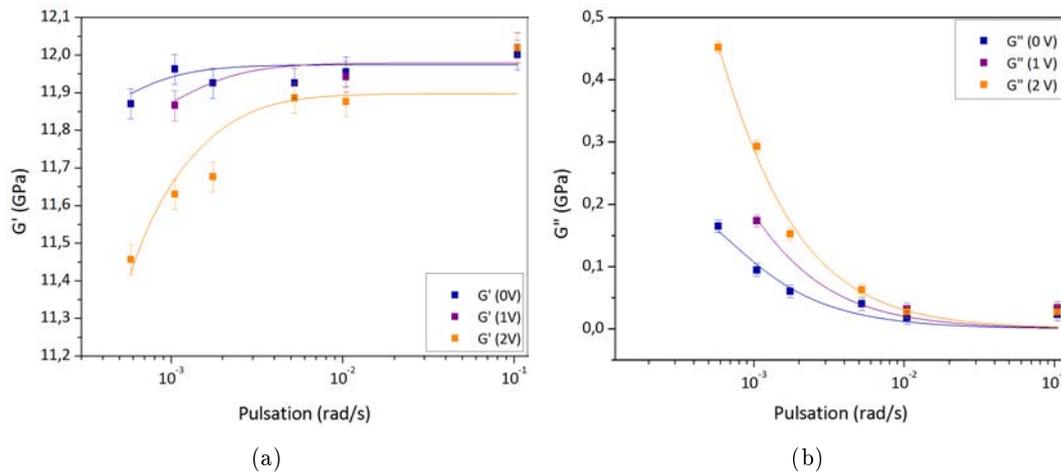


Figure IV.47 – ?? et ?? : modélisation de G' et G'' avec trois temps caractéristiques avec les valeurs du tableau ??.

Calcul de la viscosité

La viscosité en traction η se calcule à partir du module $G(t)$ défini par l'équation ?? :

$$\eta = E \int_0^{\infty} G(t) dt = E \sum_{i=1}^3 c_i \tau_i \quad (\text{IV.15})$$

avec les valeurs de E , c_i et τ_i du tableau ?. Comme dans la partie précédente, on retrouve bien une viscosité qui diminue sous irradiation, signe de la photofluidité (figure ??) :

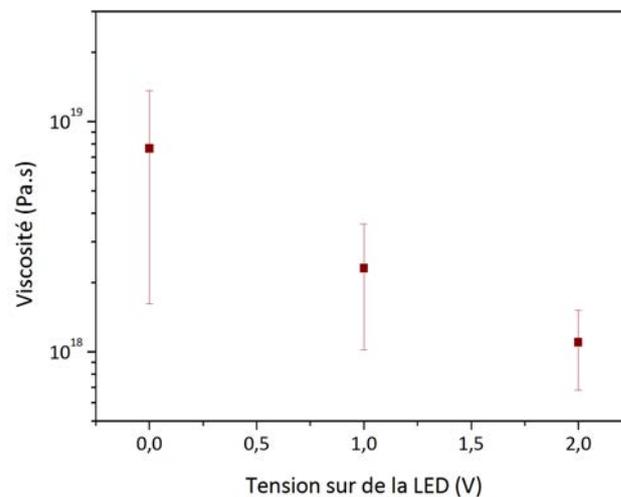


Figure IV.48 – Évolution de la viscosité sous irradiation, calculée d'après le modèle du tableau ??

On retrouve ici des valeurs de viscosité cohérentes avec celles d'études précédentes [?] et à 2V, la viscosité a chuté de 85% par rapport à la valeur de départ, ce qui est cohérent avec les variations observées figure ??.

Quel scénario pour les résultats ?

Commençons par l'évolution des temps caractéristiques : tous les temps sont accélérés lors de l'irradiation. Ceci est cohérent avec le scénario 1 (figure ??). Nos points expérimentaux correspondraient donc aux cadres bleus de la figure ?? :

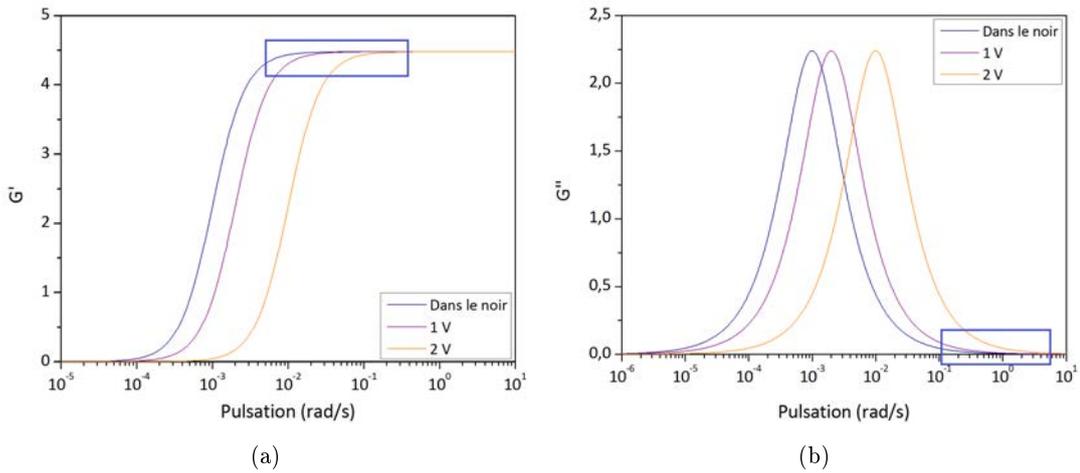


Figure IV.49 – ?? et ?? Emplacement schématique des points expérimentaux dans le cas du scénario 1.

Le mécanisme ($c_2 ; \tau_2$) est donc créé lors de l'irradiation car $c_2 \simeq 0$ à 0 V, ce qui est cohérent avec le scénario n°2. La figure ?? est tracée avec deux temps caractéristiques τ_1 et τ_2 ($\tau_1 > \tau_2$) pris arbitrairement éloignés ($\tau_1/\tau_2 = 1000$) pour bien dissocier les deux pics. Or si l'on choisi des temps plus proches, les spectres de G' et G'' prennent une allure différente (figure ??) et sont également cohérents avec les résultats expérimentaux :

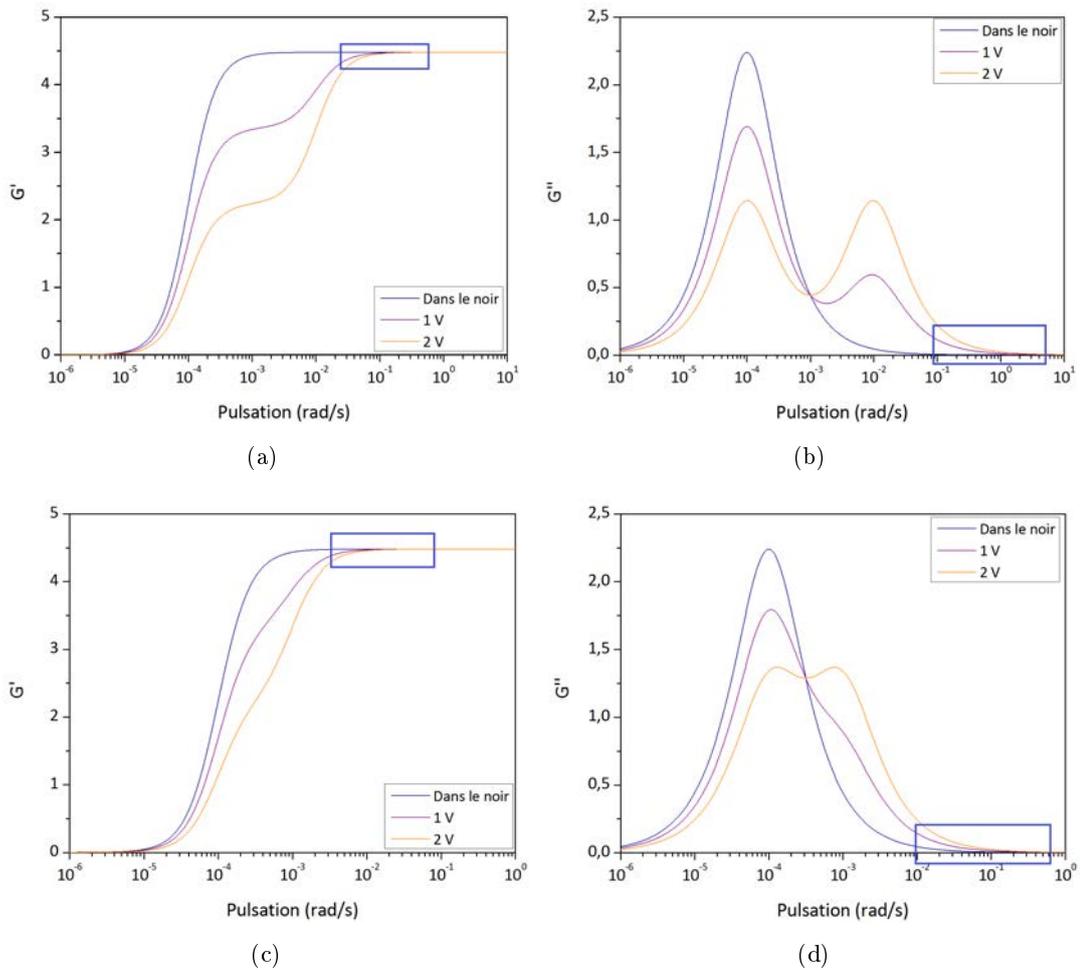


Figure IV.50 – Spectres de ?? G' et ?? G'' pour $t_1/t_2=100$; Spectres de ?? G' et ?? G'' pour $t_1/t_2=10$;

A ce stade, en ne regardant que l'allure des courbes, il est impossible de trancher en faveur

d'un scénario ou de l'autre.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des constantes c_i : la figure ?? présente ces coefficients en fonction de la tension sur la diode. On remarque que c_1 reste constant que ce soit dans le noir ou sous irradiation. Dans le noir, c_2 est presque nul et c_3 est maximum, proche de 1. Plus on applique de lumière sur le matériau, plus c_3 diminue au profit de c_2 .

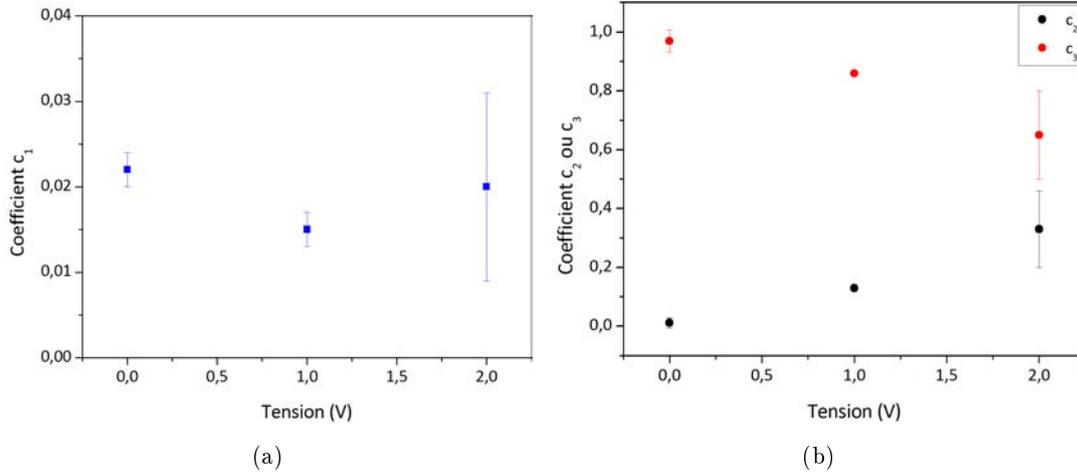


Figure IV.51 – Évolution des coefficients c_1 et c_2 et c_3 (tableau ??) en fonction de la tension appliquée sur la diode.

Nos résultats expérimentaux ne peuvent pas être classés dans un scénario ou l'autre puisqu'on a en réalité un mélange des scénario 1 et 2 : tous les temps caractéristiques (τ_1 , τ_2 , τ_3) sont accélérés par l'irradiation mais on a également l'apparition d'un nouveau mécanisme de contribution c_2 .

Discussion

Dans le noir, la relaxation de l'énergie mécanique appliquée au matériau se fait par voie thermique. Les atomes ont une certaine barrière d'énergie à passer pour relaxer l'énergie mécanique. Les verres Ge-Se sont des fluides viscoélastiques [?], c'est-à-dire que, soumis à une déformation constante, ils relaxeront à long terme toute l'énergie mécanique appliquée initialement. Au contraire, sous contrainte constante, la déformation ne cessera de croître sans atteindre de palier : au niveau microscopique, chaque atome contribue à la relaxation de l'énergie mécanique. Dans le cas inverse (celui d'un solide viscoélastique), une partie de l'énergie mécanique appliquée ne serait pas relaxée et G' (figure ??) ne tendrait pas vers 0 aux basses fréquences mais vers une valeur finie, impliquant que certains atomes ne contribuent pas à la relaxation.

Dans le cas de la fibre GeSe₉, le matériau se compose de tétraèdres GeSe_{4/2} et de chaînes de sélénium. Les tétraèdres peuvent être liés par les sommets ou les arêtes. Les chaînes de sélénium sont soit indépendantes, soit elles relient les tétraèdres entre eux. Sous contrainte, chaque unité structurale emmagasine une portion de l'énergie mécanique. Les chaînes et les tétraèdres ne sont donc pas isolés mais connectés les uns aux autres, la barrière d'énergie à franchir pour relaxer cette portion d'énergie mécanique ne dépend donc pas seulement de l'unité structurale en elle-même mais également de son voisinage. Pour qu'une unité se réorganise, elle doit "pousser" son voisinage pour obtenir l'espace nécessaire à sa réorganisation, d'où le fait que l'essentiel de l'énergie mise en jeu dans la réorganisation vient du voisinage : c'est le "Shoving model" proposé par J. Dyre [?].

Quand on irradie le verre, seules quelques unités structurales sont impactées à chaque ins-

tant par les photons incidents, ce qui explique que l'élasticité soit faiblement impactée. En effet, l'élasticité dépend uniquement du nombre de liaisons qui sont perturbées par l'irradiation. Le changement structural qui s'en suit va également impacter les structures voisines. Pour qu'un VAP créé par l'irradiation diffuse, il faut que son temps de vie soit du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de la diffusion. En terme d'énergie, il est également plus probable que le VAP se recombine plutôt qu'il diffuse dans le matériau (figure ??) car la barrière d'énergie à passer pour retourner dans l'état fondamental (flèches sur la figure ??) est bien plus petite que celle permettant la diffusion (énergie E_m sur la figure ??). L'état fondamental peut être exactement le même que celui avant irradiation (état A de la figure ??) ou être une autre configuration plus stable en terme d'énergie (état C de la figure ??).

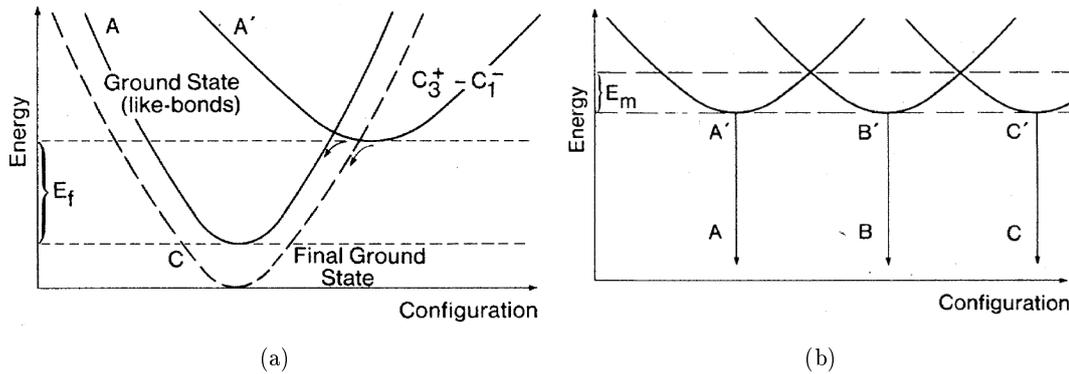


Figure IV.52 – Diagramme de configuration de ?? la création et la recombinaison d'un VAP $C_3^+ - C_1^-$ et ?? sa diffusion. E_f est l'énergie de formation de ce VAP et E_m l'énergie de diffusion. Le retour à l'état fondamental est plus probable que la diffusion (Tirée de [?]).

Pour un processus thermiquement activé, le temps de relaxation est le temps de vie moyen d'un état, c'est-à-dire d'une unité structurale avant qu'elle soit modifiée. Ici, le temps de relaxation associé à la création de VAP est le temps global pour qu'une unité structurale devienne un VAP, diffuse puis se reconfigure. Le temps de vie d'un VAP est a priori très court (de l'ordre de 1 ms [?]), donc le temps de relaxation observé est essentiellement le temps moyen de création d'un VAP diffusant (tous les VAP n'ayant pas l'opportunité de diffuser).

Le mécanisme de temps caractéristique τ_2 n'est présent que sous irradiation. Il pourrait correspondre au temps moyen entre deux créations de VAPs. Ceci est également cohérent avec le fait que τ_2 diminue sous irradiation : plus la puissance d'irradiation augmente, plus il y a de photons incidents donc plus il y a de VAPs créés par seconde et τ_2 diminue alors.

Dû à l'interconnexion des différentes unités structurales, le réarrangement provoqué par la création-recombinaison d'un VAP ou sa diffusion impacte les structures voisines du binôme d'atomes sur- et sous-coordonnés mis en jeu. Ces mécanismes photoinduits apportent une énergie supplémentaire aux mécanismes $(c_1; \tau_1)$ et $(c_3; \tau_3)$. D'après le "shoving model" [?], même si les atomes mis en jeu dans ces mécanismes ne sont pas susceptibles de former des VAPs (par exemple les atomes de germanium), le fait que leur voisinage subisse des effets photoinduits suffit à réduire leur barrière d'énergie. Au fur et à mesure que l'on augmente l'irradiation, c_2 augmente en même temps que c_3 diminue : la relaxation de l'énergie mécanique stockée va se faire préférentiellement via les VAPs au détriment du mécanisme $(c_3; \tau_3)$. Le mécanisme $(c_1; \tau_1)$ garde quant à lui la même contribution.

Bilan

Le comportement observé en DMA et récapitulé dans le tableau ?? permet de dire que la photofluidité observée dans les fibres GeSe₉ est la combinaison de l'accélération de mécanismes

de relaxation de l'énergie mécanique et de la création d'une nouvelle voie de relaxation. Ce nouveau mécanisme est même de plus en plus favorisé à mesure que l'on augmente l'irradiation.

Composante	Dans le noir	Sous irradiation	Mécanisme
$(c_1; \tau_1)$	Minoritaire	c_1 constant ; $\tau_1 \searrow$	Thermique
$(c_2; \tau_2)$	Inexistant	$c_2 \nearrow$; $\tau_2 \searrow$	Photoinduit (VAP)
$(c_3; \tau_3)$	Majoritaire	$c_3 \searrow$; $\tau_3 \searrow$	Thermique, disparaît au profit de $(c_2; \tau_2)$

Tableau IV.18 – *Bilan des différents mécanismes.*

4.5 Conclusion et perspectives

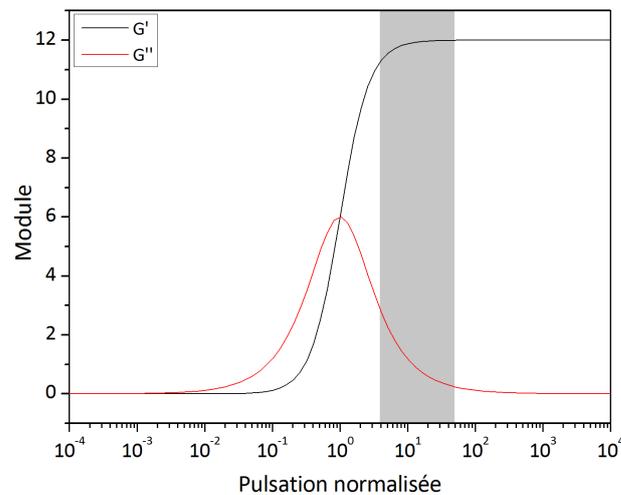


Figure IV.53 – *Zone du spectre de G' et G'' étudiée pendant ces essais. La pulsation normalisée est telle que la résonance est centrée à $\omega = 1/\tau$.*

La fenêtre d'étude, schématisée sur la figure ??, est restreinte. Il serait donc intéressant d'explorer toute la largeur du pic de résonance pour avoir un meilleur aperçu de l'allure des courbes de G' et G'' et pour établir un modèle plus précis que celui présenté dans le tableau ?? qui a été déterminé avec peu de points. Il est également possible que d'autres phénomènes de résonance apparaissent à des temps caractéristiques très différents de ceux étudiés en DMA. Le choix de la gamme de fréquence de travail est un paramètre critique pour l'étude de la photofluidité. Il faut tout d'abord étudier le verre sans irradiation pour avoir une référence. Dans ces conditions, les temps caractéristiques de la fluidité peuvent alors être supérieurs à la journée (fréquence très faible). Sous irradiation, certains temps caractéristiques peuvent chuter et sortir de la gamme de fréquence si celle-ci n'inclut pas des fréquences assez hautes. Le choix de la puissance d'irradiation est également important : une puissance trop faible n'activerait pas suffisamment la photofluidité (par exemple, ici c_2 augmente avec l'intensité d'irradiation) mais une puissance trop grande pourrait faire sortir les mécanismes étudiés de la gamme de fréquence (car on a τ_i qui diminue à mesure que l'intensité augmente). L'actionneur piézoélectrique permet de travailler à des fréquences très faibles (caractérisation des verres dans le noir) mais est limité à 0,1 Hz en haute fréquence. L'étude d'une gamme de fréquence supérieure est possible via les capteurs au quartz.

La suite logique de ce travail est de passer à l'étude de films minces. Dans un premier temps, il serait intéressant de rester dans le système Ge-Se puisqu'on a maintenant un ordre

de grandeur des temps caractéristiques. L'étude pourra ensuite être élargie aux films GeSbSe. Les films à notre disposition font quelques centaines de nanomètres d'épaisseur mais pour avoir assez de matière irradiée et s'affranchir d'une éventuelle contribution du substrat, des films plus épais (plusieurs micromètres d'épaisseur) seront peut être nécessaires ou le recours à des films suspendus.

5 Étude en résonance

Les films minces de chalcogénure sont sollicités par une diode laser modulée en créneau dont la fréquence est variable. Le phénomène de pression de radiation se produit à l'interface entre deux milieux d'indice différents : les photons du laser induisent une pression sur l'interface qui est toujours dirigée du milieu d'indice le plus fort vers le milieu d'indice le plus faible (voir figure ??).

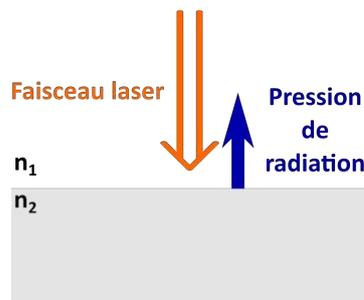


Figure IV.54 – Schéma du phénomène de pression de radiation. Sur une interface entre deux milieux d'indices n_1 et n_2 ($n_2 > n_1$), les photons du faisceau laser vont créer une pression appelée pression de radiation.

Il faut bien différencier l'excitation laser qui est ici mécanique (via la pression de radiation) et non électronique comme précédemment. Comme expliqué dans la partie ??, le montage utilisé est adapté de celui utilisé pour l'étude de films de savon.

L'échantillon utilisé est décrit dans le tableau suivant :

Composition	Épaisseur	Transmission à 980 nm
Ge _{3,1} Sb _{35,7} Se _{61,2}	283 nm	83 %

Tableau IV.19 – Échantillon utilisé pour les essais en résonance.

La transmission mesurée est présentée en figure ?. On y observe une chute de transmission très fine à la fréquence de 41,63 Hz, semblable à une résonance. En déplaçant légèrement l'échantillon, on observe le même comportement mais à une fréquence de 49,80 Hz. Cette différence pourrait être expliquée par une différence d'épaisseur de l'échantillon provenant d'un manque d'homogénéité.

Nous n'avons effectué que deux essais et il en faudrait d'avantage pour conclure sur la reproductibilité ou non de l'expérience. La chute de transmission ne peut être du qu'à un changement d'épaisseur. En effet, si elle était provoquée par du photodarkening, la baisse de transmission n'apparaîtrait pas à une fréquence spécifique mais pour toutes les fréquences. La pression de radiation induirait donc un mode de vibration d'expansion/contraction du film en étant appliquée à une fréquence propre à ce mode. Il serait par exemple intéressant d'étudier comment se décale cette fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur en répétant l'expérience avec des échantillons de même composition et d'épaisseurs différentes. En premier

lieu, on peut penser que cette baisse en transmission peut être due à une expansion du film. Si les verres de chalcogénure présentent de la photoexpansion, celle-ci a lieu sous irradiation continue et n'aurait, comme le photodarkening, aucune raison d'apparaître à une fréquence spécifique. Afin de mesurer le comportement de la surface de l'échantillon, un capteur de déplacement laser (Keyence) est placé au-dessus et permet de mesurer un déplacement de la surface de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Nous avons réalisé plusieurs essais à différents endroits de l'échantillon, et là encore, aucun résultat n'est reproductible. Nous avons enregistré un important saut de déplacement présenté en figure ?? mais, au même endroit et dans la même gamme de fréquence, nous n'avons pas pu reproduire la mesure. En revanche, ce saut a bien eu lieu à une fréquence proche de celle observée pour la chute de transmission.

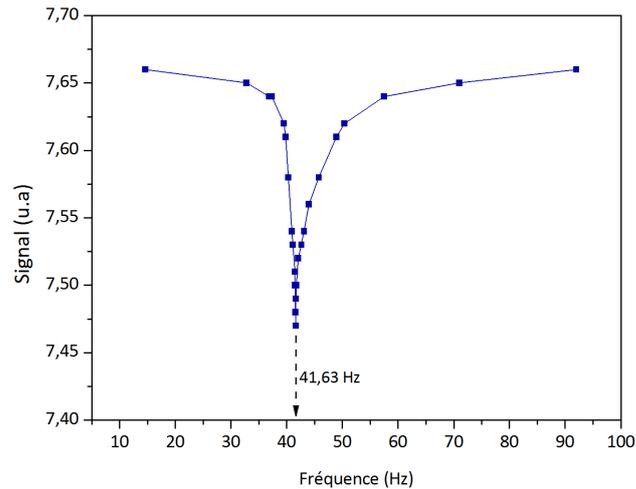


Figure IV.55 – Signal transmis en fonction de la fréquence. La chute de transmission se situe à 41,63 Hz.

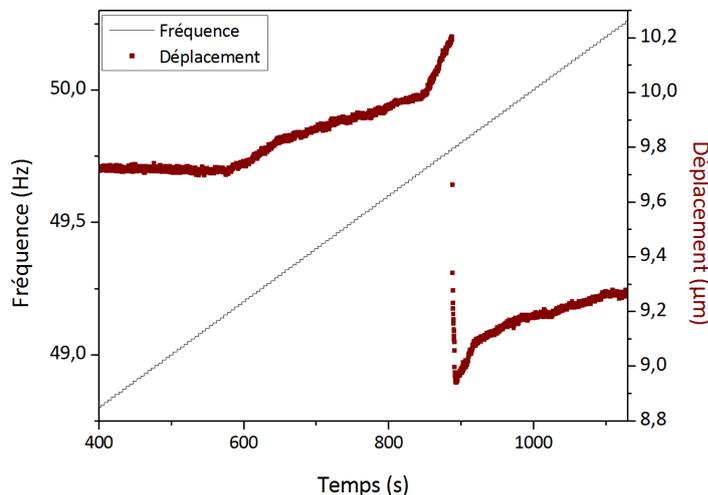


Figure IV.56 – Evolution du déplacement de la surface de l'échantillon en fonction de la fréquence. On observe un saut de l'échantillon à une fréquence de 49,78 Hz.

Ces résultats encore exploratoires mettent tout de même en avant l'existence de phénomènes photoinduits pour des fréquences d'irradiation de l'ordre de la dizaine de Hz. Ces fréquences sont complémentaires de celles utilisées par les autres moyens expérimentaux à notre disposition (MHz pour le capteur, mHz pour la DMA). Pour la suite des essais, il serait notamment intéressant de suivre l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon afin de pouvoir relier un changement dans la transmission à une modification de l'épaisseur.

6 Regroupement des résultats

La DMA et les capteurs au quartz permettent de mesurer les propriétés élastiques du verre sur des gammes de fréquences très différentes : de l'ordre de 10^{-4} à 0,1 Hz pour la DMA, du MHz avec les capteurs et sont donc deux méthodes complémentaires. A ce titre, il peut être intéressant de combiner les valeurs de G' trouvées avec les capteurs (figure ??).

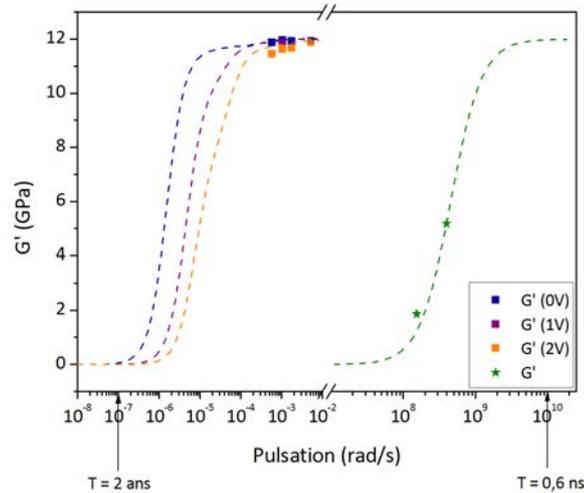


Figure IV.57 – Résultats expérimentaux (points) et modèles (lignes en pointillés) de la DMA et des capteurs au quartz piézoélectrique. Les périodes T correspondant à $\omega = 10^{-7}$ rad/s et $\omega = 10^{10}$ rad/s sont données à titre d'ordre de grandeur.

La ligne verte modélisant le changement de G' sous irradiation pour les capteurs est donnée à titre d'indication visuelle uniquement. Les lignes en pointillés correspondant aux résultats de la DMA sont tracés à partir du modèle de G' vu en viscoélasticité (équation ??) avec les paramètres du tableau ??. Les résultats obtenus avec les capteurs au quartz semblent confirmer que d'autres phénomènes sont activés par la lumière à des temps caractéristiques (de l'ordre de la nanoseconde) très éloignés de ceux étudiés en DMA. Pour rappel, les deux points expérimentaux obtenus avec les capteurs correspondent aux harmoniques 5 et 13. Afin de modéliser le comportement du matériau à ces fréquences élevées, il serait intéressant d'avoir des points supplémentaires, or, cela pose quelques difficultés :

- Les points à plus basses fréquences correspondraient aux harmoniques 1 et 3. Or dans la partie ??, nous avons vu que nos échantillons sont trop fins pour mesurer les propriétés mécaniques à ces fréquences relativement basses.
- Obtenir des points à plus hautes fréquences : il est possible d'utiliser les harmoniques 15 ou 17 par exemple. Cependant, l'amplitude des harmoniques diminue à mesure que leur rang augmente, il se peut que celles-ci ne soient pas assez intenses pour permettre une mesure.
- Il est enfin possible d'utiliser les harmoniques intermédiaires (7, 9 et 11) à celles déjà utilisées et d'examiner s'il est possible d'établir un modèle à partir de ces points uniquement.

Les fréquences de sollicitation des couches de verres avec les capteurs correspondent à des périodes de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes. Ces périodes se rapprochent des temps caractéristiques étudiés en pompe-sonde. Des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-9} secondes permettent de sonder les phonons acoustiques du réseau.

Lorsqu'un photon est absorbé par un atome de sélénium, un électron passe dans l'état

anti-liant. La paire électron-trou ainsi formée va alors se recombiner ou évoluer vers un STE (Self-Trapped exciton, aussi appelé Valence Alteration Pair, VAP). Le réarrangement structural provoqué par la formation d'un STE n'est plus local, tous les atomes voisins sont mis en jeu : le comportement devient collectif. La DMA a permis de démontrer que la variation du module G' due à l'irradiation provient du comportement collectif des différentes unités structurales. La dissipation de l'énergie mécanique stockée lors de la sollicitation est collective : la capacité de chaque unité structurale à dissiper l'énergie dépend de ses voisines. Lors de l'irradiation, l'énergie photoinduite apportée permet à une unité d'abaisser la barrière de potentiel à passer pour la relaxation. Même si une unité structurale n'est pas concernée directement par un mécanisme photoinduit, il suffit que son voisinage le subisse pour baisser leur barrière d'énergie.

La dynamique ultra-rapide photoinduite du matériau à des temps inférieurs à la nanoseconde permet d'observer le passage d'un comportement localisé à l'atome excité à un comportement collectif mettant en jeu plusieurs unités structurales voisines. C'est ensuite ce mécanisme collectif qui explique la dissipation de l'énergie mécanique observée en DMA et la variation du module G' sous irradiation.

L'augmentation de la masse volumique (et donc la densification du verre) mesurée grâce aux capteurs au quartz piézoélectrique semble contredire les résultats de spectroscopie pompe-sonde qui tendent à montrer une augmentation de volume. L'intensité de l'irradiation appliquée au matériau est très différente dans les deux cas : plusieurs W/cm^2 en pompe-sonde contre $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ en éclairant avec une LED. Or il a été montré que dans les verres Ge-As-Se [?] à faible puissance on génère de la photocontraction tandis qu'à des puissances plus élevées, c'est la photoexpansion qui a lieu.

7 Conclusion et perspectives

Les différents aspects expérimentaux utilisés lors de ces travaux de thèse ont permis d'étudier le comportement de verres de chalcogénure sous irradiation à des temps caractéristiques très différents.

La spectroscopie pompe-sonde a permis de mesurer le passage de l'effet localisé induit par l'absorption d'un photon à l'effet collectif induit par la formation et diffusion de VAP ainsi qu'un changement de volume qui se propage dans le matériau à une vitesse proche de celle des ondes acoustiques. L'étude des mêmes échantillons avec des longueurs d'onde de pompe et de sonde différentes permettrait de mettre en avant d'autres étapes de la dynamique ultra-rapide induite par la lumière en activant (pompe) et en sondant d'autres transitions électroniques et leur relaxation. Parmi les possibilités offertes par le dispositif expérimental, l'étude en lumière blanche (la sonde n'est plus un laser monochromatique mais possède un spectre complet de la lumière blanche) pourrait permettre d'étudier le changement de tout le spectre de transmission dû à la lumière. La sonde sert à étudier les différentes transitions électroniques associées à chaque énergie de photon (et donc à chaque longueur d'onde). Dans les résultats présentés ici, seule la transition de l'état liant à l'état d'électron non-apparié (état σ vers état LP de la figure ??) a été sondé mais en lumière blanche (avec plusieurs longueurs d'onde et donc avec plusieurs énergies de photon), il est possible de sonder toutes les transitions en une seule fois (σ vers σ^* , LP vers σ^* , figure ??) et donc de suivre l'évolution du remplissage de tous les niveaux en une seule mesure. Sous des réglages particuliers, délicats à mettre en place, le banc expérimental peut également offrir une plage de délai dt allant jusqu'à quelques millisecondes, soit le temps de vie supposé d'un VAP. il serait alors possible de suivre toute la dynamique du matériau irradié depuis la centaine de femtosecondes jusqu'à la milliseconde.

En déposant une couche mince de verre sur un quartz piézoélectrique, la fréquence fondamentale de résonance du quartz permet de mesurer la masse volumique du verre et son changement sous irradiation avec une grande précision. Cette technique permettant de mesurer la dilatation du film, on peut envisager de l'utiliser comme dilatomètre et d'en déduire la température de transition vitreuse du matériau. En utilisant les fréquences de résonances d'harmoniques plus élevées, la mesure du module de conservation G' est également possible. Le bruit expérimental ne permet pas pour l'instant ni de mesurer G'' ni l'effet de l'irradiation sur ces deux modules. Cependant, en augmentant par exemple la puissance d'irradiation, il sera peut être possible d'effectuer de telles mesures. Avec de nouvelles méthodes de dépôt, il serait également envisageable d'augmenter drastiquement l'épaisseur des films déposés sur le quartz. Ainsi, avec plus de matière à traverser, une lumière sub-bandgap pourrait induire des changements mesurables par les capteurs. Cependant, les essais ont montré que l'épaisseur peut être un paramètre critique, notamment car un film trop épais réduirait trop l'amplitude de la résonance pour qu'elle reste mesurable. Les capteurs existent avec plusieurs géométries d'électrodes, dont certaines sont plus sensibles, ce qui pourrait être une autre piste à étudier.

La machine de DMA, spécialement développée pour l'étude, a permis d'étudier le comportement de fibre GeSe₉ sous une irradiation sub-bandgap. Afin de déterminer les temps caractéristiques des paramètres à mesurer et aussi pour nous familiariser avec un dispositif expérimental nouveau, les études menées lors de ces travaux n'ont été faites que sur des fibres, car des changements de propriétés photoinduites dans ces mêmes fibres avaient déjà fait l'objet d'essais. L'évolution des modules G' et G'' à différentes fréquences et sous différentes intensités d'irradiation nous a permis de proposer un mécanisme expliquant comment la lumière modifie les propriétés mécaniques du verre. Il serait intéressant d'étudier des fibres ayant une composition différente (GeSe₄ par exemple) pour voir le changement provoqué sur les modules G' et G'' avant d'étudier des films minces, en commençant par le système Ge-Se.

Enfin, bien que les essais en résonance soient encore à l'état exploratoire, ils ont mis en avant l'existence de phénomènes induits par la lumière à des fréquences d'étude complémentaires de celles utilisées avec les capteurs et en DMA. S'il existe bien un mode de vibration du film induit par la lumière, ceci ouvre la voie à une nouvelle méthode de caractérisation mécanique des films minces.

Conclusion générale et perspectives

Les propriétés photoinduites des verres de chalcogénure ont été largement étudiées sous leur forme massive. Les études concernant ces mêmes verres sous forme de couches minces sont plus rares. Les films minces impliquent de nouvelles difficultés expérimentales : le peu de matière à disposition ne permet pas toujours d'étudier les phénomènes souhaités et il faut composer en permanence avec le substrat sur lequel la couche mince est déposée. Les phénomènes photo-induits sont connus et étudiés depuis longtemps mais ils restent mal compris.

L'objectif de la thèse a donc été la fabrication des films minces et l'étude expérimentale des effets photoinduits dans ces films. Le choix du système étudié s'est porté sur Ge-Sb-Se. Les verres Ge-Se sont connus pour leur photosensibilité. L'ajout de l'antimoine permet d'accéder à une plus grande diversité de compositions et de propriétés.

La première étape de ce travail a donc été la fabrication des films minces. Les couches minces ont été déposées par co-pulvérisation RF magnétron à la fois sur des substrats classiques tels que du verre BK7 mais aussi sur du quartz. Après un travail de caractérisation, nous avons donc pu déterminer les paramètres optimum de dépôt des couches et de contrôler les caractéristiques finales comme la composition et l'épaisseur.

Afin d'étudier les phénomènes photoinduits dans des films minces, nous avons utilisé et adapté des techniques expérimentales déjà existantes mais aussi développé une nouvelle machine. Une grande partie de ces travaux de thèse visaient donc à adapter différents dispositifs déjà existants, de développer de nouveaux protocoles expérimentaux et d'en étudier la faisabilité afin d'apporter de nouvelles méthodes d'étude des phénomènes photoinduits et de caractérisation des films minces de verre de chalcogénure. Ainsi, la spectroscopie pompe-sonde est couramment employée afin de sonder des dynamiques électroniques ultra-rapides de phénomènes photo-activés. La technique emploie deux faisceaux lasers ultra-brefs (environ 100 fs) : un faisceau de pompe excite le matériau et un second faisceau, moins intense, vient le sonder. En changeant le délai entre les deux faisceaux, la dynamique totale peut être reconstruite. A notre connaissance, une telle technique n'avait jamais été employée sur des verres de chalcogénure. Par ailleurs, les capteurs au quartz piézoélectrique permettent d'étudier les propriétés rhéologiques du matériau (solide ou liquide) à sa surface. Les capteurs utilisés au cours de cette thèse servent principalement à l'étude de solutions. Leur principe repose sur le décalage des fréquences de résonance des différents harmoniques induit par la présence d'un matériau à leur surface. Le dernier banc expérimental pré-existant adapté pour l'étude des films minces de verre permet d'irradier un matériau avec une source laser modulée en créneau. En changeant

sa fréquence, on observe des phénomènes de résonance qui pourraient être mécaniques. Enfin, afin de répondre aux besoins spécifiques liés à l'étude de films minces, une machine de DMA (Dynamical Mechanical Analysis) a été spécialement développée au sein du laboratoire. Cette machine permet de mesurer la réponse du matériau à une sollicitation donnée, à partir de laquelle on en déduit les modules mécaniques.

Tous ces dispositifs, qui n'avait jamais été employés pour étudier les effets photoinduits dans les films minces de chalcogénure ont tous permis de mesurer différents effets induits par la lumière et ont permis de construire une partie de la cinétique des mécanismes photoinduits. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, le premier effet est localisé à l'atome excité. Un électron passe dans l'état anti-liant, son état excité. De là, il y a deux voies de désexcitation : le retour à l'état fondamental ou l'évolution vers un état métastable, le VAP (Valence Alteration Pair). C'est cet état qui va permettre à l'effet local de devenir collectif. La réorganisation structurale provoquée par le VAP va impacter les atomes voisins.

La spectroscopie pompe-sonde a donc permis de démontrer le passage de l'effet local de l'irradiation à l'effet collectif qui s'en suit. C'est cet effet collectif, via les VAP, qui explique les effets macroscopiques observables sous irradiation (changement de masse volumique, photofluidité...).

Les capteurs semblent quant à eux indiquer une densification du matériau sous irradiation, a priori contradictoire avec l'augmentation de volume observée à des échelles de temps très courtes. Il faut cependant souligner trois différences majeures entre les deux techniques : l'intensité d'irradiation est très différente (quelques W/cm^2 en pompe-sonde contre environ $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ avec les capteurs) et peut suffire à expliquer la différence de comportement, la composition des couches est différente et enfin, les échelles de temps étudiées sont écartées d'une dizaine d'ordre de grandeur.

En mettant le matériau sous contrainte, la DMA a permis de mesurer les modifications des modules G' et G'' et de mettre en valeur un mécanisme de relaxation de l'énergie n'apparaissant que sous irradiation. En plus des mécanismes thermiquement activés qui existent dans le noir et qui viennent de l'interaction entre les différentes unités structurales lorsqu'elles relaxent une partie de l'énergie mécanique, l'irradiation apporte une troisième voie de relaxation via les VAPs. Lorsqu'un VAP est créé dans une unité structurale, les interactions avec les unités voisines suffisent à baisser la barrière énergétique vers la relaxation. Plus on augmente la puissance d'irradiation, plus la voie de relaxation photoinduite est privilégiée.

Bien qu'encore au stade des essais préliminaires, l'étude en résonance des films a montré qu'en excitant par laser à des fréquences proches de 40 à 50 Hz, il existe un phénomène de résonance qui modifie la transmission de l'échantillon, suggérant un mécanisme photoinduit (mécanique, et non électronique ici, puisqu'il est uniquement du à la pression de radiation exercée par le laser) à ces fréquences. Ces résultats montrent donc qu'avec différentes techniques expérimentales, il est possible d'étudier les effets photoinduits dans les verres de chalcogénure à différentes échelles de temps.

Perspectives

▷ La spectroscopie pompe-sonde :

Les essais menés au cours de cette thèse étaient en grande partie exploratoires et les longueurs d'onde de pompe et de sonde ont été arbitrairement choisies. Il serait intéressant de pomper dans le bandgap afin d'exciter uniquement les états localisés, tout en respectant une densité optique minimum de 0,3 afin d'avoir assez d'interaction lumière-matière et donc assez de signal de sonde à exploiter. La longueur d'onde de sonde peut être choisie autour du bandgap afin de sonder les différentes transitions correspondant aux voies d'excitation et de

désexcitation électronique.

Le banc optique utilisé permet de sonder en lumière blanche : c'est-à-dire que le faisceau de sonde n'est plus un laser monochromatique mais un faisceau à large spectre de longueurs d'onde, ce qui offre la possibilité d'étudier les changements photoinduits à plusieurs longueurs d'onde en même temps. La lumière blanche permet donc d'étudier plusieurs transitions électroniques (correspondant à différentes énergies de photons) au lieu d'une seule en lumière monochromatique. Les variations de la sonde en lumière blanche renseignent donc sur l'évolution de différents états électroniques en une seule mesure. Bien que le montage soit délicat à synchroniser, il est également possible d'étudier la dynamique du matériau pour des délais dt jusqu'à 100 ou 200 ms, ce qui permettrait d'englober la durée de vie des VAPs.

▷ Les capteurs au quartz piézoélectrique :

Le module G'' ainsi que les variations induites par la lumière sur les deux modules G' et G'' n'ont pas pu être mesurés car la variation de fréquence correspondante était trop faible par rapport au bruit de mesure. Augmenter la puissance d'irradiation pourra peut être permettre de mesurer ces grandeurs. L'épaisseur des couches minces déposées à la surface des capteurs est un paramètre critique : une couche trop épaisse entraîne une trop grande atténuation de la résonance et celle-ci n'est plus mesurable. En menant une étude plus approfondie pour trouver le bon compromis entre épaisseur du film et signal, il sera possible d'avoir suffisamment de matériau pour l'irradier avec une énergie correspondant au bandgap. L'utilisation de nouvelles géométrie d'électrodes rendant le capteur plus sensible peut aussi permettre d'augmenter le rapport signal sur bruit et de mesurer G' , G'' ainsi que leur variation sous irradiation.

▷ La DMA :

L'étude en DMA a été réalisée sur des fibres GeSe₉ dont le comportement sous irradiation est bien connu. Avant d'étudier les films minces, il serait par exemple intéressant de faire les mêmes essais sur des fibres d'une autre composition (GeSe₄ par exemple), afin d'observer l'effet de la composition sur les temps caractéristiques et donc sur les fréquences de sollicitation à choisir. Comme l'étude des films est complexe, notamment à cause de la faible quantité de matière et de la présence du substrat, une démarche progressive pourrait être la plus adaptée : commencer avec des films du système Ge-Se (GeSe₉, GeSe₄ et/ou GeSe₂ pour les compositions les plus courantes) qui seront plus proches en terme de composition des fibres étudiées et donc l'ordre de grandeur des temps caractéristiques étudiés sera connu.

L'actionneur piézoélectrique est limité en fréquence 0,1 Hz. S'il permet de travailler à des fréquences très basses, un nouvel actionneur permettrait de sonder de nouvelles fréquences de sollicitation et donc d'accéder à d'autres mécanismes.

▷ La résonance :

Le phénomène à l'origine du pic de résonance observé en transmission est pour l'instant mal compris, mais un banc optique d'étude plus complet permettant par exemple de suivre l'évolution de l'épaisseur par interférométrie pourra donner des informations sur un éventuel changement d'épaisseur de l'échantillon et confirmer qu'il s'agit d'une résonance mécanique.

La figure ?? reprend les différentes étapes des transitions électroniques suivant l'excitation par un laser femtoseconde ainsi qu'un ordre de grandeur des temps caractéristiques associés à chaque étape. La figure ?? regroupe les différentes techniques expérimentales, les temps caractéristiques associés ainsi que les mécanismes mis en jeu.

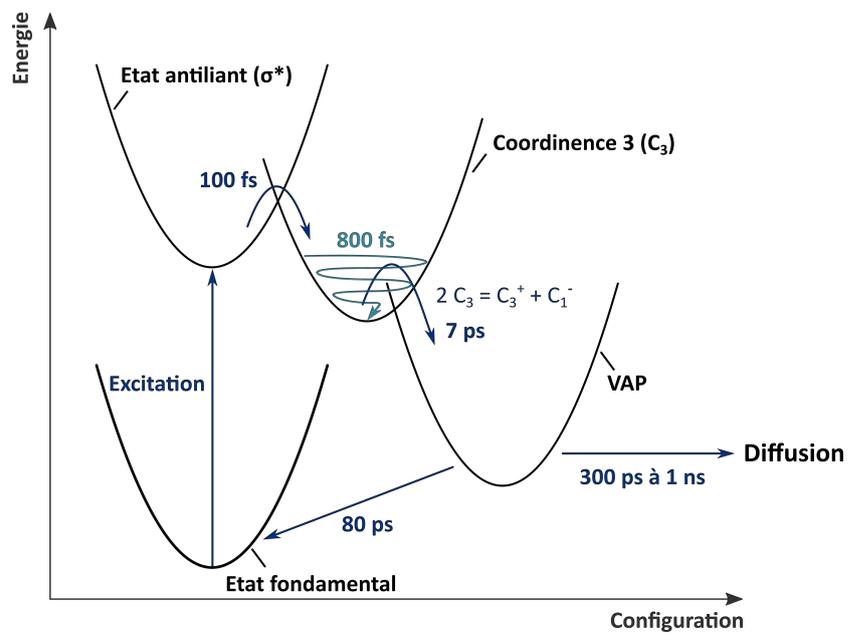


Figure IV.58 – Diagramme de configuration représentant les différentes transitions électroniques ayant lieu dans le matériau après passage du faisceau de pompe ainsi que l'ordre du temps caractéristique associé à chaque étape.

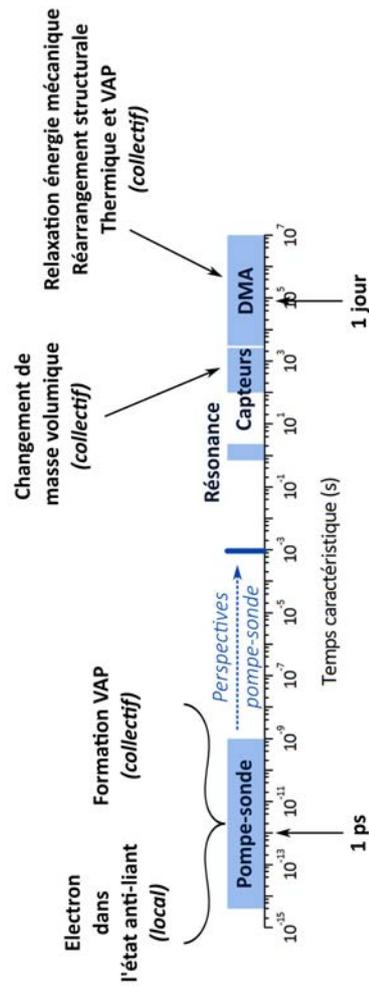


Figure IV.59 – Résumé des différents temps caractéristiques et mécanismes étudiés et les techniques expérimentales correspondantes.

Bibliographie

- [1] Verrerie de Dijon. Histoire du verre. 4
- [2] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982. 5
- [3] S. Etienne and L. David. *Introduction à la science physique des polymères : Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2002. 5, 9
- [4] A. Angell. Thermodynamics : Liquid landscape. *Nature*, 393(6685) :521–524, 1998. 5, 6
- [5] A. Eisenberg and A. V. Tobolsky. Viscoelastic properties of amorphous selenium. *Journal of Polymer Science*, 61(172) :483–495, 1962. 6
- [6] A.N. Sreeram, A.K. Varshneya, and D.R. Swiler. Molar volume and elastic properties of multicomponent chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 128(3) :294 – 309, 1991. 6
- [7] A.V. Tobolsky, G.D.T Owen, and A. Eisenberg. Viscoelastic properties of S-Se-As copolymers. *Journal of Colloid Science*, 17(8) :717 – 725, 1962. 6
- [8] B. Bureau, C. Boussard-Plédel, M. LeFloch, J. Troles, F. Smektala, and J. Lucas. Selenium-tellurium sequences in binary glasses as depicted by ^{77}Se and ^{125}Te NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13) :6130–6135, 2005. PMID : 16851676. 6
- [9] S. Yoshida, J-C. Sanglebœuf, and T. Rouxel. Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. *Journal of materials research*, 20(12) :3404–3412, 2005. 6
- [10] D. Caprion and H. R. Schober. Structure and relaxation in liquid and amorphous selenium. *Physical Review B*, 62 :3709–3716, Aug 2000. 7
- [11] E.A. Smorgonskaya. Study of the electronic spectrum of amorphous germanium using the variational LCAO method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10(0) :640 – 646, 1972. Amorphous and Liquid Semiconductors. 8
- [12] A-L. Jung, H. Situ, Y. W. Lu, Z. T. Wang, and Z. G. He. Fast transformation mechanism of chalcogenide alloy glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 114, Part 1(0) :55 – 57, 1989. 8
- [13] K. Tanaka and K. Shimakawa. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. Springer, 2011. 9

- [14] Mark Cobb, D. A. Drabold, and R. L. Cappelletti. Ab initio molecular-dynamics study of structural, vibrational, and electronic properties of glassy GeSe₂. *Physical Review B*, 54 :12162–12171, Nov 1996. 10
- [15] J. Mauro and A. Varshneya. Multiscale modeling of GeSe₂ glass structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(7) :2323–2326, 2006. 10
- [16] Ingrid Petri, Philip S. Salmon, and Henry E. Fischer. Defects in a disordered world : The structure of glassy GeSe₂. *Physical Review Letters*, 84 :2413–2416, Mar 2000. 10
- [17] F. Kakinuma, T. Fukunaga, M. Misawa, and K. Suzuki. The structure of liquid Sb-Se alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150(1) :53 – 57, 1992. Proceedings of the Fifth International Conference on the structure of Non-Crystalline Materials (NCM 5). 10
- [18] Y. Sagara, O. Uemura, Y. Suzuki, and T. Satow. The amorphous structure of the Sb-Se system. *physica status solidi (a)*, 33(2) :691–696, 1976. 10
- [19] T. Satow, O. Uemura, S. Akaïke, and S. Tamaki. The structure analysis liquid Sb₂Se₃ by neutron diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(2) :215 – 221, 1978. 10
- [20] M. Olivier, J.C. Tchahame, P. Nemeç, M. Chauvet, V. Besse, C. Cassagne, G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, and V. Nazabal. Structure, nonlinear properties and photosensitivity of (GeSe₂)_{100-x} (Sb₂Se₃)_x glasses. *Optical Materials Express*, 4 :525–540, 2014. 10, 81
- [21] W. Smith. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *Nature*, 7(173) :303, 1873. 10
- [22] M. Popescu. Disorderd chalcogenide optoelectronic materials : phenomena and applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(4) :2189–2210, August 2005. 10
- [23] M. Popescu. Chalcogenides - past, present, future. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20) :887 – 891, 2006. Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors - Science and Technology Proceedings of the 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors. 10
- [24] Y. Gueguen. *Rhéologie de verres spéciaux dans le domaine de transition et phénomènes photoinduits*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2010. 10
- [25] K. Tanaka. *Photo-induced phenomena in chalcogenide glasses*, chapter 6, pages 139–168. Woodhead Publishing, 2014. 11
- [26] L. Calvez, Z. Yang, and P. Lucas. Reversible giant photocontraction in chalcogenide glass. *Optics Express*, 17(21) :18581–18589, Oct 2009. 11, 55, 83, 84, 104
- [27] K. Tanaka. Photoexpansion in As₂S₃ glass. *Phys. Rev. B*, 57 :5163 – 5167, 1998. 11
- [28] R. A. Street. Recombination in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 17 :3984–3995, May 1978. 11, 12, 65, 67
- [29] G. A. N. Connell. Thermally induced effects in chalcogenide films. iii. diffusion and the kinetics of annealing in GeSe₂. *Physical Review B*, 24 :4560–4565, Oct 1981. 11, 65, 67, 99
- [30] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors. *Physical Review Letters*, 37 :1504 – 1507, 1976. 11
- [31] H. Fritzsche. Critical discussion of models proposed to explain photo-induced anisotropies in chalcogenide glasses. *Physica status solidi (b)*, 246(8) :1768–1772, 2009. 11
- [32] H. Fritzsche. Toward understanding the photoinduced changes in chalcogenide glasses. *Semiconductors*, 32(8) :850–854, 1998. 11

- [33] K. Tanaka. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses. *Comptes Rendus Chimie*, 5(11) :805 – 811, 2002. 11, 15, 55, 67, 99
- [34] P. Lucas, E. A. King, A. Doraiswamy, and P. Jivaganont. Competitive photostructural effects in Ge-Se glass. *Phys. Rev. B*, 71 :104207, Mar 2005. 12, 20
- [35] P. Lucas and E. A. King. Calorimetric characterization of photoinduced relaxation in GeSe₉ glass. *Journal of Applied Physics*, 100(2) :023502, 2006. 12, 13
- [36] K. Hayashi and N. Mitsuishi. Thickness effect of the photodarkening in amorphous chalcogenide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302, Part 2(0) :949 – 952, 2002. 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors. 13
- [37] C. R. Schardt, J. H. Simmons, B. Lucas, L. Le Neindre, and J. Lucas. Photodarkening in Ge₃Se₁₇ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3) :23 – 29, 2000. Physics of Non-Crystalline Solids 9. 13, 14, 20, 55
- [38] K. Shimakawa, N. Nakagawa, and T. Itoh. The origin of stretched exponential function in dynamic response of photodarkening in amorphous chalcogenides. *Applied Physics Letters*, 95(5), 2009. 14
- [39] S. Ducharme, J. Hautala, and P. C. Taylor. Photodarkening profiles and kinetics in chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 41(17) :12250–12260, 1990. 14
- [40] E. Lepine, Z. Yang, Y. Gueguen, J. Troles, X-H. Zhang, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, J-C. Sangleboeuf, and P. Lucas. Optical microfabrication of tapers in low-loss chalcogenide fibers. *Journal of the Optical Society of America B*, 27(5) :966–971, May 2010. 15
- [41] S. Cui, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, V. Nazabal, J-L. Doualan, J. Troles, J. Lucas, and B. Bureau. From selenium- to tellurium-based glass optical fibers for infrared spectroscopies. *Molecules*, 18(5) :5373–5388, 2013. 16
- [42] A. G. Bell. The photophone. *Science*, 1(11) :130–134, 1880. 16
- [43] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélémy, and J. Lucas. Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(8) :1435 – 1440, 2001. 16
- [44] M. Lamont, B. Luther-Davies, C. Duk-Yong, S. Madden, and B. J. Eggleton. Supercontinuum generation in dispersion engineered highly nonlinear ($\gamma = 10$ /w/m) As₂S₃ chalcogenide planar waveguide. *Optics Express*, 16(19) :14938–14944, Sep 2008. 16
- [45] K. Tanaka, A. Saitoh, and N. Terakado. Giant photo-expansion in chalcogenide glass. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8 :2058–2065, December 2006. 16
- [46] M. Faraday. The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 :145–181, 1857. 19
- [47] A. Edison. Art of plating one material with another, 1894. 19
- [48] E Márquez, T Wagner, J.M González-Leal, A.M Bernal-Oliva, R Prieto-Alcón, R Jiménez-Garay, and P.J.S Ewen. Controlling the optical constants of thermally-evaporated Ge₁₀Sb₃₀S₆₀ chalcogenide glass films by photodoping with silver. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3) :62–68, 2000. Physics of Non-Crystalline Solids 9. 19
- [49] M. Frumar, B. Frumarova, P. Nemeč, T. Wagner, J. Jedelsky, and M. Hrdlicka. Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(6-7) :544 – 561, 2006. New Functionality of Glasses Proceedings of the 17th University Conference on Glass Science. 19
- [50] C.C. Huang and D.W Hewak. High-purity germanium-sulphide glass for optoelectronic applications synthesised by chemical vapour deposition. *Electronic letters*, 2004. 19

- [51] S. Ramachandran and S. G. Bishop. Photoinduced integrated-optic devices in rapidly thermally annealed chalcogenide glasses. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 11(1) :260–270, Jan 2005. 19
- [52] J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun, and S. M. Huang. Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(2) :160–164, 3 2011. 19
- [53] V. Nazabal, F. Charpentier, J-L. Adam, P. Nemeč, H. Lhermite, M-L. Brandily-Anne, J. Charrier, J-P. Guin, and A. Moréac. Sputtering and pulsed laser deposition for near- and mid-infrared applications : A comparative study of Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ amorphous thin films. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5) :990–1000, 2011. 19
- [54] R.K. Pan, H.Z. Tao, H.C. Zang, X.J. Zhao, and T.J. Zhang. Annealing effects on the structure and optical properties of GeSe₂ and GeSe₄ films prepared by {PLD}. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2) :645 – 648, 2009. 20
- [55] A. Bouzid, S. Le Roux, G. Ori, M. Boero, and C. Massobrio. Origin of structural analogies and differences between the atomic structures of GeSe₄ and GeS₄ glasses : A first principles study. *The Journal of Chemical Physics*, 143(3), 2015. 20
- [56] I. Csarnovics, M.R. Latif, T. Nichol, W. Kuang, M. Mitkova, M. Veres, and S. Kökényesi. Dual effects of photo-darkening and photo-bleaching in Ge-Se films. *Journal of materials and Engineering A*, pages 78–86, 2015. 20
- [57] P. Klocek and L. Colombo. Index of refraction, dispersion, bandgap and light scattering in GeSe and GeSbSe glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 93(1) :1 – 16, 1987. 20
- [58] V. Lyubin, M. Klebanov, A. Bruner, N. Shitrit, and B. Sfez. Transient photodarkening and photobleaching in glassy GeSe₂ films. *Optical Materials*, 33(6) :949 – 952, 2011. 20
- [59] P.D. Davidse. Theory and practice of rf sputtering. *Vacuum*, 17(3) :139 – 145, 1967. 20
- [60] M. Frumar, H. Tichá, J. Klikorka, and P. Tomáška. Optical absorption in vitreous GeSb₂Se₄. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 13(1) :173 – 178, 1973. 26
- [61] H. Tichá and M. Frumar. Optical absorption of glassy semiconductors of the Ge-Sb-Se system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 16(1) :110 – 116, 1974. 26
- [62] E.R. Shaaban, M.A. Kaid, and A. El Sayed, M. and Adel. Effect of compositional variations on the optical properties of Sb-Ge-Se thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(12) :125301, 2008. 26
- [63] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2) :627–637, 1966. 27, 28
- [64] D. L. Wood and J. Tauc. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5 :3144–3151, 1972. 27, 28
- [65] E.R. Shaaban, M. Abdel-Rahman, El Sayed Yousef, and M.T. Dessouky. Compositional dependence of the optical properties of amorphous antimony selenide thin films using transmission measurements. *Thin Solid Films*, 515(7-8) :3810 – 3815, 2007. 28
- [66] E. Baudet. *Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines*. PhD thesis, Université Rennes 1, Octobre 2015. 30
- [67] W. Kasub. *Photo-induced phase transitions in molecular materials*. PhD thesis, Université Rennes 1 & Université de Poznan, 2012. 34, 35

- [68] P. Lucas, EA King, and A. Doraiswamy. Comparison of photostructural changes induced by continuous and pulsed laser in chalcogenide glass. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(2) :776, 2006. 34
- [69] D. A. Buttry and M. D. Ward. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews*, 92 :1355–1355, 1992. 36, 38
- [70] G.Z. Sauerbrey. Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance. *Z. phys*, 155 :206–212, 1959. 37
- [71] C. Ould Ehssein. *Système instrumental pour la rhéologie ultrasonore*. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, octobre 2006. 38, 39, 79
- [72] Helen L. Bandey, Stephen J. Martin, Richard W. Cernosek, and A. Robert Hillman. Modeling the responses of thickness-shear mode resonators under various loading conditions. *Analytical Chemistry*, 71(11) :2205–2214, 1999. PMID : 21662758. 39
- [73] A. Bund and G. Schwitzgebel. Viscoelastic properties of low-viscosity liquids studied with thickness-shear mode resonators. *Analytical Chemistry*, 70(13) :2584–2588, 1998. PMID : 21644778. 39
- [74] R. Gy, L. Duffrène, and M. Labrot. New insights into the viscoelasticity of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 175(2) :103 – 117, 1994. 48
- [75] L. Duffrène, R. Gy, H. Bulet, and R. Piques. Viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass : inadequacy of the kww function. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2) :208 – 217, 1997. 50
- [76] O. Emile and J. Emile. Laser induced vibration of a thin soap film. *Lab on a Chip*, 14(18) :3525–3529, June 2014. 53
- [77] R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, A. Tissot, J. Laisney, M-L. Boillot, L. Stoleriu, A. Stancu, C. Enachescu, and E. Collet. Elastically driven cooperative response of a molecular material impacted by a laser pulse. *Nature materials*, 2016. 62, 63, 66, 71
- [78] D. M. Fritz, D.A. Reis, B. Adams, R.A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P.H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, et al. Ultrafast bond softening in bismuth : Mapping a solid's interatomic potential with x-rays. *Science*, 315(5812) :633–636, 2007. 62
- [79] S. L. Johnson, E. Vorobeva, P. Beaud, C. J. Milne, and G. Ingold. Full reconstruction of a crystal unit cell structure during coherent femtosecond motion. *Physical Review Letters*, 103 :205501, Nov 2009. 63, 71
- [80] A. Kolobov. *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 65, 66
- [81] A. H. Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 39(15) :2586–2631, 2000. 66
- [82] D. Drabold, X. Zhang, and J. Li. *First Principles Molecular Dynamics and Photo Structural Response in Amorphous Silicon and Chalcogenide Glasses*, pages 260–278. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 66
- [83] A. Giridhar, P. S. L. Narasimham, and Sudha Mahadevan. Density and microhardness of Ge-Sb-Se glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 43(1) :29 – 35, 1981. 81
- [84] G. Yang, Y. Gueguen, J-C. Sangleboeuf, T. Rouxel, C. Boussard-Plédel, J. Troles, P. Lucas, and B. Bureau. Physical properties of the $GexSe_{1-x}$ glasses in the $0 < x < 0.42$ range in correlation with their structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 :54 – 59, 2013. 81

- [85] E. Vianello, C. Cagli, G. Molas, E. Souchier, P. Blaise, C. Carabasse, G. Rodriguez, V. Jousseau, B. De Salvo, F. Longnos, F. Dahmani, P. Verrier, D. Bretegnier, and J. Liebault. On the impact of ag doping on performance and reliability of GeS₂-based conductive bridge memories. In *2012 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, pages 278–281, Septembre 2012. 86
- [86] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and J. Robertson. Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 62 :11089–11103, Oct 2000. 86
- [87] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S.E. Schulz, M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, and T. Gessner. Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low-k SiO₂ xerogel films. *Microelectronic Engineering*, 60(1) :133–141, 2002. 86
- [88] Y. Gueguen, J-C. Sangleboeuf, V. Keryvin, E. Lépine, Z. Yang, T. Rouxel, C. Point, B. Bureau, X. Zhang, and P. Lucas. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses at low and high intensities : A model accounting for photon efficiency. *Physical Review B : Condensed matter and materials physics*, 82(13) :134114, October 2010. 86, 87, 88, 96
- [89] C.A. Spence and S.R. Elliott. Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 39(8) :5452 – 5463, 1989. 89
- [90] Q. Yan, H. Jain, J. Ren, D. Zhao, and G. Chen. Effect of photo-oxidation on photobleaching of GeSe₂ and Ge₂Se₃ films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(43) :21390–21395, 2011. 89
- [91] Y. Gueguen, V. Keryvin, T. Rouxel, M. Le Fur, H. Orain, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and J-C. Sangleboeuf. A relationship between non-exponential stress relaxation and delayed elasticity in the viscoelastic process in amorphous solids : Illustration on a chalcogenide glass. *Mechanics of Materials*, 85 :47–56, 2015. 98
- [92] Jeppe C. Dyre. Source of non-arrhenius average relaxation time in glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235(Supplement C) :142 – 149, 1998. 98, 99

Résumé : Ce travail est dédié à la compréhension de phénomènes photoinduits dans les verres de chalcogénure. Ces phénomènes, bien que connus depuis des années, ne sont pas encore bien compris. Travailler sur des couches minces, fabriquées ici par co-pulvérisation cathodique, ajoute une difficulté supplémentaire : il y a peu de matière qui interagit avec la lumière et il faut composer avec la présence du substrat. Afin d'étudier les phénomènes photoinduits, il a été nécessaire d'adapter des techniques expérimentales déjà existantes telles que la spectroscopie pompe-sonde, qui permet d'étudier la dynamique électronique ultra-rapide (inférieure à la nanoseconde) et les capteurs au quartz piezoélectrique qui permettent de mesurer la masse volumique et les modules mécaniques du matériau déposé à leurs surface. Des essais préliminaires de résonance en transmission ont été également réalisés et sont prometteurs. Une machine de DMA (Dynamical Mechanical Analysis) a été spécialement conçue au laboratoire afin de réaliser une étude dynamique des verres de chalcogénures sous formes de fibres et de films minces. Toutes ces techniques expérimentales permettent d'étudier les effets photoinduits à différentes échelles de temps et de mieux les expliquer.

Mots-clés : Verres, chalcogénure, films minces, effets photoinduits, DMA, microbalance à quartz, spectroscopie pompe-sonde, co-pulvérisation.

Abstract : This work aims to understand photoinduced phenomena in chalcogenide glasses. These phenomena are known for years but yet not fully understood. Studying thin films, deposited by co-sputtering here, adds an other difficulty : the light-matter interaction takes place in a small amount of matter and it is inevitable to deal with the substrate. To study these photoinduced effects, it was necessary to adapt some already existing methods such as pump-probe spectroscopy which measures ultrafast electronic dynamics (less than a nanosecond), piezoelectric quartz sensors which gives density and mechanical modulus of the materials deposited on. Preliminary tests were run to investigate optical transmission resonance and are promising. A DMA machine (Dynamical Mechanical Analysis) was especially designed in the laboratory to study the behaviour of fibers and films. All these experimental setups allow to study photoinduced phenomena at various timescale and to better understand them.

Keywords : Glass, chalcogenide, thin films, photoinduced effects, DMA, crystal quartz microbalance, pump-probe spectroscopy, co-sputtering