



HAL
open science

Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée

Lara Karam

► **To cite this version:**

Lara Karam. Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée. Autre. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0178 . tel-03117694

HAL Id: tel-03117694

<https://theses.hal.science/tel-03117694>

Submitted on 21 Jan 2021

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Lara KARAM

**Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de
nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée**

Sous la direction de Marc DUSSAUZE

Soutenue le 16 novembre 2020

Membres du jury :

Mme FARGIN, Évelyne	Professeure, Université de Bordeaux	Présidente
M. ALLIX, Mathieu	Directeur de recherche, Université d'Orléans	Rapporteur
Mme NAZABAL, Virginie	Directrice de recherche, Université de Rennes 1	Rapportrice
M. PETIT, Yannick	Chargé de recherche, Université de Bordeaux	Examinateur
Mme PRADEL, Annie	Directrice de recherche, Université de Montpellier	Examinatrice
Mme RICHARDSON, Kathleen	Professeure, University of Central Florida (USA)	Invitée

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du groupe de spectroscopie moléculaire (GSM) de l'institut des sciences moléculaires (ISM) ; je remercie donc tout d'abord le directeur du laboratoire, Éric Fouquet, pour son accueil au sein de l'ISM.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Mme Virginie Nazabal et M. Mathieu Allix pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit ; pour leur lecture attentive et leurs conseils avisés, merci. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Mmes Kathleen Richardson et Annie Pradel ainsi que M. Yannick Petit pour leur participation à ce jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. J'ai aussi eu l'honneur de voir mon jury présidé par Mme Évelyne Fargin que je tiens à remercier pour sa bienveillance et sa curiosité envers ce travail. De manière générale, je voudrais remercier tous les membres du jury pour avoir participé à l'évaluation de cette thèse dans les conditions particulières que l'année 2020 a imposées.

Au cours de ces trois années, j'ai eu l'occasion de collaborer étroitement avec le groupe 3 (chimie et photonique des matériaux oxydes et fluorures) et le service couches minces de l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB) ainsi qu'avec le *glass processing and characterization laboratory* (GPCL) à l'Université de *Central Florida* (UCF). Je tiens donc à remercier M. Thierry Cardinal pour m'avoir (très) régulièrement accueillie au sein de son groupe ainsi que MM. Dominique Michau et Lionel Teulé-Gay pour leur aide dans le cadre des dépôts de couches minces. Je voudrais aussi adresser toute ma gratitude à Mme Kathleen Richardson, directrice du GPCL pour m'avoir reçue lors d'une mobilité de quatre mois dans son laboratoire à Orlando ; pour son implication dans ces travaux et ses conseils pour le futur, merci. Ce fut quelques mois très enrichissants tant pour mes travaux de thèse que sur le plan professionnel plus généralement ainsi que sur le plan personnel.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux.

Tout d'abord, au sein de GSM, il faut saluer le travail de Frédéric Adamietz avec qui c'est un plaisir de travailler, lui qui a toujours répondu avec bonne humeur à mes appels à l'aide. Je voudrais aussi remercier Flavie et Antoine, qui m'ont beaucoup appris pendant ma première année au GSM en tant que stagiaire et qui m'ont transmis le goût du poling. Il faut aussi bien évidemment parler de la nouvelle génération de la *team poling* à savoir Matthieu Chazot, curieux et intéressé, avec qui c'est toujours un plaisir d'aller boire un coup, Ricardo Alvarado,

constamment une plaquette de chocolat sur lui pour reconforter les étudiants en rédaction, Alice Goillot, toujours partante pour un tour à vélo et Clément Guillaume que je n'ai hélas que croisé. J'adresse aussi de sincères remerciements à Florian Clazavara dont j'ai pu encadrer le stage de première année de master et avec qui cela a été un plaisir de travailler ainsi que Redouane Dahmani dont les travaux sur le potentiel de surface des verres chalcogénures nous ont permis de beaucoup avancer sur ce point. Je voudrais aussi remercier Vincent Rodriguez, toujours disponible pour répondre à mes questions (même si ses réponses apportent souvent surtout des questions) ainsi que Julien Hunnel pour certaines mesures à l'AFM.

Au sein du groupe 3 de l'ICMCB, j'adresse toute ma reconnaissance à mes agents infiltrés, Théo Guérineau et Simon Guéné pour leur aide en toutes circonstances. Merci à Théo pour ses conseils (depuis le M2 !) et les moments passés en conf ensemble. Merci à Simon pour son aide au labo mais surtout pour être devenu, au fil de ces années, en master puis en thèse, un véritable ami, lui et son regard sur la vie, tout entre tradition et modernité.

Enfin, à UCF, je voudrais tout d'abord remercier M. Pieter Kik pour m'avoir permis d'utiliser son ellipsomètre ainsi que Mikhail Klimov pour les mesures de SIMS. Je veux aussi remercier toutes les personnes du GPCL en particulier M. Romain Gaumé pour des discussions particulièrement intéressantes, Myungkoo pour les mesures au Metricon, son aide de façon générale et sa bonne humeur, Rashi et Cesar. J'adresse aussi un très grand merci à Claudia pour m'avoir hébergée quand je suis arrivée, pour avoir incroyablement facilité ma vie là-bas, pour toutes nos discussions – telles deux nostalgiques de fromage français – et pour son amitié. Je te souhaite ce qu'il y a de mieux et j'espère te recroiser.

Évidemment il me faut aussi mentionner tout le groupe GSM en particulier le bureau du 4^{ème} (Sarah, Claire, Cyrielle, Sophie, Charlène, Morgane, Clara) et Sanchez pour des journées de travail entrecoupées de pauses café, de raclettes, de refuges périurbains et de verres à la Laiterie.

Je voudrais maintenant adresser mes plus sincères remerciements de ouf au chef, le glass guru, le pro du jogging et du pâté Hénaff, j'ai nommé le Docteur Marc Dussauze. Ces trois années (et demie) à travailler avec toi ont été passionnantes. Tu as su faire preuve d'une patience à (presque) toute épreuve et d'un sens de la pédagogie remarquable. Tu es quelqu'un de particulièrement enthousiaste dans ton travail (et puis en dehors aussi) et tu sais formidablement bien transmettre cela à tes étudiants. J'ai eu beaucoup de chance de travailler avec toi et j'espère que j'aurai l'occasion de réitérer l'expérience (pourquoi pas en montant un labo à Essaouira hein ?). Encore merci pour tout.

Enfin, je voudrais remercier mes amis qui m'accompagnent depuis plus ou moins longtemps mais répondent toujours tous présent, quelle joie de voir vos petites bouilles sur mon écran le jour de la soutenance ! Un grand merci à vous. À la fine équipe (Hélène, Laura, David, Simon, Roubi, Riad) qui s'est suivie des révisions de cristallographie en L1 à celles d'orbitales frontières (ouch) en M2 et puis jusqu'à maintenant, mille merci pour ces années étudiantes (Simon, quelle L1 l'année prochaine ?). Et pour terminer un très très grand merci à ma famille, tant celle de Bigaroux que celle de Belcier (qui est maintenant au complet !). Merci à mes parents pour toutes les années d'avant mais surtout pour m'avoir supportée pendant un confinement ET un été de rédaction. Merci à Clara, Camille et Ben pour m'avoir supportée pendant un deuxième confinement ET une préparation de soutenance (bon et pour le reste du temps aussi hein). Merci.

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre I- Considérations préliminaires : Notions d'optique non linéaire et polarisation thermique	11
1. Introduction à l'optique non linéaire.....	15
1.1. Polarisation induite.....	15
1.2. Le tenseur $\chi(2)$ et symétries	16
1.3. Phénomènes optiques non linéaires.....	19
1.4. Propagation d'une onde lumineuse et génération de seconde harmonique...	21
2. Traitement de polarisation thermique.....	23
2.1. Principe.....	23
2.2. Réponse optique du second ordre.....	24
2.3. Migration des charges dans les silices.....	27
2.4. Migration des charges dans les verres riches en cations	29
2.5. Optimisation de la réponse optique du second ordre.....	33
2.6. Impression poling	37
3. Conclusion	41
4. Références	43
Chapitre II- Techniques expérimentales.....	49
1. Synthèse des matériaux.....	53
1.1. Verres massifs borophosphates de niobium et sodium.....	53
1.2. Couches minces niobates.....	54
1.3. Verres de chalcogénures.....	55
2. Traitement de polarisation thermique.....	55
2.1. Montage expérimental	55
2.2. Préparation des électrodes	57
3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	57
3.1. Mesure de la densité	57
3.2. Mesure de la température de transition vitreuse par DSC.....	58
3.3. Mesures de compositions	58
3.4. Profils de composition par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	59
3.5. Microscopie à force atomique	59

4. Mesures optiques	61
4.1. Mesures de l'indice de réfraction	61
4.2. Mesure du profil de la variation d'indice	65
4.3. Quantification du signal de seconde harmonique.....	66
5. Spectroscopies optiques.....	71
5.1. Infrarouge	71
5.2. Diffusion Raman	73
5.3. Couplage μ -SHG/ μ -Raman	75
6. Calcul de la fonction d'étalement du point	76
7. Références	79
Chapitre III- Effet du taux de sodium sur la structure et les propriétés optiques de verres borophosphates de niobium et sodium polarisés thermiquement	81
1. Choix des compositions et propriétés physico-chimiques.....	86
1.1. Compositions des verres.....	86
1.2. Propriétés optiques	88
1.3. Propriétés physico-chimiques.....	89
2. Optimisation des paramètres de polarisation thermique	91
3. Étude structurale par spectroscopie vibrationnelle	93
3.1. Étude des verres avant traitement.....	94
3.2. Étude des verres polarisés thermiquement	98
4. Influence du traitement de polarisation thermique sur les propriétés optiques	103
4.1. Propriétés optiques linéaires.....	103
4.2. Propriétés optiques non linéaires.....	110
5. Discussion	113
5.1. Structure	113
5.2. Propriétés optiques linéaires.....	114
5.3. Propriétés optiques non linéaires.....	118
6. Conclusion	120
7. Références	123
Chapitre IV- Polarisation thermique de couches minces amorphes sodo-niobates.....	127
1. Synthèse et caractérisation des matériaux	133
1.1. Choix des compositions.....	133
1.2. Influence des paramètres de dépôt.....	135

1.3. Caractérisation des couches minces	140
2. Polarisation thermique des couches sodo-niobates	145
2.1. Conditions de poling et choix de l'électrode	145
2.2. Effet du poling sur la composition et la structure.....	148
2.3. Étude de la réponse optique du second ordre	152
3. Conclusion	187
4. Références	191
Chapitre V- Polarisation thermique des verres Ge-Sb-S-Na : contrôle du potentiel électrique de surface et structuration de la topologie par dissolution sélective	195
1. Choix des compositions	200
2. Étude Raman des verres Ge-Sb-S-Na.....	203
2.1. Étude de la structure des verres avant traitement de polarisation thermique	203
2.2. Structure des verres après impression poling	208
2.3. Conclusion de l'étude structurale	210
3. Structuration du potentiel de surface par impression poling.....	211
3.1. Influence du taux de soufre	213
3.2. Influence du taux de sodium.....	214
3.3. Discussion.....	215
3.4. Conclusion de l'étude du potentiel de surface.....	218
4. Dissolution sélective des verres après impression poling.....	219
4.1. Dissolution des verres massifs.....	221
4.2. Dissolution des verres polarisés de façon homogène	222
4.3. Dissolution des verres après impression poling	226
4.4. Discussion.....	230
4.5. Conclusion de la dissolution sélective.....	235
5. Conclusion	237
6. Références	239
Conclusion générale	243
Annexe 1 : Programme employé pour le calcul des PSF	249
Annexe 2 : Fonctions d'étalement du point (PSF).....	253
Annexe 3 : Orientation de LiNbO₃ et détermination du rapport Li/Nb	257
Annexe 4 : Dissolution des verres de chalcogénures, propriétés.....	261

Introduction générale

Le terme « photonique » est né de façon simultanée en France et aux Pays-Bas dans les années 1970. Il s'agit de la science visant à maîtriser la lumière. La photonique englobe la génération et la détection de lumière, son contrôle par guidage, manipulation et amplification. Cette définition, faussement attribuée à Pierre Argain,^[1] est celle que l'on retrouve généralement dans l'introduction de manuels dédiés au sujet.^[2]

Ce domaine scientifique est aussi souvent défini par analogie avec l'électronique. Du reste, les terminologies relatives à ces deux secteurs sont très similaires : électrons/photons, circuits électriques/circuits optiques ou photoniques, câbles électriques/fibres optiques... L'UNESCO considère même que « le 21^{ième} siècle dépendra autant de la photonique que le 20^{ième} dépendait de l'électronique ».^[3]

Les débuts de l'ère de la photonique peuvent être datés aux années 1960 avec le développement des premières LED (*light emitting devices*).^[4] Cependant, c'est réellement avec la fibre optique que débute l'essor de ce domaine de recherche. En 1966, Kao et Hockham démontrent que la limite de l'atténuation optique dans les verres est inférieure à 20 dB/km et prédisent ainsi, qu'en utilisant de la silice de haute pureté, les fibres optiques pourraient être adaptées au domaine des télécommunications.^[5] Kao recevra d'ailleurs le prix Nobel de Physique pour ces travaux qui ont contribué, par exemple, aux fondations d'internet tel que nous le connaissons aujourd'hui. La première fibre présentant de tels attributs est fabriquée par Corning en 1972.^[6]

La photonique constitue un marché très important ; elle correspondait en 2015 à 447 milliards d'euros (~70 milliards en Europe).^[7] Se trouvent sur le marché de multiples composants optiques : des guides d'ondes, des modulateurs électro-optiques, des lasers, des amplificateurs, des semi-conducteurs, des LED etc. qui trouvent des applications dans des domaines aussi divers que l'énergie, le photovoltaïque, la défense et la sécurité, les télécoms, l'environnement et la santé.

À l'heure actuelle, les efforts de recherche sont dirigés vers la miniaturisation des dispositifs. On parle de la photonique intégrée. Ce terme se réfère à la technologie combinant de multiples composants optiques présentant différentes fonctionnalités sur une même plateforme et permettant une manipulation de la lumière. Elle est souvent présentée comme le pendant optique de la micro-électronique. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux.

Tout comme son homologue électronique, la photonique intégrée implique de nombreuses classes de matériaux, qui permettent d'accéder à différentes fonctionnalités optiques.^[8] Pour n'en citer que quelques-unes, des composants permettant le guidage, la diffraction, présentant des propriétés optiques non linéaires, électriques ou encore d'émission sont nécessaires. Le verre et les matériaux vitreux, du fait de leurs propriétés optiques exceptionnelles, trouvent une place de choix dans ce domaine.

Si la transparence des matériaux vitreux apparaît comme leur attribut le plus flagrant, elle n'en reste pas moins une propriété précieuse pour de nombreuses applications. Leur très faible atténuation optique rend, par exemple, possible la fabrication des fibres optiques transmettant l'information sur de très longues distances que nous évoquions précédemment. Mais les matériaux vitreux peuvent aussi être, relativement facilement, mis en forme, sous forme de guides d'ondes ou de couches minces, uniformes sur de grandes surfaces.

Une très grande diversité de compositions vitreuses est accessible. Les verres peuvent être formés, entre autres, à partir d'oxydes, de chalcogénures, d'halogénures ou encore, d'alliages de ces composants. La fenêtre de transparence du verre s'en trouve alors extrêmement modifiée : la silice est transparente jusqu'au moyen infrarouge, les fluorures jusqu'à $\sim 8 \mu\text{m}$, les sulfures jusqu'à $\sim 13 \mu\text{m}$, les séléniures, $\sim 17 \mu\text{m}$ et les tellures peuvent transmettre jusqu'à $20 \mu\text{m}$.^[9]

Il est aussi relativement facile de leur ajouter d'autres espèces pour modifier leurs propriétés et les adapter à des applications spécifiques. Par exemple, l'indice de réfraction peut être contrôlé de façon très précise en ajoutant ou en enlevant des espèces dans la composition. Typiquement, l'ajout d'oxyde de germanium, de phosphore ou d'aluminium permet d'augmenter l'indice. Des propriétés magnétiques peuvent aussi être induites en ajoutant à la composition certaines espèces magnétiques.^[10,11] Le dopage de la matrice vitreuse avec des terres rares confère au verre des propriétés d'émission qui sont particulièrement intéressantes pour le développement de nouvelles sources laser.^[12,13]

Cette liste est loin d'être exhaustive ; elle met pourtant déjà en évidence la diversité des applications, dans le domaine de la photonique intégrée, pour lesquelles les verres sont des candidats appropriés.

De plus, de fait de leur nature amorphe, ces matériaux offrent une plus grande flexibilité que leurs équivalents cristallins ; par exemple, ils peuvent être déposés sur un grand nombre de substrats différents, à moindre coût, sans être limités par la cristallinité du substrat (*lattice matching conditions* dans le cas des matériaux cristallins). Il serait donc envisageable de remplacer dans les composants optiques, les cristaux, par des matériaux vitreux.

De nombreux composants optiques actifs reposent sur des propriétés optiques du second ordre (modulateurs électro-optiques, interféromètres de March-Zehnder, oscillateurs paramétriques optiques...). L'isotropie des verres, cependant, ne leur permet pas de présenter ces types de réponses. Des moyens détournés existent pourtant pour induire cette réponse dans les verres.

Les vitrocéramiques constituent l'une des approches envisageables. Dans la matrice vitreuse, sont dispersés des cristaux présentant une réponse optique du second ordre. Leur taille est trop petite pour diffuser la lumière ; les propriétés du verre sont donc conservées tout en leur ajoutant celles du second ordre des cristaux.^[14] Une autre est d'induire, une fois le verre formé, la croissance d'un monocristal actif en seconde harmonique par inscription laser.^[15]

Une autre stratégie consiste à utiliser un champ pour briser la centro-symétrie du verre ; ces techniques sont rassemblées sous le nom générique de « poling ». Le champ appliqué peut être optique, on parle alors de poling optique. Il peut aussi être électrique ; dans ce cas, il s'agit du poling thermique ou traitement de polarisation thermique. C'est autour de cette technique que s'articulent les travaux de thèse ici présentés.

Dans ce travail, nous cherchons à établir les liens entre les éléments du triptyque Matériau/Propriétés/Procédé. Deux types de matériaux vitreux sont étudiés (oxydes et chalcogénures) sous différentes formes (verres massifs et couches minces pour les oxydes). Certaines des propriétés induites par le procédé de polarisation thermique sont examinées selon le matériau à savoir, les propriétés optiques (linéaires et non linéaires), électriques et chimiques. Ces fonctionnalités multiples sont considérées à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons rapidement les notions d'optiques non linéaires nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit. Le procédé de polarisation thermique ainsi que les mécanismes à l'œuvre au court de celui-ci sont introduits. Puis, un bref état de l'art de la réponse du second ordre et des différentes propriétés, induites et structurées par poling, sera fait, de façon à pouvoir mettre en perspective les travaux présentés ici.

Dans le deuxième chapitre, nous passerons en revue les principales techniques expérimentales employées ici pour la synthèse, la modification et la caractérisation de nos matériaux.

Le troisième chapitre est dédié aux verres massifs borophosphates de niobium et sodium. Une étude fondamentale y est présentée, dans laquelle l'influence du taux de sodium sur la structure et les propriétés linéaires et non linéaires de ces verres sera discutée.

Nous présentons, dans le quatrième chapitre, l'étude de couches minces sodo-niobates amorphes. Une fois ces nouveaux matériaux caractérisés, nous proposons un examen approfondi de la réponse optique du second ordre induite dans ces couches. La spécificité du poling de couches minces (matériaux multicouches) est ainsi mise en lumière.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous délaissions les oxydes, pour les verres chalcogénures et focalisons notre attention sur leurs propriétés électriques et chimiques après traitement.

Ce travail a été financé par une bourse doctorale du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Il a été mené sous la direction de Dr. Marc Dussauze au sein du Groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à l'Université de Bordeaux.

Il a été effectué en très proche collaboration avec le Groupe 3 (Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures) ainsi que le service Couches Minces de l'ICMCB. De plus, une mobilité de quatre mois a été réalisée à l'Université de Floride Centrale (UCF) au sein du *College of Optics and Photonics* sous l'encadrement du Pr. Kathleen Richardson. Cette mobilité, financée par l'Idex (ANR-10-IDEX-03-02), a permis la synthèse de verres chalcogénures ainsi que la caractérisation des autres matériaux à l'aide d'outils auxquels nous n'avions pas accès à Bordeaux.

Références :

- [1] M. Krasnodębski, *Centaurus* **2018**, 60, 3.
- [2] R. W. Boyd, S. G. Lukishova, V. N. Zadkov, Eds. , *Quantum Photonics: Pioneering Advances and Emerging Applications*, Springer International Publishing, Cham, **2019**.
- [3] International Year of Light - What is Photonics, <https://www.light2015.org/Home/WhyLightMatters/What-is-Photonics.html>, accessed: Sep., 2020.
- [4] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1, 3.
- [5] K. C. Kao, **1966**, 113, 8.
- [6] R. D. Maurer, P. C. Schult, *US3659915A*, **1972**.
- [7] Photonics 21, Market Research Report, https://www.photonics21.org/download/ppp-services/photonics-downloads/Market-Research-Report_Photonics21_Internet.pdf, accessed: Sep., 2020.
- [8] J. Hu, L. Yang, in *Springer Handb. Glass* (Eds.: J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 1441–1481.
- [9] L. B. S. J. S. Sanghera L. E. Busse, V. Q. Nguyen, P. C. Pureza, B. C. Cole, B. B. Harrison, I. D. Aggarwal, R. Mossadegh, F. Kung, D. Talley, D. Roselle, R. Miklos, *Fiber Integr. Opt.* **2000**, 19, 251.
- [10] R. G. Fernandes, D. F. Franco, V. R. Mastelaro, T. Cardinal, O. Toulemonde, M. Nalin, *Ceram. Int.* **2020**, 46, 22079.
- [11] J. R. Orives, W. R. Viali, F. B. Destro, S. W. da Silva, S. J. L. Ribeiro, M. Nalin, *J. Alloys Compd.* **2020**, 848, 156576.
- [12] S. Duval, M. Bernier, V. Fortin, J. Genest, M. Piché, R. Vallée, *Optica* **2015**, 2, 623.
- [13] D. Faucher, M. Bernier, N. Caron, R. Vallée, *Opt. Lett.* **2009**, 34, 3313.
- [14] H. Jain, *Ferroelectrics* **2004**, 306, 111.
- [15] A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, J. Lapointe, R. Kashyap, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10391.



Chapitre I- Considérations préliminaires :
Notions d'optique non linéaire et polarisation
thermique

Sommaire du chapitre

Chapitre I- Considérations préliminaires : Notions d'optique non linéaire et polarisation thermique	15
1. Introduction à l'optique non linéaire.....	15
1.1. Polarisation induite.....	15
1.2. Le tenseur $\chi^{(2)}$ et symétries	16
1.3. Phénomènes optiques non linéaires.....	19
1.4. Propagation d'une onde lumineuse et génération de seconde harmonique...	21
2. Traitement de polarisation thermique.....	23
2.1. Principe.....	23
2.2. Réponse optique du second ordre.....	24
2.3. Migration des charges dans les silices.....	27
2.4. Migration des charges dans les verres riches en cations	29
2.5. Optimisation de la réponse optique du second ordre.....	33
2.6. Impression poling	37
3. Conclusion	41
4. Références	43

Chapitre I- Considérations préliminaires : notions d'optique non linéaire et polarisation thermique

1. Introduction à l'optique non linéaire

De manière à appréhender les notions évoquées et à introduire le formalisme utilisé dans la suite de ce manuscrit, il est important de faire quelques rappels à propos de l'optique non linéaire. Les principes rapportés ici sont principalement extraits du livre de Verbiest *et al.*, *Second-order nonlinear optical characterization techniques*,^[1] mais il s'agit de notions générales qui se retrouveront dès le chapitre introductif de nombreux autres manuels. Notons que dans ce livre, le système gaussien d'unité a été utilisé et non les unités S.I.

Ce paragraphe n'a pas pour but de constituer un cours sur l'optique non linéaire, mais seulement d'introduire les principes importants pour la suite de la discussion.

1.1. Polarisation induite

La lumière est une onde électromagnétique qui peut être représentée par deux champs orthogonaux, l'un électrique, (E), l'autre magnétique, (B) et se propageant suivant l'axe perpendiculaire à ces derniers. Pour une onde monochromatique, la composante du champ électrique peut s'écrire :

$$E(r, t) = E_0(e^{ik \cdot r - i\omega t} + cc) \quad (\text{I-1})$$

avec ωt , le terme de phase temporelle et $k \cdot r$ le terme de phase spatiale ; cc correspond au complexe conjugué.

La matière peut être décrite comme un ensemble de particules chargées : les électrons, négatifs et les noyaux, positifs. Le champ électrique porté par la lumière interagit avec ces particules : celles positives vont avoir tendance à bouger dans la direction du champ, les négatives, à l'opposé. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons (d'au moins trois ordres de grandeur), ce qui implique que pour les fréquences des ondes lumineuses (10^{13} - 10^{17} Hz), les mouvements des noyaux sont décorrélés de ceux des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Cette séparation de charges induit à l'échelle moléculaire, un moment dipolaire (μ_i) oscillant à la même fréquence que le champ. Il est donné par :

$$\mu_i(\omega) = \alpha(\omega)E(\omega) \quad (\text{I-2})$$

avec $E(\omega)$, le champ électrique et $\alpha(\omega)$, la polarisabilité moléculaire du premier ordre. On voit bien ici la relation linéaire entre le champ et la réponse du nuage électronique.

Passons maintenant de l'échelle moléculaire, à la réponse macroscopique d'un matériau. La réponse du matériau, ou sa polarisabilité induite à l'échelle macroscopique, est la somme des moments dipolaires induits, pondérée d'un facteur décrivant les interactions entre ces dipôles. Elle s'écrit :

$$P(\omega) = N f_{\omega} \alpha(\omega) E(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \quad (\text{I-3})$$

avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité du premier ordre ou susceptibilité linéaire. N se rapporte au nombre dipôles par unité de volume et f_{ω} , le facteur de champ local, rend compte de l'interaction entre les dipôles.

Si l'intensité lumineuse devient trop importante, par exemple avec une irradiation laser, l'approximation linéaire ne suffit plus à décrire la réponse du nuage électronique et les équations (I-1) et (I-2) ne sont plus valables. Il faut alors introduire des termes rendant compte du régime non linéaire. La polarisation induite peut être développée en série de Taylor :

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (\text{I-4})$$

On reconnaît le terme linéaire $P^{(1)}$, auquel s'ajoutent les termes d'ordres supérieurs, avec $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, respectivement les susceptibilités du deuxième et du troisième ordre.

De la même façon, à l'échelle microscopique on trouve :

$$\mu_i = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (\text{I-5})$$

avec β et γ les polarisabilités moléculaires d'ordre deux et trois.

1.2. Le tenseur $\chi^{(2)}$ et symétries

Dans ces travaux, nous nous intéresserons à la réponse optique du second ordre des matériaux ; nous évoquerons très souvent le tenseur $\chi^{(2)}$. Il est donc important de le décrire ici.

Le tenseur de la polarisabilité du second ordre connecte le produit de deux champs avec la polarisation. Il s'agit d'un tenseur de rang trois présentant donc 27 composantes et représenté par une matrice 3x3x3. On peut écrire :

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (\text{I-6})$$

ou encore, si on l'écrit sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_x \end{bmatrix} \quad (I-7)$$

Il s'agit ici de l'expression générale. Or, dans le cas de la SHG, les deux champs sont indiscernables. On a donc $j = k$ dans l'équation (I-6), ce qui ramène le nombre des composantes indépendantes de la matrice à 18 ; l'équation (I-7) s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (I-8)$$

La susceptibilité présente différents types de symétries essentielles en optique non linéaire : les symétries de permutation, de renversement du temps et la symétrie spatiale. La symétrie spatiale reflète les propriétés structurales du matériau tandis que les deux autres sont inhérentes à la susceptibilité elle-même. Prenons l'exemple d'un matériau centro-symétrique, c'est-à-dire présentant un centre d'inversion. Cette symétrie implique que :

$$E \rightarrow -E$$

$$P \rightarrow -P$$

De plus, d'après le principe de Neumann, une opération de symétrie doit laisser le signe et l'intensité d'une propriété physique inchangés. Ainsi :

$$\chi^{(2)} \rightarrow \chi^{(2)}$$

Et donc :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} EE \rightarrow -P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E)(-E)$$

La seule façon de vérifier cette proposition est que le $\chi^{(2)}$ soit égal zéro.

Ainsi, dans un matériau centro-symétrique, le $\chi^{(2)}$ vaut zéro ; plus généralement toutes les susceptibilités d'ordres pairs sont nulles dans un matériau de telle symétrie.

Il apparait avec cet exemple, que la symétrie du matériau détermine quels termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sont différents de zéro. Pour chacun des groupes ponctuels, sont reportés dans des tables ces tenseurs.

Regardons l'exemple de la symétrie $C_{\infty v}$ (ou ∞mm en notation internationale). Cet exemple n'est pas choisi innocemment puisque, comme nous le verrons par la suite, il s'agit de la symétrie induite classiquement par le poling thermique. Le tenseur $\chi^{(2)}$ pour cette symétrie s'écrit :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I-9)$$

Dans le cas de la génération de seconde harmonique, il peut être simplifié de la façon suivante :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I-10)$$

Lorsque tous les champs impliqués (excitation et réponse) sont considérés comme éloignés de toute transition – ce qui est réaliste dans les verres dans leur domaine de transparence – il est possible de faire une approximation supplémentaire énoncée par Kleinman en 1962 :

$$\chi_{kji}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (I-11)$$

Suivant cette approximation, le tenseur de la symétrie $C_{\infty v}$ ne présente alors plus que deux composantes indépendantes :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I-12)$$

Une autre façon, plus concise, régulièrement employée pour représenter le tenseur de la susceptibilité du second ordre est la suivante :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I-13)$$

Les composantes $\chi_{ijk}^{(2)}$ deviennent d_{il} avec $i = 1,2,3$ qui correspond respectivement à x, y, z et l prenant les valeurs suivantes :

	xx	yy	zz	$yz = zy$	$xz = zx$	$xy = yx$
$l =$	1	2	3	4	5	6

1.3. Phénomènes optiques non linéaires

Intéressons-nous maintenant à quelques phénomènes d'optique non linéaire liés au $\chi^{(2)}$ pour en comprendre les applications possibles.

- Commençons par le cas le plus simple, pour lequel il n'y a qu'un seul champ impliqué et regardons le deuxième terme de la polarisation, $P^{(2)}$.

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)} EE = \chi^{(2)} E_0 (e^{ik.r-i\omega t} + cc) E_0 (e^{ik.r-i\omega t} + cc) \\ &= 2\chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(2)} E_0^2 (e^{i2k.r-i2\omega t} + cc) \end{aligned} \quad (I-14)$$

On obtient un premier terme indépendant de la fréquence résultant d'un procédé dit de rectification optique (OR) et un second terme de doublage de fréquence (SHG).

- Dans le cas plus général où les deux champs incidents sont différents, $E_1(r, t) = E_{0,1}(e^{ik_1.r-i\omega_1 t} + cc)$ et $E_2(r, t) = E_{0,2}(e^{ik_2.r-i\omega_2 t} + cc)$ des termes supplémentaires apparaissent.

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= 2\chi^{(2)} E_{0,1}^2 + 2\chi^{(2)} E_{0,2}^2 + \\ &\chi^{(2)} E_{0,1}^2 (e^{i2k_1.r-i2\omega_1 t} + cc) + \chi^{(2)} E_{0,2}^2 (e^{i2k_2.r-i2\omega_2 t} + cc) + \\ &2\chi^{(2)} E_{0,1} E_{0,2} (e^{i(k_1+k_2).r-i(\omega_1+\omega_2)t} + cc) + 2\chi^{(2)} E_{0,1} E_{0,2} (e^{i(k_1-k_2).r-i(\omega_1-\omega_2)t} + cc) \\ &= P^{(0)} + P^{(2\omega_1)} + P^{(2\omega_2)} + P^{(\omega_1+\omega_2)} + P^{(\omega_1-\omega_2)} \end{aligned} \quad (I-15)$$

On retrouve le terme indépendant de la fréquence (OR), le doublage de chacune des fréquences (SHG), à quoi viennent s'ajouter les termes correspondant à la somme de fréquences (SFG) et à la différence de fréquence (DFG). Il apparaît donc qu'un matériau, présentant une susceptibilité du second ordre non nulle permet, à partir de deux ondes lumineuses de fréquences données, de générer de nouvelles fréquences par des procédés de SHG, SFG ou DFG.

- Regardons le cas dans lequel, l'un des champs incidents est un champ statique $E(0)$.

Si le matériau présente un $\chi^{(2)}$, on a alors un phénomène du second ordre :

$$P^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E(0) E_0 (e^{ik.r-i\omega t} + cc) \quad (I-16)$$

Écrivons la polarisation totale :

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E(0) E(\omega) = \left(\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(0) \right) E(\omega) = \chi_{eff} E(\omega) \quad (I-17)$$

On obtient une susceptibilité linéaire effective qui dépend de l'intensité du champ statique appliqué. La susceptibilité linéaire étant directement liée à l'indice de réfraction ($n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$). On peut voir que, de cette façon, on dispose d'un outil pour moduler l'indice de réfraction et ce de façon aussi rapide qu'un champ électrique peut être modulé. Ce

principe porte le nom d'effet Pockel. C'est notamment sur cet effet que repose le principe des modulateurs électro-optiques, qui peuvent être utilisés pour réaliser des interrupteurs optiques ou bien des interféromètres de type Mach-Zehnder.

De la même façon, mais à l'ordre supérieur, la susceptibilité du troisième ordre interagit avec le champ statique pour donner un $\chi^{(2)}$ effectif :

$$\chi^{(2)}(-2\omega ; \omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(-2\omega ; 0, \omega, \omega)E(0) \quad (I-18)$$

Si ce champ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, il induit une symétrie $C_{\infty v}$ dont nous avons déjà étudié le tenseur :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = 3\chi^{(3)}E_z \quad (I-19)$$

On peut alors écrire :

$$\begin{cases} \chi_{zzz}^{(2)} = 3\chi_{zzzz}^{(3)}E_z \\ \chi_{zxx}^{(2)} = 3\chi_{zxxz}^{(3)}E_z \end{cases} \quad (I-20)$$

Lorsque le matériau est isotrope, il existe tout comme sur la susceptibilité du second ordre, des contraintes sur le tenseur de sa susceptibilité du troisième ordre :

$$\chi_{zzzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} + \chi_{zxzx}^{(3)} + \chi_{zxxz}^{(3)} \quad (I-21)$$

Les conditions de Kleinman impliquent que :

$$\chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} \quad (I-22)$$

On a donc :

$$\chi_{zzzz}^{(3)} = 3\chi_{zxxz}^{(3)} \quad (I-23)$$

Ainsi, en faisant le rapport des équations (I-20), on a :

$$\frac{\chi_{zzz}^{(2)}}{\chi_{zxx}^{(2)}} = \frac{\chi_{zzzz}^{(3)}}{\chi_{zxxz}^{(3)}} = \frac{3\chi_{zxxz}^{(3)}}{\chi_{zxxz}^{(3)}} = 3 \quad (I-24)$$

Donc, dans le cas où la susceptibilité du second ordre, vient de l'interaction d'un champ électrique et de la susceptibilité du troisième ordre d'un **matériau isotrope**, on a :

$$\chi_{zzz}^{(2)} = 3\chi_{zxx}^{(2)} \quad (I-25)$$

Regarder le rapport entre ces deux composantes permet donc de confirmer que le matériau est isotrope et que la susceptibilité du second ordre vient d'un champ électrique et non pas d'une réorientation (voir point 2.2).

Les quatre cas étudiés sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau I-1. Quelques processus d'optique non linéaire du second ordre et leurs applications.

Tenseur	Effet	Applications possibles
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	OR – SHG	Doubleur de fréquence
$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1)$	OR- SHG – SFG – DFG	Amplification, mélangeur de fréquence ...
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Effet Pockel	Modulateurs électro-optiques
$\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$	Electric Field Induced Second Harmonic	Poling

1.4. Propagation d'une onde lumineuse et génération de seconde harmonique

Lors de la propagation d'une onde à la fréquence ω dans un milieu présentant une réponse du second ordre, nous avons montré (équations (I-14) et (I-15)) l'existence d'une onde de seconde harmonique à 2ω . L'intensité de cette onde de seconde harmonique s'écrit :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k \cdot L}{2} \right) I_\omega^2 \quad (\text{I-26})$$

Avec ε_0 : la permittivité du vide

c : la vitesse de la lumière dans le vide

ω et 2ω : les pulsations incidente et de seconde harmonique

n_ω et $n_{2\omega}$: les indices à ω et 2ω

L : la distance parcourue

$$\Delta k = 2k - k_2 = \frac{2\omega(n_\omega - n_{2\omega})}{c}$$

L'intensité de seconde harmonique dépend de deux vecteurs d'ondes : l'onde forcée (ou onde de polarisation) de vecteur d'onde $2k$ et l'onde libre, k_2 . L'onde forcée est créée au passage de l'onde incidente. Les ondes forcées et libres vont interférer lors de la propagation ; on peut distinguer deux cas :

- L'accord de phase : $\Delta k = 0$, $n_\omega = n_{2\omega}$, le milieu n'est pas dispersif, le transfert d'énergie vers la seconde harmonique est maximal.
- Hors accord de phase : $\Delta k \neq 0$, $n_\omega \neq n_{2\omega}$, le milieu est dispersif, les interférences entre les deux ondes font que l'amplitude de l'intensité va osciller en fonction de la distance. Il faut alors définir la notion de longueur de cohérence, qui correspond à la distance pour induire un déphasage de π entre les deux ondes :

$$L_C = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right| \quad (\text{I-27})$$

La Figure I-1 présente l'évolution de l'intensité de seconde harmonique en fonction de L/L_C pour les différents cas, à savoir lorsqu'il y a accord de phase (seulement certains cristaux orientés en fonction de leur biréfringence) et hors accord de phase (cas général). Le dernier cas, correspond au quasi-accord de phase (QPM – *quasi-phase matching*). Il s'agit d'alterner les zones présentant une réponse du second ordre, avec celles n'en présentant pas, de façon périodique sur une distance d'une longueur de cohérence. Cela permet de contrer les interférences destructives et d'obtenir un bon transfert d'énergie vers la seconde harmonique.

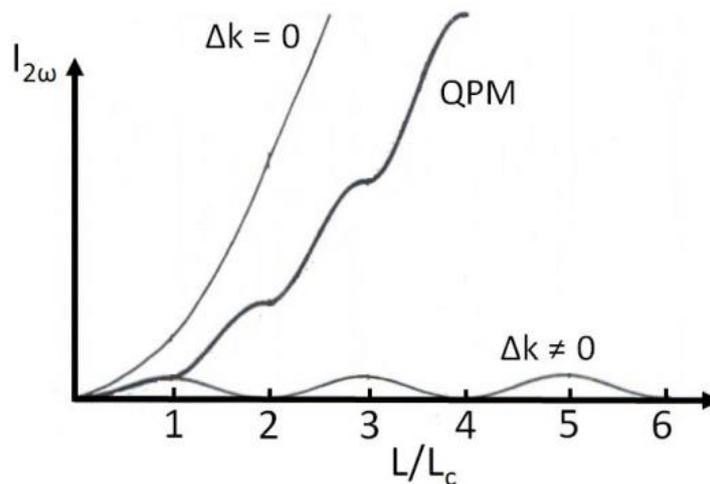


Figure I-1. Représentation de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la distance de propagation.

Nous venons d'introduire les notions d'optique non linéaire nécessaires à la compréhension du manuscrit. Nous avons principalement évoqué des phénomènes nécessitant une réponse optique du second ordre. Or, les verres étant centro-symétriques, ils ne présentent pas naturellement de réponse optique d'ordres pairs. Des traitements permettent d'induire cette réponse dans les verres comme mentionné rapidement dans cette introduction. Il en existe plusieurs types. Cependant, ces travaux de recherche portant sur le traitement de polarisation thermique, nous ne nous intéresserons qu'à ce procédé, que nous allons maintenant détailler.

2. Traitement de polarisation thermique

2.1. Principe

Le principe du traitement de polarisation thermique, ou *thermal poling* en anglais, voit le jour à la fin des années 60 avec les travaux de Wallis et Pomerantz.^[2] Ces derniers décrivent un nouveau procédé, appelé aussi collage moléculaire ou *anodic bonding*, permettant de sceller une pièce métallique à du verre à une température bien inférieure à la température de ramollissement du verre. Le principe de ce procédé est le suivant : (1) un échantillon vitreux (lame de verre, couche mince déposée sur du verre ou encore fibre optique) est placé entre deux électrodes. Il est porté à une température donnée. Cette température est variable selon les auteurs et selon les compositions, mais toujours inférieure à la température de transition vitreuse et suffisante pour activer la mobilité des porteurs de charges tels que les cations alcalins. (2) Un fort champ électrique statique (ou DC pour *direct current*) de l'ordre de quelques kilovolts par millimètre lui est appliqué. (3) Après un certain temps dans ces conditions, l'échantillon est ramené à température ambiante et alors, seulement, le champ DC est coupé. Le principe de cette technique est schématisé Figure I-2.

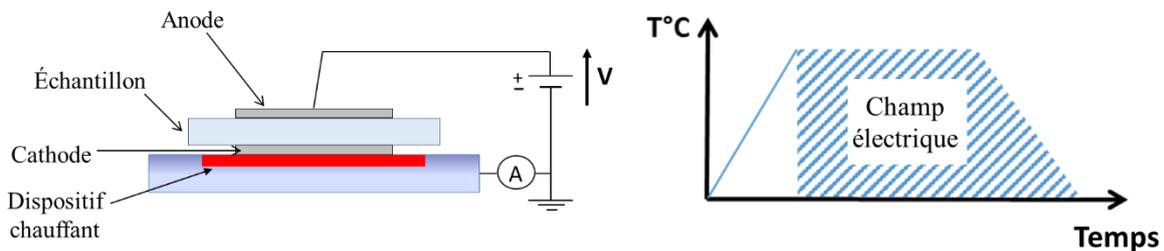


Figure I-2. Schéma du montage et du principe du traitement de polarisation thermique.

Avec l'avènement du laser au début des années 60,^[3] la communauté optique a commencé à disposer de sources lumineuses suffisamment intenses pour observer la réponse non linéaire des matériaux. La réponse optique du second ordre est la base sur laquelle reposent de nombreux systèmes optiques actifs. Elle est aussi interdite dans les matériaux centrosymétriques tels que les verres, comme démontré dans la section précédente.

C'est avec cette idée en tête, qu'il faut imaginer la perplexité avec laquelle la communauté scientifique accueille l'observation de lumière verte en sortie d'une fibre optique de silice dopée au germanium irradiée avec un laser infrarouge (Nd :YAG).^[4]

En d'autres termes, les auteurs observent du doublage de fréquence dans un matériau dans lequel le centre de symétrie, en principe, l'interdit. Plusieurs auteurs se sont attelés à comprendre l'origine de cette réponse et c'est finalement la création d'une charge d'espace

périodique^[5,6] induite par le laser incident et interagissant avec la susceptibilité du troisième ordre du matériau qui a été retenue pour expliquer ce processus. On parle alors de poling optique, c'est-à-dire de la création d'une charge d'espace par une onde lumineuse.

Dès lors, des techniques alternatives de poling, ou de polarisation des verres, ont été développées et en particulier celle du poling thermique qui nous intéresse ici. C'est Myers qui, pour la première fois, reporte l'observation d'une réponse optique du second ordre permanente à la surface d'un verre de silice après un traitement de polarisation thermique.^[7] Il faut se rendre compte qu'à l'origine, les acteurs de ce domaine étaient principalement des physiciens ; cela s'expliquant aisément par le besoin de disposer sources de haute tension ainsi que de lasers et de dispositifs optiques pointus pour permettre la caractérisation des matériaux. De ce fait, historiquement, l'effort de recherche s'est d'abord porté sur la compréhension des processus avec le modèle simple de la silice que nous détaillerons dans une première partie.

Il a été mis en évidence que sous l'effet du champ électrique et de la température, une couche vidée des espèces cationiques originellement présentes (Na^+ , K^+ ... qui sont des impuretés résiduelles dans le verre de silice) se formait sous l'anode.^[8,9] La nature et la quantité de ces espèces ont une très forte influence sur les mécanismes mis en jeu lors du poling ; c'est pourquoi nous nous intéresserons dans un second temps à des verres plus riches en cations et présentant des mécanismes plus complexes.

2.2. Réponse optique du second ordre

Au cours du traitement de polarisation thermique, la symétrie du verre est brisée.

Deux phénomènes permettent communément d'expliquer la réponse optique du second ordre dans les matériaux amorphes. Le premier, que nous avons déjà évoqué, découle d'un modèle originellement proposé par Stolen et Tom.^[6] La susceptibilité du second ordre induite est liée à l'interaction entre un champ électrique statique induit par la migration des porteurs de charges positifs (Na^+ , K^+ ...) entraînés par le champ appliqué et la susceptibilité du troisième ordre. Il s'agit d'un mécanisme dit de « seconde harmonique induite par un champ électrique » ou EFISH en anglais (voir aussi équation (I-18)).

$$\chi_{EFISH}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC} \quad (\text{I-28})$$

Le modèle électrostatique le plus simple décrivant ce mécanisme est basé les travaux de Von Hippel.^[10]

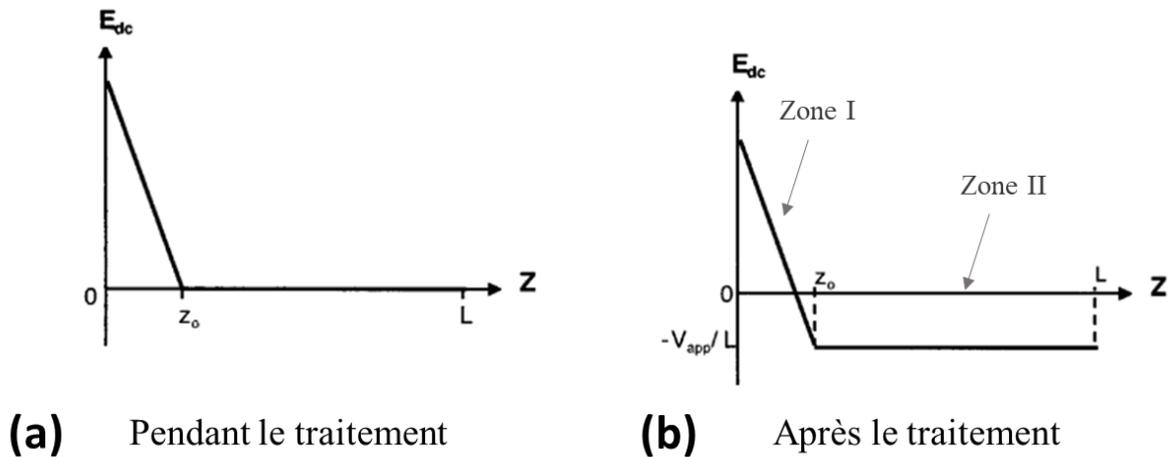


Figure I-3. Distribution du champ dans l'échantillon (a) pendant et (b) après le traitement de polarisation thermique en configuration d'anode bloquante et de cathode ouverte.^[11]

(1) Pendant le traitement, voir Figure I-3a, le champ à proximité de l'anode compense la tension appliquée ; le champ s'écrit^[11] :

$$E_{DC} = \begin{cases} \frac{\rho(z_0 - Z)}{\varepsilon}, & 0 \leq Z \leq z_0 \\ 0, & z_0 \leq Z \leq L \end{cases} \quad (I-29)$$

Où ρ est la densité de charge négative associée avec la densité de cations mobiles, z_0 est l'épaisseur de la zone polée (zone I) et ε la permittivité diélectrique du verre. Le champ compense la tension appliquée (V_{app}), on peut donc écrire :

$$- \int E_{DC} dZ = V_{app} \quad (I-30)$$

L'épaisseur de la zone polée, z_0 , s'écrit :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{app}}{\rho}} \quad (I-31)$$

(2) Une fois le traitement terminé, voir Figure I-3b, la tension est coupée. Pour satisfaire la loi de Gauss, c'est-à-dire pour que :

$$\int E_{DC} dZ = 0 \quad (I-32)$$

Le champ s'exprime comme :

$$E_{DC} = \begin{cases} \frac{\rho(z_0 - Z)}{\varepsilon} - \frac{V_{app}}{L}, & 0 \leq Z \leq z_0 \\ -\frac{V_{app}}{L}, & z_0 \leq Z \leq L \end{cases} \quad (I-33)$$

Le second phénomène pouvant expliquer la réponse optique du second ordre induite par le poling, vient de la réorientation avec le champ électrique d'entités hyperpolarisables et s'écrit :

$$\chi_{orientation}^{(2)} = NL(E)\beta \quad (I-34)$$

Avec N le nombre d'entités par unité de volume, β l'hyperpolarisabilité microscopique et $L(E)$ le facteur d'orientation ($\in [0,1]$). Notons que cette contribution est particulièrement importante dans le cas du poling de polymères (corona poling) dans lesquels peuvent être dispersées des molécules *push-pull* (par exemple certains chromophores), qui présentent de forts coefficients β . Le domaine du poling des polymères pour l'optique non linéaire, est un domaine riche d'applications ; il ne sera en revanche qu'évoqué ici mais plus d'informations peuvent être trouvées dans les références suivantes.^[12-14]

De manière à trancher entre ces deux contributions, Kazanksky et Russel^[15] proposent en 1994 d'étudier le rapport des deux composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. Comme nous l'avons vu dans le point précédent (voir équation (I-25)), dans le cas d'une non linéarité résultant d'un procédé EFISH – c'est-à-dire que le $\chi^{(2)}$ vient de l'interaction d'un champ et du $\chi^{(3)}$ d'un matériau isotrope – l'équation suivante se vérifie :

$$\frac{\chi_{zxx}^{(2)}}{\chi_{zzz}^{(2)}} = \frac{1}{3} \quad (I-35)$$

Si ce rapport dévie de la valeur 1/3, il faudra considérer que la non linéarité ne vient pas seulement de l'interaction d'un champ électrique statique et du $\chi^{(3)}$. En effet, certains travaux reportent des anisotropies structurales dans la zone polarisée sous l'anode qui pourraient laisser penser qu'un phénomène de réorientation a lieu.^[16]

Dans un verre de silice polé, Cabrillo *et al.* mesurent, par diffraction des neutrons, des distances Si-Si différentes, dans le plan de l'échantillon – c'est-à-dire perpendiculairement au champ appliqué pendant le traitement – et perpendiculaire au plan de l'échantillon – c'est-à-dire selon le champ DC. Ils en déduisent un réarrangement dans la direction du champ qui pourrait participer à la réponse non linéaire du second ordre.

Quiquempois *et al.* résolvent cette question dans la silice en admettant que le $\chi_{EFISH}^{(2)}$ est limité par la valeur du $\chi^{(3)}$ et du champ de claquage de la silice. Ainsi, dans le cas où des

susceptibilités du second ordre plus importantes seraient mesurées, elles devraient être attribuées à un effet de réorientation.^[17]

On voit donc qu'il sera parfois nécessaire d'envisager les deux hypothèses pour expliquer l'origine de la réponse optique du second ordre et la méthode proposée par Kazanksky *et al.* constitue un moyen efficace de se prononcer. Toutefois, de façon générale, il est admis que, si une contribution du $\chi_{orientation}^{(2)}$ peut exister, la réponse du second ordre dans les verres polés est surtout reliée au champ électrique induit par la migration des porteurs de charge sous l'anode. Pour cette raison, il est crucial de comprendre leurs mécanismes de migration de façon à mettre en lumière les variables importantes qui influencent le $\chi^{(2)}$, son intensité et son profil.

2.3. Migration des charges dans les silices

Les premiers modèles théoriques proposés pour décrire la migration des charges avec le champ ont concerné la silice. Ils ont été adaptés des travaux de Von Hippel sur la migration des électrons sous irradiation lumineuse dans des cristaux d'halogénure d'alcalins.^[10]

En 2002, Quiquempois *et al.* proposent un modèle plus réaliste pour décrire le poling des silices.^[17] Ils se basent sur le modèle de Proctor et Sutton^[18] ; c'est-à-dire que le processus de migration est décrit comme une compétition entre dissociation et recombinaison de charges. Cela donne lieu à une valeur de tension seuil à partir de laquelle la dissociation de charge est le mécanisme prédominant et une réponse de seconde harmonique est observée. Cette tension seuil, observée expérimentalement par les auteurs dans de la silice Infrasil[®], voir Figure I-4, n'était pas prédite par les modèles précédents. Ils observent une dépendance linéaire de la racine carrée de l'intensité de seconde harmonique avec le voltage appliqué en accord avec les prévisions de leur modèle.

La distribution du champ électrique après traitement avec une cathode ouverte est présentée Figure I-3b. Le matériau est donc séparé en deux régions, l'une proche de l'anode (zone I) et le reste du bulk (zone II) dans lequel la loi de Gauss prévoit un champ négatif.^[11,19]

Ce dernier point peut avoir une importance toute particulière. Comme il a été mis en avant par Quiquempois *et al.* en 2005,^[19] dans le cas où l'épaisseur totale du matériau polarisé est grande devant l'épaisseur de la zone vidée de cations (zone I, proche de l'anode), ce champ n'aura pas d'influence sur la réponse du second ordre puisque qu'il sera réparti sur une grande épaisseur. Dans le cas intermédiaire, ce champ est à l'origine des sur-modulations observées sur les franges de Maker de certains échantillons.^[20] Enfin, dans le cas où l'épaisseur totale de l'échantillon polarisé est très fine et comparable à l'épaisseur de la zone I (zone proche de

l'anode) – comme ce peut être le cas pour des fibres optiques par exemple – il faut s'attendre à ce que les deux champs s'annulent et que l'implémentation d'une réponse du second ordre soit inefficace.

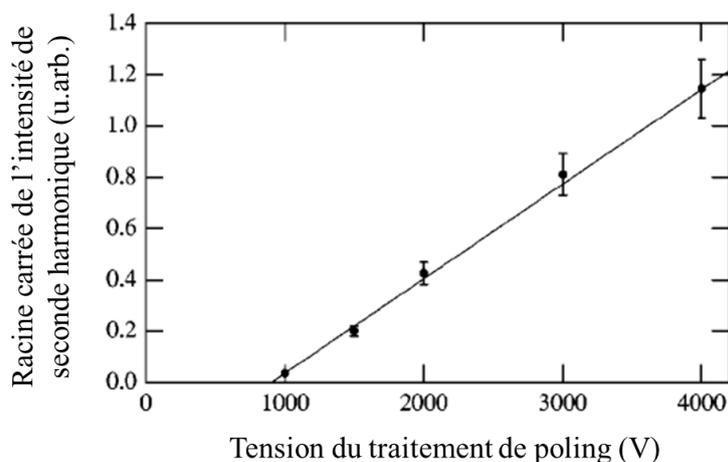


Figure I-4. Racine carrée de l'intensité de seconde harmonique induite par poling en fonction de la tension appliquée lors du traitement. Figure extraite des travaux de Quiquempois *et al.*^[17]

L'influence de ce champ négatif dans le bulk (zone II) a été mise en évidence par Dussauze *et al.* en étudiant la polarisation thermique de différentes silices.^[20] En effet, il existe plusieurs types de silices dans lesquelles on retrouvera différentes impuretés (OH⁻, Na⁺, Li⁺, K⁺...) en concentrations variables et pour lesquelles on n'observe pas une réponse du second ordre équivalente.^[21] Ces « impuretés » constituant les porteurs de charges, leur nature et leur concentration influencent les propriétés post-poling. C'est ce que Dussauze *et al.* ont cherché à mettre en avant en polarisant trois types de verres de silice dans des conditions similaires (300 °C, 90 min, 5 kV, anode bloquante).^[20] La teneur en impuretés de ces silices ainsi que les résultats clés de cette étude sont reportés dans le Tableau I-2.

Les auteurs rapportent des réponses de seconde harmonique très différentes selon l'échantillon : le verre de Suprasil 300[®] contenant le taux le plus faible d'impuretés présente une réponse 6 fois inférieure à celle du Suprasil B[®] et 300 fois plus faible que l'Infrasil[®] plus riches en cations. Ces disparités vont de pair avec de plus grandes épaisseurs de la zone I (Figure I-3b) ainsi qu'une contribution de signe opposé venant du bulk. Les différences d'épaisseurs s'expliquent par le fait que l'état d'équilibre lors du poling est atteint dès lors que le champ appliqué, est écranté par le champ induit par la migration des porteurs de charges. Avec une densité de charge plus faible (cas sur Suprasil 300[®]), il est alors nécessaire pour les charges de migrer sur une plus grande distance pour compenser la tension appliquée pendant le traitement et donc induire un champ comparable à ceux induits dans les autres verres. Le champ est donc

reparti sur une plus grande distance et en partie compensé par une réponse du bulk, résultant en une réponse SHG plus faible.

Tableau I-2. Composition des différentes silices testées par Dussauze *et al.*^[20] et les résultats de l'étude de la seconde harmonique dans ces verres.

		Infrasil®	Suprasil 2B®	Suprasil 300®
Concentration d'impuretés (ppm)	OH	≤ 8	≤ 1000	≤ 1
	Na	1	≤ 0,01	≤ 0,01
	Li	1	≤ 0,001	≤ 0,001
	K	0,8	≤ 0,01	≤ 0,01
Intensité SHG relative		1	1 :50	1 :300
Épaisseur de la zone I (μm)		4	140	60
Contribution du bulk à la réponse SHG		non	oui	oui

Nous avons évoqué les principes clefs du traitement de polarisation thermique mis en avant par les études réalisées sur le modèle simple de la silice. Portons donc maintenant notre attention sur des verres plus complexes, présentant des concentrations de porteurs de charge bien plus importantes.

2.4. Migration des charges dans les verres riches en cations

2.4.a. *Calcul des charges déplacées vs calcul des charges participant au champ*

Les premiers travaux sur le traitement de polarisation thermique des verres silicates riches en cations (de l'ordre de 20 wt.% Na₂O par exemple)^[22] ont été réalisés par Carlson *et al.*^[22-24] Les auteurs observent par différentes techniques d'analyse de composition, une couche de quelques microns d'épaisseur totalement vidée de son sodium. Ce résultat a été ensuite vérifié par de nombreuses autres équipes.^[25-27]

Pour illustrer ce qu'implique le déplacement d'une telle quantité de charges, prenons l'exemple du travail de Dussauze *et al.* en 2007 sur la polarisation thermique de verres de borophosphate de niobium et sodium.^[28] Dans ces verres, la migration du sodium a été confirmée par l'analyse de la tranche des verres polarisés par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ; cette technique a permis de mesurer l'épaisseur de la zone vidée en sodium.^[26]

L'épaisseur de cette zone, z_0 , telle qu'elle est prédite par l'équation (I-31), permet de calculer la densité de charge dans cette zone :

$$\rho = \frac{2\epsilon V_{app}}{z_0^2} \quad (I-36)$$

Les auteurs évaluent ainsi la densité de charge à l'origine de la non linéarité à $5 \cdot 10^4 \text{ C/m}^3$.

Cependant, dans ce verre la concentration en sodium est de l'ordre de 10^{27} ions/m³, ce qui donne une densité de charge de 10^8 C/m^3

Il y a donc environ quatre ordres de grandeurs entre, le nombre de charges initialement présentes dans le verre et déplacées lors du traitement, et le nombre de charges qui participent en réalité au champ électrique à l'origine de la non linéarité. Ce résultat met en évidence l'existence de mécanismes compensant une très grande partie de ces charges.

2.4.b. Mécanismes de compensation en fonction du type d'électrode

Deux types de mécanismes sont à distinguer selon le type d'électrode utilisée lors du traitement.

(1) Dans le cas où l'anode est dite ouverte, c'est-à-dire que les échanges entre l'atmosphère et la surface du verre sont possibles, le départ des charges positives au cours du poling est compensé par une injection d'espèces chargées.^[29,30] Il est très probable qu'il s'agisse d'ions $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$. En effet, les profils de concentration en hydrogène mesurés sous l'anode suggèrent une accumulation d'hydrogène dans cette zone.^[30] De plus, une augmentation de la signature spectrale des liaisons Si-OH est mise en évidence sous l'anode lors de traitements effectués sous air, c'est-à-dire dans des conditions d'anode ouverte.^[29] Ce processus peut être décrit comme un procédé d'échange ionique assisté par un champ électrique.

(2) Lorsque l'injection de charges positives n'est pas possible (anode bloquante), c'est-à-dire lorsque le contact verre/anode l'empêche ou encore que l'atmosphère est contrôlée (vide ou atmosphère inerte), il faut envisager le déplacement en sens opposé de charges négatives pour contrebalancer le départ des positives. De nombreuses études ont mis en avant la présence d'oxygène moléculaire (O_2) piégé dans la matrice vitreuse lors d'un poling en électrode bloquante.^[29,31-33] Il s'agit là d'un témoin des mécanismes de compensations à l'œuvre dans cette configuration de traitement.

Si dans le cas de l'électrode ouverte, l'injection de cations est globalement admise par toute la communauté, ce n'est pas le cas ici et plusieurs hypothèses quant à la formation de O_2 s'opposent.

Carlson *et al.* proposent une migration des oxygènes non pontants (charges négatives induites par le départ des cations alcalins) vers l'anode.^[23] Ils se recombineraient ensuite et un dégazage sous la forme de O₂ serait observé. Dans cette étude, les auteurs s'appuient sur l'évolution de la concentration en O₂ dans l'enceinte de poling (mesurée au spectromètre de masse) qu'ils corrèlent avec la quantité de courant mesurée simultanément durant le traitement. Cependant, comme le font remarquer Krieger *et al.*,^[25] il est difficile d'exclure la possibilité que de l'eau résiduelle atteigne l'électrode et subisse une électrolyse, créant ainsi le dioxygène mesuré.

D'un autre côté, il faut aussi remarquer que Carlson *et al.* réalisent leur traitement de polarisation dans des conditions assez extrêmes (jusqu'à 500 °C) et qu'il n'est pas exclu qu'à ces températures la migration des oxygènes non pontants puisse avoir lieu.

De nombreux travaux soutiennent l'hypothèse de la migration de l'oxygène vers l'anode et d'un éventuel dégazage d'O₂ à l'anode.^[22,23,28,34-37] Les arguments les plus convaincants viennent de la communauté du collage moléculaire, qui utilise, comme déjà évoqué, le même procédé pour des applications, non pas dans le domaine de l'optique non linéaire, mais plutôt pour la microélectronique. On peut citer l'exemple de Nitsche *et al.* qui ont déposé une couche mince d'aluminium employée comme anode sur un verre silicate.^[34] En utilisant la technique de diffusion élastique de l'ion (ERDA – *Elastic Recoil Detection Analysis*), ils ont pu mesurer in situ le profil de composition des différents éléments. La Figure I-5 a été extraite (et modifiée) de leurs travaux. On peut y voir la concentration en aluminium et en oxygène en fonction de la profondeur avant et après traitement. On remarque une accumulation d'oxygène dans l'électrode (sur une épaisseur de quelques nanomètres) à l'interface verre/électrode après traitement pouvant suggérer la migration de l'oxygène du verre, vers l'électrode. La réaction de l'oxygène venant du verre avec l'aluminium de l'électrode constituerait le mécanisme à l'origine du collage moléculaire.

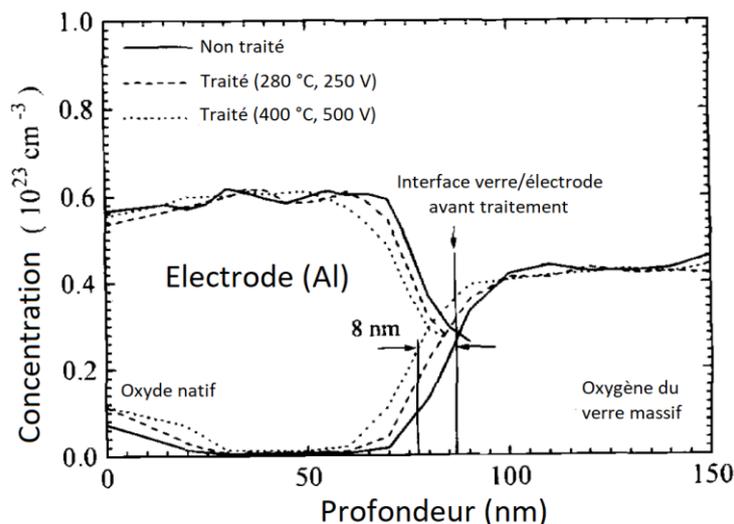


Figure I-5. Profils, réalisés dans la profondeur de l'anode et de l'échantillon, de la concentration en oxygène et en aluminium démontrant, selon Nitsche *et al.* la migration de l'oxygène du verre vers l'anode.^[34]

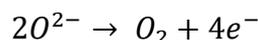
La seconde hypothèse proposée, pour expliquer la formation d'oxygène moléculaire dans la couche polarisée, est celle d'un procédé purement électronique au cours duquel les électrons issus des oxygènes non pontant migrent jusqu'à l'anode, tandis que les atomes d'oxygène restent stationnaires. Ces derniers se recombineraient ensuite pour former O₂.

Cette hypothèse a été proposée par Kireger *et al.*^[25] De façon plutôt cocasse, c'est une expérience très similaire à celle évoquée précédemment que les auteurs utilisent pour prouver précisément le contraire : l'absence d'une migration de l'oxygène moléculaire induite par le poling thermique. Les auteurs déposent sur un verre silicate une électrode bloquante constituée de deux couches successives déposées par évaporation (aluminium puis cuivre). Après le traitement, ils analysent de façon quantitative (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) la région sub-anodique sans enlever la couche d'aluminium-cuivre servant d'électrode. Ainsi deux façons de vérifier la migration de l'oxygène sont à leur disposition : rechercher une zone de déplétion en oxygène dans le verre proche de l'interface verre/électrode, et rechercher de l'oxygène dans le métal à cette même interface. Ils n'observent, ni déplétion en oxygène dans le verre, ni signe d'une réaction ayant eu lieu entre l'aluminium de l'électrode et de l'oxygène qui aurait été libéré par le verre. Les auteurs concluent donc à un procédé purement électronique.

Il faut noter que les deux groupes de recherche effectuent leurs traitements de polarisation à des températures assez différentes : de 280 à 400 °C pour Nitsche *et al.* et à 150 °C pour Krieger *et al.* Il est envisageable que la température ait une influence sur la

migration de l'oxygène et que les deux cas – migration ou non – soient envisageables. Quoiqu'il en soit, une réponse définitive peut difficilement être donnée à ce stade.

Des travaux plus récents^[33] proposent des mécanismes impliquant des anions d'oxygène résultant de réarrangements structuraux induits par le départ des cations. L'oxydation de ces anions générerait alors l'oxygène moléculaire ainsi qu'un courant électronique :



Redkov *et al.* considèrent assez peu probable l'interaction directe de deux anions et envisagent plutôt un ensemble de réactions intermédiaires expliquant la diffusion de l'oxygène et impliquant des radicaux peroxydes.^[32] La présence de radicaux peroxydes a aussi été observée par Suzuki *et al.* par ESR (*Electron Spin Resonance*),^[37] ces derniers concluent en revanche à un dégazage de l'oxygène à l'inverse des travaux de Redkov.

Nous voyons donc que la communauté scientifique ne s'accorde pas tout à fait en ce qui concerne les mécanismes de compensations de charges impliqués dans les traitements de polarisation thermique en condition d'anode bloquante. Il apparaît que ce procédé n'est pas encore tout à fait compris. En revanche, et il n'y a pas de débat sur ce point-ci, la formation d'oxygène moléculaire accompagne le départ des cations lors du poling avec une anode bloquante. Aussi, pouvons-nous l'utiliser comme un traceur pour repérer de façon simple la zone polarisée : en spectroscopie Raman, l'oxygène moléculaire est attribué à une fine bande à 1550 cm^{-1} .

2.5. Optimisation de la réponse optique du second ordre

Nous avons vu précédemment que la réponse optique du second ordre induite par le traitement de polarisation thermique était généralement d'origine électro-optique. C'est-à-dire qu'elle dépend de deux paramètres : la susceptibilité du troisième ordre, $\chi^{(3)}$ et le champ statique, E induit par le traitement (équation (I-28)).

En conséquence, dans l'objectif d'obtenir de forts $\chi^{(2)}$ beaucoup d'études se sont portées sur la polarisation thermique de compositions vitreuses à forts $\chi^{(3)}$. Avant d'examiner les résultats de ces études, discutons de l'évolution de ce paramètre en fonction des différentes familles de verres.

2.5.a. Susceptibilité du troisième ordre

En premier lieu, définissons le terme n_2 ou indice non linéaire. En effet, c'est souvent à lui qu'il est fait référence plutôt qu'au $\chi^{(3)}$. Ces deux termes sont liés de la façon suivante^[38] :

$$n_2 = \frac{12\pi}{n} \text{Re}\chi_{1111}^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) \quad (\text{I-37})$$

Ainsi, regarder l'évolution de ce paramètre revient à étudier celle de la susceptibilité du troisième ordre.

Plusieurs phénomènes contribuent à n_2 , en particulier une réponse d'origine électronique et une autre d'origine nucléaire. La réponse électronique est liée à la distorsion non linéaire du nuage électronique. La réponse nucléaire, quant à elle, est liée à une réponse plus lente induite par les mouvements des noyaux. On peut se représenter ces réponses comme une réponse liée à la densité d'électrons disponibles, pour la réponse électronique et une réponse liée aux arrangements structuraux, pour la réponse nucléaire.

Il a été démontré, qu'en première approximation, la valeur de n_2 suit la polarisabilité du verre et en particulier celles des anions – contribution électronique – ($F^- < O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-}$).^[39] Ainsi, comme présenté sur la Figure I-6, cette grandeur est faible dans les verres fluorures, intermédiaire dans les oxydes et les plus fortes valeurs d'indices non linéaires se retrouvent dans les verres chalcogénures (sulfures et sélénures).

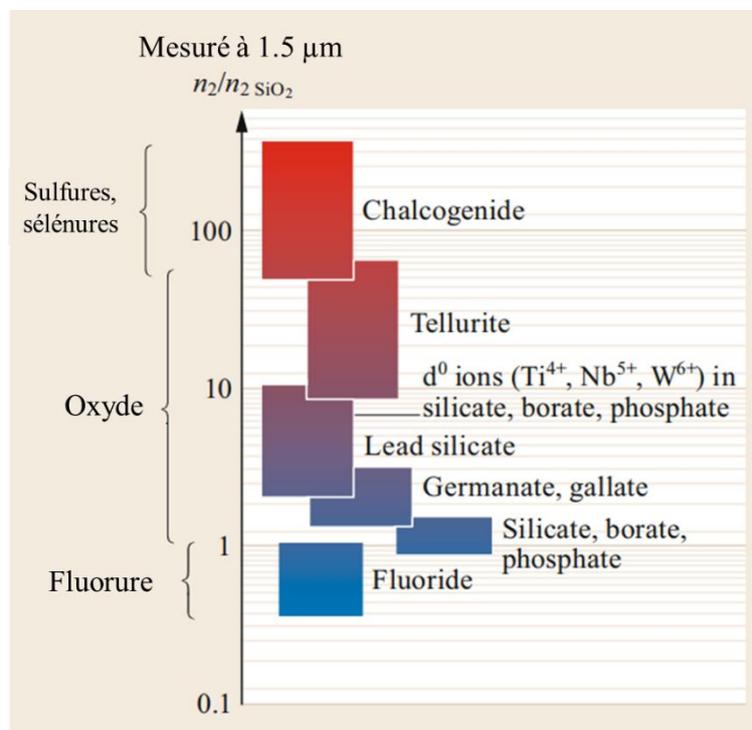


Figure I-6. Échelle représentant la non linéarité du troisième ordre (relativement à la silice) pour différentes familles de verres.^[39]

Au sein d'une même famille de verre, l'évolution de ce paramètre est assez complexe. En effet, la structure locale du matériau l'influence beaucoup. Par exemple, une augmentation de la quantité d'oxygènes non-pontants, générée par l'introduction d'alcalins, va induire une hausse de ce paramètre du fait de la plus forte polarisabilité des oxygènes non pontant (charge négative) comparés aux oxygènes pontants.^[39]

Il a aussi été montré que les ions d^0 tels que le niobium ou le titane, introduits dans des verres d'oxydes (silicates, phosphates, borates) augmentaient de façon significative n_2 .^[40,41] L'ajout de ces ions a un effet sur la réponse électronique mais aussi nucléaire du fait des arrangements structuraux de ces métaux de transition ; par exemple le niobium s'organise sous la forme d'un réseau tridimensionnel d'entités NbO_6 et il a été démontré que cette organisation augmentait l'indice non linéaire.^[39]

Les verres chalcogénures, comme on peut le voir sur l'échelle de la Figure I-6, constituent la famille de verre présentant les indices non linéaires les plus importants, de l'ordre de 80 à 500 fois plus importants que celui de la silice.^[39] Au vu de cette échelle, il semblerait qu'ils soient les candidats idéaux pour présenter une réponse du second ordre maximisée après traitement. Viendraient ensuite les tellurites, puis les oxydes avec une grande quantité d'ions d^0 et finalement les silicates et les verres au fluore. Il apparaît cependant, que l'évolution de la réponse du second ordre n'est pas aussi direct.

2.5.b. Susceptibilité du second ordre induite par poling

Le poling thermique de verres appartenant à toutes les familles de verres évoquées a déjà été testé. Les valeurs de susceptibilité du second ordre induites par le traitement et mesurées sur de nombreux types de verres sont regroupées dans le Tableau I-3.

Regardons les susceptibilités mesurées sur les verres chalcogénures. On peut voir que l'on trouve dans ces compositions, les valeurs les plus fortes rapportées à ce jour avec 7 et 8 pm/V.^[42,43] On pourrait alors être tenté de penser que l'échelle de $\chi^{(3)}$ est un moyen fiable pour prévoir le $\chi^{(2)}$. Cependant, pour d'autres verres de chalcogénures (présentant même des compositions assez similaires), les susceptibilités rapportées sont un à deux ordres de grandeur inférieurs.^[44-46] De plus, il a été démontré que l'un des problèmes principaux des verres chalcogénures résidait dans la stabilité temporelle de la réponse induite.^[47,48] Cette dernière a été améliorée en ajoutant un alcalin dans la matrice vitreuse ; les changements structuraux que sa migration induit, ont permis de stabiliser la réponse à des échelles de temps plus importantes en passant de quelques jours pour les verres sans sodium à plus d'un an avec.^[44] Cette réponse reste pourtant faible (0.3 pm/V).

Tableau I-3. Exemples de susceptibilités du second ordre mesurées sur des verres ou des matériaux amorphes après poling thermique pour différents types de verres. Cette liste n'est pas exhaustive mais elle balaye une grande partie des types de verres dont la polarisation thermique a été étudiée.

	Composition ou type de verre	Valeur de $\chi_{zzz}^{(2)}$ (longueur d'onde de la mesure)
Verres d'oxydes	Silice	1 pm/V ^[7] et 0.004-0.3 pm/V (1.06 μm) ^[20]
	Fibre germanosilicate	0.2 pm/V (1.06 μm) ^[49]
	20Na ₂ O-80(0.35Nb ₂ O ₅ -0.65GeO ₂)	0.6 pm/V (1.06 μm) ^[33]
	Borophosphate de niobium et sodium (BPN)	4-5 pm/V (1.06 μm) ^[26,50,51]
	BPN (couches minces)	3 pm/V (1.06 μm) ^[52]
	70GeO ₂ -10Na ₂ O-20Ta ₂ O ₅	0.3 pm/V (1.5 μm) ^[53]
	Tellurites	0.2-1.5 pm/V (1.06 μm) ^[54-57]
	Tellurites au tungstène	2.1 pm/V (1.06 μm) ^[58]
Verres de chalcogénures	0.95Ta ₂ O ₅ -0.05Na ₂ O (couches minces)	0.2 pm/V (1.5 μm) ^[59]
	Ge ₂₅ Sb ₁₀ S ₆₅	8 pm/V (1.9 μm) ^[43]
	Ge _{22.5} Sb ₁₀ S _{67.5} + 3 mol.% Na ₂ S	0.1-0.3 pm/V (1.5 μm) ^[44]
	Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅	4-5 pm/V (1.9 μm) ^[47]
	As ₃₄ Ge ₆ Na ₂ S ₅₈	0.05 pm/V (1.5 μm) ^[45]
	As ₂ S ₃ couches minces	0.6 pm/V (1.5 μm) ^[46]
	60GeS ₂ -20Ga ₂ S ₃ -20KBr	7 pm/V (? μm) ^[42]

Il apparait donc que la capacité du verre à supporter l'implémentation d'un champ électrique important, est tout aussi cruciale que sa réponse non linéaire (n_2). En effet, dans des verres tels que les borophosphates de sodium et niobium, qui présentent des indices non linéaires intermédiaires, une réponse allant jusqu'à 5 pm/V a pu être induite.^[26,50,51] Cette réponse est particulièrement stable (plusieurs années). En revanche, si dans ces verres, le sodium est remplacé par le calcium ou le barium, la réponse diminue d'un ordre de grandeur (0.2-0.3 pm/V).^[60,61]

Ces considérations révèlent l'importance de la compréhension des mécanismes à l'œuvre lors du poling thermique. De plus, elles mettent en évidence, la contribution importante qu'ont apportée les chimistes du verre au poling thermique. Le développement de compositions de verres, pensées pour le poling, a permis de gagner presque deux ordre de grandeurs sur la

susceptibilité du second ordre induite par le poling (de 0.1 pm/V pour la silice à presque 10 pm/V dans certains verres chalcogénures).

Nous allons maintenant, pour terminer cette vue d'ensemble du traitement de polarisation thermique, donner quelques exemples de structuration des propriétés de surfaces de verres par impression poling.

2.6. Impression poling

Dans les cas évoqués ci-dessus, les traitements de polarisation thermiques ont été réalisés à l'aide d'électrodes que nous qualifierons d'homogènes ; c'est-à-dire qu'elles sont partout conductrices et ne présentent pas de structures. Cependant, pour des applications concrètes, il est très intéressant de structurer à des échelles micrométriques les propriétés de surface des verres.

Deux stratégies peuvent alors être envisagées. La première consiste à polariser toute la surface de façon uniforme, puis, dans un second temps, à la dépolariser de façon sélective par irradiation laser.^[62] La seconde, qui est celle qui nous intéresse ici, consiste à utiliser l'électrode comme un tampon permettant de transférer les structures qu'elle présente à la surface de l'échantillon polé. Nous citerons quelques exemples de propriétés optiques ou chimiques contrôlées par ce biais.

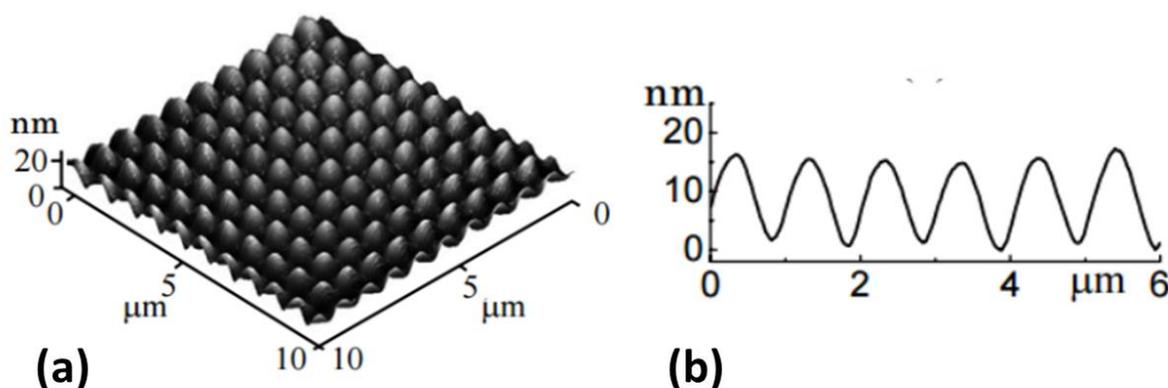


Figure I-7. (a) Image AFM de la surface d'un verre sodocalcique après un traitement de polarisation thermique réalisé avec une électrode structurée et (b) le profil extrait de cette image.^[63]

Plusieurs auteurs ont rapporté des modifications topologiques induites par le poling.^[63-65] Takagi *et al.* ont notamment développé une technique de micro-impression et ont pu imprimer des reliefs d'une centaine de nanomètres avec une précision dans le plan de l'ordre du micron.^[64] Lipovskii *et al.*, en utilisant une grille métallique comme électrode, démontrent une variation de topologie de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'image AFM de la surface

du verre Soda-Lime[®] sur lequel leur traitement a été réalisé est présentée Figure I-7. Les auteurs impriment de cette façon les motifs de l'électrode à la surface du verre. Ils associent cette variation de topologie à la déformation de la matrice vitreuse induite par le départ des cations alcalins et leur substitution par des ions H^+ . Des reliefs un peu plus importants (jusqu'à $1.2 \mu m$) peuvent être obtenus en faisant suivre le traitement de polarisation d'une attaque chimique (attaques acides, *reactive ion etching* ...).^[65-68]

Les attaques chimiques que nous venons d'évoquer, révèlent une modification de la réactivité de surface après traitement. Cette variation de la réactivité a notamment été étudiée par Lepicard *et al.* sur des verres borosilicates.^[69,70] Les auteurs observent que lorsque l'échantillon traité est mis à l'air, la zone polarisée réagit avec l'eau ambiante pour former de l'acide borique. La partie non polée de l'échantillon, elle, reste inchangée. Ils démontrent cette propriété à l'échelle centimétrique (avec une électrode homogène), mais arrivent aussi à structurer la réactivité de surface de leur verre à l'échelle micrométrique, comme le met en évidence l'image optique de la Figure I-8.

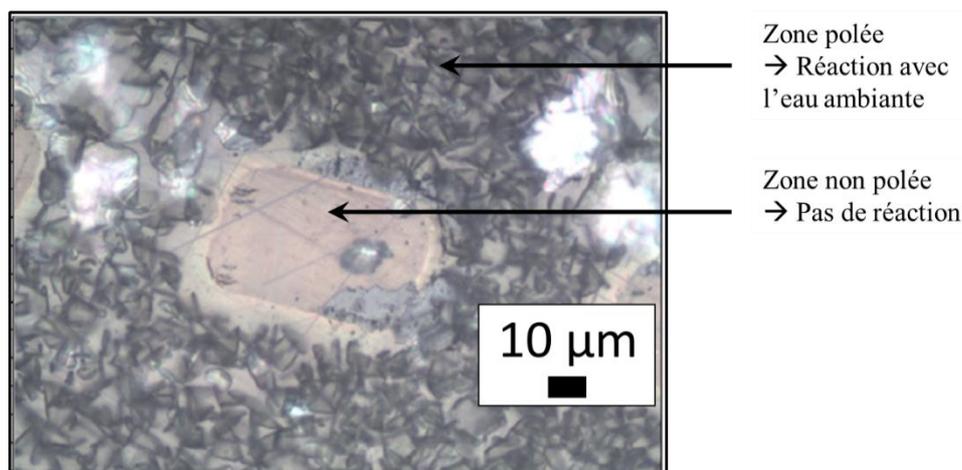


Figure I-8. Image optique de la surface d'un échantillon borosilicate polarisé avec une électrode structurée laissé à l'air après le traitement. Le rectangle nommé « zone non polée » correspond à la zone qui n'était pas en contact avec l'électrode lors du traitement.^[70]

Le contrôle de la réactivité de surface à l'échelle micrométrique ouvre de nombreuses possibilités dans le domaine des « substrats intelligents ».

Le poling thermique est aussi, comme nous l'avons vu dans toute cette section, un outil pour contrôler les propriétés optiques des verres. On peut citer l'exemple de Lepicard *et al.* qui ont tiré parti de la variation d'indice induite par la migration du sodium dans des verres de chalcogénures au sodium, pour fabriquer des matrices de microlentilles. La Figure I-9 présente la mesure de variation d'indice à la surface de l'échantillon polé (Figure I-9a) ainsi que l'intensité lumineuse à la surface de l'échantillon (Figure I-9b) et dans le plan focal des

microlentilles générées (Figure I-9c). Cela permet d'envisager la conception de dispositifs optiques intéressants pour des applications dans l'infrarouge. En effet, placée devant un détecteur, cette matrice de microlentille peut permettre de focaliser l'intensité lumineuse sur chaque pixel du détecteur. Ainsi, l'information lumineuse est entièrement collectée.

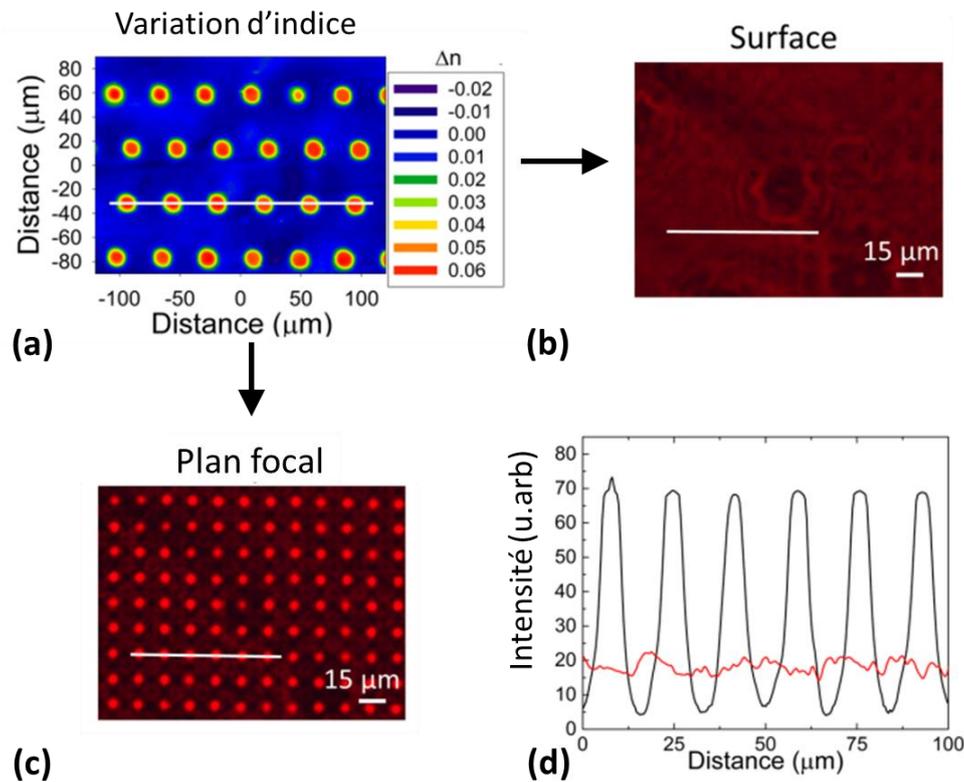


Figure I-9. (a) Variation de l'indice mesurée au PHASICS d'une matrice de microlentilles imprimée à la surface d'un verre chalcogénure dopé au sodium. (b) Intensité lumineuse mesurée à la surface de l'échantillon et (c) dans le plan focal des microlentilles démontrant le pouvoir focalisant de ces lentilles. (d) Comparaison des profils de l'intensité lumineuse à la surface (en rouge) et dans le plan focal (en noir) enregistrés le long de la ligne blanche dans (b) et (c).^[71]

Et enfin, pour terminer, le poling structuré permet de contrôler à l'échelle microscopique la réponse de seconde harmonique.^[72,73] À l'aide d'une électrode présentant une alternance de zones conductrices et non conductrices, Dussauze *et al.* ont démontré une maîtrise spatiale de la géométrie de la réponse. Ils démontrent la précision et l'efficacité de leur traitement en réalisant un réseau de diffraction de seconde harmonique à la surface d'un verre borophosphate de niobium et sodium (Figure I-10).^[73]

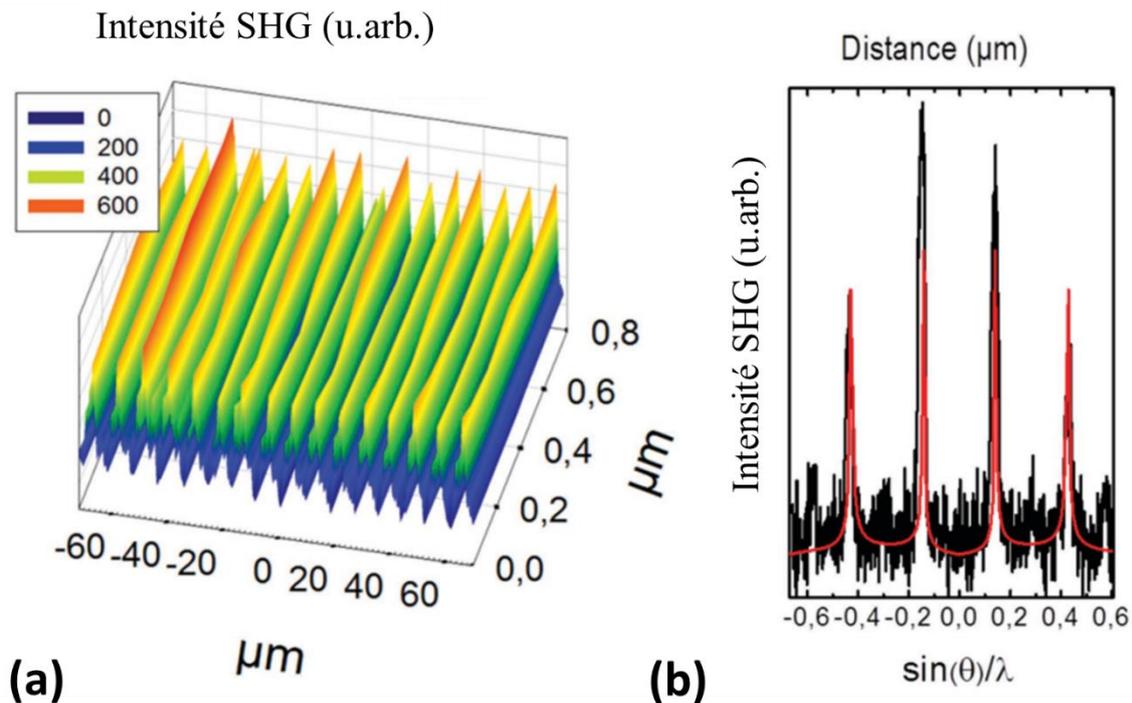


Figure I-10. Réseau de diffraction de seconde harmonique imprimé par poling thermique à la surface d'un verre de borophosphate de sodium et niobium : (a) intensité de seconde harmonique mesurée par microscopie SHG démontrant la structuration périodique de la réponse SHG et (b) diffraction de seconde harmonique mesurée en transmission (en noir) avec ce réseau, la courbe rouge correspond au motif de diffraction calculé avec le modèle présenté par les auteurs.^[73]

Avec cette vue d'ensemble, nous avons pu constater que le poling thermique, employé comme un procédé d'impression, peut permettre de structurer tout un panel de propriétés optiques et physico-chimiques à la surface des verres. Ces propriétés et les applications potentielles en découlant dépendent fortement de la famille vitreuse ainsi que de la composition des verres polarisés. Il est donc crucial de bien comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que d'avoir une bonne maîtrise de la chimie de verre de façon à adapter le verre à l'application envisagée.

3. Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les concepts d'optiques non linéaires nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. En particulier, nous pourrions retenir le tenseur de la susceptibilité du second ordre d'une symétrie $C_{\infty v}$ ainsi que la notion de longueur de cohérence que nous réutiliserons plus loin.

Le principe de la polarisation thermique a été présenté avec le cas de la silice puis, celui des verres plus riches en cations. Nous avons discuté des différents paramètres à l'origine d'une forte réponse du second ordre à savoir la susceptibilité du troisième ordre et la capacité à stabiliser un fort champ électrique. Cela nous a donné l'occasion de présenter une vue d'ensemble des valeurs de susceptibilité du second ordre induites par polarisation thermique dans les différentes familles de verres.

Finalement, nous avons passé en revue quelques exemples de propriétés de surfaces (optiques et physico-chimiques) contrôlées par impression poling.

Cette section nous a aussi permis de mettre en avant l'importance de maîtriser la chimie du verre ainsi que les mécanismes mis en jeu durant le traitement, de façon à faire le pont entre les deux domaines de l'optique et de la chimie de façon à choisir le système vitreux adapté à l'application envisagée.

4. Références

- [1] T. Verbiest, K. Clays, V. Rodriguez, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [2] G. Wallis, D. I. Pomerantz, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 3946.
- [3] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493.
- [4] U. Österberg, W. Margulis, *Opt. Lett.* **1986**, *11*, 516.
- [5] D. Z. Anderson, V. Mizrahi, J. E. Sipe, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 796.
- [6] R. H. Stolen, H. W. K. Tom, *Opt. Lett.* **1987**, *12*, 585.
- [7] R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. Brueck, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1732.
- [8] T. G. Alley, S. R. J. Brueck, M. Wiedenbeck, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6634.
- [9] A. L. C. Triques, C. M. B. Cordeiro, V. Balestrieri, B. Lesche, W. Margulis, I. C. S. Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2496.
- [10] A. von Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, M. Geller, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 568.
- [11] P. Thamboon, D. M. Krol, *J. Appl. Phys.* **2002**, *93*, 32.
- [12] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 45.
- [13] L. Dalton, in *Polym. Photonics Appl. I* (Ed.: K.-S. Lee), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2002**, pp. 1–86.
- [14] P. Labbé, A. Donval, R. Hierle, E. Toussaere, J. Zyss, *Comptes Rendus Phys.* **2002**, *3*, 543.
- [15] P. G. Kazansky, P. S. J. Russel, *Opt. Commun.* **1994**, *110*, 611.
- [16] C. Cabrillo, G. J. Cuello, P. García-Fernández, F. J. Bermejo, V. Pruneri, P. G. Kazansky, S. M. Bennington, W. S. Howells, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4361.
- [17] Y. Quiquempois, N. Godbout, S. Lacroix, *Phys Rev A* **2002**, *65*, 043816.
- [18] T. M. Proctor, P. M. Sutton, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 212.
- [19] Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, *22*, 598.
- [20] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, T. Cardinal, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2012**, *3*, 309.
- [21] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthelage, P. Bernage, P. Niay, M. Douay, *Opt. Commun.* **2000**, *176*, 479.
- [22] D. E. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 291.
- [23] D. E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 337.
- [24] D. E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 295.
- [25] U. K. Krieger, W. A. Lanford, *Proc. Ninth Univ. Conf. Glass Sci.* **1988**, *102*, 50.

- [26] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, F. Adamietz, *Opt. Express* **2005**, *13*, 4064.
- [27] T. Cremoux, M. Dussauze, E. Fargin, T. Cardinal, D. Talaga, F. Adamietz, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3716.
- [28] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14560.
- [29] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E. I. Kamitsos, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12754.
- [30] C. M. Lepienski, J. A. Giacometti, G. F. Leal Ferreira, F. L. Freire, C. A. Achete, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *159*, 204.
- [31] A. V. Redkov, V. G. Melehin, V. V. Statcenko, A. A. Lipovskii, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *409*, 166.
- [32] A. V. Redkov, V. G. Melehin, A. A. Lipovskii, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17298.
- [33] G. Guimbretière, M. Dussauze, V. Rodriguez, E. I. Kamitsos, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 171103.
- [34] P. Nitzsche, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1755.
- [35] E. C. Ziemath, V. D. Araújo, C. A. Escanhoela, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 054912.
- [36] D. Möncke, M. Dussauze, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, *Phys. Chem. Glas.* **2009**, *50*, 8.
- [37] T. Suzuki, J. Anzai, Y. Takimoto, K. Uraji, K. Yamamoto, J. Nishii, *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *452*, 125.
- [38] M. J. Weber, D. Milam, W. L. Smith, *Opt. Eng.* **1978**, *17*, 463.
- [39] M. Dussauze, T. Cardinal, in *Springer Handb. Glass* (Eds.: J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 193–225.
- [40] T. Cardinal, Propriétés Optiques Non Linéaires Des Verres Borophosphatés de Titane Ou de Niobium, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **1997**.
- [41] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 597.
- [42] R. Jing, Y. Guang, Z. Huidan, C. Guorong, K. Tanaka, K. Fujita, S. Murai, Y. Tsujiiie, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3492.
- [43] M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, J.-L. Adam, O. Bohnke, C. Duverger, A. Moréac, H. Zeghlache, A. Kudlinski, G. Martinelli, Y. Quiquempois, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3284.
- [44] A. Lepicard, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Opt. Mater. Express* **2018**, *8*, 1613.

- [45] W. T. Shoulders, J. Novak, M. Dussauze, J. D. Musgraves, K. Richardson, *Opt. Mater. Express* **2013**, *3*, 700.
- [46] Y. Quiquempois, A. Villeneuve, D. Dam, K. Turcotte, J. Maier, G. Stegeman, S. Lacroix, *Electron. Lett.* **2000**, *36*, 733.
- [47] H. Zeghlache, M. Guignard, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, V. Nazabal, F. Smektala, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 084905.
- [48] M. Dussauze, X. Zheng, V. Rodriguez, E. Fargin, T. Cardinal, F. Smektala, *Opt Mater Express* **2012**, *2*, 45.
- [49] P. G. Kazansky, L. Dong, P. St. J. Russell, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 701.
- [50] M. Dussauze, E. Fargin, A. Malakho, V. Rodriguez, T. Buffeteau, F. Adamietz, *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 1417.
- [51] A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, B. Lazoryak, V. Rodriguez, F. Adamietz, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1888.
- [52] M. Dussauze, A. Malakho, E. Fargin, J. P. Manaud, V. Rodriguez, F. Adamietz, B. Lazoryak, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 013108.
- [53] G. Poirier, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Karam, T. Cardinal, E. Fargin, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 26528.
- [54] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 2046.
- [55] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *Opt. Electr. Prop. Glas.* **1996**, *203*, 49.
- [56] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *185*, 123.
- [57] C. Lasbrugnas, P. Thomas, O. Masson, J. C. Champarnaud-Mesjard, E. Fargin, V. Rodriguez, M. Lahaye, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 775.
- [58] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 251.
- [59] A. S. K. Tong, F. Bondu, G. Senthil Murugan, J. S. Wilkinson, M. Dussauze, *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 015104.
- [60] A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, O. Bidault, V. Rodriguez, F. Adamietz, B. Poumellec, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1156.
- [61] B. Ferreira, E. Fargin, J. P. Manaud, G. L. Flem, V. Rodriguez, T. Buffeteau, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *343*, 121.
- [62] J. C. Ng, P. R. Herman, L. Qian, *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 195.
- [63] P. Brunkov, V. Goncharov, V. Melehin, A. Lipovskii, M. Petrov, *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2009**, *7*, 617.
- [64] H. Takagi, S. Miyazawa, M. Takahashi, R. Maeda, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 024003.

-
- [65] A. N. Kamenskii, I. V. Reduto, V. D. Petrikov, A. A. Lipovskii, *Opt. Mater.* **2016**, *62*, 250.
- [66] N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, K. Harada, S. Funatsu, J. Nishii, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 083514.
- [67] I. Reduto, A. Kamenskii, P. Brunkov, V. Zhurikhina, Y. Svirko, A. Lipovskii, *Opt. Mater. Express* **2019**, *9*, 3059.
- [68] S. E. Alexandrov, A. A. Lipovskii, A. A. Osipov, I. V. Reduto, D. K. Tagantsev, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 111604.
- [69] A. Lopicard, T. Cardinal, E. Fargin, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22999.
- [70] A. Lopicard, T. Cardinal, E. Fargin, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *664*, 10.
- [71] A. Lopicard, F. Bondu, M. Kang, L. Sissen, A. Yadav, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 7388.
- [72] G. Yang, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, N. Marquestaut, K. L. N. Deepak, D. Grojo, O. Uteza, P. Delaporte, T. Cardinal, E. Fargin, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 043105.
- [73] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lopicard, M. Chafer, T. Cardinal, E. Fargin, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 929.





Chapitre II- Techniques expérimentales

Sommaire du chapitre

Chapitre II- Techniques expérimentales.....	49
1. Synthèse des matériaux.....	53
1.1. Verres massifs borophosphates de niobium et sodium.....	53
1.2. Couches minces niobates.....	54
1.3. Verres de chalcogénures.....	55
2. Traitement de polarisation thermique.....	55
2.1. Montage expérimental.....	55
2.2. Préparation des électrodes.....	57
3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	57
3.1. Mesure de la densité.....	57
3.2. Mesure de la température de transition vitreuse par DSC.....	58
3.3. Mesures de compositions.....	58
3.4. Profils de composition par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	59
3.5. Microscopie à force atomique.....	59
4. Mesures optiques.....	61
4.1. Mesures de l'indice de réfraction.....	61
4.2. Mesure du profil de la variation d'indice.....	65
4.3. Quantification du signal de seconde harmonique.....	66
5. Spectroscopies optiques.....	71
5.1. Infrarouge.....	71
5.2. Diffusion Raman.....	73
5.3. Couplage μ -SHG/ μ -Raman.....	75
6. Calcul de la fonction d'étalement du point.....	76
7. Références.....	79

Chapitre II- Techniques expérimentales

1. Synthèse des matériaux

1.1. Verres massifs borophosphates de niobium et sodium

Une série de cinq verres borophosphates de sodium et niobium a été synthétisée. Ces verres seront nommés tout au long de ce manuscrit bpn-XNa où X est le pourcentage atomique nominal en sodium. X varie de 3 à 12 at.%.

Le bpn-10Na, de composition nominale $0.58(0.95\text{NaPO}_3+0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)+0.42\text{Nb}_2\text{O}_5$ est synthétisé à partir des poudres commerciales NaPO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et Nb_2O_5 sélectionnées pour leur pureté. Les poudres sont broyées et mélangées dans un mortier en céramique puis portées à fusion dans un creuset en platine (ouvert) à 1300 °C pendant 30 min ; le liquide est régulièrement mélangé en remuant le creuset de façon à homogénéiser le produit. La trempe s'effectue en coulant le liquide entre deux plaques de laiton à température ambiante. Le verre formé est rapidement placé au recuit sous air à 15 °C en dessous de la température de transition vitreuse (T_g), soit 625 °C pendant une nuit.

De façon à modifier le taux de sodium tout en gardant les rapports entre les autres éléments constants, d'autres précurseurs sont employés : H_3PO_3 , H_3BO_3 , Nb_2O_5 , NaPO_3 et Na_2CO_3 . H_3PO_3 est sous forme liquide tandis que les autres composés sont pulvérulents. Les poudres sont broyées et mélangées dans un mortier en céramique puis placées dans un bécher en téflon dans lequel est ajouté H_3PO_3 . Le bécher (couvert) est laissé pendant une nuit dans un bain de sable à 80 °C pour initier la réaction entre les différents éléments. Sans cette étape, les réactifs risqueraient d'endommager le creuset en platine.

Les poudres sont ensuite de nouveau broyées puis placées au four dans un creuset en platine. Un premier pallier est effectué à 120 °C pour évaporer l'eau (deux heures). Un second, d'un minimum de trois heures à 800 °C, est effectué pour évaporer les espèces carbonées.

Le mélange est porté à fusion à 1300 °C. Le liquide est régulièrement homogénéisé ce qui permet d'en vérifier à l'œil la viscosité. Pour les verres les plus faibles en sodium, il est nécessaire de réaliser la fusion à une température plus haute (jusqu'à 1400 °C) pour obtenir une viscosité similaire au moment de la trempe. Le liquide est ensuite coulé entre deux plaques de laiton et porté au recuit sous air pendant une nuit à T_g-15 °C.

Le polissage de qualité optique des verres synthétisés, permet d'obtenir des lames de verre aux faces parallèles de 1 mm d'épaisseur.

1.2. Couches minces niobates

Les couches minces ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) au sein du service commun de l'ICMCB sur un appareil Leybold L560 (1985). Détaillons rapidement le principe de cette technique de déposition.

Il s'agit d'une technique de PVD (pour *physical vapor deposition*). Une cible céramique de 3 pouces (75 mm de diamètre) épaisses de 3 mm et pures à 99.9 % achetée chez Testbourne Ltd et de composition $(100-x)Nb_2O_5+xNa_2O$ avec $x=2.5, 16, 29.2$ mol.% est placée à la cathode.

Dans l'enceinte de la machine, un gaz plasmagène (dans notre cas de l'argon) est introduit. La pression de travail est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ mbar. Une différence de potentiel est appliquée entre la cible (à la cathode) et les parois de l'enceinte donnant lieu à la création d'un plasma. Les ions argon sont accélérés par le champ électrique et amenés à percuter la cible. Les atomes à la surface de la cible sont pulvérisés lors du choc ; ils viennent alors se déposer sur le substrat placé en regard de la cible à une certaine distance (6 à 7 cm dans notre cas).

Comme la cible n'est pas conductrice, les charges s'accumulent à la surface. Pour pallier ce problème, la polarité est inversée pour permettre à la cible de se décharger ; on parle alors de pulvérisation RF, en opposition à la pulvérisation DC, qui permet de réaliser des dépôts de couches métalliques par exemple. On introduit aussi dans l'enceinte une pression d'oxygène qui permet de conserver la stœchiométrie et évite à la cible de trop s'abîmer.

Les substrats utilisés sont des lames de verre Schott Borofloat 33[®]. Elles sont nettoyées de façon consciencieuse avant la déposition : 5 min aux ultrasons dans de l'éthanol puis dans de l'acétone, séchés à l'air sec, puis nettoyés à l'isopropanol au moment de l'utilisation avant de subir un décapage ionique avec de l'argon une fois dans l'enceinte pendant 4 min ($p = 2 \cdot 10^{-3}$ mbar, 150 W). La taille maximale d'échantillon obtenue est d'environ 2 cm par 2.5 cm. Des tailles beaucoup plus importantes présenteraient un rendu assez inhomogène sur notre montage.

Les films sont déposés sous un flux de 50 sccm (avec une pression totale de 0.4 Pa) d'un mélange argon/oxygène, le pourcentage en oxygène (le gaz réactif) variant entre 3 et 10 %. Différentes puissances RF de déposition ont été testées entre 40 et 100 W. Les vitesses de dépôt dépendent de la composition de la cible, du taux d'oxygène et de la puissance RF ; elles sont globalement faibles s'étalant de 0.35 $\mu\text{m/h}$ à environ 0.03 $\mu\text{m/h}$ pour les plus faibles puissances RF. Les substrats ne sont pas chauffés au cours du procédé. Après déposition, l'épaisseur déposée est mesurée avec un profilomètre mécanique Bruker Dektak 6M.

1.3. Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures employés dans ces travaux sont synthétisés à partir Ge, Sb, S élémentaires de haute pureté (Alfa Aesar, 99.999 % de pureté). Le sodium est ajouté à partir de sulfure de sodium (Na_2S , pureté non spécifiée). Les réactifs sont conservés et pesés (synthèses de 10 g) dans une boîte à gants avec flux d'azote pour éviter des contaminations de l'atmosphère. Ils sont ensuite, toujours en boîte à gants, placés dans une ampoule en quartz (préalablement nettoyée : une nuit au bain de base, rincée à l'eau distillée, à l'eau milli-Q puis placée à l'étuve à 150 °C pendant quelques heures). L'ampoule est sortie de la boîte à gants puis rapidement placée sous vide (10^{-2} mbar) pendant une dizaine de minutes et scellée avec une torche oxygène/méthane. Elle est ensuite placée dans un four à bascule permettant d'homogénéiser le mélange ; en partant de la température ambiante le four est chauffé à 850 °C à raison d'1 °C/min. Il est essentiel que la rampe en température soit suffisamment lente pour éviter une explosion due au soufre, présent en grande quantité et s'évaporant dès 444 °C.

Après 12 h à 850 °C, le four est stabilisé en position droite et la température est baissée jusqu'à 750 °C, température à laquelle est effectuée la trempe du verre (dans de l'eau), avant que celui-ci ne soit placé au recuit pendant 6 h à $T_g - 40$ °C.

Une fois l'ampoule ouverte, un barreau de verre d'un peu plus de cinq centimètres de long et d'un centimètre de diamètre est obtenu. Il est coupé en morceaux qui sont ensuite polis pour obtenir des pastilles de verre d'un centimètre de diamètre et un millimètre d'épaisseur aux faces parallèles et présentant une surface de qualité optique.

Il est important de noter que le protocole ici présenté n'est pas constitué de procédés de purification additionnels ; de plus, entre le moment où l'ampoule est sortie de la boîte à gants et celui où elle est placée sous vide, il est envisageable que les réactifs soient en contact pour une courte durée avec de l'air. Le protocole choisi ici n'est donc pas optimal d'un point de vue de la purification, en revanche pour l'utilisation de ces verres dans le cadre des travaux ici présentés, il a été montré qu'il était suffisant.

2. Traitement de polarisation thermique

2.1. Montage expérimental

La cellule de poling utilisée dans ces travaux a été développée au sein du groupe de spectroscopie moléculaire (ISM). Elle est composée d'une enceinte hermétique permettant d'atteindre un vide primaire. Elle dispose d'une arrivée de gaz pour effectuer le traitement sous atmosphère contrôlée (dans ces travaux il s'agira d'azote). Elle est également équipée d'une

fenêtre d'observation dont on peut voir une photographie Figure II-1b. Cela rend possible des mesures optiques in situ (Raman, génération de second harmonique, émission...). En effet, la cellule est conçue pour rentrer sous un microscope. Grâce à cette fenêtre il est aussi possible d'observer le plasma généré par le traitement, le filmer ou le photographier.

Le système chauffant est constitué d'une cartouche chauffante insérée dans la pièce métallique servant aussi de cathode. Un thermocouple inséré dans cette pièce permet de contrôler la température (max ~ 350 °C), la température au niveau de l'échantillon est déduite par étalonnage préalable.

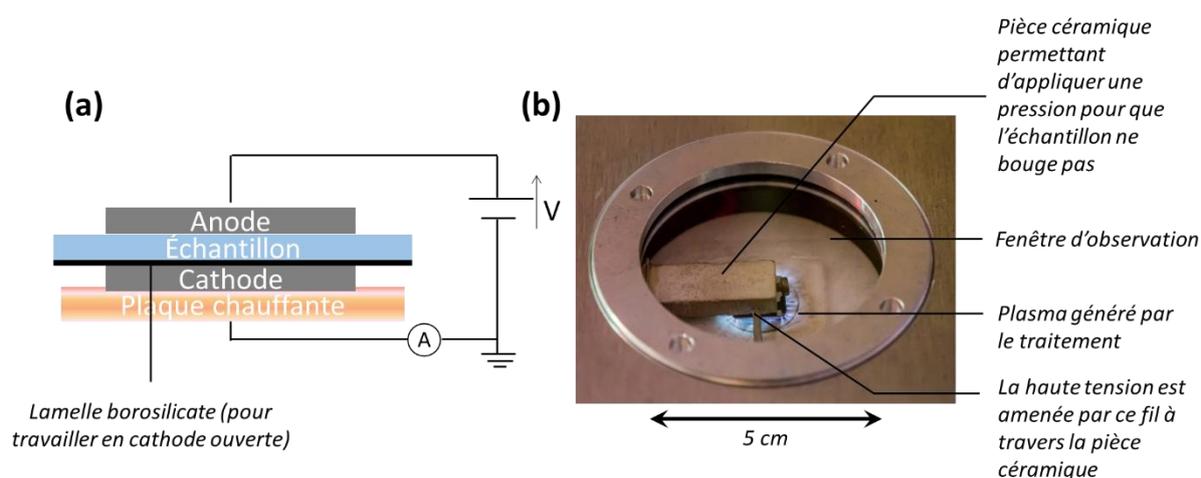


Figure II-1. (a) Schéma du poling thermique et (b) photographie de la fenêtre d'observation de la cellule de poling durant un traitement.

Lors d'un traitement de polarisation thermique, l'échantillon est placé entre une anode et une cathode (Figure II-1a). L'anode peut être structurée ou homogène ; dans ces travaux les électrodes utilisées sont constituées d'une couche mince de platine ou d'ITO (*indium tin oxide* – 100 nm et 8-12 Ω/sq) qui est à la fois conducteur et transparent. Les électrodes de platine, structurées ou non, sont achetées au laboratoire CNRS LAAS à Toulouse. Une image optique de leur surface ainsi qu'un schéma de ces électrodes sont présentés Figure II-2. Les électrodes d'ITO sont achetées chez Sigma-Aldrich et éventuellement structurées par ablation laser à l'ISM ce qui nous permet de réaliser des structures adaptées à nos besoins (voir 2.2). La cathode utilisée est un bout de wafer de silicium. Entre cette dernière et l'échantillon est placée une lamelle de microscope : cela permet d'accepter le sodium venant de l'échantillon et déplacé par le poling ainsi que d'empêcher la réduction du verre. Ainsi, la qualité optique du verre est préservée de ce côté de l'échantillon.

Le système est chauffé jusqu'à une température cible à raison de 15°C/min sous vide primaire. Un flux d'azote est introduit (6 L/min) puis après un temps suffisant pour stabiliser la température (~10 min), un champ DC est appliqué à l'échantillon (à 375 V/min). Au bout de

trente minutes, le chauffage est coupé (champ DC toujours appliqué) ; une fois le système à température ambiante, la tension est coupée.

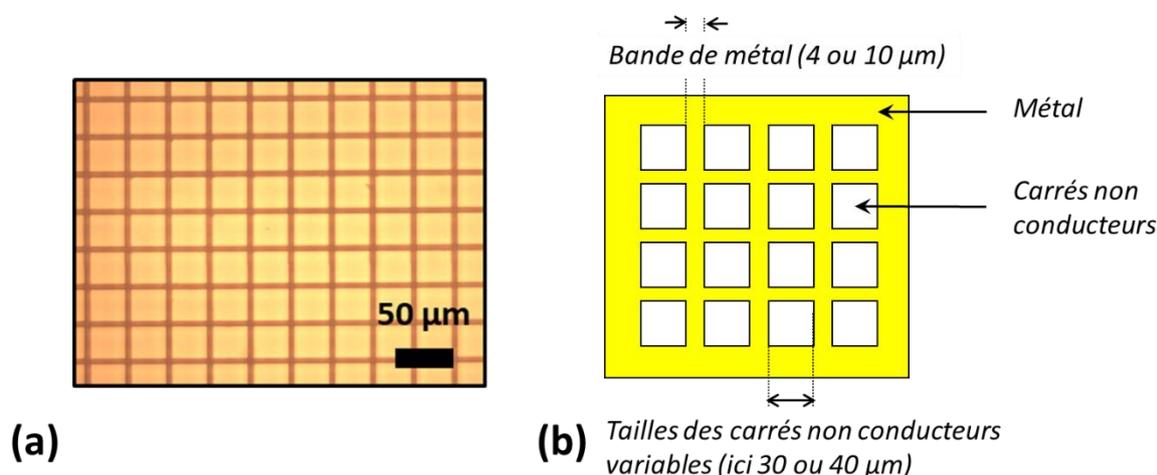


Figure II-2. (a) Image optique et (b) schéma des électrodes en platine et structurées par lithographie achetées au LAAS.

2.2. Préparation des électrodes

Des électrodes structurées peuvent être préparées au laboratoire par ablation laser sur les électrodes commerciales en ITO. Pour cela, le laser picoseconde pulsé opérant à 1064 nm du montage μ -SHG/ μ -Raman (décrit plus loin) est utilisé. L'électrode est placée sur la platine du microscope. Cette dernière est contrôlée par un programme développé par F. Adamietz qui permet l'automatisation de l'ablation laser. Différents types de motifs peuvent être réalisés : des ronds, des carrés, des lignes et même récemment des spirales de Fermat ou des cercles imbriqués.

Les paramètres (puissance laser, objectif, vitesse de la platine) sont choisis de façon à retirer sélectivement toute l'épaisseur de la couche mince d'ITO. Ainsi, des zones conductrices alternent avec des zones non conductrices. Les côtés de l'électrode sans ITO sont ensuite rendus conducteurs à l'aide d'un dépôt d'or (100 nm).

Plus de détails sur les paramètres de l'ablation laser peuvent être trouvés dans les références suivantes.^[1,2]

3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques

3.1. Mesure de la densité

La densité des verres a été mesurée d'après le principe de la poussée d'Archimède en utilisant le diéthylphthalate comme liquide de référence. Les échantillons (de quelques centimètres carrés) sont pesés de façon précise dans l'air (m_{air}) puis immergés dans le liquide

(m_{im}). La masse volumique du diéthylphtalate est parfaitement connue en fonction de la température (à 0.25 °C près). Ainsi, en vérifiant la température, on peut déterminer le volume de liquide déplacé lors de l'immersion et remonter à la masse volumique de l'échantillon :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \rho_{\text{diéthylphtalate}}(T) \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{im}}} \quad (\text{II-1})$$

Les erreurs de cette technique proviennent principalement de la mesure de la température, elle n'en reste pas moins une technique précise (erreur de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³).

3.2. Mesure de la température de transition vitreuse par DSC

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC en anglais) est une technique utilisée pour détecter les transitions thermiques du verre (transition vitreuse, cristallisations, fusion). Il s'agit de mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon de verre, de masse précisément connue, et un échantillon de référence. Ces deux échantillons sont placés dans des creusets (aluminium ou platine selon la gamme de température balayée) qui sont ensuite chauffés avec une rampe de 10 K/min (vitesse de rampe standardisée). L'appareil mesure le flux de chaleur qu'il est nécessaire de fournir pour garder les deux échantillons à la même température. Ce flux de chaleur est ensuite représenté en fonction de la température. La transition vitreuse est un processus dit endothermique, c'est-à-dire qui a besoin de chaleur pour avoir lieu à l'opposé d'un processus exothermique, qui en libère. Avec la convention adoptée ici, elle est représentée par un pic négatif. Pour déterminer de façon précise et reproductible la température de transition vitreuse (T_g), il est possible de calculer la dérivée par rapport à la température de cette courbe, la T_g correspond au minimum de cette courbe.

3.3. Mesures de compositions

Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde un échantillon, des rayons X sont produits. Ces rayons X ont une énergie (donc une longueur d'onde) caractéristique de l'élément qui les a émis. Les rayons X peuvent être analysés par un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) ou à dispersion d'énergie (EDS). La microsonde à spectrométrie X ou microsonde de Castaing utilisée (CAMECA SX100), permet une analyse en WDS et en EDS et dispose de nombreux témoins. Nous avons aussi utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) classique couplé à de l'EDS lorsque la microsonde n'était pas disponible.

L'analyse par EDS peut être réalisée en quelques minutes mais présente un fort bruit de fond qui diminue la sensibilité de l'analyse, à l'inverse l'analyse par WDS est plus sensible mais le temps d'acquisition est dix fois supérieur à celui par EDS. Dans ces techniques, on

compare l'intensité du signal émis par l'échantillon inconnu à celle du signal émis par des échantillons de référence cela permet une analyse quantitative de la composition. On parle d'analyse semi-quantitative pour l'EDS en comparaison avec la WDS qui est plus précise.

Les mesures présentées dans ces travaux ont été réalisées dans une plateforme de caractérisation des matériaux rattachée au CNRS et à l'Université de Bordeaux (PLACAMAT) par M. Lahaye et P. Legros. On notera enfin que, s'il s'agit d'une technique non destructive, étant utilisée sur un MEB, il est impératif que l'échantillon soit conducteur. Dans le cas d'un verre cela signifie une métallisation et donc, finalement, l'impossibilité de réutiliser l'échantillon.

3.4. Profils de composition par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS de son acronyme anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*, est une technique destructive d'analyse de surface. Elle consiste à bombarder à l'aide d'un faisceau d'ions primaire (O_2^+ , O^- ou Cs^+ par exemple) une surface. La matière est alors arrachée de la surface et ionisée. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés vers un spectromètre de masse pour en déterminer la composition. La surface est ainsi peu à peu creusée par le faisceau d'ions. On peut alors suivre l'intensité du signal du spectromètre de masse en fonction du temps. Une fois la mesure terminée, la profondeur du cratère ainsi formé est alors mesurée ; dans le cas où la vitesse de pulvérisation est homogène (pas de changement de matériau), cela permet de déduire la concentration élémentaire du verre en fonction de la profondeur. Ces mesures ont été réalisées à l'Université de Floride Centrale (UCF) par Mikail Klimov sur un instrument PHI Adept 1010 dynamic SIMS au *Material Characterization Facility*. Dans le cadre de ces travaux, nous utiliserons ces mesures principalement pour déterminer des épaisseurs (épaisseur de la zone sans sodium après le traitement de polarisation thermique, épaisseur de couches minces).

3.5. Microscopie à force atomique

Les mesures en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur un instrument AFM Dimensions Icon de chez Bruker avec une pointe PFQNE-AL. Deux modes ont été utilisés : le mode PF-QNM pour *Peak Force Quantitative Nanoscale Mechanical characterization* et le mode PF-KPFM pour *Peak Force Kelvin Probe Force Microscopy*. Nous utilisons le premier pour mesurer la topographie et le deuxième, le potentiel de surface.

Le mode PF-QNM, breveté par Bruker, est basé sur la mesure de courbes de force. La fréquence appliquée au levier est plus basse que sa fréquence de résonance, la pointe appuie sur la surface de façon périodique avec une force de l'ordre du pico newton. Les forces d'interaction (attraction, répulsion) sont mesurées, à l'approche de la pointe sur la surface et lors de son retrait par la déflexion du levier. Comme on peut le voir sur le schéma de la Figure II-3, de nombreuses informations sont accessibles grâce à ces courbes de force notamment le module de Young, l'adhésion, la déformation, la dissipation. Nous utilisons ce mode ici seulement pour caractériser la topologie.

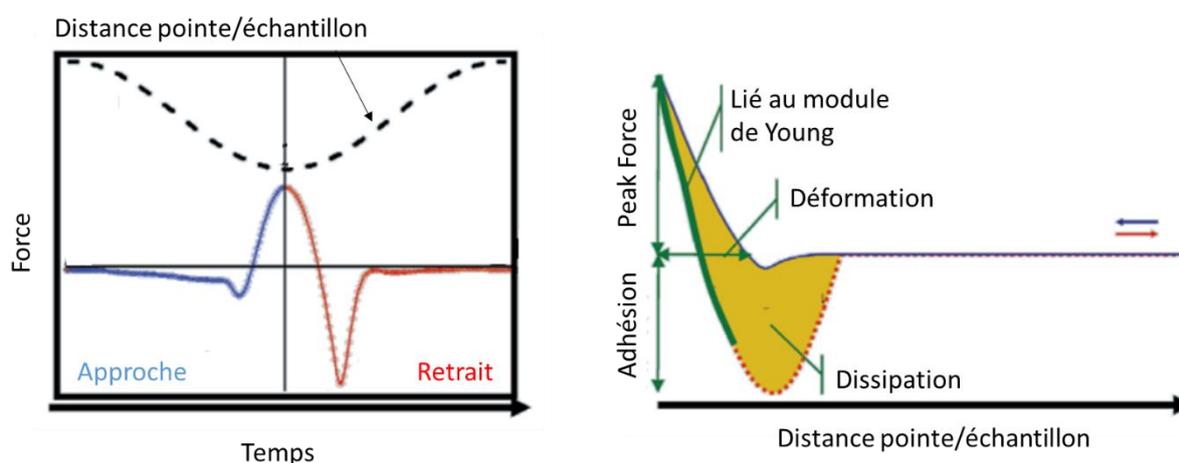


Figure II-3 Courbe de force mesurée en mode PF-QNM, à gauche en fonction du temps, à droite retracée en fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe. Sur le schéma de droite, on peut voir les informations que l'on peut extraire de cette courbe de force.

Dans le mode PF-KPFM, un premier passage est effectué en mode PF-QNM pour déterminer la topologie ; la pointe (conductrice) est ensuite maintenue à une distance fixe de la surface. Une tension lui est appliquée : une tension sinusoïdale et une tension DC. Le potentiel vu par la pointe est donc :

$$V = V_{DC} - V_{\text{échantillon}} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{II-2})$$

Le but de la mesure est d'ajuster V_{DC} pour annuler $V_{\text{échantillon}}$ et ne plus mesurer que le tension sinusoïdale de départ. En est déduit le potentiel de surface de l'échantillon.

4. Mesures optiques

4.1. Mesures de l'indice de réfraction

Nous avons utilisé trois techniques différentes pour mesurer les indices de réfraction de nos matériaux. L'emploi de techniques différentes est justifié tout d'abord par la géométrie des matériaux ; par exemple il est plus complexe de réaliser l'ajustement des paramètres avec la technique de l'angle de Brewster pour les couches minces que pour les matériaux massifs, puisqu'il faut prendre en compte le substrat, tandis que l'ellipsométrie est une technique bien adaptée aux couches minces. Ensuite, la gamme spectrale d'intérêt est aussi importante : avec la technique de l'angle de Brewster, nous ne disposons que de sources dans le visible et le proche IR (1550 nm) tandis qu'avec la technique des M-lines, la longueur d'onde disponible la plus basse est environ 1.8 μm mais il est possible de travailler assez loin dans l'IR. Et finalement, la valeur de l'indice de réfraction étant un paramètre clef pour les caractérisations optiques (par exemple de la susceptibilité du second ordre), il est souhaitable de disposer de techniques complémentaires de façon à recouper les mesures venant avec différentes techniques et obtenir des valeurs d'indice dans lesquelles nous pouvons avoir confiance.

Les trois techniques à notre disposition sont donc la mesure de l'angle de Brewster (à l'ISM), des mesures d'ellipsométrie (dans le groupe du Pr. P. Kik à UCF) et la technique des M-lines (dans le groupe du Pr. K. Richardson à UCF) que nous allons maintenant détailler.

4.1.a. Mesure de l'angle de Brewster

Une onde lumineuse non polarisée arrivant sur une surface plane peut être décomposée comme la somme d'une polarisation S, perpendiculaire au plan d'incidence et P qui lui est parallèle. Si cette surface est dite spéculaire (pas de diffusion), une partie de l'onde est réfléchie, l'autre transmise ou absorbée. La loi de Snell-Descartes décrit le comportement de la lumière à l'interface ; pour un matériau transparent d'indice n_2 on a :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (\text{II-3})$$

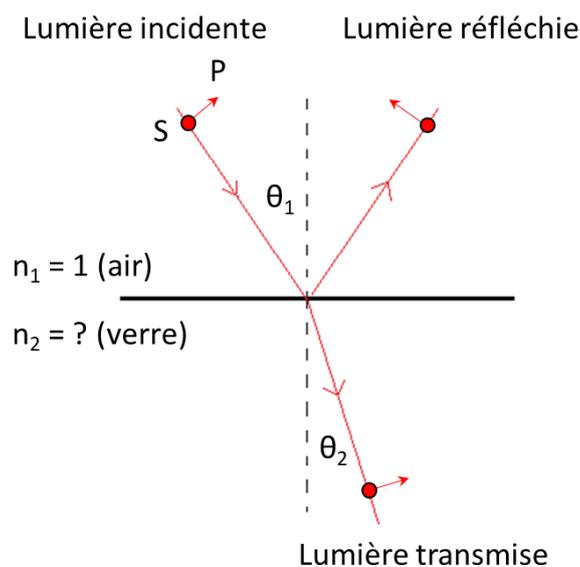


Figure II-4. Schéma du principe de réflexion et de transmission sur une surface spéculaire.

Les coefficients de réflexion de Fresnel R_S et R_P , correspondant respectivement à la lumière polarisée S et P s'écrivent :

$$\begin{cases} R_S = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ R_P = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

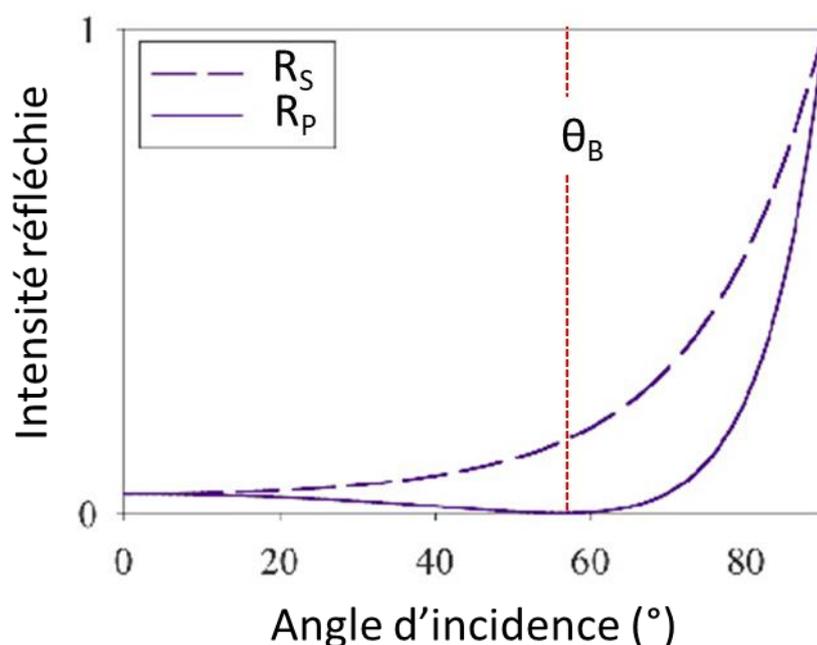


Figure II-5. Coefficients de réflexion des composantes S et P en fonction de l'angle d'incidence.

Ils sont tracés Figure II-5. On remarque que pour angle d'incidence particulier, θ_B , le coefficient de réflexion de la lumière polarisée P est nul ; cet angle est défini comme l'angle de Brewster.

À partir de l'équation de Snell-Descartes, découle l'expression de cet angle particulier en fonction des indices n_1 ($=1$) et n_2 :

$$\theta_{1B} = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{II-5})$$

Ainsi, en connaissant la valeur de l'angle de Brewster pour une longueur d'onde donnée, il est possible de retrouver l'indice de ce matériau.

Le schéma du montage expérimental que nous utilisons est présenté Figure II-6.

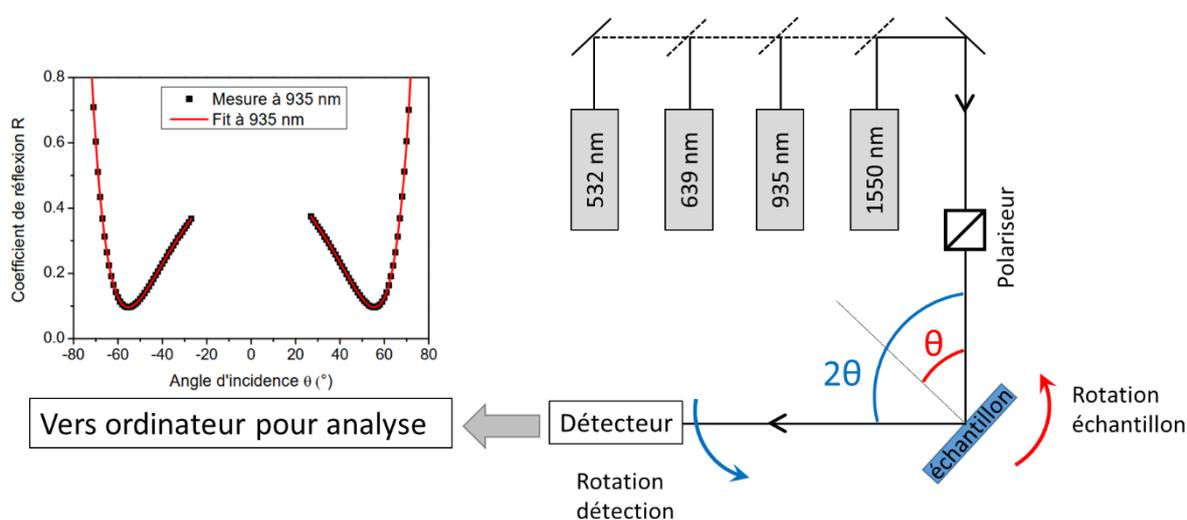


Figure II-6. Schéma du montage de la mesure d'indice par la méthode de l'angle de Brewster. Les miroirs tracés en pointillés sont amovibles pour permettre d'effectuer les mesures aux différentes longueurs d'ondes sans modifier les réglages. Est présenté aussi l'exemple d'un scan angulaire, les points noirs correspondent aux données mesurées, la courbe rouge à l'ajustement des paramètres permettant d'extraire l'indice à la longueur d'onde utilisée.

Quatre longueurs d'onde différentes ont été utilisées (532, 639, 935 et 1550 nm). La valeur de l'indice aux autres longueurs d'onde est ensuite calculée grâce à une loi de Cauchy ($n(\lambda) = A + B/\lambda^2$). La mesure de l'angle de Brewster consiste donc à illuminer l'échantillon avec une lumière polarisée P en faisant varier l'angle d'incidence (θ) et en mesurant la réflexion à 2θ de façon à observer l'extinction de la réflexion. L'angle d'incidence varie de -80° à 80° ce qui permet d'obtenir le graphique présenté Figure II-6. L'indice est ensuite déterminé par un ajustement des paramètres permettant d'obtenir une précision de ± 0.01 selon la qualité du fit.

4.1.b. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique qui utilise la modification de la polarisation de la lumière lors de sa réflexion à la surface d'un échantillon pour obtenir des informations sur notamment, ses constantes optiques ou son épaisseur. Plusieurs techniques d'ellipsométrie existent ; ici, nous décrivons le principe de la technique dite *nulling ellipsometry* en anglais. Le schéma du montage est présenté Figure II-7.

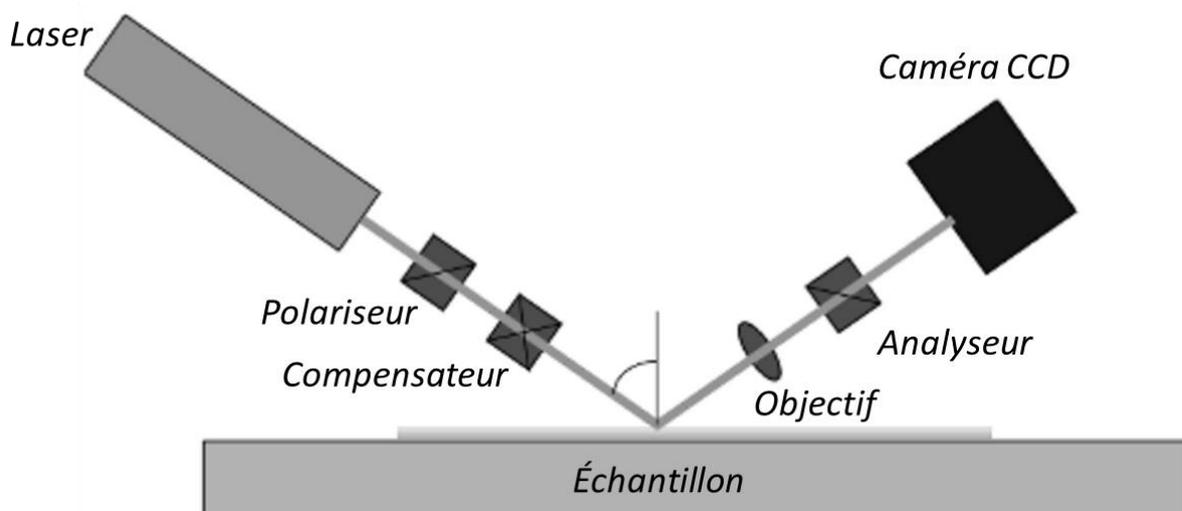


Figure II-7. Schéma du montage d'ellipsométrie.

La lumière est envoyée à travers un polariseur qui sélectionne une polarisation linéaire, passe par un compensateur (une lame $\lambda/4$) qui la rend elliptique et est ensuite réfléchi par l'échantillon. Selon les propriétés de l'échantillon, une polarisation elliptique spécifique deviendra, après réflexion, linéaire. Les paramètres angulaires entre l'analyseur et le compensateur sont modifiés jusqu'à ce que ce soit le cas. Cela est détecté par l'analyseur : s'il coupe tout à fait l'intensité lumineuse, c'est que la polarisation réfléchi lui est orthogonale (donc linéaire). On cherche ainsi à mesurer le minimum d'intensité (d'où *nulling ellipsometry*). Les paramètres angulaires ψ correspondant sont enregistrés.

À la fin de la mesure, les données correspondent à la valeur de deux angles (Δ et ψ) en fonction de la longueur d'onde. Ces angles sont reliés aux ratios des coefficients de réflexion R_{pp} et R_{ss} (pp et ss correspondant aux polarisation incidentes et analysées). Ce sont sur les dispersions de ces angles, qu'un ajustement de paramètres est réalisé à l'aide d'un modèle optique. Il permet d'obtenir les constantes optiques qui nous intéressent (à savoir les indices).

Il faut savoir que cette technique est très dépendante du modèle optique utilisé pour l'ajustement des paramètres. Si tous les paramètres sont laissés libres, il est possible d'obtenir des simulations très proches de l'expérience, mais avec des paramètres qui peuvent être non

réalistes. Il est donc bon, comme souvent, d'avoir caractérisé au mieux l'échantillon étudié en amont.

Les mesures d'ellipsométrie présentées dans ces travaux ont été réalisées sur un ellipsomètre Woollam M2000, appartenant au groupe de recherche du Pr. Pieter Kik à UCF.

4.1.c.M-lines

Enfin, le troisième montage utilisé pour mesurer les indices permet de les mesurer à de plus hautes longueurs d'onde (à partir de $1.8 \mu\text{m}$). Il s'agit d'un Metricon prism coupler (2010 M) modifié pour pouvoir être utilisé dans l'infrarouge et appartenant au groupe GPCL du Pr. K. Richardson à UCF. Les mesures sur cet appareil ont été réalisées par Dr. M. Kang. Les indices ont été mesurés en utilisant un prisme de GaP à 1.88 , 3.3 et $4.5 \mu\text{m}$. L'indice du prisme utilisé doit être supérieur à celui de l'échantillon. Le principe de cette mesure repose sur la spectroscopie de *M-lines* (ou spectroscopie de lignes noires). L'échantillon est pressé contre le prisme, la lumière est envoyée à une longueur d'onde donnée dans le prisme, est réfractée dans celui-ci et atteint l'interface prisme/échantillon. L'angle d'incidence varie et pour tout une gamme d'angles, à l'interface prisme/échantillon, la lumière subit une réflexion interne totale puisque l'indice du prisme est choisi comme supérieur à celui de l'échantillon. La lumière sort donc du prisme et atteint le détecteur. Pour des angles spécifiques, une soudaine diminution de l'intensité lumineuse détectée en sortie du prisme est observée. Cela résulte du couplage de la lumière dans le prisme. La position de cette diminution (en terme d'angle d'incidence) est reliée à l'indice de réfraction du matériau ce qui permet de le déterminer.

Cette technique est souvent employée pour mesurer l'indice (ou l'épaisseur) de couches minces car seule une faible épaisseur du matériau est sondée. Nous l'utiliserons donc sur ce type de matériau mais aussi sur des verres massifs (chalcogénures) pour des mesures dans l'infrarouge.

4.2. Mesure du profil de la variation d'indice

Deux techniques ont été employées pour mesurer les variations d'indices induites par le traitement de polarisation thermique dans les verres. La première de ces techniques sera utilisée pour mesurer les variations d'indice après un poling homogène et la deuxième, après un poling structuré.

La première technique repose sur la simulation des franges d'interférences mesurées en microscopie de réflexion infrarouge à la surface des échantillons. Les spectres ont été mesurés en réflexion (incidence normale) à l'aide d'un microscope infrarouge à transformée de Fourier

(Nicolet) équipé d'un microscope infrarouge (Nic-Plan). Les spectres correspondent à une moyenne faite sur 200 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} .

La simulation des franges d'interférences mesurées repose sur les travaux de Dussauze *et al.* et de Buffeteau et Desbat.^[3,4] Cette technique est largement détaillée dans le Chapitre III, aussi proposons-nous de s'y référer pour plus d'informations.

La seconde technique repose sur l'analyse du front d'onde. Une caméra SID4Bio développée par l'entreprise PHASICS a été utilisée. Elle permet d'obtenir une image quantitative de la variation de phase induite par la différence de trajet optique lorsque la lumière traverse l'échantillon.

Cette caméra est placée sur un microscope en transmission. Une lumière à 750 nm est envoyée à travers l'échantillon. Avant d'atteindre le détecteur CCD, la lumière passe par un masque (masque de Hartmann modifié) qui la diffracte en quatre répliques qui créent un interférogramme sur le CCD.

Les données que l'on récupère de cette mesure sont deux images : une de l'intensité (ce que l'on verrait au microscope classique) et une image de phase qui donne la variation de chemin optique. Cette variation de chemin optique dépend du produit de la variation d'indice et de l'épaisseur de la zone présentant un indice différent. Ainsi, dans notre cas, en connaissant l'épaisseur de la zone polée, on peut remonter à une image de la variation d'indice.

Notons que ces données sont assez complexes à traiter si des variations de topologie importantes sont induites. Ce n'est cependant pas le cas pour les mesures présentées dans ce manuscrit.

De plus amples détails sur cette mesure peuvent être trouvés dans les travaux de thèse de A. Abou Khalil.^[5]

4.3. Quantification du signal de seconde harmonique

4.3.a. Franges de Maker

L'expérience des franges de Maker permet, à la condition de bien connaître le matériau sondé (dispersion d'indice, épaisseur de la zone présentant une réponse optique du second ordre), de quantifier la susceptibilité du second ordre en comparant la réponse de l'échantillon à celle d'une référence (expérience calibrée avec un α -quartz – z-cut). Cette expérience permet aussi de déterminer l'origine de la réponse de seconde harmonique.

Cette mesure est une technique d'ellipsométrie de seconde harmonique qui consiste à illuminer l'échantillon à la fréquence ω et à enregistrer sa réponse à 2ω en faisant varier l'angle d'incidence à polarisation fixe ou la polarisation à incidence fixe.

Le système dont nous disposons au laboratoire est un laser nanoseconde opérant à 1550 nm et 30 Hz (impulsions maximales de 100 nJ pendant 20 ns) avec une taille de faisceau de 100 μm . On envoie donc de la lumière à 1550 nm et l'on récupère la réponse à 775 nm. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous travaillerons toujours en transmission mais des mesures en réflexion peuvent apporter des informations supplémentaires sur l'échantillon.^[6]

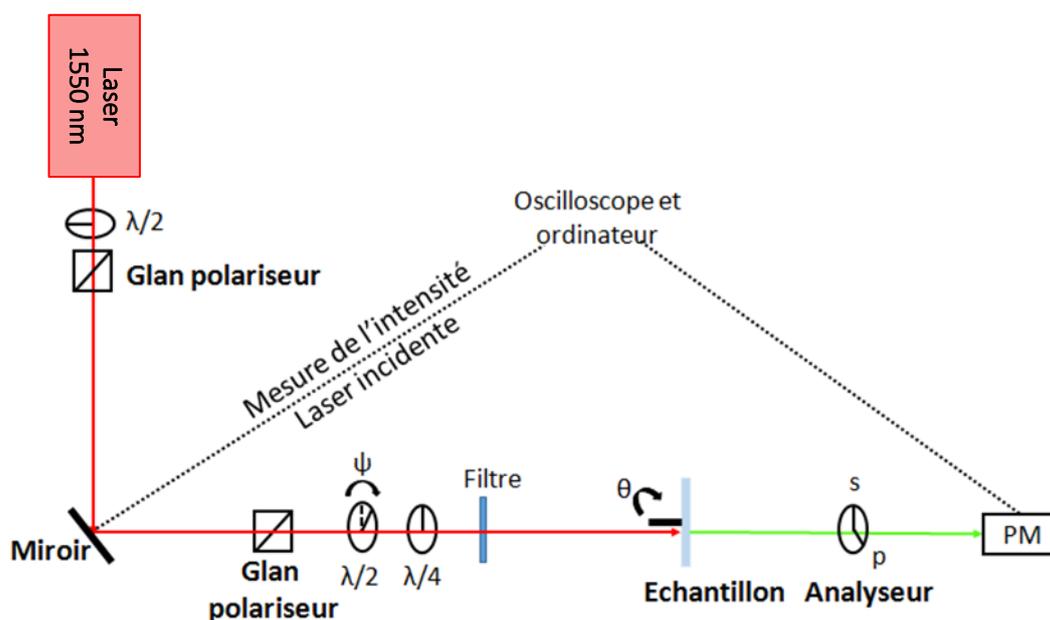


Figure II-8. Schéma du montage expérimental des franges de Maker

Le schéma du montage expérimental est présenté Figure II-8. Le faisceau laser passe tout d'abord par un dispositif de contrôle de puissance (lame $\lambda/2$ et Glan polariseur). Une fibre optique collecte une partie du faisceau diffusé de façon à mesurer l'intensité incidente I_ω . L'association des lames demie onde ($\lambda/2$) et quart d'onde ($\lambda/4$) suivantes permettent de contrôler l'état de polarisation incident. L'angle associé à la polarisation est l'angle Ψ . Il varie de 0 à 360° et permet d'atteindre successivement les polarisations verticale, circulaire gauche, horizontale, circulaire droit et de nouveau verticale (en passant par des polarisation elliptiques). Le faisceau passe ensuite par un filtre qui permet de retirer une éventuelle réponse de seconde harmonique qui viendrait des optiques et est envoyé sur l'échantillon. L'échantillon peut effectuer une rotation autour de l'axe optique, l'angle associé à cette rotation est l'angle θ . La réponse de seconde harmonique est ensuite analysée (P ou S) et filtrée pour ne garder que

l'harmonique. Elle est mesurée par un photomultiplicateur et le signal est envoyé vers un oscilloscope.

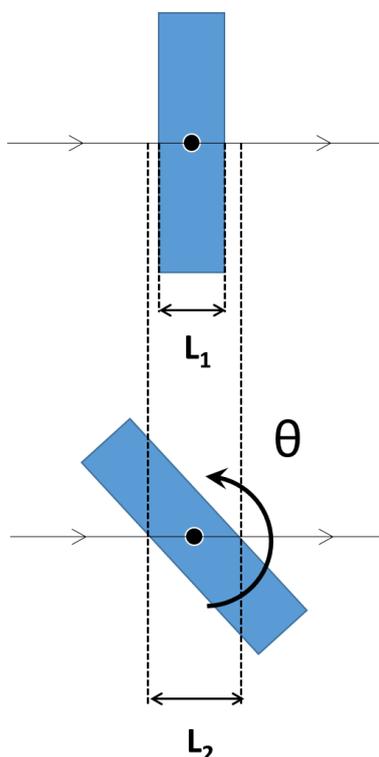


Figure II-9. Variation du trajet optique lors de la mesure de l'intensité de seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence.

Deux types de mesures sont effectuées :

(1) Des mesures en fonction de l'angle θ , dits θ -scans. Au cours de cette mesure, la variation de l'angle d'incidence θ permet de faire varier la longueur du trajet optique, L , comme illustré par le Figure II-9. Ainsi, le rapport L/L_C , avec L_C , la longueur de cohérence varie, ce qui induit des franges d'interférence (voir Chapitre I). Ces mesures sont effectuées à polarisations fixes, on appelle ces scans θ -ij avec $i, j = P, S$ et i la polarisation incidente, j la polarisation analysée.

(2) Le deuxième type de mesure est à angle d'incidence fixe (pas d'interférences) avec, dans notre cas $\theta \neq 0^\circ$ et en fonction de la polarisation incidente, on parle de ψ -scans. Deux mesures sont effectuées, ψ -P et ψ -S, avec P ou S la polarisation d'analyse. Ces mesures permettent de sonder les différents termes du tenseur (auquel une rotation a été appliquée puisque la mesure n'est pas effectuée à 0°). La polarisation d'analyse P permet de sonder la première ligne du tenseur, la S, la deuxième. Ces mesures sont particulièrement importantes car elles permettent de déterminer le rapport des deux composantes du tenseur dans le cas de la symétrie $C_{\infty v}$ et donc d'en déduire l'origine du signal de seconde harmonique (voir Chapitre I).

L'ajustement des paramètres est réalisé grâce à un programme développé par V. Rodriguez permettant de modéliser les milieux optiques anisotropes multicouches (linéaires et non linéaires).^[7] L'ajustement des paramètres est réalisé sur toutes les mesures (idéalement θ -PP, θ -SP, Ψ -P et Ψ -S) en même temps. De plus, les indices et les épaisseurs sont déterminés en amont. Ces considérations rendent les simulations robustes et permettent d'avoir une bonne confiance en la valeur de $\chi^{(2)}$ déterminée.

4.3.b. Microscopie de SHG

i. Principe

La quantification de la réponse de seconde harmonique par microscopie SHG a été réalisée à 1064 nm sur le dispositif de μ -SHG qui sera présenté au point (5.3). Nous avons utilisé des références présentant la même géométrie de champ que l'échantillon étudié. Discutons ici des hypothèses de départ et de la métrologie employée pour extraire les valeurs de susceptibilité du second ordre.

Nous nous trouvons dans des conditions de réflexion spéculaire confocale. On considère donc que :

- (1) Seule l'onde réfléchie venant de la première interface (air/diélectrique) est collectée.
- (2) D'après Bloembergen *et al.*, seule une couche épaisse d'une longueur d'onde ($\lambda \sim 1 \mu\text{m}$) et ne dépendant donc pas du matériau sondé contribue à la réponse de seconde harmonique.^[8]

Avec ces hypothèses, on considère que le volume d'interaction est plus faible que la longueur de cohérence et qu'il est alors possible de négliger le terme de propagation dans l'expression de l'intensité de second harmonique en fonction de l'intensité incidente (voir Chapitre I). On a donc :

$$I_{2\omega} \sim \frac{(2\omega)^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} L^2 I_\omega^2 \quad (\text{II-6})$$

Nous avons aussi considéré que l'intensité totale envoyée et donc mesurée (I_ω), n'était pas tout à fait égale à l'intensité participant au processus de seconde harmonique, en effet des pertes par réflexion sont subies par le rayonnement incident en arrivant à la surface du diélectrique. De plus, les matériaux avec lesquels nous travaillons présentent des indices très différents (de 1.45 pour la silice, à 2.20 pour les couches minces à 1064 nm), les pertes par réflexion varient donc beaucoup d'un échantillon à l'autre. Il apparaît alors évident qu'il est important de les prendre en considération.

En prenant donc en compte ces pertes, l'intensité transmise à l'interface air/diélectrique et donc participant à la seconde harmonique s'exprime comme :

$$I_{\omega} = \frac{4n_{\omega}}{(n_{\omega} + 1)^2} I_{\omega}^{mesurée} \quad (\text{II-7})$$

Avec $I_{\omega}^{mesurée}$, l'intensité avant la surface de l'échantillon, c'est-à-dire, celle que l'on mesure.

Finalement, on obtient :

$$I_{2\omega} \sim \frac{4^2(2\omega)^2 L^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)|^2}{(n_{\omega} - 1)^4 n_{2\omega}} (I_{\omega}^{mesurée})^2 \quad (\text{II-8})$$

Soit :

$$I_{2\omega} \sim b_{\text{échantillon}} L^2 (\chi_{\text{échantillon}}^{(2)})^2 (I_{\omega}^{mesurée})^2 \quad (\text{II-9})$$

Avec $b_{\text{échantillon}}$, le terme prenant en compte les indices.

ii. Mesure expérimentale

Le but est de mesurer l'intensité de la réponse de seconde harmonique en fonction de la réponse incidente (mesure en puissance) pour un échantillon donné. La même mesure est effectuée sur un échantillon de référence, de même géométrie de susceptibilité du second ordre et dont ce paramètre a été déterminé en amont par la technique des franges de Maker ou bien est donnée dans la littérature. Les deux mesures sont effectuées dans les mêmes conditions : même objectif, même polarisation.

Les équations ci-dessus démontrent que cette réponse est quadratique. On peut donc réaliser un ajustement des paramètres et extraire les coefficients $a_{\text{échantillon}}$ et $a_{\text{référence}}$:

$$\begin{cases} I_{2\omega} = a_{\text{échantillon}} (I_{\omega}^{mesurée})^2 \\ I_{2\omega} = a_{\text{référence}} (I_{\omega}^{mesurée})^2 \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

iii. Valeur de la susceptibilité du second ordre

En combinant les équations (II-9) et (II-10), nous obtenons :

$$\begin{cases} a_{\text{échantillon}} = b_{\text{échantillon}} L^2 (\chi_{\text{échantillon}}^{(2)})^2 \\ a_{\text{référence}} = b_{\text{référence}} L^2 (\chi_{\text{référence}}^{(2)})^2 \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

D'après les hypothèses de départ, le volume ou l'épaisseur sondés ne dépendent pas du matériau. La valeur de L est donc la même dans les deux cas et se simplifie.

Le rapport du jeu d'équations (II-11) permet d'exprimer la susceptibilité du second ordre de l'échantillon comme :

$$\chi_{\text{échantillon}}^{(2)} = \sqrt{\frac{a_{\text{échantillon}}}{a_{\text{référence}}}} \sqrt{\frac{b_{\text{référence}}}{b_{\text{échantillon}}}} \chi_{\text{référence}}^{(2)} \quad (\text{II-12})$$

5. Spectroscopies optiques

Les matériaux amorphes, par définition, ne présentent pas d'ordre à longues distances. Ainsi les techniques classiques, telles que la diffraction des rayons X, ne permettent pas de caractériser leur structure. Cependant, les verres présentent tout de même un ordre à courtes et moyennes distances qui peut être caractérisé par des techniques de sonde locale.

Le terme de spectroscopie optique se réfère à différentes techniques basées sur l'interaction lumière/matière. Ces techniques sont employées ici pour caractériser la structure des verres avant et après poling (réflexion spéculaire infrarouge (IR) et diffusion Raman).

5.1. Infrarouge

La spectroscopie IR est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui, comme son nom l'indique, opère avec des rayonnements dans l'IR. Cette gamme spectrale est divisée en trois domaines dont les limites varient selon les communautés scientifiques. Dans notre cas, nous considérerons que ces domaines s'étendent de 0.8 à 2.5 μm (12500-4000 cm^{-1}) pour le proche IR, de 2.5 à 25 μm (4000-400 cm^{-1}) pour le moyen IR (MIR) et de 25 à 1000 μm (400-10 cm^{-1}) pour le lointain IR.

Dans le cas le plus simple (le modèle de l'oscillateur harmonique), la liaison chimique entre deux éléments est caractérisée par une fréquence de résonance. Cette fréquence dépend de la constante de force de la liaison et de la masse réduite des atomes liés. Le système va absorber le rayonnement IR à cette fréquence spécifique et entrer en vibration. Ainsi, l'absorption du rayonnement à des fréquences spécifiques va pouvoir nous renseigner sur la nature des liaisons dans le système. Plus généralement le rayonnement IR (dans le MIR) va exciter les différents modes de vibrations et induire une absorption sous condition que ces modes induisent une variation du moment dipolaire.

Comme les verres caractérisés absorbent beaucoup dans l'IR, les mesures ont été réalisées en réflexion spéculaire. Seuls les premiers microns sous la surface sont alors sondés. Un traitement de Kramers-Krönig permet ensuite, à partir du spectre en réflexion de calculer le spectre d'absorption.

Les spectres en réflexion ont été enregistrés à incidence quasi-normale (11 °) sur un spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70 V équipé d'une source de type Globar, d'un

détecteur DTGS et d'une lame séparatrice adaptée au moyen et lointain IR. L'enceinte de l'échantillon est mise sous vide durant la mesure. Un miroir d'or est utilisé comme référence. Les spectres obtenus (entre 100 et 7000 cm^{-1}) résultent d'une moyenne de 200 scans. La résolution est de 4 cm^{-1} (suffisante pour des verres dont la réponse forme de larges bandes). La réflectance mesurée correspond au rapport :

$$R = I_{\text{réfléchié}}/I_{\text{incidente}}$$

Prenons l'exemple du spectre de réflectance d'un verre borophosphate de niobium et sodium présenté Figure II-10. La transformée de Kramers-Krönig permet d'extraire les constantes optiques n et k . Détaillons brièvement le principe de cette transformée.

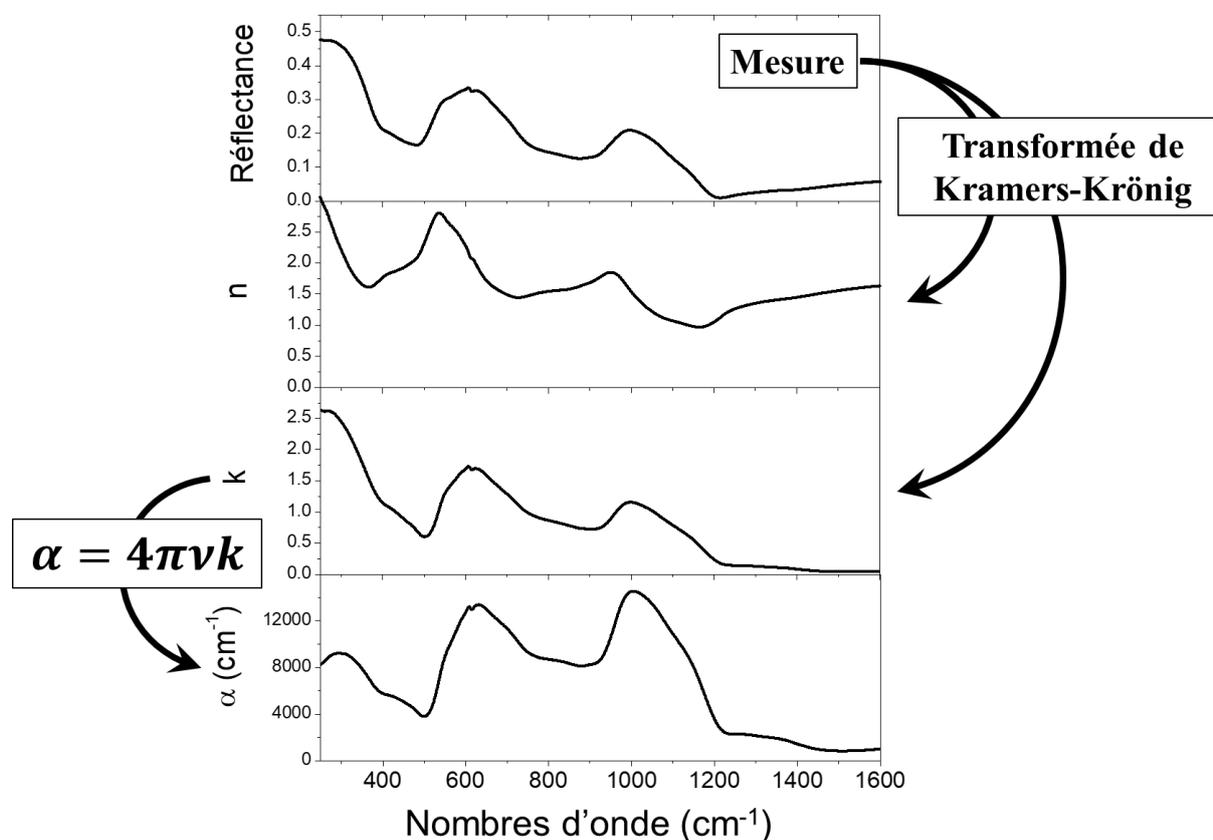


Figure II-10. Calcul du spectre d'absorption illustré par l'exemple d'un verre borophosphate (bpn-9Na – voir Chapitre III). La transformée de Kramers-Krönig de la mesure de réflectance permet de calculer les indices n et k . Le coefficient d'absorption est ensuite calculé à partir de l'indice k .

Les constantes optiques n et k correspondent aux parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction et dans la configuration de mesure (incidence quasi-normale), la réflectance n'est fonction que de ces deux paramètres :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II-13})$$

Le déphasage $\delta(v_a)$ entre l'onde incidente et l'onde réfléchi à une fréquence donnée (v_a) peut être calculé à partir des relation de Kramers-Krönig si l'on connaît les valeurs de R sur un large domaine de fréquence.

$$\delta(v_a) = -\frac{v_a}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(v)]}{v^2 - v_a^2} \quad (\text{II-14})$$

Avec P la partie principale de l'intégrale pour $v = v_a$.

En considérant la relation de Fresnel, on obtient :

$$r(v) = \frac{[n(v) - 1] + ik(v)}{[n(v) + 1] + ik(v)} = \sqrt{R(v)} e^{i\delta(v)} \quad (\text{II-15})$$

La détermination du déphasage par l'équation de Kramers-Krönig et la connaissance de $R(v)$ permettent de remonter aux dispersions des constantes optiques avec les relations suivantes :

$$n(v) = \frac{1 - R(v)}{1 + R(v) - 2\sqrt{R(v)}\cos[\delta(v)]} \quad (\text{II-16})$$

$$k(v) = \frac{2\sqrt{R(v)}\sin[\delta(v)]}{1 + R(v) - 2\sqrt{R(v)}\cos[\delta(v)]} \quad (\text{II-17})$$

Un programme développé au sein de l'ISM permet, à partir de la réflectance dans une gamme correctement choisie, de calculer directement ces constantes optiques. Le coefficient d'absorption peut ainsi être calculé et un spectre d'absorption tel que le dernier spectre de la Figure II-10 est obtenu.

5.2. Diffusion Raman

Deux spectromètres Raman ont été utilisés dans ces travaux. Le premier est un spectromètre confocal micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, il sera aussi utilisé en couplage avec la microscopie de seconde harmonique. Le second est un spectromètre XploRA PLUS (Horiba) pouvant opérer à 532 nm ainsi qu'à 785 nm. La longueur d'onde dans le vert est utilisée ici pour caractériser les oxydes (verres massifs BPN et couches minces sodo-niobates). Pour les verres chalcogénures, qui ne

sont pas transparents dans cette gamme, une longueur d'onde plus haute est nécessaire (785 nm).

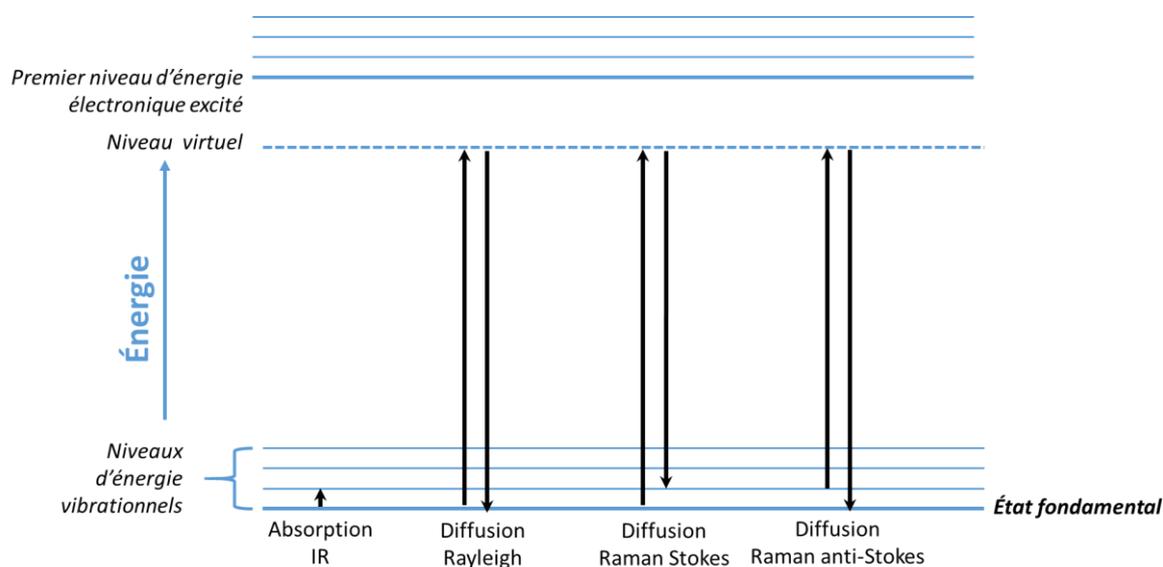


Figure II-11. Diagramme d'énergie représentant le principe de la diffusion Raman comparée à la diffusion Rayleigh et à l'absorption IR.

La spectroscopie de diffusion Raman est une spectroscopie vibrationnelle qui consiste à exciter l'échantillon avec une lumière monochromatique à la fréquence ν_0 . L'énergie des photons incidents est trop importante pour exciter les modes de vibrations ; elle est aussi trop faible pour exciter les niveaux électroniques. Il n'y a donc pas d'absorption en spectroscopie Raman. On dit que les niveaux qui sont excités sont des niveaux virtuels.

Le diagramme de la Figure II-11 représente ces différents niveaux d'énergie. Si l'interaction avec la matière est élastique, alors l'énergie du photon diffusé est inchangée ; on parle de diffusion Rayleigh. Ce processus est de loin le plus probable. La diffusion Raman, quant à elle, est inélastique ; on récupère donc une énergie différente de celle envoyée. La différence entre l'énergie envoyée et celle récupérée, correspond au mode de vibration sondé.

On trouve deux cas de figure : (1) Raman Stokes (du niveau fondamental à un niveau excité en passant par un niveau virtuel) et (2) Raman anti-Stokes (d'un niveau excité au fondamental en passant par un niveau virtuel). Le Raman Stokes est le processus le plus probable à température ambiante (distribution de Boltzmann).

La spectroscopie Raman est complémentaire à la spectroscopie IR. En effet, en Raman, les modes actifs sont ceux pour lesquels la variation de la polarisabilité est non nulle. Ainsi, certains modes non actifs en IR (pas de variation du moment dipolaire), seront actifs en Raman et vis-versa.

5.3. Couplage μ -SHG/ μ -Raman

Le couplage des microscopies Raman et de seconde harmonique permet de relier directement la structure locale du matériau à ses propriétés optiques du second ordre. Le montage employé ici dont le schéma est présenté Figure II-12, permet de réaliser ces deux mesures exactement au même endroit sur l'échantillon sans avoir à le déplacer. Notons qu'il s'agit aussi du montage utilisé pour la quantification par microscopie de la réponse de seconde harmonique (voir point (4.3.b)).

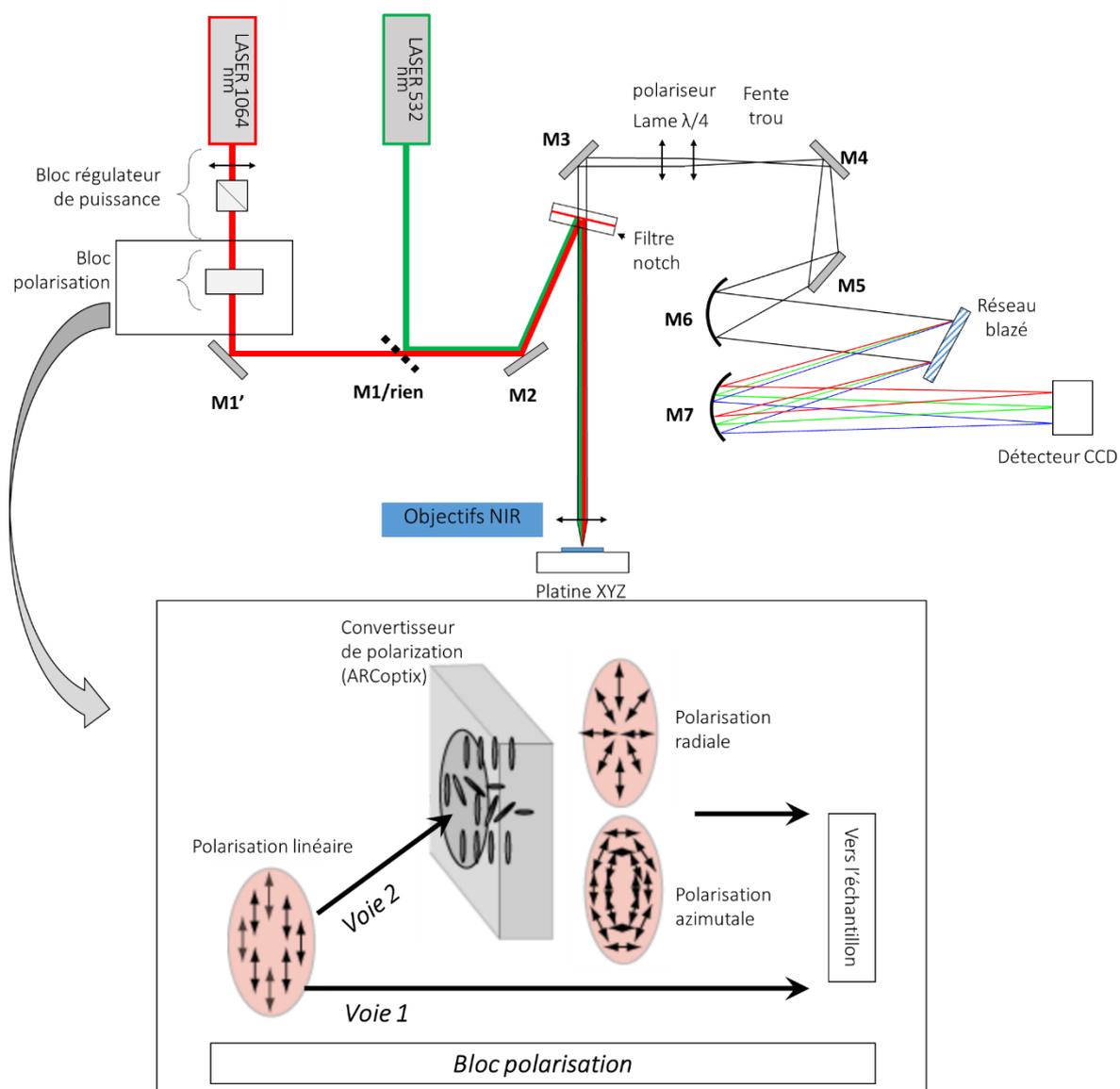


Figure II-12. Schéma du montage de micro-Raman/micro-SHG avec le bloc polarisation sur le trajet optique du laser infrarouge détaillé.

Un spectromètre confocal micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) a été modifié pour mettre en place ce montage. Il est équipé de deux sources laser : un laser à 532 nm pour le Raman et un laser picoseconde (EKSPLA PL2200) à 1064 nm pour la seconde harmonique.

Le laser (à 1064 ou 532) est envoyé sur l'échantillon, la lumière rétrodiffusée est envoyée vers un filtre Notch qui coupe la longueur d'onde du laser, puis vers un réseau qui la diffracte dans un capteur CCD.

On notera que sur le trajet optique du laser à 1064 nm, il est possible de choisir différentes polarisations comme illustré par la Figure II-12. En effet, on a le choix entre deux voies : la première laisse la polarisation inchangée (linéaire) et la seconde passe à travers un convertisseur de polarisation commercialisé par ARCOptix. Ce dernier est constitué de cristaux liquides qui, selon la tension qui leur est appliquée, permettent de modifier la polarisation incidente linéaire en polarisation azimutale ou radiale. Ces polarisations particulières vont nous permettre de sonder différentes composantes du champ après traitement de polarisation.

6. Calcul de la fonction d'étalement du point

Dans ces travaux, il sera particulièrement important d'avoir bonne connaissance de l'état de polarisation de la lumière près du point focal. Cette information est donnée par la fonction d'étalement du point (ou *point spread function*, PSF).

Cette fonction dépendant notamment de l'ouverture numérique, de la longueur d'onde et de la polarisation incidente. Comme dans nos expériences, ces paramètres varient, l'objectif était de pouvoir calculer nous-même cette fonction de façon à pouvoir l'adapter à chaque cas.

Dans ses travaux de thèse,^[9] Q. Li a développé un programme permettant de faire précisément ce calcul. Le script de ce programme a été mis à disposition dans sa thèse, aussi l'avons-nous utilisé. Ce script, basé sur le logiciel Matlab (mais fonctionnant aussi avec Octave, son équivalent gratuit), est disponible dans l'Annexe 1. Des exemples de calculs de PSF réalisés à l'aide de ce programme sont aussi proposés dans l'Annexe 2.

Nous présentons ici, les grandes lignes de ce que ce programme calcul, mais nous invitons vivement le lecteur à se reporter à la thèse de Q. Li pour plus de détails.

Le schéma de la Figure II-13 représente un objectif de forte ouverture numérique focalisant la lumière. Plusieurs angles apparaissent sur ce schéma. L'angle α correspond à la moitié de l'angle maximal avec lequel la lentille peut focaliser la lumière. L'ouverture numérique d'un objectif est défini à partir de cet angle ($NA = n \sin\alpha$ avec n le milieu – huile ou air – dans lequel la lumière se propage). θ est l'angle entre la propagation d'un rayon

lumineux entre un point p et l'axe optique, il est compris entre 0 et α . Et enfin, φ est l'angle azimutal du plan objet.

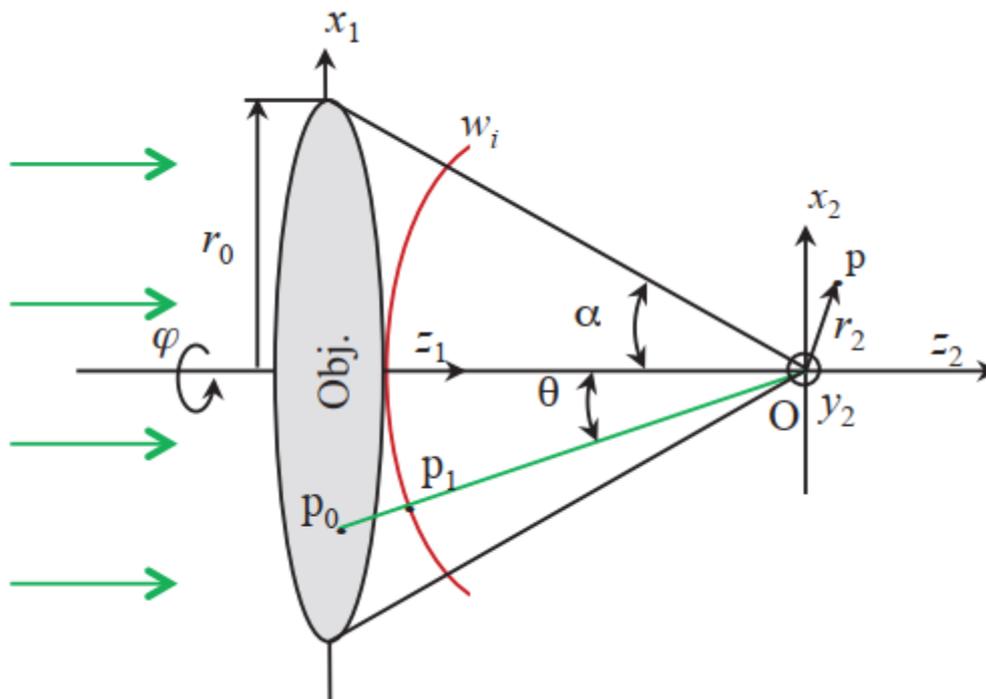


Figure II-13. Représentation géométrique de la propagation d'une onde lumineuse focalisée par un objectif de forte ouverture numérique. La courbe rouge représente le front d'onde en sortie de la pupille.

La distribution du champ électromagnétique à un point arbitraire dans la région focale $p(x_2, y_2, z_2)$ est la superposition de toutes les ondes planes (s) diffractées par l'objectif en sortie de la lentille sur un angle solide Ω (cet angle solide dépend des angles θ et φ).

Dans le cas général où l'ouverture de l'objectif est circulaire, on peut écrire s en coordonnées sphériques comme :

$$s = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) \quad (\text{II-18})$$

On peut alors écrire le champ électromagnétique au point $p(x_2, y_2, z_2)$ comme :

$$E(x_2, y_2, z_2) = -\frac{iC}{\lambda} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \sin(\theta) B(\theta, \varphi) P(\theta, \varphi) \\ \times \exp[ikn(z_2\cos\theta + x_2\sin\theta\cos\varphi + y_2\sin\theta\sin\varphi)] d\theta d\varphi \quad (\text{II-19})$$

Dans cette équation, on a :

C : une constante

λ : la longueur d'onde

$B(\theta, \varphi)$: le facteur d'apodisation qui indique la conservation de l'énergie avant et après la lentille, dans notre cas, on considère qu'il n'y a pas d'aberration sphérique, on a donc $B(\theta, \varphi) = \sqrt{\cos\theta}$.

$P(\theta, \varphi)$: l'état de polarisation dans la région focale avec

$$P(\theta, \varphi) = T(\theta, \varphi)P_0(\theta, \varphi) \quad (\text{II-20})$$

Où $P_0(\theta, \varphi)$ est la polarisation incidente en coordonnées sphériques (linéaire, radiale, azimutale...) et $T(\theta, \varphi)$ est la matrice décrivant l'opération de la lentille sur la polarisation incidente.

On intègre ce calcul sur tout l'angle solide Ω (θ va de 0 à α et φ va de 0 à 2π).

Le programme écrit par Li fait exactement ce calcul pour tous les points $p(x_2, y_2, z_2)$ du plan image qu'il définit. La seule différence réside dans le fait que pour la simulation numérique, les intégrales sont transformées en sommes et une discrétisation des différents angles est faite (voir Annexe 1).

7. Références

- [1] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lepicard, M. Chafer, T. Cardinal, E. Fargin, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, 4, 929.
- [2] A. Lepicard, Contrôle de La Réactivité Chimique de Surface et Des Propriétés Optiques Dans Les Verres, Thèse de doctorat, Bordeaux, **2016**.
- [3] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 63.
- [4] T. Buffeteau, B. Desbat, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 1027.
- [5] A. A. Khalil, Direct laser writing of a new type of optical waveguides and components in silver containing glasses, Thèse de doctorat, Bordeaux, Université Laval (Québec, Canada), **2018**.
- [6] M. Dussauze, Génération de Second Harmonique Dans Des Verres Borophosphate de Sodium et Niobium Par Polarisation Thermique, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **2005**.
- [7] V. Rodriguez, C. Sourisseau, *J. Opt. Soc. Am. B* **2002**, 19, 2650.
- [8] N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys Rev* **1962**, 128, 606.
- [9] Q. Li, Optimization of Point Spread Function of a High Numerical Aperture Objective Lens : Application to High Resolution Optical Imaging and Fabrication, Thèse de doctorat, ENS Cachan, **2014**.



Chapitre III- Effet du taux de sodium sur la
structure et les propriétés optiques de verres
borophosphates de niobium et sodium
polarisés thermiquement

Sommaire du chapitre

Chapitre III-Effet du taux de sodium sur la structure et les propriétés optiques de verres borophosphates de niobium et sodium polarisés thermiquement	81
1. Choix des compositions et propriétés physico-chimiques.....	86
1.1. Compositions des verres.....	86
1.2. Propriétés optiques	88
1.3. Propriétés physico-chimiques.....	89
2. Optimisation des paramètres de polarisation thermique	91
3. Étude structurale par spectroscopie vibrationnelle	93
3.1. Étude des verres avant traitement.....	94
3.2. Étude des verres polarisés thermiquement	98
4. Influence du traitement de polarisation thermique sur les propriétés optiques	103
4.1. Propriétés optiques linéaires.....	103
4.2. Propriétés optiques non linéaires.....	110
5. Discussion	113
5.1. Structure	113
5.2. Propriétés optiques linéaires.....	114
5.3. Propriétés optiques non linéaires.....	118
6. Conclusion	120
7. Références	123

Chapitre III-Effet du taux de sodium sur la structure et les propriétés optiques de verres borophosphates de niobium et sodium polarisés thermiquement

Les verres borophosphates de niobium et sodium sont historiquement « les verres du poling » à l'Université de Bordeaux. En effet, il est possible de citer de multiples thèses ayant déjà traité du sujet.^[1-6] La structure de ces verres a été minutieusement décrite grâce à de nombreuses techniques, notamment la spectroscopie d'absorption des rayons X et les spectroscopies vibrationnelles que sont l'infrarouge (IR) et le Raman.^[1,2,4] L'influence du taux d'ions d^0 dans la matrice vitreuse (ici du niobium, mais des études similaires ont été réalisées sur le titane) a été étudiée. Ont été discutées les modifications structurales engendrées par l'ajout de ces ions, mais aussi leur influence sur les propriétés optiques,^[7] en particulier sur le $\chi^{(3)}$. Il a été démontré que ces verres pouvaient présenter de forts taux de niobium (jusqu'à 50 mol.% de Nb_2O_5) sans cristalliser, allant de pair avec de forts $\chi^{(3)}$. Dans ces verres à forts taux de niobium, des réponses non linéaires du second ordre stables, et parmi les plus fortes observées dans les verres, ont été induites par polarisation thermique.^[8-10] Les mécanismes à l'origine de cette réponse sont maintenant suffisamment bien compris pour que des applications concrètes aient été envisagées. On peut citer l'exemple de la fabrication d'un réseau de diffraction de seconde harmonique réalisé par impression poling.^[11]

Au vu de l'abondance de travaux sur ce sujet, il faut se demander quelle contribution il est possible d'apporter ici. Il a été démontré que dans les verres ioniques, les cations alcalins (Li^+ , Na^+) ou alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+}) constituaient les espèces mobiles au cours du poling ; ici il s'agit du sodium. Sa migration induit des modifications structurales,^[12,13] mais aussi de l'indice,^[14] et participe à la stabilisation du champ électrique à l'origine de la réponse optique du second ordre induite par le traitement. Cette constatation amène à se demander si sa concentration initiale peut influencer sur les propriétés des verres post-traitement. Autrement dit, si la concentration en sodium peut être utilisée comme un levier pour contrôler les propriétés des verres polarisés thermiquement.

Aussi, avons-nous choisi d'étudier six verres présentant des taux de sodium de 3 à 12 at.% et pour lesquels les rapports entre les autres composants sont conservés. Dans un premier temps, les verres avant traitement seront caractérisés : nous discuterons de leurs propriétés optiques, physico-chimiques ainsi que de leurs structures. Nous pourrions dégager de quelle façon le taux de sodium, avant traitement, influe sur ces différents paramètres. Dans un

second temps, après avoir optimisé les paramètres de traitement pour chaque composition, nous regarderons l'influence du poling sur la structure et les propriétés optiques en fonction du taux de sodium initial. Finalement, nous terminerons cette étude fondamentale en faisant le lien entre la chimie du verre, sa structure et les propriétés qu'il présente avant et après poling.

1. Choix des compositions et propriétés physico-chimiques

1.1. Compositions des verres

Comme évoqué dans l'introduction, le but de cette étude est de discuter de l'influence du taux de sodium. Les compositions ont été choisies de façon telle que le taux de sodium varie en laissant inchangés les rapports entre les autres éléments du verre. Nous sommes partis de la composition initiale suivante :



Il s'agit du verre appelé, dans des études précédentes, BPN-42 pour 42 mol.% d'oxyde de niobium et contenant 10 at.% de sodium. De façon à modifier le taux de sodium, nous avons dû choisir des précurseurs différents. La synthèse de ces verres est décrite dans la partie expérimentale, aussi ne mentionnerons-nous ici que la composition nominale qui est la suivante :



*Tableau III-I. Compositions élémentaires (en pourcentage atomique) théoriques et mesurées à l'aide d'une microsonde de Castaing par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des verres massifs (bpn-12Na n'a pas été mesuré). *Le pourcentage en oxygène (O) n'a pas été mesuré mais ajusté pour correspondre à la stœchiométrie.*

	Composition théorique (at.%)						Composition mesurée par EDS (at.%)					
	B	P	Nb	Na	O	Nb/P	B	P	Nb	Na	O*	Nb/P
bpn-12Na	1.8	8.5	13.0	12.0	64.7	1.53	-	-	-	-	-	-
bpn-10Na	1.9	9.1	13.8	10.0	65.1	1.53	1.0 ± 0.1	8.77 ± 0.02	14.12 ± 0.07	11.36 ± 0.05	64.61 ± 0.03	1.61
bpn-9Na	1.9	9.3	14.1	9.0	65.6	1.53	1.8 ± 0.1	8.66 ± 0.02	14.43 ± 0.07	9.81 ± 0.03	65.31 ± 0.02	1.67
bpn-7Na	2.1	10.0	15.2	7.0	65.8	1.53	3.0 ± 0.1	8.73 ± 0.04	14.54 ± 0.06	7.34 ± 0.04	66.37 ± 0.02	1.66
bpn-5Na	2.2	10.6	16.2	5.0	65.9	1.53	2.66 ± 0.09	9.38 ± 0.04	15.10 ± 0.05	5.12 ± 0.02	67.74 ± 0.03	1.61
bpn-3Na	2.4	11.3	17.2	3.0	66.1	1.52	2.43 ± 0.11	9.53 ± 0.04	16.01 ± 0.06	3.02 ± 0.02	69.00 ± 0.03	1.68

Les concentrations nominales des différents éléments dans les compositions sélectionnées sont reportées dans le Tableau III-I. On remarque que le taux Nb/P est bien choisi comme constant alors que le taux de sodium varie de 3 à 12 at.%. Ces verres seront, tout au long du manuscrit, nommés bpn-XNa avec X = 12, 10, 9, 7, 5 ou 3, le pourcentage atomique de sodium dans la composition nominale. Le diagramme ternaire $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (le bore n'est pas représenté) de la Figure III-1 illustre aussi les compositions choisies. Les symboles noirs correspondent aux compositions mesurées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ; celles-ci sont aussi reportées dans le Tableau III-I. Une faible déviation entre les compositions nominales et mesurées (<10 % de carence en phosphore) est observée. Il faut préciser que la déviation de la concentration en bore est très probablement due à la difficulté de mesurer cet élément par EDS ; aussi, le rapport Nb/B mesuré est décalé comparé au rapport théorique. En revanche, l'évolution de la composition sur laquelle repose notre étude est conservée : on obtient bien une variation du taux de sodium pour un rapport Nb/P relativement constant.

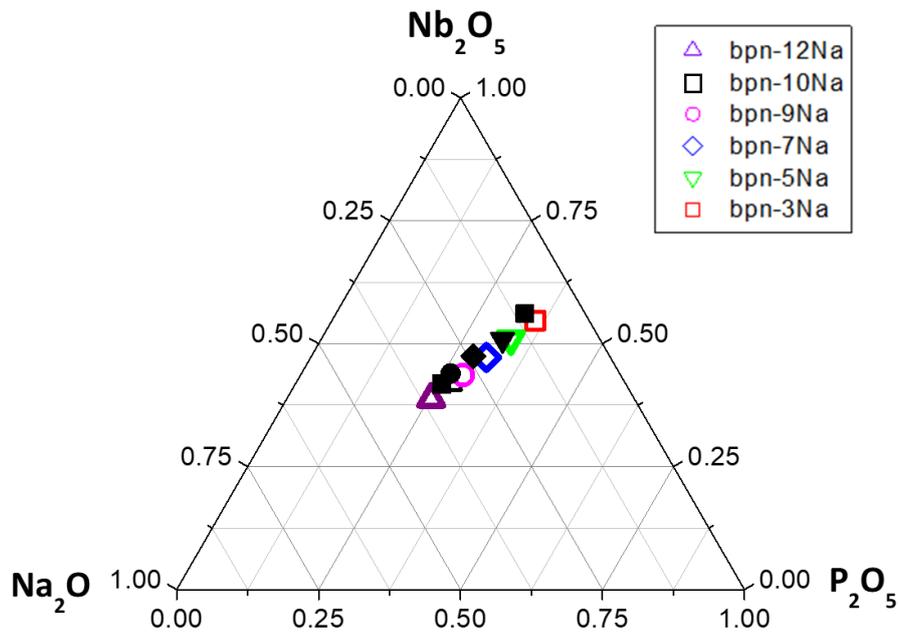


Figure III-1. Diagramme ternaire $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ présentant les compositions évaluées (le bore n'est pas représenté). Les symboles ouverts correspondent aux compositions nominales, les symboles noirs aux compositions mesurées.

1.2. Propriétés optiques

Les spectres UV-visible des différents échantillons (1 mm d'épaisseur), enregistrés entre 250 et 1500 nm, sont présentés Figure III-2a ; les spectres en transmission dans l'IR, Figure III-2b. Les verres présentent une large fenêtre de transparence d'environ 0.5 à 2.8 μm avec autour de 80 % de transmission. Les absorptions à 3500 cm^{-1} (2.8 μm) correspondent aux absorptions des OH résiduels. Le coefficient d'absorption (Figure III-2c) recalculé à partir de la transmission en UV-visible montre que la longueur d'onde de coupure est plus basse plus le taux de sodium est fort. Si l'on regarde le Tableau III-I, cela va de pair avec une diminution du taux de niobium. Or, il a déjà été reporté que l'augmentation de la longueur d'onde de coupure était due à l'augmentation de la concentration de niobium.^[2]

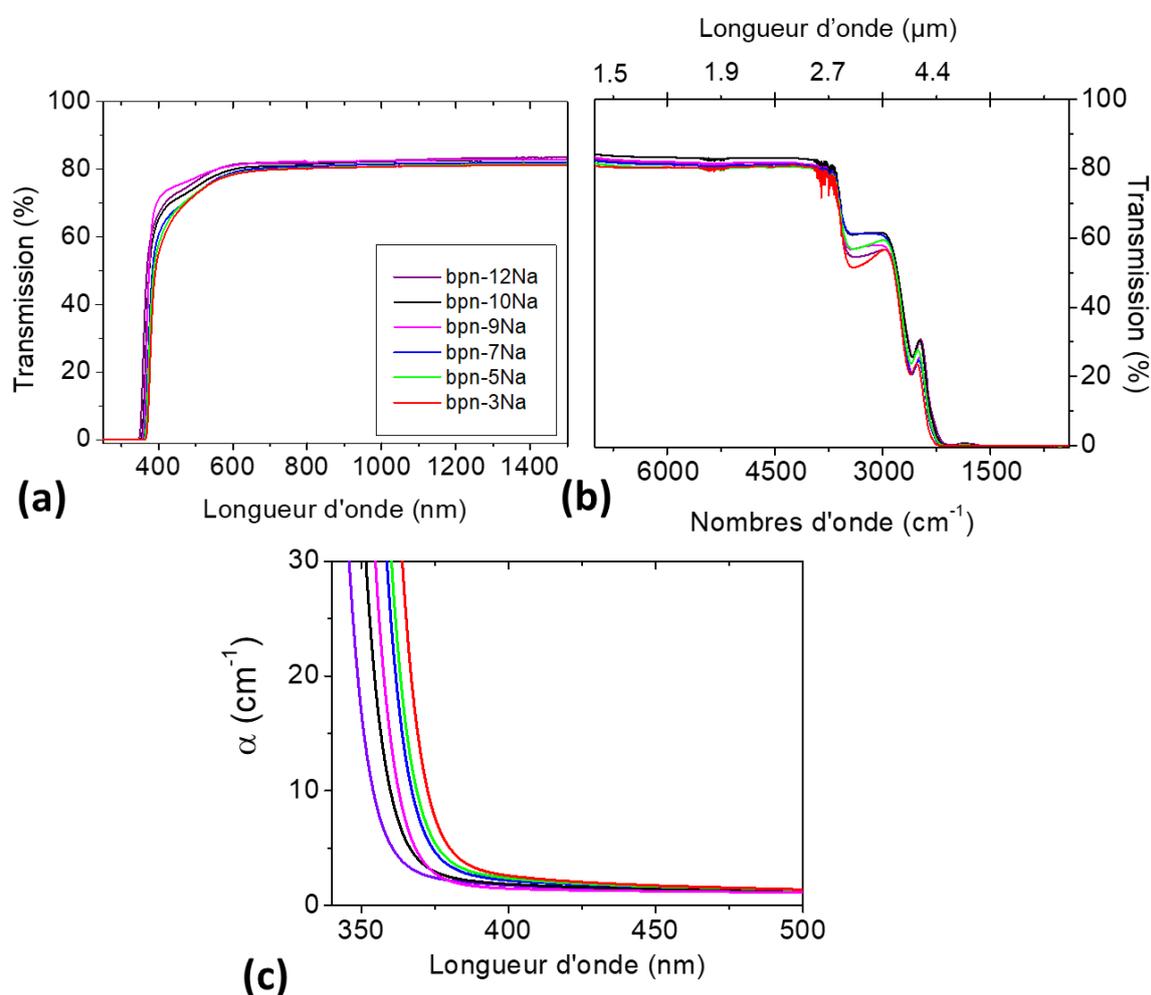


Figure III-2. Spectres de transmission des verres *bpn-XNa* (un millimètre d'épaisseur) dans l'UV et le visible (a) et l'infrarouge (b). (c) Coefficients d'absorption mettant en évidence les longueurs d'onde de coupure de chaque échantillon.

Les dispersions des indices de réfractifs sont présentées Figure III-3. Les points correspondent aux indices mesurés par la méthode de l'angle de Brewster aux longueurs d'onde à notre disposition. La dispersion a été recalculée à partir de ces mesures avec succès par une loi de Cauchy ($n(\lambda) = A + B/\lambda^2$). On observe une augmentation régulière de l'indice avec la diminution du taux de sodium : à 1550 nm l'indice du bpn-12Na vaut $1.829 (\pm 0.5 \%)$ et augmente jusqu'à $1.924 (\pm 0.5 \%)$ pour le bpn-3Na.

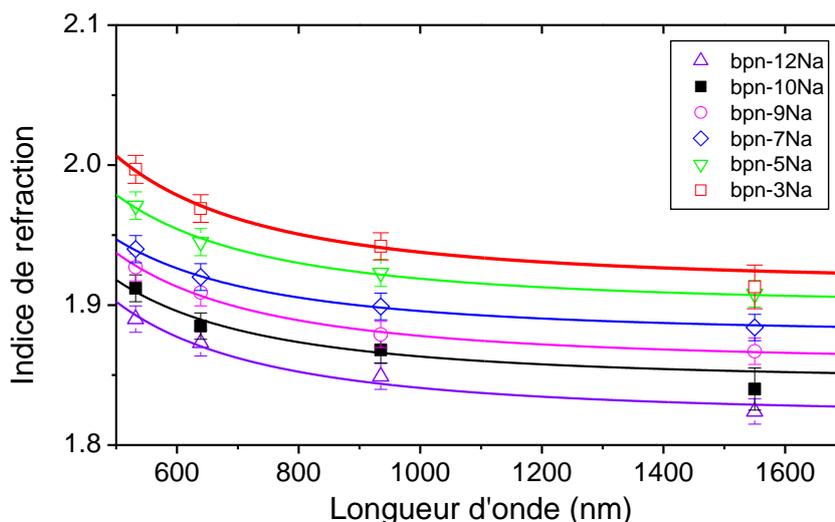


Figure III-3. Dispersion des indices des verres bpn-XNa avant poling mesurée entre 532 et 1550 nm. Les lignes correspondent à une loi de Cauchy ($n(\lambda) = A + B/\lambda^2$).

1.3. Propriétés physico-chimiques

Les densités ont été mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède ; leurs valeurs sont reportées dans le Tableau III-II et tracées Figure III-5.

Tableau III-II. Température de transition vitreuse mesurée par calorimétrie différentielle à balayage et densité mesurée par la méthode d'Archimède pour chaque verre bpn-XNa avant traitement de polarisation thermique.

	bpn-12Na	bpn-10Na	bpn-9Na	bpn-7Na	bpn-5Na	bpn-3Na
T_g (°C) des verres bruts	--	641 ± 2	656 ± 2	678 ± 2	687 ± 2	681 ± 10
Densité des verres bruts (g/cm ³)	3.580 ± 0.006	3.609 ± 0.006	3.640 ± 0.006	3.65 ± 0.01	3.664 ± 0.007	3.672 ± 0.008

Plus le taux de sodium diminue, plus la densité augmente : le bpn-12Na présente une densité de 3.580 ± 0.006 g/cm³ et elle augmente jusqu'à 3.672 ± 0.008 g/cm³ pour le bpn-3Na.

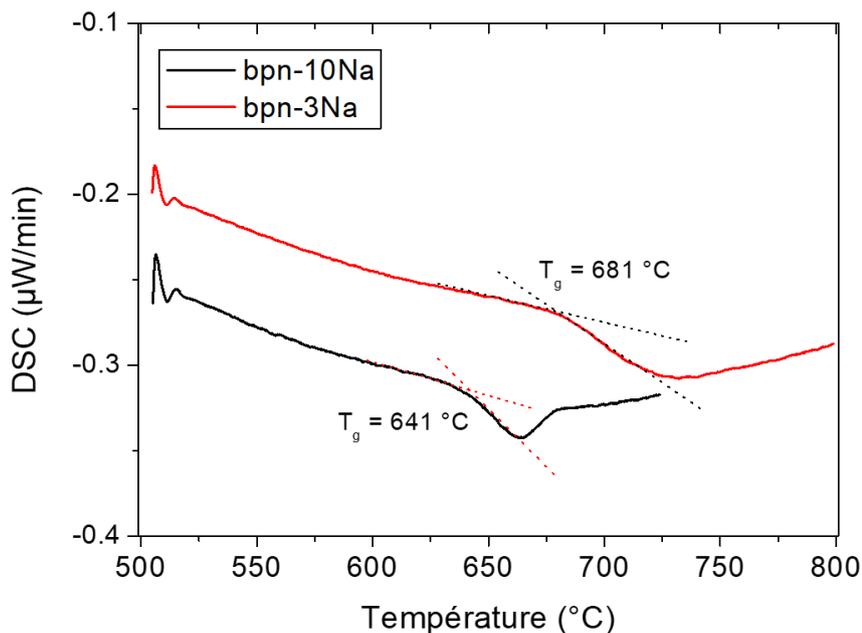


Figure III-4. Analyse thermique des échantillons bpn-10Na et bpn-3Na

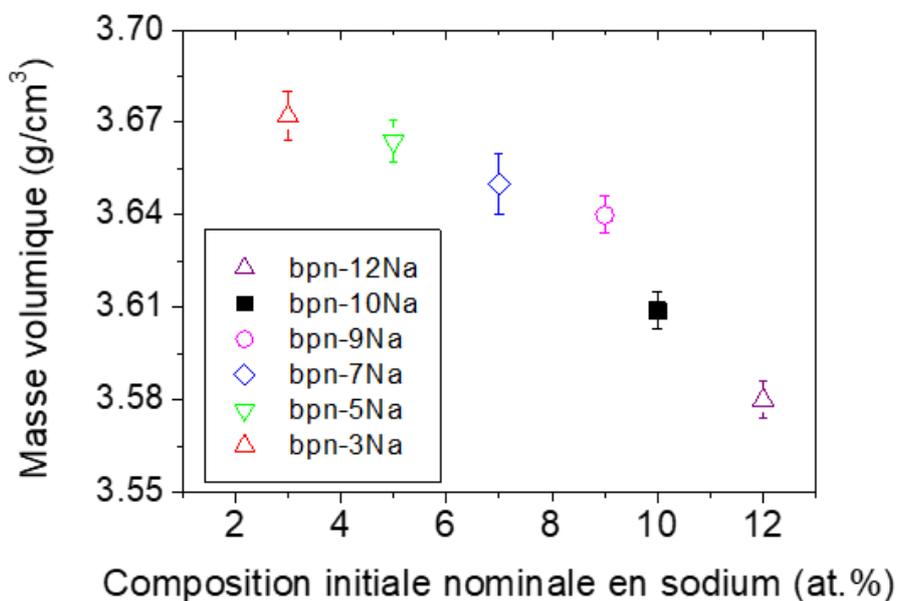


Figure III-5. Masses volumiques (ou densité $d = \rho_{\text{verre}}/\rho_{\text{eau}}$) des verres non polés mesurées par poussée d'Archimède dans du diéthylphtalate. L'erreur a été estimée en répétant plusieurs fois la mesure.

Les températures de transition vitreuses (T_g) ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en guise d'exemple sont présentées Figure III-4 les mesures pour les échantillons bpn-10Na et bpn-3Na. Notons que les températures de cristallisation n'apparaissent pas car nous avons évité de les atteindre pour ne pas abîmer les creusets. On peut

voir que la T_g du bpn-3Na est moins évidente à déterminer que celle du bpn-10Na, raison pour laquelle elle présente une incertitude plus grande.

Dans le Tableau III-II sont reportées les T_g des autres échantillons. Ce paramètre augmente quand le taux de sodium diminue (641 ± 2 °C pour bpn-10Na contre 687 ± 2 °C pour le bpn-5Na). Notons que le bpn-3Na ne suit pas cette tendance et que l'erreur sur la mesure de sa T_g est plus importante que pour les autres échantillons. Cela peut être expliqué par le fait que cette composition se situe à l'extrême frontière du domaine de vitrification ; les données correspondant à cet échantillon seront traitées dans la suite avec précautions.

2. Optimisation des paramètres de polarisation thermique

Avant de s'intéresser à l'étude structurale des verres avant et après poling, il convient de discuter rapidement des paramètres de traitement retenus pour chacun des échantillons.

Le poling thermique a été réalisé sous flux d'azote (condition d'anode bloquante). Les échantillons de verres d'environ 1×1 cm² et de 1 mm d'épaisseur, ont été chauffés à 15 °C/min jusqu'à une température donnée qui sera discutée dans quelques lignes. Un champ électrique de 800 V leur a été appliqué à l'aide d'une anode de platine de 5×5 mm². Au bout de 30 min à 800 V, la température a été ramenée à l'ambiante avant de couper le champ DC.

L'objectif est d'obtenir des traitements de polarisation d'efficacités comparables pour chacun des échantillons. C'est-à-dire qu'il s'agit d'avoir des mobilités similaires des porteurs de charges pour tous les échantillons. Nous avons fixé le champ électrique appliqué, l'aire de l'électrode et l'épaisseur des échantillons. Maintenant se pose la question de la température de traitement.

Nous ne disposons pas des mesures de conductivité, cependant nous venons de remarquer que les échantillons présentent des propriétés thermiques (T_g) assez différentes. On peut raisonnablement penser que ce paramètre peut avoir un effet sur la mobilité des charges. Il faut alors se demander si, toujours dans le but d'obtenir des traitements comparables, la température constitue un paramètre à adapter pour chaque composition ou bien s'il doit être fixé pour tous.

Dans des travaux précédents,^[12] le bpn-10Na a été polarisé à une température proche de 250 °C ; nous avons répété cette expérience ici avec succès et obtenu une valeur de courant maximale de 0.32 mA/cm². En polarisant dans ces mêmes conditions le bpn-12Na (T_g plus faible), nous avons obtenu de mauvais résultats. De fait, lors de cette expérience, un courant bien plus fort a été mesuré (avec un maximum de 1 mA/cm²) ; de plus, le traitement a considérablement détérioré la surface qui ne présente plus une qualité optique. À l'inverse, le

courant était en dessous de la limite de détection (0.02 mA/cm^2 avec la taille d'électrode utilisée) lors du poling du bpn-9Na (T_g plus forte) à $250 \text{ }^\circ\text{C}$. En d'autres termes, le courant a diminué d'au moins un ordre de grandeur entre le bpn-10Na et le bpn-9Na.

Ces variations très importantes du courant mesuré d'une composition à une autre lorsque la température est fixée, montrent que ce paramètre doit être adapté d'une composition à une autre de façon à obtenir des traitements d'efficacité similaires pour chacun des verres. Aussi, avons-nous choisi de polariser le bpn-10Na à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'augmenter ou de diminuer cette température d'autant que la variation de T_g entre le verre et le bpn-10Na. Ces températures sont rassemblées dans le Tableau III-III. Notons qu'aucun courant ni signal de seconde harmonique n'ont été mesurés pour l'échantillon bpn-3Na et ce, peu importe la température du traitement. Nous avons effectué des tests jusqu'à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui est la limite de notre cellule de poling. Au vu de ces résultats et du fait que cette composition soit à l'extrémité du domaine de vitrification, nous avons choisi de ne pas discuter son traitement dans la suite de cette étude.

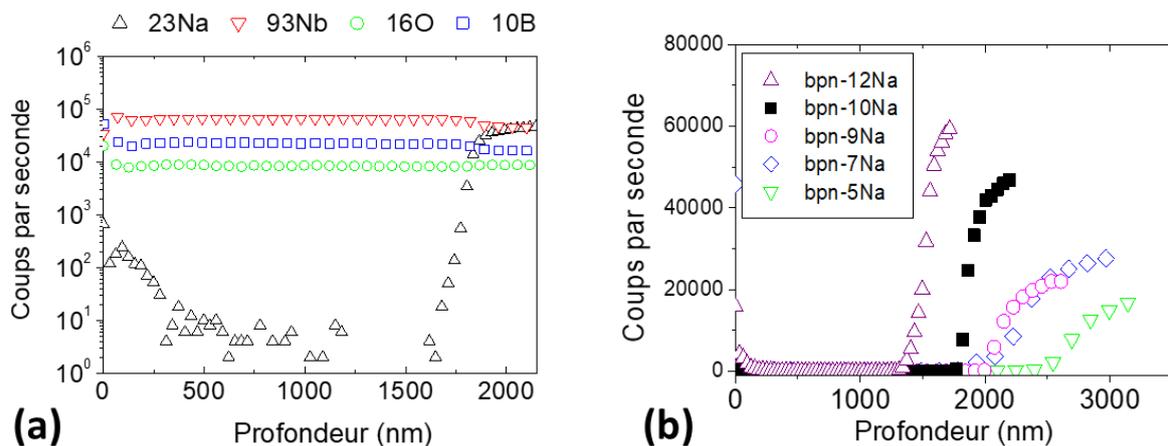


Figure III-6. Profils de composition dans la profondeur de la zone polée obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) (a) des différents composants du verre bpn-10Na (le phosphore n'est pas représenté) et (b) du sodium dans les verres bpn-XNa. Notons que pour (a) les ordonnées sont en échelle logarithmique ce qui n'est pas le cas de (b). 0 nm de profondeur correspond à la surface du verre polarisé côté anode.

Nous considérons un traitement efficace lorsque, d'une part, la qualité de surface est conservée, et d'autre part, le sodium a bien migré depuis la surface en contact avec l'anode. Pour confirmer la migration des cations pour chacun des verres considérés, des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été effectuées en profondeur dans la zone polée. Dans cette mesure, le nombre de coups mesurés est proportionnel à la concentration pour un même élément, mais les résultats ne permettent pas d'extraire des données quantitatives à moins d'utiliser des témoins – ce qui n'était pas le but ici. À titre d'exemple, sont présentés

Figure III-6a les profils obtenus pour les différents composants du bpn-10Na après traitement. On peut voir une zone de $1.83 \pm 0.05 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans laquelle le sodium a été vidé tandis que les concentrations des autres composants sont homogènes sur toute l'épaisseur mesurée. Le profil de concentration en sodium pour chacun des verres est présenté Figure III-6b. De chacune de ces mesures sont extraites les épaisseurs des zones polées qui sont reportées dans le Tableau III-III.

Tableau III-III. Températures de traitement sélectionnées pour chacune des compositions et épaisseur de la zone vidée en sodium après traitement confirmant l'efficacité du traitement.

	bpn-12Na	bpn-10Na	bpn-9Na	bpn-7Na	bpn-5Na	bpn-3Na
Température de poling (°C)	230	250	265	287	296	-
Épaisseur déplétée en sodium post-poling (μm)	1.53 ± 0.05	1.83 ± 0.05	2.06 ± 0.05	2.25 ± 0.05	2.6 ± 0.1	-

On remarque que l'épaisseur de la zone vidée en sodium augmente quand le taux de sodium dans le verre initial diminue ; par exemple, pour le bpn-5Na, l'épaisseur est environ 1.7 fois plus importante que pour le bpn-12Na. Nous sommes en mesure de nous demander si cet effet reflète des traitements plus ou moins efficaces pour lesquels les mobilités des porteurs de charges ne seraient finalement pas les mêmes. Les températures n'auraient alors peut-être pas été choisies correctement. Avec les données dont nous disposons nous ne pouvons conclure sur ce point ; en revanche, rappelons que l'objectif de cette étude est de faire le lien entre la structure et les propriétés de zones polarisées/déplétées en sodium. Ainsi, dès lors que l'épaisseur de cette zone est un paramètre connu, la comparaison des propriétés induites par le traitement entre les différents échantillons est possible.

3. Étude structurale par spectroscopie vibrationnelle

Intéressons-nous maintenant à l'étude structurale de ces verres. Comme évoqué dans l'introduction, la structure des BPN a déjà été étudiée en détail. On peut citer différents travaux, en particulier les travaux de thèse de Cardinal,^[1] Nazabal^[2] ou Dussauze^[4] ; mais aussi des études avant ou après poling se focalisant sur l'influence du taux de niobium combinant spectroscopies IR et Raman.^[9,11-13] Nous nous appuyons grandement sur ces études pour comprendre l'évolution de la structure des verres avec le taux de sodium ainsi qu'avec le traitement de polarisation.

3.1. Étude des verres avant traitement

L'évolution de la structure en fonction du taux de sodium sera discutée sur la base d'une analyse corrélative Raman/IR. Cette analyse permettra d'étudier à la fois les entités niobates et phosphates ainsi que leur organisation au sein du réseau vitreux.

Les modes d'élongation des liaisons Nb-O se trouvent dans le domaine 600-1000 cm^{-1} . Ceux attribués aux liaisons P-O dans la gamme 900-1300 cm^{-1} . La polarisabilité du niobium étant plus forte que celle du phosphore, les spectres Raman nous renseigneront mieux sur le réseau niobate que phosphate d'où l'importance de combiner deux techniques complémentaires. En effet, les spectres IR nous permettront d'avoir accès à des informations précieuses concernant l'arrangement des groupes phosphates. Les spectres Raman des bpn-XNa mesurés entre 300 et 1600 cm^{-1} sont présentés Figure III-7a, les spectres IR, Figure III-8.

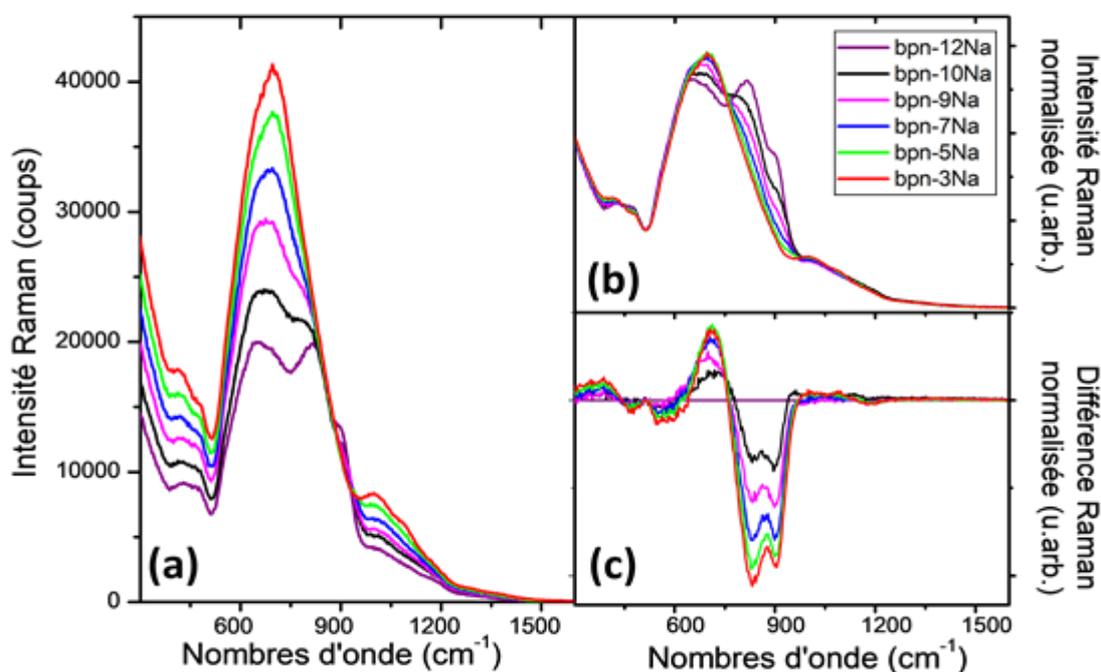


Figure III-7. Réponse Raman en fonction du taux de sodium. (a) Spectres Raman des échantillons mesurés avec le même laser, la même intensité, le même objectif et le même temps d'acquisition. (b) Réponse Raman normalisée par l'aire sous la courbe. (c) Spectres Raman différence correspondant au spectre du verre contenant le plus de sodium (bpn-12Na) soustrait aux autres.

Regardons dans un premier temps la réponse Raman présentée Figure III-7a. Il faut bien noter ici que les mesures ont été effectuées pour tous les échantillons dans les mêmes conditions d'acquisition (objectif, puissance laser, temps d'acquisition) de façon à obtenir des réponses comparables. On remarque tout d'abord que, moins il y a de sodium dans le verre, plus la réponse Raman est forte. Par exemple, à 700 cm^{-1} , la réponse du bpn-12Na est réduite de moitié comparée à celle du bpn-3Na. De manière à discuter de l'évolution relative des bandes Raman, les spectres ont été normalisés par l'aire sous la courbe (Figure III-7b). De plus, pour mettre en évidence l'effet de la diminution du taux de sodium, la réponse normalisée du bpn-12Na (échantillon au plus haut taux de sodium) a été soustraite à la réponse des autres verres. Les différences Raman, Figure III-7c, correspondent donc à la réponse d'un verre « pauvre » en sodium moins celle d'un verre plus riche en sodium.

La région des modes d'élongation des liaisons Nb-O peut être divisée en trois parties. Entre 600 et 750 cm^{-1} , on trouve les enchaînements Nb-O-Nb reliant les octaèdres NbO_6 dans un réseau niobate tridimensionnel. À 600 cm^{-1} , le réseau est parfaitement régulier – tous les octaèdres reliés par leurs sommets – comme dans une phase cristalline perovskite telle que NaNbO_3 .^[15] Plus cette bande se déplace vers les hautes énergies, plus le réseau est distordu. La région entre 750 et 860 cm^{-1} correspond aux enchaînements Nb-O-P connectant les octaèdres de niobium et les tétraèdres de phosphore. Ce mode est par exemple très fort dans la structure cristalline $\alpha\text{-NbPO}_5$ qui est constituée de chaînes d'octaèdres de niobium et de tétraèdres de phosphore connectés par des liaisons Nb-O-P.^[4,16] La réponse dans ce cristal est centrée à 800 cm^{-1} . Enfin, aux plus hautes énergies du domaine des liaisons Nb-O, entre 860 et 1000 cm^{-1} , on trouve les modes d'élongation des liaisons Nb-O les plus covalentes puisque l'oxygène est impliqué dans une liaison ionique avec Na^+ . Une diminution régulière de cette bande est observée du bpn-12Na au bpn-3Na ; cette observation est cohérente avec le fait que les verres les plus pauvres en sodium présentent le plus bas taux de liaisons Nb-O-Na. La bande attribuée aux liaisons Nb-O-P suit une évolution similaire ; on peut en déduire que les interconnexions entre les entités niobates et phosphates sont modifiées. Parallèlement, un décalage vers les basses énergies de la bande attribuée aux enchaînements Nb-O-Nb est observé ; cela implique que, du bpn-12Na au bpn-3Na, le réseau tridimensionnel d'octaèdres NbO_6 est de plus en plus distordu.

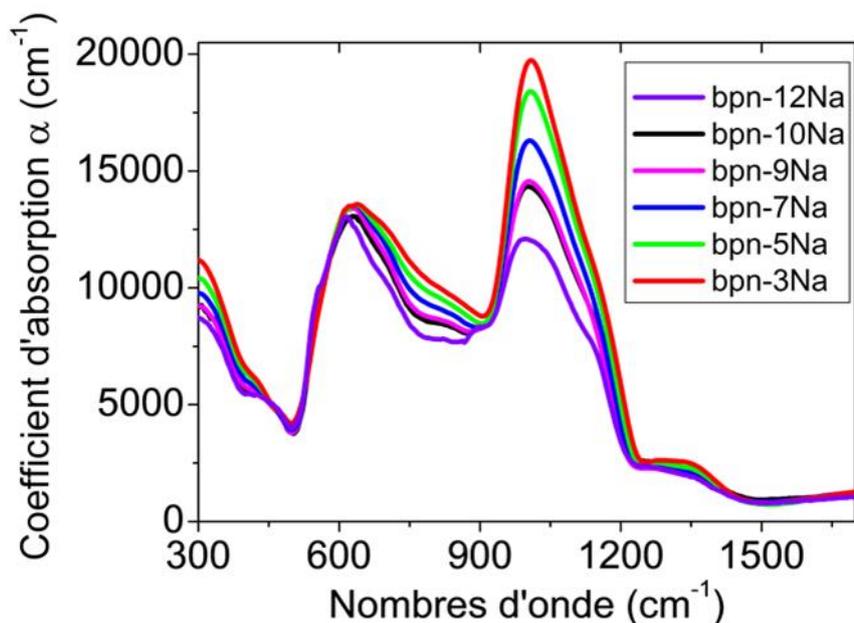


Figure III-8. Coefficients d'absorption obtenus par transformée de Kramers-Krönig des spectres de réflexion.

Intéressons-nous maintenant aux entités phosphates. Les entités élémentaires des verres phosphates sont les tétraèdres de phosphore ; tout comme pour les verres de silice, on s'y réfère en parlant d'entités Q^n avec n le nombre d'oxygènes pontants qu'elles présentent comme représentés sur la Figure III-9. Un verre présentant une majorité d'entités Q^0 sera qualifié de verre orthophosphate (aussi nom des monomères de phosphate) ; une majorité de Q^1 donnera un verre pyrophosphate (nom des dimères de phosphate) ; de Q^2 , de verres métaphosphates avec la présence longues chaînes. Des travaux s'appuyant sur la RMN du phosphore^[17] ou la spectroscopie Raman^[18] ont montré que l'augmentation de la quantité de sodium dans un verre phosphate avait pour effet de casser les chaînes de phosphore. On passait ainsi de verres métaphosphates à pyrophosphates jusqu'aux orthophosphates avec l'augmentation du taux de sodium.

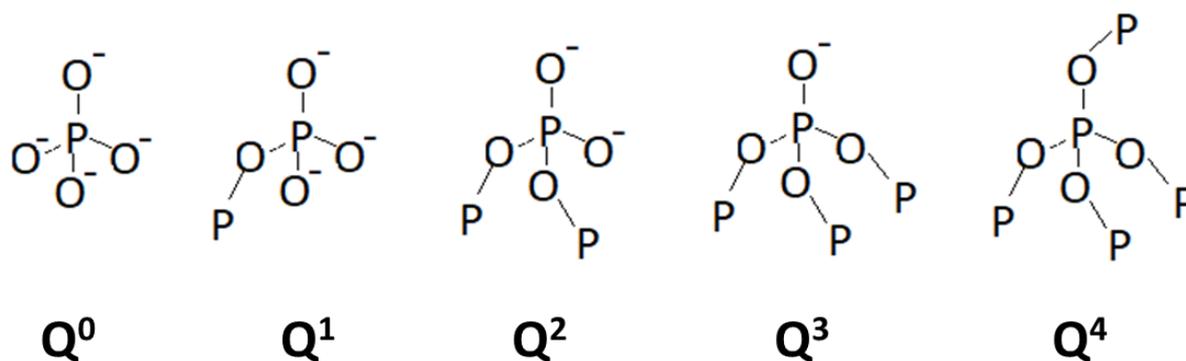


Figure III-9. Schéma des différents tétraèdres de phosphate Q^n .

Regardons maintenant l'évolution de l'environnement du phosphore dans les verres étudiés ici en s'appuyant sur les spectres d'absorption calculés par transformée de Kramers-Krönig à partir des spectres de réflexion et présentés Figure III-8. En regardant tout d'abord le spectre d'absorption du bpn-12Na, on peut voir que, dans la région $900-1300\text{ cm}^{-1}$, se dégagent trois contributions. Ces bandes ont été étudiées dans des travaux précédents.^[12] Deux contributions à hautes et basses fréquences centrées sur 900 et 1120 cm^{-1} sont attribuées aux entités pyrophosphates (dimères) : modes d'élongation asymétriques des ponts P-O-P et entités $(\text{PO}_3)^{2-}$ de bout de dimère. La bande centrée sur 1000 cm^{-1} , elle, correspond aux modes d'élongation asymétriques d'entités orthophosphates (monomères) $(\text{PO}_4)^{3-}$. Ainsi, on comprend que les groupements phosphates du bpn-12Na sont composés d'un mélange de ces deux types d'entités.

Lorsque le taux de sodium diminue, on peut voir une diminution de la contribution des pyrophosphates en faveur des orthophosphates avec une augmentation très marquée de la bande centrée sur 1000 cm^{-1} . En conséquence, moins il y a de sodium dans le verre, plus le phosphore se trouve sous la forme de monomères dispersés dans ce que l'on peut qualifier de réseau niobate constitué d'octaèdres NbO_6 reliés par leurs sommets. Il est intéressant de remarquer que ce comportement est tout à fait inverse à celui observé dans les verres phosphates sans la présence du niobium : on se serait attendu à ce que la diminution du taux de sodium permette aux chaînes (ou aux dimères) de se former alors que l'inverse est observé (formation d'entités orthophosphates). On peut penser que le sodium est plus dirigé vers la partie niobate du réseau et a moins d'influence sur la partie phosphate. Sa diminution induirait une distorsion du réseau niobate. Parallèlement, une inclusion dans le réseau niobate des tétraèdres orthophosphates

pourrait aussi être à l'origine de la distorsion du réseau niobate, comme c'est le cas dans la structure $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$.^[16,19]

En somme, lorsque le taux de sodium diminue, on assiste à une distorsion du réseau niobate. Dans une structure telle que la pérovskite NaNbO_3 , dont la réponse Raman présente un unique pic à 600 cm^{-1} , le réseau est parfaitement régulier et un atome de sodium occupe chacun des sites cubiques formés par les octaèdres NbO_6 . Si le sodium est retiré d'une partie de ces sites, une distorsion du réseau va avoir lieu. Un comportement similaire est probablement observé ici. De même, l'insertion du phosphore sous forme d'entités monomériques pourrait aussi être à l'origine de la distorsion du réseau niobate.

3.2. Étude des verres polarisés thermiquement

Nous avons confirmé l'efficacité du traitement de polarisation thermique sur les bpn-XNa (X allant de 12 à 5) comme mis en évidence par l'analyse SIMS montrant la déplétion en sodium (Tableau III-III).

L'objectif est de discuter des variations structurales localisées dans la zone polée (donc vidée en sodium et présentant une réponse optique du second ordre). La difficulté ici est de réussir, à la fois, à localiser cette zone et à réaliser l'étude structurale au même endroit, sachant que l'on travaille avec des épaisseurs de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$. Pour cela, a été développé au laboratoire un dispositif de microscopie Raman/SHG corrélatif. Deux sources laser (532 nm et 1064 nm) peuvent être successivement dirigées sur l'échantillon sans avoir besoin de le déplacer. Cela permet de réaliser ces deux analyses précisément au même endroit de l'échantillon et donc de corrélérer spatialement l'étude structurale et la réponse de seconde harmonique.

À cet effet, les échantillons ont été coupés au niveau de la zone polée et analysés sur la tranche comme présenté sur le schéma de la Figure III-10. De cette façon, en mesurant selon une ligne perpendiculaire à la surface, on va pouvoir sonder successivement la zone polarisée et la partie non modifiée par le traitement.

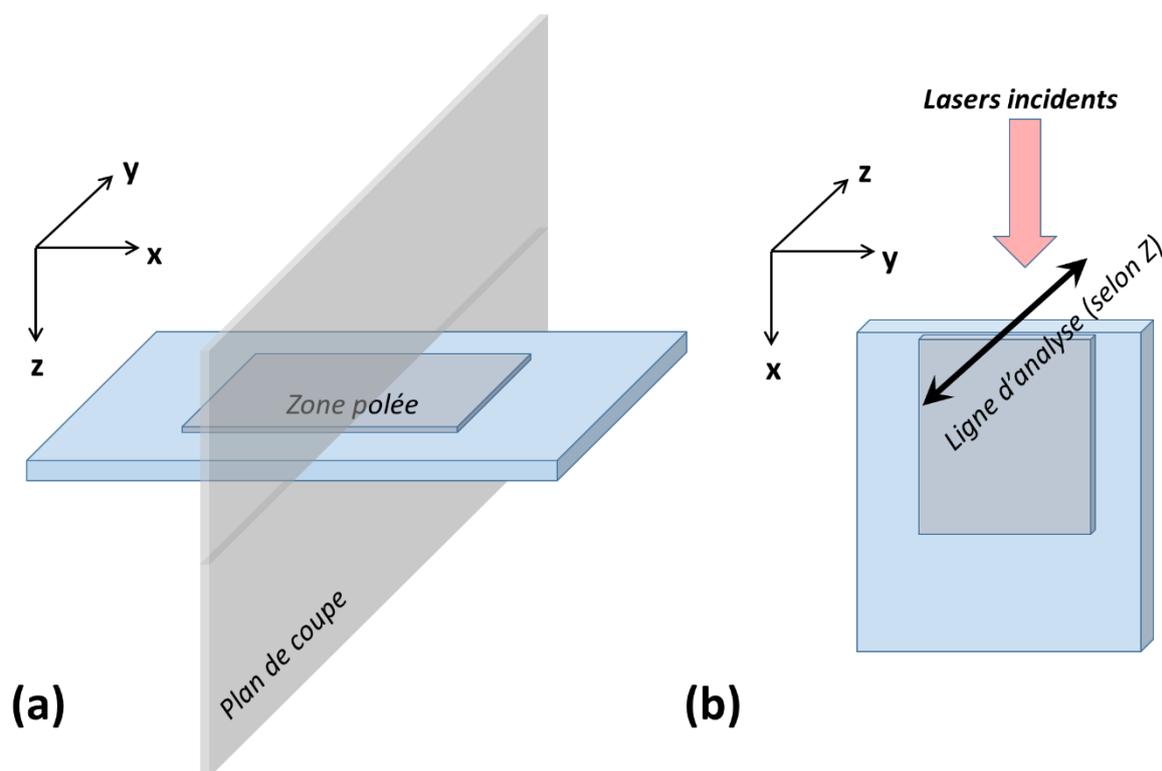


Figure III-10. Schéma illustrant la géométrie de l'analyse de microscopie Raman/SHG : (a) l'échantillon polé est coupé en deux et (b) il est analysé sur la tranche selon une ligne de la surface polée côté anode en direction du côté cathode.

Nous avons réalisé successivement des cartographies de microscopie de seconde harmonique – de façon à repérer la zone non linéaire – et de microscopie Raman au même endroit sur la tranche de l'échantillon. Puisque, lors du traitement, le sodium est l'élément mobile, le contraste le plus important devrait être observé pour les compositions les plus riches en sodium. Aussi, l'effet du poling sera discuté en analysant le verre polé bpn-12Na ; les résultats liés à cet échantillon sont présentés Figure III-11.

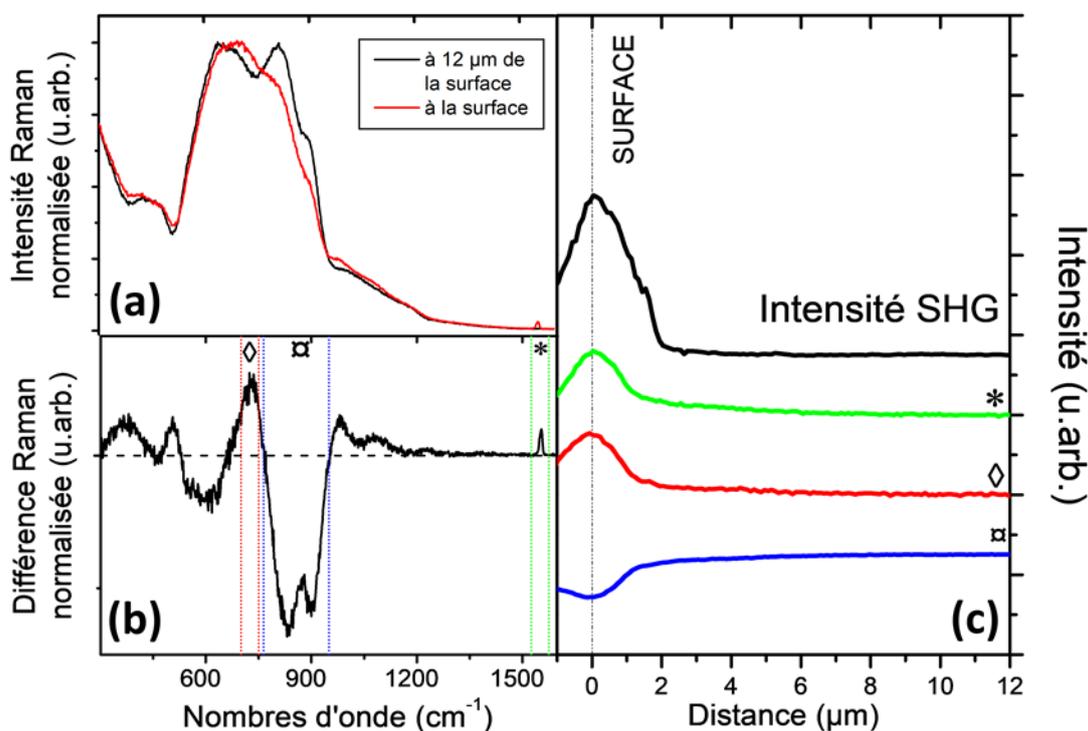


Figure III-11. Microscopie corrélative Raman/SHG sur la tranche d'un échantillon poli de bpn-12Na. (a) Intensités Raman normalisées mesurées loin de la surface (en noir) et côté anode (en rouge). (b) Spectre Raman différence (spectre rouge moins spectre noir). La ligne de pointillés horizontale correspond au zéro. (c) En vert, rouge et bleu, l'évolution spatiale des bandes sélectionnées sur (b) par les lignes rouge, verte et bleue. Les symboles correspondent aussi. En noir, le profil de génération de seconde harmonique est présenté. Les intensités relatives des différents profils ont été modifiées pour plus de visibilité. Le zéro dans (c) correspond à la surface du verre poli côté anode.

Figure III-11a, sont présentés les spectres Raman normalisés extraits au niveau de la surface (en rouge) et loin de la surface côté anode (en noir). Ces zones correspondent respectivement à la zone polarisée et à la partie du matériau non affectée par le poling. Pour mettre en avant les variations de structures, suivant la même procédure que pour la Figure III-7c, nous présentons Figure III-11b, le spectre Raman différence correspondant à la réponse de la zone polée moins celle du matériau non affecté par le poling. En d'autres mots, cette fois encore, le Raman différence correspond à la réponse du matériau pauvre en sodium moins celle du matériau riche en sodium. Le spectre résultant de ce calcul est en bon accord avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs.^[13,20] Les évolutions spatiales de trois bandes sélectionnées (pointillés) sur la Figure III-11b sont présentées Figure III-11c (courbes verte, rouge et bleue) accompagnées du profil de second harmonique. Premièrement, on remarque que les variations

structurales sont confinées sur une épaisseur inférieure à 2 μm . Notons que la taille du spot laser est d'environ 1 μm ; mesurer l'épaisseur de la zone polée par cette technique n'est donc pas optimal (résolution : $\pm 0.5 \mu\text{m}$). Cette mesure reste pourtant cohérente avec les mesures réalisées par SIMS et reportées dans le Tableau III-III ($1.53 \pm 0.05 \mu\text{m}$). Comme observé par d'autres,^[12] les variations structurales sont co-localisées avec la réponse de seconde harmonique.

On reconnaît dans les spectres de la Figure III-11c les bandes caractéristiques évoquées au point précédent (Figure III-7). Une nouvelle bande apparaît à 1550 cm^{-1} . Nous avons déjà évoqué l'apparition de cette bande lors d'un traitement de poling à l'aide d'une anode bloquante dans le Chapitre I : elle est associée à de l'oxygène moléculaire (O_2) piégé dans la matrice vitreuse. Il s'agit d'un témoin des mécanismes de compensation de charges à l'œuvre lors du traitement. En effet, si le champ électrique induit résultait directement de la quantité de charges (Na^+) déplacée, il serait bien supérieur à celui que pourrait supporter le verre (au-dessus de la limite de claquage diélectrique). Ainsi, seule une petite portion des charges déplacées participe effectivement au champ résultant du poling, le reste de ces charges est compensé. Dans le cas d'un poling en anode ouverte (échanges possibles avec l'atmosphère), le départ des charges positives est compensé par l'injection de cations (H^+ , H_3O^+) de l'atmosphère. Dans le cas d'un poling en condition d'anode bloquante (atmosphère inerte ou échanges impossibles), une conduction de charges négatives vers l'anode compense le départ des cations. Comme évoqué dans le Chapitre I, aucun véritable consensus ne se dégage dans la communauté scientifique quant aux mécanismes impliqués dans cette conduction à savoir, s'il s'agit d'une conduction anionique (O^- , O^{2-}) ou bien purement électronique.^[13,21,22] En revanche, tout le monde s'accorde sur le fait que de cette conduction résulte la création d'oxygène moléculaire piégé dans la matrice comme nous l'observons ici.

Maintenant, en regardant les bandes caractéristiques discutées au point précédent et le profil spatial de leur intensité (Figure III-11c), on peut faire les remarques suivantes :

(1) Le profil d'intensité de la bande à $700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ (en rouge) met en avant une distorsion du réseau niobate dans la zone sous l'anode.

(2) Le profil des bandes entre 750 et 950 cm^{-1} (en bleu) montre une diminution de l'intensité de ces bandes dans la même zone ; ces bandes correspondent à des liaisons impliquant respectivement les dimères de phosphate et le sodium. Cela montre une diminution du nombre de pyrophosphates et confirme le départ du sodium avec le traitement dans la zone sub-anodique.

Regardons maintenant ce qu'il en est sur les autres verres bpn-XNa. On remarquera que, réussir à obtenir une tranche parfaite sur laquelle réaliser les mesures correspondant à la Figure

III-11 n'est pas évident. Aussi, les mesures sur les autres échantillons ont été réalisées à plat (voir Figure III-12 pour la géométrie de la mesure) plutôt que sur la tranche à l'aide d'un objectif d'ouverture numérique 0.9. Avec cette large ouverture numérique, la résolution en Z est de l'ordre de $1.6 \mu\text{m}$ (calculée grâce aux PSF, voir Chapitre II).

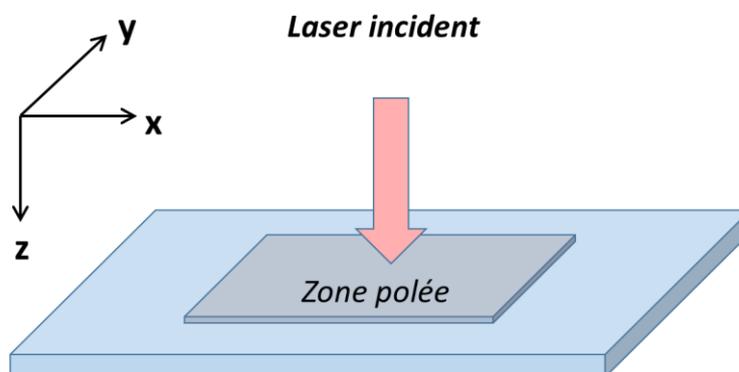


Figure III-12. Schéma illustrant la géométrie de la mesure Raman à plat.

Figure III-13 sont présentés les spectres Raman différence pour d'autres verres bpn-XNa. On retrouve bien des variations structurales comparables ; seule l'amplitude de la variation est modifiée, confirmant que les variations structurales les plus importantes étaient observées aux taux de sodium initiaux les plus importants.

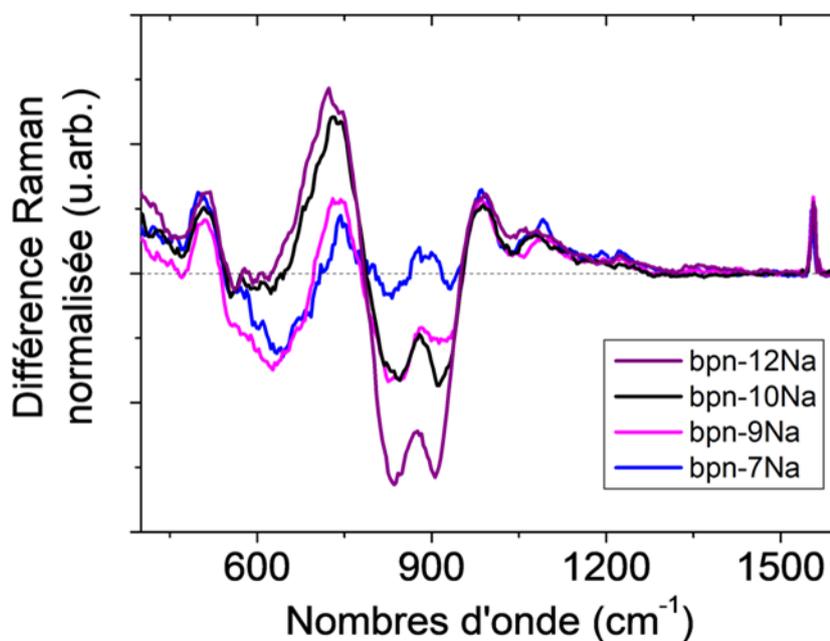


Figure III-13. Spectres Raman différence réalisés pour différents taux de sodium initiaux. Les spectres correspondent aux bpn-XNa polés moins les bpn-XNa non polés.

4. Influence du traitement de polarisation thermique sur les propriétés optiques

Comme évoqué précédemment, le poling thermique, en plus de modifier la structure, modifie les propriétés des verres, en particulier les propriétés optiques qui sont celles qui nous intéressent dans cette étude. Les modifications de l'indice de réfraction (propriété optique linéaire) et de la réponse optique du second ordre (non linéaire) ont déjà été beaucoup étudiées ; regardons ici l'influence du taux de sodium initial sur l'amplitude de la modification de ces propriétés.

4.1. Propriétés optiques linéaires

De manière à quantifier la variation d'indice induite dans la zone polarisée, nous avons suivi une procédure similaire à celle employée par Dussauze *et al.* en 2009.^[14] Cette méthode s'appuie sur un modèle multi-couches permettant de simuler les franges d'interférences enregistrées par microscopie de réflexion IR.

Les spectres de microscopie IR en réflexion ont été mesurés entre 600 et 7000 cm^{-1} dans la zone polée et dans la zone non polée de chacun des verres ; ils sont présentés pour chacun des échantillons Figure III-14. Les deux pics à 600 et à 1000 cm^{-1} sont attribués respectivement aux élongations symétriques des liaisons Nb-O et P-O. Ils ont déjà été discutés lors de l'étude par spectroscopie IR (Figure III-8). La région qui nous intéresse ici est la région transparente, soit au-dessus d'environ 2000 cm^{-1} .

En comparant le spectre mesuré dans la zone non polée (en bleu) et celui mesuré dans la zone polée (en noir) pour chacun des échantillons, on peut faire deux observations : (1) la réflectivité de la zone polée est plus faible que celle de la zone non polée et (2) des franges d'interférences apparaissent dans la zone polée. Les franges mettent en évidence l'existence d'au moins deux couches d'indices différents dans le verre polarisé et la baisse de réflectivité renseigne sur le fait que l'indice est plus faible dans le matériau polé.

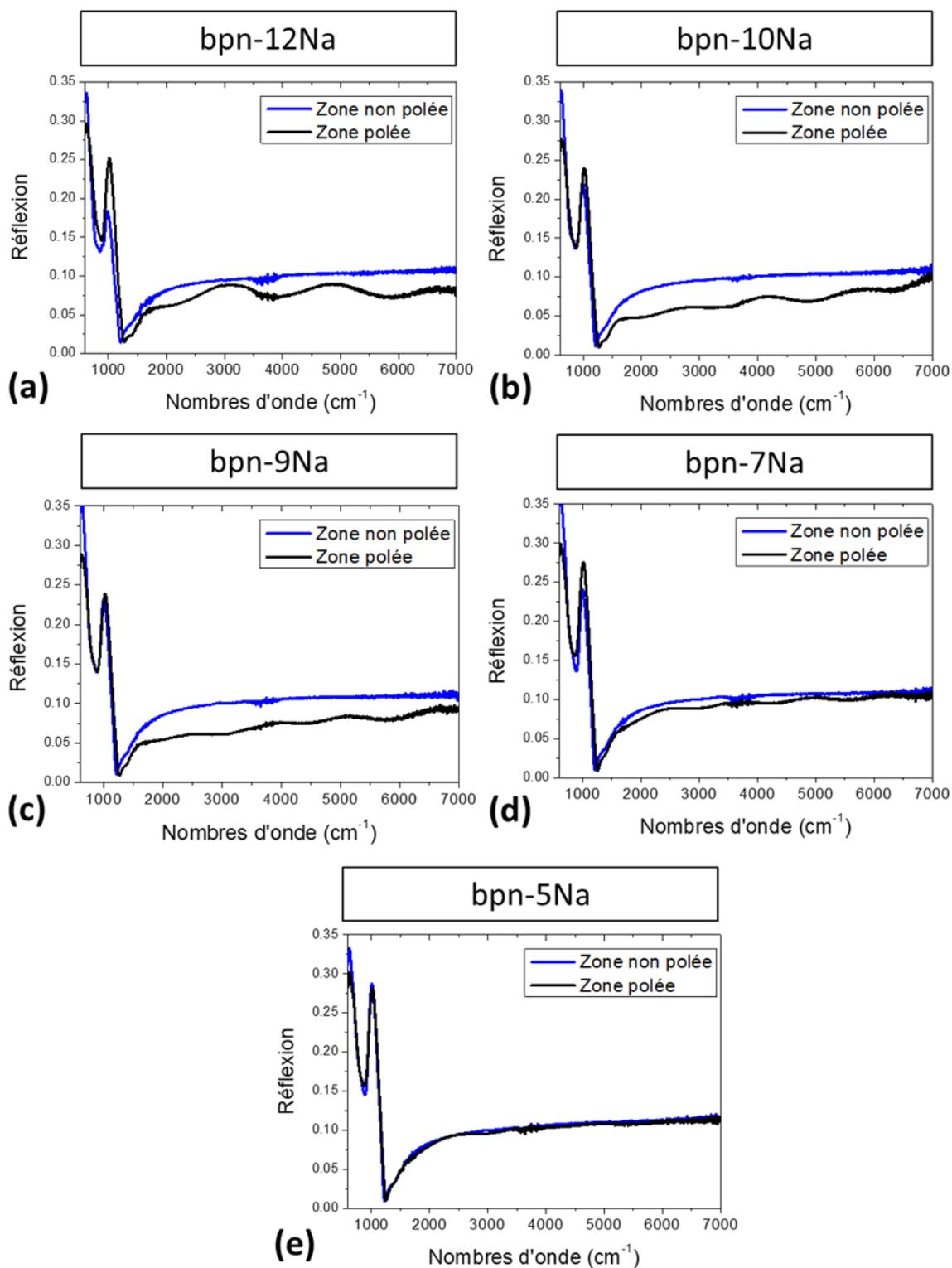


Figure III-14. Réflectivité mesurée pour les différents échantillons: (a) le bpn-12Na, (b) bpn-10Na, (c) bpn-9Na, (d) bpn-7Na et (d) bpn-5Na. Dans chaque graphe, la courbe bleue correspond à la mesure effectuée dans la zone non polée, la noire dans la zone polée.

L'objectif ici est de simuler ces franges d'interférence de façon à en extraire la variation d'indice entre la zone non polée et la zone polée. La méthode que nous employons peut être divisée en deux temps. En premier lieu, nous utilisons un programme permettant de calculer la réflectivité pour un empilement de n couches d'épaisseurs et d'indices donnés. Il a été développé par M. Dussauze en s'appuyant sur un programme encore plus complet réalisé par T. Buffeteau.^[23] Dans un second temps, cette réflectivité théorique est comparée à la réflectivité expérimentale ; l'ajustement des paramètres est alors réalisé par la méthode de Monte Carlo de façon à déterminer les indices et épaisseurs décrivant le mieux la réalité.

Nous allons commencer par donner quelques exemples de calculs de réflectivité de façon à appréhender l'influence de paramètres tels que l'indice, la présence d'une couche, son épaisseur et la différence d'indice entre cette couche et le reste du verre sur l'allure de la réflectivité. Dans un deuxième temps, nous détaillerons de quelle façon le programme calcule la réflectivité à partir d'un arrangement donné, puis nous reviendrons à nos données expérimentales pour en extraire les variations d'indice en fonction du taux de sodium initial en présentant l'exemple du bpn-9Na.

Considérons un verre constitué d'une partie « bulk » (entendre un verre massif avant traitement ou bien la portion du verre non modifiée par le poling) de 1 mm et d'indice n_{bulk} ainsi que d'une couche d'épaisseur e_{couche} et d'indice n_{couche} différent de n_{bulk} . On définit Δn comme $n_{couche} - n_{bulk}$. Le schéma de la Figure III-15 illustre ce modèle. Notons que dans cette partie, pour plus de simplicité, nous considérerons l'indice comme constant dans la gamme de longueur d'onde étudiée.

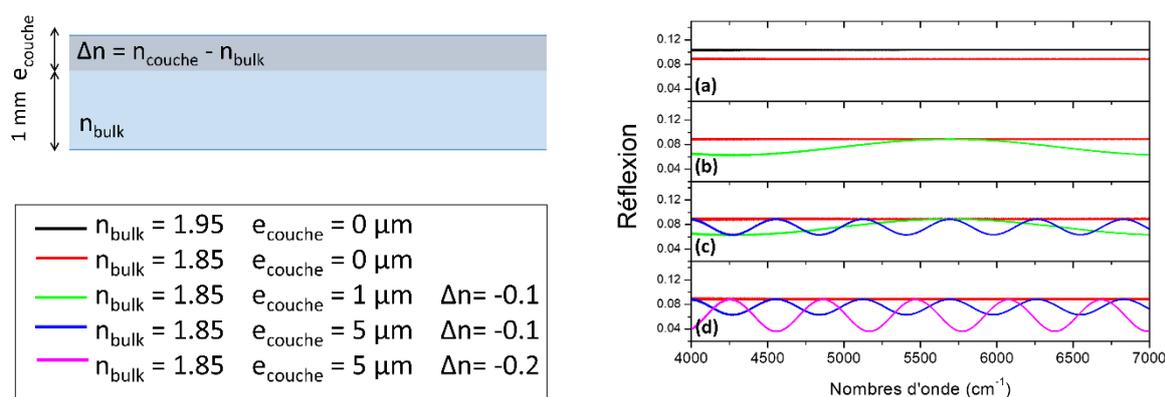


Figure III-15. Exemples de réflectivités calculées de façon à mettre en évidence l'influence (a) de l'indice du bulk, (b) de la présence d'une couche d'indice différent, (c) de l'épaisseur de cette couche et (d) de la différence d'indice entre la couche et le bulk. Pour ces simulations nous n'avons pas considéré la dispersion d'indice.

Les Figure III-15a-d illustrent différents cas que nous allons détailler.

Figure III-15a, la réflectivité est calculée pour deux verres massifs (donc non polés) d'indices différents. On peut voir que dans les deux cas la réflectivité est plane. De plus, la réflectivité du verre d'indice le plus fort (en noir) est supérieure à celle d'indice le plus faible (en rouge). Cet indice influe donc sur le niveau de la réflectivité.

Figure III-15b, on retrouve le verre massif (courbe rouge) et cette fois nous regardons l'influence de l'ajout d'une couche fine ($1 \mu\text{m}$) d'indice plus faible ($\Delta n = -0.1$) à la surface (courbe verte). On peut voir l'apparition d'une frange d'interférence (une seule période dans la gamme étudiée). Le maximum de la frange correspond à la réflectivité du verre massif. L'ajout d'une couche d'indice différent induit donc une ou des franges d'interférence.

Figure III-15c, est ajoutée à la Figure III-15b la réponse d'un verre avec une couche présentant la même différence d'indice avec le bulk mais une épaisseur plus grande ($5 \mu\text{m}$, en bleu). L'amplitude des franges ne varie pas, le maximum de la frange revient toujours à la réflectivité du bulk ; en revanche le nombre de franges est impacté : plus la couche est épaisse plus le nombre de franges observées est grand.

Et enfin, Figure III-15d, sont comparés le verre massif et deux verres présentant des couches de même épaisseur ($5 \mu\text{m}$) mais de Δn différents (-0.1 en bleu et -0.2 en magenta). On observe que la variation d'indice a une influence sur l'amplitude des franges : plus la variation d'indice est importante, plus l'amplitude des franges est grande. Le nombre de franges, lui, reste inchangé.

Nous avons donc maintenant une meilleure idée de la façon dont les différents paramètres influent sur la réflectivité. Notons que, dans tous les cas de la Figure III-15 pour lesquels le verre polé est modélisé avec seulement deux couches (bulk et couche d'indice plus faible), la réflectivité obtenue est plate et montre des franges régulières. Or ce n'est pas le cas des réflectivités mesurées sur nos échantillons et présentées Figure III-14. Il découle de cette observation que (1) la dispersion d'indice doit être prise en compte et (2) que comme le montre Dussauze *et al.*, la variation d'indice dans les verres polés est graduelle^[14] comme c'est le cas dans les exemples que nous venons d'exposer. Aussi, ce gradient sera modélisé par de multiples couches de différents indices (fixées à trois plus le bulk dans notre cas).

Détaillons maintenant le modèle utilisé et la façon dont la réflectivité est calculée par le programme que l'on utilise.

Le verre polarisé est modélisé comme un empilement de quatre couches C_j ($j = 1, 2, 3, 4$) comme schématisé sur la Figure III-16. Chacune de ces couches est caractérisée par

une épaisseur e_j et un indice complexe $\tilde{n}_j = \alpha_j n - ik$, avec (n, k) les parties réelles et imaginaires de l'indice du verre non polé (ou bulk) et α_j un coefficient ajustable permettant d'écrire l'indice de façon relative à celui du bulk. On se place dans une gamme spectrale dans laquelle le verre est transparent, on considère donc que la partie imaginaire de l'indice est faible et constante (on fixe $k = 10^{-3}$).

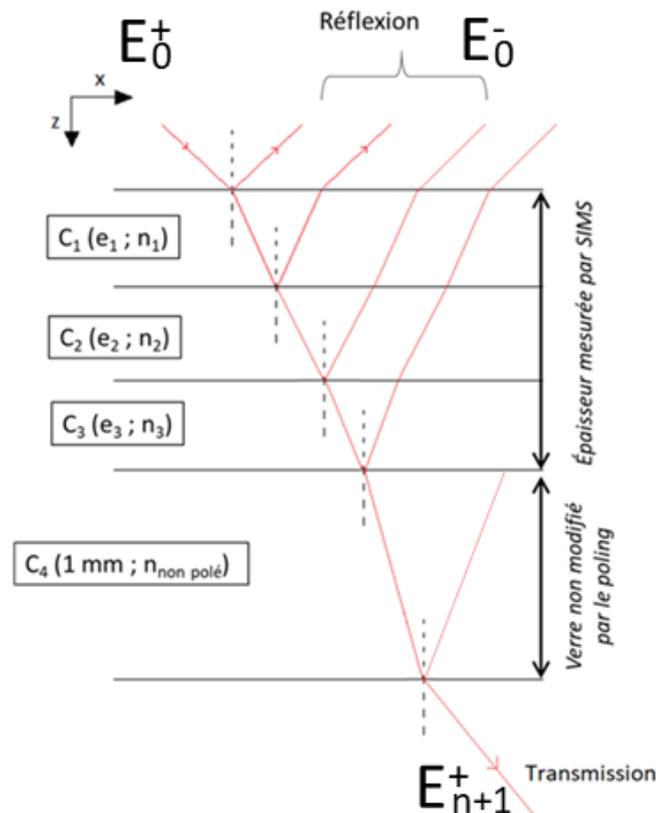


Figure III-16. Schéma du modèle multi-couches employé pour décrire le verre polarisé thermiquement ; en rouge un rayon illustre les mutli-réflexions induites par les différentes interfaces et à l'origine des franges d'interférences mesurées en microscopie de réflexion IR.

Différentes contraintes sont appliquées sur ces couches :

(1) La somme des épaisseurs des trois premières couches C_j ($j = 1, 2, 3$) est fixée pour correspondre à l'épaisseur de la zone vidée en sodium mesurée par SIMS (Tableau III-III).

(2) La couche C_4 correspond à la partie non modifiée par poling, elle présente donc l'indice du verre non polé ($\alpha_4 = 1$) et son épaisseur est fixée à $e_4 = 1 \text{ mm}$ (les interférences venant de cette couche ne sont pas calculées).

(3) La partie réelle de l'indice du matériau non polé (n) – auquel l'indice des couches correspond lorsqu'il est pondéré par un coefficient α_j – a été recalculée par transformée de Kramers-Krönig sur la réflectivité mesurée sur le matériau non polé.

À l'interface des couches $j - 1$ et j , les coefficients de réflexion et de transmission (coefficients de Fresnel) s'écrivent :

$$r_j = \frac{\tilde{n}_{j-1} - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_{j-1} + \tilde{n}_j} \quad (\text{III-1})$$

$$t_j = \frac{2\tilde{n}_{j-1}}{\tilde{n}_{j-1} + \tilde{n}_j} \quad (\text{III-2})$$

À l'aide de ces coefficients, on peut relier les champs incidents (E^+) et réfléchis (E^-) dans les couches j et $j + 1$:

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{j+1}} \cdot D_{j+1} \cdot \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{III-3})$$

Avec,

$$D_{j+1} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_j} & r_{j+1} \cdot e^{i\delta_j} \\ r_{j+1} \cdot e^{-i\delta_j} & e^{-i\delta_j} \end{pmatrix} \quad (\text{III-4})$$

une matrice dépendant du coefficient de réflexion r_{j+1} ainsi que d'un terme de déphasage δ_j ($= \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j e_j$). En étendant cette expression à toutes les couches, on obtient une relation entre $\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}$, les champs à la première interface (air/verre) (soit dans la couche C_0 c'est-à-dire dans l'air) et $\begin{pmatrix} E_{n+1}^+ \\ E_{n+1}^- \end{pmatrix}$, les champs après la dernière couche, c'est-à-dire dans l'air après l'interface verre/air.

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1 t_2 \dots t_n} \cdot D_1 D_2 \dots D_n \begin{pmatrix} E_{n+1}^+ \\ E_{n+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{III-5})$$

Pour plus de simplicité, écrivons la matrice qui permet de passer de l'un à l'autre comme :

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

On peut donc développer :

$$E_0^+ = aE_{n+1}^+ + bE_{n+1}^- \quad (\text{III-6})$$

$$E_0^- = cE_{n+1}^+ + dE_{n+1}^- \quad (\text{III-7})$$

Rappelons que $\begin{pmatrix} E_{n+1}^+ \\ E_{n+1}^- \end{pmatrix}$ correspond à la couche après l'interface verre/air (donc à de l'air sans autre interface suivant), ainsi, le champ réfléchi est nul. (Notons que E_{n+1}^+ correspond au

champ transmis en sortie.) On obtient alors un rapport entre champ réfléchi et incident à la première interface (soit la définition de la réflectivité) :

$$\frac{E_0^-}{E_0^+} = R = \frac{c}{a} \quad (\text{III-8})$$

Ainsi, le programme utilisé peut calculer la réflectivité pour un empilement donné de couches présentant des épaisseurs et des indices donnés. L'ajustement des indices et épaisseurs est réalisé par la méthode de Monte Carlo et la réflectivité est, à chaque pas, recalculée et comparée à celle mesurée.

L'encart de la Figure III-17a montre l'ajustement de paramètres pour le bpn-9Na entre 4000 et 7000 cm^{-1} . On peut voir un très bon recouvrement des franges mesurées et de celles simulées. Figure III-17b est présentée la variation du coefficient α en fonction de la profondeur qui a permis de simuler ces franges pour le bpn-9Na ($\Delta = \alpha_i - \alpha_{\text{non polée}}$).

Notons qu'en principe, comme nous l'avons vu précédemment, $\alpha_{\text{non polée}} = 1$. Cependant, il est parfois nécessaire de faire dévier un petit peu $\alpha_{\text{non polée}}$ de cette valeur pour obtenir les franges mesurées ; c'est pourquoi nous avons préféré tracer Δ . En effet, cette approche de mesure d'indice est plus relative qu'absolue.

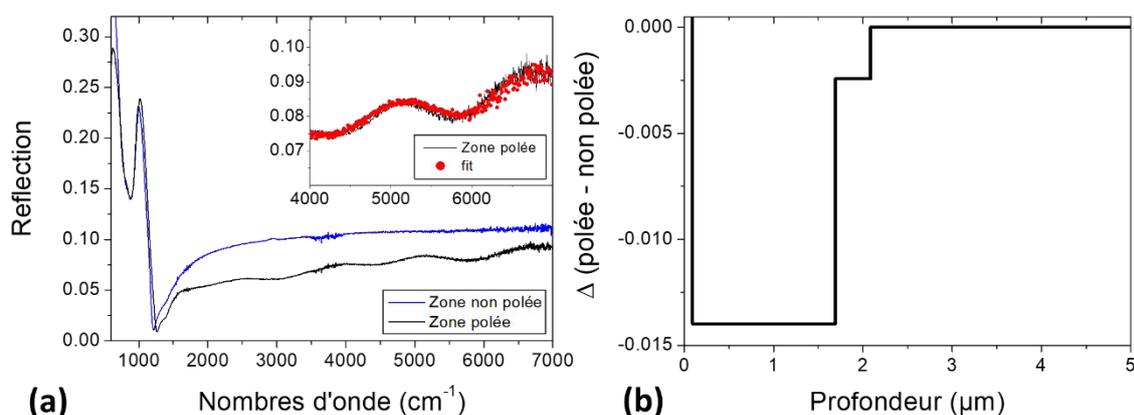


Figure III-17. (a) Spectres de microscopie de réflexion IR mesurés en dehors (bleu) et dans (noir) la zone polée du bpn-9Na. (Encart) Agrandissement entre 4000 et 7000 cm^{-1} montrant la superposition du spectre mesuré (noir) et calculé (points rouges). (b) Variation du coefficient $\Delta = \alpha_i - \alpha_{\text{non polée}}$ en fonction de la profondeur ayant permis de calculer la réflectivité de l'encart dans (b).

On trouve bien un indice globalement plus faible dans la zone proche de l'anode. Pour obtenir la variation d'indice, il suffit de multiplier Δ (pondéré par les différentes épaisseurs) par

l'indice du matériau non polé (Figure III-3). La variation d'indice pour chacune des compositions étudiées est présentée Figure III-18. La modification d'indice s'étend de -0.001 pour le bpn-5Na à -0.034 pour le bpn-12Na (erreur : 10 %). Plus le taux de sodium initial est important, plus la variation d'indice (en valeur absolue) est forte. On observe une dépendance linéaire de la variation d'indice avec le taux de sodium initial ; cela confirme notre hypothèse selon laquelle le taux de sodium initial peut constituer un moyen pour contrôler les propriétés post-traitement de polarisation.

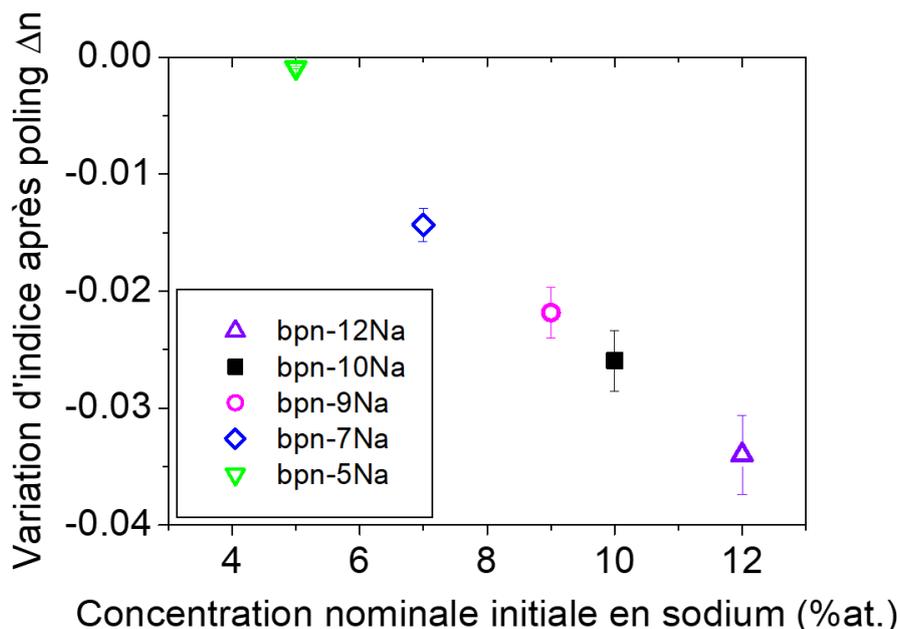


Figure III-18. Variation d'indice entre le verre non polé et la zone polée (l'erreur est estimée à 10 %) en fonction du taux de sodium initialement présent dans les verres, obtenue par la simulation des franges d'interférences dans la région $4000-7000 \text{ cm}^{-1}$.

4.2. Propriétés optiques non linéaires

Pour caractériser la réponse optique du second ordre induite dans nos matériaux par le traitement de polarisation thermique, nous avons utilisé la technique classique d'ellipsométrie de seconde harmonique des franges de Maker. Deux types de mesures ont été effectués : des mesures en fonction de l'angle d'incidence (θ -scans) et de la polarisation incidente (ψ -scans). La réponse à l'harmonique est analysée selon $-p$ ou $-s$. Les scans obtenus pour le bpn-9Na sont présentés Figure III-19 en guise d'exemple.

Dans les travaux précédents sur les verres BPN,^[9,10,24] le modèle utilisé pour décrire l'origine de la réponse optique du second ordre induite par poling est électro-optique (champ selon Z). Cela veut dire que la susceptibilité induite par poling s'écrit : $\chi^{(2)} = 3E \cdot \chi^{(3)}$. Dans ce modèle, un $\chi^{(2)}$ est induit dans une couche d'épaisseur donnée qui présente une symétrie

$C_{\infty v}$. En considérant que les conditions de Kleinman sont valides (loin de toute absorption, ce qui est bien le cas d'après les Figure III-2a et Figure III-2b), le tenseur de la susceptibilité du second ordre induit présente deux termes non nuls reliés par l'équation suivante : $\chi_{zxx}^{(2)} = 1/3\chi_{zzz}^{(2)}$ [25] L'intensité de seconde harmonique peut s'écrire :

$$I_{2\omega} = \frac{(2\omega)^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{2\omega(n_\omega - n_{2\omega})L}{2c} \right) I_\omega^2 \quad (\text{III-9})$$

Avec ε_0 : la permittivité du vide

c : la vitesse de la lumière dans le vide

ω et 2ω : les pulsations incidente et de seconde harmonique

n_ω et $n_{2\omega}$: les indices à ω et 2ω

L : l'épaisseur de la zone polée

Tous les paramètres dont dépend l'intensité de seconde harmonique ont été déterminés en amont : les indices (Figure III-3 et Figure III-18), les épaisseurs des zones polées (Tableau III-III) et l'intensité incidente qui est mesurée au court de l'expérience. Seule la susceptibilité du second ordre est inconnue, ce qui rend cette méthode pour la déterminer très robuste.

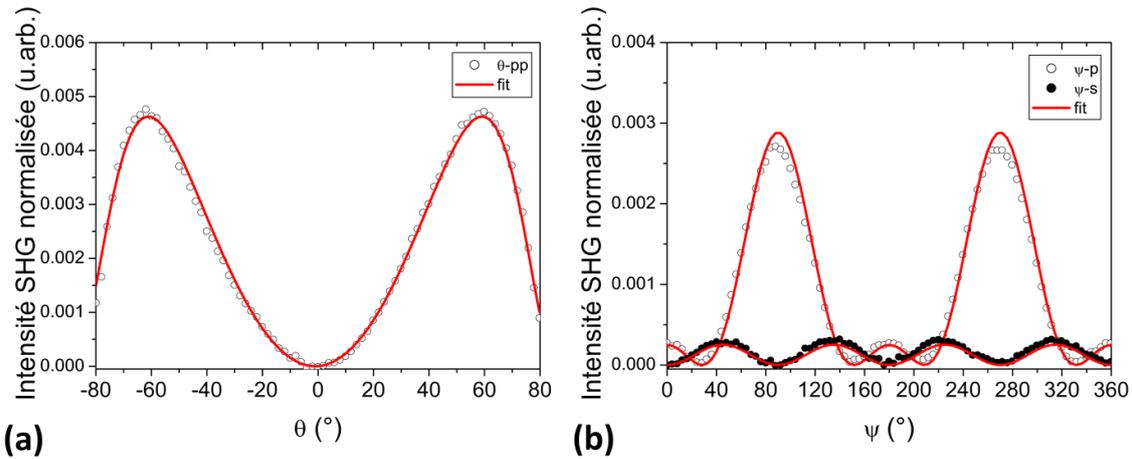


Figure III-19. Analyse des franges de Maker pour l'échantillon bpn-9Na polarisé : (a) Réponse de seconde harmonique PP normalisée et en transmission en fonction de l'angle d'incidence et (b) réponse de seconde harmonique normalisée et en transmission analysée -P (ronds vides) et -S (ronds noirs) en fonction de la polarisation incidente. Sur les deux graphes, les ronds correspondent aux points expérimentaux et les lignes rouges aux valeurs calculées.

Les scans simulés sont représentés en rouge Figure III-19 ; on peut voir une très bonne superposition des points expérimentaux et des données simulées. Premièrement, cela valide l'origine électro-optique du signal de seconde harmonique et, deuxièmement, cela permet d'extraire la valeur de la susceptibilité du second ordre. Une valeur de 2.1 ± 0.1 pm/V a été trouvée pour la composante $\chi_{zzz}^{(2)}$ du bpn-9Na. Cette valeur est en accord avec celle reportée dans d'autres études sur des compositions similaires.^[9,10]

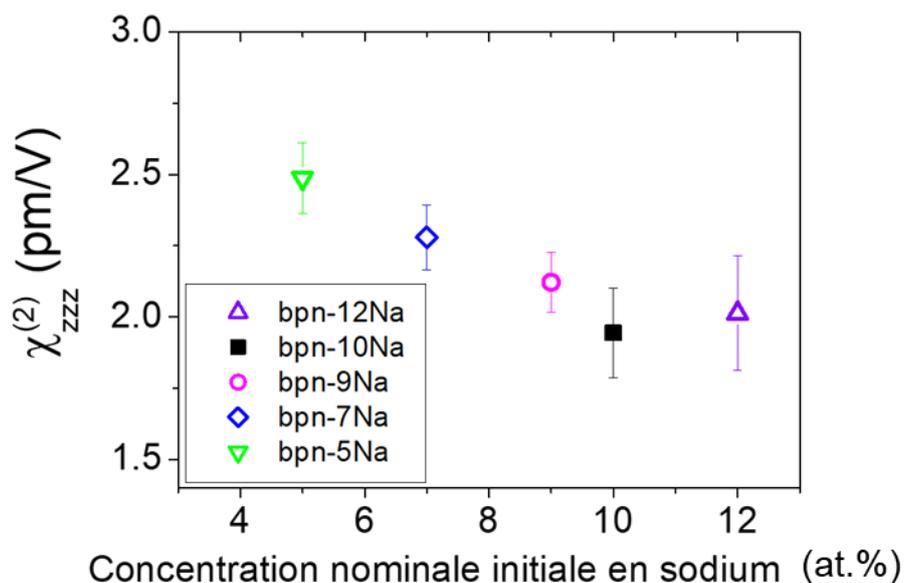


Figure III-20. Composantes zzz de la susceptibilité de seconde harmonique obtenues par la simulation des franges de Maker en fonction de la composition initiale en sodium.

Figure III-20 est présentée l'évolution de la composante $\chi_{zzz}^{(2)}$ en fonction du taux de sodium initial dans le verre. Pour le bpn-5Na, elle présente une valeur de 2.5 ± 0.1 pm/V, pour le bpn-10Na, elle diminue à 1.94 ± 0.15 pm/V. Au vu de ces valeurs, il est difficile de commenter l'évolution du $\chi^{(2)}$ avec le taux de sodium ; en effet la variation n'est pas tout à fait monotone. Cependant, en prenant en compte les barres d'erreur, on peut dire que la tendance générale est celle d'une augmentation du $\chi^{(2)}$ pour les plus faibles taux de sodium avec une augmentation de 30 % entre le bpn-10Na et le bpn-5Na.

5. Discussion

Dans l'étude présentée ici, l'influence de la diminution du taux de sodium a été examinée de deux façons : (1) en choisissant la composition initiale des verres – diminution du taux de sodium en allant du bpn-12Na au bpn-3Na – et (2) par poling thermique – tout le sodium est retiré de la couche polée (voir Figure III-6b). Nous comparerons dans un premier temps les effets de ces deux stratégies sur les réarrangements structuraux puis sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

5.1. Structure

Regardons parallèlement les spectres Raman différence de la Figure III-7c (verre pauvre en sodium moins verre riche en sodium) et les spectres Raman différence Figure III-11b et Figure III-13 (zone pauvre en sodium – i.e. zone polée – moins zone riche en sodium). Dans ce but, ils ont été reproduits Figure III-21.

Il apparaît de façon évidente que les variations de la réponse vibrationnelle sont analogues dans les deux cas. La seule différence notable est l'apparition d'oxygène moléculaire dont l'origine est un mécanisme propre au poling. Cela signifie que la matrice vitreuse est suffisamment flexible pour se réarranger de façon similaire lors de la diminution du taux de sodium par polarisation thermique (à basse température assistée d'un champ électrique) que lors de la diminution du sodium dans la composition initiale (à haute température, c'est-à-dire température de fusion).

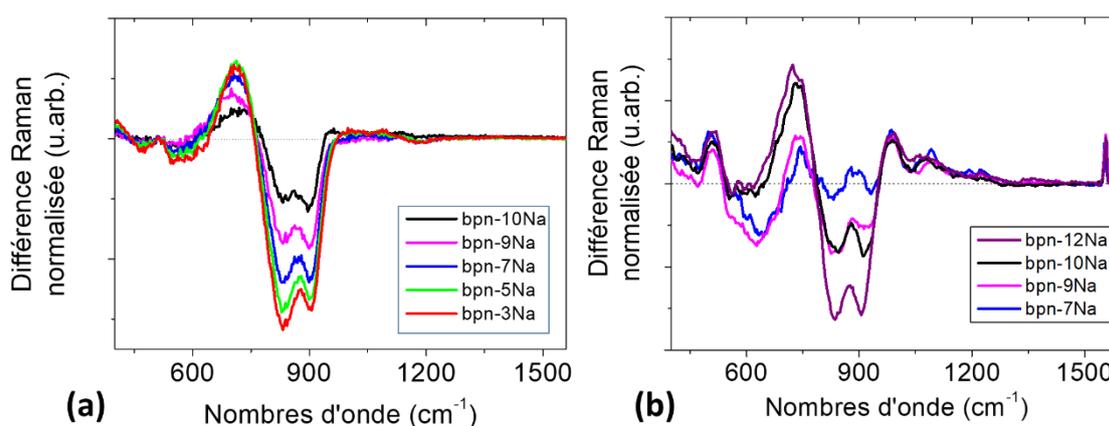


Figure III-21. Spectres différence Raman normalisée (a) correspondant au spectre du bpn-12Na massif soustrait aux spectres des verres massifs bpn-XNa et (b) correspondant aux spectres des zones polées des bpn-XNa moins les spectres des zones non polées.

En d'autres termes, le poling thermique permet, sur une épaisseur de quelques microns, d'avoir accès à un verre de même réponse vibrationnelle et de même composition qu'un verre borophosphate de niobium sans sodium. La réponse vibrationnelle similaire dans ces deux cas indique qu'il s'agit des mêmes entités structurales organisées de la même façon.

Souvenons-nous que le bpn-3Na se trouve à l'extrémité du domaine de vitrification ; la synthèse d'un tel verre – sans sodium – paraît donc impossible par méthode classique de fusion/trempe. Ainsi, le poling thermique peut être considéré comme un outil permettant d'atteindre de nouvelles compositions/structures de verres qui ne pourraient être réalisées par des méthodes classiques.

Nous sommes maintenant en mesure de se demander ce qu'il en est des propriétés optiques.

5.2. Propriétés optiques linéaires

La Figure III-3, dans laquelle sont présentées les dispersions d'indice des différents verres avant poling, renseigne sur le fait que, dans les matériaux avant poling, l'indice augmente lorsque le taux de sodium diminue. À l'inverse, l'étude de la réflectivité des verres (Figure III-17 et Figure III-18), nous a permis de conclure à une baisse de l'indice au cours du poling – c'est-à-dire lorsque le taux de sodium diminue. On arrive là à une incohérence dans notre raisonnement : (1) d'une part, des compositions et des structures similaires sont observées, que la concentration en sodium diminue par poling ou en modifiant la composition et (2) d'autre part, les évolutions de l'indice de réfraction dans ces deux cas sont diamétralement opposées. Pour tenter de comprendre ces deux comportements contradictoires, discutons dans un premier temps de l'origine de la variation de l'indice dans les verres massifs avant poling.

Écrivons la composition de chaque verre bpn-XNa sous la forme $B_aP_bNb_cNa_XO_d$ avec a, b, c, d et X le pourcentage atomique théorique de chacun des éléments tel qu'il est reporté dans le Tableau III-I. Calculons la masse molaire (M_W) de chaque composition ; elles sont reportées dans le Tableau III-IV. À partir des densités (ρ) présentées dans le Tableau III-II, nous pouvons retrouver le volume molaire V_m ($V_m = M_W/\rho$). Grâce au volume molaire, il est possible de remonter au nombre d'atomes de niobium par unité de volume ($[Nb]_V = cN_A/V_m$ avec N_A le nombre d'Avogadro). Les résultats de ces différentes étapes sont synthétisés dans le Tableau III-IV.

Tableau III-IV. Masse molaire, volume molaire, concentration volumique de niobium et polarisabilité molaire pour chacun des verres étudiés avant traitement de polarisation thermique.

Verres non polés	bpn-12Na	bpn-10Na	bpn-9Na	bpn-7Na	bpn-5Na	bpn-3Na
M_w (g/mol)	27.99	28.59	28.79	29.53	30.29	31.04
V_m (cm ³ /mol)	7.82	7.92	7.91	8.09	8.27	8.45
$[Nb]_v$ (x10 ²² /cm ³)	1.00	1.05	1.08	1.13	1.18	1.23
α_m (x10 ⁻²⁴ cm ³)	1.36	1.41	1.42	1.48	1.53	1.59

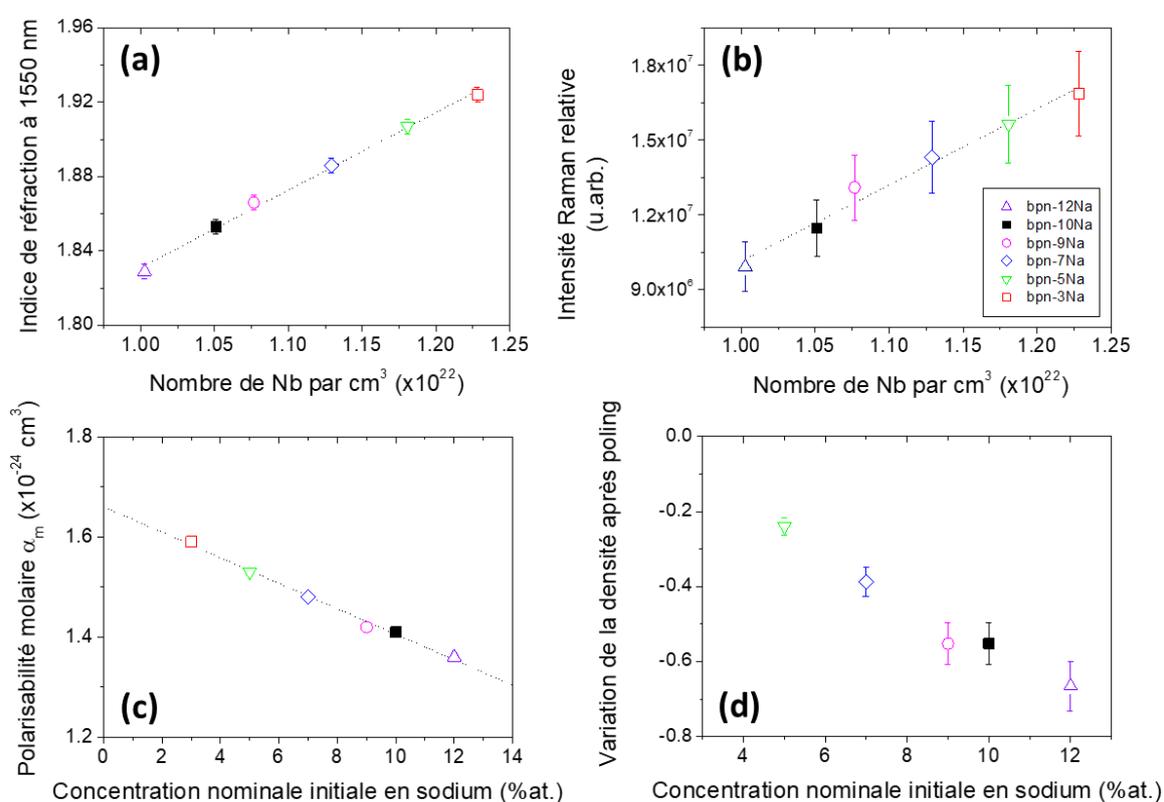


Figure III-22. (a) Indice de réfraction à 1550 nm et (b) intensité Raman relative (entre 300 et 1600 cm⁻¹) avant poling en fonction de la concentration volumique de niobium pour chacun des verres bpn-XNa étudiés. Les lignes en pointillés correspondent à des régressions linéaires. (c) Polarisabilité molaire calculée pour chacun des verres en fonction du taux de sodium initial. La régression linéaire (ligne de pointillés) nous permet d'estimer la polarisabilité d'un verre sans sodium. (d) Variation de la densité induite par le poling (densité calculée des zones polées moins densités mesurées des verres avant traitement). Le code couleur est conservé dans toute la figure.

Figure III-22a, l'indice de réfraction à 1550 nm (n) est tracé en fonction du nombre d'atomes de niobium par unité de volume ; il apparaît clairement que l'indice de réfraction augmente de façon linéaire avec la concentration volumique de niobium. L'intensité Raman suit une évolution similaire comme on peut le voir sur la Figure III-22b. Il est important ici de noter que les spectres Raman ont été mesurés dans les mêmes conditions (objectif, puissance du laser, temps d'acquisition). Pour plus de simplicité, nous avons négligé la variation de l'angle solide de collection d'un échantillon à l'autre ainsi que l'influence des pertes par réflexion liées à la variation d'indice. Cela a très probablement induit une erreur sur l'intensité Raman mesurée ; estimons-la grossièrement à 10 % (barres d'erreurs Figure III-22b). On peut voir que même avec cette erreur importante, l'évolution linéaire de l'intensité Raman avec la concentration de niobium est conservée. Le niobium est l'élément le plus lourd constituant notre verre ; il présente aussi un nuage électronique étendu et très polarisable. Ces remarques expliquent que le niobium contribue largement à la polarisabilité, à l'indice de réfraction, à la réponse Raman ainsi qu'à l'hyperpolarisabilité du verre.

Si l'on fait l'hypothèse que le verre ne subit pas de contraction lors du poling, alors la concentration volumique de niobium reste inchangée après le traitement. Cela explique pourquoi une augmentation d'indice n'est pas observée dans la couche polée. En revanche, ce n'est pas suffisant pour expliquer la baisse de ce paramètre. Pour comprendre l'origine de la baisse de l'indice, nous devons avoir accès à un paramètre clef : la densité de couche polée.

La polarisabilité molaire, α_m , de chacun des verres massifs avant traitement a été calculée en utilisant la formule de Lorentz-Lorenz :

$$\alpha_m = \frac{3V_m}{4\pi N_A} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{III-10})$$

Ces valeurs ont été reportées dans le Tableau III-IV et tracées en fonction du taux de sodium sur la Figure III-22c. L'évolution linéaire de ce paramètre avec le taux de sodium nous permet d'estimer la polarisabilité molaire d'un verre présentant zéro pour cent de sodium.

Les variations d'indice dues au poling ont été estimées Figure III-18. On peut donc recalculer pour chaque composition l'indice de réfraction de la zone polée. L'indice de la zone polée à 1550 nm est présenté dans le Tableau III-V pour chacune des compositions polarisées. Ainsi, en inversant l'équation (III-10), il est possible pour chaque bpn-XNa de calculer le volume molaire de leur zone polée.

Après traitement, la composition de la zone polée (vidée en sodium) peut s'écrire sous la forme : $B_a P_b N b_c O_d$; pour chaque échantillon, on peut donc calculer la masse molaire de la zone polée et en déduire à l'aide du volume molaire, la densité de la zone polée ($\rho = M_w/V_m$).

Tous les résultats de ces calculs dans les zones polées sont rassemblés dans le Tableau III-V.

Tableau III-V. Indices de réfraction (verres non polés et polés) à 1550 nm, volume molaire, masse molaire et densité des zones polarisées thermiquement de chacun des verres étudiés.

Verres polés	bpn-12Na	bpn-10Na	bpn-9Na	bpn-7Na	bpn-5Na
Indice (non polé) (1550 nm)	1.829	1.853	1.866	1.886	1.907
Δn	- 0.034	- 0.026	- 0.022	- 0.014	- 0.001
Indice (polé) (1550 nm)	1.795	1.827	1.844	1.872	1.906
V_m (cm ³ /mol)	9.84	9.56	9.42	9.21	8.96
M_w (g/mol)	26.68	29.22	29.36	30.03	30.67
Densité (non polé)	3.580	3.609	3.640	3.65	3.664
Densité (polé)	2.914	3.057	3.117	3.262	3.424

La variation de la densité induite par le poling en fonction du taux de sodium initial est tracée dans la Figure III-22d. On observe dans la zone polée une diminution de la densité d'environ 6 % pour le bpn-5Na et allant jusqu'à 18 % pour le bpn-12Na. La variation de la densité suit la même tendance que la variation d'indice : plus le taux de sodium initial est haut, plus la variation est importante.

Figure III-23 est tracée la variation d'indice en fonction de la variation de densité ; la relation de proportionnalité observée implique que la diminution de l'indice de réfraction est principalement due à une diminution de la densité induite par le départ du sodium. En revanche, on peut voir que ce n'est pas le seul effet en jeu puisque la droite que l'on obtient ne passe pas par zéro. On peut penser que se retrouve là un effet de la composition et de la structure ayant un effet opposé à celui de la variation de la densité (forts indices dans les verres massifs à faible taux de sodium). Aussi, sommes-nous en présence de deux effets travaillant en sens inverse : l'effet de composition prédit de forts indices aux faibles taux de sodium et le poling induit des indices faibles dans les zones vidées de sodium (les zones polées).

On peut remarquer que si l'objectif était d'obtenir les variations d'indices les plus importantes après poling, il faudrait choisir une composition pour laquelle ces deux effets travaillent dans le même sens ; c'est-à-dire des verres pour lesquels l'indice avant traitement diminue lorsque le taux de sodium diminue. En particulier, on peut citer les compositions de verres de chalcogénures développées par A. Lepicard pendant sa thèse^[6] pour lesquelles les indices des verres sans sodium sont plus faibles que ceux des verres avec sodium. Cela lui a

permis d'obtenir des variations d'indice induites par le poling plus importantes que celles présentées ici.

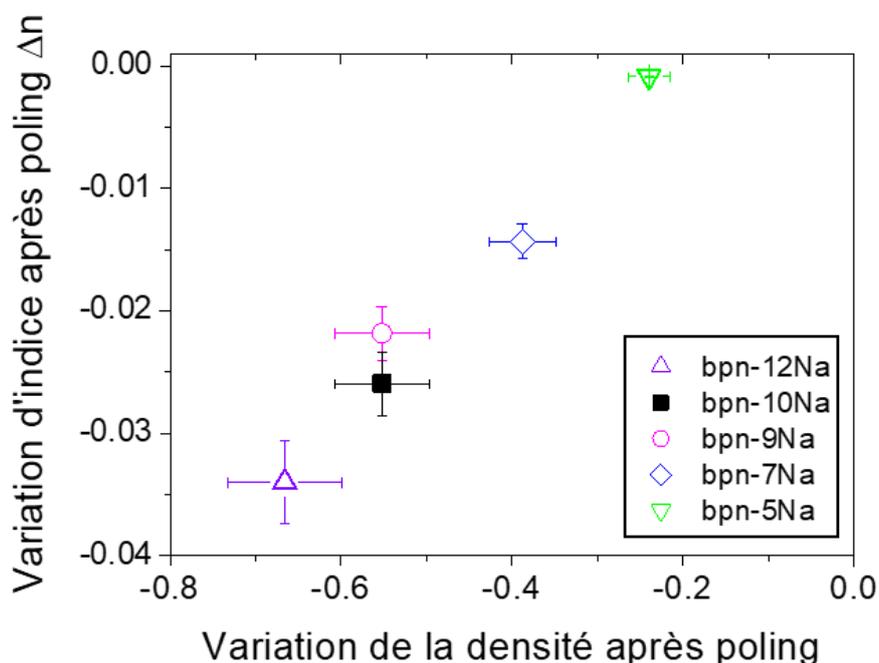


Figure III-23. Variations d'indice obtenues par la simulation des franges d'interférences en fonction de la variation de densité induite par le poling pour chaque composition.

5.3. Propriétés optiques non linéaires

Intéressons-nous maintenant à l'influence du taux de sodium sur les propriétés optiques du second ordre. Comme nous l'avons vu Figure III-20, le $\chi^{(2)}$ tend à augmenter quand le taux de sodium diminue. On peut se demander alors, quels paramètres jouent un rôle sur cette évolution.

L'analyse des franges de Maker a montré que pour tous les échantillons, la susceptibilité du second ordre induite était d'origine électro-optique. Cela implique que celle-ci s'écrit : $\chi^{(2)} = 3E\chi^{(3)}$. En d'autres termes, deux paramètres ont un effet sur l'intensité de la réponse induite du second ordre : le champ électrique induit (E) et la susceptibilité du troisième ordre ($\chi^{(3)}$).

On peut remarquer dans un premier temps, que l'épaisseur de la zone polée est plus importante lorsque la quantité initiale de sodium est plus faible comme l'ont démontré les mesures de SIMS (Figure III-6b et Tableau III-III). Comme une même tension est appliquée à tous les échantillons au cours du traitement, l'épaisseur de la zone polée influence directement l'amplitude du champ électrique implémenté : l'implémenter sur des épaisseurs plus grandes

implique un champ interne après poling plus faible. Le champ interne induit serait donc plus faible pour les taux de sodium faibles ; par exemple, il est plus faible dans le bpn-5Na que dans le bpn-12Na.

La valeur absolue du $\chi^{(3)}$ n'a pas été mesurée dans cette étude ; cependant, nous avons accès à des informations quant à son évolution relative. En effet, les travaux de O'Donnell *et al.* ont montré que l'évolution du gain Raman (qui est un processus du troisième ordre) pouvait être prédite grâce au Raman spontané. Ainsi, il apparaît que la susceptibilité du troisième ordre se comporte de façon similaire à l'intensité Raman.^[26] Lorsque le taux de sodium initial diminue (c'est-à-dire que la concentration volumique en niobium augmente), le $\chi^{(3)}$ devrait augmenter. Cela est aussi confirmé par l'évolution de l'indice de réfraction et de la polarisabilité. De plus, il faut garder en tête que le $\chi^{(3)}$ qui nous intéresse est celui de la zone polée ; tout comme l'indice de réfraction, cette grandeur devrait être impactée par la diminution de la densité après poling. Or, la diminution de la densité est moins importante dans le cas des verres présentant des taux initiaux de sodium faibles. Pour illustrer les hypothèses précédentes, considérons de nouveau le cas des verres bpn-12Na et bpn-5Na. Le $\chi^{(3)}$ du bpn-5Na est supérieur à celui du bpn-12Na avant poling puisqu'il présente une plus forte concentration volumique en niobium. Après poling, la diminution de la densité est plus importante dans le cas du bpn-12Na puisqu'il présente initialement un plus fort taux de sodium. Ainsi, si les $\chi^{(3)}$ des deux verres diminuent après poling, relativement, celui du bpn-12Na diminue de façon plus marquée. On peut donc conclure que le $\chi^{(3)}$ du bpn-5Na dans la zone polée est plus fort que celui du bpn-12Na pour deux raisons : sa composition et parce qu'il est moins sujet à une diminution de densité.

Si l'on récapitule, l'évolution du $\chi^{(3)}$ induite, et par la composition, et par la variation de densité, tend à augmenter le $\chi^{(2)}$ lorsque le taux de sodium diminue. L'influence de ces facteurs est partiellement compensée par la stabilisation d'un champ plus faible dans le cas des verres à faible taux de sodium, hypothèse que met en avant la variation d'épaisseur de la zone polée. Comme nous observons une faible augmentation du $\chi^{(2)}$ du bpn-12Na au bpn-5Na, on peut conclure que la susceptibilité du troisième ordre est le facteur le plus influant, influence cependant tempérée par une diminution du champ interne stabilisé aux faibles taux de sodium.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, à partir d'une palette de verres présentant des taux de sodium variables, pu mettre en évidence le rôle de cet élément sur la structure et les propriétés des verres avant et après traitement de polarisation thermique. L'influence de la diminution du taux de sodium a été étudiée en suivant deux stratégies : (1) en diminuant sa concentration dans la composition initiale (du bpn-12Na au bpn-3Na) et (2) par traitement de polarisation thermique. L'étude parallèle de ces deux stratégies a su démontrer que le poling thermique pouvait être considéré comme une voie de synthèse pour obtenir, sur des épaisseurs de quelques microns, un verre présentant les mêmes arrangements structuraux et la même composition qu'un bpn-0Na (0 at.% de sodium), cette composition ne pouvant être atteinte par des voies classiques de fusion/trempe. Nous avons démontré que, si cette couche présentait bien les caractéristiques d'un verre BPN sans sodium du point de vue des entités structurales et de leur arrangement ainsi que de la composition, ce n'était, en revanche, pas vrai pour ses propriétés optiques.

L'origine de la diminution de l'indice induite par le poling a été discutée ; il a été démontré qu'une diminution de la densité fonction du taux de sodium initial était le facteur principal influençant la variation d'indice prenant le pas sur l'effet de la composition et de la structure. L'évolution des propriétés optiques du second ordre induites par le poling avec le taux de sodium a aussi été étudiée. Deux paramètres ont été retenus pour discuter de cette évolution : la susceptibilité du troisième ordre, $\chi^{(3)}$ et le champ électrique interne. D'un côté, lorsque le taux de sodium diminue, $\chi^{(3)}$ tend à augmenter (plus forte concentration volumique de niobium et variation de la densité plus faible) ; de l'autre, le champ interne plus faible aux faibles taux sodium compense partiellement ce paramètre.

Finalement, par cette étude, nous avons confirmé que le taux de sodium initial était un paramètre ouvrant la possibilité d'un contrôle des fonctionnalités optiques – variation d'indice et réponse optique du second ordre – induites par le poling et nous avons proposé des explications quant à la manière dont il les influence.

Nous avons aussi démontré que, pour obtenir une forte réponse du second ordre, le paramètre clef était d'avoir un matériau présentant une forte concentration en niobium pour atteindre de fortes susceptibilités de troisième ordre. Or, nous avons vu que dans le cas des verres massifs, nous sommes limités par le domaine de vitrification. La méthode classique de synthèse de matériaux par fusion trempe ne permet d'atteindre qu'environ 47 mol.% de Nb_2O_5 .^[1,4] Sur la base de ces considérations, on peut dire que pour réaliser des systèmes aux

propriétés optiques du second ordre intéressantes, il va falloir trouver des techniques de synthèse alternatives permettant d'augmenter le taux de niobium.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons décidé de se tourner vers les couches minces synthétisées par pulvérisation radiofréquence ; il s'agit de l'objet du chapitre suivant.

7. Références

- [1] T. Cardinal, Propriétés Optiques Non Linéaires Des Verres Borophosphatés de Titane Ou de Niobium, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **1997**.
- [2] V. Nazabal, Génération de Second Harmonique Dans Des Verres Oxydés Polarisés Thermiquement, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **1999**.
- [3] B. Ferreira, Étude de La Génération de Second Harmonique Dans Les Verres Polarisés Thermiquement : Étude Du Système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$: Étude Du Verre $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **2002**.
- [4] M. Dussauze, Génération de Second Harmonique Dans Des Verres Borophosphate de Sodium et Niobium Par Polarisation Thermique, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **2005**.
- [5] A. Delestre, Polarisation Thermique et Microstructuration Planaire de Propriétés Optiques Non Linéaires Du Second Ordre Dans Des Matériaux Vitreux: Étude Des Verres $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, **2010**.
- [6] A. Lepicard, Contrôle de La Réactivité Chimique de Surface et Des Propriétés Optiques Dans Les Verres, Thèse de doctorat, Bordeaux, **2016**.
- [7] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 597.
- [8] V. Nazabal, E. Fargin, J. J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse, M. Couzi, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 529.
- [9] M. Dussauze, E. Fargin, A. Malakho, V. Rodriguez, T. Buffeteau, F. Adamietz, *Opt. Mater.* **2006**, 28, 1417.
- [10] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, F. Adamietz, *Opt. Express* **2005**, 13, 4064.
- [11] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lepicard, M. Chafer, T. Cardinal, E. Fargin, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, 4, 929.
- [12] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14560.
- [13] M. Dussauze, E. Fargin, V. Rodriguez, A. Malakho, E. Kamitsos, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 083532.
- [14] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 63.
- [15] Z. X. Shen, X. B. Wang, M. H. Kuok, S. H. Tang, *J Raman Spectrosc* **1998**, 29, 379.
- [16] A. A. McConnell, J. S. Aderson, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1976**, 32, 1067.
- [17] R. J. Kirkpatrick, R. K. Brow, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1995**, 5, 9.

-
- [18] T. Guérineau, L. Loi, Y. Petit, S. Danto, A. Fargues, L. Canioni, T. Cardinal, *Opt. Mater. Express* **2018**, *8*, 3748.
- [19] R. S. Roth, A. D. Wadsley, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 643.
- [20] G. Guimbretière, M. Dussauze, V. Rodriguez, E. I. Kamitsos, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 171103.
- [21] A. V. Redkov, V. G. Melehin, A. A. Lipovskii, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17298.
- [22] T. Suzuki, J. Anzai, Y. Takimoto, K. Uraji, K. Yamamoto, J. Nishii, *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *452*, 125.
- [23] T. Buffeteau, B. Desbat, *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 1027.
- [24] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, T. Cardinal, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2012**, *3*, 309.
- [25] P. G. Kazansky, P. S. J. Russel, *Opt. Commun.* **1994**, *110*, 611.
- [26] M. D. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, C. Rivero, T. Cardinal, M. Couzi, D. Furniss, A. B. Seddon, *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 946.





Chapitre IV- Polarisation thermique de couches minces amorphes sodo-niobates

Sommaire du chapitre

Chapitre IV- Polarisation thermique de couches minces amorphes sodo-niobates.....	127
1. Synthèse et caractérisation des matériaux	133
1.1. Choix des compositions.....	133
1.2. Influence des paramètres de déposition.....	135
1.3. Caractérisation des couches minces	140
1.3.a. Morphologie et homogénéité.....	140
1.3.b. Vérification de la nature amorphe des couches	140
1.3.c. Propriétés optiques.....	141
1.3.d. Structure en fonction du taux de sodium.....	143
2. Polarisation thermique des couches sodo-niobates	145
2.1. Conditions de poling et choix de l'électrode.....	145
2.2. Effet du poling sur la composition et la structure.....	148
2.3. Étude de la réponse optique du second ordre	152
2.3.a. Réponse du second ordre dans la zone homogène.....	152
2.3.b. Réponse du second ordre dans la zone structurée	164
2.3.c. Zones homogène et structurée, discussion et bilan.....	173
2.3.d. Réponse du second ordre en fonction de l'épaisseur des couches	176
2.3.e. Réponse du second ordre en fonction de la composition des couches .	183
3. Conclusion	187
4. Références	191

Chapitre IV- Polarisation thermique de couches minces niobates amorphes

Le domaine des circuits photoniques intégrés, dans lesquels de multiples composants optiques, passifs et actifs, sont combinés sur une même puce, est un domaine en plein essor. La conception de ces circuits nécessite un contrôle spatial à différentes échelles (de l'ordre du micron au centimètre) et une combinaison de multiples fonctionnalités optiques, électriques ou encore chimiques. Une plateforme prometteuse pour supporter ces technologies est celle du silicium^[1] : les très fortes différences d'indice obtenues permettent d'atteindre des rayons de courbure sans précédents (jusqu'à 1 μm), limitant ainsi considérablement la taille finale des composants optiques. Grâce au très fort confinement de la lumière que cela induit, des procédés non linéaires, comme de la diffusion Raman stimulée (un procédé du troisième ordre), peuvent être observés dans les guides d'ondes en silicium.^[1] Cependant, beaucoup de systèmes dits actifs reposent sur des procédés optiques du second ordre plutôt que du troisième ; étant centro-symétrique, le silicium ne peut répondre à ces besoins. Des efforts ont été mis en œuvre pour modifier ce comportement intrinsèque. On peut notamment rapporter les travaux d'une équipe qui a réussi à induire un $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 15 pm/V dans un guide d'ondes droit de silicium, en déposant à sa surface une couche mince induisant une tension, qui brise la centro-symétrie du cristal.^[2]

Une autre plateforme capitale dans ce domaine est celle du niobate de lithium (LiNbO_3).^[3] Ce matériau présente une fenêtre de transparence s'étendant du visible au moyen infrarouge (IR) ainsi qu'une forte réponse optique du second ordre ($\chi_{zzz}^{(2)}=55$ pm/V pour le monocristal obtenu à partir du mélange congruent).^[4] Ces attributs en font un matériau de choix pour les systèmes optiques actifs dans le domaine des télécommunications. Les approches les plus classiques pour former des guides d'ondes dans les cristaux de niobate de lithium comme la diffusion d'ion Ti^+ ne donnent lieu qu'à de faibles différences d'indice et ne permettent donc pas de générer des structures complexes. À la différence du silicium, ce cristal ne possède pas de centre de symétrie ; si cela lui permet de présenter une susceptibilité du second ordre non nulle, cela, en revanche, induit des contraintes géométriques. Différentes méthodes ont été proposées pour contourner ce problème. L'une d'entre elle consiste à utiliser des films LiNbO_3 (*lithium niobate on insulator* en anglais ou LNOI) plutôt que des matériaux massifs, ouvrant la possibilité de fabriquer des guides d'ondes présentant des différences d'indice appréciables.^[3] Du quasi-accord de phase pour la conversion de fréquence a été obtenu dans des guides d'ondes

LNOI structurés de façon périodique^[5] par gravure à sec (*dry etching*) ou encore par poling périodique^[6] (basé sur l'inversion des domaines) avec de bons résultats. Une autre stratégie est d'utiliser le niobate de lithium pour ses propriétés optiques du second ordre, mais de se reposer sur des systèmes ne présentant pas de contraintes géométriques, pour former la structure guidant la lumière. Les matériaux amorphes sont les candidats idéaux pour cette tâche. On peut citer l'exemple de micro-anneaux électro-optiques résonnants et d'interféromètres de Mach-Zehnder réalisés à partir de la combinaison d'une plateforme LNOI et d'une couche mince de verre chalcogénure structurée et employée comme guide d'ondes.^[7]

Comparés à leurs homologues cristallins, les matériaux amorphes sont bien plus flexibles et polyvalents et peuvent être réalisés par de multiples techniques, sous de multiples formes et présentent des propriétés optiques ajustables via le contrôle de leur composition. Comme les dispositifs optiques actifs nécessitent souvent une réponse optique du second ordre, les matériaux amorphes sont généralement destinés à être utilisés comme des composants passifs. Néanmoins, comme nous l'avons vu tout au long de ce manuscrit, la polarisation thermique des verres et des matériaux amorphes permet d'envisager ces matériaux comme des composés actifs en y induisant un $\chi^{(2)}$. On notera que ce procédé (ou du moins un procédé très similaire) peut aussi être appliqué à des matrices polymères dans lesquelles des molécules dites *push-pull* (souvent des chromophores et présentant de fortes hyperpolarisabilités β) sont dispersées. Ces systèmes permettent d'obtenir de fortes non linéarités et constituent un domaine de recherche important dans le secteur des matériaux pour l'optique du second ordre.^[8] Cependant, au vu des différences physico-chimiques très importantes entre ces matériaux et les verres, leurs applications respectives ne se recoupent pas ; ils ne seront donc qu'évoqués ici.

Comme nous l'avons vu précédemment, la polarisation thermique des verres massifs a été vastement étudiée.^[9-14] Les couches minces, qui présentent une géométrie idéale pour la conception de systèmes planaires, n'ont, en revanche, pas reçu autant d'attention et l'on ne peut dénombrer que quelques études sur la polarisation thermique de couches minces amorphes de chalcogénures,^[15] de borophosphate de niobium^[16,17] et d'oxyde de tantale.^[18] Si des résultats très intéressants découlent de ces études (tant celles sur les matériaux massifs que celles sur les couches minces), d'un point de vue quantitatif, les non linéarités de second ordre obtenues dans les matériaux amorphes inorganiques ne sont pas assez fortes pour envisager remplacer des cristaux de référence comme le niobate de lithium.

Ce chapitre, consacré aux couches minces issues du diagramme binaire $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ et synthétisées par pulvérisation radiofréquence (RF) est divisé en deux parties. Dans la première, la synthèse et la caractérisation de ces matériaux seront discutées ; dans la seconde, leur

polarisation thermique. Dans cette seconde section, d'abord focalisée sur une seule composition (10 at.% de sodium), un choix judicieux d'électrode nous permettra d'étudier en parallèle la polarisation thermique dans la zone dite homogène (électrode partout conductrice) et structurée (alternance de zones conductrices et non conductrices). Après avoir confirmé l'efficacité du poling en examinant la répartition du sodium et celle des variations structurales post-traitement, nous nous pencherons sur l'étude de la réponse optique du second ordre des couches. La réponse sera étudiée à l'échelle macroscopique mais aussi microscopique ce qui permettra de (1) mettre en avant la spécificité du poling des couches minces et de (2) quantifier la réponse à l'aide de plusieurs références de même géométrie selon que l'on sonde la réponse de la zone homogène ou celle de la zone structurée. Enfin, l'influence de l'épaisseur de la couche et celle de sa composition initiale seront étudiées.

1. Synthèse et caractérisation des matériaux

1.1. Choix des compositions

Le matériau idéal pour les applications envisagées ici doit remplir le cahier des charges suivant :

- (1) être de géométrie planaire (couche mince),
- (2) présenter une bonne qualité optique et une grande fenêtre de transparence du visible au moyen IR (pour des applications de doublage de fréquence par exemple),
- (3) être amorphe (pour le traitement de polarisation thermique et pour ne pas présenter les contraintes géométriques inhérentes aux matériaux cristallins non isotropes) et
- (4) présenter une forte réponse optique du second ordre après traitement.

Intéressons-nous tout d'abord à ce dernier point. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que dans les verres BPN polés, plus le taux de niobium était important plus la réponse optique du second ordre était forte. Ayant confirmé l'origine électro-optique du signal ($\chi^{(2)} = 3E\chi^{(3)}$), nous avons relié cette hausse du $\chi^{(2)}$ avec une augmentation du $\chi^{(3)}$ en nous appuyant sur les travaux de Cardinal *et al.* qui montraient un accroissement de la susceptibilité du troisième ordre avec le taux de niobium.^[19] Ainsi, dans la mesure où sa réponse optique du second ordre (ou du moins une portion), serait d'origine électro-optique, notre matériau idéal doit présenter un fort taux de niobium et suffisamment de sodium pour que le poling soit efficace. On notera aussi que les spectres IR des BPN du chapitre précédent ont montré que la transparence peut être améliorée dans l'IR en retirant le phosphore de la composition. Ainsi, si l'on regarde le diagramme ternaire de la Figure IV-1, les compositions pouvant satisfaire les

critères évoqués se trouvent sur la ligne $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ du diagramme (proches du sommet Nb_2O_5).

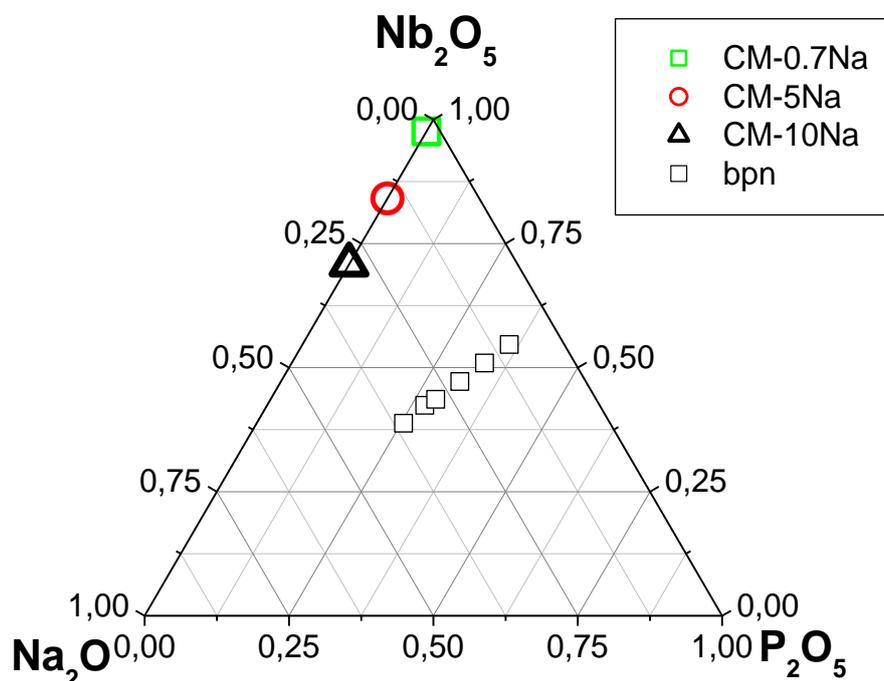


Figure IV-1. Diagramme ternaire $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ présentant les compositions des trois types de cibles à partir desquelles les couches minces ont été synthétisées. Les carrés blancs correspondent aux compositions des verres borophosphates de sodium et niobium (BPN) étudiés dans le chapitre précédent (le bore n'est pas représenté) pour comparaison.

Sur ce diagramme sont représentés (carrés blancs) les compositions des BPN du chapitre précédent. Rappelons que les verres aux deux extrémités de la ligne étudiée (bpn-12Na et bpn-3Na) sont très proches de la limite du domaine de vitrification. Il paraît donc évident qu'une synthèse classique fusion trempe ne permettra pas d'obtenir un verre présentant les compositions choisies.

Les techniques de pulvérisation permettent, en passant directement d'un plasma à l'état solide, d'atteindre des vitesses de trempe de l'ordre de 10^{16} K/s.^[20] Comparées aux vitesses de techniques classiques de trempe à l'air ou à l'eau, la vitesse de trempe par pulvérisation est au moins 13 ordres de grandeur supérieure. On comprend alors bien que cela permet d'atteindre un domaine de compositions amorphes largement plus étendu que les techniques classiques.

On peut citer les exemples de couches minces amorphes de LiNbO_3 , LiTaO_3 et Ta_2O_5 obtenues par pulvérisation RF^[18,21] ou encore de couches d'oxyde de silicium amorphes dopées aux terres rares obtenues par la même technique.^[22] Des films, toujours amorphes, de NaNbO_3

pour des applications en microélectronique^[23] ou encore de chalcogénures dopés aux terres rares pour des applications en luminescence^[24,25] ont aussi été déposés par pulvérisation RF magnétron.

La technique de polarisation RF (s'opposant à la polarisation DC – *direct current* – qui nécessite des cibles conductrices) est adaptée à la déposition de matériaux isolants comme les oxydes : le changement de polarité permet d'évacuer les charges s'accumulant à la surface de telles cibles. La pulvérisation cathodique RF magnétron repose sur le même principe mais implique aussi un champ magnétique qui permet de créer un plasma plus dense et d'augmenter les vitesses de déposition. Cette dernière est un peu plus adaptée à la déposition de couches minces d'oxydes amorphes cependant comme le montrent les exemples évoqués plus haut, la pulvérisation cathodique RF simple – qui est celle que nous avons à notre disposition – fonctionne aussi.

Les couches minces ont donc été déposées au service couches minces et interfaces de l'ICMCB avec l'aide de D. Michau et de L. Teulé-Gay par pulvérisation cathodique RF.

Nous avons choisi trois compositions différentes pour les cibles céramiques (achetées chez Testbourne Ltd) présentant différents taux de sodium : respectivement 0.7, 5 et 10 at.%. Les couches minces synthétisées à partir de ces cibles seront nommées tout au long de ce chapitre CM-XNa avec X le taux de sodium présent dans la cible.

Le choix du substrat a été guidé par les réflexions suivantes. Premièrement, la qualité de surface constitue un paramètre crucial pour la déposition de couches minces ; nous avons donc choisi de travailler avec des verres commerciaux. De plus, l'objectif est, dans un premier temps, de polariser les couches par un traitement similaire au poling de verres massifs : nous voulons donc un verre qui accepte facilement les cations. Nous retenons à ce stade deux candidats : les lames de microscope Soda-lime[®] et Borofloat 33[®]. Le premier contient environ 20 % massique d'espèces ioniques telles que du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium. Or, le poling de verres avec de fortes quantités ainsi que de nombreuses espèces mobiles est assez complexe.^[26,27] Nous nous sommes donc tournés vers le verre Borofloat 33[®] qui lui ne contient qu'environ 4 % massiques d'espèces ioniques (sodium, potassium). De plus, ces verres ont déjà été employés comme substrats dans les travaux précédents de notre groupe de recherche sur la polarisation thermique de couches minces (Ta₂O₅) avec succès.^[18]

1.2. Influence des paramètres de déposition

La pulvérisation cathodique consiste à introduire un gaz plasmagène maintenu à pression réduite (ici de l'argon) dans une enceinte à l'intérieur de laquelle se trouvent une cible

et un substrat séparés d'une certaine distance (7 cm dans notre cas). Une différence de potentiel entre la cible (placée à la cathode) et le reste de l'enceinte est appliquée ce qui génère un plasma. Les ions d'argon sont attirés par la cible (cathode) et la percutent. Sous leur impact des atomes sont arrachés de la cible et une partie d'entre eux vient se condenser sur le substrat. Dans le cas où l'on pulvérise des oxydes, une pression en oxygène est ajoutée pour conserver la stœchiométrie et éviter d'abîmer la cible.

Ainsi, plusieurs paramètres – distance cible-substrat, puissance cathodique, pression, taux d'oxygène – peuvent jouer sur les matériaux finaux. Dans cette section, nous discuterons de l'effet de la puissance et du taux d'oxygène – les autres paramètres restant constants – sur les matériaux mais aussi sur les vitesses de déposition. Nous nous concentrerons pour cela sur la cible de composition 0.7 at.% de sodium.

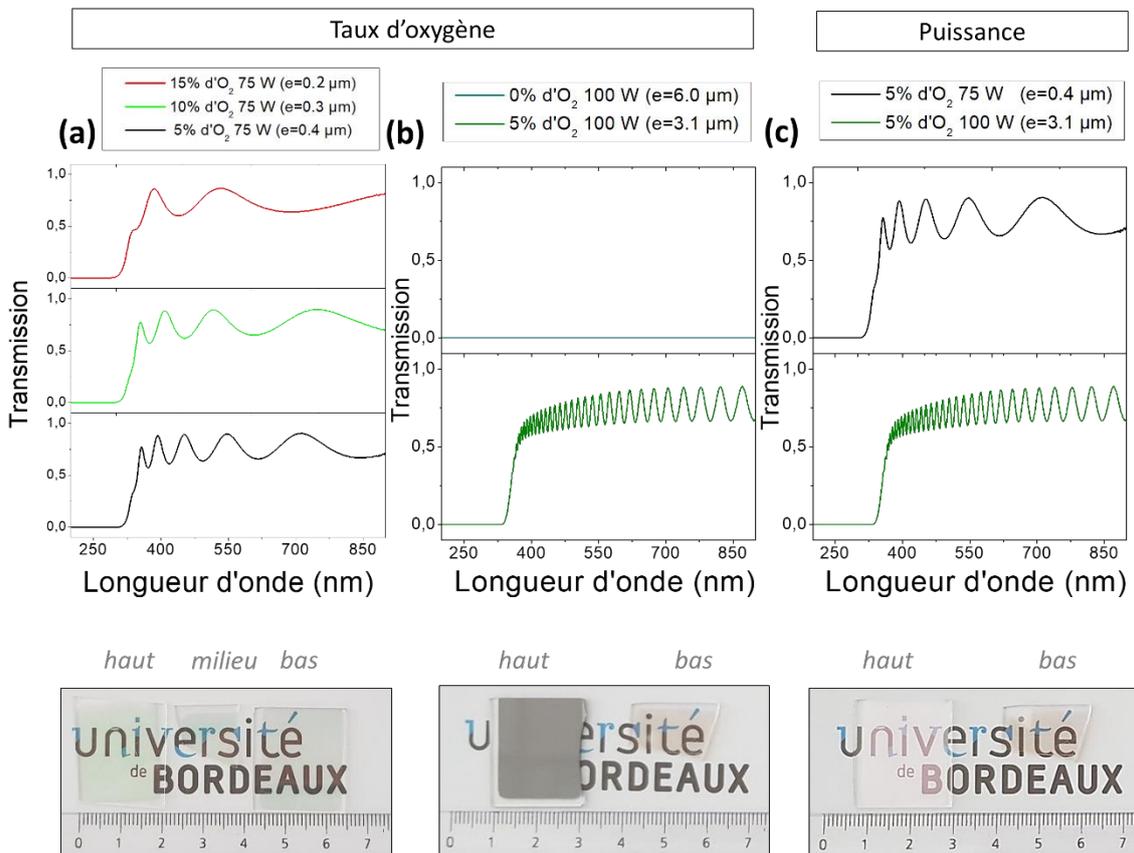


Figure IV-2. (haut) Spectres UV-visible des couches minces CM-0.7Na déposées sur du Borofloat 33[®] enregistrés de 200 à 900 nm en fonction des paramètres de déposition : (a) et (b) différents taux d'oxygène à puissance constante et (c) différentes puissance à taux d'oxygène constant. L'épaisseur de chacune des couches est précisée entre parenthèses. (bas) Photographie des échantillons.

Regardons tout d'abord l'influence des paramètres sur la transparence des échantillons illustrée par la Figure IV-2. Figure IV-2a, sont présentées les transmissions dans l'UV visible d'échantillons pour lesquels le taux d'oxygène lors du dépôt est compris entre 15 et 5 % pour une puissance fixée à 75 W ; on observe pour tous les échantillons une transmission comprise entre 0.63 (minimum d'une frange) et 0.88 (maximum). Les épaisseurs de ces trois couches sont quelque peu différentes ce qui explique que leurs spectres ne présentent pas le même nombre de franges. En dehors de cela, leur réponse est similaire. Figure IV-2b, le taux d'oxygène varie de façon plus drastique en allant de 5 % à 0. L'échantillon à 5 % présente une transmission similaire à celles de la Figure IV-2a (avec seulement plus de franges puisqu'il est plus épais) ; à l'inverse celui sans oxygène est tout à fait opaque comme le montre la photographie de ce dernier. Figure IV-2c sont comparés les deux échantillons déposés avec le même taux d'oxygène mais à puissances différentes, aucune différence notable n'est à relever.

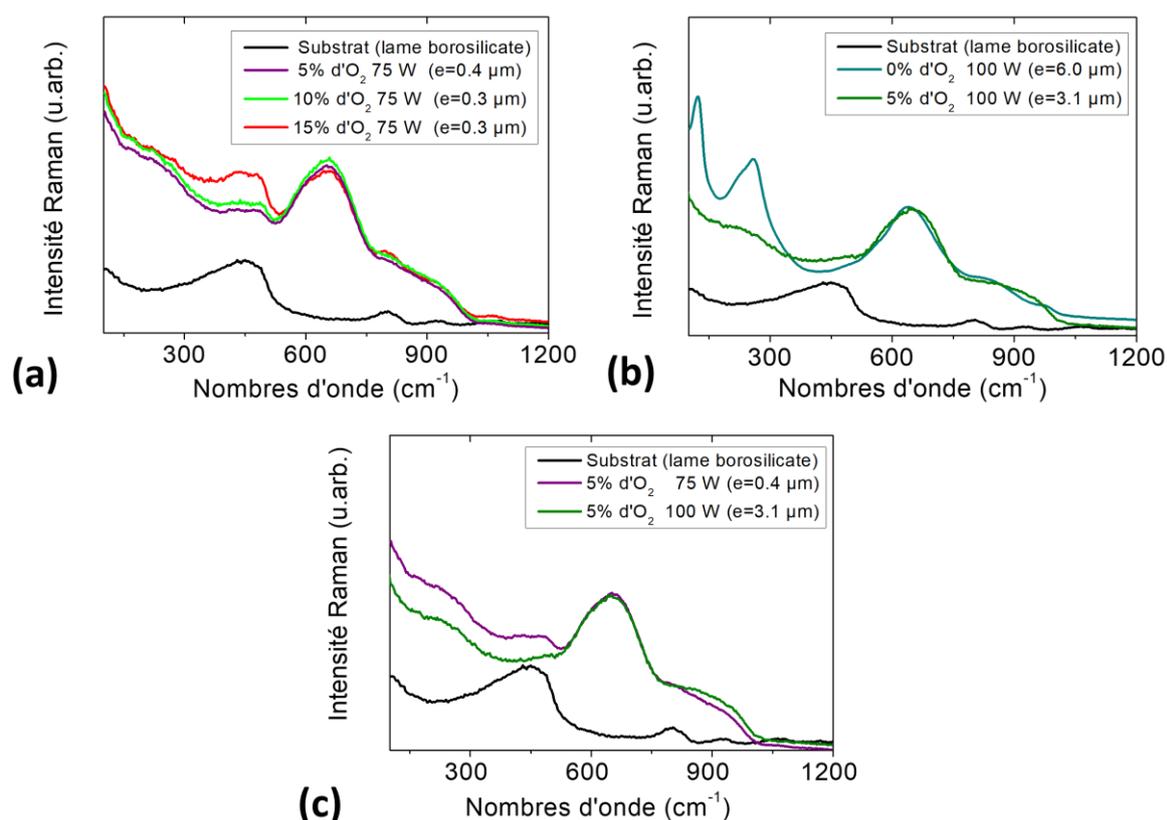


Figure IV-3. Réponse Raman des couches minces CM-0.7Na déposées sur du Borofloat 33[®] en fonction des paramètres de déposition : (a) et (b) différents taux d'oxygène à puissance constante et (c) différentes puissances à taux d'oxygène constant. Le spectre du substrat est aussi présenté pour comparaison. L'épaisseur de chacune des couches est précisée entre parenthèses.

Regardons maintenant la réponse Raman de ces mêmes échantillons Figure IV-3. Les mesures ont été effectuées à plat avec un objectif à 0.9 d'ouverture numérique. Les calculs des fonctions d'étalement de point (partie expérimentale) montrent que, même dans ces conditions, une épaisseur de plus d'un micron ($1.6 \mu\text{m}$) est sondée ce qui est supérieur à l'épaisseur de certaines de ces couches ; on s'attend donc pour celles-ci à collecter la réponse du substrat. Aussi, le spectre du substrat est représenté pour comparaison. On observe clairement la réponse de la couche niobate entre environ 600 et 900 cm^{-1} ainsi qu'une contribution du substrat autour de 450 cm^{-1} pour les couches les plus fines. La réponse de tous les échantillons est similaire à l'exception de celui déposé sans oxygène.

Ainsi, il semblerait que les conditions de dépôt n'ont que peu d'influence sur la structure et la transparence des couches dès lors que l'on travaille en présence d'oxygène. En revanche, elles ont un fort impact sur les vitesses de déposition (Tableau IV-1). Plus le taux d'oxygène est haut, plus la vitesse de dépôt est faible. La puissance a aussi une forte influence : la vitesse de dépôt est presque doublée à 5 % d'oxygène en passant de 75 à 100 W.

Tableau IV-1. Vitesses de déposition en ($\mu\text{m}/\text{h}$) en fonction des différents paramètres de déposition testés pour les couches CM-0.7Na des Figure IV-2 et Figure IV-3.

Vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{h}$)		Taux d'oxygène (%)			
		15	10	5	0
Puissance RF (W)	75	0.10	0.10	0.14	--
	100	--	--	0.37	0.80

Rappelons que dans les verres massifs (bpn-XNa Chapitre III), les épaisseurs polées sont de l'ordre d'un à trois microns. Les épaisseurs visées pour nos couches sont dans cette gamme. À une vitesse de $0.1 \mu\text{m}/\text{h}$ il faut déjà trente heures de dépôt pour obtenir une couche de trois microns. Il est donc souhaitable de travailler à des vitesses plus hautes : taux d'oxygène faible (mais non nul) et à puissance proche de 100 W.

Néanmoins, un dernier paramètre illustré par les images optiques de la Figure IV-4 est à prendre en compte, il s'agit de la durée de vie de la cible. L'image de gauche montre la surface d'une couche réalisée avec une cible à 10 at.% de sodium au début de son utilisation ; la surface ne présente presque aucun défaut à cette échelle. L'image de droite correspond à un dépôt réalisé avec cette même cible après cinq utilisations. Des portions de la surface apparaissent remplies de points noirs pouvant être des agrégats ou bien peut-être des porosités. Comme la plupart de nos caractérisations sont réalisées à l'échelle microscopique ce n'est pas forcément

catastrophique dans le cadre de ce travail préliminaire. En revanche, ce n'est pas envisageable pour les études futures si l'on souhaite par exemple structurer les couches sous forme de guides d'ondes. Ce problème n'est apparu que pour les compositions riches en sodium. Il a pu être quelque peu corrigé sur les cibles suivantes en travaillant avec des puissances plus faibles (descendant jusqu'à 40 W pour des vitesses de déposition de $\sim 0.02 \mu\text{m/h}$ – soit des temps de dépôt allant jusqu'à 90 h).

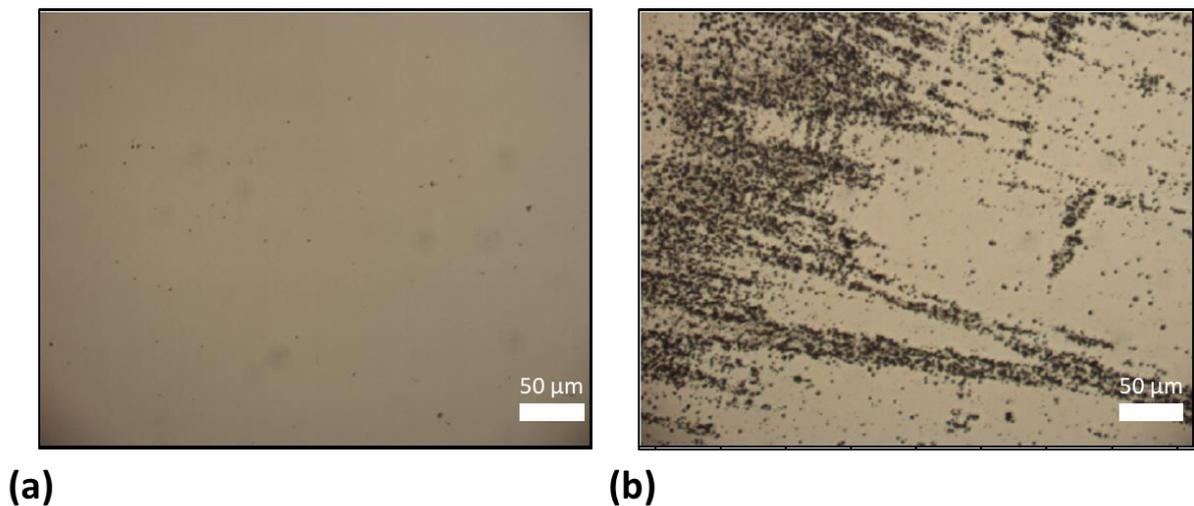


Figure IV-4. Image optique de la surface de deux couches minces CM-10Na. La première (a), de bonne qualité optique, correspond au deuxième dépôt réalisé par une cible neuve ; la seconde (b), qui présente à l'œil quelques traces blanches se révélant être les points noirs que l'on voit sur l'image, correspond au cinquième dépôt réalisé avec cette même cible.

Ainsi le choix des paramètres de dépôt repose sur un compromis entre temps de dépôt et durée de vie de la cible ; dans la suite de ces travaux nous travaillerons avec un taux d'oxygène de 5 % et des puissances comprises entre 40 et 100 W.

1.3. Caractérisation des couches minces

1.3.a. Morphologie et homogénéité

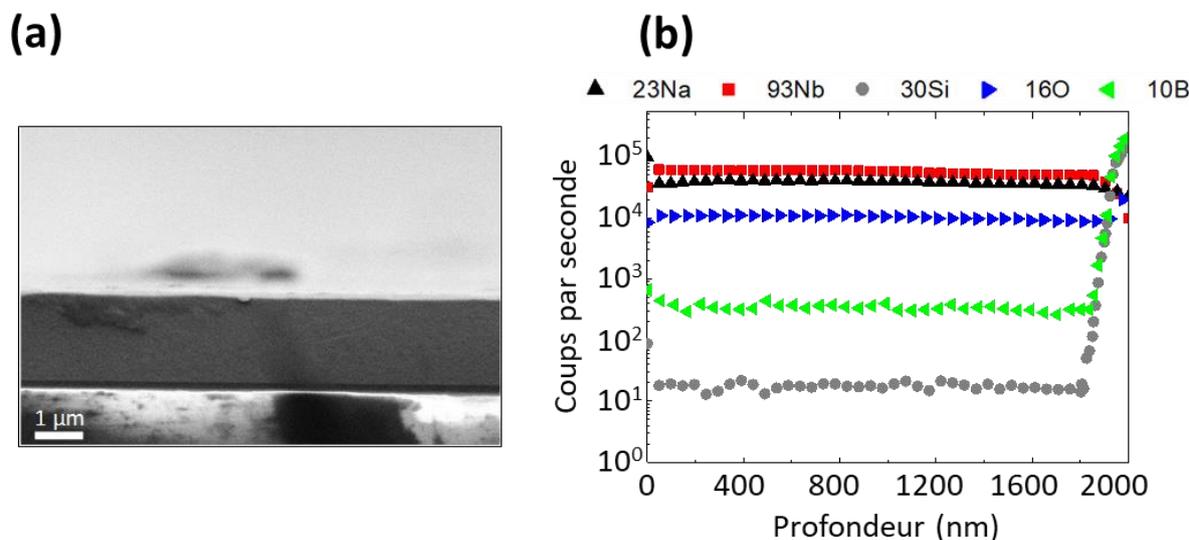


Figure IV-5. (a) Couche mince (CM-10Na) déposée sur du verre (borosilicate) vue sur la tranche par un microscope électronique à balayage. La barre d'échelle correspond à $1\ \mu\text{m}$. (b) Profils de composition mesurés par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) enregistrés dans la profondeur de cette même couche mince. L'augmentation de la concentration de silicium et de bore indique que l'interface avec le substrat est atteinte.

Sur la Figure IV-5a est présentée la tranche d'une couche CM-10Na de $1.8\ \mu\text{m}$ d'épaisseur vue au microscope électronique. On observe que la couche semble homogène à cette échelle. On n'observe pas de porosité ni de signe de délamination. L'homogénéité de la composition sur l'épaisseur de la couche a été examinée par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) (voir Figure IV-5b). On peut voir un signal constant attribué aux différents éléments présents dans la couche (sodium, niobium et oxygène) sur toute l'épaisseur de la couche confirmant une composition homogène au cours du dépôt. Autour de $1.8\ \mu\text{m}$, on observe une diminution du signal du niobium et du sodium accompagnée d'une augmentation de celui du silicium (élément présent seulement dans le substrat); cela indique que l'interface couche/substrat a été atteinte. On notera que cette mesure a aussi permis de vérifier l'épaisseur mesurée au profilomètre mécanique.

1.3.b. Vérification de la nature amorphe des couches

Les diffractogrammes des rayons X pour chaque taux de sodium ainsi que pour le substrat brut sont présentés Figure IV-6. Aucun pic n'est visible dans ces diffractogrammes en dehors des trois que l'on peut voir dans la réponse du substrat qui correspondent au porte-

échantillons. Cela confirme bien la nature amorphe des films obtenus ou du moins, que s'il existe des portions cristallines, ces dernières sont trop peu nombreuses pour être observées dans cette configuration.

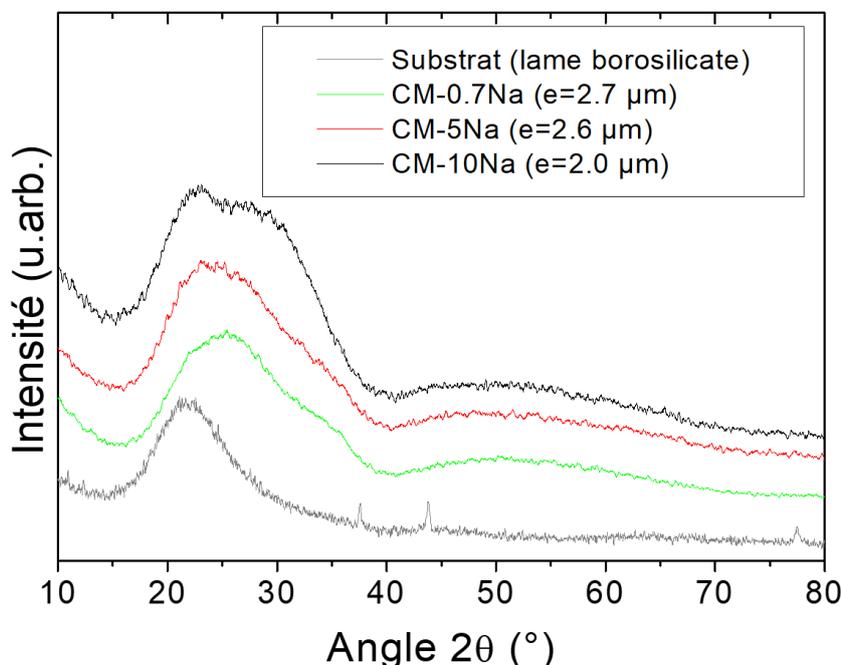


Figure IV-6. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du substrat (lame borosilicate) seul en gris et des couches déposées sur du verre présentant différents taux de sodium en vert, rouge et noir. L'épaisseur de chacune des couches est précisée dans la légende. Les trois pics que l'on observe sur le diffractogramme du substrat viennent du porte échantillon en aluminium et non de l'échantillon lui-même.

1.3.c. Propriétés optiques

La fenêtre de transparence, reconstruite à partir des mesures en transmission dans le visible et en réflexion (puisque le substrat n'est plus transparent) dans l'infrarouge, est présentée pour la couche de 1.8 μm d'épaisseur et de composition CM-10Na dans la Figure IV-7 en guise d'exemple. La couche est transparente de 0.4 à 5 μm , ce qui, notons-le, est assez similaire au domaine de transparence du niobate de lithium.^[3] Les franges d'interférence sont régulières, il n'y a pas de signe d'absorption due à des impuretés. Ces mesures confirment aussi l'absence de diffusion dans cette région spectrale suggérant l'absence de porosités ou de défauts (en tous cas à des tailles de l'ordre de la longueur d'onde ou plus grandes).

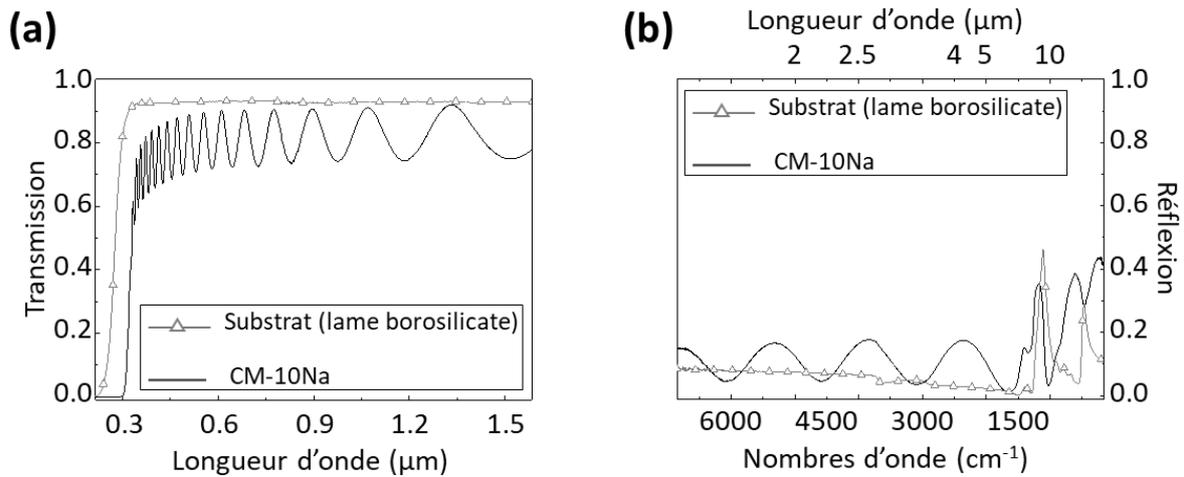


Figure IV-7. Fenêtre de transparence d'une couche mince CM-10Na de 1.4 μm d'épaisseur : en noir (a) transmission dans le visible et (b) réflexion dans l'infrarouge de la couche mince. Pour comparaison les spectres du substrat sur lequel la couche est déposée sont aussi présentés (en gris, triangles ouverts).

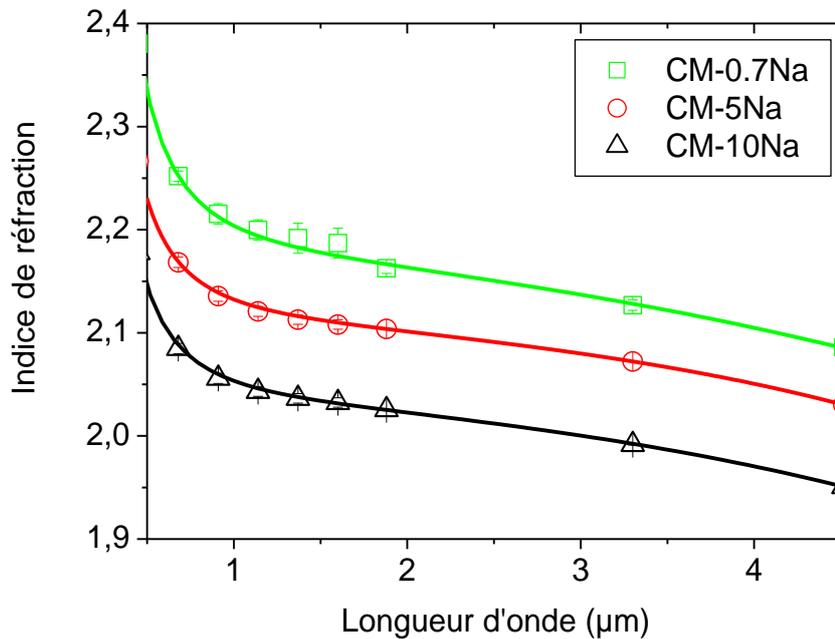


Figure IV-8. Dispersions de l'indice de réfraction des couches minces en fonction du taux de sodium obtenues par un ajustement de paramètres à partir de l'équation de Sellmeier ($n^2 = 1 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - B_1^2} + \frac{A_2\lambda^2}{\lambda^2 - B_2^2}$).^[28] Les points au-dessus de 1.88 μm ($\lambda = 1.88 ; 3.30 ; 4.415 \mu\text{m}$) correspondent aux indices mesurés par couplage dans un prisme (M-lines) ; l'erreur de cette technique est inférieure à la taille des points ; les indices aux longueurs d'ondes plus faibles ont été mesurés par ellipsométrie.

Les indices, présentés Figure IV-8, ont été mesurés par deux techniques différentes : par ellipsométrie jusqu'à $1.6 \mu\text{m}$ et par couplage dans un prisme à partir de $1.8 \mu\text{m}$. Un ajustement de paramètres suivant la loi de Sellmeier^[28] a permis de recalculer les dispersions mettant en évidence dans le même temps un bon accord entre les deux techniques de mesures d'indices et prouvant la robustesse de ces mesures. On observe une diminution de l'indice avec l'augmentation de sodium avec par exemple des indices à $1.064 \mu\text{m}$ de 2.174 ± 0.005 , 2.128 ± 0.005 et 2.046 ± 0.005 respectivement pour les compositions CM-0.7, CM-5Na et CM-10Na. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour les films amorphes Nb_2O_5 (entre 2.02 et 2.15 selon le traitement thermique).^[29]

1.3.d. Structure en fonction du taux de sodium

Les spectres Raman des couches minces en fonction du taux de sodium sont présentés Figure IV-9. Pour rappel, les modes d'élongation des liaisons Nb-O sont observés en Raman entre 600 et 1000 cm^{-1} . En effet, pour toutes les compositions, on peut voir une large bande centrée sur 650 cm^{-1} . Cette bande correspond aux enchaînements Nb-O-Nb connectant les octaèdres NbO_6 dans un réseau tridimensionnel de ces entités. Une deuxième bande est observée à plus hautes énergies (centrée sur $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$), cette bande correspond à des liaisons Nb-O avec un atome de sodium à proximité. En effet, de l'échantillon CM-0.7Na à CM-10Na cette bande augmente de façon régulière, confirmant l'augmentation du taux de sodium dans les couches.

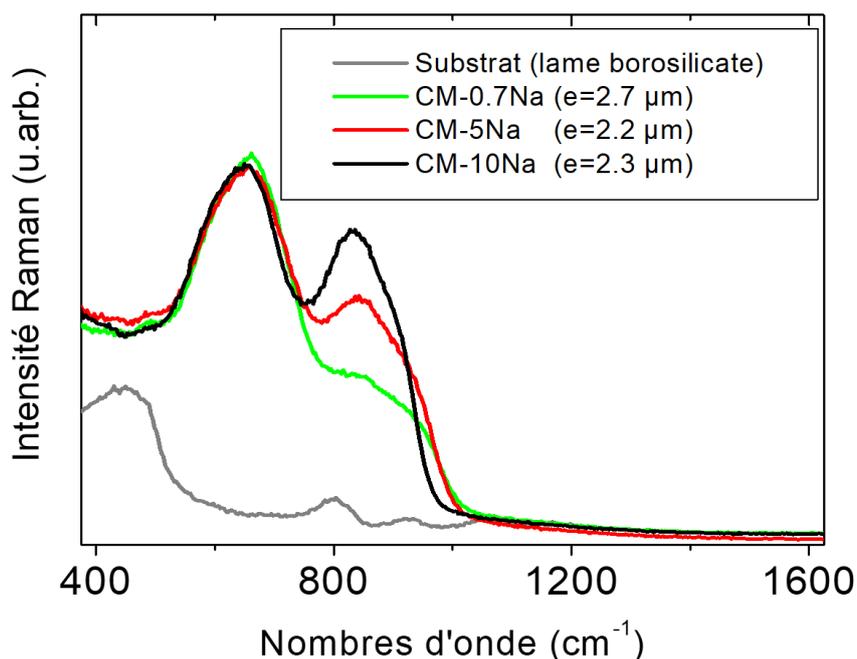


Figure IV-9. Réponse Raman normalisée des couches minces présentant différents taux de sodium et du substrat pour comparaison. L'épaisseur des couches est précisée entre parenthèses.

Cette évolution démontre que les spectres Raman sont de bons témoins de la composition en sodium dans les couches.

Nous avons aussi utilisé une deuxième technique pour vérifier et quantifier la composition des couches : la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le dispositif que nous avons employé est monté sur un microscope électronique à balayage et ne dispose pas de témoins. Il ne s'agit pas de la configuration idéale pour déterminer des compositions.

Nous avons utilisé une poudre NaNbO_3 prêtée par A. Desmourgues (groupe 3, ICMCB) déjà largement caractérisée par ailleurs et dont la composition est bien connue, comme témoin. Nous avons mesuré sur les couches minces ainsi que sur la poudre, un taux de sodium supérieur à celui attendu. À partir du rapport de la composition vraie sur la composition mesurée par EDS de la poudre témoin, nous avons obtenu les compositions en sodium suivantes pour les couches minces : CM-10, 11.7 at.%, CM-5Na, 7.8 at.% et CM-0.7Na, 0.9 at.% avec des erreurs sur l'ajustement des paramètres, calculées par le programme, de respectivement 10, 13 et 20 % (soit 1.2, 1.0 et 0.2 at.%).

On peut voir que l'on trouve des taux de sodium légèrement supérieurs à ceux des compositions initiales des cibles. Cette observation est surprenante puisque le sodium est l'élément le plus léger entrant dans la composition des cibles. Si une déviation entre la composition de la cible et celle de la couche devait être observée, on se serait attendu à ce qu'il s'agisse d'une déficience en sodium et non d'un excès.

Comme nous l'avons évoqué, cette configuration de mesure de composition est très loin d'être idéale, on peut donc supposer que l'erreur vient principalement de la mesure en EDS. Nous ne connaissons donc pas de façon précise la composition de nos couches. En revanche, le Raman et l'EDS, mettent tous deux en avant (1) la présence de sodium dans les couches et (2) une augmentation de sa concentration de la couche CM-0.7Na à CM-10Na.

2. Polarisation thermique des couches sodo-niobates

Nous venons de montrer que les matériaux obtenus étaient des couches minces à fort taux de niobium et contenant du sodium. Elles sont homogènes et amorphes, présentent une bonne qualité optique ainsi qu'une large fenêtre de transparence. Les indices de réfractions de ces films ont été caractérisés de même que leur structure. Intéressons-nous maintenant au poling thermique de ces couches. Dans cette section, seront tout d'abord présentées les électrodes employées pour le traitement. Nous discuterons ensuite de l'effet du poling sur la composition des films et leur structure. Enfin, nous étudierons la réponse optique du second ordre y étant induite par le traitement de polarisation thermique.

2.1. Conditions de poling et choix de l'électrode

Dans les travaux précédents sur les couches minces Ta₂O₅ déposées sur des lames de Borofloat 33[®], les paramètres de traitement explorés ont été les suivants : 300 °C et 1.3 à 2 kV pendant 30 min sous flux d'azote.^[18] De même, dans ses travaux de thèse sur des verres borosilicates très similaires aux substrats employés, T. Crémoux effectue des traitements à 300 °C et 2 kV.^[30,31]

Nous avons choisi de travailler à une température un peu inférieure à 300 °C, celle-ci étant proche de la température limite de la cellule de poling. Nous avons fixé nos paramètres de traitement à 275 °C et 1500 V sous flux d'azote pour une durée de 30 min. Il faut noter que nous n'avons pas réalisé d'étude en fonction de ces paramètres, ni cherché à les adapter à la composition de la couche du fait de la faible quantité d'échantillons à disposition (temps de déposition extrêmement longs). En revanche, le courant a été mesuré durant le traitement : pour des couches de 1.5 µm d'épaisseur, sa valeur maximale vaut 0.12 mA/cm² pour la composition

CM-0.7Na, 0.32 mA/cm^2 pour CM-5Na et 0.36 mA/cm^2 pour CM-10Na. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Il s'agit aussi de l'ordre de grandeur mesuré pour les verres massifs au Chapitre III (pour rappel, nous mesurons alors un maximum de 0.32 mA/cm^2 pour le bpn-10Na). Ces remarques nous permettent de se convaincre que, s'il serait intéressant d'étudier ces paramètres dans le détail, les traitements semblent toutefois efficaces pour toutes les couches tels qu'ils ont été réalisés.

Un point qu'il est important de mettre en avant concerne la conception de l'électrode. Dans cette section, nous utiliserons des électrodes constituées d'une couche mince d'oxyde indium-étain (ITO) de $100 \mu\text{m}$ déposée sur du verre. Des structures (ici des lignes de différentes largeurs) sont inscrites à la surface de l'électrode par ablation laser de l'ITO.^[32,33] Cette méthode permet d'obtenir des zones conductrices (l'ITO) alternant avec des zones non conductrices (là où l'ITO a été retiré) ce qui a une influence sur la répartition du champ électrique lors du traitement.

Pour mettre en évidence la distribution du champ électrique, un modèle, simulé à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics[®], est présenté Figure IV-10. Le calcul a été effectué dans la configuration correspondant au schéma 2D de la Figure IV-10a (plan (X,Z) pour des lignes inscrites selon Y). L'ITO a été simulé par un métal aux bornes duquel un potentiel de 1000 V (segments rouges) a été appliqué. Figure IV-10b, on peut voir que lorsque l'on regarde loin des structures, les lignes de champ sont perpendiculaires à la surface de l'électrode (et à celle de l'échantillon). Si, en revanche, on regarde à l'échelle micrométrique – qui correspond aux dimensions de la couche – dans la zone structurée, les lignes de champ se courbent. Ce phénomène est bien visible sur l'agrandissement Figure IV-10c : un champ selon X est induit à proximité des bords d'électrode.

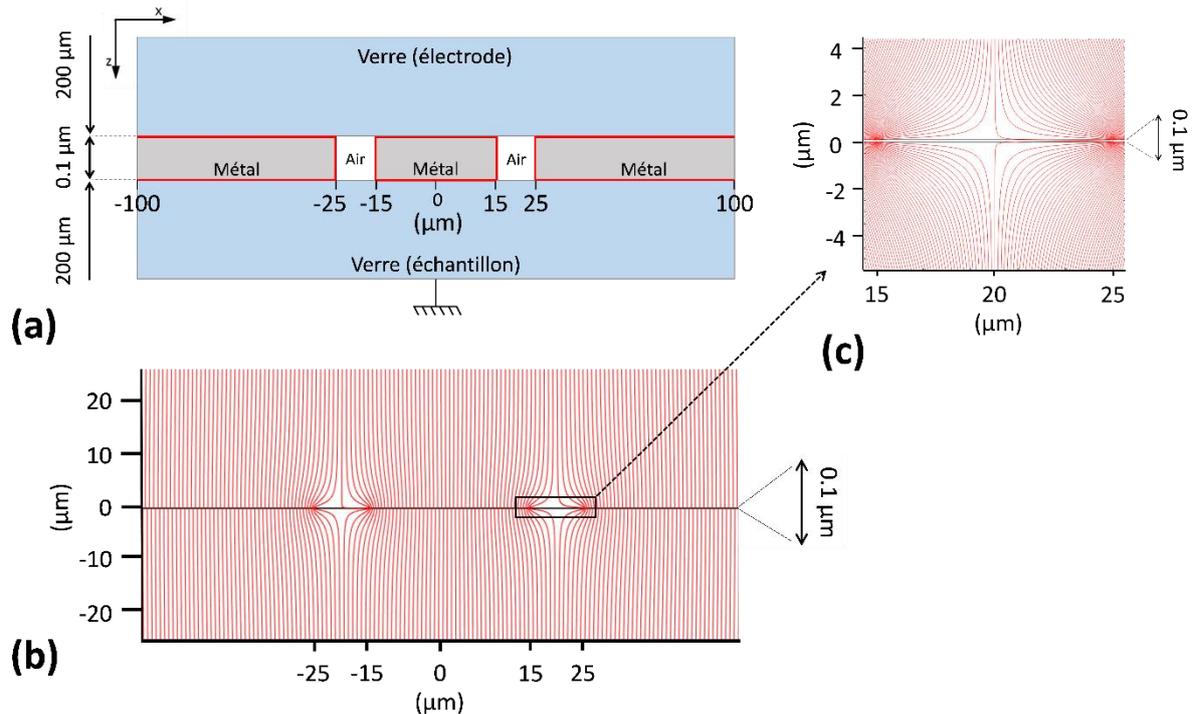


Figure IV-10. Simulation COMSOL[®] mettant en évidence la répartition des lignes de champ en fonction de la géométrie de l'électrode. (a) Schéma présentant le modèle utilisé pour les simulations. En gris sont représentées les parties métalliques conductrices, en bleu, les verres et en blanc, l'air (là où les parties conductrices ont été ablatées). Aux segments rouges, un potentiel de 1000 V est appliqué. Le schéma n'est pas à l'échelle pour mieux distinguer les parties conductrices. (b) Résultat des simulations pour la géométrie choisie, les lignes de champ du champ électrique sont représentées en rouge ; la densité de ces lignes est fixée par l'intensité du champ. (c) Agrandissement au niveau de la zone structurée.

On distinguera donc deux zones dans lesquelles les géométries du champ électrique durant le traitement sont très différentes :

(1) la zone homogène dans laquelle l'électrode, partout conductrice, applique un champ selon Z – il s'agit de la configuration la plus classique pour un traitement de polarisation thermique (c'est la géométrie d'électrode employée dans le chapitre précédent) – et

(2) la zone structurée dans laquelle la juxtaposition de zones conductrices et non conductrices induit, à leurs frontières, un champ appliqué avec une composante dans le plan de la surface de l'échantillon (ici selon X). Cette géométrie d'électrode est notamment employée dans des travaux relativement récents de notre groupe de recherche.^[32,34-36]

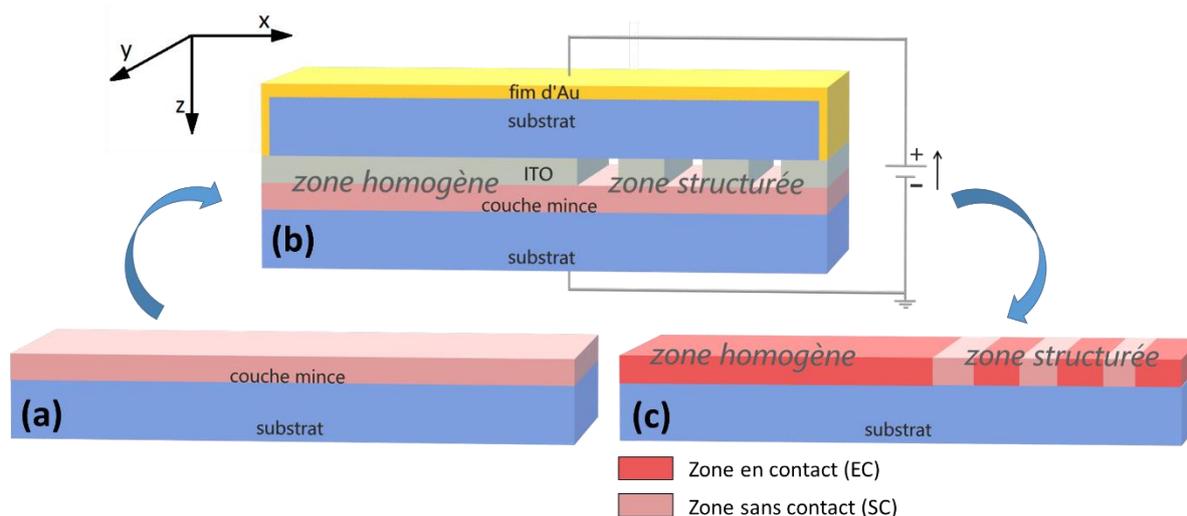


Figure IV-11. Représentation schématique du procédé d'impression poling avec le type d'électrode choisi. (a) La couche mince sodo-niobate est déposée sur le substrat (lame de verre borosilicate). (b) Elle est polarisée thermiquement à 1500 V et 275 °C en utilisant une électrode, constituée d'ITO déposé sur une lame de verre, dont une partie a été structurée par des lignes et l'autre est homogène. (c) Une fois le traitement terminé, l'électrode est retirée ; on distinguera sur l'échantillon deux parties : la partie homogène et la partie structurée. On définit dans le même temps les zones en contact (EC) et sans contact (SC) correspondant aux zones en contact ou non avec l'ITO durant le procédé (b).

De façon à pouvoir, sur un même échantillon, regarder l'effet du poling homogène et du poling structuré, les électrodes utilisées ici présentent, comme illustré par le schéma de la Figure IV-11 :

(1) une large partie homogène, dans laquelle la non linéarité pourra être sondée par les techniques macroscopiques classiques (franges de Maker) mais aussi en microscopie de seconde harmonique et

(2) une partie structurée où sont inscrites des lignes de différentes largeurs et dans laquelle la non linéarité sera sondée par microscopie de seconde harmonique. Dans cette partie, nous définissons deux zones repérées par des couleurs différentes dans la Figure IV-11c : la zone en contact (EC) avec la partie conductrice durant le traitement et la zone sans contact (SC) avec cette dernière.

2.2. Effet du poling sur la composition et la structure

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur une seule composition : CM-10Na.

Un traitement de polarisation thermique efficace est caractérisé par une migration des cations alcalins mobiles sous les parties conductrices de l'électrode.^[16,32,37] En effet, Figure

IV-12a, les mesures de SIMS sur la surface de l'échantillon polarisé effectuées autour d'une ligne imprimée montrent que le sodium n'est plus présent dans la zone EC mais l'est toujours dans la zone SC. Le niobium, quant à lui, n'est pas affecté par le traitement et sa concentration est partout homogène. Les mesures de SIMS en profondeur dans la zone homogène, Figure IV-12b, mettent en évidence le fait que l'épaisseur de la couche vidée en sodium est plus importante que celle de la couche mince niobate. Aussi, gardérons-nous en mémoire deux points importants ici à propos du poling dans la zone homogène : (1) la couche est totalement vidée de son sodium et (2) une partie du substrat est aussi polarisée.

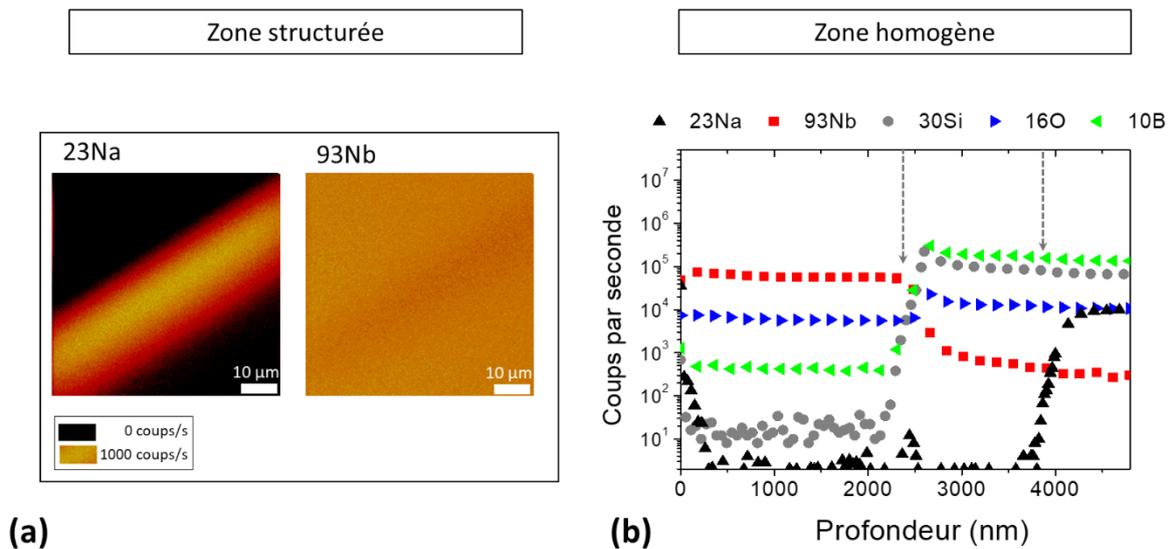


Figure IV-12. (a) Répartition du sodium et du niobium à la surface de la couche mince polarisée au niveau d'une ligne mesurée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). (b) Profils de composition mesurés dans la profondeur par SIMS dans la zone polarisée de façon homogène. La première flèche correspond à l'interface couche/substrat, la deuxième, à la profondeur jusqu'à laquelle le sodium a migré lors du traitement.

Les Figure IV-13 et Figure IV-14 illustrent respectivement les variations structurales induites par le poling dans la zone homogène et dans la zone structurée.

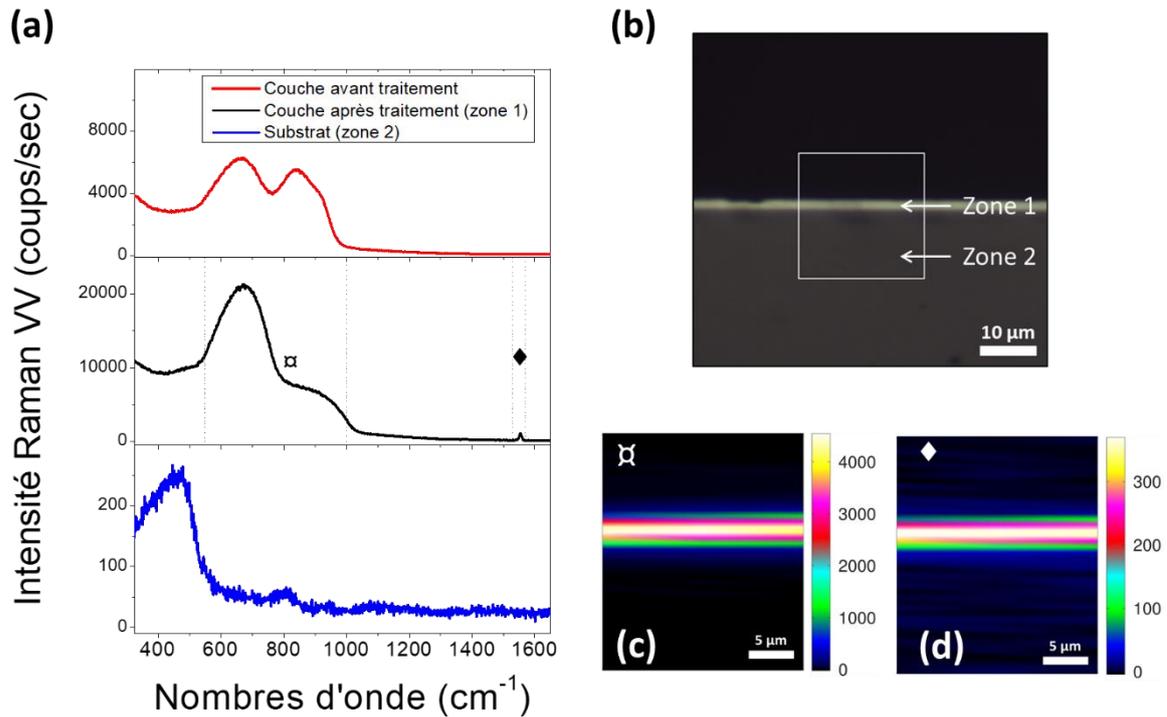


Figure IV-13. Variations structurales dans la zone homogène. (a) Intensité Raman mesurée en VV sur la tranche d'une couche mince : en rouge avant traitement de polarisation thermique, en noir, après poling dans la zone 1 (couche mince) et en bleu après poling dans la zone 2 (substrat). Les zones 1 et 2 sont renseignées sur l'image optique de la tranche de l'échantillon (b). Les pointillés sur (a) correspondent à deux bandes sélectionnées et dont les évolutions spatiales sont présentées en (c) et (d).

Figure IV-13, les mesures ont été réalisées en Raman (polarisé VV) sur la tranche de l'échantillon polé (zone homogène) dans la zone sélectionnée sur l'image optique Figure IV-13b. On distingue deux zones correspondant à la couche (zone 1) et au substrat (zone 2) comme le montrent les spectres Raman Figure IV-13a (en noir et en bleu). Pour comparaison, en rouge, est représenté le spectre de l'échantillon avant poling. On remarque que le spectre de la couche polée est très similaire à celui de la composition pauvre en sodium CM-0.7Na : après poling on observe une diminution de la bande centrée autour de 840 cm^{-1} . Pour rappel, cette bande est attribuée aux modes de vibrations des liaisons Nb-O à proximité du sodium. Ce résultat est bien cohérent avec le profil de concentration en sodium mesuré en SIMS : on assiste à un départ du sodium. On peut voir aussi l'apparition concomitante de la bande à 1550 cm^{-1} attribuée à l'oxygène moléculaire impliqué dans les mécanismes de compensation de charges lors d'un traitement effectué avec une électrode bloquante.^[31,38] Les cartographies Figure IV-13c et Figure IV-13d mettent en avant le fait que la variation structurale est homogène dans toute la couche et que l'oxygène moléculaire y est partout présent, confirmant que la couche entière a été polée.

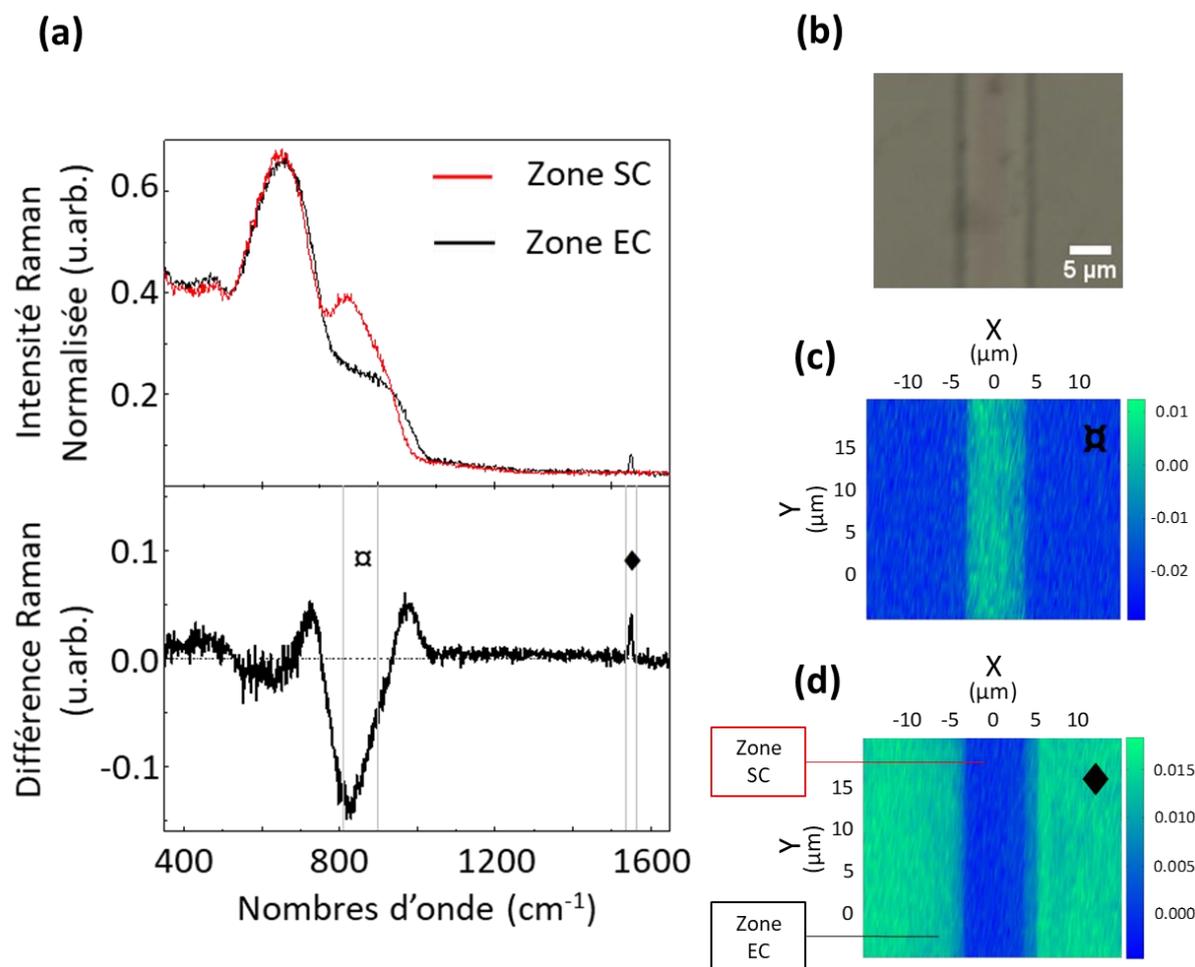


Figure IV-14. Variations structurales dans la zone structurée. (a) (haut) Les spectres Raman, normalisés par l'aire sous la courbe, extraits respectivement des zones SC et EC. Pour mettre en évidence les variations structurales, le spectre Raman différence (EC moins SC) a été calculé (bas). Les pointillés correspondent aux deux bandes sélectionnées et dont l'évolution spatiale est illustrée par les cartographies Raman (c) et (d). (b) Correspond à l'image optique de la surface de l'échantillon dans cette même zone.

Dans la Figure IV-14, nous examinons les variations structurales autour d'une ligne imprimée par poling dont l'image optique est présentée Figure IV-14b. Les spectres Raman normalisés ont été extraits des zones SC et EC définies précédemment. On observe les mêmes caractéristiques que dans la Figure IV-13 : une diminution de la bande impliquant le sodium (840 cm^{-1}) dans la zone EC accompagnée par l'apparition d'oxygène moléculaire. Les distributions spatiales de ces bandes spectrales illustrées par les cartographies Figure IV-14c et Figure IV-14d démontrent l'homogénéité de ces variations et mettent en avant la précision du procédé d'impression poling. Ces observations sont aussi cohérentes avec les mesures de SIMS.

2.3. Étude de la réponse optique du second ordre

Attelons-nous maintenant à sonder la réponse non linéaire du second ordre induite dans la couche. Pour cela, comme évoqué précédemment, nous distinguerons la réponse de la zone homogène et celle de la zone structurée.

2.3.a. Réponse du second ordre dans la zone homogène

i. Réponse macroscopique en transmission par la méthode des franges de Maker

La méthode la plus classique que nous utilisons pour sonder la réponse du second ordre dans les verres polés est celle des franges de Maker. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, il s'agit d'une technique d'ellipsométrie de seconde harmonique macroscopique (la taille du spot est d'environ 100 μm) que nous employons en transmission (toute l'épaisseur du matériau est sondée).

Avant de se pencher sur les deux types de mesures réalisées – à savoir les θ -scans (en fonction de l'angle d'incidence à polarisation fixe) et les ψ -scans (en fonction de la polarisation à angle d'incidence fixe) – comparons la réponse de notre matériau à des matériaux polés de référence.

Nous avons choisi comme références un verre de silice (Infrasil[®]) ainsi qu'un verre BPN déjà étudié dans le Chapitre III (bpn-5Na). Ces deux verres ont été polarisés à l'aide d'une électrode homogène. Nous confirmerons que les trois matériaux présentent bien la même géométrie de champ.

Regardons la réponse des trois matériaux – les deux références et la couche mince – à polarisation et angle d'incidence fixes en fonction de la puissance. Les courbes de puissance sont représentées Figure IV-15, un ajustement des paramètres par une loi quadratique a été réalisé (lignes continues sur la figure).

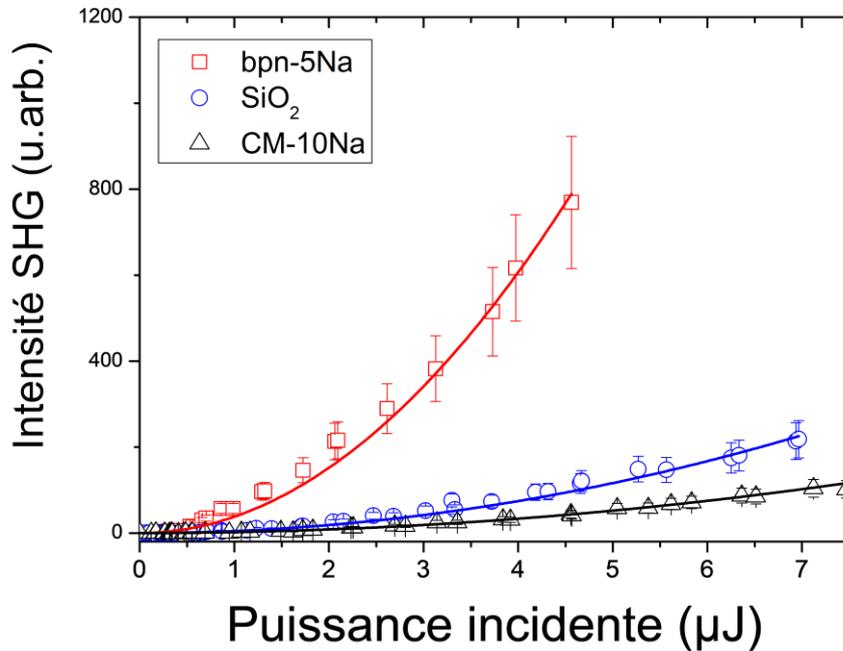


Figure IV-15. Intensité de seconde harmonique en transmission dans la configuration du montage des franges de Maker en fonction de l'intensité incidente pour la couche mince et les deux échantillons de référence. Les lignes correspondent à des lois quadratiques.

On remarque que la réponse de seconde harmonique est la plus intense pour le verre massif bpn-5Na, puis vient la silice et enfin la couche mince qui présente donc une réponse moins intense que celles des références sélectionnées. Allons maintenant un peu plus loin en quantifiant les susceptibilités du second ordre des différents matériaux.

Pour rappel l'intensité de seconde harmonique s'exprime comme :

$$I_{2\omega} = \frac{(2\omega)^2 |\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)|^2}{8\epsilon_0 c^3 n_\omega^2 n_{2\omega}} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{2\omega(n_\omega - n_{2\omega})L}{2c} \right) I_\omega^2 \quad (\text{IV-1})$$

Avec ϵ_0 : la permittivité du vide

c : la vitesse de la lumière dans le vide

ω et 2ω : les pulsations incidente et de seconde harmonique

n_ω et $n_{2\omega}$: les indices à ω et 2ω

L : l'épaisseur de la zone polée

Notons que nous choisissons L , l'épaisseur de la zone présentant une réponse de seconde harmonique, comme l'épaisseur totale de la couche mince puisque les mesures de SIMS (Figure

IV-12b) ont montré que toute la couche était totalement vidée de son sodium (on néglige ici la polarisation du substrat).

Ainsi, tous les paramètres de l'équation (IV-1) ont été déterminés en amont en dehors du $\chi^{(2)}$ ce qui rend cette analyse robuste pour le quantifier. De plus, l'analyse des franges de Maker renseigne sur l'origine de la réponse du second ordre à savoir une origine électro-optique ou venant d'une réorientation d'espèces hyperpolarisables (voir Chapitre I). En effet, l'intensité relative des scans en polarisation analysés p et s (ψ -p et ψ -s) est directement liée au rapport des composantes $\chi_{zzz}^{(2)}$ et $\chi_{zxx}^{(2)}$. Pour rappel, si ce rapport vaut 3, la réponse optique du second ordre est d'origine électro-optique.

La Figure IV-16 présente les ψ -scans mesurés sur la couche mince. L'ajustement des paramètres a été réalisé en fixant le rapport $\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{zxx}^{(2)}$ à 3. Les indices utilisés ont été reportés dans le Tableau IV-2. On observe un très bon recouvrement de la mesure et de la simulation. L'origine électro-optique du signal est ainsi confirmée et la susceptibilité du second ordre ($\chi_{zzz}^{(2)}$) est évaluée à 0.8 pm/V.

Les analyses des franges de Maker des deux références ont aussi été réalisées (non présentées ici). L'origine électro-optique a aussi été confirmée pour ces deux échantillons, les trois matériaux présentent donc bien la même géométrie de champ et peuvent être comparés entre eux. Leurs susceptibilités du second ordre ont été évaluées, leurs valeurs sont reportées dans le Tableau IV-2. On trouve une valeur de 3.45 pm/V pour le bpn-5Na ce qui est cohérent avec les valeurs mesurées dans le Chapitre III (on ne trouve pas exactement la même valeur que dans le chapitre précédent car les conditions de poling de cet échantillon étaient différentes). Une valeur de 0.3 pm/V a été estimée pour la silice qui correspond à celle mesurée par d'autres.^[39]

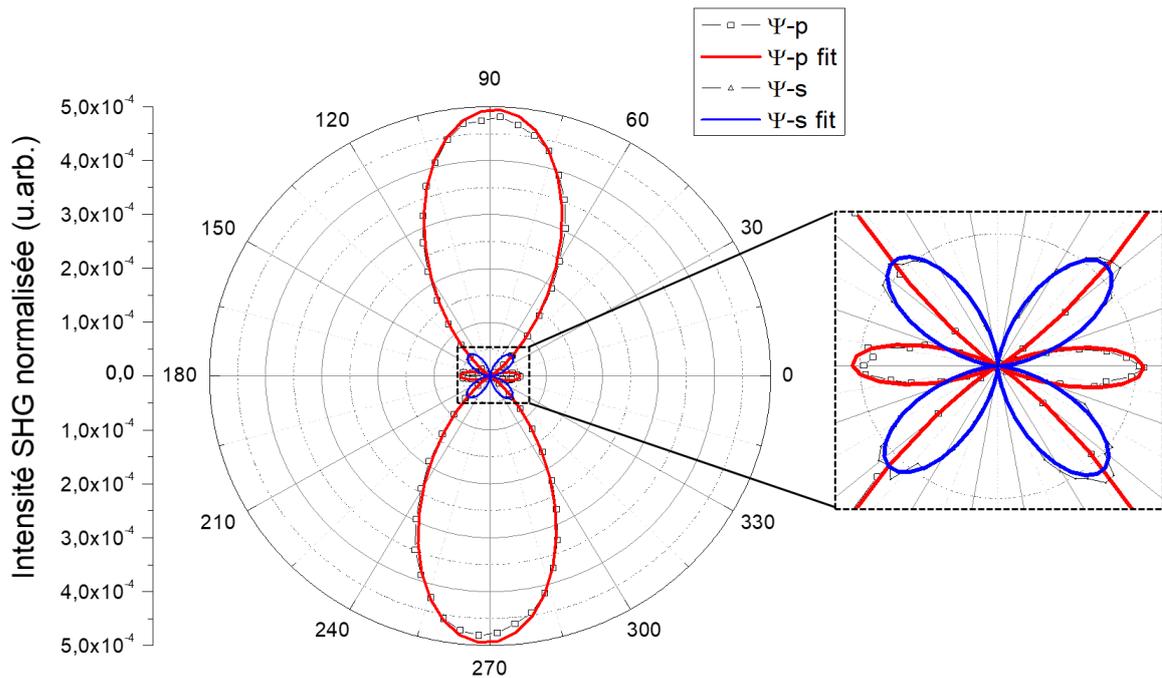


Figure IV-16. Mesure macroscopique de la réponse de seconde harmonique de la couche mince par la méthode des franges de Maker en transmission (excitation à 1550 nm pour une réponse à 775 nm). Il s'agit des mesures en fonction de l'état de polarisation incident à angle fixe (15°) avec une polarisation $-p$ ou $-s$ à la détection. L'encart est un agrandissement montrant la partie centrale de la figure. Le modèle utilisé pour l'ajustement de paramètres est un modèle électro-optique, les lignes (rouge et bleue) en sont le résultat.

Tableau IV-2. Indices et épaisseurs de zones non linéaires utilisés pour simuler les franges de Maker pour chaque échantillon et valeurs des susceptibilités du second ordre obtenues. On notera que le bpn-5Na n'a pas été polarisé dans les mêmes conditions que celui du chapitre précédent ce qui explique qu'on ne mesure pas exactement la même valeur de $\chi^{(2)}$.

	CM-10Na	bpn-5Na	SiO ₂
n(1550 nm)	2.033	1.906	1.4440
n(775 nm)	2.076	1.927	1.4538
L (μm)	1.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1	4.0 ± 0.5
$\chi^{(2)}$ (pm/V)	0.80 ± 0.04	3.54 ± 0.18	0.30 ± 0.02

Les valeurs de susceptibilités du second ordre résultant de l'analyse des franges de Maker confirment bien les remarques sur les courbes quadratiques de la Figure IV-15 : la réponse de la couche mince est inférieure à celle du bpn-5Na. Elle est aussi assez proche de celle de la silice. Notons que si le $\chi_{zzz}^{(2)}$ estimé dans la couche mince est légèrement supérieur à celui de la silice, l'épaisseur de la zone présentant une réponse non linéaire est plus importante dans la silice. Cela explique que la réponse en puissance de la silice soit légèrement supérieure à celle de la couche mince (Figure IV-15).

Finalement, le point positif à retenir ici est que la non linéarité a bien été induite dans la couche et qu'elle est suffisamment stable pour être mesurée. En revanche, sachant que ces matériaux (à fort taux de niobium) ont été pensés pour présenter une forte réponse non linéaire, on ne peut qu'être déçu par une valeur aussi faible du $\chi^{(2)}$, cette valeur étant bien inférieure à celles mesurées dans les verres BPN massifs au chapitre précédent.

ii. Réponse microscopique en réflexion spéculaire confocale

Sur le montage de microscopie de seconde harmonique, nous avons accès à différentes polarisations pour sonder la non linéarité de nos matériaux : des états classiques comme la polarisation linéaire, mais aussi plus exotiques comme les polarisations radiale et azimutale. La démarche ici est de s'interroger tout d'abord sur la géométrie du signal que l'on veut sonder et dans un second temps, sur les outils à utiliser pour ce faire.

Notons que dans la suite nous utiliserons beaucoup la notation d_{il} plutôt que $\chi_{ijk}^{(2)}$ en particulier pour les développements de matrices car cette notation nous paraît moins lourde et, nous semble-t-il, facilitera la compréhension. Il faut se souvenir que la convention adoptée ici (voir aussi Chapitre I) est la suivante :

$$d = \frac{1}{2}\chi^{(2)} \quad (\text{IV-2})$$

L'analyse des franges de Maker a démontré l'origine électro-optique du signal de seconde harmonique ainsi que le fait que le champ à l'origine de ce signal était selon Z (perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Le champ présentant cette symétrie ($C_{\infty v}$), les approximations de Kleinman étant valides (tous les champs sont loin d'une absorption) et en se plaçant dans le cas de la génération de seconde harmonique, le tenseur de la susceptibilité du second ordre peut s'écrire :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-3})$$

Ainsi, la polarisabilité du second ordre s'écrit (unités gaussiennes) :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_zE_x \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} \quad (\text{IV-4})$$

Comme dans notre configuration, la propagation de la lumière se fait selon Z, il nous est possible de mesurer soit $P_x^{(2)}$, soit $P_y^{(2)}$ selon la polarisation analysée. Dans notre cas, nous mesurerons toujours $P_x^{(2)}$ qui s'exprime donc :

$$P_x^{(2)} = 2(2E_zE_x \cdot d_{31}) \quad (\text{IV-5})$$

On voit donc que pour que $P_x^{(2)}$ soit non nulle et que le terme d_{31} soit sondé, le champ excitateur doit présenter une composante selon X et une selon Z.

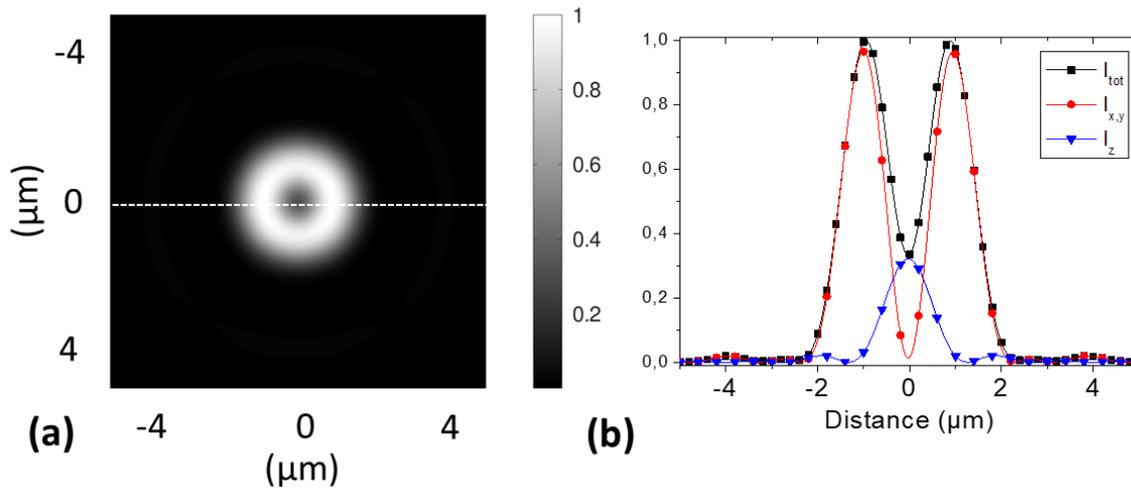


Figure IV-17. (a) Fonction d'étalement du point (PSF) calculée pour un objectif de 0.42 d'ouverture numérique et une longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$ représentée au plan focal dans le plan (X,Y) pour une polarisation radiale. (b) Profils d'intensité des différentes composantes du champ extraits selon les pointillés de (a).

Figure IV-17a est présentée la fonction d'étalement du point (PSF en anglais pour *point spread function*) calculée pour une polarisation radiale, une ouverture numérique de 0.42 (celle de l'objectif 50X dont nous disposons) et une longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$. La PSF nous renseigne sur la répartition spatiale des différentes composantes du champ incident au point focal. Ainsi, on peut voir sur les profils de la Figure IV-17b, qu'une polarisation radiale permet d'obtenir au point focal des champs non nuls dans le plan (X,Y) et en Z. De plus, on observe

sur une portion du signal une cohérence spatiale de ces champs. De cette façon, nous démontrons que le terme $E_z E_x$ est non nul et que la polarisation radiale va permettre de sonder le terme d_{31} du tenseur de la polarisabilité du second ordre résultant d'un effet électro-optique avec un champ selon Z.

La Figure IV-18 présente les courbes quadratiques obtenues en polarisation radiale dans la zone homogène pour la couche mince, le bpn-5Na et la silice. On obtient toujours un signal plus fort pour le bpn-5Na que pour la silice mais curieusement, la réponse de la couche mince qui précédemment était plus faible que celle des références, est cette fois considérablement plus élevée qu'elles.

La méthode décrite dans la partie expérimentale permet, à partir des coefficients extraits des courbes quadratiques d'un échantillon de $\chi^{(2)}$ inconnu et d'une référence, d'estimer la valeur du $\chi^{(2)}$ sondé en microscopie. Rappelons les grandes lignes de cette méthodologie.

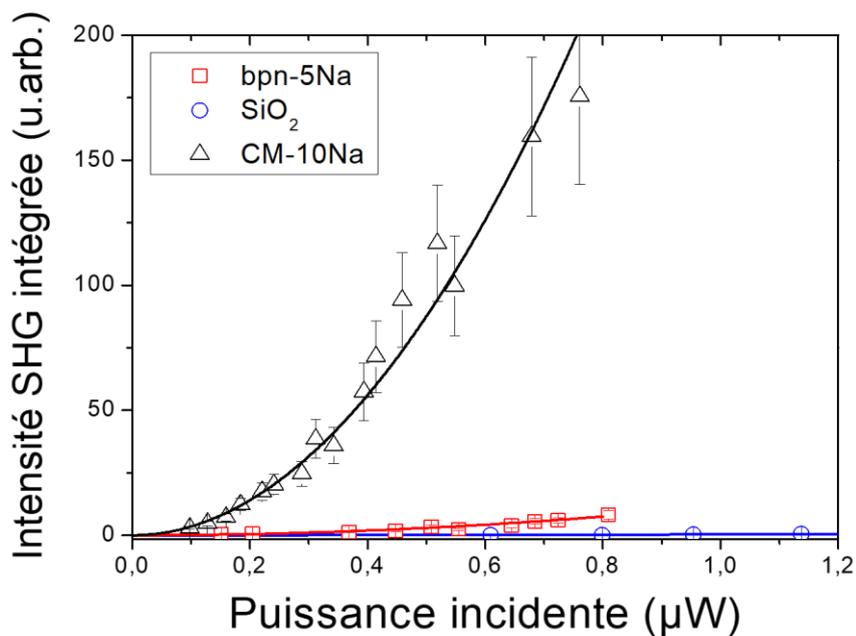


Figure IV-18. Intensité de seconde harmonique mesurée en polarisation radiale dans la zone homogène en fonction de l'intensité incidente pour la couche mince et les deux échantillons de référence. Les lignes correspondent à des lois quadratiques.

On effectue de la microscopie de seconde harmonique en réflexion, on considère que seule la réponse de la première interface est collectée (air/échantillon) et que l'épaisseur de la couche contribuant à la réponse de seconde harmonique vaut environ λ .^[40]

La longueur de cohérence est définie comme :

$$L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right| = \left| \frac{\pi c}{2\omega(n_\omega - n_{2\omega})} \right| = \left| \frac{\lambda}{4(n_\omega - n_{2\omega})} \right| \quad (\text{IV-6})$$

Le terme relié à la propagation dans l'expression de l'intensité de seconde harmonique équation (IV-1) est le terme en sinus cardinal au carré qui, exprimé en fonction de la longueur de cohérence, s'écrit :

$$\text{sinc}^2 \left(\frac{2\omega(n_\omega - n_{2\omega})L}{2c} \right) = \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi L}{2L_c} \right) \quad (\text{IV-7})$$

On voit donc que si L_c est grande devant L , l'épaisseur sondée, le terme en sinus cardinal au carré tend vers 1. Les valeurs des longueurs de cohérence des différents échantillons sont reportées dans le Tableau IV-3.

Nous avons aussi pris en compte les pertes par réflexion subies par la lumière incidente étant donné que les indices de la couche et des références sont très éloignés. Ces remarques permettent d'exprimer le $\chi^{(2)}$ inconnu comme :

$$\chi_{\text{échantillon}}^{(2)} = \sqrt{\frac{a_{\text{échantillon}}}{a_{\text{ref}}}} \cdot b \cdot \chi_{\text{ref}}^{(2)} \quad (\text{IV-8})$$

Avec $a_{\text{échantillon}}$ et a_{ref} les coefficients extraits des courbes quadratiques et b le terme prenant en compte les indices. Pour rappel, plus de détails sont donnés dans la partie expérimentale du manuscrit.

Afin de vérifier si cette méthode est cohérente, nous avons estimé la susceptibilité du second ordre du bpn-5Na en utilisant la silice comme référence. On trouve une valeur de 3.05 pm/V, c'est-à-dire une erreur de 15 % comparée à la valeur mesurée par franges de Maker ce qui est tout à fait acceptable. De même, le $\chi^{(2)}$ de la silice en utilisant le bpn-5Na comme référence est estimé à 0.35 pm/V, soit une erreur de 17 %. Nous trouvons bien par cette méthode pour les deux références des valeurs cohérentes, ce qui valide cette méthode de détermination de la valeur de la susceptibilité du second ordre avec une erreur de l'ordre de 15 %. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau IV-3.

Le $\chi^{(2)}$ de la couche a été estimé en utilisant le bpn-5Na et la silice comme références à une valeur de 19 ± 3 et de 22 ± 3 pm/V respectivement. Cette valeur (20 ± 3 pm/V en moyenne) est largement supérieure à tout ce qui a été mesuré sur les systèmes amorphes inorganiques (voir Chapitre I et III).

Tableau IV-3. Réponse SHG dans la zone homogène évaluée par microscopie. Indices à ω et 2ω , coefficients a extraits du fit des courbes quadratiques Figure IV-18, susceptibilités du second ordre évaluées par franges de Maker et par microscopie de réflexion en utilisant respectivement la silice et le BPN comme références.

	CM-10Na	bpn-5Na	SiO ₂
n(1064 nm)	2.050	1.916	1.4496
n(532 nm)	2.131	1.969	1.4609
L_c (μm)	3.3	5.0	23.5
a	350	11.69	0.305
$\chi_{F.M.}^{(2)}$ (pm/V)	0.8 ± 0.04	3.54 ± 0.18	0.30 ± 0.02
$\chi_{ref=SiO_2}^{(2)}$ (pm/V)	19 ± 3	3.05 ± 0.50	–
$\chi_{ref=bpn-5Na}^{(2)}$ (pm/V)	22 ± 3	–	0.35 ± 0.05

iii. Discussion

Nous venons d'aborder différents points qui seront rappelés ici :

(1) Nous avons démontré pour les couches minces, et confirmé pour les références, l'origine électro-optique (champ selon Z) du signal de seconde harmonique dans les zones polarisées de façon homogène.

(2) Nous avons vérifié la validité de notre méthode de quantification de la susceptibilité du second ordre par microscopie à l'aide des deux références sélectionnées.

(3) Nous avons observé pour les matériaux massifs une équivalence entre la non linéarité mesurée à l'échelle macroscopique et celle à l'échelle microscopique.

(4) Une discontinuité majeure entre la réponse sondée à l'échelle macroscopique en transmission et à l'échelle microscopique en réflexion a été mise en avant dans les couches minces.

On se trouve là avec un phénomène que l'on ne peut expliquer par les modèles classiques décrivant le poling des verres massifs. Il s'agit d'un phénomène spécifique à la polarisation de matériaux multicouches.

Un exemple de secteur de recherche dans lequel des superpositions de différents diélectriques sont soumis à de forts champs DC est celui des systèmes isolants pour les hautes tensions (HVDC – *high voltage DC – technologies*) par exemple pour des câbles haute tension. C'est dans ce domaine que nous avons trouvé des éléments de réponse.^[41–43] Des techniques permettent de caractériser la répartition des charges dans ces systèmes multicouches, notamment les techniques d'électro-acoustique pulsée (PEA). Aux interfaces entre ces couches

de différents diélectriques, sont observées des accumulations de charges qu'il est particulièrement important pour les acteurs de cette recherche de caractériser. En effet, elles peuvent induire des champs localement très forts pouvant dégrader les matériaux.

Cet effet est connu comme l'effet Maxwell-Wagner. Il est décrit comme l'accumulation de charges à l'interface entre deux matériaux présentant des temps de relaxation des porteurs de charges différents, ces temps de relaxation étant déterminés par le rapport de la constante diélectrique et de la conductivité : $\tau = \varepsilon/\sigma$.^[44]

On se trouve bien dans ce cas de figure dans les couches minces déposées sur un substrat aux propriétés différentes ; l'effet Maxwell-Wagner prédit donc une accumulation de charges à l'interface couche/substrat après poling. Pour mettre en avant la façon dont cette accumulation de charges peut avoir une influence sur la réponse du second ordre sondée, nous avons construit le modèle présenté Figure IV-19a et simulé le champ résultant de différentes distributions de charges.

La couche (épaisse de deux microns dans notre modèle) est principalement chargée négativement. La densité de charge choisie est celle évaluée par Dussauze *et al.* dans les zones polées des verres massifs polarisés avec une anode bloquante.^[45] Cette valeur n'a pas vocation à être exacte, ce n'est qu'un ordre de grandeur. À l'interface couche/substrat, l'accumulation de charges est représentée par deux zones, l'une dans la couche, l'autre dans le substrat, épaisseurs de 0.5 μm et respectivement chargées positivement, ρ^+ et négativement, ρ^- . Les densités de charges ρ^+ et ρ^- ont été choisies comprises entre 0 et $\pm 2.4 \times 10^4 \text{ C/m}^3$ et toutes les combinaisons ont été testées. La densité de charge dans le reste du substrat a été fixée à zéro, ce n'est cependant qu'une approximation puisque la loi de Gauss prévoit une faible charge positive diluée sur toute l'épaisseur du substrat.^[46]

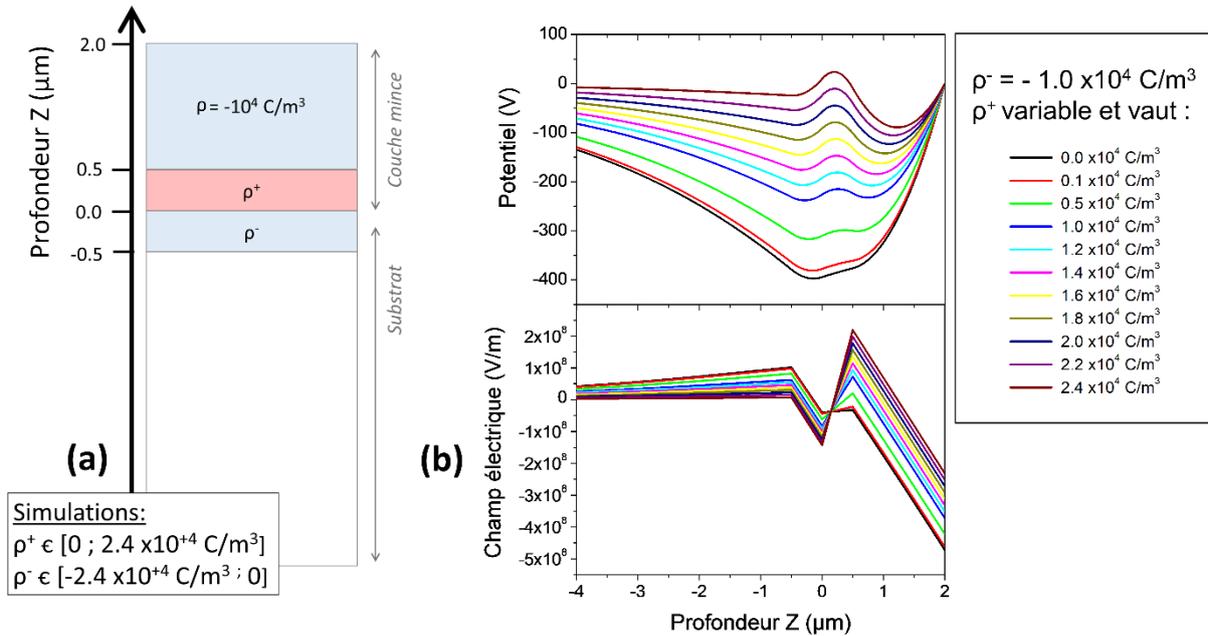


Figure IV-19. (a) Modèle utilisé pour les simulations COMSOL[®]. La couche mince après poling est chargée négativement (densité de charge fixée à -10^4 C/m^3). L'accumulation de charges due à l'effet Maxwell-Wagner est représentée par deux couches de $0.5 \mu\text{m}$ à l'interface couche mince/substrat (l'une dans la couche, l'autre dans le substrat) de densité de charge respectivement positive, ρ^+ , et négative, ρ^- . ρ^+ et ρ^- varient de 0 à $2.4 \times 10^4 \text{ C/m}^3$ en valeur absolue. Toutes les combinaisons ont été testées et pour chacune des solutions, le potentiel et le champ électrique résultant de cette distribution de charges ont été recalculés. (b) Exemples de distributions du potentiel et du champ électrique avec ρ^- fixée et ρ^+ qui varie.

Figure IV-19b sont présentés les potentiels et les champ électriques résultant de distributions de charges pour lesquelles ρ^- a été fixé à -10^4 C/m^3 et ρ^+ varie entre 0 et $2.4 \times 10^4 \text{ C/m}^3$. Le zéro (0) de profondeur sur le graphique de cette figure correspond à l'interface couche/substrat. Lorsque ρ^+ est faible, le champ électrique est négatif dans toute la couche et positif dans le substrat. Quand la densité de charge accumulées à l'interface augmente, on observe peu à peu que le champ électrique subit un changement de signe dans la couche (négatif proche de la surface et positif proche du substrat). Une deuxième composante du champ électrique de signe opposé à la première apparaît donc lorsque l'accumulation de charges est suffisante, elle va même jusqu'à être aussi forte que la première lorsque la quantité de charges positives piégées est importante.

Sur la Figure IV-20 sont comparées les répartitions des champs électriques résultant de distributions de charges correspondant au poling de verres massifs (sans accumulation de charges, Figure IV-20a) et au poling des couches minces avec une accumulation de charges importante (Figure IV-20b). On voit très bien que dans le cas des verres massifs, un seul champ

électrique est induit tandis que dans le cas des couches minces, avec la distribution de charges sélectionnée, deux champs électriques de signes opposés et d'intensités comparables sont présents.

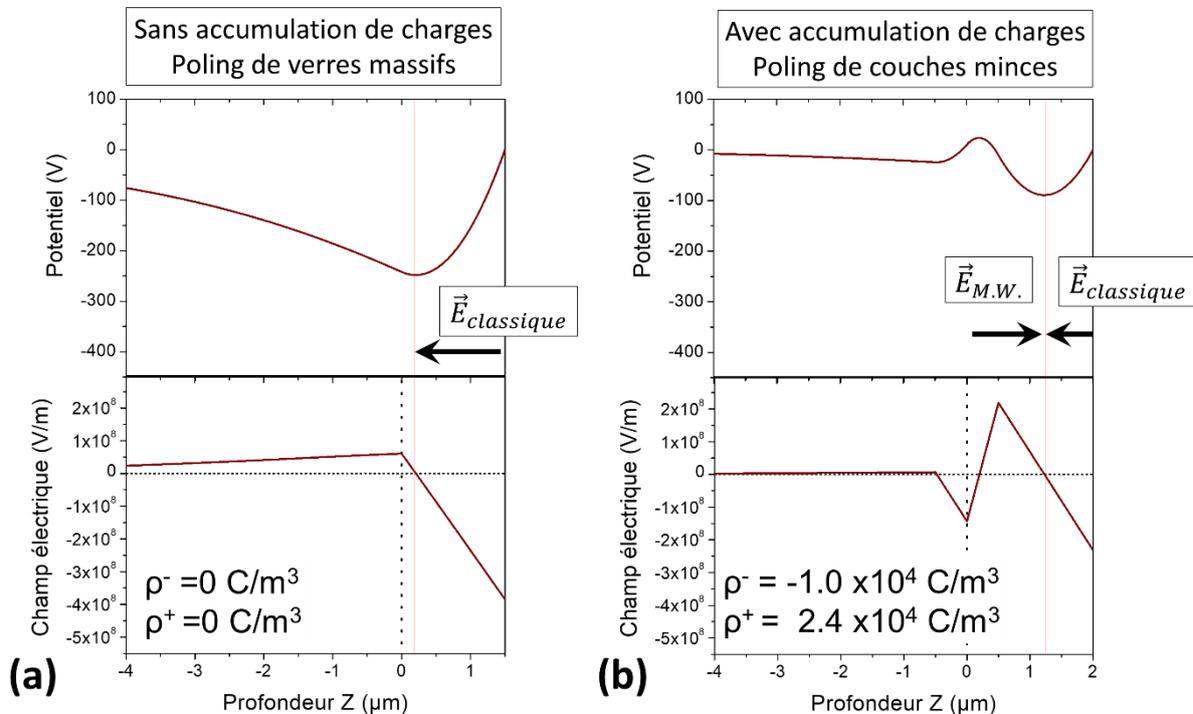


Figure IV-20. Potentiel et champ électrique résultant de deux distributions de charges après poling caractéristiques du poling des verres massifs (pas d'accumulation de charges), (a), et du poling des couches minces, (b), avec une accumulation de charges suffisante pour induire un champ électrique de signe opposé à celui induit classiquement dans les verres massifs.

Ainsi, dans la configuration des franges de Maker qui, rappelons-le, est une mesure réalisée en transmission et pour laquelle toute l'épaisseur de la couche est donc sondée, la susceptibilité du second ordre mesurée résulterait de deux $\chi^{(2)}$ ($= 3\chi^{(3)}E$) de signes opposés. De plus ces deux champs sont présents sur une épaisseur inférieure à la longueur de cohérence L_C . La mesure des franges de Maker ne les distingue donc pas et c'est comme s'il ne s'agissait que d'un seul champ correspondant à leur somme. Si une accumulation de charges à l'interface suffisante a lieu, alors, les champs et donc les susceptibilités en résultant, pourraient se compenser tout à fait, ce qui expliquerait que l'on ne mesure dans cette configuration qu'une réponse du second ordre faible.

En revanche, dans le cas de la microscopie de réflexion de seconde harmonique, on ne sonde qu'une épaisseur de l'ordre du micron. On ne mesurerait donc qu'une seule des composantes de la susceptibilité du second ordre, composante très forte puisque l'on est en

présence de matériaux à très forts $\chi^{(3)}$; cela justifierait donc la discontinuité entre la mesure macroscopique en transmission et microscopique en réflexion.

Nous observons là un phénomène spécifique aux systèmes multicouches et qui démontre la particularité du traitement de polarisation de ces systèmes.

2.3.b. Réponse du second ordre dans la zone structurée

i. Polarisation incidentes disponibles et termes sondés

L'objectif est dans un premier temps de sonder la géométrie des champs au niveau de la zone structurée. Pour cela, nous disposons de différents états de polarisation du laser incident : la polarisation radiale, déjà employée pour sonder la zone homogène mais aussi les polarisations azimutale et linéaire. Comme précédemment, la première étape est de regarder la répartition des champs au point focal pour chacun de ces états de polarisation de façon à savoir quels termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sont accessibles et avec quels outils.

Les fonctions d'étalement du point pour chaque polarisation ont été calculées pour un objectif d'ouverture numérique 0.90 et une longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$; elles sont présentées Figure IV-21.

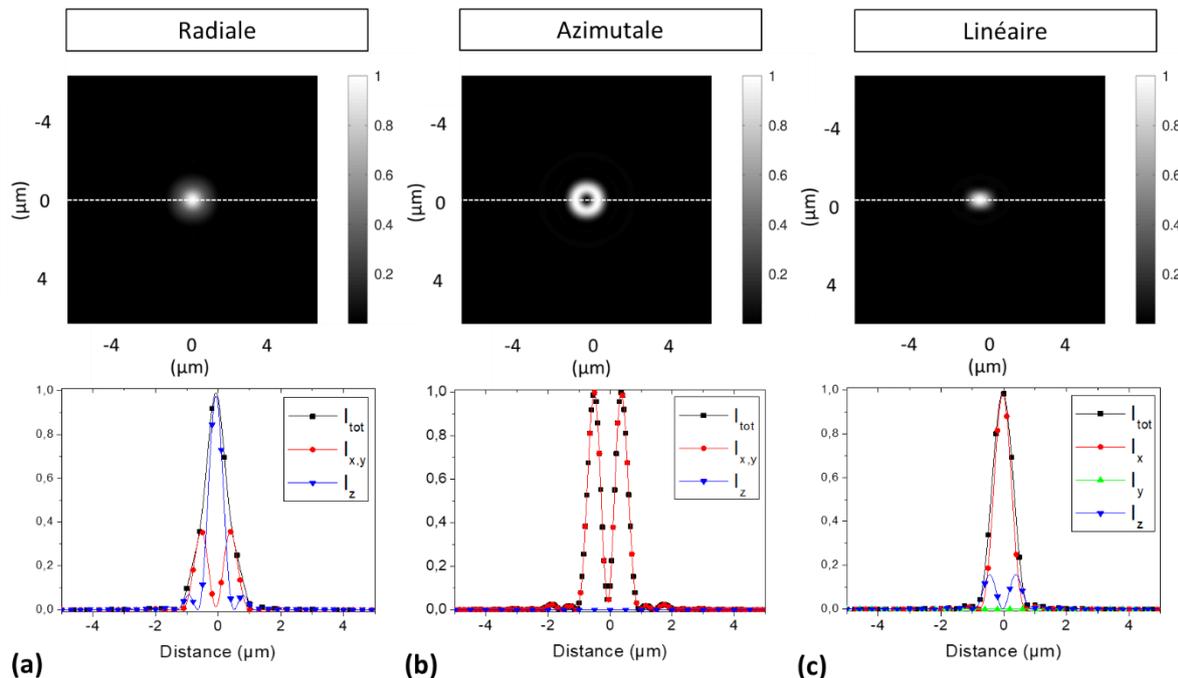


Figure IV-21. (haut) Fonctions d'étalement du point (PSF) calculées pour un objectif de 0.90 d'ouverture numérique et une longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$ représentées au plan focal dans le plan (X,Y) pour une polarisation (a) radiale, (b) azimutale et (c) linéaire. (bas) Profils d'intensité des différentes composantes du champ dans chaque cas et extraits le long des lignes de pointillés.

La simulation des lignes de champ au cours du traitement dans une zone structurée (Figure IV-10) montre qu'au bord d'une structure, le champ présente deux composantes : une perpendiculaire au plan de la surface (selon Z) et une dans le plan (selon X). L'expression pour un tenseur $\chi^{(2)}$ résultant d'un champ selon Z a été rappelée équation (IV-3). De la même façon, pour une susceptibilité d'ordre deux induite par un champ selon X, on peut écrire :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{12} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-9})$$

Ainsi, en combinant les deux expressions, on obtient le $\chi^{(2)}$ induit par un champ présentant ces deux composantes (X et Z) :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & d_{12} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

Il suit,

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & d_{12} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (\text{IV-11})$$

L'analyse est toujours faite de façon à observer $P_x^{(2)}$ qui donne :

$$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x) \quad (\text{IV-12})$$

Examinons pour chacun des états de polarisation, les termes du tenseur que l'on peut sonder à partir du calcul des PSF, Figure IV-21.

En polarisation radiale, les champs E_x , E_y et E_z sont non nuls ; d'après l'équation (IV-12), on sonde donc les termes d_{11} , d_{12} et d_{31} avec cet état de polarisation. Ainsi la réponse de seconde harmonique est une combinaison de la réponse due au $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon Z (d_{31}) et selon X (d_{11} et d_{12}).

L'intérêt d'utiliser différentes polarisations pour sonder le matériau se révèle alors. En effet, cela permettra de découpler ces deux réponses : la PSF de la polarisation azimutale montre que pour cette dernière, le champ E_z est nul. Ce qui implique que, lorsque le champ incident est azimutal, $P_x^{(2)}$ ne s'écrit plus que comme :

$$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2) \quad (\text{IV-13})$$

Ainsi, ne sont plus sondés que les termes du tenseur induits par un champ dans le plan (selon X) c'est-à-dire les termes d_{11} et d_{12} .

Et finalement, la polarisation linéaire (polarisée $-X$) présente une composante principale : E_x . On notera, que E_z , bien que faible devant E_x n'est pas nul (ni spatialement décorrélé de E_x). Formellement, on doit donc écrire pour cet état de polarisation incidente :

$$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x) \quad (\text{IV-14})$$

On peut cependant considérer, au vu de la différence d'intensité entre E_x et E_z ($E_z \sim 0.17E_x$ d'après la Figure IV-21) que le terme principal sondé par cette polarisation est d_{11} , terme du tenseur induit par un champ selon X. Cela ne reste cependant qu'une approximation.

Pour faciliter la lecture, les réponses du matériau en fonction des différentes polarisations incidentes sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau IV-4. Termes sondés en fonction de l'état de polarisation incident.

Polarisation incidente du laser	Réponse sondée du matériau (polarisabilité $P_x^{(2)}$)
Radiale	$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x)$
Azimutale	$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2)$
Linéaire (X)	$P_x^{(2)} = 2(d_{11}E_x^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x)$

ii. Géométrie du champ dans la zone structurée

◆ Le cas des verres massifs

Dussauze *et al.*, en 2016,^[32] ont cherché à comprendre la répartition des charges dans des verres BPN massifs après impression poling. Pour cela, ils ont sondé la réponse de seconde harmonique autour des structures à l'aide des polarisations radiale et azimutale et ont construit un modèle électrostatique permettant d'expliquer la réponse mesurée.

Ils observent une réponse localisée (sur environ $5 \mu\text{m}$) aux bords de l'électrode (frontière SC/EC) présentant un contraste d'intensité avec le signal mesuré loin de la ligne (zone homogène) supérieur à deux ordres de grandeur. Les profils d'intensité obtenus pour les deux polarisations sur un bord de ligne sont présentés Figure IV-22a (figure extraite – et modifiée – de la publication). Deux maxima distincts sont visibles en polarisation radiale et un seul en azimutale. De plus, ces deux réponses sont séparées spatialement.

Les auteurs font l'hypothèse que cette augmentation de la réponse SHG aux bords de l'électrode peut être expliquée par des effets de bords induisant localement une amplification du champ électrique. Ils testent cette hypothèse en utilisant un modèle électrostatique simple présenté Figure IV-22b.

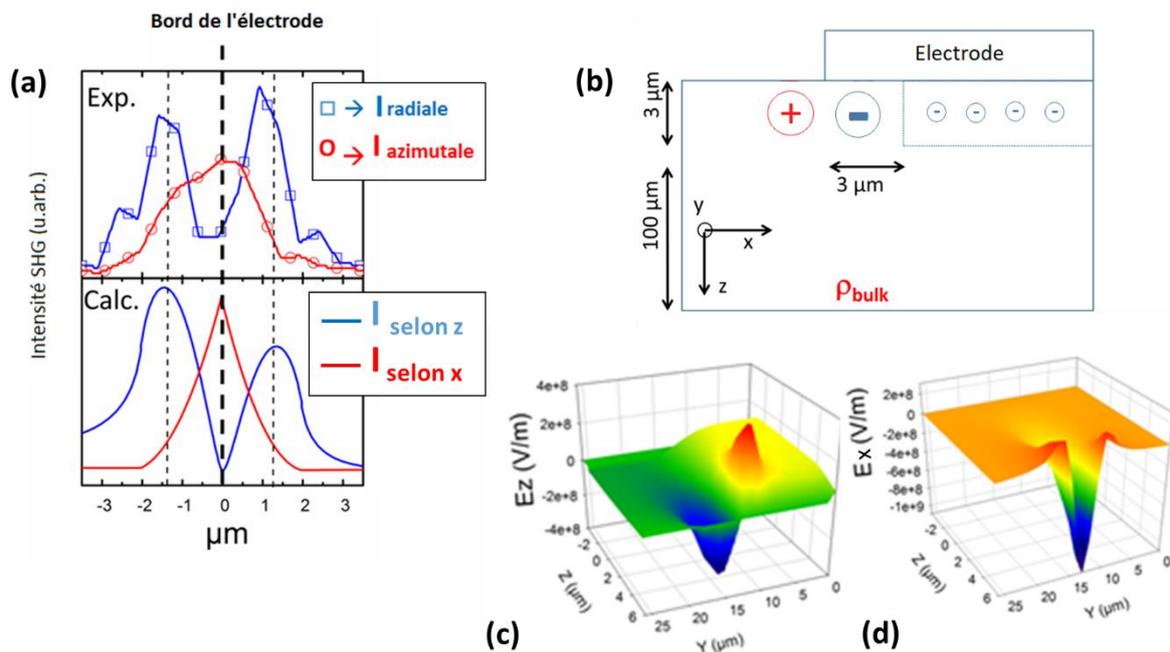


Figure IV-22. Extraite (et modifiée) d'une étude sur l'impression poling de verres BPN massifs par Dussauze et al.^[32] (a) Réponse de seconde harmonique sur un bord d'électrode (représentée par les pointillés noirs) – cela correspond à la frontière EC/SC – sondée avec une polarisation radiale et une azimuthale. Le graphique du haut correspond aux mesures expérimentales, celui du bas à la réponse selon Z et selon X simulée sur COMSOL® à partir du modèle électrostatique (b). Champs électriques calculés selon Z (c) et selon X (d) à partir du modèle électrostatique.

La différence de deux ordres de grandeurs sur la réponse de seconde harmonique proche et loin du bord est traduite par une différence d'un ordre de grandeur sur les charges et symbolisée par les grosses et petites charges sur le schéma. Les champs selon Z et selon X, calculés à partir de ce modèle, sont présentés Figure IV-22c et Figure IV-22d. On observe un champ selon Z présentant deux contributions de signes opposés localisées de part et d'autre du bord de l'électrode tandis que le champ selon X présente une contribution principale sur le bord de l'électrode. Les intensités de seconde harmonique selon X et selon Z calculées à partir de

ces répartitions de champ sont présentées Figure IV-22a, elles correspondent très bien à celles mesurées en polarisation radiale et azimutale confirmant la validité du modèle.

On notera que par rapport à 2016, nous avons avancé dans la compréhension de la métrologie de microscopie de seconde harmonique en particulier grâce au calcul des PSF. Dans la figure originale de la publication, l'intensité mesurée en radiale est directement assimilée à la réponse selon Z et celle en azimutale à la réponse selon X. Or, on voit bien qu'il y a une légère différence entre la mesure (radiale et azimutale) et la simulation (selon Z et X) : l'intensité simulée selon Z descend à zéro sur le bord de l'électrode (0 μm sur la figure) alors que ce n'est pas le cas de l'intensité mesurée en polarisation radiale. Cela s'explique très bien grâce aux PSF présentées plus haut : avec une polarisation radiale, on sonde la réponse selon Z mais aussi dans le plan, ainsi, I_{radiale} et $I_{\text{selon z}}$ ne sont pas totalement assimilables l'une à l'autre. Ici cependant, comme les réponses selon X et selon Z sont décorrelées spatialement, cela constituait une approximation valable.

Nous venons de voir qu'à partir des mesures de seconde harmonique, il est possible de remonter aux répartitions des charges. Ces dernières, dans les verres massifs, sont illustrées par le schéma Figure IV-22b ; qu'en est-il du cas des couches minces ?

♦ Le cas des couches minces

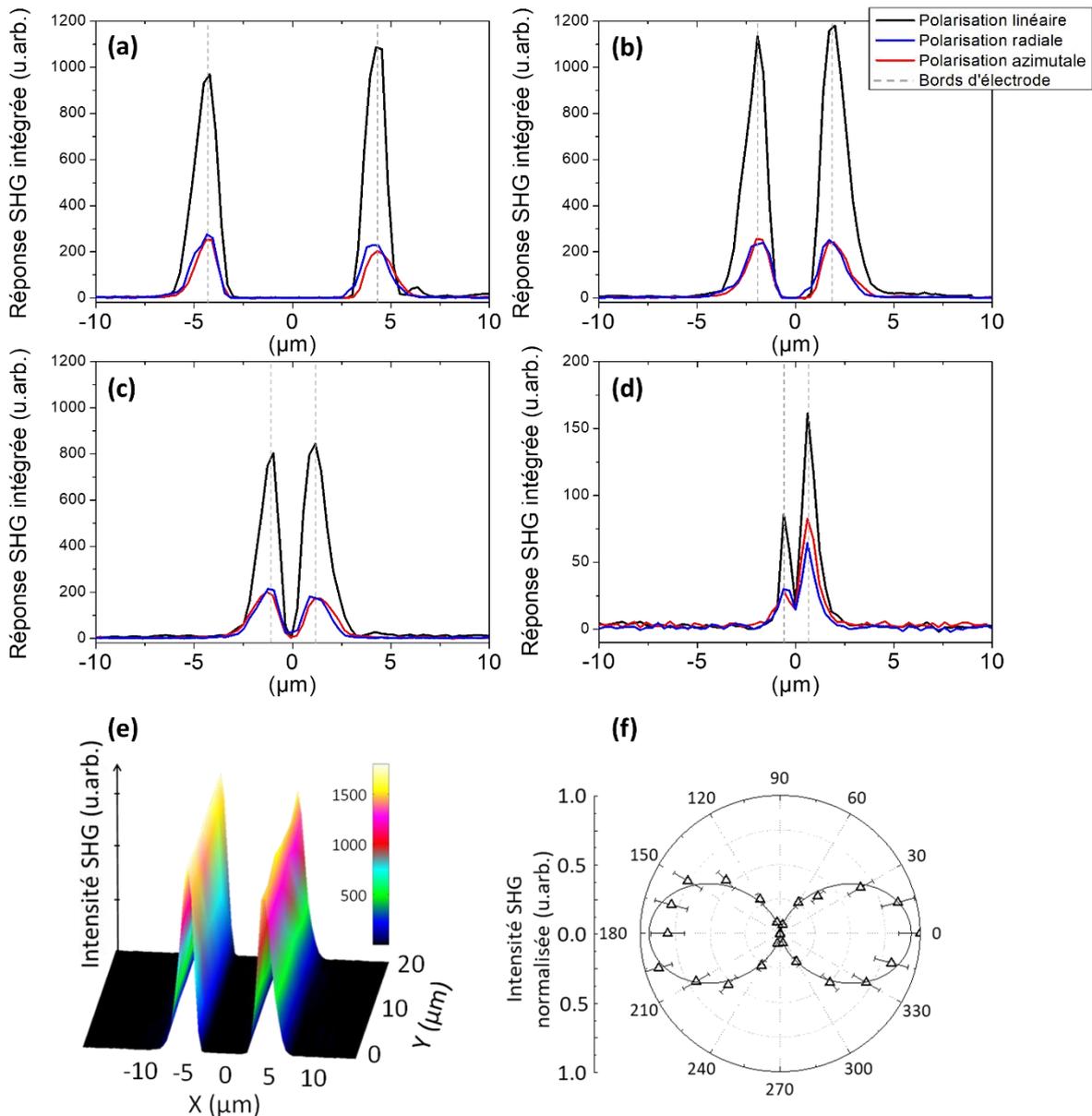


Figure IV-23. (a) à (d) Réponse de seconde harmonique de la couche mince autour de lignes de plus en plus fines sondée en polarisation linéaire (tracé noir), radiale (bleu) et azimutale (rouge). La même puissance a été appliquée sur l'échantillon dans les trois types de polarisations. Des pointillés gris représentent les bords de l'électrode (entre les pointillés, se trouve la zone SC, à l'extérieur, EC). (e) Cartographie de l'intensité SHG réalisée avec une polarisation linéaire X (perpendiculaire à la ligne imprimée). (f) Intensité SHG normalisée en fonction de l'orientation de l'échantillon : 0 et 180 ° correspondent à la ligne imprimée perpendiculaire à la polarisation incidente ; 90 et 270 °, parallèle. La ligne correspond à une fonction \cos^2 démontrant la géométrie de la réponse.

Figure IV-23 sont présentées les réponses de seconde harmonique sondées avec différents états de polarisation (linéaire polarisée selon X, radial, azimutal) au niveau des lignes

imprimées (alternances de zones EC/SC/EC) sur la couche mince. Ces lignes sont de différentes largeurs : environ dix microns pour la Figure IV-23a à un micron pour la Figure IV-23d.

On observe tout d'abord que plus les bords de lignes se rapprochent (i.e. plus l'épaisseur de la ligne diminue), plus la réponse de seconde harmonique diminue. Ensuite, si l'on regarde les réponses en fonction des différentes polarisations, on peut voir que (1) pour chacun des états de polarisation, un (et un seul) maximum est observé à chaque bord d'électrode (frontière SC/EC). (2) Sachant qu'une même puissance incidente a été envoyée pour toutes les polarisations, la réponse sondée en polarisation linéaire est bien plus intense que les deux autres et (3) une superposition quasi parfaite de la réponse sondée en polarisation azimutale et radiale est mesurée.

L'analyse des PSF nous a renseigné sur le fait qu'avec la polarisation azimutale, on ne sondait que des termes du tenseur $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon X. La polarisation radiale, quant à elle permet d'accéder à ces mêmes termes mais aussi à ceux du tenseur $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon Z. La superposition des deux réponses nous renseigne sur le fait que, dans le cas des couches minces, la susceptibilité induite par un champ selon Z au bord d'une structure était négligeable face à celle induite par un champ dans le plan. Comme on peut le voir en comparant la Figure IV-23 à la Figure IV-22a, la réponse des verres massifs est considérablement différente ; la répartition de charges dans les couches minces n'est donc pas similaire à celle dans les verres massifs.

Nous venons de prouver qu'à la frontière des zones EC/SC, le $\chi^{(2)}$ était principalement celui induit par un champ selon X ; le tenseur s'écrit donc de la façon présentée dans l'équation (IV-10). En polarisation linéaire, on sonde principalement le terme d_{11} ; de plus la PSF montre que l'intensité du champ optique exciteur linéaire est principalement dirigée selon X (à la différence de la polarisation azimutale dont l'intensité est répartie sur 360 °), ce qui explique que l'intensité mesurée en polarisation linéaire soit plus forte qu'avec les autres polarisations.

La cartographie de seconde harmonique Figure IV-23e, réalisée en polarisation linéaire (polarisation perpendiculaire à la ligne imprimée donc d_{11} sondé) démontre l'homogénéité de la réponse le long de la ligne. La réponse est bien confinée à la frontière EC/SC, c'est-à-dire là où le gradient de concentration en sodium est le plus fort. Cette réponse décroît de trois ordres de grandeur en moins de trois microns.

La Figure IV-23f illustre sans équivoque l'orientation de la réponse du second ordre sur le bord de la ligne. Y est tracé le maximum de l'intensité de second harmonique mesurée avec la polarisation linéaire X en fonction de l'orientation de l'échantillon. 0 et 180 ° correspondent

aux conditions de mesures du reste de la figure, c'est-à-dire avec la ligne imprimée sur l'échantillon perpendiculaire à la polarisation incidente (terme d_{11} sondé). 90 et 270 ° correspondent à la polarisation linéaire incidente parallèle à la ligne imprimée. Lorsque l'échantillon subit cette rotation, sa réponse de seconde harmonique décroît en suivant une loi en \cos^2 avec une extinction totale lorsque la ligne imprimée est parallèle à la polarisation incidente (90 et 270 °).

Nous démontrons ainsi la **géométrie parfaitement uni-axiale** de réponse induite. Ce point peut être très important pour des applications technologiques de ces couches minces.

iii. Quantification de la réponse optique du second ordre

La quantification de la non linéarité a été réalisée dans la zone homogène en comparant la réponse de la couche à des références présentant la même géométrie de champ. Nous avons montré qu'en bord de ligne (zone structurée donc), un champ perpendiculaire à celle-ci était à l'origine de la réponse SHG et que le terme d_{11} était sondé par une lumière polarisée linéairement (polarisation perpendiculaire à la ligne imprimée).

Il nous faut maintenant choisir une référence de $\chi^{(2)}$ connu et présentant la même géométrie. Nous nous sommes tournés vers un cristal (massif) de niobate de lithium. Les mesures sur la couche et sur le cristal ont été effectuées exactement dans les mêmes conditions. La référence cristalline a été orientée de façon à ce que son axe c soit colinéaire avec la polarisation incidente : le cristal est donc orienté de façon à ce que l'axe X du référentiel que nous avons utilisé tout au long de ce chapitre soit colinéaire à l'axe c . Ainsi, la polarisation linéaire (polarisée X) sonde le terme le plus fort du tenseur de la susceptibilité du second ordre : d_{33} (avec $2 \cdot d_{33} = \chi_{zzz}^{(2)} = 55 \pm 6 \text{ pm/V}$).^[4] L'orientation du cristal est décrite en annexe (Annexe 3). La couche mince a été orientée de façon à ce que la ligne imprimée soit perpendiculaire à la polarisation incidente (0 ° sur la Figure IV-23f) et l'intensité récupérée est l'intensité maximale (soit celle exactement au bord de ligne).

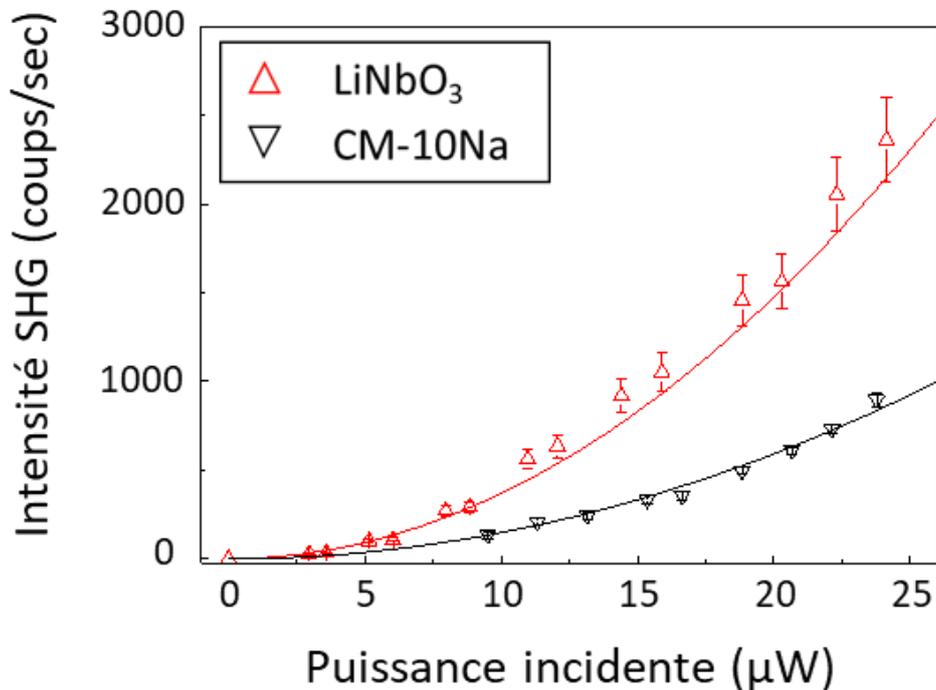


Figure IV-24. Intensité de seconde harmonique en fonction de la puissance incidente pour une lumière polarisée linéairement pour la couche mince (en noir – orientée de façon à ce que la polarisation soit perpendiculaire à la ligne imprimée) et pour le cristal de niobate de lithium (en rouge – orienté de façon à ce que son axe c soit colinéaire avec la lumière incidente et que $\chi_{zzz}^{(2)}$ soit sondé). Les lignes correspondent aux courbes quadratiques.

Les réponses de seconde harmonique en fonction de la puissance incidente pour la couche et la référence sont présentées Figure IV-24. Au premier coup d'œil, on peut déjà voir que les réponses des deux matériaux ne sont pas très éloignées. Un ajustement des paramètres a permis à partir des données expérimentales d'extraire les coefficients des courbes quadratiques présentées. De la même façon que précédemment, en utilisant le rapport de ces deux coefficients, en prenant en compte les différents indices de réfraction et en incorporant une correction pour les pertes par réflexion (méthode décrite dans la partie expérimentale), nous avons pu extraire la valeur de la susceptibilité du second ordre de la couche au bord d'une ligne. La susceptibilité micro-localisée à la frontière riche/pauvre en sodium a été estimée à 29 ± 4 pm/V.

2.3.c. Zones homogène et structurée, discussion et bilan

En premier lieu, nous avons démontré que la réponse optique du second ordre dans les couches minces étudiées était d'origine électro-optique. Dans la zone homogène, elle est induite par un champ perpendiculaire au plan de l'échantillon (selon Z) et dans la zone structurée, elle est principalement due à un champ dans le plan de l'échantillon (selon X).

Nous avons ensuite observé deux phénomènes : premièrement, une discontinuité entre la mesure en transmission et en réflexion et deuxièmement, une réponse plus intense dans la zone structurée que dans la zone homogène. Détaillons ces résultats en nous appuyant sur le schéma bilan de la Figure IV-25.

Sur ce schéma sont représentés la couche mince et le substrat. L'électrode, en gris, n'est présente que sur une portion de la couche mince ; on a donc à gauche, la zone homogène et à droite, la zone structurée. Les charges négatives sont représentées en bleu, les positives en rouge. L'effet Maxwell-Wagner prédit, après le traitement, une accumulation de charges à l'interface couche/substrat. Ces charges sont positives côté couche et négatives côté substrat. La distribution de charges résultant du traitement est donc à l'origine de deux champs selon Z et de directions opposées. Le premier est proche de la surface côté anode, c'est celui que l'on observe classiquement dans le poling de verres massifs, nous le nommerons $\vec{E}_Z \text{ classique}$. Le second, localisé proche de l'interface couche/substrat, résulte de l'accumulation de charges prédite par l'effet Maxwell-Wagner. Nous le nommerons $\vec{E}_Z \text{ M.W.}$. Sur le schéma, ces champs sont représentés respectivement par les flèches rouges et grises. Enfin, au bord de l'électrode, au niveau de la zone structurée, un champ est induit dans le plan ; nous le nommerons \vec{E}_X , il est représenté par une flèche bleue.

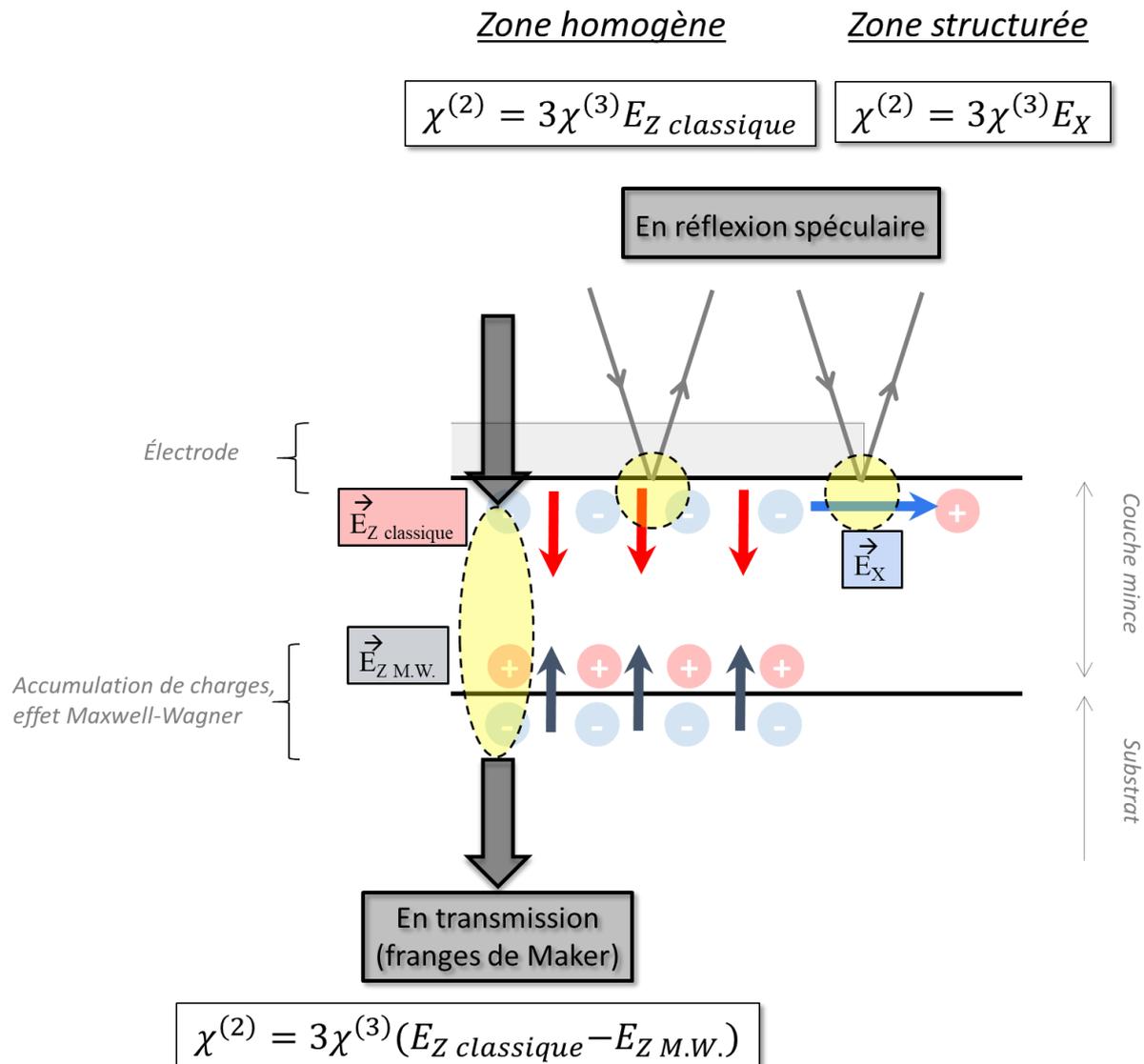


Figure IV-25. Schéma bilan de l'étude de la réponse optique du second ordre dans les couches minces.

(1) Intéressons-nous premièrement à la discontinuité dans la zone homogène entre la mesure en transmission (Franges de Maker) et en réflexion spéculaire. Pour rappel, d'une part, en transmission, la réponse la couche mince est inférieure à celle des références tandis que, d'autre part, en réflexion spéculaire, elle leur est largement supérieure.

Sur le schéma, les zones sondées sont représentées en jaune. On peut voir qu'en transmission, comme toute l'épaisseur du matériau est sondée et que l'épaisseur dans laquelle sont contenus les champs est inférieure à la longueur de cohérence, le champ global vu par cette technique est une combinaison des deux champs $\vec{E}_{Z \text{ classique}}$ et $\vec{E}_{Z \text{ M.W.}}$. La susceptibilité mesurée par cette technique s'exprime donc comme :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{transmission}} = 3\chi^{(3)}(E_{Z \text{ classique}} - E_{Z \text{ M.W.}}) \quad (\text{IV-15})$$

En revanche, en réflexion spéculaire, seule une épaisseur d'un micron (λ) est sondée. Dans cette configuration, on voit principalement le premier champ et la susceptibilité du second ordre mesurée s'exprime alors comme :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{Z \text{ classique}} \quad (\text{IV-16})$$

On comprend donc bien que, si les deux champs, $\vec{E}_{Z \text{ classique}}$ et $\vec{E}_{Z \text{ M.W.}}$, sont d'intensités comparables, ils se compensent partiellement. Ainsi, on ne mesure en transmission qu'une valeur de susceptibilité très faible, tandis qu'en réflexion un seul de ces champs est sondé ce qui explique que la valeur mesurée soit plus importante. Il s'agit ici d'un phénomène spécifique au traitement de polarisation des systèmes multicouches.

(2) Regardons maintenant la différence de réponse mesurée en réflexion spéculaire dans la zone homogène et dans la zone structurée. Pour rappel, à l'aide de références adaptées à chacune des géométries de champs, nous avons estimé la susceptibilité du second ordre dans la zone homogène à 20 pm/V et celle dans la zone structurée à 29 pm/V. Comment pouvons-nous expliquer une telle différence ?

Revenons à la mesure de composition par SIMS dans la zone homogène après traitement présentée Figure IV-12b. Pour rappel, cette mesure a démontré que la zone vidée en sodium s'étend sur environ quatre microns de profondeur tandis que l'épaisseur de la couche mince est inférieure à deux microns. Ainsi non seulement la couche mince est totalement vidée de sodium, mais le substrat lui aussi est polarisé. La tension électrique appliquée est donc répartie entre la couche mince et le substrat.

De plus, le champ induit dans la zone homogène est très probablement diminué du fait de l'accumulation de charges à l'interface. À l'inverse, dans la zone structurée, le champ est induit dans le plan de l'échantillon et ne rencontre donc pas d'interface.

Pour ces deux raisons, il apparaît que E_x doit être plus fort que $E_{Z \text{ classique}}$, ce qui explique donc que la réponse du second ordre dans la zone structurée soit plus importante que dans la zone homogène.

2.3.d. Réponse du second ordre en fonction de l'épaisseur des couches

De façon à étayer cette discussion, nous avons décidé de regarder l'influence de l'épaisseur de la couche mince sur la réponse du second ordre mesurée.

Les couches étudiées dans cette section présentent un taux de sodium de 10 at.% (composition CM-10Na). En plus de la couche d'une épaisseur de 1.8 μm , étudiée dans la partie précédente, nous avons polarisé (dans les mêmes conditions, avec la même électrode) trois couches de respectivement, 1.5, 1.0 et 0.5 μm d'épaisseur.

L'objectif ici est de regarder la réponse dans la zone homogène, dans la configuration des franges de Maker (donc en transmission) et en réflexion. Les valeurs de susceptibilités du second ordre sondées seront évaluées pour chacune des configurations et les évolutions de ces valeurs en fonction de l'épaisseur seront comparées pour les deux cas de figure.

i. Réponse macroscopique de la zone homogène par la méthode des franges de Maker

Les courbes quadratiques mesurées pour chacune des couches (ainsi que pour le bpn-5Na pour comparaison) dans la configuration des franges de Maker sont présentées Figure IV-26. Pour tous les échantillons, cette mesure a été effectuée à un même angle d'incidence θ .

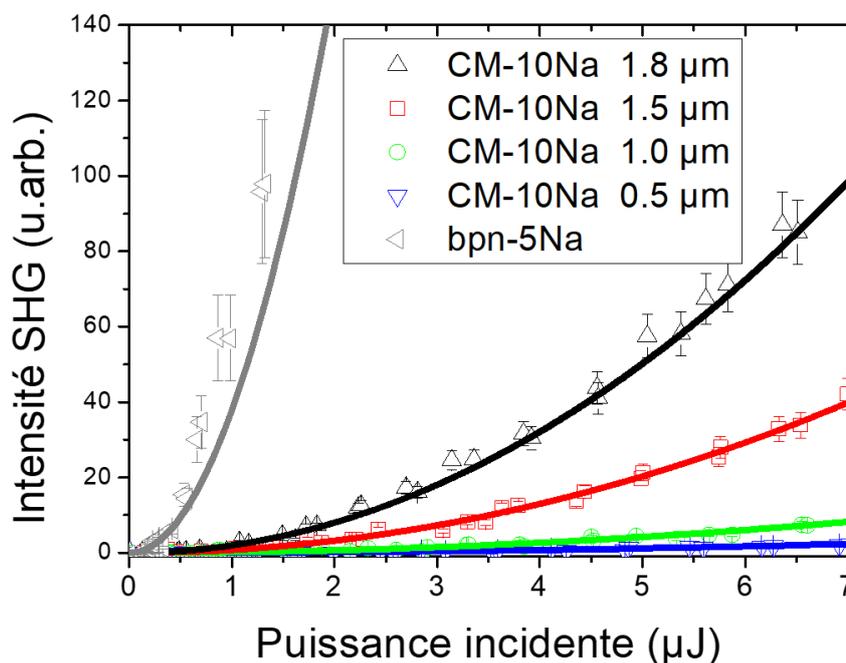


Figure IV-26. Intensité de seconde harmonique en transmission dans la configuration du montage des franges de Maker en fonction de l'intensité incidente à angle fixe pour les couches minces de différentes épaisseurs et le bpn-5Na. Les lignes correspondent à des lois quadratiques.

Nous observons que, dans cette configuration, la réponse du verre massif est toujours plus importante que celle des couches. L'intensité de la réponse des couches diminue lorsque l'épaisseur diminue.

L'intensité de seconde harmonique s'exprime comme :

$$I_{2\omega} = a_{F.M.} I_{\omega}^2 \quad (\text{IV-17})$$

Avec $a_{F.M.}$, le coefficient extrait des courbes quadratiques.

En regardant l'expression de l'intensité de seconde harmonique, équation (IV-1), par identification, on peut écrire ce terme comme : $a_{F.M.} = A \cdot L^2 (\chi^{(2)})^2$ où A est le terme dépendant des indices. Le terme A est le même pour toutes ces couches puisqu'elles sont de même composition. L est l'épaisseur présentant une réponse du second ordre sondée. Une fois encore, nous négligeons la réponse du substrat qui présente une susceptibilité du troisième ordre bien inférieure à celle de nos matériaux. On peut écrire cette épaisseur en fonction de l'angle interne (α , même angle pour toutes les couches) et de l'épaisseur de la couche mince (e_{CM}) :

$$L = \frac{e_{CM}}{\cos\alpha} \quad (\text{IV-18})$$

La susceptibilité du second ordre de la couche de 1.8 μm d'épaisseur a été déterminée en amont par l'analyse complète des franges de Maker, voir point (2.3.a.i). Aussi, l'utiliserons-nous maintenant comme référence pour estimer les valeurs des susceptibilités du second ordre mesurées en franges de Maker des autres couches à partir des courbes quadratiques de la Figure IV-26.

Le rapport des coefficients de la couche de référence et des autres couches permet d'exprimer la susceptibilité du second ordre comme :

$$(\chi^{(2)})_{CM} = \sqrt{\frac{a_{F.M.CM}}{a_{F.M.ref}} \cdot \frac{e_{ref}}{e_{CM}}} \cdot (\chi^{(2)})_{ref} \quad (\text{IV-19})$$

Dans le Tableau IV-5 sont regroupés les valeurs des épaisseurs des couches minces, les coefficients extraits des courbes quadratiques, ainsi que les susceptibilités du second ordre calculées à l'aide de l'équation ci-dessus.

Tableau IV-5. Susceptibilités du second ordre estimées dans la configuration des franges de Maker en fonction de l'épaisseur.

e_{CM} (μm)	$a_{F.M.}$	$(\chi^{(2)})_{ref}$ (pm/V)	$(\chi^{(2)})_{CM}$ (pm/V)
1.8	2.009	0.8 ± 0.1	-
1.5	0.813	-	0.6 ± 0.1
1.0	0.169	-	0.4 ± 0.05
0.5	0.048	-	0.4 ± 0.05

On observe que la susceptibilité du second ordre mesurée dans cette configuration diminue lorsque l'épaisseur diminue. Cependant, si l'on regarde cette diminution en valeur absolue, elle n'est que de 0.4 pm/V au maximum. Regardons ce qu'il en est en réflexion.

ii. Réponse microscopique de la zone homogène en réflexion spéculaire confocale

De la même façon, les courbes quadratiques mesurées en réflexion de seconde harmonique, à l'aide de la polarisation radiale, sont présentées Figure IV-27 pour les différentes épaisseurs, ainsi que pour le bpn-5Na pour comparaison. Nous remarquerons que la couche épaisse de 0.5 μm n'est pas représentée. En effet, sur cet échantillon, les puissances nécessaires pour obtenir un signal suffisant pour qu'il soit mesurable étaient assez importantes. L'échantillon a, à chaque fois, été endommagé avant de pouvoir mesurer suffisamment de points. La susceptibilité du second ordre induite sur cet échantillon est donc trop faible pour être mesurée dans cette configuration.

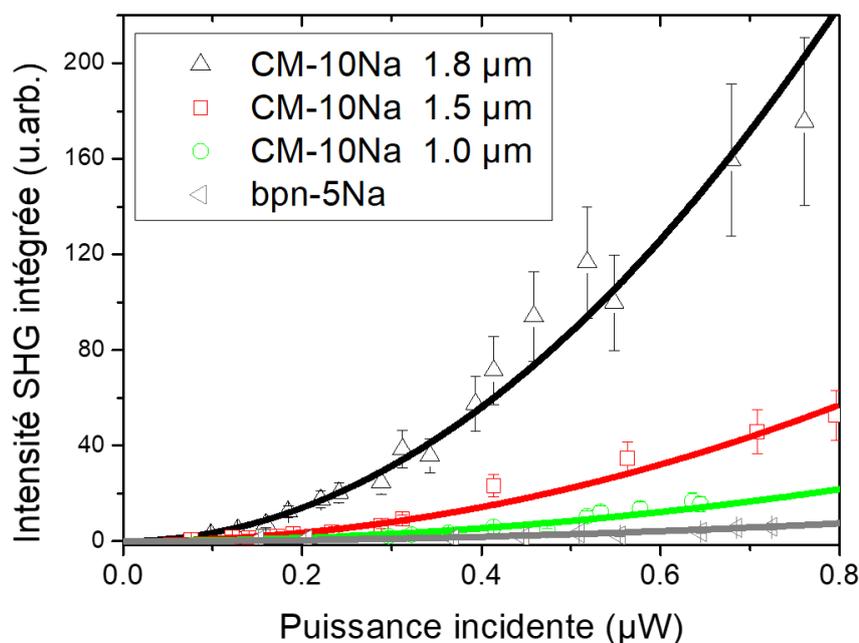


Figure IV-27. Intensité de seconde harmonique mesurée en polarisation radiale dans la zone homogène en fonction de l'intensité incidente pour les couches minces de différentes épaisseurs et le bpn-5Na pour comparaison. Les lignes correspondent à des lois quadratiques.

Nous pouvons aussi remarquer que la réponse du verre massif est plus faible que celle de toutes les couches pour lesquelles la mesure a été possible. Pour les couches minces, une fois encore, l'intensité de seconde harmonique diminue lorsque l'épaisseur diminue.

Tout comme dans le point (2.3.a.ii), dans lequel nous avons évalué la réponse de la couche de 1.8 μm dans cette configuration, la susceptibilité du second ordre des couches minces a été estimée à l'aide de références. Nous avons utilisé le bpn-5Na et la silice (non représentée

sur le graphique) comme références. La valeur des $\chi^{(2)}$ de ces couches (moyenne des valeurs obtenues avec les deux références) sont reportées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6. Susceptibilités du second ordre estimées dans la zone homogène dans la configuration de réflexion de seconde harmonique en fonction de l'épaisseur.

e_{CM} (μm)	a_{RAD}	$(\chi^{(2)})_{CM}$ (pm/V)
1.8	350	20 ± 3
1.5	88	10 ± 1.5
1.0	34	6.4 ± 1
0.5	-	~ 0

On observe donc, une fois encore, une diminution de la susceptibilité quand l'épaisseur diminue. Comparée à la mesure en franges de Maker cependant, en valeur absolue, la baisse est bien plus importante : autour de 20 pm/V.

iii. Zone homogène, l'effet de l'épaisseur sur la réponse mesurée en transmission et en réflexion.

Les valeurs des susceptibilités mesurées dans les deux configurations ont été représentées en fonction de l'épaisseur des couches dans la Figure IV-28.

On observe que la réponse mesurée en transmission est presque constante en fonction de l'épaisseur. À l'inverse, en réflexion, cette valeur varie beaucoup avec l'épaisseur. Elle diminue de presque 20 pm/V entre la couche épaisse d'1.8 μm et celle de 0.5 μm .

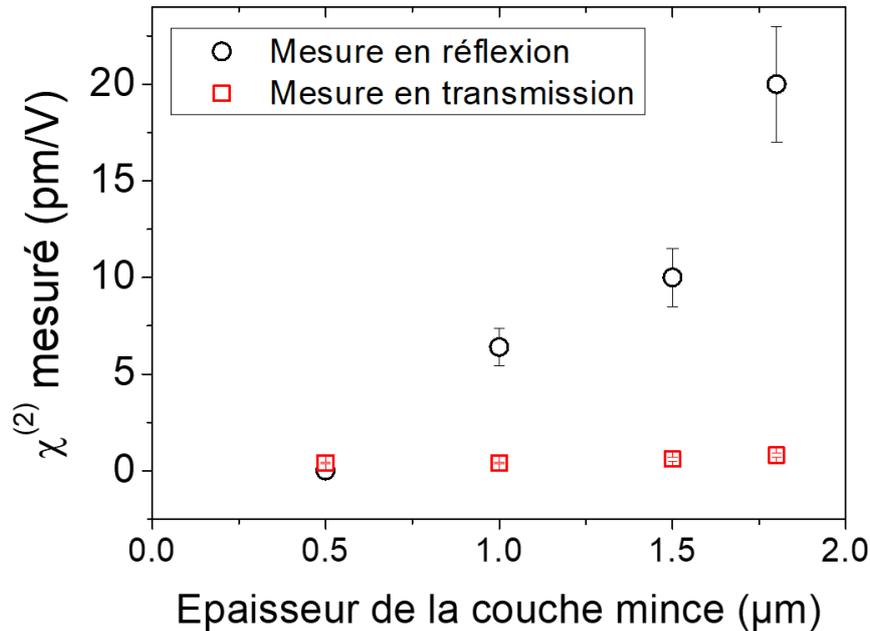


Figure IV-28. Valeurs de susceptibilités du second ordre mesurées dans la zone homogène dans les deux configurations. Les cercles noirs correspondent aux valeurs estimées en réflexion spéculaire en polarisation radiale, les carrés rouges, à celles estimées en transmission dans la configuration des franges de Maker.

Nous avons précédemment démontré que l'origine de la réponse du second ordre était électro-optique. Or, toutes ces couches sont de même composition, elles présentent donc la même valeur de susceptibilité du troisième ordre. C'est donc, le champ électrique et lui seul, qui est à l'origine de ces évolutions.

Nous avons vu qu'en transmission, l'accumulation de charges décrite par l'effet Maxwell-Wagner induit deux champs de signes opposés. Ces champs se compensent partiellement. Pour toutes les épaisseurs de couches minces, ces deux champs sont sondés. La réponse du second ordre sondée est donc similaire pour toutes les épaisseurs de couches.

En réflexion, seul le premier micron de la couche est sondé. Dans le cas d'une couche épaisse (1.8 μm), cela correspond à ne sonder que le premier champ ($\vec{E}_{Z \text{ classique}}$ sur le schéma de la Figure IV-25). Lorsque l'épaisseur de la couche diminue, le champ induit par l'accumulation de charges à l'interface couche/substrat ($\vec{E}_{Z \text{ M.W.}}$) commence à être sondé aussi. Lorsque l'épaisseur de la couche est très faible (0.5 μm), toute la couche est sondée en réflexion. Ainsi, tout comme en transmission, les deux champs sont sondés ; la réponse est donc similaire (très faible, presque nulle) dans la configuration de mesure en transmission et en réflexion.

Cette série de mesures vient donc confirmer la présence d'une accumulation de charges à l'interface couche/substrat et sa contribution à la réponse du second ordre selon la configuration de mesure.

Pour des applications futures (poling de guides d'ondes) il est très important de bien comprendre cette répartition de charges car, comme nous venons de le voir, son rôle est crucial pour l'implémentation d'une forte réponse du second ordre dans une zone polarisée de façon homogène. Qu'en est-il maintenant si l'on s'affranchit de cette effet d'interface ?

iv. Zone structurée, l'effet de l'épaisseur sur la réponse mesurée

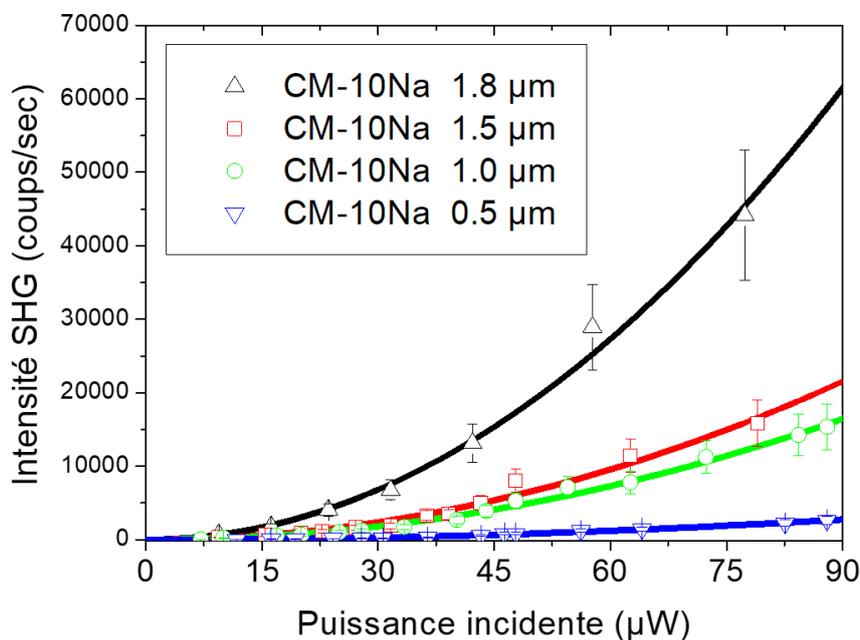


Figure IV-29. Intensité de seconde harmonique en fonction de la puissance incidente pour une lumière polarisée linéairement pour les couches minces de différentes épaisseurs au bord d'une ligne. Les couches sont orientées de façon à ce que la polarisation soit perpendiculaire à la ligne imprimée. Les lignes correspondent aux courbes quadratiques.

La réponse des couches dans la zone structurée en fonction de l'épaisseur de la couche est présentée Figure IV-29. Les coefficients des courbes quadratiques ont été extraits et les valeurs de susceptibilités du second ordre estimées en prenant le cristal de niobate de lithium comme référence. Ces valeurs sont rapportées dans le Tableau IV-7.

Rappelons que l'épaisseur sondée est d'un micron (λ). La couche de 0.5 µm est donc deux fois moins épaisse que la zone sondée. Seule la moitié de l'intensité incidente mesurée participe donc à la génération de seconde harmonique. La réponse de seconde harmonique

dépendant de façon quadratique de l'intensité incidente, pour cet échantillon, nous avons donc rectifié d'un facteur 4 la susceptibilité du second ordre mesurée.

Tableau IV-7. Susceptibilité du second ordre estimée dans la zone structurée en réflexion spéculaire de seconde harmonique en fonction de l'épaisseur. LiNbO₃ a été utilisé comme référence ($\alpha_{LIN}(\text{LiNbO}_3) = 13.36$). La valeur de susceptibilité estimée pour la couche de 0.5 μm a été ajustée pour compenser le fait que seule la moitié de l'intensité incidente mesurée participe à la réponse du second ordre.

e_{CM} (μm)	α_{LIN}	$(\chi^{(2)})_{CM}$ (pm/V)
1.8	6.32	29 ± 4
1.5	2.66	20 ± 3
1.0	2.03	17 ± 3
0.5	0.342	21 ± 3

L'évolution de la susceptibilité du second ordre en fonction de l'épaisseur est tracée sur la Figure IV-30. Sont aussi représentées dans cette figure, les susceptibilités mesurées dans la zone homogène.

Les valeurs estimées dans la zone structurée sont autour de 20 pm/V pour les couches de 0.5 à 1.5 μm d'épaisseur. Considérant l'erreur sur la mesure, on peut dire que ces valeurs ne varient pas en fonction de l'épaisseur pour ces trois couches. La susceptibilité du second ordre est plus forte pour la couche plus épaisse (~ 30 pm/V). On peut donc penser qu'un effet dû à l'accumulation de charges est toujours présent, en revanche, il est beaucoup moins prononcé que pour le poling homogène, comme mis en évidence par la Figure IV-30.

La configuration du poling structuré, qui s'affranchit dans une certaine mesure de l'effet d'interface, permet d'induire des réponses fortes quelle que soit l'épaisseur de la couche mince. Pour de potentielles applications, il pourrait s'agir de la configuration préférentielle comme nous le verrons dans la conclusion de ce chapitre.

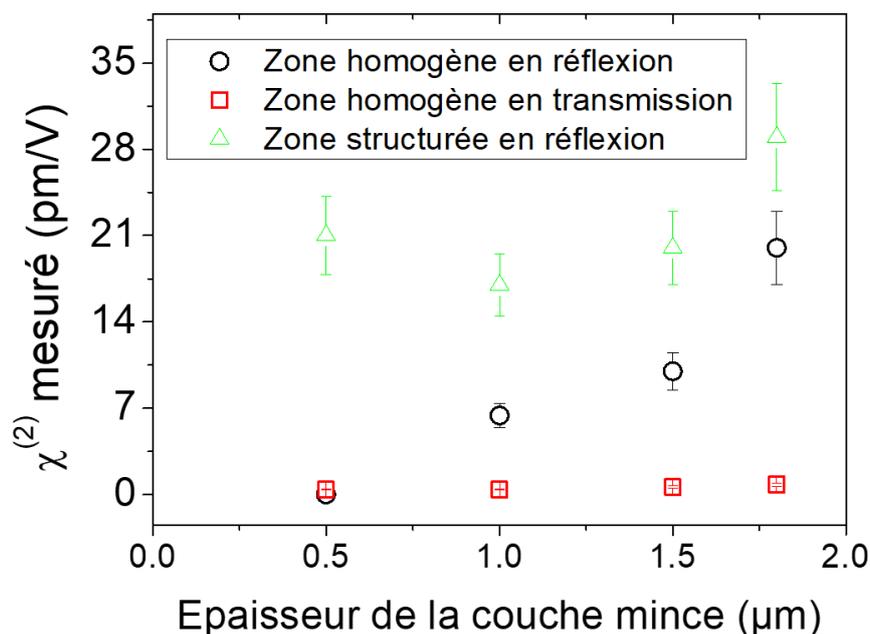


Figure IV-30. Valeurs de susceptibilités du second ordre mesurées dans la zone homogène : les cercles noirs correspondent aux valeurs estimées en réflexion spéculaire en polarisation radiale, les carrés rouges, à celles estimées en transmission dans la configuration des franges de Maker et dans la zone structurée (triangles verts).

2.3.e. Réponse du second ordre en fonction de la composition des couches

Nous nous sommes jusqu'alors concentrés sur l'étude du traitement de polarisation thermique de couche minces d'une seule composition, à savoir des couches présentant 10 at.% de sodium. Pour compléter cette étude regardons maintenant l'influence de ce paramètre sur la réponse du second ordre induite dans ces couches.

Dans ce but, trois couches (CM-0.7Na, CM-5Na et CM-10Na) de même épaisseur (1.5 μm) ont été polarisées dans les mêmes conditions que précédemment (275 °C, 1500 V sous flux d'azote pendant 30 min). La même électrode a été utilisée, c'est-à-dire une électrode présentant une zone homogène et une zone structurée.

Nous avons démontré que la réponse dans la zone homogène était assez complexe à comprendre du fait de l'accumulation de charges à l'interface couche/substrat prédite par l'effet Maxwell-Wagner. Nous avons donc préféré nous affranchir de cet effet pour étudier l'influence de la composition. Ainsi la réponse a été étudiée dans la zone structurée de chacune des couches

en suivant la même méthodologie que dans le point (2.3.b.iii) de ce chapitre (quantification de la réponse dans la zone structurée).

La réponse est sondée en polarisation linéaire avec la couche orientée de façon telle que la ligne imprimée est perpendiculaire à la polarisation incidente. La réponse de seconde harmonique est mesurée en fonction de la puissance incidente pour les trois couches ainsi que pour le cristal de niobate de lithium employé précédemment comme référence (terme sondé : $\chi_{zzz}^{(2)}$). Les courbes quadratiques résultant de ces mesures sont présentées sur la Figure IV-31.

On observe une réponse plus importante pour le cristal de référence, puis vient la couche CM-5Na. La réponse de la couche CM-10Na est un peu inférieure à celle de la couche CM-5Na. En revanche, la réponse de la couche CM-0.7Na, si elle est tout de même mesurable, est beaucoup plus faibles que celle des deux autres.

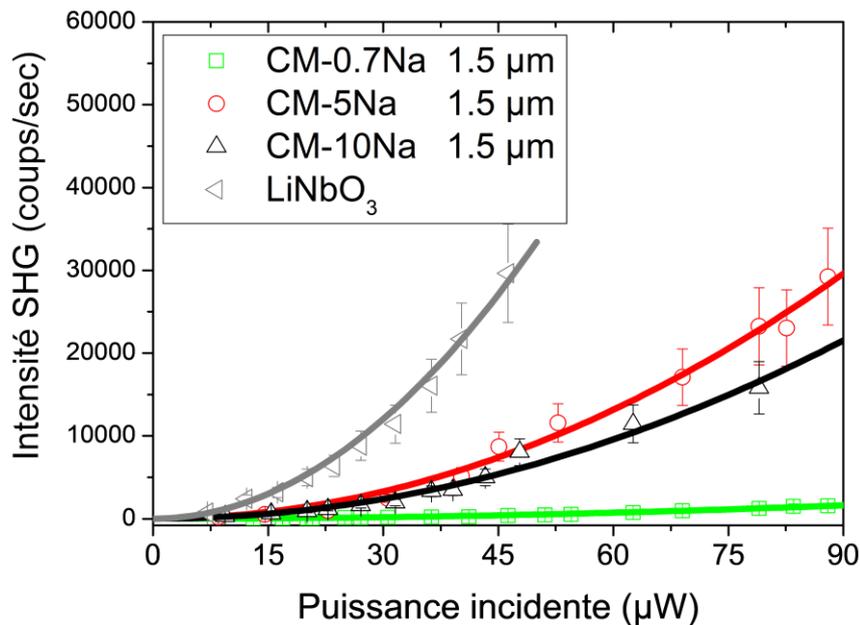


Figure IV-31. Intensité de seconde harmonique en fonction de la puissance incidente pour une lumière polarisée linéairement en fonction de la composition des couches minces pour une même épaisseur (orientées de façon à ce que la polarisation soit perpendiculaire à la ligne imprimée) et pour le cristal de niobate de lithium (orienté de façon à ce que son axe c soit colinéaire à la lumière incidente et que $\chi_{zzz}^{(2)}$ soit sondé). Les lignes correspondent aux courbes quadratiques.

Nous avons suivi la métrologie de quantification de seconde harmonique développée ici et déjà évoquée au point (2.3.b.iii) ainsi que dans le Chapitre II. Les valeurs des susceptibilités du second ordre de chacune des couches dans la zone structurée ont été estimées à partir des

coefficients extraits des courbes quadratiques de la Figure IV-31 et des indices à ω et 2ω . Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau IV-8.

La susceptibilité du second ordre induite par le traitement dans la zone structurée est donc maximale pour la couche CM-5Na avec une valeur de 26 ± 4 pm/V, elle vaut 21 ± 3 pm/V pour la couche CM-10Na et diminue à 6 ± 1 pm/V pour la couche présentant la plus faible quantité de sodium, CM-0.7Na.

Tableau IV-8. Réponse SHG dans la zone structurée pour différentes compositions de couches minces. Indices à ω et 2ω , coefficients a extrait du fit des courbes quadratiques de la Figure IV-31, valeur de la susceptibilité extraite de la littérature pour le cristal de référence et celles estimées pour les différentes couches.

	CM-10Na	CM-5Na	CM-0.7Na	LiNbO ₃ ^[4]
n(1064 nm)	2.050	2.129	2.199	2.2374
n(532 nm)	2.131	2.215	2.315	2.3301
a	2.66	3.65	0.20	13.36
$\chi^{(2)}$ littérature (pm/V)	-	-	-	54.4
$\chi_{ref=LiNbO_3}^{(2)}$ (pm/V)	21 ± 3	26 ± 4	6 ± 1	-

La réponse du second ordre dans ces couches résulte d'une réponse électro-optique, on a donc :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_x \quad (\text{IV-20})$$

Tout comme nous l'avons fait dans le Chapitre III, discutons de l'évolution de la réponse en fonction des deux paramètres l'influençant : la susceptibilité du troisième ordre et le champ.

Nous avons montré au chapitre précédent que la susceptibilité du troisième ordre était plus importante, plus le taux de niobium était important. Ainsi, la couche de composition CM-0.7Na présente le $\chi^{(3)}$ le plus fort, puis vient la composition CM-5Na et enfin CM-10Na. Notons que l'évolution des indices de réfraction de ces couches (Figure IV-8) appuie cette affirmation.

Cette évolution explique que la réponse de la couche de composition CM-5Na soit plus intense que celle de la couche CM-10Na. En revanche, cela n'explique pas que la réponse de la couche CM-0.7Na, la plus concentrée en niobium, soit si faible. Il semble donc qu'il y ait un compromis à trouver entre quantité de niobium et quantité de sodium. Dans la couche CM-0.7Na, le taux de sodium semble ne pas être suffisant pour permettre au matériau de présenter

un champ, après traitement, aussi fort que dans les compositions plus riches en sodium (CM-5Na et CM-10Na).

On peut donc raisonnablement penser que la composition peut encore être optimisée pour présenter la réponse optique du second ordre la plus forte possible. Cette composition optimale se trouve très probablement à un taux de sodium un petit peu inférieur à 5 at.% mais suffisant pour permettre l'implémentation d'un champ électrique important et stable.

3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé de nouveaux matériaux sodo-niobates sous forme de couches minces déposées sur du verre par pulvérisation RF. Nous les avons caractérisés et avons démontré que ces matériaux sont amorphes, homogènes en terme de composition et ne présentent pas de porosités. L'étude de leurs propriétés optiques a révélé qu'ils présentent une qualité optique satisfaisante avec une fenêtre de transparence s'étendant du visible au moyen infrarouge (0.4 à 5 μm) sans signe de diffusion. L'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman a confirmé la présence dans les couches de sodium en différentes concentrations selon la composition de la cible initiale.

L'efficacité du traitement de polarisation thermique sur ces couches a été mise en évidence par des cartographies Raman et des mesures de SIMS. Ces mesures ont, en effet, permis de confirmer le départ du sodium sous l'anode au cours du traitement. Ce départ est accompagné par des réarrangements structuraux et, en particulier, par la formation d'oxygène moléculaire, témoin des mécanismes de compensation de charges à l'œuvre au cours d'un traitement sous atmosphère contrôlée (anode fermée).

Nous avons choisi d'étudier de façon parallèle la réponse optique du second ordre induites dans deux zones soumises à des géométries de champs différentes au cours du traitement, à savoir la zone homogène et la zone structurée. L'origine électro-optique de la réponse a tout d'abord été démontrée. Sa géométrie a ensuite été caractérisée à l'aide d'outils optiques – polarisations radiale, azimutale et linéaire – parfaitement maîtrisés grâce au calcul des fonctions d'étalement du point.

Une métrologie originale de quantification de la réponse de seconde harmonique a été développée. Elle a aussi permis de mettre en avant la spécificité de la polarisation de systèmes multicouches qui réside dans l'accumulation de charges aux interfaces entre les diélectriques de propriétés différentes. Ce phénomène est décrit par l'effet Maxwell-Wagner.

La quantification du $\chi^{(2)}$ a révélé que, dans les couches présentant un taux de sodium suffisamment important pour supporter un champ statique appréciable, les réponses du second ordre induites sont largement supérieures à tout ce qui a été mesuré sur les systèmes amorphes inorganiques. Les valeurs de susceptibilités mesurées sont de l'ordre de 20 à 26 pm/V dans les zones homogènes et de presque 30 pm/V dans les zones structurées. Comparées à celles mesurées dans les verres massifs BPN du Chapitre III, un ordre de grandeur est gagné avec ces nouveaux matériaux.

De plus, nous avons démontré dans la zone structurée, une réponse très localisée, confinée sur une distance d'environ trois microns. Et enfin, cette réponse très intense présente une géométrie uni-axiale parfaitement contrôlée. Ces caractéristiques ouvrent la possibilité d'applications multiples dans le domaine de la photonique intégrée.

L'étape logique suivante est de transformer ce système 2D en système 1D avec la réalisation de guides d'ondes. Des travaux en collaboration avec le Centre de Recherche en Optoélectronique de l'Université de Southampton sont déjà en cours. Des résultats encourageants sur la fabrication de guides d'ondes droits par lithographie ont été obtenus.

Cependant, c'est bien sûr dans la combinaison des fonctionnalités de guidage et de réponse optique du second ordre induite par un traitement micro-localisé que se révélerait tout le potentiel de ces matériaux. Le schéma de la Figure IV-32 illustre quelques possibilités envisageables pour ces couches minces une fois sous forme de guides d'ondes.

La Figure IV-32a représente un guide d'ondes droit obtenu, par exemple, par lithographie. En le polarisant avec une électrode homogène, un guide d'ondes électro-optique présentant un $\chi^{(2)}$ selon Z pourrait être obtenu (Figure IV-32b). Comme nous l'avons vu, cette géométrie présente des problèmes d'accumulation de charges à l'interface couche/substrat. On peut alors plutôt envisager de polariser le guide dans la configuration de la Figure IV-32c. On pourrait ainsi générer une forte réponse partout dans le guide d'ondes.

Un tel guide d'ondes permet d'envisager d'utiliser l'effet Pockel. Cet effet (voir Chapitre I), permet le contrôle de l'indice de réfraction d'un matériau présentant un $\chi^{(2)}$ non nul par l'application d'un champ DC. De plus, du fait de la nature amorphe de la couche, il devrait être possible de fabriquer des guides d'ondes plus complexes que les guides d'ondes droits (par exemple des spirales de Fermat). Le fort $\chi^{(2)}$ des couches minces combiné à un long trajet optique permettrait d'optimiser le déphasage dans le cadre de l'interférométrie électro-optique (interféromètres de Mach-Zehnder).

Si, au lieu d'utiliser une électrode homogène, une électrode constituée de franges comme sur le schéma de la Figure IV-32c était employée, une structuration périodique de la réponse pourrait être induite. En effet, cela résulterait en une alternance de zones avec et sans réponse du second ordre. Au vu de la micro-localisation du procédé démontrée ici, des conditions de quasi-accord de phase pourraient être atteintes.

Enfin, un dernier exemple est proposé Figure IV-32d. Une deuxième électrode à franges est placée en regard de la première mais avec un décalage spatial. Cette fois, au lieu d'alterner

les zones avec et sans réponse du second ordre, il serait possible d'alterner des zones présentant des $\chi^{(2)}$ de signes opposés.

Un système est en train d'être développé au laboratoire par F. Adamietz permettant le micro-positionnement de l'électrode lors du traitement. Des tests pourront donc probablement être réalisés dès que la mise en forme des couches en guides d'ondes aura donné des résultats positifs.

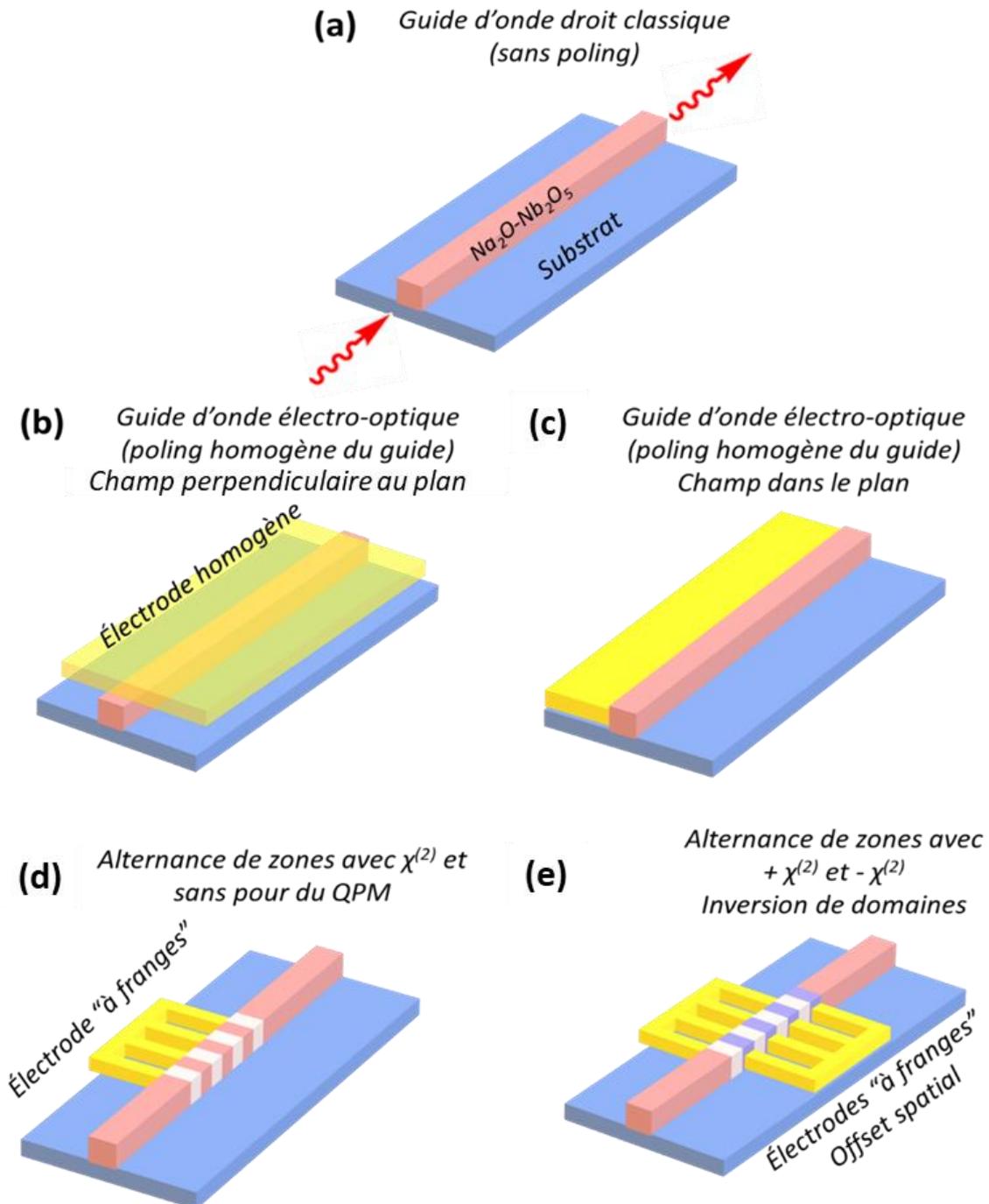


Figure IV-32. Quelques exemples de traitements envisageables sur ces couches minces une fois mises sous forme de guides d'ondes.

4. Références

- [1] W. Bogaerts, P. De Heyn, T. Van Vaerenbergh, K. De Vos, S. Kumar Selvaraja, T. Claes, P. Dumon, P. Bienstman, D. Van Thourhout, R. Baets, *Laser Photonics Rev.* **2012**, *6*, 47.
- [2] R. S. Jacobsen, K. N. Andersen, P. I. Borel, J. Fage-Pedersen, L. H. Frandsen, O. Hansen, M. Kristensen, A. V. Lavrinenko, G. Moulin, H. Ou, C. Peucheret, B. Zsigri, A. Bjarklev, *Nature* **2006**, *441*, 199.
- [3] A. Boes, B. Corcoran, L. Chang, J. Bowers, A. Mitchell, *Laser Photonics Rev.* **2018**, *12*, 1700256.
- [4] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- [5] C. Wang, X. Xiong, N. Andrade, V. Venkataraman, X.-F. Ren, G.-C. Guo, M. Lončar, *Opt. Express* **2017**, *25*, 6963.
- [6] L. Chang, Y. Li, N. Volet, L. Wang, J. Peters, J. E. Bowers, *Optica* **2016**, *3*, 531.
- [7] A. Rao, A. Patil, J. Chiles, M. Malinowski, S. Novak, K. Richardson, P. Rabiei, S. Fathpour, *Opt. Express* **2015**, *23*, 22746.
- [8] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 45.
- [9] R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. Brueck, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1732.
- [10] F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, B. Lesche, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3252.
- [11] B. Ferreira, E. Fargin, B. Guillaume, G. Le Flem, V. Rodriguez, M. Couzi, T. Buffeteau, L. Canioni, L. Sarger, G. Martinelli, Y. Quiquempois, H. Zeghlache, L. Carpentier, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *332*, 207.
- [12] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *185*, 123.
- [13] V. Nazabal, E. Fargin, J. J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse, M. Couzi, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 529.
- [14] M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, J.-L. Adam, O. Bohnke, C. Duverger, A. Moréac, H. Zeghlache, A. Kudlinski, G. Martinelli, Y. Quiquempois, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3284.
- [15] Y. Quiquempois, A. Villeneuve, D. Dam, K. Turcotte, J. Maier, G. Stegeman, S. Lacroix, *Electron. Lett.* **2000**, *36*, 733.
- [16] M. Dussauze, A. Malakho, E. Fargin, J. P. Manaud, V. Rodriguez, F. Adamietz, B. Lazoryak, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 013108.

- [17] B. Ferreira, E. Fargin, J. P. Manaud, G. L. Flem, V. Rodriguez, T. Buffeteau, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *343*, 121.
- [18] A. S. K. Tong, F. Bondu, G. Senthil Murugan, J. S. Wilkinson, M. Dussauze, *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 015104.
- [19] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 597.
- [20] V. Nazabal, P. Němec, in *Springer Handb. Glass* (Eds.: J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 1293–1332.
- [21] T. Mitsuyu, K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1981**, *20*, L48.
- [22] A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 145302.
- [23] V. Lingwal, N. S. Panwar, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4571.
- [24] L. Bodiou, F. Starecki, J. Lemaitre, V. Nazabal, J.-L. Doualan, E. Baudet, R. Chahal, A. Gutierrez-Arroyo, Y. Dumeige, I. Hardy, A. Braud, R. Soulard, P. Camy, P. Němec, G. Palma, F. Prudeniano, J. Charrier, *Opt. Mater.* **2018**, *75*, 109.
- [25] V. Nazabal, F. Starecki, J.-L. Doualan, P. Němec, P. Camy, H. Lhermite, L. Bodiou, M. L. Anne, J. Charrier, J. L. Adam, *Opt. Mater.* **2016**, *58*, 390.
- [26] H. An, S. Fleming, *J. Opt. Soc. Am. B* **2006**, *23*, 2303.
- [27] A. L. R. Brennand, J. S. Wilkinson, *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 906.
- [28] M. Letz, in *Springer Handb. Glass* (Eds.: J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 169–191.
- [29] Ö. D. Coşkun, S. Demirel, G. Atak, *J. Alloys Compd.* **2015**, *648*, 994.
- [30] T. Crémoux, Physico-Chimie Aux Interfaces de Systèmes Vitreux à Charge d'espace, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, **2013**.
- [31] T. Cremoux, M. Dussauze, E. Fargin, T. Cardinal, D. Talaga, F. Adamietz, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3716.
- [32] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lopicard, M. Chafer, T. Cardinal, E. Fargin, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 929.
- [33] A. Lopicard, Contrôle de La Réactivité Chimique de Surface et Des Propriétés Optiques Dans Les Verres, Bordeaux, **2016**.
- [34] A. Lopicard, F. Bondu, M. Kang, L. Sisken, A. Yadav, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 7388.
- [35] A. Lopicard, T. Cardinal, E. Fargin, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *664*, 10.

-
- [36] A. Lopicard, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Opt. Mater. Express* **2018**, 8, 1613.
- [37] D. E. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, 57, 291.
- [38] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E. I. Kamitsos, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12754.
- [39] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, T. Cardinal, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2012**, 3, 309.
- [40] N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys Rev* **1962**, 128, 606.
- [41] R. Bodega, P. H. F. Morshuis, J. J. Smit, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2006**, 13, 272.
- [42] T. T. N. Vu, G. Teysedre, B. Vissouvanadin, S. L. Roy, C. Laurent, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2015**, 22, 117.
- [43] T. T. N. Vu, G. Teysedre, S. L. Roy, C. Laurent, *Technologies* **2017**, 5, 27.
- [44] M. Iwamoto, in *Encycl. Nanotechnol.* (Ed.: B. Bhushan), Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**, pp. 1276–1285.
- [45] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14560.
- [46] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthérage, P. Bernage, P. Niay, M. Douay, *Opt. Commun.* **2000**, 176, 479.



Chapitre V- Polarisation thermique des verres
Ge-Sb-S-Na : contrôle du potentiel électrique
de surface et structuration de la topologie par
dissolution sélective

Sommaire du chapitre

Chapitre V- Polarisation thermique des verres Ge-Sb-S-Na : contrôle du potentiel électrique de surface et structuration de la topologie par dissolution sélective	195
1. Choix des compositions	200
2. Étude Raman des verres Ge-Sb-S-Na.....	203
2.1. Étude de la structure des verres avant traitement de polarisation thermique	203
2.2. Structure des verres après impression poling	208
2.3. Conclusion de l'étude structurale	210
3. Structuration du potentiel de surface par impression poling.....	211
3.1. Influence du taux de soufre	213
3.2. Influence du taux de sodium.....	214
3.3. Discussion.....	215
3.4. Conclusion de l'étude du potentiel de surface.....	218
4. Dissolution sélective des verres après impression poling.....	219
4.1. Dissolution des verres massifs.....	221
4.2. Dissolution des verres polarisés de façon homogène	222
4.3. Dissolution des verres après impression poling	226
4.4. Discussion.....	230
4.5. Conclusion de la dissolution sélective.....	235
5. Conclusion	237
6. Références	239

Chapitre V- Polarisation thermique des verres Ge-Sb-S-Na : contrôle du potentiel électrique de surface et structuration de la topologie par dissolution sélective.

Ce chapitre est dédié à l'étude d'un système vitreux développé par A. Lepicard pendant sa thèse.^[1] Dans ses travaux, le système Ge-Sb-S, déjà largement étudié, a été adapté au traitement de polarisation thermique en y ajoutant du sodium sous la forme de Na₂S. Ses travaux ont principalement été focalisés sur deux fonctionnalités optiques contrôlées par le poling : la réponse optique du second ordre et le contrôle spatial de la variation de l'indice de réfraction.

En ce qui concerne la première, les verres chalcogénures ont toujours été vus comme de bons candidats pour générer de forts $\chi^{(2)}$ après poling au vu de leur forte susceptibilité du troisième ordre. Cependant, jusqu'alors, cette réponse a présenté des problèmes de stabilité temporelle. Les compositions développées par A. Lepicard ont démontré que la présence de sodium, de par sa migration et les changements structuraux en résultant, permettait de stabiliser la réponse induite. Après avoir mis en avant l'efficacité de l'impression poling sur ces verres, Lepicard a illustré le contrôle spatial et la stabilité temporelle de la réponse optique du second ordre par la fabrication d'un réseau de diffraction SHG.^[2] Le contrôle spatial des variations d'indices lui a aussi permis de développer des matrices de microlentilles à la surface des verres de chalcogénures.^[3] Enfin, il obtint des résultats préliminaires sur la structuration d'un potentiel électrique de surface induit par polarisation thermique.

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans la continuité de ceux évoqués précédemment. Nous avons décidé d'explorer deux axes de recherches. Premièrement, nous avons cherché à comprendre l'origine de la structuration du potentiel électrique de surface sur certains de ces verres après traitement de polarisation thermique. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de la composition (taux de soufre/taux de sodium) sur la présence et l'amplitude de cette structuration. Deuxièmement, nous nous sommes intéressés à la modification et au contrôle de la topologie par dissolution sélective des verres polés, une propriété que nous avons découverte par le hasard d'une erreur de manipulation. Ces deux propriétés – électrique et chimique – seront discutées sur la base d'une étude Raman qui sera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre à la suite de la présentation des compositions étudiées.

1. Choix des compositions

Si l'on venait à comparer les compositions étudiées dans ce chapitre et celles de la thèse d'A. Lepicard, il faudrait noter une différence importante : dans le cas de Lepicard, les verres avec sodium sont réalisés par ajout de Na_2S , ce qui a pour effet d'augmenter, et le taux de sodium, et le taux de soufre. Dans les travaux présentés ici, nous avons voulu découpler les effets respectifs du sodium et du soufre. Aussi, l'excédent de soufre résultant de l'ajout de Na_2S a été compensé par une diminution de la quantité de soufre pur dans les précurseurs. Quelques-uns des résultats présentés ici ont cependant été obtenus sur des verres synthétisés à l'époque par Lepicard, leurs compositions seront, le cas échéant, précisées.

Tableau V-I. Compositions nominales étudiées, leur appellation dans le reste du manuscrit et le rapport S/Ge correspondant.

Nom échantillon	Composition nominale (at.%)				Rapport S/Ge
	Ge	Sb	S	Na	
A- Na_0	25	10	65	0	2.6
B- Na_0	22.5	10	67.5	0	3
C- Na_0	20	10	70	0	3.5
D- Na_0	17.5	10	72.5	0	4.14
A- Na_2	24.5	9.8	63.7	2	2.6
B- Na_2	22.05	9.8	66.15	2	3
C- Na_2	19.6	9.8	68.6	2	3.5
D- Na_2	17.15	9.8	71.05	2	4.14
B- $\text{Na}_{5.5}$	21.26	9.45	63.79	5.5	3
C- $\text{Na}_{5.5}$	18.9	9.45	66.15	5.5	3.5

Les compositions que nous avons choisi d'étudier ici sont présentées dans le diagramme ternaire de la Figure V-1 et rapportées dans le Tableau V-I. Dans ce dernier, figurent aussi les dénominations utilisées pour chaque échantillon tout au long de ce chapitre.

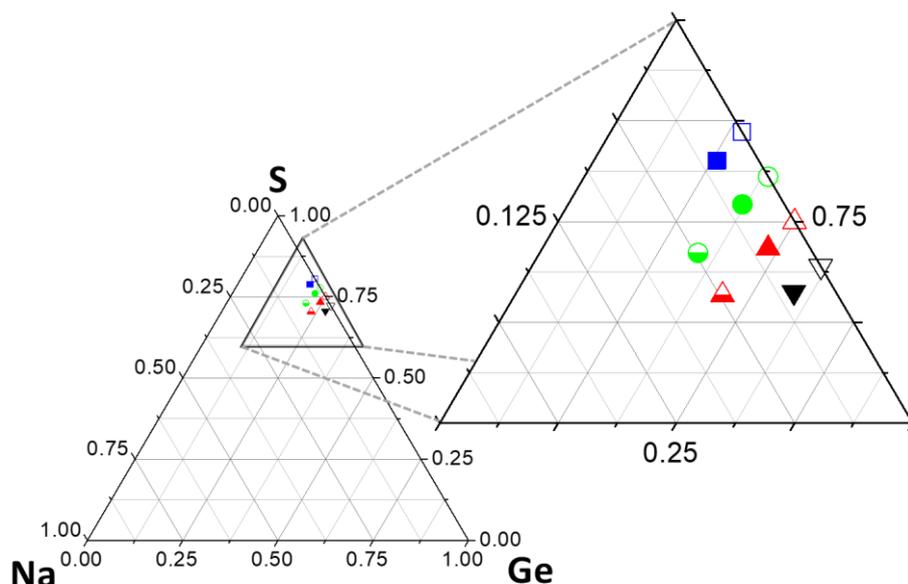


Figure V-1. Diagramme ternaire Ge-S-Na (l'antimoine n'est pas représenté) mettant en évidence les compositions étudiées. Les points noirs, rouges, verts et bleus correspondent respectivement aux séries A, B, C et D.

Comme dans les travaux de Lepicard, nous avons choisi de travailler à taux d'antimoine constant. Nous avons travaillé selon deux axes : en faisant varier le rapport S/Ge (quatre séries de verres : A, B, C, et D) et en faisant varier le taux de sodium ($X\text{-Na}_0$, $X\text{-Na}_2$, $X\text{-Na}_{5.5}$) et en gardant les rapports entre les autres éléments constants.

Les compositions ont été vérifiées par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sur un microscope électronique à balayage. Le dispositif utilisé n'est malheureusement pas très adapté à la mesure quantitative de composition car il ne dispose pas de témoins. Il fût donc difficile d'extraire des données de qualité de ces analyses. En revanche, les rapports entre les différents éléments constituent des données fiables. C'est pourquoi sont tracés, Figure V-2, pour chaque échantillon les rapports S/Ge mesurés par EDS et théoriques.

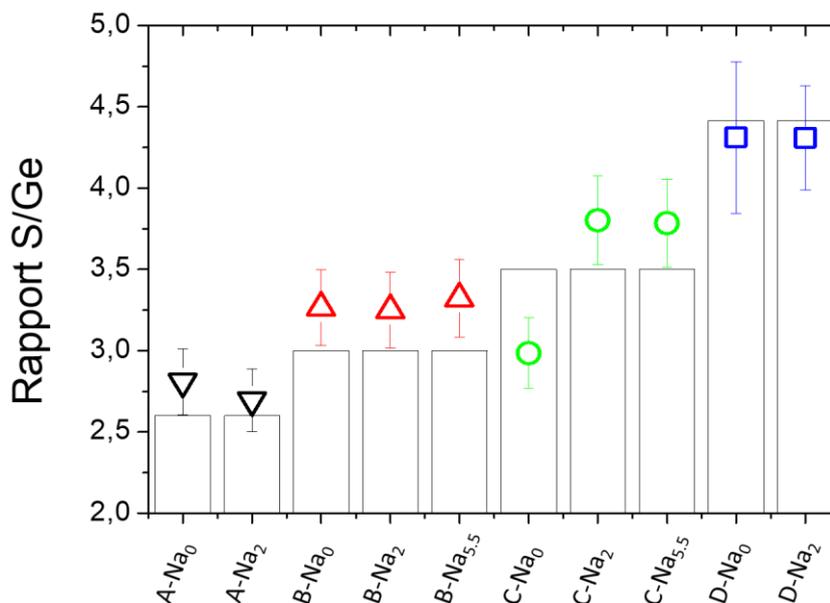


Figure V-2. Rapport S/Ge pour chacun des échantillons, les barres correspondent aux valeurs théoriques, les points aux valeurs mesurées.

On peut voir que, considérant l'incertitude de la technique, le rapport mesuré correspond à celui attendu pour toutes les séries de verres ou tout du moins l'évolution de ce rapport correspond à celle attendue. Cette affirmation est valable pour tous les verres excepté pour le C- Na_0 . Ce verre semble présenter un taux de soufre inférieur à celui attendu (confirmé par le spectre Raman, non présenté ici). Cela vient très probablement d'un problème ou d'une erreur lors de la synthèse. Quoiqu'il en soit, cet échantillon ne sera pas considéré par la suite.

Discutons dans un premier temps de la structure de ces verres sur la base d'une étude en spectroscopie Raman.

2. Étude Raman des verres Ge-Sb-S-Na

2.1. Étude de la structure des verres avant traitement de polarisation thermique

2.1.a. Influence du taux de soufre

Étudions dans un premier temps l'influence du taux de soufre sur la structure des verres synthétisés dans le cadre de ces travaux. Dans la Figure V-3, sont présentés les spectres Raman des verres en fonction du taux de soufre pour les verres sans sodium, Figure V-3a et à 2 at.% de sodium, Figure V-3b.

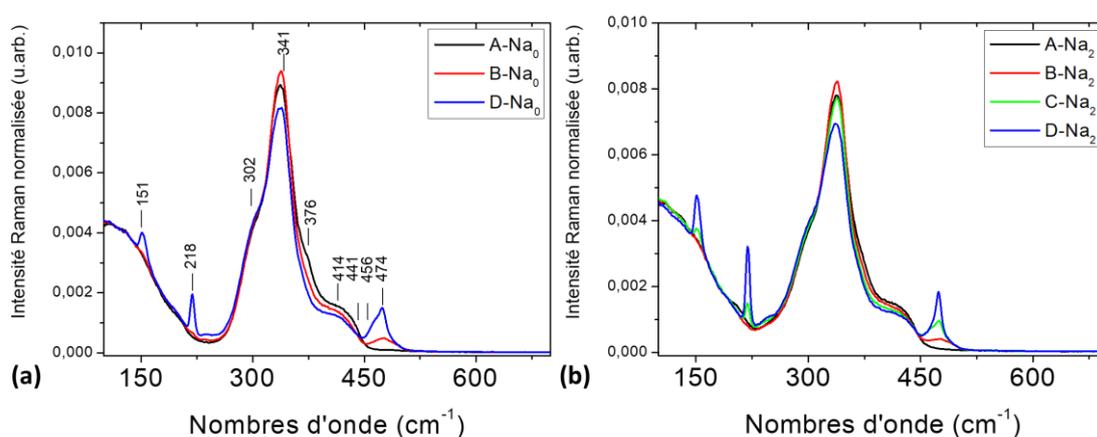


Figure V-3. Spectres Raman des verres pour les différents taux de soufre à taux de sodium constant : (a) pour les verres sans sodium et (b) pour les verres avec 2 at.% de sodium. Les bandes principales ont été repérées dans (a) accompagnées du nombre d'onde précis correspondant à ces vibrations.

Les bandes sur lesquelles nous nous focaliserons pour discuter de la structure des verres ont été pointées Figure V-3a ; attelons-nous à en faire l'attribution. L'étude Raman ici réalisée repose sur plusieurs travaux notamment ceux de Ward en 1968.^[4] Ces derniers portent sur des verres présentant de forts taux de soufre dans lesquels Ward observe la formation d'anneaux S₈ avec l'apparition de bandes autour de 151, 218 et 474 cm⁻¹. Il met aussi en avant la formation d'entités polymériques (S_n), c'est-à-dire des chaînes de sulfures, coexistant avec les anneaux S₈. La réponse Raman attribuée à ces chaînes se trouve à 456 cm⁻¹.

Des travaux sur le système Ge_{1-x}S_x^[5-7] décrivent la structure de ces verres comme des tétraèdres de sulfures dont l'atome de germanium occupe le centre. Masselin *et al.*, dans une étude sur des verres de Ge-Ga-S ont réalisé des simulations DFT pour identifier les contributions des différentes entités structurales à la réponse Raman de leurs verres.^[8] Cette

étude apportant des précisions éclairantes, l'une des figures y étant présentée a été partiellement reproduite ici (en omettant les données concernant le gallium) ; il s'agit de la Figure V-4.

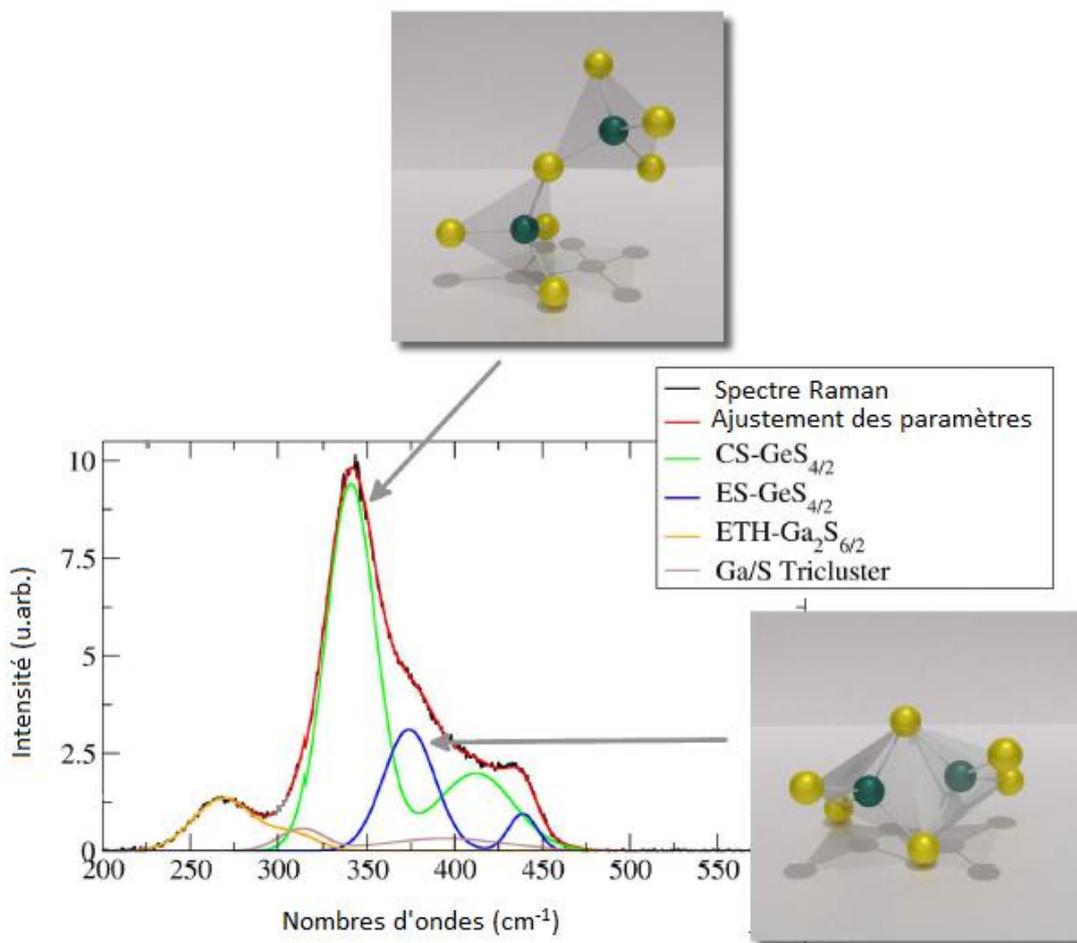


Figure V-4. Figure extraite des travaux de Masselin et al.^[18] et modifiée pour plus de clarté représentant le spectre Raman du verre $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{GaS}_3$ en noir ainsi que le spectre obtenu par ajustement des paramètres à partir des calculs DFT réalisés dans leurs travaux. Les autres courbes représentent les contributions à la réponse Raman des différentes entités structurales présentes dans le verre. Une vue d'artiste de ces éléments structuraux est aussi présentée dans laquelle le soufre est en jaune et le germanium en vert ; seules celles présentant un intérêt pour notre étude ont été conservées à savoir les tétraèdres partageant un sommet (courbe verte) et une arête (courbe bleue).

Les résultats des calculs DFT ont démontré que les tétraèdres de germanium-soufre s'organisaient de deux façons : en partageant un sommet (ou *corner-sharing*, CS) ou bien en partageant une arête (*edge-sharing*, ES). Chacun de ces types d'arrangements est attribué à deux modes de vibration comme visible dans la Figure V-4 : autour de 341 et 414 cm^{-1} pour les CS (courbe verte) et vers 376 et 441 cm^{-1} pour les ES (courbe bleue). À taux de soufre intermédiaire (~ 67 at.%), un seul atome de soufre ferait le lien entre deux tétraèdres partageant

un sommet. Quand le taux de soufre augmente, il est envisageable qu'une partie des connections entre les tétraèdres se fasse avec deux atomes de soufre (voire éventuellement des petites chaînes).^[5]

Il faut aussi citer les travaux de Koudelka *et al.* sur le système Ge-Sb-S à fort taux de soufre, ce qui est précisément l'objet de cette étude.^[9] Le système décrit par les auteurs est cohérent avec les remarques précédentes mais il faut y ajouter la présence d'entités générées par l'antimoine : les pyramides SbS_3 dont la réponse Raman est autour de 302 cm^{-1} . Un point qu'il peut être intéressant de relever dans les travaux de Koudelka *et al.* est que les auteurs observent, comme précédemment, l'augmentation des bandes à 151 , 218 et 474 cm^{-1} avec le taux de soufre. Cependant, ces bandes n'apparaissent pas de façon concomitante. En effet, émerge d'abord la bande à 474 cm^{-1} , puis, à plus forte concentration en soufre, les deux suivantes. Ainsi on peut émettre l'hypothèse que la première n'est pas liée seulement aux anneaux S_8 mais plutôt aux liaisons S-S. Il s'agirait ainsi d'une trace des connections entre tétraèdres de germanium par plusieurs atomes de soufre comme suggéré par Lucovsky *et al.*^[5]

Sur la base de ces considérations, la première observation que l'on peut faire à propos des spectres présentés Figure V-3 concerne les bandes attribuées au soufre. La bande à 474 cm^{-1} augmente de façon régulière de la composition A à D (avec ou sans sodium). On peut souligner que pour le verre D- Na_0 , une contribution à 456 cm^{-1} est aussi identifiable suggérant la présence de chaînes de soufre. À partir des compositions D- Na_0 et C- Na_2 , les bandes à 151 et 218 cm^{-1} apparaissent, preuves de la formation d'anneaux S_8 .

L'épaulement à 302 cm^{-1} correspondant aux pyramides SbS_3 ne varie pas d'une composition à une autre, ce qui est cohérent avec le fait que le taux d'antimoine ait été choisi comme constant.

En ce qui concerne des entités de germanium, elles s'organisent pour toutes les compositions présentées majoritairement sous forme d'arrangements CS. Avec le taux de soufre, elles ne varient que peu : on observe une diminution globale de l'intensité entre 350 et 450 cm^{-1} des compositions A à D, c'est-à-dire avec la diminution du taux de germanium. La contribution à 341 cm^{-1} ne semble pas suivre particulièrement la composition. En revanche il semble clair que l'augmentation du taux de soufre n'induit pas un basculement des organisations sous forme de ES aux CS. De même, aucun décalage en fréquence n'est observé. Cela suggère que l'ajout de soufre ne modifie pas l'organisation des entités structurales du verre mais plutôt la longueur des interconnections entre elles via de plus nombreux atomes de soufre. À partir d'une certaine concentration en soufre, ce dernier s'organise seul en formant des anneaux.

2.1.b. Influence du taux de sodium

Intéressons-nous maintenant à l'influence de l'ajout de sodium sur la structure. Rappelons que le sodium est introduit sous la forme de Na_2S et que l'ajout de soufre qui l'accompagne a été compensé par une diminution de la quantité de soufre pur dans les précurseurs ; ainsi le rapport entre les autres éléments est conservé lors de l'ajout de sodium.

Pour chaque taux de soufre, c'est-à-dire pour les séries A, B, C et D, les spectres Raman normalisés par l'aire sous la courbe avec différentes concentrations en sodium ont été représentés Figure V-5. De façon à mettre en avant les changements induits par le sodium, les spectres Raman différence ont été tracés. Il s'agit de soustraire la réponse Raman d'un verre riche en sodium à celle d'un verre plus pauvre en sodium soit $(X-\text{Na}_0 \text{ moins } X-\text{Na}_2)$, $(X-\text{Na}_2 \text{ moins } X-\text{Na}_{5.5})$ ou $(X-\text{Na}_0 \text{ moins } X-\text{Na}_{5.5})$ avec $X=A, B, C$ ou D . Ainsi les bandes apparaissant positives sont caractéristiques des verres plus pauvres en sodium et celles négatives, des verres plus riches.

Au premier coup d'œil, l'allure globale des spectres Raman différence semble assez similaire pour toutes les séries de verres. De plus, plus la différence de taux de sodium dans les deux verres comparés est importante, plus l'amplitude du spectre Raman différence est importante (par exemple Figure V-5b). Notons que nous avons observé la même évolution sur les BPN du Chapitre III. Discutons tout d'abord des évolutions structurales en prenant l'exemple de la série C (Figure V-5c) avec le spectre Raman différence $(C-\text{Na}_2 - C-\text{Na}_{5.5})$.

Regardons les réponses des tétraèdres de germanium. On observe très clairement que les deux contributions associées aux tétraèdres partageant un sommet (CS) à 341 et 414 cm^{-1} apparaissent positives, tandis que celles associées aux tétraèdres partageant une arête (ES) sont négatives. Les verres avec sodium présentent donc, en proportion, plus d'arrangements ES que les verres sans sodium et inversement pour les CS, l'organisation sous forme de CS restant tout de même majoritaire pour toutes les compositions étudiées ici. La bande à 302 cm^{-1} attribuée aux pyramides SbS_3 subit un décalage vers les plus bas nombres d'onde évoquant une modification de la constante de force des liaisons Sb-S avec l'ajout du sodium (liaisons moins covalentes). Les bandes associées aux anneaux de soufre à 151 et 218 cm^{-1} sont négatives, ces entités sont donc présentes en plus grandes quantités dans les verres riches en sodium. Regardons l'encart correspondant à un agrandissement de la réponse entre 450 et 500 cm^{-1} . On peut voir sur le spectre différence – mais c'est aussi assez clair sur le spectre lui-même – que le verre le plus riche en sodium ($C-\text{Na}_{5.5}$) présente un pic plus fin à 474 cm^{-1} (principalement la

réponse des S_8) alors que le C- Na_2 montre un pic plus large avec une contribution à plus bas nombres d'onde suggérant la présence de chaînes S_n .

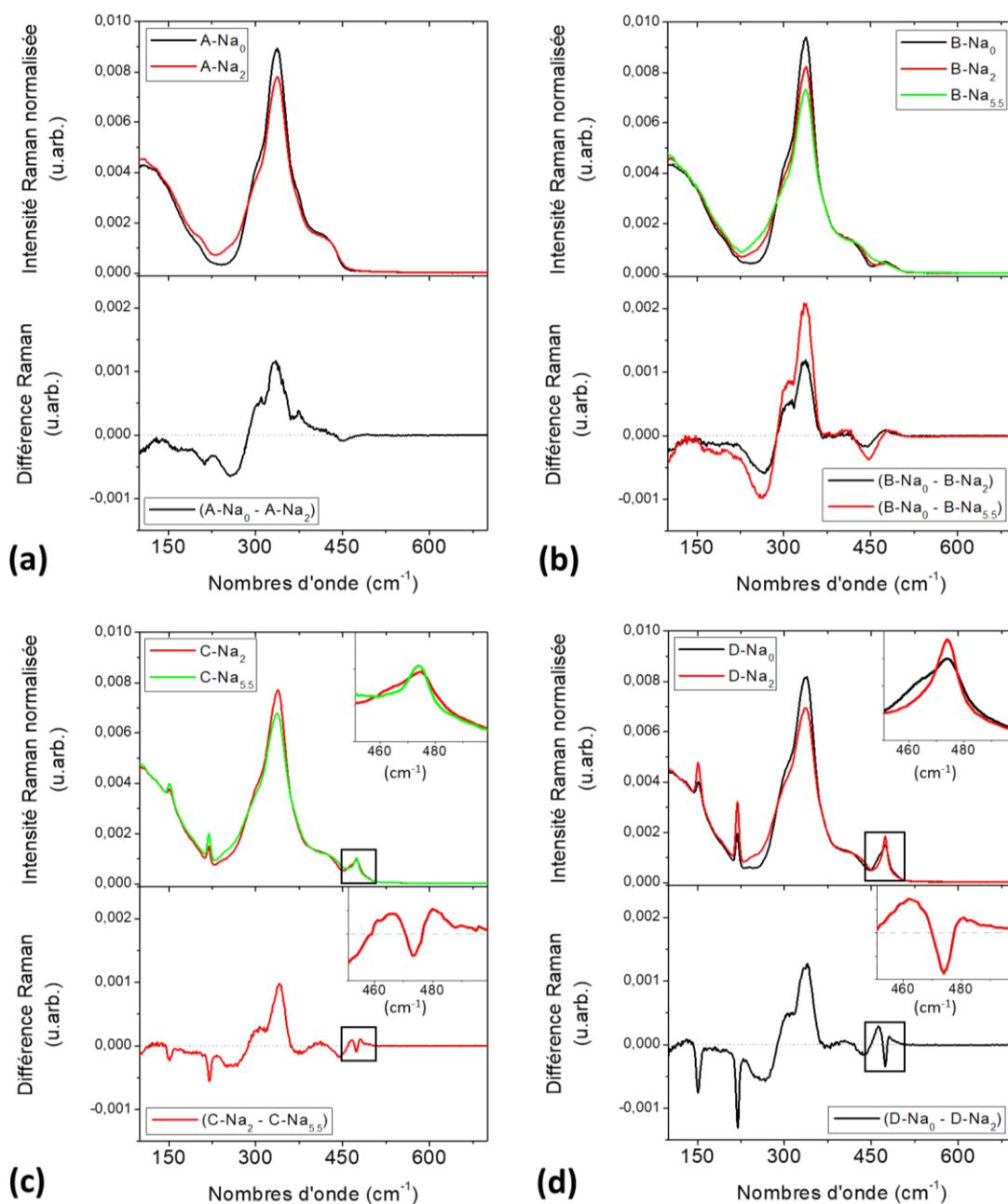


Figure V-5. Étude Raman des verres avant traitement pour les différentes séries de compositions. Sur chaque figure, (a), (b), (c) et (d), correspondant aux séries A, B, C et D, respectivement, le graphe du haut correspond aux spectres Raman normalisés par l'aire sous la courbe et celui du bas aux spectres Raman différence : les verres pauvres en sodium moins les verres riches en sodium.

Nous proposons une interprétation de ces observations qui est la suivante :

Dans les verres avec sodium un plus grand nombre de tétraèdres de germanium organisés en partage d'arête (ES) est observé que dans les verres sans sodium. On peut penser que la charge portée par le sodium est mieux stabilisée lorsque ce dernier vient se placer à proximité de ces arêtes lui permettant de bénéficier de la charge de deux soufres.

Le décalage de la bande correspondant aux pyramides SbS_3 peut s'expliquer par le fait que le sodium vient aussi se placer proche de l'antimoine pour stabiliser sa charge ; une partie de l'électronégativité de l'antimoine serait alors délocalisée vers le sodium, affaiblissant les liaisons Sb-S – d'où le déplacement vers les plus bas nombres d'onde.

Parallèlement, il semblerait que plus le sodium est introduit dans la matrice, plus le soufre tend à s'organiser sous forme d'anneaux S_8 plutôt que de chaînes comme le suggère l'augmentation des bandes à 151 et 218 cm^{-1} . Encore une fois, peut-être ces anneaux fournissent-ils au sodium des charges négatives pour stabiliser la sienne.

Il est intéressant de noter que l'ajout de sodium n'induit pas l'apparition de nouvelles bandes dans la réponse Raman. Ce comportement est très différent de celui des systèmes étudiés dans les Chapitre III et IV pour lesquels une contribution très nette des liaisons Nb-O-Na apparaissait. Cela suggère que le sodium ne vient pas réellement former de liaisons avec les autres entités du verre mais présente plutôt un caractère interstitiel.

2.2. Structure des verres après impression poling

Plusieurs conditions de traitement se révélant efficaces ont été testées ; nous avons choisi de nous concentrer sur la suivante dans cette partie : 210 °C et 900 V (sous flux d'azote pendant 30 min) à l'aide d'une électrode constituée de carrés non conducteurs de 40 μm de côté séparés par une bande de platine large de 10 μm . De la même façon que dans le Chapitre IV, nous définissons deux zones sur l'échantillon: la zone dite en contact (EC) avec la partie métallique lors du traitement et à l'inverse la zone en contact avec la partie non conductrice, dite sans contact (SC). Les verres ainsi traités ont été étudiés par spectroscopie Raman de façon à mettre en avant les variations structurales induites par le poling.

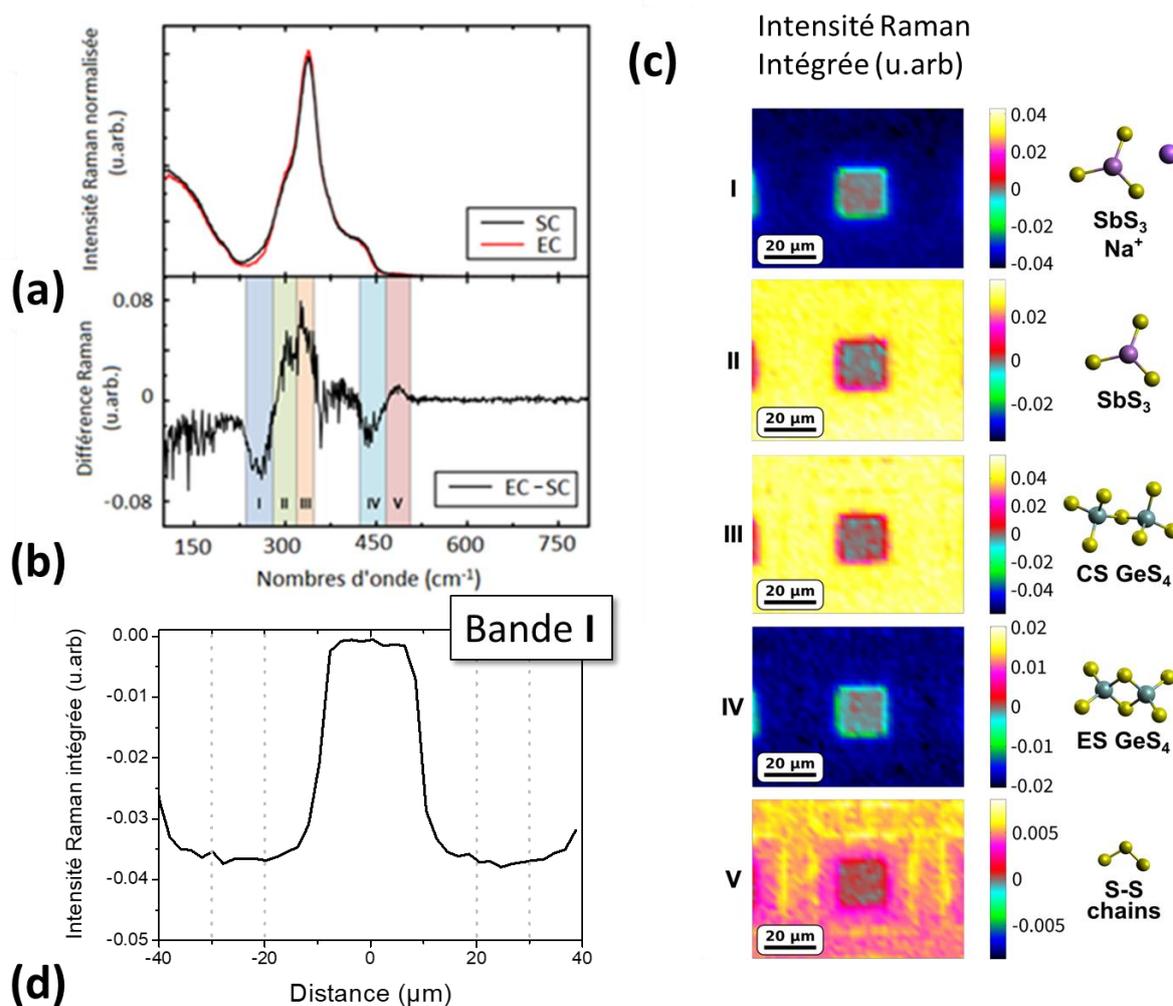


Figure V-6. Étude Raman de la zone polée avec l'exemple d'un verre $A\text{-Na}_0$ auquel ont été ajoutés 0.5 mol.% de Na_2S (soit un verre à 1 at.% de sodium). (a) Spectres Raman normalisés extraits de la zone en contact (EC) en rouge et sans contact (SC) en noir, (b) Raman différence correspondant à la réponse EC moins SC, (c) distribution spatiale de l'intensité Raman des différentes bandes sélectionnées sur (b) et représentations schématiques des entités auxquelles elles sont associées. (d) Profil d'intensité Raman caractéristique d'un bout à l'autre d'un carré avec l'exemple de la cartographie I ; les pointillées correspondent aux bords de l'électrode durant le traitement (entre -30 et -20 μm et entre 20 et 30 μm, se situe la zone EC).

D'après des travaux précédents,^[2,3] après impression poling, un contrôle spatial de la concentration en sodium est attendu à la surface de l'échantillon polarisé avec des zones pauvres en sodium (EC) et riches en sodium (SC). Figure V-6a sont présentés les spectres Raman extraits de la zone EC et du milieu de la zone SC. Les variations de la réponse Raman avec le traitement sont très faibles. Aussi nous appuierons-nous sur le spectre Raman différence représenté Figure V-6b pour étudier l'évolution structurale. Il s'agit de la différence (EC) moins

(SC) ; on effectue donc le même traitement que dans la section précédente (pauvre en sodium) moins (riche en sodium).

Le spectre ainsi obtenu Figure V-6b démontre que le poling (c'est-à-dire retirer du sodium par traitement électrothermique) induit : (1) un réarrangement des tétraèdres de germanium des ES vers les CS (bandes positives à 341 et 414 cm^{-1} et négatives à 376 et 441 cm^{-1}), (2) une modification de la constante de force de la liaison Sb-S dans les pyramides SbS_3 (un décalage en fréquence vers les plus hauts nombres d'onde est observée lorsque le sodium est retiré par polarisation thermique) et (3) la formation de chaînes S-S (bande V positive). Les variations de structure sont très similaires à celles rapportées dans la section précédente Figure V-5. Ainsi les arrangements structuraux de la zone EC sont assez semblables à ceux d'un verre sans sodium confirmant, encore une fois, le départ du sodium accompagnant un traitement de polarisation efficace et nous renseignant sur la flexibilité de la matrice vitreuse qui a la capacité de se réorganiser lors du poling.

Figure V-6c sont présentées les cartographies Raman associées avec les différentes bandes sélectionnées Figure V-6b et mettant en évidence la distribution spatiale des réarrangements structuraux. Le même motif ressort de chacune de ces cartographies démontrant la cohérence spatiale des variations spectrales. On distingue facilement la forme carrée correspondant à la géométrie de l'électrode. L'efficacité du processus d'impression poling est bien confirmée par ces cartographies. L'œil attentif remarquera que les dimensions des carrés visibles sur les cartographies ne correspondent pas exactement aux dimensions spécifiées de l'électrode (des carrés de 20 μm de côté contre 40 μm pour l'électrode). Ce point est mis en évidence par le profil d'intensité Raman (correspondant à la bande I) donné en guise d'exemple Figure V-6d. Cela démontre un gradient de la concentration en sodium – accompagné d'un gradient des modifications structurales – du bord de l'électrode vers le centre du carré de la zone SC dû à un poling dans le plan déjà évoqué dans ces travaux de thèse. Ce gradient a été étudié en détail par Lepicard *et al.* dans ces mêmes verres ; les auteurs ont d'ailleurs tiré profit de sa présence pour réaliser des microlentilles plates à gradient d'indice (GRIN en anglais).^[3]

2.3. Conclusion de l'étude structurale

Cette étude par spectroscopie Raman nous a permis de discuter de l'influence de différents paramètres sur la structure des verres : le taux de soufre, le taux de sodium et le traitement de polarisation thermique. Il en ressort les remarques suivantes :

(1) Dans ces verres, l'antimoine est organisé sous la forme de pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ et le germanium, de tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$. Ces derniers, dans cette gamme de composition, peuvent

partager des arêtes (ES) mais se trouvent principalement arrangés de façon à partager des sommets (CS).

(2) L'augmentation du taux de soufre n'a pas montré d'influence sur la proportion de ES ou de CS de germanium, ni de modification de l'environnement de l'antimoine. En revanche, les interconnexions entre les CS, par exemple, sont modifiées : elles se font via plusieurs atomes de soufre (petites chaînes) contre un seul atome à la stœchiométrie. Lorsque le soufre est en quantité trop importante, il tend à s'organiser seul et forme des anneaux S_8 .

(3) L'ajout de sodium n'induit pas l'apparition de nouvelles réponses vibrationnelles, on peut en déduire qu'il ne crée pas de nouvelles liaisons mais vient seulement modifier les liaisons déjà existantes. Il présente donc un caractère interstitiel.

(4) Et, finalement, l'étude de la structure après poling a démontré que les variations induites par le traitement étaient très similaires à celles induites par le départ du sodium de la composition initiale (de X-Na_{5.5} à X-Na₀ par exemple). Cela démontre la flexibilité de la matrice, sa capacité à se réarranger après le départ du sodium sous l'effet du champ électrique. Notons que le caractère interstitiel du sodium doit avoir tendance à faciliter ces réarrangements.

3. Structuration du potentiel de surface par impression poling

Intéressons-nous maintenant à l'étude du potentiel électrique de surface induit par poling sur ces verres et observé pour la première fois dans les travaux de thèse de Lepicard. Nous discuterons de ce potentiel sur la base de l'étude Raman précédente.

Dans le contexte des laboratoires sur puce et de celui des nanotechnologies, la fonctionnalité électrique peut constituer une propriété recherchée pour un matériau. La structuration du potentiel électrique de surface à l'échelle micro ou nanométrique a été démontrée comme étant une stratégie efficace pour assembler des nanoparticules ou des nano-objets avec précision via électrophorèse.^[10] On peut citer l'exemple de la xérographie qui est la technologie utilisée dans les imprimantes laser et qui permet, en utilisant les forces électrostatiques, de diriger la déposition sélective des particules de toner sur un substrat.^[11] Depuis son développement, cette technique a évolué de façon considérable et on parle maintenant de micro^[12] et même de nano-xérographie.^[13-15] Le contrôle spatial du potentiel électrique à la surface du substrat (ou électret) peut être réalisé par AFM,^[10,13,15] canon à électrons^[16] ou encore sonde ionique focalisée (FIB en anglais)^[17] avec des résolutions latérales de l'ordre de la centaine de nanomètres. En dépit de leur très bonne résolution, ces techniques sont tellement chronophages qu'elles ne peuvent être envisagées pour structurer de grandes surfaces (échelle centimétrique). Pour contourner ce problème, des procédés parallèles

d'impression de charges ont été développés pour structurer, en une seule étape, une grande surface de l'électret.^[12,14,18,19] La croissance de nano-objets spatialement contrôlée n'est pas la seule application qu'offrent le contrôle et la structuration du potentiel de surface. On peut citer le changement rapide et réversible de la focale de lentilles liquides par désorption électrochimique^[20] ou encore la modification dynamique de propriétés d'interface comme la mouillabilité.^[21]

L'implémentation de charges dans les verres de chalcogénures a été réalisée avec succès dès les années 70 avec notamment le développement de procédés de xérographie sur du sélénium amorphe.^[22,23] Ces travaux ont démontré le potentiel des verres chalcogénures à supporter des procédés électriques ou des plasmas, pour la fabrication de charges de surface. L'objectif de la présente étude est de façonner des surfaces de matériaux optiques pour qu'elles présentent un potentiel électrique stable mais aussi, spatialement structuré. Ce type de surfaces ouvre des possibilités pour le développement d'une approche multifonctionnelle du domaine des verres inorganiques. Par exemple, il peut être envisagé, grâce au potentiel électrique, d'attirer sélectivement certaines espèces chargées pour en faire dans un second temps l'analyse par spectroscopie, analyse rendue possible par la large fenêtre de transparence des verres chalcogénures dans l'infrarouge.

Dans cette partie, en suivant les observations préliminaires des travaux de thèse d'A. Lepicard,^[1] nous démontrerons l'implémentation et la structuration d'un potentiel de surface stable par impression poling dans les verres Ge-Sb-S-Na. Nous discuterons de l'influence de la composition (taux de soufre et taux de sodium) sur la présence et l'amplitude de ce potentiel et enfin, en nous appuyant sur l'étude structurale précédente, nous proposerons une explication quant à son origine dans la perspective de réaliser des structures stables pour des applications futures.

3.1. Influence du taux de soufre

Intéressons-nous en premier lieu à l'influence du taux de soufre, à taux de sodium constant, illustrée par la Figure V-7. Les verres étudiés ici correspondent aux verres X-Na₀ (avec X= A, B, C et D) auxquels 0.5 mol.% de Na₂S ont été ajoutés – autrement dit, ils présentent 1 at.% de sodium.

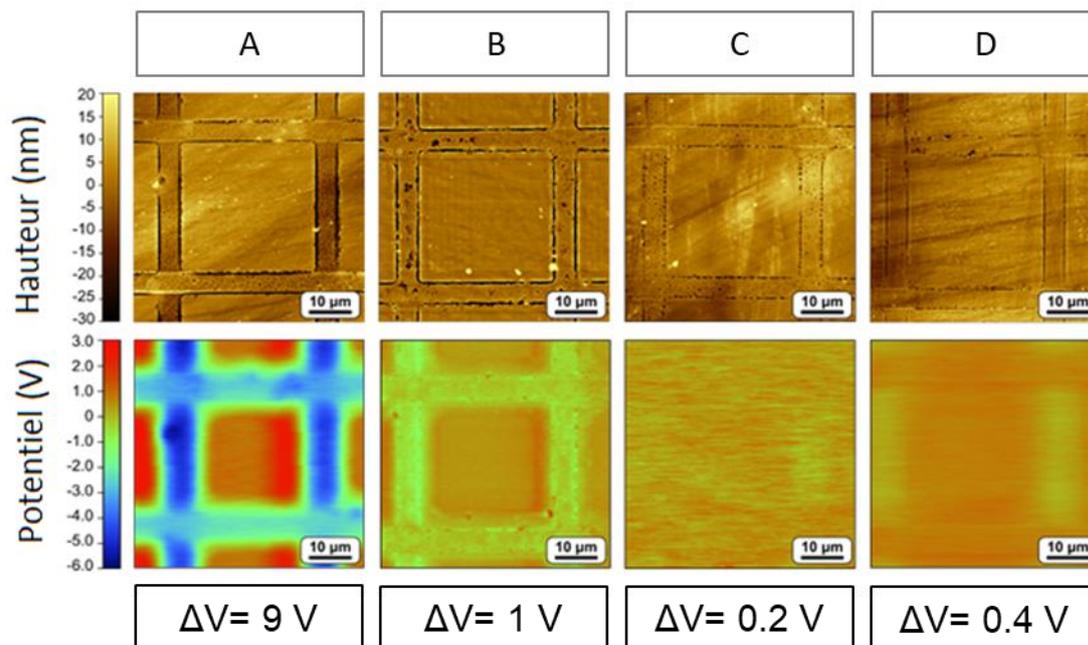


Figure V-7. Images de la topographie mesurée par AFM en mode Peak Force (haut) et du potentiel de surface mesuré en mode KPFM (bas) à la surface des verres polarisés thermiquement (électrode de carrés de 30 μm non conducteurs séparés par 4 μm de métal) en fonction du taux de soufre à taux de sodium constant. Ces verres correspondent aux verres A-Na₀, B-Na₀, C-Na₀ et D-Na₀ auxquels ont été ajoutés 0.5 mol.% de Na₂S (soit des verres à 1 at.% de sodium) traités à 210 °C, 900 V.

Les variations de la topographie présentent une amplitude de 50 nm maximum. Les variations les plus intenses sont localisées à la frontière EC/SC, c'est-à-dire aux bords de l'électrode ; le reste de la surface est plan. Les variations de topologie sont aussi moins fortes lorsque le taux de soufre est important.

En s'intéressant au potentiel de surface du verre A – composition stœchiométrique en soufre, on reconnaît la géométrie de l'électrode. Le poling donne lieu à des régions chargées négativement dans les zones EC (les zones totalement vidées en sodium d'après l'étude Raman) et positivement dans les zones SC.

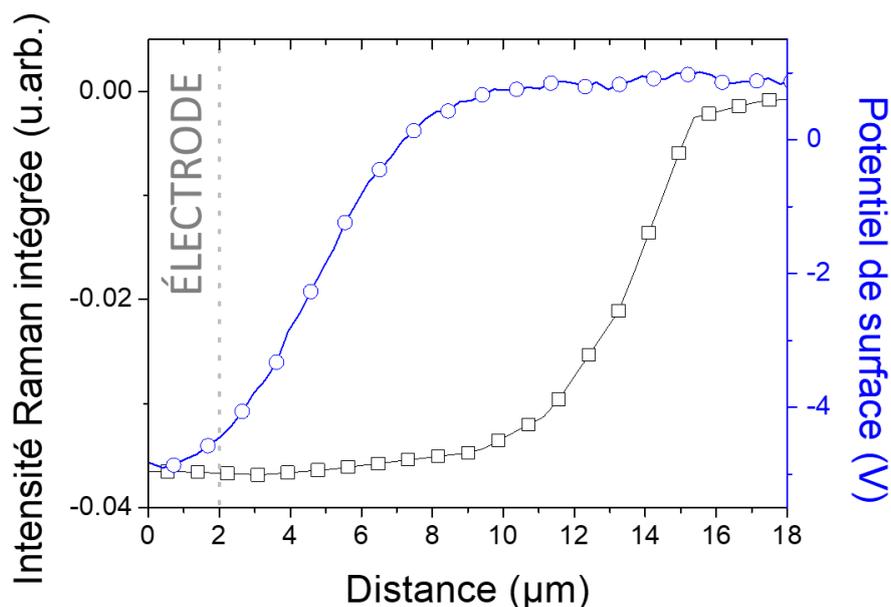


Figure V-8. Profils d'intensité Raman (carrés noirs) et de potentiel de surface (ronds bleus) de la zone EC à la zone SC pour l'échantillon A. Les pointillés gris correspondent au bord de l'électrode.

On notera que dans le cas du potentiel de surface, le gradient observé n'est pas similaire à celui de composition en sodium révélé par l'étude structurale. Cela est mis en évidence par la

Figure V-8 sur laquelle a été reproduit le profil d'intensité Raman de la Figure V-6d. On voit que la structure est modifiée avec une portée plus importante tandis que le potentiel est négatif dans la zone EC et positif dans la zone SC ; son gradient est bien plus fort que celui de composition. On en déduit donc que la zone vidée de sodium ne se superpose pas avec la zone de potentiel négatif.

L'amplitude du potentiel pour cet échantillon est de 9 V tandis qu'elle diminue jusqu'à 1 V pour l'échantillon B et ne vaut plus qu'environ 0.2-0.4 V pour les échantillons C et D. De ces observations découle que, plus le soufre est présent en excès dans la matrice moins l'impression d'un potentiel électrique de surface est efficace.

3.2. Influence du taux de sodium

Si l'on s'intéresse maintenant à l'influence du taux de sodium sur l'impression du potentiel électrique de surface, la première remarque qu'il est nécessaire de faire est que le verre sans sodium (B-Na₀) ne présente ni variations topographiques, ni potentiel de surface après poling (les données le concernant ne sont donc pas présentées ici). À l'inverse, les verres à 2 et 5.5 at.% de sodium, Figure V-9, montrent des variations de ces deux grandeurs. Il apparaît donc

que la présence de cations alcalins est essentielle à l'efficacité du traitement. En revanche, on remarquera que si la structuration du potentiel est toujours mesurable pour l'échantillon B-Na_{5.5}, elle est de plus faible amplitude (environ trois fois plus faible) ; cela va de pair avec une modification topographique bien plus importante (70 nm) induite par le poling dans le cas du verre à fort taux de sodium.

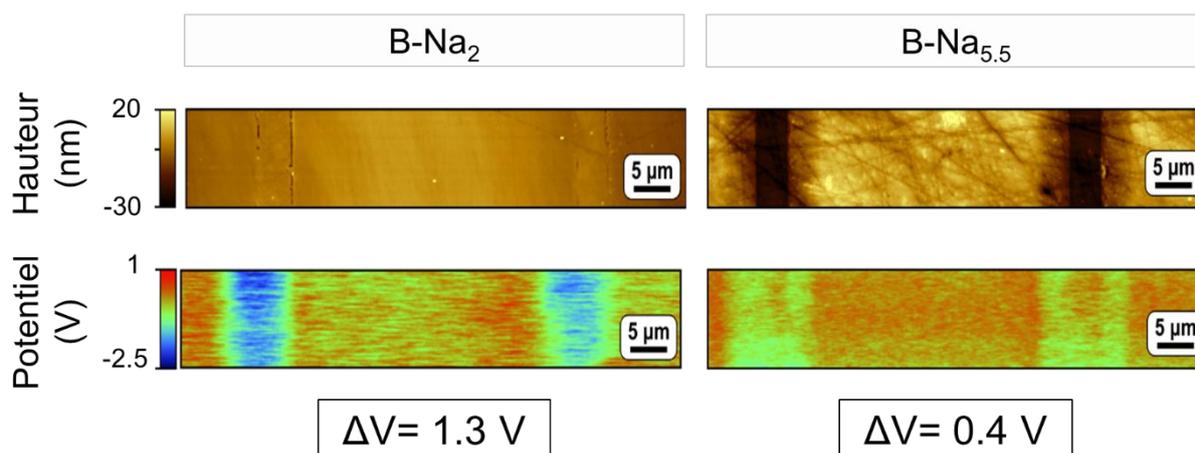


Figure V-9. Images de la topographie mesurée par AFM en mode Peak Force (haut) et du potentiel de surface mesuré en mode KPFM (bas) à la surface des verres polarisés thermiquement en fonction du taux de sodium à rapport S/Ge constant pour la série de verres B. Les résultats obtenus pour le verre B-Na₀ (sans sodium) ne sont pas présentés car aucun effet – de topologie ou de potentiel – n'a été observé en absence de cations dans la composition initiale.

3.3. Discussion

Nous venons de voir que dans le cas du traitement de polarisation thermique, la stabilisation d'un potentiel électrique de surface est conditionnée à la présence de cations dans la composition initiale. Ainsi, comparé à la xérographie déjà employée sur les verres au sélénium,^[22,23] le poling thermique est considérablement différent dans le sens où la nature des charges impliquées est différente. Contrairement aux procédés classiques d'implémentation de charges en surface, le poling thermique impose que : (i) les effets de polarisation sont répartis sur l'échantillon entier (surface et volume) et (ii) le nombre de charges déplacées (ici principalement Na⁺) est plusieurs ordres de grandeur supérieur au nombre de charges effectivement piégées – que ce soit en surface ou en volume – après le traitement ; c'est-à-dire qu'une majorité des charges est nécessairement compensée (voir Chapitre I).^[24] Ces particularités impliquent que deux paramètres doivent être considérés : (i) la localisation des charges piégées qui doivent se trouver principalement en surface (pour générer un potentiel de surface) et (ii) la profondeur des puits de potentiel dans lesquels les charges sont piégées (ou leur énergie d'activation) qui détermine la stabilité du potentiel induit.

À propos de la stabilité des charges, rappelons que dans le domaine des matériaux polarisés ou chargés, les études ont démontré l'importance d'avoir des matériaux désordonnés pour permettre une relaxation lente des charges piégées.^[25-29] Les modèles développés pour décrire la relaxation électronique des semi-conducteurs amorphes^[25,30] postulent que les charges vont diffuser dans le matériau jusqu'à des défauts qui vont leur permettre d'être neutralisées ; selon l'énergie nécessaire pour faire bouger ces charges et la concentration en entités leur permettant de se neutraliser, elles vont pouvoir exister pendant plus ou moins longtemps. De plus, les travaux sur la photosensibilité et le poling thermique des verres de chalcogénures ont montré que les changements structuraux induits par les traitements optiques ou électriques favorisent la stabilité de ces charges car ces derniers augmentent de façon considérable l'énergie d'activation requise pour sortir du puits de potentiel.^[31,32] On peut voir les variations structurales induites par les différents procédés comme un verrou permettant de fixer les charges.

Dans notre étude, le potentiel de surface n'a été observé que pour des taux de soufre proches de la stœchiométrie – les meilleurs résultats étant obtenus pour la composition A. L'observation du potentiel a aussi été reliée à la concentration en sodium dans les verres initiaux, les verres sans sodium n'induisant pas de structuration du potentiel. De même sur les verres avec un taux de sodium important (5.5 at.%), les traitements de poling induisent de fortes variations de topologie et l'amplitude du potentiel électrique mesuré est très faible. Ainsi, on ne dégage de cette étude qu'une petite fenêtre de composition pour laquelle l'impression du potentiel électrique de surface est efficace, celle-ci étant proche de la stœchiométrie en soufre et avec un taux de sodium « intermédiaire » n'induisant pas de forts changements de topologie.

Concernant l'effet du soufre, rappelons que l'on observe une absence de potentiel aux taux élevés. L'étude Raman a révélé que dans les verres à fort excès de soufre, des liaisons homopolaires S-S sont présentes en grande quantité avec l'organisation de cet élément sous forme d'anneaux S₈ pour les plus fortes concentrations en soufre. On peut émettre l'hypothèse que la plus forte concentration en liaisons homopolaires va favoriser la diffusion des charges dans le verre. Ainsi, elles auraient une plus grande probabilité d'être stabilisées ou bien de diffuser plus profondément dans le matériau ce qui expliquerait qu'on ne les retrouve plus en surface. Que cette hypothèse soit vérifiée ou non, il semble en revanche que la structure moléculaire locale du verre joue un rôle clef dans la question de la stabilité du potentiel.

Intéressons-nous maintenant au rôle de la concentration initiale en sodium. Soulignons une fois encore le fait que pour des forts taux de sodium (5.5 at.%), l'impression poling induit des variations de topologie non négligeables (si on la compare avec la topologie des verres

polés avec peu de sodium). Cela indique qu'a lieu un déplacement de matière accompagné d'une variation de la densité du verre. On peut de nouveau émettre deux suppositions : les charges pourraient alors être implémentées plus profondément dans le matériau (encore une fois, on ne les observerait donc pas en surface) ou alors, on peut penser qu'elles trouvent, maintenant, dans le verre polé plus de défauts (du fait de la forte variation de densité par exemple) qui leur permettraient d'être neutralisées.

Intéressons-nous finalement au changement de signe du potentiel entre les zones SC (sans contact avec la partie conductrice de l'électrode) et EC (en contact). Pour les échantillons sur lesquels le procédé s'est révélé efficace, le potentiel est négatif dans la zone EC et positif dans la zone SC. Rappelons que, comme l'a démontré la Figure V-8, le signe du potentiel n'est pas directement lié à la concentration en sodium.

La géométrie d'électrode utilisée (zones conductrices et non conductrices alternant) a pour effet, comme nous l'avons mis en avant dans le Chapitre IV, de promouvoir les lignes de champs perpendiculaires au plan de l'échantillon mais aussi contenues dans ce plan. L'hypothèse peut être faite que ces lignes de champs permettent de contrôler des courants de surfaces qui seraient à l'origine du signe du potentiel. Cette hypothèse expliquerait que le signe du potentiel ne suive pas la répartition du sodium mais plutôt directement le motif de l'électrode. Le contrôle de ces courants de surface par une électrode structurée a déjà été mis en évidence par Lepicard *et al.* avec la création d'un réseau de diffraction non linéaire dans ces mêmes verres.^[2]

Enfin, la question de la stabilité temporelle du potentiel de surface doit être abordée puisqu'elle constitue un point clef pour l'intégration de ces surfaces dans des systèmes multifonctionnels. L'étude systématique de cette stabilité n'a pas été réalisée, en revanche, elle peut être évaluée de façon qualitative par les données présentées Figure V-10. Sont présentés le potentiel mesuré juste après le traitement et celui mesuré 24 mois après le traitement. On notera que l'électrode utilisée est constituée de motifs ronds non conducteurs. On peut voir que, si son amplitude a diminué de façon significative (de 3 à 1.6 V), la structuration du potentiel, elle, est conservée même deux ans après le traitement.

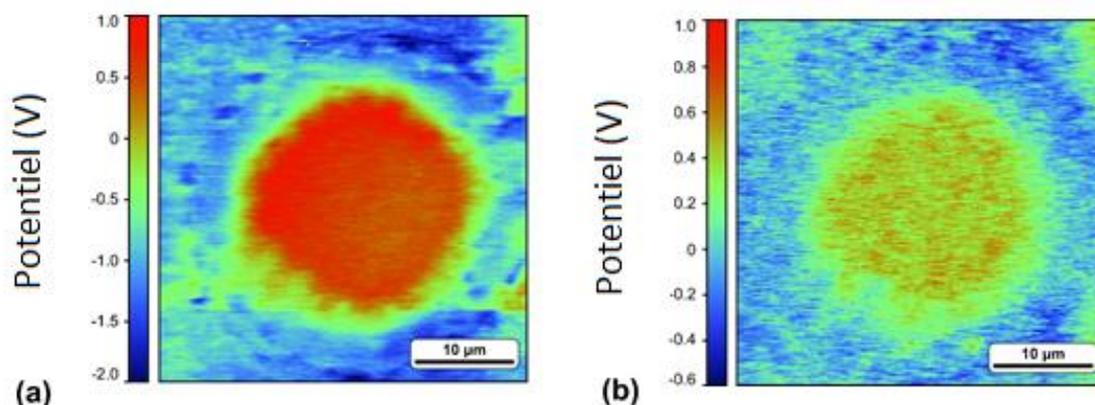


Figure V-10. Potentiel de surface mesuré par KPFM sur un échantillon (a) juste après le traitement de polarisation thermique et (b) 24 mois après le traitement.

3.4. Conclusion de l'étude du potentiel de surface

Nous avons démontré le contrôle d'un potentiel électrique de surface par impression poling sur les verres Ge-Sb-S-Na. Une étude en fonction de la composition (taux de soufre, taux de sodium) a permis de sélectionner une gamme de composition – assez restreinte – pour laquelle le traitement est efficace. Il a été démontré que la présence de sodium était essentielle mais qu'en trop forte concentration, il empêchait le potentiel d'être stabilisé en surface. De même un trop fort taux de soufre l'annihile. En s'appuyant sur l'étude Raman précédente, nous avons suggéré que la présence de nombreuses liaisons homopolaires S-S permettrait aux charges de relaxer plus facilement dans les verres à fort taux de soufre. Et finalement, la stabilité temporelle de ce potentiel a été mise en avant en réalisant deux mesures à deux ans d'intervalle qui permettent toutes deux de distinguer une structuration du potentiel. Ces travaux sont très encourageants et peuvent ouvrir de nouvelles possibilités quant à la combinaison de fonctionnalités optiques et électriques sur une même surface.

4. Dissolution sélective des verres après impression poling

Intéressons-nous maintenant au deuxième axe de recherche sélectionné ici : la structuration de la surface des verres par dissolution sélective.

Pour de nombreuses applications, le contrôle de la mise en forme d'un matériau est un point clef. En particulier, la maîtrise de sa topologie à des échelles de l'ordre de la longueur d'onde (échelle micro ou nanométrique) permet d'envisager la conception de dispositifs optiques tels que des éléments de diffraction,^[33] des surfaces antiréfléchissantes,^[34] des guides d'ondes,^[35] des surfaces plasmoniques^[36] ou encore des métalentilles ou métasurfaces.^[37,38] De multiples procédés sont envisageables pour structurer la surface des matériaux ; les techniques de lithographie, héritées du domaine de la microélectronique, font partie des plus communes. Il s'agit d'un procédé en plusieurs étapes qui demande de structurer par irradiation une couche sacrificielle de résine photosensible qui permettra de détruire sélectivement la surface du matériau de façon à générer des structures comme, par exemple, le guide d'ondes présenté dans les travaux de Han *et al.*^[35] Des techniques de nano-impression lithographique ont été développées dans les années 90^[39] permettant de générer à bas coût des structures en dessous de 25 nm sur de grandes surfaces. Elles diffèrent de la lithographie classique dans le sens où un moule est utilisé pour structurer directement le matériau d'intérêt (en général des résines polymères). Ce moule génère un contraste d'épaisseur et les zones les plus compressées sont préférentiellement détruites dans un second temps. C'est par cette technique que Kohoutek *et al.* ont pu structurer la surface d'un verre chalcogénure d'arsenic soufre et ainsi fabriquer un réseau de diffraction. Il a été nécessaire pour les auteurs de chauffer le système à 5 °C en dessous de la température de ramollissement (soit 225 °C) pour imprimer les motifs.^[40] Cependant, pour des verres à plus haute T_g , la pression et la température nécessaires pour réaliser l'impression deviennent hautes ce qui engendre plusieurs problèmes : des coûts supérieurs, des difficultés à imprimer sur des surfaces importantes ainsi qu'une réduction des durées de vie des moules utilisés.^[41-43] Cette difficulté est contournée par Takagi *et al.* par l'application d'un champ électrique et la transformation du moule en anode. Si les tensions que ces derniers appliquent sont seulement de l'ordre de la centaine de volts et que la pression est aussi l'une des forces motrices, le procédé de nano-impression électrostatique présente beaucoup de similitudes avec le traitement de polarisation thermique. Aussi, l'équipe de Brunkov et Lipovskii démontre dans le même temps un contrôle de la topologie de verres silicates et de verres nano-composites par poling thermique.^[44-46] Cependant, les reliefs ainsi obtenus ne sont que de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui est insuffisant pour, par

exemple, réaliser des réseaux de diffraction de bonne efficacité. Ikutame *et al.* proposent de suivre le traitement d'une attaque chimique^[43] ; ils obtiennent ainsi des reliefs huit fois supérieurs à ceux sans attaque chimique.

Les études concernant l'attaque chimique sur des verres polarisés thermiquement, bien que n'étant pas légion, remontent aux débuts du poling thermique. En 1974, Carlson remarque que dans des verres silicates au strontium, la surface polarisée thermiquement est plus résistante aux attaques chimiques de sels d'alcalins.^[47] D'autres auteurs s'appuient sur la différence de vitesse de dissolution entre la zone polée et non polée pour mesurer l'épaisseur de la zone polarisée dans la silice et dans des silicates.^[48,49] Ce n'est que plus récemment que des auteurs s'intéressent à l'attaque chimique post-poling pour réaliser des dispositifs comme des réseaux de diffractions à l'aide d'électrodes structurées.^[50] Les verres silicates traités sont dissouts sélectivement par attaque acide^[51,52] mais les auteurs montrent que la possibilité de faire du *dry etching* est aussi envisageable en passant par un plasma ou par attaque d'ions réactifs.^[52,53] On peut ainsi choisir d'attaquer préférentiellement la zone polarisée ou la zone non polée et, de cette manière, transférer directement le motif de l'électrode à la surface du verre ou bien son négatif.^[52] De façon générale, les marches obtenues par ces techniques sur la seule famille de verre étudiée jusqu'alors (les verres silicates), mesurent entre 0.5 et 1.2 μm .

La dissolution des verres de chalcogénures est étudiée depuis les années 80 ; plus précisément, de nombreux travaux portent sur la réalisation de couches minces par dissolution des verres massifs et spin coating.^[54-57] Il a été démontré que les verres au soufre étaient dissouts de façon efficace dans des solvants aminés tels que l'éthylène diamine (EDA). De plus, les travaux de Lepicard *et al.*^[1-3] mais aussi les résultats présentés précédemment dans ce chapitre ont mis en évidence que l'impression poling donnait de bons résultats sur la famille de verres étudiée ici. En particulier, on retrouve une répartition spatiale du sodium, des modifications structurales ainsi que des modifications d'indice de réfraction correspondant au motif de l'anode structurée. Il apparaît donc intéressant de tenter de transférer le principe de la dissolution sélective post-poling des silicates mis en avant depuis 2016^[50-52] aux verres Ge-Sb-S-Na étudiés dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous étudierons l'attaque chimique des verres massifs non traités de façon à discuter de l'influence de la composition (une fois encore, taux de soufre et taux de sodium) sur la vitesse de dissolution. Nous nous intéresserons ensuite à la dissolution des verres polarisés thermiquement avec une électrode homogène en se focalisant sur trois compositions (à taux de soufre et/ou taux de sodium assez différents) à savoir A-Na₂, C-Na₂ et C-Na_{5.5}. Enfin, nous étudierons l'attaque chimique sélective sur ces mêmes verres polarisés

avec une électrode structurée. Ainsi, dégagerons-nous les différents paramètres à l'origine de la dissolution sélective post-poling de ces verres afin de les optimiser pour contrôler les structures générées en surface dans l'intention les adapter à des applications spécifiques.

On notera que dans cette section, un seul type de solvant a été testé, l'EDA. Chaque fois qu'il sera fait référence au solvant, il s'agira d'EDA à 15 % volumique dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). De plus, les verres polarisés thermiquement dans cette section ont tous subi un traitement à 170 °C, 3 kV pour des échantillons épais de 1 mm, sous azote pendant 30 minutes. D'autres conditions de traitement ont aussi été testées (290 °C, 900 V) mais l'étude systématique de ces paramètres sur la dissolution n'a pas encore été réalisée ; nous nous fixerons donc à celles susmentionnées. On notera aussi que des informations supplémentaires sur les verres étudiés dans cette section peuvent être trouvées dans l'Annexe 4.

4.1. Dissolution des verres massifs

Les échantillons de verres (d'un centimètre carré de surface et d'un millimètre d'épaisseur) préalablement polis jusqu'à obtenir une qualité optique ont été pesés avec une microbalance (précise au centième de milligramme). Ils ont ensuite été placés au bain à ultrasons dans le solvant. Après un temps donné passé immergés, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés et pesés avant d'être de nouveau placés dans le solvant. L'évolution de la différence entre la masse initiale et la masse mesurée après chaque bain – c'est-à-dire la masse dissoute – est représentée en fonction du temps pour chacun des échantillons étudiés Figure V-11. La Figure V-11a présente l'évolution en fonction du taux de soufre pour un même taux de sodium (2 at.%) ; sur la Figure V-11b il s'agit de différents taux de sodium en gardant constant le rapport entre les autres éléments du verre.

Il peut être utile de souligner que pour des temps longs au bain à ultrasons, une augmentation de la température du bain est observée (non contrôlée – bain entre 30 et 50 °C). L'influence de celle-ci n'a pas été étudiée précisément toutefois, les verres présentés dans chacun des graphiques de la Figure V-11 ont été dissouts à la suite, donc à des même températures et restent comparables entre eux. Cela peut en revanche expliquer pourquoi les points du B-Na₂ de la Figure V-11a et du B-Na₂ de la Figure V-11b ne se superposent pas parfaitement, de même, qu'une relation linéaire ne soit pas obtenue Figure V-11b.

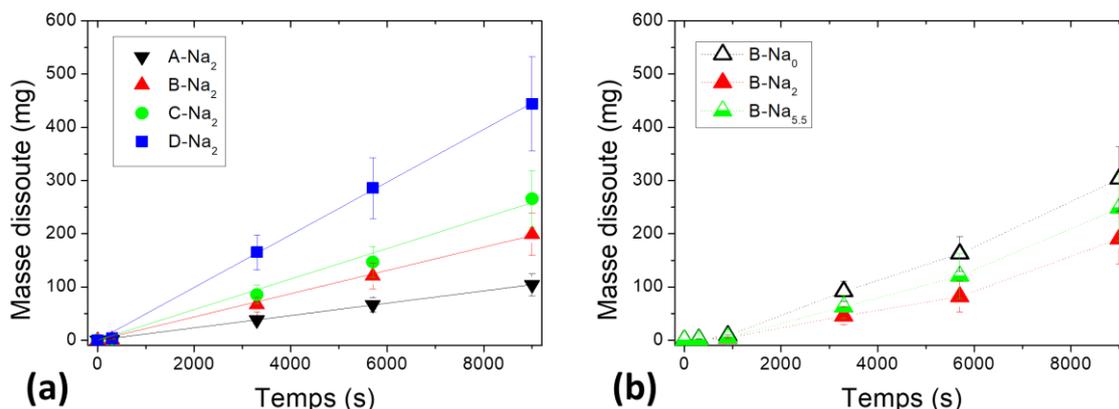


Figure V-11. : Masse dissoute pour des échantillons de 1 cm^2 dans le mélange EDA/DMSO au cours du temps (a) en fonction du taux de soufre (i.e. du rapport Ge/S) – les lignes correspondent à des régressions linéaires et (b) en fonction du taux de sodium avec un rapport entre les autres éléments constant – les pointillés sont un guide pour les yeux.

Il apparaît très clairement dans la Figure V-11a que, plus le taux de soufre est haut, plus la vitesse de dissolution est importante. L'échantillon D-Na₂ se dissout environ quatre fois plus rapidement que le verre de composition stœchiométrique (A-Na₂). Dans la Figure V-11b, la vitesse de dissolution ne suit pas la composition de façon aussi évidente : le verre sans sodium (B-Na₀) est dissout plus rapidement que les deux autres, lorsque le taux de sodium augmente (B-Na₂), on observe une diminution de cette vitesse et une augmentation lorsque le taux de sodium devient plus important (B-Na_{5.5}). Il apparaît donc que les verres sans sodium sont dissouts plus rapidement que les verres avant ; n'ayant à disposition que deux taux de sodium différents, il est difficile d'en dire plus. En revanche, il est intéressant de remarquer que les variations de vitesses de dissolution en fonction du taux de sodium sont moins prononcées qu'en fonction du taux de soufre : entre B-Na₀ et B-Na₂, on n'observe qu'un facteur 1.6.

4.2. Dissolution des verres polarisés de façon homogène

Intéressons-nous maintenant à la dissolution des échantillons polarisés. Trois compositions ont été choisies pour mettre en évidence les différents facteurs impliqués. Tout d'abord, deux verres présentant le même taux de sodium (2 at.%) mais des taux de soufre très différents ont été choisis : A-Na₂ et C-Na₂ ; ensuite, un verre présentant un fort taux de sodium initial, C-Na_{5.5}. Les échantillons ont été polarisés dans les mêmes conditions avec une électrode homogène (carré de 0.5 cm de côté) constituée d'une couche mince de platine déposée sur une lame de microscope (un dépôt d'or permet d'assurer le contact).

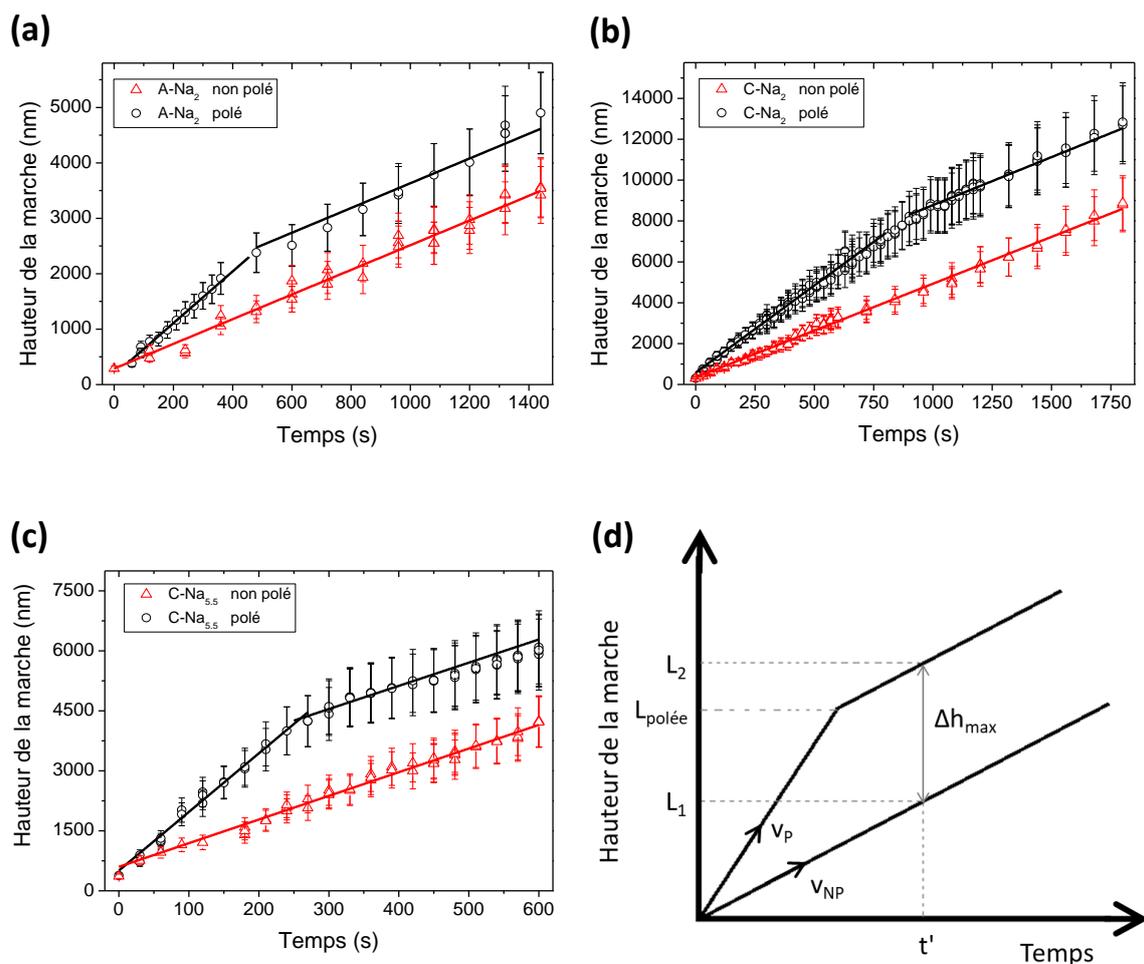


Figure V-12. Hauteur de la marche (Δh) entre le dépôt d'or protecteur et la surface du verre (a) A-Na₂, (b) C-Na₂, (c) C-Na_{5.5} en fonction du temps de dissolution dans le mélange EDA/DMSO. Les points correspondent aux épaisseurs mesurées aux différents temps, les lignes à des régressions linéaires. Les courbes et les points rouges correspondent aux échantillons non traités ; les courbes et points noirs aux échantillons polarisés thermiquement avec une électrode homogène en platine. (d) Schéma mettant en évidence quelques grandeurs clés : $L_{polé}$, l'épaisseur de la zone polée, v_P et v_{NP} , les vitesses de dissolution de la zone polée et de zone non polée et Δh_{max} , la hauteur maximale atteignable entre la zone polée et la zone non polée.

Dans le cas présent, il s'agit d'étudier la dissolution de la zone polarisée – soit une zone de 25 mm² et profonde de quelques microns. Il apparaît alors évident que la méthode employée dans la section précédente (mesure des masses au cours du temps d'immersion dans le solvant) n'est plus adaptée. Suivant la méthodologie adoptée dans les travaux de Reduto *et al.*^[51] il a été choisi de protéger une partie de l'échantillon avec un dépôt métallique – de l'or dans notre cas puisque nous y avons facilement accès – et de mesurer la hauteur de la marche entre la zone protégée par le dépôt d'or et le reste du verre.

Les échantillons partiellement protégés (polarisés thermiquement ainsi que non traités pour comparaison) ont été plongés dans le même solvant que précédemment pour des temps allant de 30 s à 2 min, puis rincés et séchés. La hauteur de la marche (Δh) a ensuite été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. Ces opérations ont été répétées jusqu'à atteindre des temps d'immersion allant de 10 à 30 min selon les échantillons. De plus, il est important de préciser qu'ici, l'immersion dans le solvant n'a pas été accompagnée d'ultrasons, cela risquant de détériorer le dépôt d'or. L'évolution de la hauteur entre la zone protégée et l'échantillon en fonction du temps immergé dans le solvant est présentée pour chacune des compositions retenues Figure V-12.

En rouge, on trouve le cas de l'échantillon vierge (non traité) et en noir, celui des verres polés. On remarque tout d'abord, pour chacune des compositions, une évolution linéaire de Δh pour les échantillons non traités ; cela est en accord avec ce qui a été observé dans le cas de la mesure de la masse dissoute. Ensuite, pour les échantillons polarisés thermiquement, on observe deux pentes clairement identifiables. L'échantillon est d'abord dissout rapidement, puis, arrivé à une certaine épaisseur, la vitesse de dissolution diminue pour devenir celle de l'échantillon non traité. Il apparaît ainsi, que la zone polée est dissoute plus rapidement que la zone non polée et que l'épaisseur à laquelle a lieu le changement de pente (i.e. changement de vitesse) correspond à l'épaisseur de la zone polée ($L_{\text{polée}}$) comme représentée dans le schéma de la Figure V-12d.

Ces remarques permettent d'extraire pour chacun des échantillons les grandeurs suivantes : l'épaisseur de la zone polée ($L_{\text{polée}}$), la vitesse de dissolution de la zone polée (v_P) ainsi que celle du verre sans traitement (soit de la zone non polée, v_{NP}). Elles sont répertoriées dans le Tableau V-II.

On observe en premier lieu des épaisseurs $L_{\text{polée}}$ assez différentes d'un échantillon à l'autre : A-Na₂ présente la plus faible épaisseur avec 2.4 μm puis C-Na_{5.5} avec 4.3 μm et enfin la plus épaisse pour C-Na₂ de 8.0 μm . L'incertitude sur ces mesures a été évaluée à environ 10 % et ainsi l'évolution décrite est bien significative.

Dans ses travaux de thèse, A. Lepicard^[1] a réalisé les profils SIMS de verres de compositions proches de celles étudiées ici pour différents taux de sodium (2 et 5.5 at.%). Pour ces deux verres, tous deux polés dans les mêmes conditions (mais dans des conditions différentes des nôtres), il a mesuré les profils de concentration du sodium. Les profils obtenus révèlent une épaisseur vidée de sodium (directement assimilable à la zone polée) de 8 μm pour le verre à 2 at.% de sodium et de 6 μm pour celui à plus fort taux de sodium (5.5 at.%).

De plus, dans le Chapitre III, nous avons mis en avant dans les verres BPN, des épaisseurs de zone polée diminuant lorsque le taux de sodium augmente.

Ces remarques confortent la validité des résultats présentés Figure V-12 : d'une part, par notre méthode de dissolution et mesure de marche, nous retrouvons des épaisseurs de l'ordre de grandeur de celles mesurées par SIMS et d'autre part une diminution de l'épaisseur avec l'augmentation du taux de sodium est aussi une observation raisonnable.

Regardons maintenant les vitesses de dissolution des verres non traités. C-Na₂ est dissout environ deux fois plus vite que A-Na₂ ; de C-Na₂ à C-Na_{5.5} la vitesse de dissolution augmente mais faiblement. Ces résultats sont bien cohérents avec ceux obtenus avec la mesure de la masse dissoute (Figure V-11) : une dissolution plus rapide des verres à forts taux de soufre a lieu tandis que le taux de sodium a une influence moins prononcée sur cette vitesse.

Tableau V-II. Grandeurs clefs extraites des graphiques de la Figure V-12 : épaisseur de la zone polée, vitesse de dissolution de la zone polée, et de la zone non polée ainsi que le rapport de ces deux vitesses et la hauteur de la marche maximale estimée grâce à l'équation (V-1).

	$L_{\text{polée}} (\mu\text{m})$	$V_P (\text{nm/s})$	$V_{NP} (\text{nm/s})$	$\frac{V_P}{V_{NP}}$	$\Delta h_{\text{max}} (\mu\text{m})$
A-Na ₂	$2.4 \pm 10 \%$	$4.7 \pm 10 \%$	$2.2 \pm 10 \%$	2.1	$1.3 \pm 10 \%$
C-Na ₂	$8.0 \pm 10 \%$	$8.5 \pm 10 \%$	$4.7 \pm 10 \%$	1.8	$3.6 \pm 10 \%$
C-Na _{5.5}	$4.3 \pm 10 \%$	$14.7 \pm 10 \%$	$5.8 \pm 10 \%$	2.5	$2.6 \pm 10 \%$

L'un des objectifs de cette étude est de maximiser le contraste de topologie, par exemple, pour faire des réseaux de diffraction efficaces. La grandeur sur le schéma de la Figure V-12d caractéristique de la taille maximale des structures que l'on peut envisager obtenir est Δh_{max} . À partir du schéma en question et des grandeurs reportées dans le Tableau V-II, on peut calculer Δh_{max} comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{max}} &= L_2 - L_1 \\ L_1 &= v_{NP} \cdot t' \\ L_2 &= L_{\text{polée}} + \left(t' - \frac{L}{v_P} \right) v_{NP} \\ \Delta h_{\text{max}} &= L_{\text{polée}} \left(1 - \frac{v_{NP}}{v_P} \right) \end{aligned} \quad (\text{V-1})$$

Il apparaît alors que deux paramètres sont essentiels pour obtenir des structures hautes : une épaisseur polée la plus grande possible (elle limite la taille maximale possible) ainsi qu'une grande différence de solubilité de la zone polée et de la zone non polée. Deux échantillons semblent être de bons candidats pour obtenir de hautes marches entre la zone polée et la zone

non polée : C-Na₂, qui présente une épaisseur polée importante ainsi que C-Na_{5.5} qui présente une très forte différence de solubilité entre les deux zones.

Pour chaque échantillon, la valeur calculée de Δh_{\max} est reportée dans le Tableau V-II. Dans les conditions de l'expérience (pour rappel, sans ultrasons), la plus haute marche atteignable est prédite pour C-Na₂ (épaisseur polée la plus forte) avec 3.6 μm , suivie, en effet, par celle de C-Na_{5.5} (différence de dissolution la plus importante) avec 2.6 μm .

Cependant, en regardant les Figure V-12b et Figure V-12c, on se rend compte que pour C-Na₂, Δh_{\max} ne sera atteinte qu'à des temps de dissolution longs tandis que C-Na_{5.5} devrait atteindre une marche maximale à des temps plus courts.

De façon à vérifier ces hypothèses, il convient de se préoccuper des verres après impression poling, c'est-à-dire polarisés avec une électrode structurée.

4.3. Dissolution des verres après impression poling

Un échantillon de chacune des compositions sélectionnées a été polarisé thermiquement dans les mêmes conditions que celles employées précédemment. Seule l'électrode diffère ; elle est cette fois, constituée de carrés de 40 μm de côtés non conducteurs séparés par des bandes de platine de 10 μm . De même que dans le reste de ce chapitre, on définit une zone en contact (EC) avec la partie métallique et une zone sans contact (SC) c'est-à-dire en contact avec le carré non conducteur. Les échantillons ainsi polarisés ont été coupés en quatre morceaux, placés au bain à ultrasons dans le mélange EDA/DMSO pendant 60 ou 300 secondes puis rincés et séchés. Les profils AFM ont ensuite été réalisés pour chaque temps (sans immersion dans le solvant ou $t=0$, $t=60$ et $t=300$ s). Le profil est tracé d'une zone SC à une autre en passant par la zone EC (c'est-à-dire, environ, d'un milieu de carré à un autre).

Les profils AFM ainsi obtenus sont présentés Figure V-13a. Pour plus de clarté, des lignes en pointillées ont été tracées : elles correspondent à la position des bords de l'électrode durant le traitement (de -5 à 5 μm). De plus, Figure V-13b est tracée la hauteur maximale du profil en fonction du temps de dissolution pour chaque échantillon – un point à 1200 s (20 min y a été ajouté).

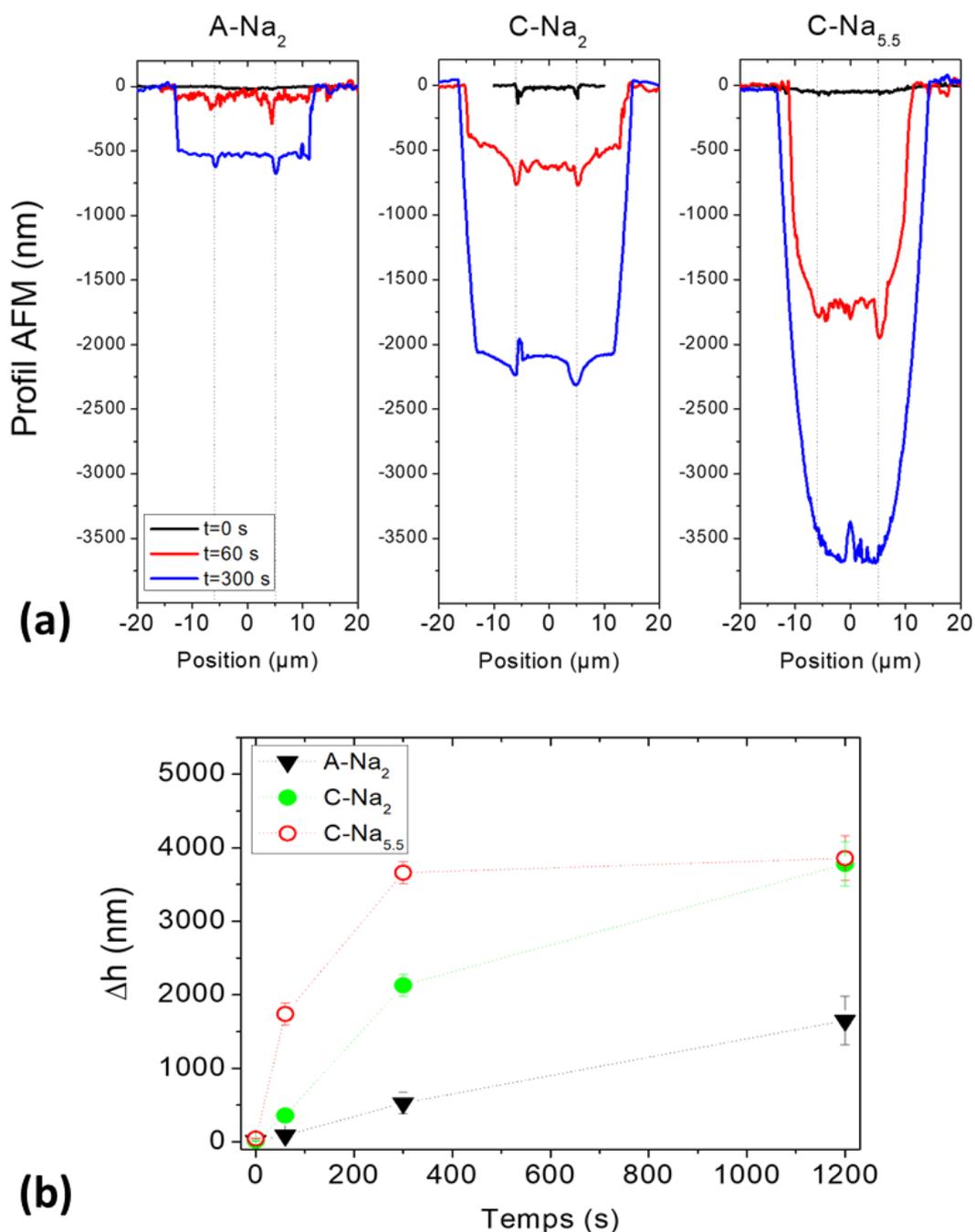


Figure V-13. (a) Profils AFM de la surface des verres A- Na_2 , C- Na_2 et C- $\text{Na}_{5.5}$ polarisés thermiquement avec une électrode structurée constituée de carrés de $40 \mu\text{m}$ de côté séparés par des bandes de $10 \mu\text{m}$ de platine. La zone entre les lignes en pointillées (entre -5 et $5 \mu\text{m}$) correspond à la zone de l'échantillon en contact avec le métal pendant le traitement. En noir est présenté le profil juste après le traitement de polarisation thermique et en rouge (respectivement en bleu), après 60 s (respectivement 300 s) de dissolution dans le mélange EDA/DMSO avec agitation (ultrasons). (b) Hauteur de la marche, Δh , pour les différents échantillons en fonction du temps ; les pointillés sont un guide pour les yeux.

On observe en premier lieu que, juste après le traitement ($t=0$ s), l'échantillon est relativement plan. Pour être précis, on retrouve des structures d'une dizaine de nanomètres de hauteur déjà observées dans d'autres systèmes^[46,58] ainsi que dans l'étude du potentiel de surface dans ce chapitre mais qui, cette fois, sont négligeables face à celles observées après immersion dans le solvant. On peut aussi relever la présence d'effets de bords notamment avec les deux pics que l'on observe bien pour l'échantillon C-Na₂ juste après le traitement et qui sont parfaitement localisés au niveau des lignes pointillées (limites de la portion métallique de l'électrode). Ces observations sont bien cohérentes avec celles faites dans la section précédente de ce chapitre.

Après immersion dans le solvant, la zone EC avec la partie métallique est préférentiellement attaquée par le solvant comme prédit par les expériences sur les échantillons polarisés de façon homogène. Toutefois, la zone préférentiellement dissoute ne se limite pas à la zone EC mais à environ 5 μm de plus de part et d'autre de cette dernière. Cela correspond à la zone dans laquelle le sodium a été retiré sous l'effet du traitement comme l'ont révélé les cartographies Raman Figure V-6c et le profil d'intensité Raman Figure V-6d. Pour rappel, cela s'explique par le fait que, lors d'un traitement de polarisation avec une électrode structurée, le poling n'est pas seulement effectif dans la profondeur mais aussi dans le plan sur une certaine distance (de l'ordre de quelques microns selon les conditions de traitement ou le type de matériau polarisé).^[3,51,59,60] Si cet effet peut être très intéressant, il apparaît aussi qu'il peut limiter la proximité des structures générées et donc potentiellement les applications envisageables. Cependant, comme le présentent Lepicard *et al.*, les paramètres de traitement ont une influence sur ces effets de bords et devraient donc pouvoir être optimisés pour obtenir des distance entre les structures plus petites que celles présentées ici.^[3]

On observe la formation d'une structure de plus en plus profonde avec le temps pour tous les échantillons. L'échantillon A-Na₂ présente très clairement la structure la plus petite en plafonnant à 0.5 μm à 300 s. Au bout de 300 s, on obtient une profondeur d'environ 2.1 μm pour C-Na₂ et de 3.7 μm pour C-Na_{5.5}.

En regardant la Figure V-12b, on peut voir que la hauteur de la structure de l'échantillon C-Na_{5.5} atteint un palier après 300s : en effet, entre 300 et 1200 s, elle n'augmente que de 3.7 à 3.8 μm . En revanche, l'échantillon C-Na₂ montre une augmentation de hauteur de marche plus importante allant jusqu'à égaler celle de C-Na_{5.5} : entre 300 et 1200 s, elle augmente de 2.1 à 3.7 μm soit une augmentation de 1.6 μm contre 0.1 pour C-Na_{5.5}.

Cette observation est cohérente avec les évolutions constatées sur les échantillons polarisés de façon homogène dans la Figure V-12. La plus forte différence de vitesse de

dissolution entre les zones EC et SC du verre C-Na_{5.5} a pour effet de générer des structures profondes à des temps d'immersion courts (en dessous de 300 s). Pour l'échantillon C-Na₂, la différence de vitesse de dissolution est moins importante, cependant, l'épaisseur de la zone polée est plus grande (8.0 μm contre 4.3 pour C-Na_{5.5} – voir Tableau V-II). Ainsi, des temps de dissolution plus importants lui sont nécessaires pour atteindre les mêmes tailles de structures. En revanche, pour l'échantillon A-Na₂, pour lequel la différence de vitesse de dissolution est modérée et l'épaisseur de la zone polée est peu importante (2.4 μm), la taille des structures reste faible même au bout de 1200 s (1.6 μm).

On notera que la hauteur de la marche de l'échantillon A-Na₂ augmente moins rapidement entre 300 et 1200 s qu'entre 0 et 300 s ; on peut donc penser qu'elle est presque stabilisée. Cela correspond à un Δh_{max} de 1.6 μm peu éloigné de celui prédit par notre calcul Tableau V-II (1.3 \pm 0.1 μm). Rappelons qu'un potentiel effet des ultrasons et de la température peut jouer un rôle et expliquer la différence entre la valeur prédite et celle mesurée. L'augmentation de la vitesse de dissolution avec l'agitation a d'ailleurs déjà été démontrée dans les verres As-S.^[61]

Un dernier point qu'il est intéressant de relever concerne la forme des structures. Si l'on compare les profils du C-Na₂ et du C-Na_{5.5} de la Figure V-13a, on remarque que le premier a une allure rectangulaire (bords abrupts, angles presque droits) tandis que le deuxième présente un profil plus lissé et arrondi. Ainsi, il est possible, en fonction de la composition du verre, de choisir la morphologie des structures générées pour éventuellement l'adapter à une application donnée. En guise d'exemple nous présentons Figure V-14 la topologie mesurée par AFM de différents types de structures obtenues après poling et dissolution. À ce stade, il ne s'agit pas d'un paramètre bien contrôlé mais ces résultats préliminaires montrent que des formes différentes peuvent être atteintes par ce procédé. Il est aussi très envisageable, comme évoqué au-dessus, que les paramètres du traitement (température, tension), ayant une influence sur les profils de composition,^[3] permettent aussi une maîtrise de la forme de ces structures.

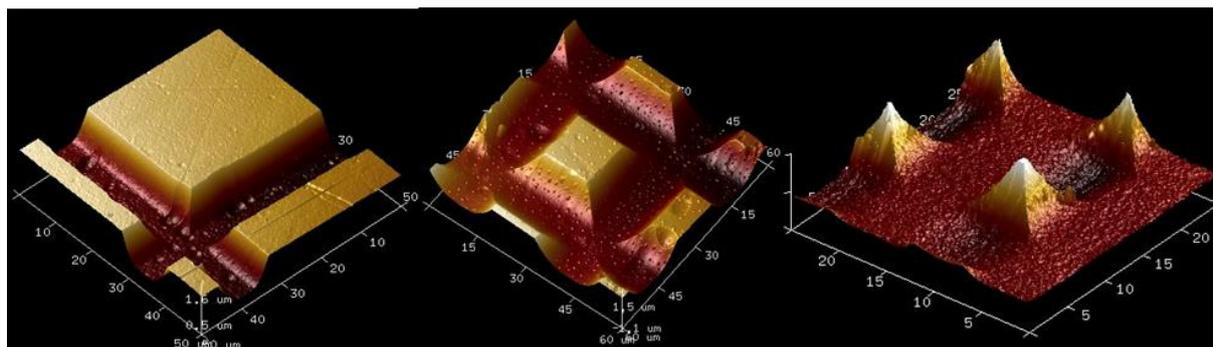


Figure V-14. Topographies mesurées par AFM d'un échantillon de composition B auquel ont été ajoutées 3 mol.% de Na_2S polé à 210 °C et 900 V à différents temps de dissolution illustrant la possibilité d'obtenir des morphologies différentes par ce procédé de poling/dissolution (les échelles sont en microns).

4.4. Discussion

Nous avons observé dans les verres Ge-Sb-S-Na, la possibilité d'obtenir une surface structurée présentant des marches allant jusqu'à quatre microns de hauteur. Ces hauteurs sont bien plus importantes que ce qui a déjà été observé dans les silicates.^[50–53] Discutons des différents paramètres à l'origine de cette dissolution sélective de façon à mettre en lumière les leviers accessibles pour contrôler les structures réalisées.

4.4.a. *Influence du taux de soufre*

Penchons-nous tout d'abord sur l'influence de la composition initiale des verres et en premier lieu sur l'influence du taux de soufre. L'étude Raman a démontré que, plus la quantité de soufre dans le verre était importante, plus le nombre de liaisons homopolaires S-S était grand. Il n'y a pas de liaisons S-S dans le verre stœchiométrique (composition A) puisqu'un seul atome de soufre lie les entités structurales du verre (pyramides $\text{SbS}_{3/2}$ et tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$). En ajoutant du soufre, les interconnexions se font via plusieurs atomes de soufre, des chaînes S_n sont créées ainsi que des anneaux S_8 pour les fortes concentrations de soufre.

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de cette section, la synthèse de couches minces de chalcogénures par dissolution et spin-coating a été beaucoup explorée dans le but notamment de fabriquer de nouveaux composants photoniques planaires. À cet effet, les mécanismes de dissolution de ces verres dans les solvants aminés ont été les objets de plusieurs études.^[54,61–64] Elles nous renseignent sur le fait que les liaisons homopolaires S-S sont attaquées de façon privilégiée par les solvants aminés.^[61] Dans les verres présentant le plus fort taux de ces liaisons, la dissolution se ferait donc de façon plus rapide. C'est précisément ce que

l'on observe avec une dissolution du verre stœchiométrique (composition A) relativement lente et une vitesse de dissolution augmentant avec le taux de soufre.

4.4.b. Influence du taux de sodium

L'effet de l'ajout de sodium sur la vitesse de dissolution est plus difficile à appréhender : tout d'abord son influence semble être moins marquée que celle du soufre et, ensuite, l'évolution de la vitesse de dissolution ne suit pas la composition. L'ajout de sodium ralentit tout d'abord la vitesse de dissolution, puis à partir d'une certaine concentration, l'augmente. Les verres contenant du sodium dans la gamme de composition explorée se dissolvent tout de même toujours moins vite que les verres sans sodium.

Dans l'étude Raman, nous évoquons la possibilité que le sodium vienne se placer à proximité des liaisons homopolaires S-S et stabilise leur charge. On peut alors penser que ces liaisons, une fois stabilisées, seront plus difficilement attaquées par le solvant.

À plus fort taux de sodium, la durabilité diminue de nouveau (vitesse de dissolution augmente). Il est possible que, à plus fort taux de sodium, celui-ci vienne se placer dans des sites différents. Nous n'avons cependant pas suffisamment d'informations pour discuter cela. Dans ce but, il faudrait étudier une gamme de composition en sodium plus importante et pourquoi pas utiliser des techniques de caractérisation structurales différentes par exemple de l'infrarouge lointain pour observer le sodium dans son site.

En revanche, il apparaît clairement que l'effet du taux de sodium sur la vitesse de dissolution est moins prononcé que celui du soufre.

4.4.c. Influence du poling : composition, structure, densité ?

Cette étude a montré que la zone polée se dissolvait plus rapidement que le verre inchangé. Lors du poling, comme l'a suggéré l'étude Raman, le verre se réarrange pour présenter une structure proche de celle d'un verre sans sodium. Les spectres Raman dans la zone polée et la zone non polée ainsi que le spectre Raman différence pour les trois compositions étudiées dans cette section sont présentés Figure V-15.

On retrouve en effet des évolutions similaires à celles de la Figure V-5. Notons que les variations de l'amplitude du spectre différence s'expliquent principalement par le fait que les épaisseurs des zones polées varient beaucoup d'un échantillon à l'autre : la zone non polée est aussi sondée dans le cas des couches les plus fines.

Comme nous venons de l'évoquer, sans traitement de polarisation, le verre sans sodium se dissout plus vite que le verre avec sodium. Cela ne suffit pourtant pas pour expliquer pourquoi la différence de vitesse de dissolution entre zones polée/non polée du C-Na_{5.5} est plus

importante que celle du C-Na₂. En effet, en considérant le graphique de la Figure V-11b qui présente la masse dissoute au cours du temps pour des verres non traités et de taux de sodium différents, on remarque que la différence de vitesse de dissolution entre le verre sans sodium et le verre à 2 at.% est plus grande que entre le verre sans sodium et le verre à 5.5 at.%. On voit donc que, si la composition était le seul effet entrant en jeu, on devrait obtenir une différence de vitesse de dissolution zone polée/zone non polée plus importante pour C-Na₂ que C-Na_{5.5}.

De plus, nous concluons plus haut que le sodium n'a qu'un impact limité sur la variation de la vitesse de dissolution. Il faut donc trouver une explication autre que la composition du verre pour comprendre pourquoi la zone polée est dissoute de façon préférentielle.

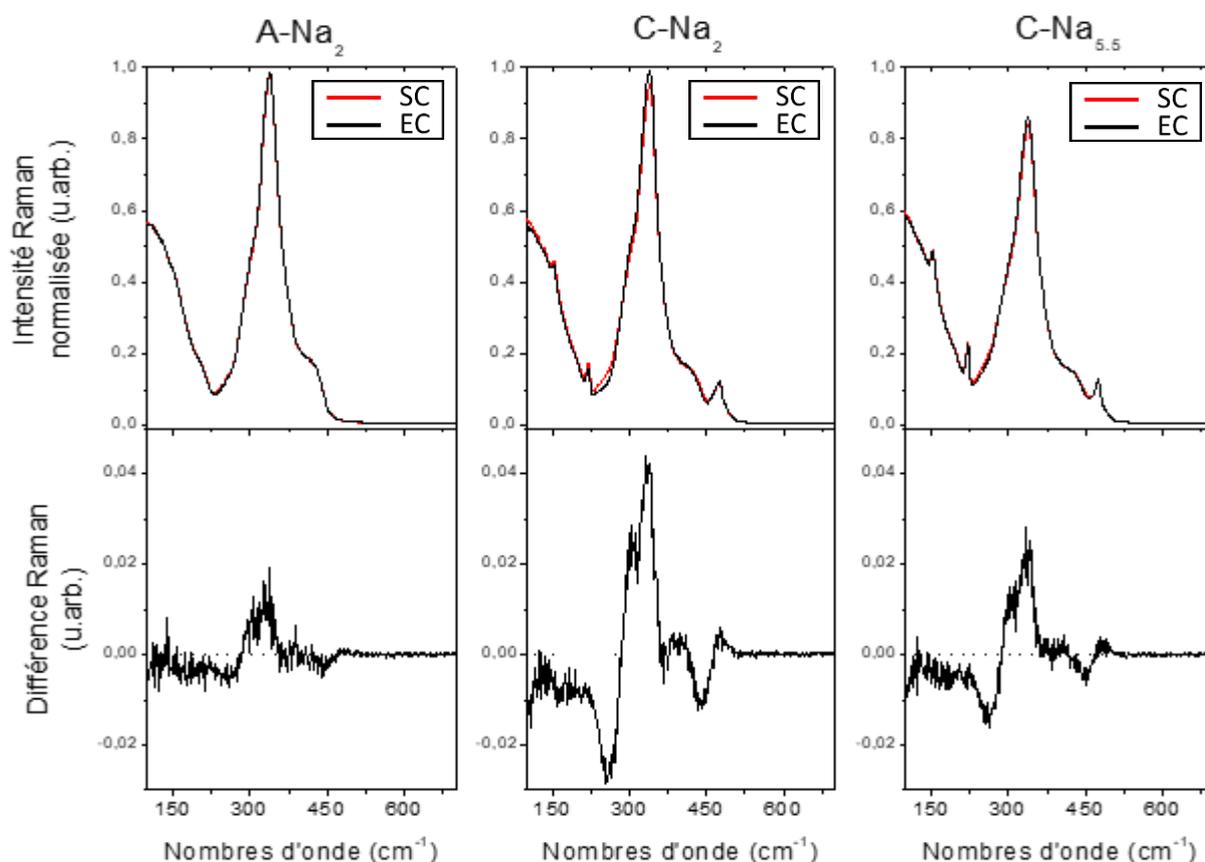


Figure V-15. (haut) Spectres Raman extraits des zones sans contact (SC) en rouge et en contact (EC) en noir avec l'électrode au court du poling des verres A-Na₂, C-Na₂ et C-Na_{5.5}. (bas) Spectres Raman différence correspondant à la réponse de la zone EC moins SC.

On remarque sur les spectres différence de la Figure V-15 (pour les verres C-Na₂ et C-Na_{5.5}) que la bande attribuée aux liaisons S-S dans les chaînes S_n est positive (474 cm⁻¹). La zone polée présente donc une plus grande quantité de liaisons homopolaires S-S que la zone non polée. Ces entités, comme nous l'avons vu, sont préférentiellement attaquées par les solvants aminés. Il s'agit d'un deuxième argument pouvant expliquer la dissolution sélective de la zone polée.

Le troisième et dernier argument que nous mettrons en avant est celui d'une diminution de la densité du verre induite par le poling.

En effet, dans le Chapitre III, nous avons démontré ce phénomène dans les verres BPN. Cette variation de la densité, proportionnelle au taux de sodium initialement présent dans le verre, était à l'origine de la diminution de l'indice de réfraction lors du traitement. Tentons de démontrer un tel effet dans les verres étudiés dans ce chapitre.

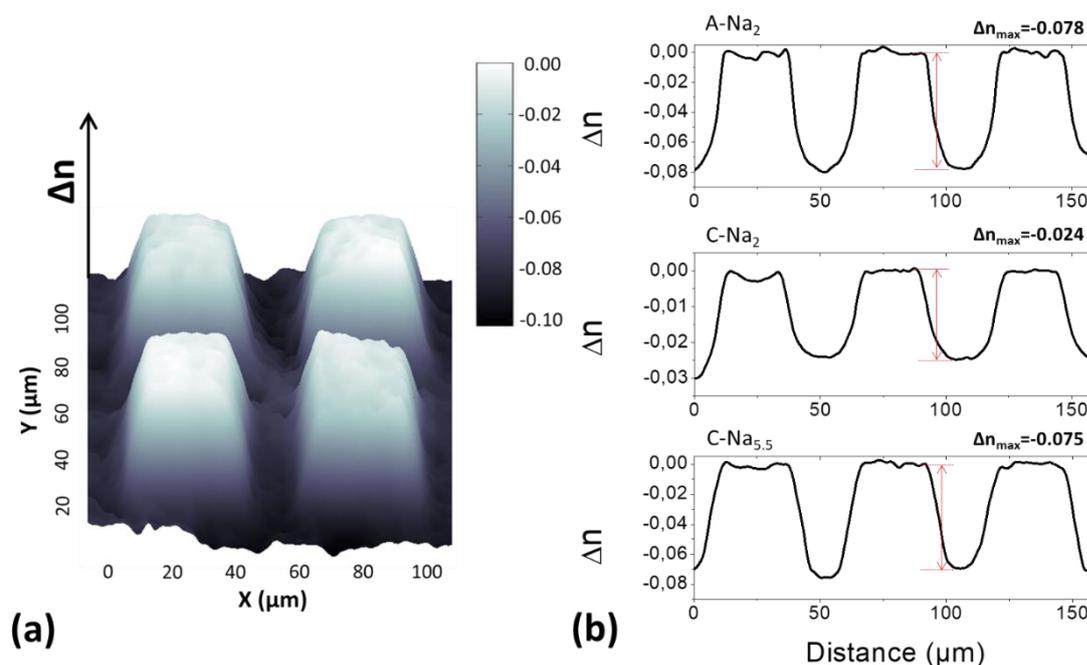


Figure V-16. (a) Cartographie 3D de la variation d'indice mesurée par la caméra PHASICS sur l'échantillon C- $\text{Na}_{5.5}$ polarisé avec une électrode structurée (carrés de $40\ \mu\text{m}$ de côté séparés par des bandes de $10\ \mu\text{m}$ de platine). (b) Profils d'indices obtenus de la même façon pour chacun des trois échantillons polarisés (avec la même électrode).

Nous avons mesuré la variation d'indice de réfraction sur les échantillons polarisés avec une électrode structurée à l'aide d'une caméra PHASICS SID4-bio. Cette caméra permet de mesurer la différence de trajet optique lorsque la lumière traverse l'échantillon. Le trajet optique est impacté par toute variation de l'indice de réfraction, il dépend aussi de l'épaisseur des zones présentant un indice différent. En connaissant l'épaisseur de la zone d'indice différent, on peut remonter à la variation relative de l'indice. Pour ce faire, nous avons considéré que l'épaisseur de la zone polée au niveau des structures était la même que l'épaisseur de la zone polée lors d'un poling homogène. Ainsi, avons-nous pu convertir la différence de trajet optique mesurée

au PHASICS en différence d'indice en utilisant les épaisseurs regroupées dans le Tableau V-II. Cette approximation peut, cependant, être considérée comme une source d'erreur potentielle.

Figure V-16, sont présentés une cartographie de la variation d'indice pour l'échantillon C-Na_{5.5} en guise d'exemple (Figure V-16a) et les profils de variations d'indice pour les trois compositions (Figure V-16b). On observe des variations d'indice maximales de l'ordre de $8 \cdot 10^{-2}$ pour les verres A-Na₂ et C-Na_{5.5} et de $2 \cdot 10^{-2}$ pour le C-Na₂. Ces variations d'indices sont regroupées dans le Tableau V-III accompagnées des indices des verres avant traitement mesurés par couplage dans un prisme. La stratégie adoptée ici est de comparer la variation d'indice entre les verres non traités, avec et sans sodium et les variations induites par le poling thermique. Si l'on obtient une variation de l'indice plus importante par poling, cela implique que la diminution de l'indice ne vient pas seulement d'un effet de composition ou de structure mais aussi d'une diminution de la densité.

Rappelons que les mesures d'EDS (Figure V-2) ont montré que le verre C-Na₀ synthétisé était sous-stœchiométrique en soufre. Nous avons donc dû, pour cet échantillon, récupérer les mesures d'indice présentées par A. Lepicard dans sa thèse.^[1] Le changement d'opérateur peut aussi éventuellement amener de nouvelles sources d'erreurs (pas la même erreur systématique).

Tableau V-III. Indices des verres avant traitement mesurés par couplage dans un prisme. La valeur de () a été récupérée dans la thèse de A. Lepicard et a été extrapolée grâce à une loi de Cauchy à partir des points mesurés par la méthode de l'angle de Brewster ; l'erreur est donc plus importante sur cette mesure. Variation d'indice induite par la composition et variation d'indice mesurée au PHASICS.*

	Indice (1.8 μm)	$\Delta n_{\text{composition}}$	$\Delta n_{\text{max poling}}$
C-Na ₀ *	2.189 ± 0.009	-	-
C-Na ₂	2.218 ± 0.001	-0.029	-0.024
C-Na _{5.5}	2.207 ± 0.001	-0.018	-0.078
A-Na ₀	2.203 ± 0.001	-	-
A-Na ₂	2.237 ± 0.001	-0.034	-0.078

Dans le Tableau V-III sont donc présentés (1) les indices des verres avant traitement, (2) la variation d'indice induite par la composition (X-Na₀-X-Na_{2;5.5}) et (3) la variation d'indice mesurée par poling. On trouve, pour l'échantillon A-Na₂, une variation d'indice induite par poling largement supérieure à celle induite par la composition ; cette différence est encore plus importante pour le verre C-Na_{5.5}. Ce résultat prouve bien que dans cette famille de verres, tout comme dans les verres BPN du Chapitre III, le traitement de polarisation thermique est accompagné d'une diminution de la densité qui est fonction du taux de sodium initial. Notons

qu'à la différence des BPN, les verres (avant poling) étudiés ici présentent un indice plus faible aux faibles taux de sodium ; on a cette fois un effet combiné de la composition et du poling : les variations d'indices obtenues sur ces verres chalcogénures sont donc plus importantes que sur les BPN.

En ce qui concerne le verre C-Na₂, on obtient une variation d'indice similaire, qu'elle soit induite par la composition ou par le poling ; nous n'avons donc pas de preuve d'une possible diminution de la densité. Cependant, de nombreuses approximations ont été faites pour arriver à ce résultat, on peut donc difficilement conclure de façon certaine ; une diminution de la densité a tout de même probablement lieu.

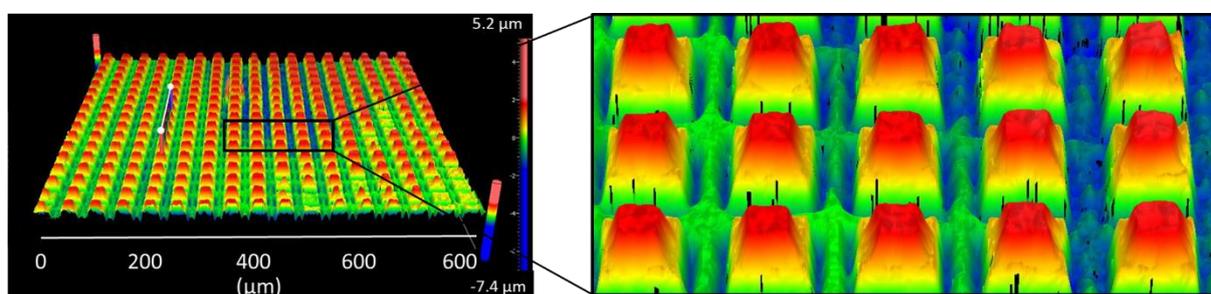


Figure V-17. Variation de topologie mesurée par profilométrie optique sur un échantillon polé de la série B avec 1 at.% de sodium après dissolution.

Nous venons de discuter en détail des différents paramètres à l'origine de la dissolution sélective de la zone polée. Un dernier point reste cependant à aborder. La question de l'efficacité de ce traitement sur de grandes surfaces est essentielle. Elle est illustrée par la Figure V-17, présentant la topologie d'un verre B polé présentant 1 at.% de sodium initialement. Cette mesure a été réalisée par profilométrie optique ce qui permet de regarder de grandes surfaces en une seule mesure. On peut voir que ce procédé est tout à fait adapté à traiter des surfaces de plusieurs centaines de microns de côté (en fait même à l'échelle centimétrique).

4.5. Conclusion de la dissolution sélective

Nous avons démontré la possibilité de contrôler la topologie de verres chalcogénures par un procédé relativement simple et rapide : un traitement de polarisation thermique combiné à une dissolution dans un solvant aminé avec des temps de dissolution courts (quelques secondes à quelques minutes). L'origine de la dissolution sélective de la zone polarisée a été discutée ; plusieurs facteurs combinés jouent un rôle dans la dissolution préférentielle de la

zone polée : sa composition, sa structure (excédent de liaisons S-S) et enfin sa plus faible densité comparée au verre non traité.

Ce procédé permet de structurer, sur de grandes surfaces, la topologie de ces verres en fonction des applications envisagées et ouvre la possibilité d'une fabrication facile de dispositifs optiques tels que des guides d'ondes, des lentilles de Fresnel ou encore des métasurfaces. Les paramètres de traitement devront être optimisés pour prétendre à certaines applications, en particulier si les structures ont besoin d'être très proches les unes des autres, mais nous avons déjà donné quelques pistes ici quant à comment contrôler leur taille et leur forme.

Pour des applications ne nécessitant pas une résolution très fine, ce procédé peut très bien concurrencer les techniques plus classiques de lithographie. Il serait aussi particulièrement intéressant de tenter de transférer ce procédé à des systèmes planaires (couches minces Ge-Sb-S-Na déposées sur du verre).

5. Conclusion

Nous venons de démontrer le contrôle par impression poling de deux propriétés de surface – électrique et chimique – sur des verres de chalcogénure développés pour le poling thermique (verres au sodium).

Le choix des compositions a permis d'étudier séparément l'influence du taux de sodium et du taux de soufre sur les propriétés des surfaces post-traitement. En se basant sur une étude par spectroscopie Raman, des hypothèses quant à l'origine de ces propriétés de surface ont été proposées.

Nous avons mis en avant l'existence d'une petite fenêtre de composition (présence de sodium en faible quantité et taux de soufre proche de la stœchiométrie) au sein de laquelle l'impression poling génère un potentiel électrique stable (plusieurs années) et structuré présentant un changement de signe et une amplitude pouvant aller jusqu'à 9 V. Le fait que les forts taux de soufre et les forts taux de sodium annihilent le potentiel a été expliqué en terme de diffusion/stabilité des charges. (1) Les liaisons S-S faciliteraient la diffusion des charges. (2) Plus le taux de sodium est important, plus le poling induit d'importants déplacements de matière ainsi que des défauts plus nombreux. (3) Aux forts taux de soufre et/ou sodium, les charges pourraient alors diffuser plus profondément dans le verre ce qui expliquerait qu'elles ne soient plus en surface ou bien rencontrer un plus grand nombre de défauts qui les neutraliseraient.

La variation des propriétés chimiques induite par le poling a permis un contrôle de la topologie des verres sur de grandes surfaces (cm^2) avec la formation de structures dont la morphologie peut être adaptée par un choix des compositions, des temps de dissolution et des conditions de traitement. Le rôle de plusieurs paramètres impliqués dans la dissolution sélective de la zone polée a été démontré ; ces paramètres sont les suivants : (1) la composition de la zone polée puisque nous avons montré que les verres sans sodium se dissolvaient plus facilement que ceux avec, (2) sa structure – la zone polée présente une plus grande quantité de liaisons S-S qui sont les liaisons attaquées par le solvant aminé et (3) nous avons montré que la densité diminuait après poling ce qui augmente grandement la vitesse de dissolution.

Les travaux présentés ici permettent d'envisager des perspectives multiples et particulièrement intéressantes.

Ces surfaces peuvent trouver des applications dans le domaine des nouvelles générations de capteurs chimiques et/ou biologiques dont le besoin sociétal dans le domaine de la santé par exemple est important. En effet, la signature spectrale de nombreuses espèces chimiques se trouve dans le moyen infrarouge. La spectroscopie d'absorption IR constitue une technique très

sensible pour détecter et différencier ces espèces. Les verres de chalcogénures qui sont transparents dans cette gamme spectrale sont une plateforme optique de choix pour supporter les technologies de détection infrarouge.

L'un des défis pour la réalisation de ce type de capteurs est d'augmenter la sélectivité moléculaire. C'est-à-dire de forcer les molécules d'intérêt – par exemple un gaz toxique – à se trouver à proximité de la surface pour permettre leur détection grâce à la plateforme optique. Cela peut être réalisé par un greffage moléculaire adapté à l'espèce visée à la surface du verre ce qui rend possible l'attachement sélectif de ces molécules d'intérêt. C'est à cette problématique que peuvent répondre les surfaces chalcogénures électro-actives présentant un potentiel électrique structuré à l'échelle micrométrique oscillant entre des valeurs positives et négatives. En effet, la présence d'un potentiel de surface et, qui plus est, sa structuration peut permettre de greffer de façon sélective les molécules qui serviront de récepteurs aux espèces examinées. Ces procédés ont déjà été démontrés sur des surfaces métalliques.^[21,65,66] L'avantage de les transférer à des diélectriques, en particulier des verres chalcogénures, réside dans le fait que la plateforme optique permet directement la détection ; plusieurs fonctionnalités sont ainsi combinées sur un même composant.

Des travaux sont déjà en cours en collaboration avec le groupe C2m de l'ISM pour réussir à fonctionnaliser ces surfaces.

Le contrôle de la topologie par poling/dissolution démontré ici permettrait quant à lui d'envisager la fabrication de structures photoniques à bas coûts sans passer par des techniques de lithographie. On peut envisager réaliser des guides d'ondes, des réseaux de diffraction ou encore des métalentilles.

Une approche particulièrement intéressante dans le contexte de la photonique intégrée, serait de transférer ces propriétés à des systèmes planaires, c'est-à-dire sous forme de couches minces. On peut même envisager de combiner ces deux propriétés sur une même surface. Nous parlons là des propriétés chimiques (contrôle de la topologie) et électriques mais pourquoi pas les associer aux propriétés optiques du second ordre mises en avant par A. Lepicard. Ainsi, de nombreuses possibilités s'ouvrent pour la création de systèmes multi-échelles et multifonctionnels.

6. Références

- [1] A. Lopicard, Contrôle de La Réactivité Chimique de Surface et Des Propriétés Optiques Dans Les Verres, Thèse de doctorat, Bordeaux, **2016**.
- [2] A. Lopicard, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Opt. Mater. Express* **2018**, 8, 1613.
- [3] A. Lopicard, F. Bondu, M. Kang, L. Sissen, A. Yadav, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 7388.
- [4] A. T. Ward, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4133.
- [5] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, H. A. Six, *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 5134.
- [6] Y. Kawamoto, C. Kawashima, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1511.
- [7] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, R14985.
- [8] P. Masselin, D. Le Coq, A. Cuisset, E. Bychkov, *Opt. Mater. Express* **2012**, 2, 1768.
- [9] L. Koudelka, M. Frumar, M. Pisárčik, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 41, 171.
- [10] P. Mesquida, A. Stemmer, **2001**, 13, 1395.
- [11] R. M. Schaffert, C. D. Oughton, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 991.
- [12] H. O. Jacobs, *Science* **2001**, 291, 1763.
- [13] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, L. Ressier, *ACS Nano* **2011**, 5, 4228.
- [14] H. O. Jacobs, S. A. Campbell, M. G. Steward, *Adv Mater* **2002**, 5.
- [15] L. Ressier, E. Palleau, C. Garcia, G. Viau, B. Viallet, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2009**, 8, 487.
- [16] H. Fudouzi, M. Kobayashi, N. Shinya, *J. Nanoparticle Res.* **2001**, 3, 193.
- [17] H. Fudouzi, M. Kobayashi, N. Shinya, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1649.
- [18] X. Ma, D. Zhao, M. Xue, H. Wang, T. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5537.
- [19] C. R. Barry, H. O. Jacobs, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2790.
- [20] C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1995**, 11, 2242.
- [21] J. Lahann, *Science* **2003**, 299, 371.
- [22] G. Pfister+, *J. Electron. Mater.* **1979**, 8, 789.
- [23] V. I. Mikla, V. V. Mikla, *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, 357, 3675.
- [24] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14560.
- [25] G. Pfister, H. Scher, *Adv. Phys.* **1978**, 27, 747.
- [26] N. Yuan, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 252, 455.

- [27] A. M. Andriesh, A. I. Buzdugan, L. I. Zelenina, S. D. Shutov, *Phys. Status Solidi A* **1982**, 74, K79.
- [28] H. Schnörer, D. Haarer, A. Blumen, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 8097.
- [29] K. Godzik, W. Schirmacher, *J. Phys. Colloq.* **1981**, 42, C4.
- [30] J. C. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 1133.
- [31] K. Shimakawa, S. Inami, S. R. Elliott, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 11857.
- [32] W. T. Shoulders, J. Novak, M. Dussauze, J. D. Musgraves, K. Richardson, *Opt. Mater. Express* **2013**, 3, 700.
- [33] J. Nishii, K. Kintaka, T. Nakazawa, *Appl. Opt.* **2004**, 43, 1327.
- [34] T. Tamura, M. Umetani, K. Yamada, Y. Tanaka, K. Kintaka, H. Kasa, J. Nishii, *Appl. Phys. Express* **2010**, 3, 112501.
- [35] Z. Han, P. Lin, V. Singh, L. Kimerling, J. Hu, K. Richardson, A. Agarwal, D. T. H. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108, 141106.
- [36] X. Cui, K. Tawa, H. Hori, J. Nishii, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 133117.
- [37] G. Brière, P. Ni, S. Héron, S. Chenot, S. Vézian, V. Brändli, B. Damilano, J. Duboz, M. Iwanaga, P. Genevet, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1801271.
- [38] H. Zuo, D.-Y. Choi, X. Gai, P. Ma, L. Xu, D. N. Neshev, B. Zhang, B. Luther-Davies, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1700585.
- [39] S. Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **1996**, 14, 4129.
- [40] T. Kohoutek, J. Orava, A. L. Greer, H. Fudouzi, *Opt. Express* **2013**, 21, 9584.
- [41] H. Takagi, S. Miyazawa, M. Takahashi, R. Maeda, *Appl. Phys. Express* **2008**, 1, 024003.
- [42] N. Kubo, N. Ikutame, M. Takei, B. Weibai, S. Ikeda, K. Yamamoto, K. Uraji, T. Misawa, M. Fujioka, H. Kaiju, G. Zhao, J. Nishii, *Opt. Mater. Express* **2017**, 7, 1438.
- [43] N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, K. Harada, S. Funatsu, J. Nishii, *J. Appl. Phys.* **2013**, 114, 083514.
- [44] P. N. Brunkov, V. G. Melekhin, V. V. Goncharov, A. A. Lipovskii, M. I. Petrov, *Tech. Phys. Lett.* **2008**, 34, 1030.
- [45] A. A. Lipovskii, M. Kuittinen, P. Karvinen, K. Leinonen, V. G. Melehin, V. V. Zhurikhina, Y. P. Svirko, *Nanotechnology* **2008**, 19, 415304.
- [46] P. Brunkov, V. Goncharov, V. Melehin, A. Lipovskii, M. Petrov, *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2009**, 7, 617.
- [47] D. E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, 57, 295.
- [48] W. Margulis, F. Laurell, *Opt. Lett.* **1996**, 21, 1786.

- [49] A. L. C. Triques, C. M. B. Cordeiro, V. Balestrieri, B. Lesche, W. Margulis, I. C. S. Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2496.
- [50] A. N. Kamenskii, I. V. Reduto, V. D. Petrikov, A. A. Lipovskii, *Opt. Mater.* **2016**, *62*, 250.
- [51] I. Reduto, A. Kamenskii, A. Redkov, A. Lipovskii, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, E385.
- [52] I. Reduto, A. Kamenskii, P. Brunkov, V. Zhurikhina, Y. Svirko, A. Lipovskii, *Opt. Mater. Express* **2019**, *9*, 3059.
- [53] S. E. Alexandrov, A. A. Lipovskii, A. A. Osipov, I. V. Reduto, D. K. Tagantsev, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 111604.
- [54] G. C. Chern, I. Lauks, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 6979.
- [55] T. Kohoutek, T. Wagner, J. Orava, M. Krbal, A. Fejfar, T. Mates, S. O. Kasap, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1437.
- [56] S. Song, N. Carlie, J. Boudies, L. Petit, K. Richardson, C. B. Arnold, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 2272.
- [57] Y. Zou, H. Lin, O. Ogbuu, L. Li, S. Danto, S. Novak, J. Novak, J. D. Musgraves, K. Richardson, J. Hu, *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 1723.
- [58] A. V. Redkov, V. G. Melehin, V. V. Statcenko, A. A. Lipovskii, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *409*, 166.
- [59] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lepicard, M. Chafer, T. Cardinal, E. Fargin, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 929.
- [60] L. Karam, F. Adamietz, D. Michau, C. Gonçalves, M. Kang, R. Sharma, G. S. Murugan, T. Cardinal, E. Fargin, V. Rodriguez, K. A. Richardson, M. Dussauze, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000202.
- [61] S. Slang, K. Palka, L. Loghina, A. Kovalskiy, H. Jain, M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *426*, 125.
- [62] Y. Zha, M. Waldmann, C. B. Arnold, *Opt. Mater. Express* **2013**, *3*, 1259.
- [63] T. A. Guiton, C. G. Pantano, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 558.
- [64] M. D. Michailov, S. B. Mamedov, S. V. Tsventarnyi, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *176*, 258.
- [65] C. L. Yeung, P. Iqbal, M. Allan, M. Lashkor, J. A. Preece, P. M. Mendes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2657.
- [66] C. L. Yeung, X. Wang, M. Lashkor, E. Cantini, F. J. Rawson, P. Iqbal, J. A. Preece, J. Ma, P. M. Mendes, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300085.



Conclusion générale

Ces travaux de thèse, articulés autour du traitement de polarisation thermique, avaient pour objectif de démontrer un contrôle à différentes échelles de plusieurs propriétés physico-chimiques et optiques par ce procédé. Notre intérêt s'est porté sur deux types de verres (verres d'oxydes et de chalcogénures) sous la forme de matériaux massifs et de couches minces.

Les premiers résultats présentés dans ce manuscrit (Chapitre III), concernent les verres borophosphates de niobium et sodium (BPN). Ces verres et leur traitement de polarisation thermique ont été étudiés pendant de nombreuses années à l'Université de Bordeaux. La contribution de ce manuscrit à la compréhension de ce système, concerne l'influence du taux de sodium. En effet, par le développement d'une palette de compositions, à taux de sodium variables et rapports entre les autres composants constants, nous avons mis en lumière l'effet de la concentration initiale en sodium sur la structure et les propriétés, avant et après traitement. Nous avons démontré que cet élément, qui subit une migration lors du poling, pouvait être employé comme un moyen de contrôler les propriétés optiques, linéaires et non linéaires, induites par le traitement. L'origine de la modification de ces propriétés a aussi été discutée. Nous avons mis en évidence que la variation de l'indice de réfraction était principalement due à une diminution de la densité dans le verre traité ; la variation de la susceptibilité optique du second ordre avec le taux de sodium a , quant à elle, été reliée particulièrement à la concentration volumique de niobium.

Cette étude fondamentale, focalisée sur les liens entre structure, procédé et propriétés, a permis de dresser le cahier des charges des attributs du matériau idéal pour de futures intégrations dans des systèmes planaires, à savoir, des matériaux sous forme de couches minces amorphes, présentant une forte susceptibilité du troisième ordre, ainsi que suffisamment de sodium pour stabiliser un fort champ électrique. Ces matériaux ont fait l'objet du chapitre suivant.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude des couches minces sodoniobates amorphes. Il s'agit probablement de la contribution la plus importante de ces travaux de thèse à la compréhension du poling thermique et au développement de matériaux pour les systèmes photoniques planaires.

Après avoir caractérisé ces nouveaux matériaux, nous avons démontré le transfert du procédé d'impression poling, des matériaux massifs aux couches minces. Cela a été réalisé par

une combinaison de mesures de compositions en SIMS et de cartographies de spectroscopie Raman, mettant en évidence la répartition spatiale du sodium et des variations structurales après le traitement.

Une métrologie originale de quantification de la réponse de second harmonique par microscopie a été développée. Elle a été rendue possible par le calcul des fonctions d'étalement du point (PSF) qui a permis une connaissance plus approfondie des outils optiques (différentes polarisations) à notre disposition pour sonder les matériaux.

En comparant la réponse mesurée par la technique des franges de Maker, qui est la méthode employée classiquement au laboratoire, et celle mesurée par microscopie, nous avons mis en avant la spécificité de la polarisation thermique des systèmes multicouches. En effet, dans le cas des couches minces, une accumulation de charges à l'interface couche/substrat, décrite par l'effet Maxwell-Wagner, apparaît. Nous avons montré que le poling structuré, au cours duquel un champ est appliqué dans le plan de l'échantillon, permettait de s'affranchir de cet effet d'interface. De cette manière, une réponse du second ordre, micro-localisée, de géométrie uni-axiale et de très forte intensité (jusqu'à 30 pm/V pour $\chi_{xxx}^{(2)}$) a été induite dans les couches.

Cette valeur de la susceptibilité optique du second ordre est la plus intense obtenue par polarisation thermique de matériaux amorphes inorganiques ; elle est du même ordre de grandeur que les cristaux inorganiques classiquement employés dans les systèmes optiques tels que LiNbO₃.

Ces résultats démontrent le potentiel de ces couches minces polarisées pour une intégration dans des systèmes planaires multifonctionnels. Nous considérons que l'étape suivante doit être de structurer ces couches sous forme de guides d'ondes et proposons différentes géométries de traitements pour réussir à obtenir des guides d'onde électro-optiques ou encore atteindre des conditions de quasi-accord de phase. Une collaboration, déjà entamée, avec le Centre de Recherche en Optoélectronique de l'Université de Southampton, devrait permettre d'aboutir rapidement à une structuration sous forme de guides d'ondes afin de tester les traitements proposés.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit, est dédié aux verres chalcogénures Ge-Sb-S-Na pour des applications dans l'infrarouge. Nous nous sommes focalisés sur deux propriétés modifiées par le poling dans ces verres, à savoir des propriétés électriques et chimiques. Les influences respectives du taux de soufre et du taux de sodium, sur ces propriétés, ont été étudiées de façon parallèle. Une étude par spectroscopie Raman a permis de formuler des hypothèses quant à l'origine structurale de ces propriétés.

Nous avons démontré, pour des compositions judicieusement choisies, une structuration du potentiel électrique de surface à l'échelle micrométrique avec une amplitude pouvant aller jusqu'à 9 V et dont la répartition spatiale est parfaitement contrôlée par le motif de l'électrode employée. Nous avons tiré parti de la modification des propriétés chimiques induites par le traitement, en établissant le contrôle de la topologie de ces verres par dissolution dans un solvant aminé. Cela a donné lieu à la formation de structures de hauteurs importantes (jusqu'à 4 μm) à la surface des verres. Nous proposons ainsi, un procédé simple, pouvant dans certains cas remplacer les techniques classiques de lithographie, pour structurer, sur des surfaces centimétriques ces verres chalcogénures. Cette méthodologie devrait pouvoir permettre de fabriquer des éléments optiques de façon simple et peu coûteuse, tels que des guides d'ondes ou encore des métalentilles.

Il apparaît donc que les résultats présentés ici sont très encourageants pour des applications du poling thermique dans le domaine de la photonique intégrée. Ces travaux, ainsi que ceux obtenus par les acteurs de cette recherche au cours des dernières années, révèlent une compréhension de plus en plus fine de ce procédé. C'est pourquoi, il ne serait pas surprenant, dans les prochaines années, de voir des applications concrètes de ce traitement émerger et sortir des laboratoires pour le développement de technologies photoniques.



Annexes

Annexe 1 : Programme employé pour le calcul des PSF

Ci-dessous, est présenté le programme utilisé pour calculer les fonctions d'étalement du point. Ce programme a été écrit par Q. Li au cours de ses travaux de thèses et mis à disposition dans son manuscrit.^[1] Il peut tourner sur Matlab, mais aussi sur Octave (qui est gratuit).

```

%Initialisation de l'environnement Matlab%%
2 clear
3 close all
4 clc
5 tic ;
6 % % % % % % % %CORPS DU PROGRAMME% % % % % % % % % % % %
7
8 % Paramètres de l'expérience
9 % Objectifs et ouvertures numériques disponibles
10 % 20X NA=0.4 ; 50X NA=0.42 ; 100X NA=0.5 ; 100X NA=0.9
11 NA=0.50; %Ouverture numérique
12 n=1; %Indice de réfraction du milieu d'immersion (air/huile)
13 lambda=532e-09; %Longueur d'onde
14 alpha=asin(NA/n); %Ouverture max de l'objectif
15 k=2*pi/lambda; %Vecteur d'onde
16
17 % Plan image en coordonnées cartésiennes
18 L_focal=10e-6; %Echelle
19 Nx=200; %Nombre de pixels selon X
20 Ny=200; %Nombre de pixels selon Y
21 Z2=0; %A modifier pour calculer dans le plan XZ
22 x2=linspace(-L_focal*0.5, L_focal*0.5,Nx);
23 y2=linspace(-L_focal*0.5, L_focal*0.5,Ny);
24 [X2,Y2]=meshgrid (x2,y2) ;
25
26 % Polarisation incidente
27 % Polarisations disponibles:
28 % '1':x-Linéaire , '2':y-Linéaire , '3':Circulaire gauche
29 % '4':Circulaire droite , '5':Elliptique , '6':Radiale , '7':Azimutale
30 polar=1; %Choix de la polarisation
31 polarSTR=num2str(polar);

```

^[1] Qinggele Li. *Optimization of point spread function of a high numerical aperture objective lens: application to high-resolution optical imaging and fabrication*. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2014.

```

32
33 %Initialisation
34 Ex2=0; % Composante Ex dans le plan focal
35 Ey2=0; % Composante Ey dans le plan focal
36 Ez2=0; % Composante Ez dans le plan focal
37 N_theta=50;
38 N_phi=50;
39 delta_theta=alpha/N_theta ;
40 delta_phi=2*pi/N_phi ;
41
42 % Boucle logique
43
44 for theta=eps : delta_theta : alpha
45 for phi=eps : delta_phi : 2*pi
46
47 a=1+(cos(theta)-1)*(cos(phi))^2;
48 b=(cos(theta)-1)*cos(phi)*sin(phi);
49 c=sin(theta)*cos(phi);
50 d=1+(cos(theta)-1)*(sin(phi))^2;
51 e=sin(theta)*sin(phi);
52 ff=cos(theta);
53 V=[a b c; b d e;-c -e ff] ;
54
55
56 %Polarisation incidente
57 px=[1,0,1/sqrt(2),1i/sqrt(2),2/sqrt(5),cos(phi),-sin(phi)];
58 py=[0,1,1i/sqrt(2),1/sqrt(2),1i/sqrt(5),sin(phi),cos(phi)];
59 pz=0;
60 %Polarisation incidente sélectionnée
61 P=[px(1,polar);py(1,polar); pz ] ;
62 %Polarisation dans proche du plan focal
63 PP=V*P;
64
65 % Calcul numérique de la distribution du champ dans la région focale
66 Ex2=Ex2+1i*sin(theta)*sqrt(cos(theta)).*PP(1,1).*exp(1i*k*(Z2*cos(theta)+
67 sin(theta).*(X2*cos(phi)+Y2*sin(phi))))*delta_theta*delta_phi;
68 Ey2=Ey2+1i*sin(theta)*sqrt(cos(theta)).*PP(2,1).*exp(1i*k*(Z2*cos(theta)+
69 sin(theta).*(X2*cos(phi)+Y2*sin(phi))))*delta_theta*delta_phi;
70 Ez2=Ez2+1i*sin(theta)*sqrt(cos(theta)).*PP(3,1).*exp(1i*k*(Z2*cos(theta)+
71 sin(theta).*(X2*cos(phi)+Y2*sin(phi))))*delta_theta*delta_phi;
72
73 end
74 end
75
76 %Intensité des différentes composantes et du champ total
77
78 Ix2=conj(Ex2).*(Ex2); %Intensité selon x
79 Iy2=conj(Ey2).*(Ey2); %Intensité selon y

```

```
80 Iz2=conj(Ez2).*(Ez2);           %Intensité selon z
81 I1=Ix2+Iy2+Iz2;                %Intensité totale
82 %Recherche du max de l'intensité totale
83 MM1=max(max( I1 ) ) ;
84
85 % Intensités normalisées
86 Ix3=Ix2/MM1                    %Intensité normalisée selon x
87 Iy3=Iy2/MM1                    %Intensité normalisée selon y
88 Ixy=Ix3+Iy3                    %Intensité normalisée dans le plan xy
89 Iz3=Iz2/MM1                    %Intensité normalisée selon z
90 I2=I1/MM1                       %Intensité totale normalisée
91
92 % Enregistrement des données en fichier texte
93 save(["532-NA050-xLIN-XY-Itot.txt"],I2,'-ascii');
94 save(["532-NA050-xLIN-XY-Ix.txt"],Ix3,'-ascii');
95 save(["532-NA050-xLIN-XY-Iy.txt"],Iy3,'-ascii');
96 save(["532-NA050-xLIN-XY-Iz.txt"],Iz3,'-ascii');
97 % % % % % % % % %FIN DU PROGRAMME% % % % % % % % % % % %
```


Annexe 2 : Fonctions d'étalement du point (PSF)

Nous proposons ici quelques exemples de calculs de fonctions d'étalement du point (PSF) en plus de celles qui sont présentées dans le Chapitre IV. Le but est d'illustrer à travers ces quelques figures, l'effet des différents paramètres que sont la polarisation, la longueur d'onde et l'ouverture numérique (NA).

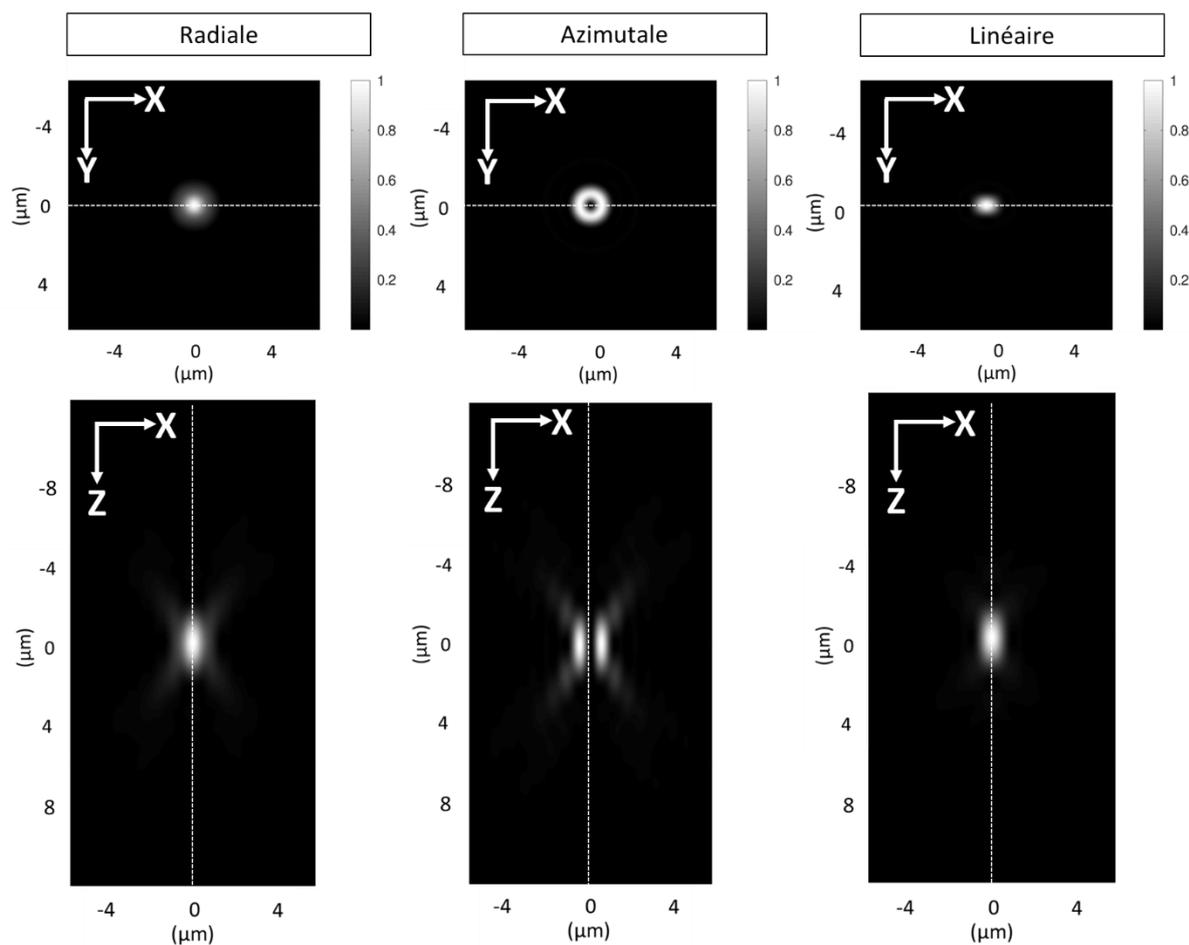


Figure 1. Distribution du champ électromagnétique près du point focal (fonctions d'étalement du point) pour différentes polarisations dans le plan (X,Y) (première ligne) et dans le plan (X,Z) (seconde ligne). La longueur d'onde est fixée à 1064 nm et l'ouverture numérique à 0.9.

Dans la Figure 1, ci-dessus, sont présentées les intensités totales calculées pour les différentes polarisations à longueur d'onde et ouverture numérique fixe. La première ligne correspond à celles calculées dans le plan (X,Y) , la deuxième à celles dans le plan (X,Z) . Du

reste, lorsque dans le manuscrit, nous parlons de la résolution d'une mesure en Z, c'est ce dernier calcul que nous utilisons.

La Figure 2, ci-dessous, montre la répartition des champs E_x , E_y (ou E_x) et E_z près du point focal (l'intensité tracée correspond au carré du champ). Ces profils sont extraits selon les pointillés de la figure précédente. La première ligne ci-dessous correspond aux profils extraits le long de l'axe X et la deuxième, le long de l'axe Z.

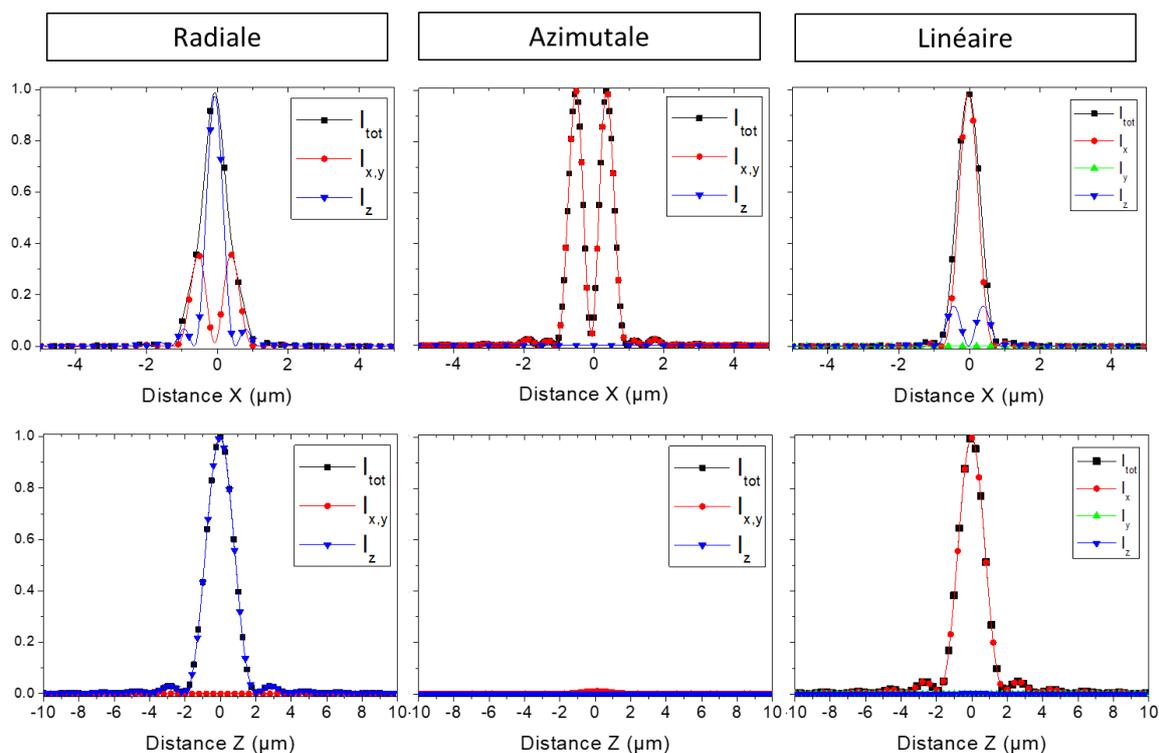


Figure 2. Distribution de l'intensité dans la région focale avec différentes polarisations. Les profils ont été mesurés le long des pointillés de la Figure 1. La longueur d'onde est fixée à 1064 nm et l'ouverture numérique à 0.9.

Enfin, la Figure 3 illustre l'effet de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique sur la taille du point focal et la résolution (dans le plan et en Z). La polarisation est linéaire.

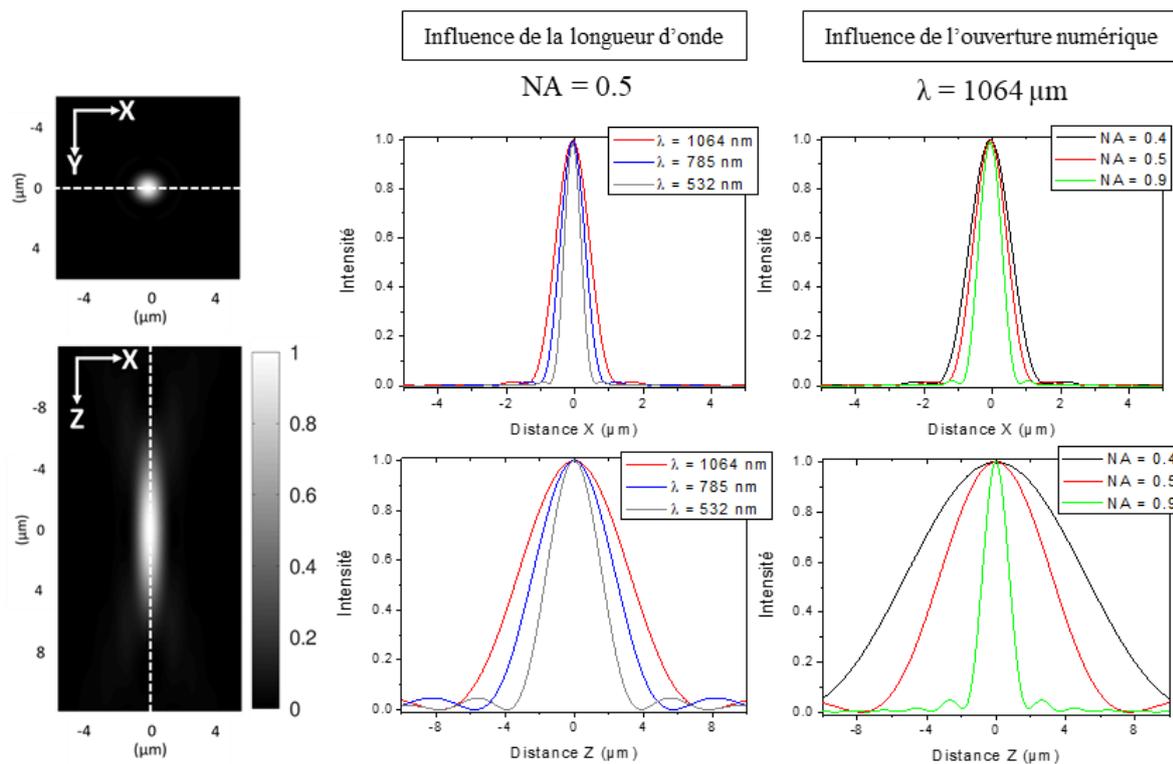


Figure 3. Effet de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique sur la répartition de l'intensité au point focal.

Annexe 3 : Orientation de LiNbO_3 et détermination du rapport Li/Nb

Pour orienter convenablement le cristal de niobate de lithium – c'est-à-dire, pour que la polarisation linéaire en microscopie de seconde harmonique soit colinéaire à son axe c , nous avons mesuré la réponse de l'échantillon en Raman VV (les polarisations incidentes et analysées sont verticales). Nous avons fait tourner l'échantillon sur lui-même tout en mesurant la réponse Raman. Comme on peut le voir dans la Figure 1, la réponse du niobate de lithium est très différente selon si son axe a ou c est sondé. Nous n'avons plus eu qu'à trouver l'angle pour lequel la réponse à 250 cm^{-1} , par exemple, était la plus forte.

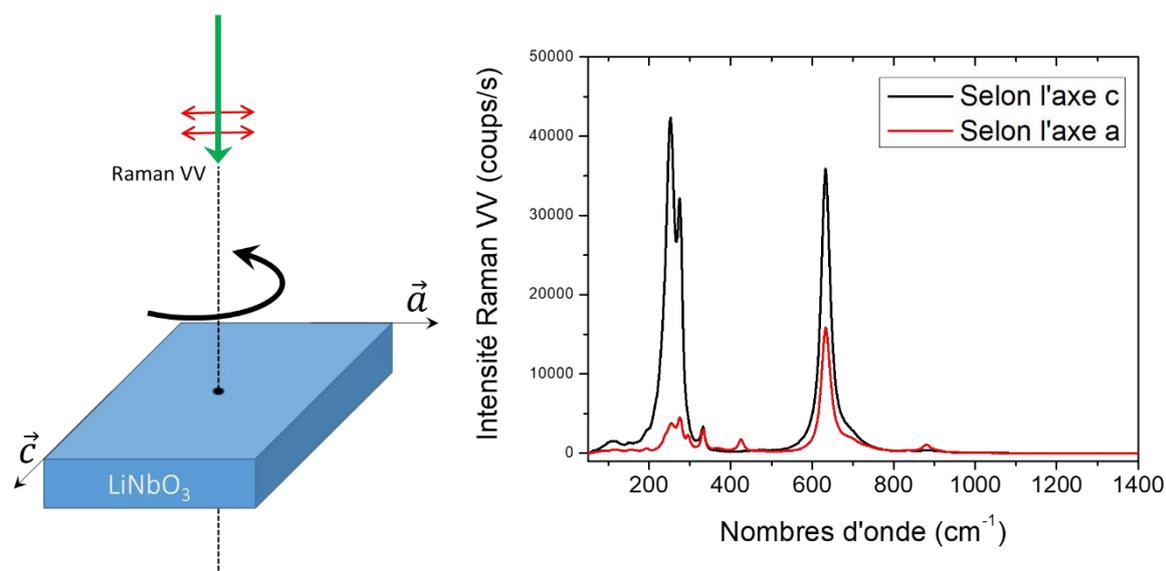


Figure 1. À gauche le schéma illustrant la géométrie de la mesure Raman pour orienter le cristal de LiNbO_3 , à droite les spectres Raman VV mesurés lorsque la polarisation du laser est colinéaire à l'axe c (en noir) et l'axe a (en rouge) du cristal.

Un autre point particulièrement important a été de déterminer de quel type de cristal de niobate de lithium il s'agissait. En effet, Dans la littérature, on peut trouver des valeurs très différentes attribuées aux $\chi^{(2)}$ de ce cristal. Ces valeurs varient considérablement (du simple au double). Il s'agit en fait de cristaux synthétisés par différentes voies et présentant des rapports Li/Nb légèrement différents.

Par exemple, le *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* de Dmitriev *et al.* (1997) reporte un $d_{33}(1.058 \mu\text{m}) = -41.7 \pm 7.8 \text{ pm/V}$ pour le cristal stœchiométrique ($\text{Li/Nb}=1$) et $d_{33}(1.06 \mu\text{m}) = -27.2 \pm 2.7 \text{ pm/V}$ pour le cristal issu de la fusion congruente ($\text{Li/Nb}=0.946$).

Dans les travaux présentés ici, nous utilisons de niobate de lithium comme une référence pour mesurer les susceptibilités du second ordre de nos matériaux. Il est donc évidemment crucial de savoir de quel type de cristal il s'agit, en particulier au vu de la très grande variation susceptibilité du second ordre avec le rapport Li/Nb.

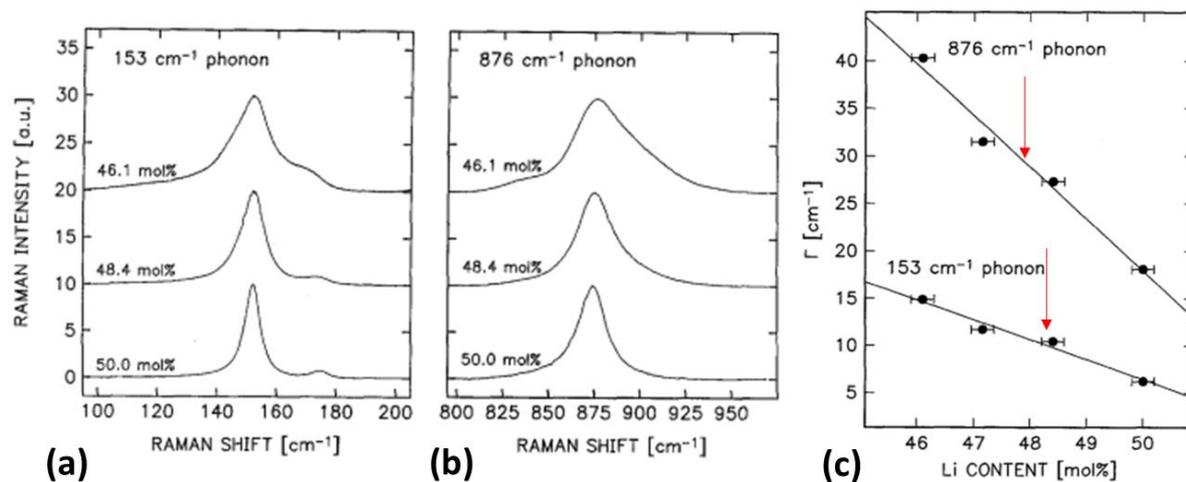


Figure 2. Figures extraites des travaux de Schlarb *et al.* (a) et (b) Respectivement l'allure des bandes à 153 cm^{-1} et 876 cm^{-1} pour différentes compositions de cristaux LiNbO_3 . Le pourcentage sur les spectres correspond au taux de lithium. (c) Largeurs à mi-hauteurs des bandes dans (a) et (b) en fonction du taux de lithium. Les flèches rouges correspondent à nos mesures.

Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Schlarb *et al.* qui se sont intéressés à la légère variation de la réponse Raman induite par la déviation du rapport Li/Nb de la stœchiométrie.^[2] En effet, comme on peut le voir dans les Figure 2a et 2b extraites de leurs travaux, un élargissement des bandes à 153 cm^{-1} et 876 cm^{-1} est observé lorsque le taux de lithium diminue. Grâce aux échantillons étalons étudiés par les auteurs, la simple mesure de la largeur à mi-hauteur de ces bandes permettra de retrouver le rapport Li/Nb de notre échantillon de référence.

Les auteurs orientent leur cristal avec, le laser se propageant selon c et avec la polarisation incidente perpendiculaire à c . L'intensité récupérée ne passe pas par un analyseur.

^[2] Schlarb, U., Klauer, S., Wesselmann, M., Betzler, K. & Wöhlecke, M. *Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements.* Appl. Phys. A 56, 311–315 (1993).

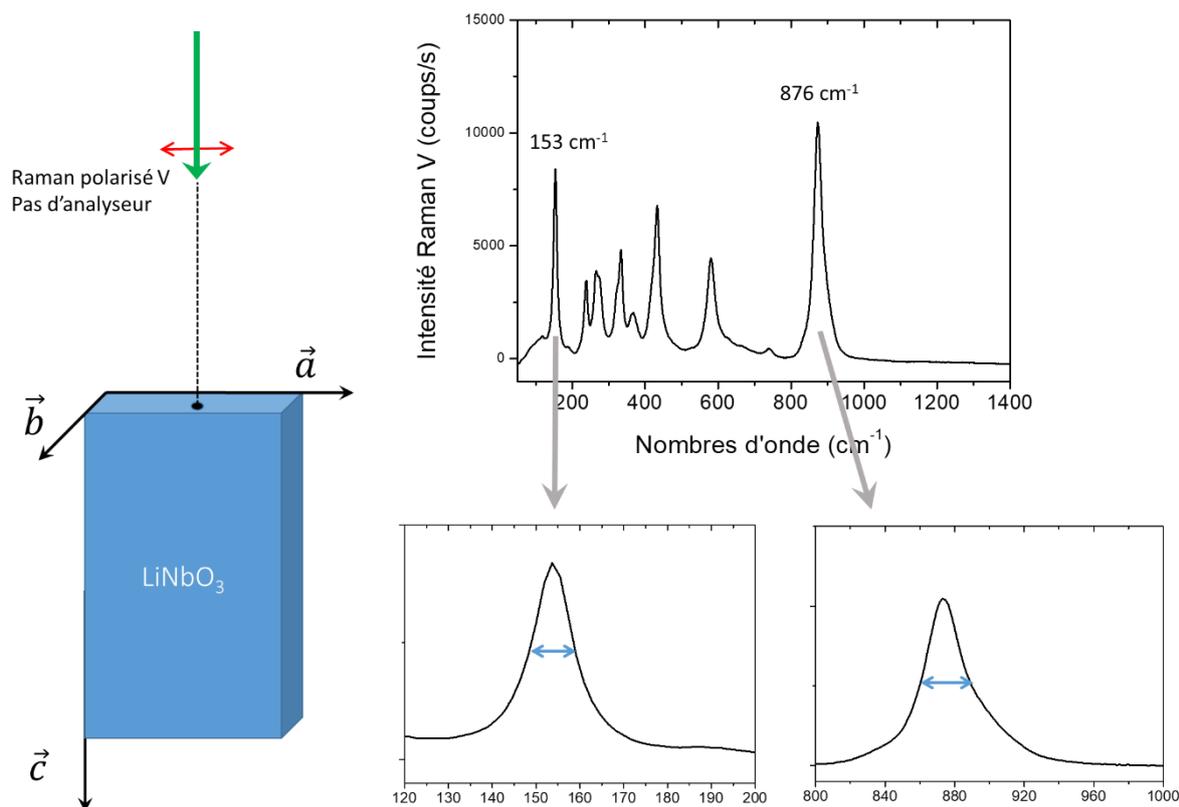


Figure 3. À gauche, schéma illustrant la géométrie de la mesure – la même que dans la publication de référence. La polarisation n'est pas analysée. À droite, spectre Raman mesuré et deux agrandissements des bandes d'intérêt. On mesure une largeur à mi-hauteur de 10 cm^{-1} pour la bande à 153 cm^{-1} et d'environ 30 cm^{-1} pour la bande à 876 cm^{-1} .

Nous avons donc orienté notre cristal de la même façon, le schéma de la mesure est présenté Figure 3a. Nous mesurons une largeur à mi-hauteur de respectivement 10 et 30 cm^{-1} pour les bandes à 153 et 876 cm^{-1} . Ces résultats sont repérés sur la figure extraite des travaux de Scharb *et al.* par les flèches rouges. On se trouve proche du point expérimental que les auteurs mesurent avec le cristal synthétisé à partir du mélange congruent, c'est-à-dire avec un taux de lithium de 48.5% ou un rapport $\text{Li/Nb} = 0.94$.

Le cristal dont nous disposons présente donc une susceptibilité optique du second ordre de $d_{33}(1.06 \mu\text{m}) = -27.2 \pm 2.7 \text{ pm/V}$ c'est-à-dire un $\chi_{zzz}^{(2)}$ de 55 pm/V .

Annexe 4 : Dissolution des verres de chalcogénures, propriétés

Voici quelques informations complémentaires concernant les verres étudiés dans la quatrième partie du Chapitre V dans le cadre de la dissolution sélective des verres de chalcogénures. Les compositions présentées ci-après correspondent à celles sélectionnées dans certaines parties de cette étude dans ce manuscrit et sont l'objet d'une publication en cours de rédaction. Les conditions polarisation thermique de ces verres sont mentionnées dans le manuscrit aux endroits adéquats mais nous les rappelons ici : 170 °C, 3 kV pour une durée de 30 min sous flux d'azote. Les températures de transition vitreuse n'ont pas encore été mesurées sur tous les échantillons. Pour avoir un ordre d'idée, celles rapportées par A. Lepicard dans sa thèse sur les compositions qu'il a choisi d'étudier sont comprises entre 250 et 350 °C.

Table 1. Taille du melt, densités, masses et volumes molaires pour les compositions étudiées dans le Chapitre V.

	A-Na ₂	B-Na ₂	C-Na ₂	D-Na ₂	C-Na ₀	C-Na _{5.5}
Taille du melt (g)	10	10	10	10	10	10
Densité (g/cm ³)	3.163	3.099	3.057	2.982	3.057	3.052
Masse molaire (g/mol)	50.61	49.62	48.62	47.63	49.15	47.71
Volume molaire (cm ³ /mol)	16.00	16.01	15.90	15.97	16.29	15.63

Structuration multi-échelles et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée

Résumé : L'objectif de ces travaux est de contrôler, tant à l'échelle macroscopique que microscopique, les propriétés électriques, chimiques et optiques (linéaires et non linéaires) de matériaux vitreux originaux par un procédé de micro-polarisation thermique. La démarche adoptée consiste à explorer les liens entre la structure du matériau, le procédé et les propriétés avant et après traitement. Trois types de matériaux ont été étudiés : des verres massifs borophosphates de sodium et niobium, des couches minces amorphes sodo-niobates et des verres massifs chalcogénures (GeSbSNa). Nous avons mesuré dans les couches minces sodo-niobates amorphes, une très forte réponse optique du second ordre (30 pm/V) micro-localisée ; dans les verres chalcogénures, une structuration à l'échelle micrométrique du potentiel électrique de surface a été obtenue. Nous démontrons ainsi le potentiel de la combinaison de ces matériaux et ce procédé, pour de futures intégrations dans des systèmes photoniques planaires multifonctionnels.

Mots clés : poling thermique, couches minces amorphes, verres de chalcogénures, verres d'oxydes, réponse optique du second ordre

Multi-scalar and multifunctional structuring of new amorphous materials for integrated photonics

Abstract: This work aims for a macro- as well as microscopic control of electrical, chemical and (linear and nonlinear) optical properties via a thermo-electrical process applied to original amorphous materials. The selected approach consists in exploring the relationships between the material's structure, the process and the, prior to- and post-process properties. Three types of glasses were under study: bulk sodium and niobium borophosphate glasses, sodo-niobate amorphous thin films and bulk GeSbSNa chalcogenide glasses. We have measured a strong micro-localized second order response (30 pm/V) induced in the amorphous thin films; on the chalcogenide glasses, the structuring at the micrometric scale of the electrical surface potential was shown. With these attributes, we demonstrate the potential of these material/process associations for future integration in multifunctional photonic circuits.

Keywords: thermal poling, amorphous thin films, chalcogenide glasses, oxide glasses, second order optical response

Unité de recherche

ISM, UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 Talence Cedex, France