



**HAL**  
open science

# Nanocomposites à effet électro-optique pour des composants opto-hyperfréquences hautes performances

Zahraa Jradi

► **To cite this version:**

Zahraa Jradi. Nanocomposites à effet électro-optique pour des composants opto-hyperfréquences hautes performances. Optique [physics.optics]. Nantes Université, 2022. Français. NNT : 2022NANU4060 . tel-04046960

**HAL Id: tel-04046960**

**<https://theses.hal.science/tel-04046960v1>**

Submitted on 27 Mar 2023

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 601

*Mathématiques et Sciences et Technologies  
de l'Information et de la Communication*

*Spécialité : Optoélectronique, micro-onde, physique des matériaux*

Par

**Zahraa JRADI**

**« Nanocomposites à effet électro-optique pour des composants opto-  
hyperfréquences hautes performances »**

**Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 20 septembre 2022.**

**Unités de recherche : IETR UMR CNRS 6164 & IMN UMR CNRS 6502.**

## **Composition du Jury :**

Rapporteur :	Catherine ALGANI	Professeurs des universités, ESYCOM, CNAM, Paris
Rapporteur :	Cécile ZAKRI	Professeurs des universités, CRPP, Université de Bordeaux
Président de :	Alain SYLVESTRE	Professeurs des universités, G2Elab, Université Grenoble Alpes
Dir. de thèse :	Hongwu LI	Professeurs des universités, IETR, Nantes université
Co-dir. de thèse :	Olivier CHAUVET	Professeurs des universités, IMN, Nantes université
Co-encadrant :	Mohammed EL GIBARI	Maître de conférences, IETR, Nantes université



## Remerciements

Avant tout développement de ma part, je tenais à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ces années de thèse, effectué au sein de l'équipe SUMIT (Sub-millimeter and Millimeter Wave Anetnnas) de l'institut d'Electronique du numéRique et des Technologies et l'équipe Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) de l'institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).

Tout d'abord, je remercie l'ensemble des personnes ayant accepté de constituer le jury de la thèse. Premièrement, je remercie M. Alain SYLVESTRE, professeur des universités au laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) à Grenoble de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse en plus d'être membre de mon comité de suivi de thèse. Je remercie ensuite Mme Cécile ZAKRI, professeur des universités, au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux, ainsi Mme Catherine ALGANI du laboratoire d'Électronique, Systèmes de COmmunications et Microsystèmes (ESYCOM) et Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) de Paris, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans mon équipe encadrante. Je remercie donc mon directeur de thèse M. Hongwu LI, Professeur à l'IETR à Nantes Université, mon co-directeur de thèse M. Olivier CHAUVET, Professeur à l'IMN à Nantes Université et M. Mohammed ELGIBARI, Maître des conférences à Nantes Université. Je vous remercie pour votre disponibilité, votre confiance et toutes les discussions, les échanges et les corrections qui m'ont aidé durant ce travail. Je remercie aussi, à juste titre, M. Christophe GALIDINO, Responsable laboratoire à Thales Research and Technology, d'avoir suivi ma thèse pendant 3 années.

Je tiens à remercier aussi M. EL Hadj DOGHECHE, professeur à l'IEMN de Valenciennes, de m'avoir accueilli et son aide dans les manipes de mesure de  $r_{33}$  par la technique de M-lines. Ces manipes qui m'ont permis de débloquent une partie importante de ma thèse.

Ce travail est déroulé entre 2 sites l'IETR et l'IMN, dont je remercie l'ensemble des personnels de ces 2 sites.

J'ai eu la chance de rencontrer beaucoup des doctorants durant ces 4 ans, j'adresse un grand merci à mon collègue de bureau Pierre-Vincent DUGUE (P-V) et je le souhaite une bonne chance dans son travail actuel. Merci aussi à Julien LE SCORNEC (le breton qui est un post doctorant actuellement toujours à l'IETR) bon courage dans tes recherches. Merci aussi à Serigne MBACKE (j'ai résumé ton prénom) qui a commencé avec moi la thèse et on a partagé alors 3 ans et demi dans le même laboratoire. Je remercie aussi Tessnim SGHAIER, Maria SAADEH, Yara ACATA, Mamadou COULIBALY, Ilias ALAOUI et Walid ASKARI. Je vous

remercie pour tous les moments et les sorties et les discussions. Je remercie aussi les doctorants de l'IMN.

Un merci spécial à Samia ADRAR (princesse de l'EITR), doctorante à l'IETR qui est devenu aussi une amie, je te remercie pour ces 3 ans pleins d'activités, des concerts et des voyages. Je te souhaite bonne chance dans ta dernière ligne droite.

J'adresse une pensée très particulière aux membres les plus importants dans ma vie : ma famille. Je te remercie mon père Hassan JRADI et ma mère Siham ATWI pour tous ce que vous avez fait pour nous. Sans eux, on n'est pas arrivé là. Merci pour le soutien, l'encouragement et toute confiance. Merci pour ma sœur Ghadir JRADI, avec qui j'ai grandi et j'ai passé tous ces étapes je la souhaite bonne fin de sa thèse pour qu'on partage cette réussite ensemble. Merci à ma sœur Hawraa JRADI, et la petite Rayane JRADI (la plus intelligente). Une pensée pour mes petits frères Hussein JRADI et Mohammed JRADI, merci d'être la source de joie dans notre maison.

Une pensée à l'âme de ma Grand-mère IHSSAN, qui restera dans mon cœur pour toujours et l'âme de mon grand-père KAMEL que je l'ai perdu durant cette année. Avec eux, j'ai partagé mes projets et m'ont toujours encouragé et étaient contents à chaque réussite.

Merci à toi Alaa FAHS. Merci pour tous l'encouragement, le support (t'as trop supporté) et ton aide aussi durant ces 10 ans. Je te souhaite beaucoup de réussite que tu le mérites.

Je remercie aussi l'ensemble de mes amis qui sont en France et au Liban. Merci pour tout le soutien surtout dans les mauvaises périodes. Surtout merci à toi Zainab TABAJA (Zouzou), que je l'ai connu depuis L1, merci d'être présente durant les bons et les mauvaises périodes. Merci pour ce temps et toutes les folies ensemble. Merci aussi à Sapiens le photographe (Morgan Royer) et bon courage dans ton tour de monde.

# Table des matières

Introduction générale.....	9
Références .....	11
Chapitre 1 : Généralités et état de l'art.....	13
1.1 Introduction.....	13
1.2 Effet Pockels .....	14
1.2.1 Définition et exemples d'effets électro-optiques .....	14
1.2.2 Effets optiques non-linéaires (ONL) .....	14
1.2.3 Ellipsoïde des indices.....	15
1.2.4 Effet électro-optique linéaire (effet Pockels) .....	17
1.2.5 Modulateurs électro-optiques .....	19
1.2.5.1 Bande passante .....	19
1.2.5.2 Tension de commande.....	21
1.2.5.3 Les pertes d'insertion optiques.....	21
1.3 Polymères électro-optiques .....	21
1.3.1 Généralités .....	21
1.3.2 Les chromophores .....	23
1.3.3 Performance électro-optique.....	25
1.3.4 Les différents types de polymères électro-optiques.....	27
1.3.4.1 Polymères de type hôte/invité .....	27
1.3.4.2 Polymères fonctionnalisés .....	27
1.3.4.3 Les polymères réticulés (Cross-linked) .....	28
1.3.5 Les avantages et les inconvénients dans les polymères électro-optiques.....	29
1.4 Nanocomposites à effets Pockels.....	30
1.4.1 Les Nanocomposites.....	30
1.4.2 Etat de l'art sur les nanocomposites à effets Pockels (matériaux hybrides) .....	30
1.5 Les nanocharges utilisées dans notre travail.....	33
1.5.1 Les propriétés physiques et structurales de titanate de baryum .....	33
1.5.2 Effet Pockels dans le titanate de baryum .....	36
1.5.3 Domaines d'utilisation des nanoparticules de BatiO3 .....	38
1.5.4 Les nanoparticules de TiO2 .....	39
1.5.4.1 Structure et propriétés de TiO2 .....	39
1.5.4.2 Exemples d'utilisation des nanoparticules de TiO2 .....	40
1.6 Conclusion et positionnement .....	43

Références .....	44
Chapitre2 : Matériaux et Méthodes .....	50
2.1 Introduction.....	51
2.2 Notre polymère électro-optique de référence : le système hôte /invité PMMA/DR1 .....	52
2.2.1. La matrice PMMA utilisée .....	52
2.2.2 Le chromophore utilisé : le disperse Red 1 .....	53
2.2.3 Préparation des solutions PMMA/DR1 .....	53
2.3 Les nanoparticules utilisées.....	55
2.3.1 Les nanoparticules sélectionnées.....	55
2.3.2 Techniques de caractérisation des nanoparticules avant dispersion .....	56
2.3.2.1 Microscopie électronique à transmission .....	56
2.3.2.1.1 Morphologie des particules de TiO <sub>2</sub> .....	58
2.3.2.1.2 Morphologie des particules de BaTiO <sub>3</sub> .....	58
2.3.2.2 Technique de broyage des nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> .....	59
2.3.2.3 Spectroscopie Infra –rouge par transformée de Fourier FTIR.....	61
2.3.2.4 Diffraction des rayons X .....	62
2.3.3 Dispersion des nanoparticules .....	62
2.3.3.1 Sonication.....	63
2.3.3.2 Paramètres de sonication pour la dispersion des nanoparticules .....	63
2.4 Dépôt des films.....	64
Dépôt par Spin-Coating .....	64
a. Principe de fonctionnement.....	64
b. Les substrats utilisés.....	66
2.5 Dépôt des électrodes .....	66
2.5.1 Evaporation thermique .....	67
2.5.2 Pulvérisation cathodique.....	68
2.6 Analyses des solutions et des films des polymères.....	69
2.6.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	70
2.6.2 Microscope à force atomique (AFM).....	72
2.6.3 Profilomètre .....	72
2.6.4 Spectrophotométrie UV-visible .....	73
2.7 Caractérisation opto-hyperfréquences, optiques et électro-optiques .....	73
2.7.1 Mesure de l'indice de réfraction des films des polymères.....	73
2.7.2 Mesures des propriétés diélectriques.....	75
2.7.2.1 Préparation des capacités MIM .....	75

2.7.2.2	Principe de mesure .....	76
2.7.3	Poling des films de polymères.....	77
2.7.3.1	Les méthodes d'orientation des chromophores dans la matrice polymère .....	78
2.7.4	Orientation des chromophores dans la matrice polymère (Poling).....	81
2.7.4.1	Validation du banc de mesure SHG .....	82
2.7.4.2	Impédance des films .....	82
2.7.4.3	Cycle de Poling .....	83
2.7.4.4	Génération de seconde harmonique SHG par le polymère électro-actif après poling.....	84
2.7.5	Techniques de mesure de coefficient électro-optique $r_{33}$ .....	85
2.7.5.1	Technique Teng & Man.....	85
2.7.5.2	Mesure du coefficient électro-optique par spectroscopie M-lines.....	89
2.8	Conclusion .....	90
Références .....		91
Chapitre 3 : Etude des polymères électro-optique PMMA/ DR1 .....		94
3.1	Introduction.....	94
3.2	Protocole expérimental d'élaboration des films de PMMA/DR1.....	95
3.3	Caractéristiques des films de PMMA/DR1 .....	96
3.3.1	Pourcentage de DR1 dans les films .....	96
3.3.2	Stabilité optique du DR1 dans les films.....	99
3.3.3	Caractérisation physique des films.....	100
3.3.3.1	Mesure des épaisseurs des films .....	100
3.3.3.2	Rugosité des films .....	101
3.4	Propriétés électro-optiques des films .....	102
3.4.1	Evaluation du coefficient $r_{33}$ par la technique M-lines .....	102
3.4.1.1	Optimisation de la géométrie des échantillons utilisés.....	103
3.4.1.2	Optimisation des paramètres de poling .....	103
A.	<b>Optimisation du champ de poling</b> .....	104
B.	<b>Optimisation du temps de poling</b> .....	105
3.5	Evolution de l'effet électro-optique en fonction de la concentration de DR1.....	107
a)	Détermination de $r_{33}$ par la technique M-lines .....	107
b)	Prédiction théorique du coefficient électro-optique .....	110
3.6	Stabilité du poling.....	111
3.6.1	Stabilité/évolution du coefficient $r_{33}$ en fonction de la température.....	111
3.6.2	Stabilité en fonction du temps .....	112
3.7	Indice des films PMMA/DR1.....	113



3.7.1 Evolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de DR1.....	114
3.8 Conclusion .....	116
Références .....	118
Chapitre 4 : Etude de polymère EO PMMA/DR1 chargé de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> .....	120
4.1 Introduction.....	120
4.2 Films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO <sub>3</sub> .....	121
4.2.1 Elaboration des films .....	121
4.2.2 Caractérisations physico-chimiques des films .....	122
4.2.2.1 Epaisseur.....	122
4.2.2.2 Rugosité.....	123
4.3 Propriétés électro-optiques.....	124
4.3.1 Orientation des chromophores dans les PMMA/DR1/BaTiO <sub>3</sub> .....	124
4.3.2 Poling in situ par la technique M-lines .....	126
4.3.2.1 Effet du temps de poling.....	126
4.4 Effet de l'ajout de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> sur les propriétés électro-optiques du système PMMA/DR1.....	128
4.4.1 Evolution de la valeur de r <sub>33</sub> après l'ajout des nanoparticules .....	128
4.4.2 Désorientation des chromophores.....	132
4.4.3 Stabilité de l'effet dans le temps.....	133
4.5 Propriétés opto-hyperfréquences .....	134
4.5.1 Indice de réfraction des films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO <sub>3</sub> .....	134
4.5.2 Permittivité relative aux hyperfréquences des films.....	136
4.5.3 Evolution de la bande passante du composant.....	137
4.6 Conclusion .....	140
Références .....	141
Conclusion générale .....	142

## Introduction générale

Aujourd'hui, 90% des modulateurs Mach-Zehnder sont fabriqués à partir de matériaux électro-optiques inorganiques. Le Niobate de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) est le matériau de très loin le plus utilisé en raison de ses faibles pertes optiques et diélectriques avec un coefficient électro-optique maximum  $r_{33}$  de 30,8 pm/V à 1550 nm [1]. Mais à cause d'un important écart entre les vitesses de propagation entre onde optique et signal de commande électrique hyperfréquence, la bande passante des modulateurs à base du  $\text{LiNbO}_3$  est limitée à 40 GHz [2] avec une tension de commande entre 2-10 V [3]. Ces limitations en bande passante et en tension sont des obstacles pour beaucoup d'applications, telles que la communication millimétrique à l'aide de la technologie optique.

La recherche de matériaux plus performants a commencé depuis les années 80. Les polymères électro-optiques sont des matériaux organiques prometteurs pour la réalisation des composants opto-hyperfréquences à très hautes performances. Ces matériaux sont des composites d'une matrice polymère et de chromophores. Ils présentent plusieurs avantages tels que la bonne adaptation des vitesses de phase entre les ondes optiques et hyperfréquences, ce qui permet de fabriquer des composants opto-hyperfréquences avec une large bande passante qui peut dépasser 100 GHz d'une part, et un fort coefficient électro-optique atteignant les 300 pm/V, ce qui permet d'avoir une tension de commande inférieure à 1 Volt d'autre part [4].

L'alignement des chromophores au sein de la matrice polymère est une étape indispensable pour avoir l'effet électro-optique à l'échelle macroscopique. L'inconvénient majeur de ces polymères est la stabilité limitée de leur effet électro-optique dans le temps. En effet, après alignement, les chromophores peuvent subir un processus de relaxation qui les désoriente, et par suite une perte de l'effet électro-optique au cours du temps. De plus, l'agrégation des chromophores tête-bêche à fort taux de chromophore limite la teneur en chromophores que l'on peut rajouter dans le polymère et empêche ainsi de maximiser l'effet électro-optique. Pour ces raisons principales, les modulateurs électro-optiques à base des matériaux organiques ne sont pas encore commercialisés.

Afin de résoudre ces problèmes, plusieurs stratégies sont rapportées dans la littérature qui utilisent des matériaux hybrides pour la conception de matériaux électro-optiques performants et à effet Pockels stable. Ces matériaux sont constitués d'un ou plusieurs matériaux organiques (polymères, chromophores) et d'un ou plusieurs matériaux inorganiques (nanomatériaux par exemple). Des nanomatériaux sont utilisés dans trois stratégies que nous détaillerons dans le chapitre 1 :

- La première consiste à utiliser des nanomatériaux 2D comme la montmorillonite (un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté). Cela permet d'augmenter la stabilité de l'effet dans le temps grâce à un arrangement bien ordonné des chromophores [5].
- La deuxième consiste à déposer des couches d'oxydes nanométriques au-dessous des films des polymères dans le but d'améliorer l'orientation des chromophores [6].
- La troisième stratégie consiste à greffer des chromophores sur des matériaux hybrides synthétisés par voie sol-gel dans le but d'éviter les agrégations des chromophores [7].

Le travail de cette thèse, préparée dans le cadre d'une étroite collaboration entre l'Institut d'Électronique et des Technologies du numéRique (IETR) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), porte sur une nouvelle stratégie d'utilisation des nanocharges pour l'amélioration des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques du système hôte/invité PMMA/DR1 (poly méthacrylate de méthyle / disperse red 1). L'étude a été menée dans le cadre du projet programme Smart sustainable PolymERS and procEss Development (SPEED) soutenu par la région Pays de la Loire.

Ce manuscrit est constitué de 4 chapitres. Le premier chapitre présente le contexte général et dresse l'avantage d'ajouter des nanoparticules dans les polymères électro-optiques dans le but d'améliorer le coefficient électro-optique, les propriétés diélectriques, les propriétés optiques et la stabilité de l'effet dans le temps. Il est constitué de trois grandes parties. La première consiste à définir les effets électro-optiques, plus particulièrement l'effet Pockels dans les polymères d'intérêt. Dans la deuxième partie, nous définissons ces matériaux en précisant les différents types, et en donnant leurs avantages et leurs inconvénients. Dans la troisième partie, nous passerons en revue les études sur les nanocomposites à effets électro-optique en montrant l'avantage d'introduire des nanomatériaux, comme le titanate de Baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), dans ces polymères.

Après la présentation du sujet et les objectifs de la thèse, le deuxième chapitre rassemble les matériaux et les méthodes utilisés dans notre travail. Nous détaillerons les caractéristiques du système de référence utilisé constitué de PMMA (matrice polymère) et DR1 (chromophore). La préparation des solutions, la dispersion des nanoparticules et le protocole d'élaboration des films avec ou sans nanoparticules seront ensuite décrites. Nous présentons les diverses techniques de caractérisation physico-chimique utilisées pour l'optimisation du protocole afin d'obtenir des films minces homogènes et de faible rugosité. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des techniques de mesure des propriétés fonctionnelles des films polymères électro-optiques. Nous présentons les techniques de mesures opto-hyperfréquences et du coefficient  $r_{33}$ .

Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats obtenus sur notre système de référence, le système hôte/invité PMMA/DR1, qui constitue notre point de départ avant l'ajout des nanoparticules. Nous présentons comment nous avons pu déterminer le pourcentage exact de DR1 dans les films grâce à l'absorption optique. Nous présentons ensuite l'étude de la qualité et l'homogénéité des films élaborés, qui sont des qualités essentielles pour les applications EO. Ces études sont réalisées par AFM (Atomic Force Microscope) et profilométrie. Des essais de poling ex-situ des films sont faits à l'aide d'un banc d'orientation par électrodes de contact avec un suivi du signal de second harmonique (SHG). Pour la mesure du coefficient électro-optique, nous avons utilisé la technique M-lines suite à une collaboration dans un premier temps avec le Prof. EL Hadj Dogheche de l'IEMN à Valenciennes. Grâce à ces mesures, nous avons déterminé l'évolution du coefficient électro-optique en fonction du pourcentage massique de DR1 dans les films. Ce pourcentage varie exactement de 3,1 à 12,4 Wt.%. La dernière partie consiste à caractériser la stabilité dans le temps de l'effet EO qui est aussi l'un des objectifs de cette thèse.

Dans le chapitre 4, nous commençons par présenter notre stratégie d'élaboration de nanocomposites pour améliorer les propriétés électro-optiques de notre système de référence. Nous commençons par ajouter physiquement les nanoparticules à notre système afin d'étudier l'effet de charge des nanoparticules sur l'évolution des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques. Nous nous limitons dans ce chapitre à présenter les résultats obtenus avec les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> anisotropes qui présentent un effet Pockels. Nous n'avons pas pu aboutir avec les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Après l'étude des caractéristiques physico-chimiques des films nanocomposites, nous abordons l'amélioration des propriétés électro-optiques des polymères quand on rajoute les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. On constate une augmentation significative du coefficient  $r_{33}$  quand on rajoute 1% de nanoparticules. Une discussion autour de cette amélioration est bien détaillée dans ce chapitre. Nous abordons ensuite la question de la stabilité de l'effet en fonction du temps. Dans la dernière partie, nous présentons les caractérisations opto-hyperfréquences des films nanocomposites. Nous montrons, en particulier grâce au calcul de la différence  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$  entre l'indice de réfraction  $n_{eff}$  et la racine carrée de la permittivité relative effective  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  qu'il existe une fraction optimale de nanoparticules à ajouter pour aboutir à une bonne adaptation des vitesses de phase de l'onde optique et de l'onde hyperfréquence. L'ajout de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> permet ainsi d'une part d'améliorer l'amplitude de l'effet électro-optique dans le film mais aussi d'autre part d'améliorer l'adaptation des vitesses des ondes optiques et hyperfréquences, i.e. la bande passante d'un dispositif qui serait basé sur ce matériau.

Enfin, une conclusion clôturera ce manuscrit pour récapituler l'ensemble de ces travaux. Elle aura aussi pour rôle d'afficher les différentes perspectives qui permettraient de poursuivre les travaux sur la base des résultats obtenus.

## Références

- [1] Nadège Courjal, M.-P. Bernal, J. Hauden, J. Amet, M. Roussey, H. Porte, «Some new trends on lithium niobate Modulators,», pp. 80-94, 2021.
- [2] W. K. Burns, M. M. Howerton, R. P. Moeller, R. hl, R. W. McElhanon, and A. S. Greenblatt, «Low drive voltage, broad-band LiNbO<sub>3</sub> modulators with and Without etched ridges,» *J. Light. Technol.*, vol. 17, n° 112, pp. 2551-2555, 1999.
- [3] L. Arizmendi, «Photonic applications of lithium niobate crystals,» *Phys. Status Solidi A*, vol. 201, n° 12, pp. 253-283, 2004.
- [4] M. Hadjloum, M. El Gibari, H. Li, A.S. Daryoush, «Design challenges of EO polymer based leaky waveguide deflector for 40 Gs /s all-optical analog-to-digital converters,» *Opt. Commun.*, vol. 373, pp. 82-90, 2016.
- [5] Yung-Chung Chen, Tzong-Yuan Juang, Shenghong A. Dai, Tzong-Ming Wu, Jiang-Jen Lin, Ru-Jong Jeng, «Optical Non-Linearity from Montmorillonite Intercalated with a

Chromophore-Containing Dendritic Structure: A Self-Assembly Approach,» *Macromol. Rapid Commun*, vol. 29, pp. 587-539, 2008.

[6] Su Huang, Tae-Dong Kim, Jingdong Luo, Steven K. Hau, Zhengwei Shi, Xing-Hua Zhou, Hin-Lap Yip, *and* Alex K.-Y. Jen , «Highly efficient electro-optic polymers through improved poling using a thin-TiO<sub>2</sub>-modified transparent electrode,» *Applied Physics Letters* , vol. 96, n° 124, 2010.

# Chapitre 1 : Généralités et état de l'art

Chapitre 1 : Généralités et état de l'art.....	13
1.1 Introduction .....	13
1.2 Effet Pockels.....	14
1.2.1 Définition et exemples d'effets électro-optiques.....	14
1.2.2 Effets optiques non-linéaires (ONL) .....	14
1.2.3 Ellipsoïde des indices .....	15
1.2.4 Effet électro-optique linéaire (effet Pockels).....	17
1.2.5 Modulateurs électro-optiques .....	19
1.2.5.1 Bande passante .....	19
1.2.5.2 Tension de commande.....	21
1.2.5.3 Les pertes d'insertion optiques.....	21
1.3 Polymères électro-optiques .....	21
1.3.1 Généralités.....	21
1.3.2 Les chromophores .....	23
1.3.3 Performance électro-optique .....	25
1.3.4 Les différents types de polymères électro-optiques.....	27
1.3.4.1 Polymères de type hôte/invité .....	27
1.3.4.2 Polymères fonctionnalisés .....	27
1.3.4.3 Les polymères réticulés (Cross-linked) .....	28
1.3.5 Les avantages et les inconvénients dans les polymères électro-optiques .....	29
1.4 Nanocomposites à effets Pockels .....	30
1.4.1 Les Nanocomposites.....	30
1.4.2 Etat de l'art sur les nanocomposites à effets Pockels (matériaux hybrides).....	30
1.5 Les nanocharges utilisées dans notre travail .....	33
1.5.1 Les propriétés physiques et structurales de titanate de baryum.....	33
1.5.2 Effet Pockels dans le titanate de baryum.....	36
1.5.3 Domaines d'utilisation des nanoparticules de $\text{BaTiO}_3$ .....	38
1.5.4 Les nanoparticules de $\text{TiO}_2$ .....	39
1.5.4.1 Structure et propriétés de $\text{TiO}_2$ .....	39
1.5.4.2 Exemples d'utilisation des nanoparticules de $\text{TiO}_2$ .....	40
1.6 Conclusion et positionnement .....	43
Références.....	44

## 1.1 Introduction

Le premier chapitre consiste à définir le sujet de thèse ainsi les différents objectifs. La première partie porte sur la définition de l'effet électro-optique (EO) plus particulièrement l'effet Pockels qui présente dans différents types des matériaux tel que les polymères électro-optiques. D'où la deuxième partie définit c'est quoi ces matériaux et explique le passage des matériaux isotropes à des matériaux anisotropes qui présentent cet effet tout en montrant les différents types des polymères électro-optiques, les avantages mais aussi les inconvénients particulièrement dans les systèmes hôte/invité. Basant sur ces derniers, dans la dernière partie nous passerons en revue des études sur les nanocomposites à effets électro-optiques en montrant l'avantage d'introduire des nanomatériaux dans les polymères électro-optiques. Une étude plus détaillée sur le titanate de Baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) et son rôle dans le domaine électro-optique va être présenté. Les propriétés des nanoparticules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont aussi montrées en citant quelques exemples d'incorporation de ces nanoparticules dans l'amélioration des propriétés optiques et diélectriques. Ce chapitre permettra alors de montrer l'idée et l'avantage d'ajouter des nanoparticules dans les polymères électro-optiques dans le but d'améliorer le coefficient électro-optique, les propriétés diélectriques, les propriétés optiques mais aussi la stabilité de l'effet dans le temps.

## 1.2 Effet Pockels

### 1.2.1 Définition et exemples d'effets électro-optiques

Les effets électro-optiques font partie d'une classe générale des effets optiques non-linéaires. C'est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Ils se traduisent par une modification des propriétés optiques des matériaux, génération de second harmonique (SHG pour Second Harmonic Generation) et variation de l'indice de réfraction avec l'intensité lumineuse (effet Kerr) par exemple. Le premier cas permet de réaliser un doublage de fréquence d'ondes électromagnétiques, tandis que l'effet Kerr peut provoquer une auto-focalisation d'un faisceau gaussien.

Les effets électro-optiques correspondent à une modification des propriétés optiques d'un matériau due à la présence d'un champ électrique de fréquence beaucoup plus basse que celle d'ondes lumineuses. Il peut s'agir d'une modification de l'indice de réfraction (effet Pockels) ou de l'absorption (effet Franz – Keldysh) dans un milieu.

### 1.2.2 Effets optiques non-linéaires (ONL)

Lorsque le champ optique  $E$  est très en dessous des valeurs des champs électriques atomiques, typiquement de l'ordre de  $10^{10}$  V/m [1], les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et l'absorption optique sont indépendantes de l'intensité de la lumière incidente. La polarisation

$P$  apparue dans le matériau qui correspond au moment dipolaire par unité de volume, est proportionnelle au champ  $E$ , on peut l'écrire, en ignorant le caractère vectoriel du champ et l'anisotropie du matériau pour simplifier la présentation, sans perdre l'essentiel bien entendu [1] :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (\text{Équation 1-1})$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité linéaire du matériau.

Tandis que pour des valeurs fortes de champ  $E$  lumineux ( $\geq 10^{10}$  V/m), la réponse du milieu devient non-linéaire, par suite la polarisation dépend du champ  $E$  de manière non-linéaire :

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (\text{Équation 1-2})$$

Où  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités non-linéaires de second et de troisième ordre. Cette équation fait apparaître deux termes non-linéaires prépondérants :

-  $\chi^{(2)} E$  est responsable des effets optiques non-linéaires du second ordre, dont la génération du second harmonique et l'effet électro-optique linéaire, soit l'effet Pockels. Le matériau cristallin inorganique LiNbO<sub>3</sub> (Niobate de lithium) est le matériau à effet Pockels le plus utilisé pour la réalisation de modulateurs optiques.

-  $\chi^{(3)} E^2$  est responsable des effets optiques non-linéaires du troisième ordre, notamment l'effet Kerr.

A la différence de l'effet Pockels qui se présente que dans les matériaux solides dépourvus de centro-symétrie, on trouve l'effet Kerr dans les matériaux centro-symétriques, particulièrement dans les liquides et les gaz [2].

### 1.2.3 Ellipsoïde des indices

L'ellipsoïde des indices est un outil de description de l'anisotropie optique dans les matériaux, dont l'indice de réfraction varie en fonction de la direction de polarisation du champ lumineux, ce qui donne lieu à la biréfringence. Il faut noter que la biréfringence peut être naturelle comme dans les cas de LiNbO<sub>3</sub>, les calcites, ou bien induite comme dans les cas des polymères.

Dans les matériaux anisotropes, il existe au moins une direction de propagation privilégiée pour laquelle l'indice de réfraction est indépendant de la direction de polarisation. Une telle direction est appelée axe optique du milieu. Dans les milieux anisotropes naturels, certains possèdent un seul axe optique, on les appelle milieux uniaxes, d'autres en possèdent deux, on les appelle milieux biaxes. Les matériaux anisotropes utilisés sont tous des milieux uniaxes, le Niobate de



lithium et les polymères électro-optiques par exemple. Leur équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (\text{Équation 1-3})$$

On oriente habituellement l'axe des z suivant l'axe optique des matériaux anisotropes.

Où  $n_o$  et  $n_e$  sont respectivement les indices ordinaire et extraordinaire.

Pour une onde se propageant suivant le vecteur d'onde  $\vec{k}$  (cf. Figure 1-1), l'intersection du plan  $\perp \vec{k}$  avec l'ellipsoïde donne lieu à une ellipse dont le petit axe ici  $n_p = n_o$  et le grand axe  $n_g$  avec  $n_o < n_g < n_e$ .  $n_p$  et  $n_g$  correspondent aux indices de réfraction des deux composantes (polarisations) orthogonales du champ lumineux.

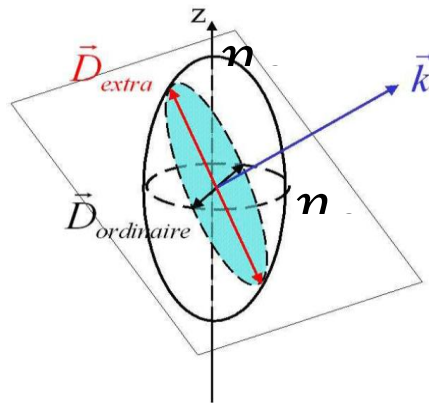


Figure 1-1 : Ellipsoïde des indices d'un matériau anisotrope uniaxe.

On peut différencier les milieux uniaxes, dont fait partie le Niobate de Lithium et les polymères électro-optiques, qui présentent une infinité des indices et un seul axe optique appelé aussi l'axe d'anisotropie :  $n_o$  nommée indice ordinaire qui est l'indice de réfraction pour la direction de polarisation perpendiculaire à l'axe optique du matériau et  $n_e$  indice extraordinaire qui est celui pour la direction de polarisation parallèle à cet axe optique. La biréfringence est alors définie par :

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (\text{Équation 1-4})$$

On est dans le cas des uniaxes positifs si  $\Delta n > 0$  alors si  $\Delta n < 0$  les uniaxes sont négatifs.

Cette biréfringence peut être aussi induite dans un milieu initialement isotrope par un champ électrique qui induit l'effet Pockels dans les polymères électro-optiques par exemple, magnétique ou bien une contrainte mécanique. Dans ces matériaux anisotropes, chaque direction de polarisation est donnée par le vecteur de déplacement  $D$  tel que :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (\text{Équation 1-5})$$

Avec  $D$  : vecteur de déplacement, et  $P$  : la polarisation.

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j \quad (\text{Équation 1-6})$$

Avec  $i, j$  correspondent aux composants suivant les axes  $x, y$  et  $z$  et  $\varepsilon_{ij}$  est le tenseur de permittivité diélectrique.

#### 1.2.4 Effet électro-optique linéaire (effet Pockels)

Cet effet est découvert par Pockels en 1893. Il correspond à une déformation de l'ellipsoïde des indices proportionnelle au champ électrique appliqué décrite par la formule générale suivante :

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 x^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_2 y^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_3 z^2 + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 xz + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy = 1 \quad (\text{Équation 1-7})$$

En présence d'un champ électrique appliqué  $\vec{E}(E_x, E_y, E_z)$ , chacun des coefficients dans l'équation précédente subit une variation linéaire due à l'effet EO :

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \left(\frac{1}{n^2}\right)_i \Big|_{E=0} + \Delta \left(\frac{1}{n^2}\right)_i \quad i = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{Équation 1-8})$$

Où on utilise pour l'indice  $i$  la convention suivante : 1 pour le terme  $x^2$ , 2 pour  $y^2$ , 3 pour  $z^2$ , 4 pour  $yz$ , 5 pour  $xz$  et 6 pour  $xy$  pour la sommation.

Par identification avec l'équation  $\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1$ , on obtient les valeurs des coefficients de l'équation de l'ellipsoïde des indices en l'absence de champ électrique :

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 \Big|_{E=0} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_2 \Big|_{E=0} = \frac{1}{n_o^2}, \quad \left(\frac{1}{n^2}\right)_3 \Big|_{E=0} = \frac{1}{n_e^2} \quad (\text{Équation 1-9})$$

Et

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 \Big|_{E=0} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_5 \Big|_{E=0} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_6 \Big|_{E=0} = 0 \quad (\text{Équation 1-10})$$

Leur variation induite par l'effet EO s'écrit :  $\Delta \left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_j^3 r_{ij} E_j$  (Équation 1-11)

Où on utilise pour l'indice  $j$  la convention suivante : 1 pour la composante x du champ électrique  $E$ , 2 pour sa composante y et 3 pour sa composante z.

Sans entrer dans les détails, on peut démontrer que la variation de l'indice de réfraction provoquée par l'effet Pockels s'écrit :

$$\Delta n \stackrel{\text{def}}{=} n(E \neq 0) - n(E = 0) = \frac{1}{2} n^3 r E \quad (\text{Équation 1-12})$$

Cette équation peut être présentée sous forme matricielle avec les 18 coefficients électro-optiques  $r_{ij}$  qui forment le tenseur électro-optique.

$$\begin{bmatrix} \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_1 \\ \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_2 \\ \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_3 \\ \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_4 \\ \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_5 \\ \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (\text{Équation 1-13})$$

Il faut noter que l'effet Pockels se produit uniquement dans les matériaux sans symétrie d'inversion. Les principaux matériaux cristallins à effet Pockels sont le LiNbO3 dont les coefficients électro-optiques non-nuls sont  $r_{13} = 10$  pm/V,  $r_{33} = 32,2$  pm/V,  $r_{22} = 6,7$  pm/V [4] à 1310 nm et le GaAs (Arséniure de Gallium) qui présente un coefficient électro-optique  $r_{41} = 1,6$  pm/V [5]. Les polymères électro-optiques sont des matériaux à effets Pockels étudiés dans notre travail. Leur tenseur électro-optique est le suivant :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{Équation 1-14})$$

Dans notre travail, les caractérisations électro-optiques des polymères consistent à déterminer les valeurs de  $r_{13}$  et  $r_{33}$ , ce dernier valant trois fois  $r_{13}$ . Ces coefficients peuvent nous donner une idée sur l'anisotropie optique ( $\Delta n$ ) en fonction de champ appliqué  $E$  créée dans notre matériau. Ces grandeurs sont liées ensemble par l'équation suivante :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} E \quad (\text{Équation 1-15})$$

## 1.2.5 Modulateurs électro-optiques

Les modulateurs électro-optiques peuvent être réalisés en utilisant deux types des matériaux. Soit par des matériaux massifs tels que des matériaux cristallins comme le LiNbO<sub>3</sub> ou bien en utilisant des films minces comme les films de polymères électro-optiques par exemple. L'avantage d'utiliser des films minces c'est d'obtenir une modulation dans un large domaine de fréquence, de plusieurs dizaines de GHz à plus d'une centaine de GHz [6]. Le modulateur est un composant important en lui-même mais peut aussi être une brique de base essentielle de nombreux dispositifs et systèmes opto-hyperfréquences [7]. Il permet de modifier le déphasage ou l'intensité d'un faisceau lumineux au moyen d'un signal électrique [8]. Un modulateur est caractérisé par une bande passante, tension de commande, les pertes optiques d'insertion. On va détailler chacune de ces caractéristiques.

### 1.2.5.1 Bande passante

Nous commençons d'abord par présenter l'architecture de base d'un composant opto-hyperfréquence à base de polymère électro-optique.

Le guide d'un modulateur ou d'un convertisseur analogique numérique à base de polymère électro-optique est présenté sur la Figure 1-2. Il est composé d'une gaine (en bleu) et d'un cœur EO (en rouge) pris en sandwich par deux électrodes (en noir). Le choix de la gaine dépend de plusieurs paramètres comme son indice de réfraction qui doit être légèrement inférieur à celui du cœur pour avoir une structure monomode et sa compatibilité chimique et thermique avec le cœur électro-optique et les électrodes. Les détails concernant la conception et le choix des matériaux pour l'optimisation des composants opto-hyperfréquence sont étudiés dans les précédentes thèses de notre laboratoire [8] [9]. Pour l'évaluation de la bande passante, dans notre cas, nous avons pris l'adhésif NOA65 (Norland Optical Adhesive 65) comme matériau de gaine. L'adhésif NOA65 a les propriétés suivantes :  $n=1,511$  à  $1308$  nm et  $\epsilon_r=2,72$  [9]. Le cœur de la structure est le polymère électro-optique.

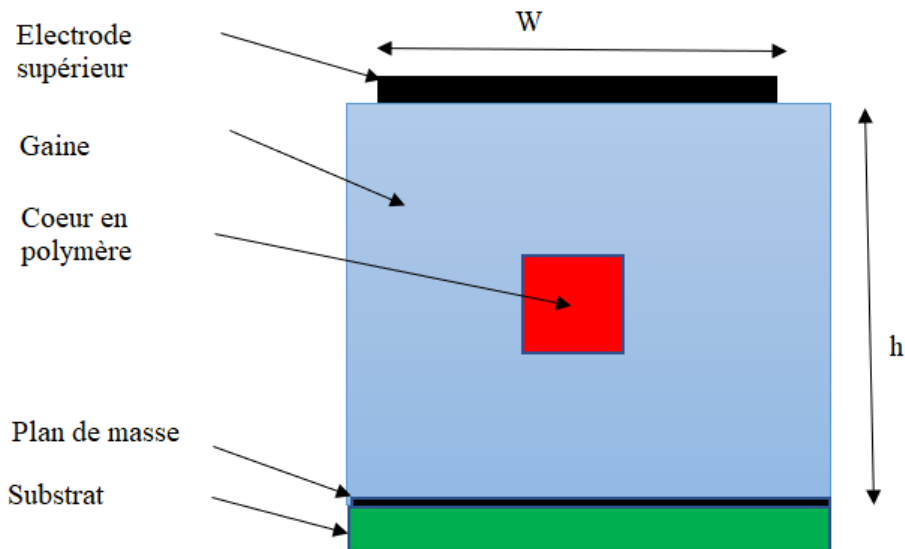


Figure 1-2 : Architecture de base d'un guide d'un modulateur à base de polymère EO.

La bande passante dépend essentiellement de deux facteurs si les pertes diélectriques des matériaux utilisés augmentent peu avec la montée de la fréquence : le type d'électrode utilisé, stationnaire et progressif, et dans ce dernier cas, l'adaptation de vitesses de phase entre les ondes électrique et optique. Cette adaptation consiste à rapprocher les vitesses de propagation de l'onde optique  $v_{opt} = \frac{c}{n_{eff}}$  et celle du signal de modulation hyperfréquence  $v_{HF} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{eff}}}$ , où  $n_{eff}$  et  $\epsilon_{eff}$  sont respectivement l'indice de réfraction effectif et la constante diélectrique effective du signal de modulation hyperfréquence.

Dans ces conditions, la fréquence de modulation maximum (bande passante intrinsèque maximale) qu'on pourrait atteindre sans tenir compte des pertes intrinsèques des matériaux et des pertes de propagations (injection, désadaptation, etc..) est donnée par la formule suivante :

$$f_{max} = \frac{2c}{\pi L |n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|} \quad (\text{Équation 1-16})$$

Où L est la longueur d'interaction EO

Cette fréquence est un paramètre important à définir dans le cahier des charges d'un modulateur électro-optique. Basant sur cette équation, on peut conclure que l'amélioration de la bande passante consiste à réduire l'écart  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$  qui présente la désadaptation des vitesses de phase entre l'onde optique et le signal hyperfréquence HF.

### 1.2.5.2 Tension de commande

La tension de commande ou la tension demi-onde  $V_\pi$ , Elle est la tension à appliquer au modulateur pour modifier la phase de l'onde lumineuse (modulateur de phase) ou le déphasage (entre les deux bras pour un modulateur d'amplitude de type Mach-Zehnder) de  $\pi$  radians. Il est important que cette tension soit la plus faible possible pour diminuer la consommation [6].

### 1.2.5.3 Les pertes d'insertion optiques

Ce paramètre quantifie les pertes du faisceau optique qui traverse le modulateur. On définit les pertes d'insertion d'un modulateur exprimées en dB par [10] :

$$IL = 10 \log \left| \frac{P_{in}}{P_{outM}} \right| \quad (\text{Équation 1-17})$$

Avec  $P_{in}$  : puissance optique en entrée du modulateur et  $P_{outM}$  : puissance optique de sortie maximale.

Comme cela a déjà été indiqué, nous sommes intéressés dans notre travail par les polymères électro-optiques en couches minces, nous allons détailler dans la suite la définition, les types et les avantages de ces matériaux.

## 1.3 Polymères électro-optiques

### 1.3.1 Généralités

Depuis le début des années 80, les matériaux organiques sont utilisés dans le domaine d'optique non-linéaire [11]. Plusieurs systèmes des polymères ont été étudiés et développés en raison de leur faible coût de fabrication ainsi leur facilité d'implantation. Ces matériaux présentent l'avantage d'être transparents dans les domaines visibles et proche infra-rouge. Pour obtenir un polymère électro-optique il est nécessaire d'ajouter des molécules organiques appelées chromophores qui sont optiquement actives [12]. Donc les polymères électro-optiques sont des composites d'une matrice polymère et des chromophores dispersés au sein de cette matrice. Le matériau ainsi obtenu, de type centro-symétrique, ne présente aucun effet électro-optique à l'échelle macroscopique à cause de l'orientation aléatoire des molécules de chromophore. Pour induire un effet électro-optique macroscopique, il est nécessaire de briser la centro-symétrie en alignant les chromophores au sein de la matrice par une opération appelée poling en anglais. Une des techniques de poling consiste alors à chauffer le polymère proche de sa température de transition vitreuse  $T_g$  sous l'application d'un champ électrique externe (cf. Figure 1-3). Grâce à la mobilité procurée par le chauffage, les molécules chromophores polaires tendent à s'aligner

selon la direction de champ électrique. On coupe le champ après refroidissement pour figer l'orientation des chromophores, obtenant ainsi un matériau présentant l'effet électro-optique macroscopique.

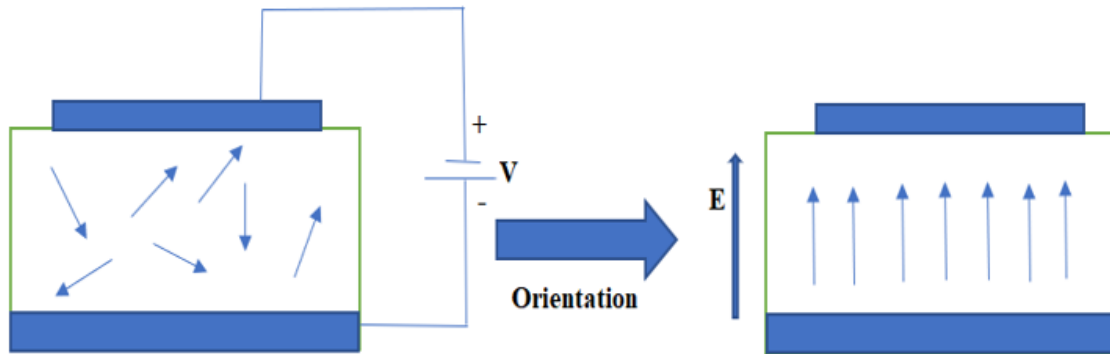


Figure 1-3 : Processus de l'orientation des chromophores (Poling) dans la matrice.

Le suivi de poling peut se faire par un signal SHG (Second Harmonic Generation), qui a été découvert par Franken *et al.* [13]. Généralement la non-linéarité quadratique est présente dans des matériaux dépourvus de centro-symétrie. Elle génère des champs lumineux de fréquences somme et différence ( $\omega_1 \pm \omega_2$ ) en présence de deux champs lumineux incidents intenses de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . En présence d'un champ lumineux incident intense de fréquence  $\omega_0$ , la non-linéarité quadratique génère un champ lumineux de fréquence double  $\omega_1 = 2\omega_0$ , donc de longueur d'onde divisée par deux (cf. Figure 1-4).

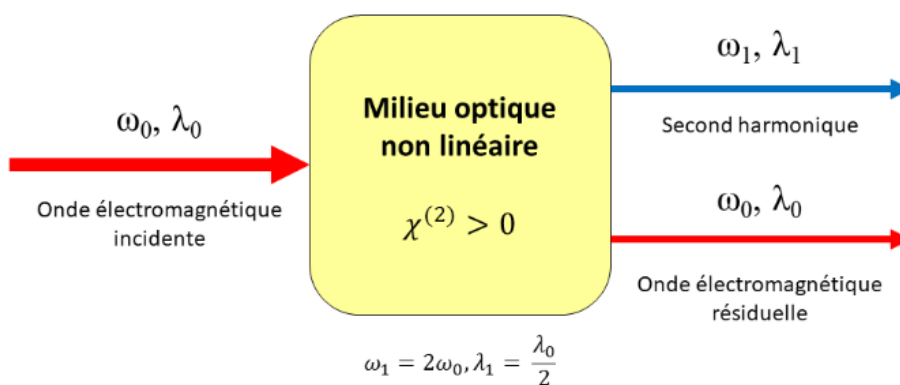


Figure 1-4: Le suivi de poling de polymères par le signal SHG.

### 1.3.2 Les chromophores

Les chromophores sont des molécules organiques dissymétriques linéaires conjugués. Les principaux types de chromophores sont les complexes métalliques autour d'un métal de transition comme les complexes de ruthénium [14] et les systèmes à des liaisons  $\pi$  conjuguées qui nous intéressent et sont utilisés dans notre travail. Ils sont constitués d'un groupement donneur D riche en électrons (éthyle, amine...) et d'un groupement accepteur A déficitaire en électrons (halogène, nitro, ...). Ces deux groupements sont séparés par un système délocalisé des électrons ou bien appelé un système  $\pi$  conjugué comme par exemple les cycles aromatiques, les groupes diazoïques, ... [15] (cf. Figure 1-5). Ces systèmes délocalisés permettent un fort transfert de charge intramoléculaire du groupement donneur au groupement accepteur. En appliquant un champ électrique externe, une déformation aura lieu dans ces molécules organiques conduisant à un déplacement électronique entre les 2 groupements, ce qui induit un changement dans la polarisation, donc une modification de l'indice de réfraction et l'apparition d'une anisotropie dans le matériau.



Figure 1-5 : Structure d'un chromophore qui est formé d'un groupement donneur et accepteur séparés par un système délocalisé des électrons.

Autrement dit, à l'échelle microscopique, l'application d'un champ électrique induit un moment dipolaire :

$$\mu_{ind} = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{Équation 1-18})$$

Avec  $\alpha_{ij}$  est la polarisabilité linéaire de la molécule,  $\beta_{ijk}$  et  $\gamma_{ijkl}$  représentent respectivement ses hyperpolarisabilités quadratique et cubique. L'hyperpolarisabilité quadratique est celle responsable de l'effet électro-optique linéaire (Pockels). Le coefficient électro-optique est proportionnel à l'hyperpolarisabilité des chromophores ainsi qu'à son moment dipolaire d'après



la formule ci-dessous tirée du papier de J.W. Quilty publié en 2016 [16], ce qui explique que la valeur du coefficient électro-optique des polymères varie avec le chromophore utilisé :

$$r_{33} = \frac{2}{n^4} N \beta_{zzz}^{(EO)} f_0 f_w^2 L_3 \left( \frac{f'_0 E_p \mu_g}{K_B T_p} \right) \quad (\text{Équation 1-19})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde considérée ;  $N$  la densité numérique des chromophores ;  $\beta_{zzz}^{(EO)}$  l'hyperpolarisabilité du chromophore à la longueur d'onde considérée ;  $f_0 = \frac{\epsilon_r(n^2+2)}{n^2+2\epsilon_r}$ ,  $f_w = \frac{n^2+3}{\epsilon_r}$  et  $f'_0 \approx f_0$  sont les facteurs de champ local qui relient le champ électrique appliqué à l'extérieur au champ interne local aux molécules de chromophore ( $\epsilon_r$  la constante diélectrique du matériau) ;  $\mu_g$  le moment dipolaire du chromophore ;  $K_B$  la constante de Boltzmann ;  $T_p$  la température de poling et  $E_p$  le champ de poling.

Parmi les chromophores commerciaux, le Disperse Red 1 (DR1) est le plus utilisé. Il est choisi dans notre travail pour son faible coût et sa disponibilité. Ce chromophore *N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo) aniline* présente le nitrobenzène comme groupement accepteur et l'aniline comme groupement donneur [17]. Ces deux groupements sont séparés par un espaceur de type azobenzényle. Un autre exemple de chromophore, c'est le DANS (*4, N, N-diméthylamino-4'-nitrostilbène*) constitué par le nitro comme groupe accepteur et le diméthylamino comme groupe donneur et le stylbényle comme espaceur [18]. Les structures chimiques de ces chromophores sont présentées sur la Figure 1-6. Ils font partie des molécules push-pull [19]. Le modèle théorique appelé « à deux niveaux » de Oudor et Chemla en 1977 [20] [21] a prévu la réponse optique non-linéaire de second ordre. D'après les auteurs, cette réponse est due particulièrement à un transfert de charges de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) à la plus basse vacante (LUMO). Il faut noter que dans les molécules push-pull (donneur-accepteur) où la communication électronique entre les 2 groupements se fait par un système délocalisé, l'HOMO se trouve dans le groupe D et le LUMO dans le groupe A. Lorsque l'écart entre ces deux niveaux est plus petit, la transition électronique est de plus faible énergie donc la réponse optique non linéaire est plus forte. Pour cela ces molécules présentent généralement des moments dipolaires élevés ainsi des hyperpolarisabilités moléculaires importantes et par suite des propriétés non-linéaires intéressantes.

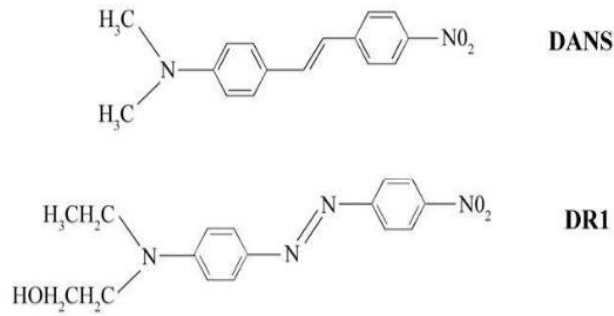


Figure 1-6 : Structure chimique des deux chromophores DANS et DRI.

### 1.3.3 Performance électro-optique

La performance électro-optique est essentiellement fonction de deux paramètres : le coefficient électro-optique qui dépend de la concentration en chromophores par rapport à la matrice et la stabilité de l'effet électro-optique dans le temps. L'interaction électrostatique dipôle - dipôle entre les chromophores peut causer leur agglomération surtout à des concentrations élevées, ce qui va limiter le pourcentage en masse en chromophores utile à environ 20% (cf. Figure 1-7)

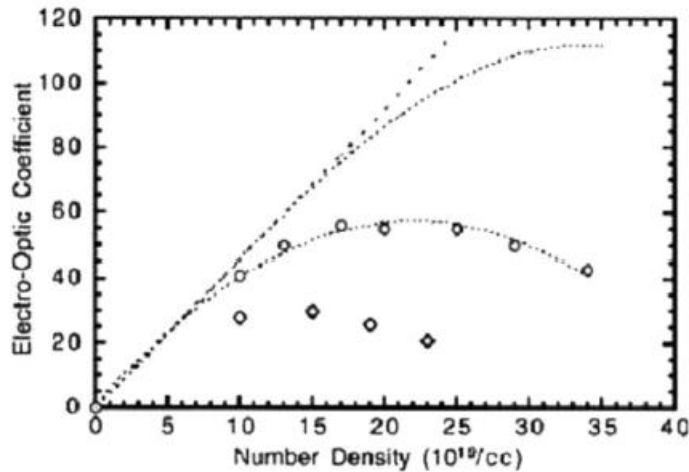


Figure 1-7 : La variation du coefficient électro-optique en fonction de la densité des chromophores tiré de référence [22].

L'aggrégation des chromophores augmente dans les matrices où il y a une forte différence de polarité entre la matrice et le chromophore. La tacticité et la longueur des chaînes latérales des polymères jouent un rôle important dans l'aggrégation des chromophores. Plus la polarité des chaînes latérales augmente et sa longueur diminue, plus l'aggrégation est importante. On va citer

quelques méthodes utilisées dans la littérature pour limiter l'agrégation. La première méthode consiste en une modification chimique des chromophores. Yi Liao *et al.* ont modifié en 2006 les chromophores dans des architectures dendritiques dicarboxyliques qui ont joué le rôle des sites d'isolement des chromophores. Ils ont été capables d'augmenter le taux de chromophore jusqu'au 25% et d'obtenir un coefficient électro-optique de 52 pm/V [23]. Une autre méthode publiée en 2007 consiste à synthétiser des chromophores avec des groupements accepteurs qui augmentent la solubilité de ces chromophores dans la matrice et diminuent les interactions électrostatiques entre eux, d'où un coefficient électro-optique  $r_{33}$  de 169 pm/V à 1,3  $\mu\text{m}$  [24]. La troisième méthode citée ici porte sur l'effet des groupements donneurs pour la limitation des agrégations. En 2016, Fenggang Liu *et al.* ont synthétisé plusieurs chromophores présentant différents groupements donneurs. Le chromophore le plus efficace NT (cf. Figure 1-8) est à base de (N-(4-dibutylaminophenyl) tétra hydro quinolinyl), en le mélangeant (25%) avec le polycarbonate, ils ont obtenu un  $r_{33}$  de 126 pm/V [25]. L'agglomération des chromophores dépend aussi de la nature du solvant, de la longueur et de la polarité des chaînes latérales des polymères. Il y a des travaux qui ont montré qu'avec l'augmentation de la longueur des chaînes latérales, l'agglomération va diminuer car ces longues chaînes vont entourer les chromophores et éviter par suite leur agglomération [26]. La matrice utilisée doit être transparente aux longueurs d'onde de télécommunications (1,3 $\mu\text{m}$  et 1,5 $\mu\text{m}$ ). La performance électro-optique dépend finalement de la stabilité de l'effet après le poling et ceci dépend de la méthode de la réalisation des polymères électro-optiques qu'on va les détailler dans la partie suivante.

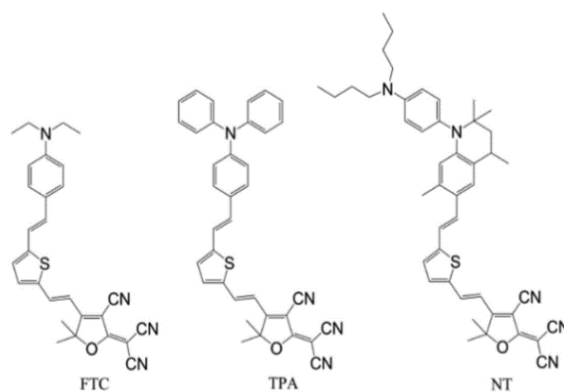


Figure 1-8 : les 3 structures chimique des chromophores synthétisés avec trois groupements donneurs différents par Fenggang Liu [25].

### 1.3.4 Les différents types de polymères électro-optiques

Il existe trois méthodes pour la réalisation des polymères électro-optiques : la dispersion dans une matrice polymère hôte (système hôte/invité ou bien guest/host) [27], le greffage chimique [28] [29] et les polymères réticulés ou bien appelés les procédés de cross-linking [30] .

#### 1.3.4.1 Polymères de type hôte/invité

Ce sont des polymères amorphes dopés. C'est la méthode la plus simple qui correspond à la codissolution des chromophores (invité) avec la matrice (hôte) polymère dans un solvant organique adéquat [11]. Cette solution est utilisée dans la plupart des cas pour le dépôt des couches minces de polymères. C'est également la méthode utilisée dans notre travail. L'avantage d'utiliser une matrice polymère amorphe c'est d'avoir une transparence importante ainsi qu'une bonne qualité de composé optique formé. Le poling est une étape indispensable dans ce cas, pour obtenir un effet électro-optique macroscopique. Vu qu'on est dans le cas des mélanges physiques où il n'y a aucune liaison covalente entre les chromophores et les polymères, la possibilité des agrégations des chromophores augmente, surtout pour des pourcentages massiques élevés, ce qui limite par suite le pourcentage des chromophores dans ce type de système et réduit alors les effets électro-optiques. L'un des inconvénients de ce système, c'est la diminution de la température de transition vitreuse du matériau à cause de l'augmentation de la plasticité de matériau formé [31], ce qui diminue la stabilité d'orientation des chromophores dans le temps. Les matrices les plus utilisées sont le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) qui est commercialement accessible et présente une bonne transparence aux longueurs d'onde de télécommunications, le polycarbonate (PC) ainsi que le polystyrène (PS). Les valeurs de  $r_{33}$  dans les systèmes hôte-invité ne sont pas assez importantes. Pour le système PMMA/DR1 par exemple  $r_{33}$  varie entre 8-13 pm/V selon la méthode de Poling [23].

#### 1.3.4.2 Polymères fonctionnalisés

La modification chimique des polymères consiste à introduire des groupements chimiques aux chaînes de la matrice de polymère. On parle de copolymérisation dans le cas de greffage. Les chromophores peuvent être alors greffés soit sur la chaîne principale de polymère « main-chain » ou bien en tant que groupements fonctionnels latéraux « side-chain ». Vu que les chromophores dans ce type sont liés par des liaisons covalentes fortes, il en résulte une

diminution de la mobilité des chromophores après le poling et par suite une amélioration de la stabilité de l'effet électro-optique dans le temps. Un autre avantage dans ce type de polymères est la possibilité d'avoir une concentration en chromophores plus importante et avoir alors un effet électro-optique plus important par rapport au système hôte/invité. Un exemple de copolymère est le PMMA/DR1 où le DR1 est greffé sur le groupement fonctionnel de PMMA (cf. Figure 1-9) [32]. Par exemple pour un composite de PMMA/DR1(26%) où les DR1 sont greffés sur la chaîne des polymères, le coefficient électro-optique  $r_{33}$  vaut 18 pm/V à 632,8 nm [33] contre 8 pm/V dans un polymère de type hôte/invité avec les mêmes matrice et chromophore [23].

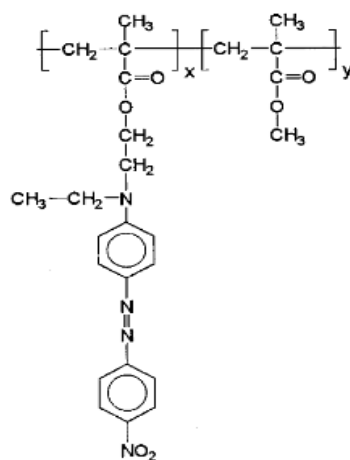


Figure 1-9 : La structure de DR1 greffé sur le PMMA.

#### 1.3.4.3 Les polymères réticulés (Cross-linked)

Il y a un problème de relaxation des chromophores après leur orientation dans les polymères de système hôte-invité. La fonctionnalisation des polymères confère plus de stabilité de l'orientation des chromophores après le poling, mais la relaxation existe toujours même si elle est plus limitée. La réticulation des polymères est une méthode qui permet de figer de façon plus efficace l'orientation des chromophores dans la matrice polymère à la température ambiante. Cette méthode consiste à introduire des fonctions réactives, dont une portée sur les chromophores et l'autre sur le polymère qui vont réagir ensemble après l'étape de poling par voie thermique (chauffage proche de  $T_g$ ) ou bien par voie photochimique (lumière UV) [34] [35]. Ceci permet de figer l'orientation des chromophores. Malgré la stabilité améliorée de l'orientation, cette méthode est limitée par l'existence de très peu de systèmes chimiques

adaptés. Ces groupements chimiques doivent être inertes lors de la réaction de polymérisation et avoir une réactivité importante au-delà de  $T_g$  pour avoir un rendement de réticulation élevé. Due aux liaisons entre les chaînes de polymère, la concentration en chromophore est inférieure à celle des premiers types de polymères, d'où une réponse électro-optique plus limitée dans ce type de polymère.

Ces deux derniers systèmes permettent plutôt d'avoir plus de stabilité d'orientation des chromophores après le poling. Par exemple, pour un système de PMMA/DR1 (hôte/invité) au bout de 4 mois, le coefficient EO tombe à 22% de sa valeur tout de suite après le poling tandis que pour des DR1 liés de façon covalente au PMMA réticulé cette stabilité vaut 39% pour la même valeur initiale de  $d_{33}=33$  pm/V [33].

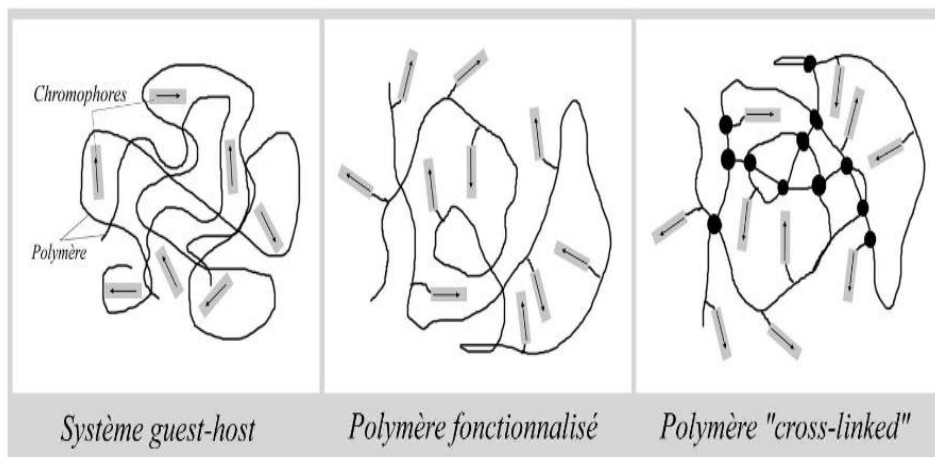


Figure 1-10 : Les différents types des polymères électro-optiques.

### 1.3.5 Les avantages et les inconvénients dans les polymères électro-optiques

Les polymères électro-optiques peuvent être utilisés pour réaliser de nombreux dispositifs et systèmes opto-hyperfréquences à hautes performances, tels que des modulateurs électro-optiques [36] [37]. Ces derniers permettent de modifier la phase ou l'amplitude d'un faisceau lumineux au moyen d'un signal électrique. Les polymères présentent l'avantage d'être faiblement dispersifs, c'est-à-dire que leur constante diélectrique varie peu des fréquences micro-ondes (300 MHz-300 GHz) aux fréquences optiques (plusieurs centaines de THz), si bien que les ondes hyperfréquences et optiques s'y propagent à des vitesses très proches, permettant d'obtenir de très grandes bandes passantes dans les modulateurs à base de polymères EO. Elles peuvent arriver à plus de 100 GHz, de beaucoup supérieures à celles des modulateurs réalisés

avec des matériaux inorganiques, par exemple la bande passante des modulateurs sur niobate de lithium est plafonnée à 40 GHz [4]. En plus de leur potentialité de réaliser des composants de large bande passante, les polymères peuvent présenter un coefficient électro-optique de 350 pm/V, beaucoup plus élevé que celui du Niobate de lithium de 30 pm/V à 1,5  $\mu\text{m}$ , le matériau électro-optique de référence, ce qui permet d'avoir une faible tension de commande inférieure à 1 V [38] contre 2 à 10 V pour les modulateurs réalisés avec le Niobate de lithium. [4]. On note aussi la facilité de leur mise en œuvre.

Malgré les avantages des polymères électro-optiques, des composants à base de ces derniers ne sont pas encore commercialisés à cause de l'instabilité dans le temps de l'orientation des chromophores, surtout dans les systèmes hôte/invité qui présentent, en outre, des coefficients  $r_{33}$  faibles. De là, l'idée d'introduire des nanomatériaux dans ces polymères pour, d'une part, augmenter le coefficient électro-optique et, d'autre part, améliorer sa stabilité. Basant sur ces idées, on va présenter dans la suite les divers nanocomposites fabriqués où les nanomatériaux peuvent jouer un rôle important dans la résolution des problèmes d'agrégations mais aussi de la relaxation d'orientation des chromophores.

## **1.4 Nanocomposites à effets Pockels**

### **1.4.1 Les Nanocomposites**

Nous définissons un nanocomposite comme un matériau biphasé où la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou bien polymère. Ce dernier nous intéresse dans notre travail. Les propriétés des nanocomposites à matrice polymère sont très influencés par le pourcentage de mélange entre la phase inorganique et la matrice polymère [39].

### **1.4.2 Etat de l'art sur les nanocomposites à effets Pockels (matériaux hybrides)**

Les matériaux hybrides sont constitués d'un ou plusieurs matériaux organiques (polymères, chromophores) et d'un ou plusieurs matériaux inorganiques (nanomatériaux par exemple). Ces matériaux présentent plusieurs avantages pour la conception des matériaux pour les applications d'optiques non-linéaire. Ces matériaux sont chimiquement faciles à mettre en œuvre grâce au

matériaux organiques et ils peuvent présenter de bonnes propriétés mécaniques, électroniques et optiques grâce au matériaux inorganiques. L'utilisation de ces nanomatériaux est faite selon plusieurs stratégies pour améliorer soit leurs performances soit leur stabilité dans le temps.

La première stratégie consiste à introduire des nanomatériaux 2D : les montmorillonites (MMT) en couches de silicates. Ces nanomatériaux ont été utilisés dans plusieurs travaux [40] [41] dans le but d'améliorer la stabilité de poling. Ils peuvent aboutir à un arrangement bien ordonné des chromophores entre ces couches par échanges d'ions au sein de la matrice. En 2008, Yung-Chung Chen *et al.* ont élaboré des nanocomposites polymères MMT-chromophores contenant des structures dendritiques à base de chaînes d'amines secondaires[40]. Ces sels vont subir un échange cationique avec les MMT en intercalant donc les chromophores entre les couches de silicates de façon non-Centro-symétrique (cf. Figure 1-11). Le polyimide est utilisé comme matrice polymère. Le coefficient électro-optique obtenu varie entre 5 et 6 pm/V sans poling et il est stable dans le temps jusqu'à 100 °C.

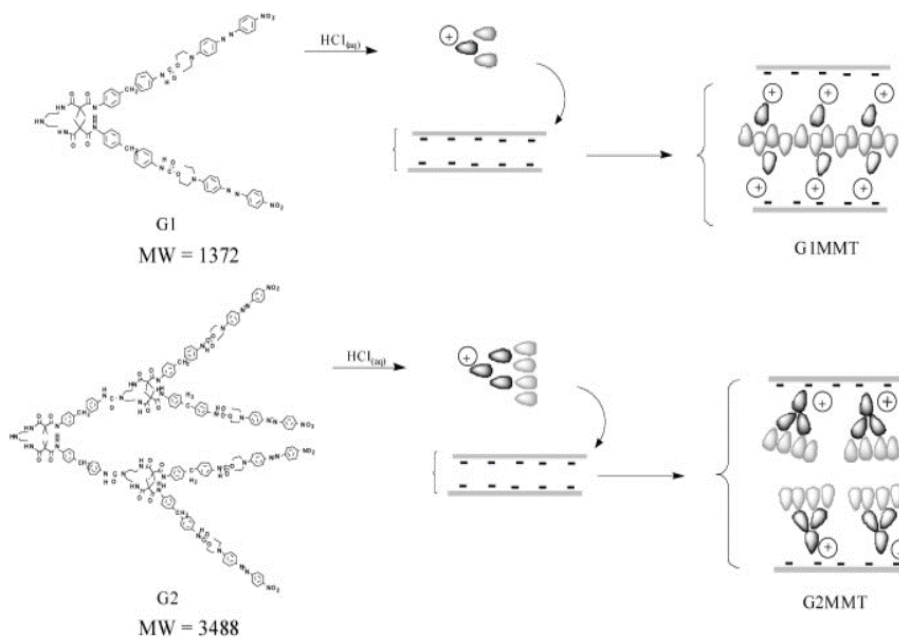


Figure 1-11 : L'intercalation des chromophores entre les chaînes des MMT [40].

Une deuxième stratégie consiste à déposer une couche d'oxyde au-dessous du film de polymère pour améliorer le poling. Dans le travail de Su Huang *et al.* En 2010 par exemple. Ils ont déposé une couche nanométrique de TiO<sub>2</sub> au-dessous du film polymère-chromophore. La couche de



TiO<sub>2</sub> a entraîné une répartition uniforme de champ avec une réduction du courant de fuite et par suite un poling plus efficace, ils ont ainsi obtenu une grande augmentation du coefficient électro-optique par rapport à l'échantillon polymère-chromophore sans cette couche de TiO<sub>2</sub>, variant entre 160 et 350 pm/V à 1310 nm [42]. Le coefficient r<sub>33</sub> varie entre 112-250 pm/V pour les films déposés sur des substrats sans la couche de TiO<sub>2</sub> [42].

La troisième stratégie consiste à utiliser le greffage des chromophores pour limiter les problèmes d'agrégations. Dans les matériaux hybrides synthétisés par voie sol-gel, les chromophores sont liés de façon covalente au réseau hybride (polymère-nanoparticules), une amélioration des performances optique non-linéaire ONL a pu être démontrée. Les problèmes d'agrégation par interaction dipôle-dipôle peuvent être résolus grâce à ces liaisons covalentes. Les chromophores qui ont deux sites de greffages sont les plus adaptés à ce type de matériaux grâce à un bon compromis entre la mobilité nécessaire au poling et la résistance à la relaxation moléculaire. En 2011, Yun-Long Liu *et al.* ont synthétisé un matériau hybride (PMMA-SiO<sub>2</sub>) par voie sol-gel et l'ont dopé par des chromophores DR1 [43]. Dans leur travail, ils ont montré l'efficacité et la stabilité de poling mesurées par SHG. Ce dernier dépend de l'épaisseur du film. Il existe une valeur d'épaisseur optimale pour laquelle le signal SHG est maximum. Dans leur cas, l'épaisseur optimale vaut 1,5 μm (cf. Figure 1-12).

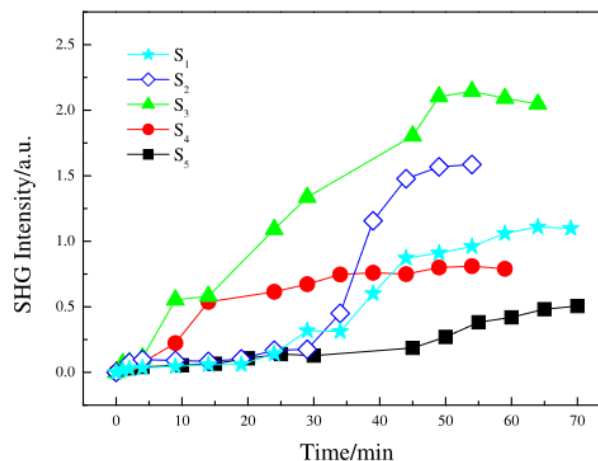


Figure 1-12 : La dépendance de signal SHG de l'épaisseur  $S_i$  du film durant le temps de poling ( $i=1$  pour  $1,027\mu\text{m}$ ,  $i=2$  pour  $1,227\mu\text{m}$ ,  $i=3$  pour  $1,402\mu\text{m}$ ,  $i=4$  pour  $1,5\mu\text{m}$  et  $i=5$  pour  $3,103\mu\text{m}$ ) [43].

Yun-Long Liu *et al.* ont également comparé la stabilité du signal SHG dans les films de PMMA/DR1 et PMMA /DR1 /SiO<sub>2</sub> [43]. Les résultats montrent que la stabilité du signal est meilleure dans les films hybrides. Ceci peut être expliqué par l'existence d'un fort réseau

d'interaction entre les chaînes organiques et les nanoparticules SiO<sub>2</sub> tels que des liaisons hydrogène et Van der Waals. Ce réseau d'interaction a amélioré la dureté donc du matériau et limité par suite les mouvements des chromophores après l'orientation. Donc la présence de ce système hybride avec SiO<sub>2</sub> a amélioré la stabilité de poling (cf. Figure 1-13) [43].

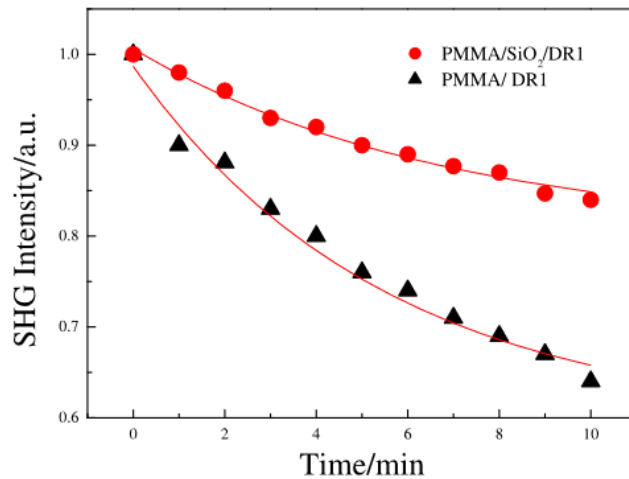


Figure 1-13 : Comparaison de la stabilité du signal SHG dans les films avec et sans nanoparticules (Nps) de SiO<sub>2</sub> [43].

## 1.5 Les nanocharges utilisées dans notre travail

Notre travail porte sur une nouvelle stratégie d'utilisation des nanomatériaux dans l'amélioration des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques des polymères électro-optiques. Il consiste à introduire physiquement des nanoparticules dans les polymères. Le choix de nanoparticules est basé sur les propriétés et les travaux mentionnés dans la littérature qui montrent l'intérêt d'utiliser ces nanoparticules dans la matrice polymère. On va présenter les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub> en citant des exemples de leur utilisation dans les domaines optiques ou bien électro-optiques.

### 1.5.1 Les propriétés physiques et structurales de titanate de baryum

Le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) est un oxyde de baryum et de titanate. Il fait partie des céramiques qui sont définis comme des solides non métaux ni polymères. Il possède la structure de pérovskite ABO<sub>3</sub> où A est ici le cation divalent Ba<sup>2+</sup> et B est le cation tétravalent (Ti<sup>4+</sup>). Sa

phase dépend de la température. La maille est cubique simple au-dessus de la température de Curie (120-130 °C), dont la valeur dépend de la méthode de synthèse ainsi de la forme de matériau (poudre, couche 2D, ...). Dans cette phase cubique, la symétrie est  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ) et les ions de baryum occupent les sommets, les ions de titanate le centre et les ions d'oxygène les centres des faces comme montré sur la Figure 1-14. La phase est tétragonale (quadratique) à la température ambiante, de symétrie  $C_{4v}$  ( $4mm$ ) où les ions se déplacent les uns par rapport aux autres, ce qui aboutit à une déformation de structure de maille ainsi qu'à l'apparition d'un moment dipolaire. Les deux barycentres positifs et négatifs ne coïncident plus, le groupe ponctuel est donc devenu non centro-symétrique avec un axe polaire qui apparaît. Elle est orthorhombique à 0 °C et rhomboédrique à une température de -100°C.

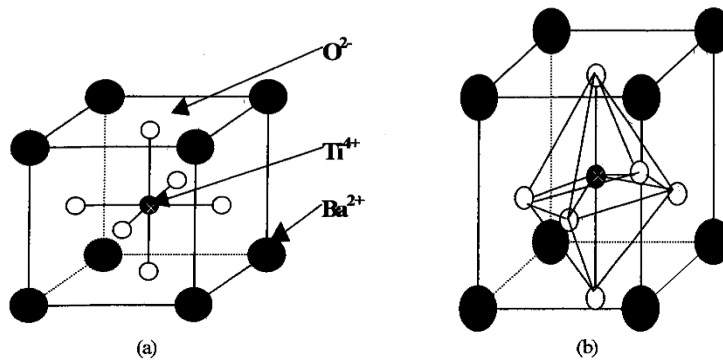


Figure 1-14 : La phase cubique de  $BaTiO_3$  (a) et la phase tétragonale (b).

Le titanate de baryum est caractérisé par ses propriétés diélectriques qui dépendent fortement de sa phase. L'évolution de la permittivité en fonction de la température est montrée sur la Figure 1-15 [37]. On remarque 3 pics qui correspondent aux transitions de phase. Lorsque la température est au-dessus de la température de Curie,  $T > T_C$ , sa structure est cubique, il est paraélectrique, c'est-à-dire qu'il possède un moment dipolaire macroscopique nul avec une forte polarisabilité d'orientation due principalement à la grande mobilité des ions  $Ti^{4+}$  dans la cavité octaédrique. Tandis que lorsque  $T < T_C$ , sa phase est tétragonale (autrement dit quadratique) et il est ferroélectrique, il possède alors un moment dipolaire diélectrique même en l'absence de champ électrique. Il faut noter que les matériaux ferroélectriques sont piézoélectriques, c'est-à-dire qu'un champ électrique appliqué provoque une déformation du matériau.

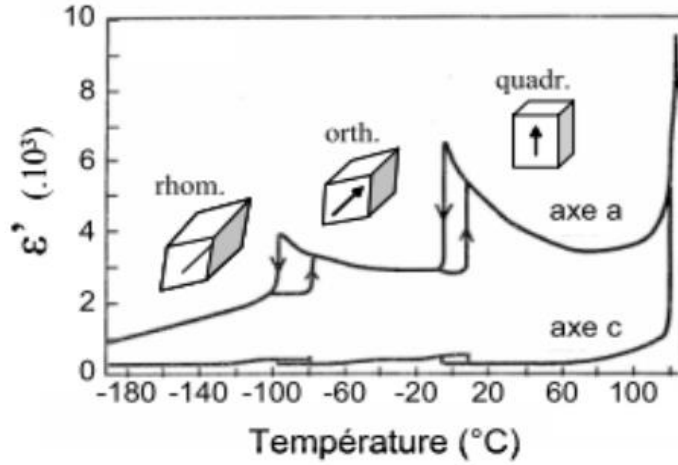


Figure 1-15 : Variation de la partie réelle de la constante diélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la température [37].

Optiquement,  $\text{BaTiO}_3$  présente aussi une transparence sur la plage spectrale de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 3,5  $\mu\text{m}$ . C'est un matériau biréfringent présentant deux indices de réfraction élevés. L'évolution des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par la Figure 1-16 [44].

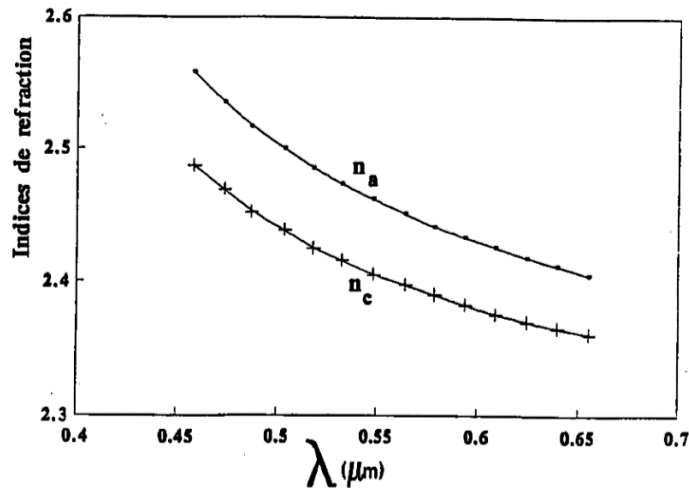


Figure 1-16 : Variation des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la longueur d'onde [44].

Pour résumer, le Tableau 1-1 regroupe les différentes phases de BaTiO<sub>3</sub> avec leurs caractéristiques.

Phases	Ferroélectrique Paraélectrique	Paramètres de la maille	Température de transition	Groupe d'espace
Orthorhombique	Ferroélectrique		-120°C	C <sup>11</sup> <sub>2v</sub> C <sub>mm</sub>
Tetragonale	Ferroélectrique	a=b=3.962 Å c=3.999 Å		C <sup>1</sup> <sub>4v</sub> P4mm
Cubique	Paraélectrique	a = b = c	98 °C	O <sup>1</sup> <sub>h</sub> Pm3m

Tableau 1-1 : Les caractéristiques des différentes phases de BaTiO<sub>3</sub> [44].

### 1.5.2 Effet Pockels dans le titanate de baryum

BaTiO<sub>3</sub> présente des propriétés photoréfractives intéressantes, qui résultent d'une combinaison entre la photoconductivité et l'effet Pockels [45]. Il présente des effets optiques non-linéaires intrinsèques importants et de forts coefficients électro-optiques. La présence de ces effets dépend de la phase cristalline. Ces effets électro-optiques sont nuls à des températures  $T > T_{\text{Curie}}$  puisque le système devient centro-symétrique. Ils se présentent alors dans la phase tétragonale non Centro-symétrique lorsque  $T < T_c$ . Son effet Pockels est décrit par le tenseur suivant [46] [47] :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} = r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} = r_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Figure 1-17 : Tenseur du coefficient électro-optique de BaTiO<sub>3</sub> tiré de la référence [47].

Les coefficients électro-optiques de BaTiO<sub>3</sub> pur ne varient pratiquement pas avec la fréquence du signal de modulation [47]. Ce matériau est utilisé dans les domaines de la microélectronique et des télécommunications mais aussi en optique. Il peut potentiellement trouver des applications intéressantes dans la modulation et la communication en optique intégrée grâce à son énorme coefficient électro-optique, de l'ordre de 1300 pm/V [48]. Par contre, ses pertes optiques sont également très fortes, de l'ordre de 50 dB/cm [49]. Ses pertes diélectriques dépendent de la fréquence, surtout fortement de la température, sa tangente de pertes passe de 0,004 à 0,1 et sa constante diélectrique de 4000 à 12000 lorsque la température passe du niveau ambiant à sa température de Curie  $T_c=135$  °C [50]. Ces pertes électriques sont définies comme la perte de l'énergie électrique en se transformant en chaleur. Les pertes optiques et diélectriques se présentent plutôt dans les cristaux massifs de BaTiO<sub>3</sub>. Plusieurs travaux portent sur BaTiO<sub>3</sub> en couches minces afin de réduire les pertes. Pingsheng Tang *et al.* ont déposé des couches de BaTiO<sub>3</sub> sur des substrats de MgO (oxyde de magnésium). Ils ont trouvé une valeur de  $r_{33}$  de 38 pm/V à 1,5  $\mu\text{m}$  avec une tension de commande de 4 V et une bande passante de 40 GHz [51]. Les pertes diminuent de (3-4) dB/cm pour le BaTiO<sub>3</sub> massif à 1,1 dB/cm pour ces couches minces [51]. Dans plusieurs travaux le BaTiO<sub>3</sub> est déposé sur des substrats de Silicium. Stefan Abel *et al.* ont élaboré des couches de BaTiO<sub>3</sub> sur le silicium utilisé dans des dispositifs photoniques au Silicium. La valeur de  $r_{33}$  trouvé est de  $342\pm 93$  pm/V avec une bande passante de 65 GHz [52]. Une autre méthode pour réduire les pertes dans le BaTiO<sub>3</sub> consiste à l'utiliser sous forme de grains micrométriques, autrement dit sous forme de poudres. L'élaboration de ces poudres se fait généralement soit par voie solide comme le broyage [53] ou bien par voie chimie douce [54] comme les voies hydrothermales. Dans ces poudres, les températures de transition de phase se décalent à des températures inférieures comme montre le Tableau 1-2, ainsi les pics des pertes diminuent quelle que soit la fréquence [55].

<i>Echantillon</i>	<i>Taille grains</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Température</i> <i>Cubique-tétraogonale</i> (°C)	<i>Température</i> <i>Tétraogonale-orthorhombique</i> (°C)	<i>Température</i> <i>Orthorhombique-rhomboédrique</i> (°C)
<i>CGBT : coarse grain</i> <i>barium titanate</i>	14,45	127	15	-90
<i>SGBT : small grain</i> <i>barium titanate</i>	2,14	124	20	-76
<i>FGBT : fine grain</i> <i>barium titanate</i>	0,26	119	30	...

*Tableau 1-2 : La variation des températures de transition de phase de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la taille des grains [55].*

Le broyage est aussi utilisé pour réduire les pertes dans les composites à base des dérivés de BaTiO<sub>3</sub> comme le BSTO (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>). D'après les résultats du Tableau1-3, le broyage réduit effectivement la permittivité relative  $\epsilon'$  et les pertes diélectriques [56].

% MgO	Taille grains MgO/BSTO ( $\mu\text{m}$ )		Tc (°C)		$\epsilon'$		tan $\delta$ (%)		Commandabilité (2V. $\mu\text{m}^{-1}$ )	
	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé
0	0.0/5.5	0.0/6.0	5	10	3165	4426	0.12	0.26	42	56
0.25			0	-20	3042	2366	0.13	0.05	34	16
0.5			-10	-25	2643	1637	0.09	0.22	23	12
1	0.0/3.7	1.8/4.0	-15	-30	2098	2052	0.15	0.09	23	15
5	1.9/2.5	2.4/4.7	-25	-30	2519	1840	0.09	0.16	15	15
10	1.4/2.0	2.0/3.3	-30	-35	1211	1558	0.12	0.08	12	17
20	2.8/2.2	3.1/3.1	-35	-25	799	1100	0.07	0.03	12	16
30	3.2/2.3	3.2/2.9	-35	-30	480	606	0.08	0.06	13	15
60	5.7/3.0	4.7/3.0	-40	-35	99	129	0.07	0.01	9	10

Tableau1-3 : Comparaison des valeurs des pertes et de la permittivité entre des échantillons de BSTO broyé et non broyé [56].

### 1.5.3 Domaines d'utilisation des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>

Dans le paragraphe précédent, on a mentionné que le BaTiO<sub>3</sub> massif a des problèmes de pertes, ce qui limite son utilisation dans les modulateurs électro-optiques. Mais en 2D (films minces) et 0D (poudres), ces pertes sont réduites. On va présenter dans ce paragraphe les différentes façons d'utilisation des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> dans le domaine électro-optique rapportées dans la littérature, seules ou incorporées dans des diélectriques ou bien dans des matrices polymères.

Ces nanoparticules peuvent être utilisées seules pour des applications électro-optiques. En 2020, A. Karvounis *et al.* ont déposé des films des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> sur des substrats de silicium à partir des solutions aqueuses de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> [57]. La taille des nanoparticules est de 50 nm, en phase tétragonale avec une concentration de 25%. La valeur du coefficient électro-optique trouvée est de  $37 \pm 25,6$  pm/V à 1064 nm, très inférieure à celle de BaTiO<sub>3</sub> massif en contrepartie qui peut arriver au plus de 1000 pm/V.

On peut aussi s'en servir sous forme de nanoparticules dispersées dans des matrices polymères, pour des applications diélectriques par exemple. Des films nanocomposites de poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) et de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ont été élaborés par spin-coating [58]. Les résultats montrent qu'à la température ambiante, la permittivité relative de la

matrice augmente avec l'augmentation du pourcentage de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> dans les films, accompagnée d'une baisse de la tangente de pertes ( $\tan \delta$ ), dû à la forte valeur de la permittivité et aux faibles pertes des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> sont utilisées aussi dans la matrice de polycarbonate pour des applications électro-optiques [59]. Le diamètre des nanoparticules utilisés varie entre 40 et 50 nm de phase tétragonale. Une étape de poling a été effectuée dans le but de briser la centro-symétrie dans le matériau. La valeur de coefficient électro-optique augmente de 0,6 pm/V (sans nanoparticules) à 63,1 pm/V à 633 nm après l'ajout de 20% en masse de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. L'augmentation du coefficient électro-optique n'est pas proportionnelle au pourcentage massique des nanoparticules [59].

## 1.5.4 Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>

### 1.5.4.1 Structure et propriétés de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est un semi-conducteur polymorphe qui se présente sous dix variétés [60]. Seuls 3 phases présentent des structures stables : anatase, rutile et brookite. Les deux phases anatase et brookite sont stables à la température ambiante, la transformation en phase rutile a lieu à haute température. Les différentes caractéristiques des diverses phases sont regroupées dans le Tableau 1-4 [60].

Nom		Dioxyde de titane, Oxyde de titane (IV), Titania		
Formule chimique		TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )		79,866		
Apparence		Solide blanc		
Phase cristalline		Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin		Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe		P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille	a (Å)	4,59	3,79	9,17
	b (Å)	-	-	5,46
	c (Å)	2,96	9,51	5,14
Densité		4,13	3,79	3,99
Energie de gap (eV)		3,0 ( $\lambda < 414$ nm)	3,2 ( $\lambda < 390$ nm)	3,10

Tableau 1-4 : Les caractéristiques des différentes variétés de TiO<sub>2</sub> [60].

La structure cristalline diffère selon la phase. Pour les phases rutile et anatase, la structure est quadratique. Dans les deux structures, six anions d'oxygène (O<sup>2-</sup>) occupent les sommets et entourent le cation de titane (Ti<sup>4+</sup>). Chacun des anions d'oxygène est entouré par 3 cations de



titane pour former des octaèdres de  $\text{TiO}_6$ . Les distances inter-ioniques diffèrent entre les deux phases. Par exemple, dans la phase anatase, les distances Ti-Ti sont plus grandes et les distances Ti-O plus courtes, il en résulte une différence de densités de masse et des structures de bande électroniques différentes entre les deux phases [61] [62]. Pour la phase Brookite, sa structure est orthorhombique, les atomes de Ti entourent les atomes d'oxygène selon une géométrie orthorhombique.

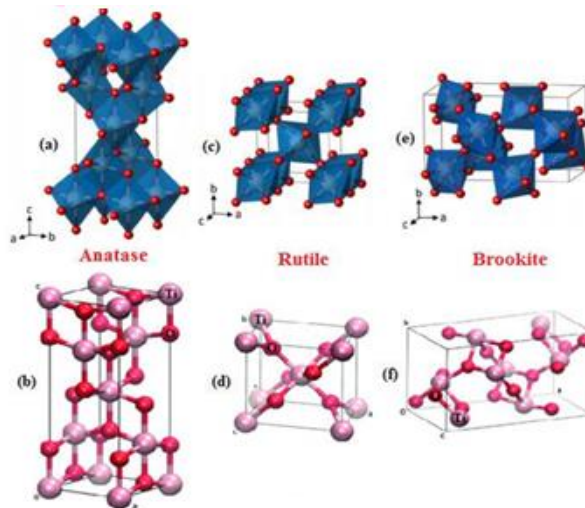


Figure 1-18 : Les structures cristallines de 3 phases de  $\text{TiO}_2$  [63]

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau diélectrique qui présente un indice de réfraction élevé variant entre 2,45 (anatase) et 2,7 (rutile). La largeur de sa bande interdite vaut 3,2 eV pour la phase anatase et 3 eV pour la phase rutile. Il faut noter que la phase anatase possède l'énergie de surface la plus faible, donc moins d'interactions entre les nanoparticules. Ces nanoparticules peuvent être utilisées dans différents domaines : la cosmétique, la photocatalyse, mais aussi l'optique linéaire. On limite notre synthèse aux applications dans le domaine de l'optique.

#### 1.5.4.2 Exemples d'utilisation des nanoparticules de $\text{TiO}_2$

Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont des matériaux optiquement isotropes à l'échelle macroscopique. L'ajout de ces nanoparticules à un polymère ne permet pas de générer d'effet électro-optique mais ne le dégrade pas non plus. Par contre, il permet de modifier la permittivité du film et l'indice de réfraction des polymères. Ces deux grandeurs sont indispensables pour

modifier la bande passante. On pourrait espérer en outre que ces nanoparticules amélioreraient l'effet électro-optique et la stabilité de l'orientation des molécules de chromophore via le champ local auquel ces dernières sont soumises.

On va citer des exemples d'utilisation de ces nanoparticules dans les matrices polymères. Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> peuvent être utilisées pour ajuster l'indice de réfraction des différents matériaux sans aggraver les pertes optiques, notamment des matrices polymères. La matrice de PMMA a été utilisée dans plusieurs travaux. Le plus récent date de 2021, dans lequel les auteurs ont étudié l'effet structurale, optique, et la performance diélectrique de l'ajout des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans la matrice de PMMA [64]. Les nanoparticules utilisées sont des nanoparticules commerciales avec une combinaison entre les phases anatase et rutile de diamètre inférieur à 100 nm. Le chloroforme est utilisé comme solvant organique. Les films sont déposés par spin-coating sur des substrats FTO (Fluorine-doped tin oxide sur le verre). Le pourcentage massique de TiO<sub>2</sub> varie de 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25 et 50%. Il faut noter que c'est le cas d'un mélange physique, soit système hôte/invité. Les résultats de FTIR (Fourier Transform Infrared pour Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) montrent une interaction entre les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et le groupe carbonyle de PMMA. La transmittance aussi diminue avec le dopage de PMMA par le TiO<sub>2</sub> pour avoir un minimal de 45% pour 50% massique en TiO<sub>2</sub>. Ces nanoparticules de TiO<sub>2</sub> augmentent la constante diélectrique du matériau hybride PMMA/TiO<sub>2</sub> et réduisent les pertes diélectriques entre 300 et 2400 nm [64]. Chen et al. Sont parmi les premiers qui ont travaillé sur l'élaboration de matériaux hybrides PMMA/TiO<sub>2</sub> en 1999 [65]. L'élaboration des composites est réalisée par voie sol-gel en faisant varier le pourcentage massique des monomères et des précurseurs de TiO<sub>2</sub>. Les résultats d'analyse TGA (Thermogravimetric Analysis pour Analyse thermogravimétrique) montrent que la présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> améliore aussi la stabilité thermique des polymères. Les résultats de DSC (Differential Scanning Calorimetry pour Calorimétrie différentielle à balayage) montrent que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> font monter la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de polymère tout en rendant les chaînes de polymères immobiles. L'indice de réfraction augmente de 1,491 (PMMA pur) à 1,553 à 632 nm pour le film contenant 33% de TiO<sub>2</sub>. L'indice de réfraction est proportionnel à la fraction molaire, nombre de mol de TiO<sub>2</sub> sur nombre de mol total, comme montre la Figure 1-19.

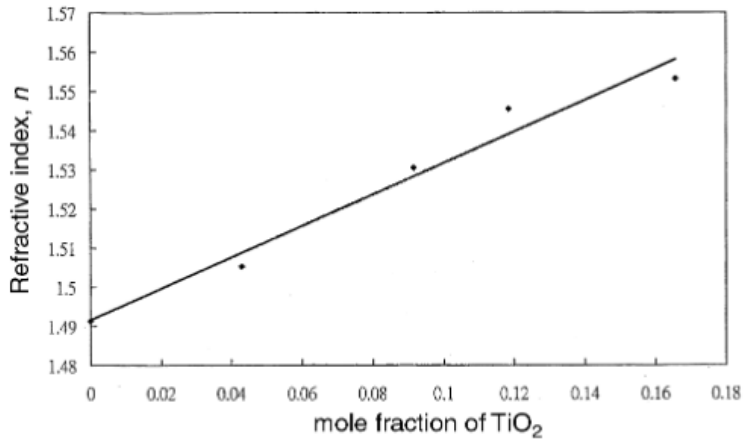


Figure 1-19 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de fraction molaire de TiO<sub>2</sub> [65].

Dans les travaux de Bo-Tau Liu *et al.* [66], les auteurs ont élaboré des films PMMA/TiO<sub>2</sub> par procédé sol-gel ce qui limite les agrégations des nanoparticules. La taille des nanoparticules varie entre 14 et 20 nm. Les résultats FTIR montrent des liaisons chimiques entre le groupe carbonyle de PMMA et les sites acides de Bronsted à la surface des nanoparticules. Avec une teneur de TiO<sub>2</sub> de 90% massique, l'indice de réfraction augmente de 1,48 de PMMA pur à 1,925[66]. Akhmad Herman Yuwono *et al.* ont travaillé aussi en 2004 sur l'élaboration de films de PMMA-TiO<sub>2</sub> transparents pour des applications optoélectroniques [67]. Les films sont synthétisés par voie sol-gel. Dans leur protocole, ils ont utilisé un post-traitement des films par la vapeur d'eau dans le but de cristalliser le TiO<sub>2</sub> dans les films. La taille des nanoparticules varie entre 5 et 9 nm avec un pourcentage de 60%. Ces nanoparticules cristallines ont permis d'améliorer les propriétés optiques linéaires et non-linéaire. Le coefficient d'absorption  $\beta$  vaut 2260 cm GW<sup>-1</sup> à 800 nm [67]. Finalement Den *et al.* du laboratoire IETR ont travaillé en 2017 sur l'introduction de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans le polymère électro-optique PMMA-DR1 de type hôte/invité. L'indice de réfraction a augmenté de 1,48 (PMMA seul) à 1,514 à 1539,6 nm et la permittivité relative de 2,85 à 3,55 à 1 GHz après l'ajout de 3% des nanoparticules TiO<sub>2</sub>. Ces résultats étaient encourageants et intéressants dans la mesure où ils montrent des potentialités d'augmenter la bande passante des composants en rapprochant les vitesses de phase entre les ondes optiques et hyperfréquences [68].

## 1.6 Conclusion et positionnement

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'effet électro-optique, en particulier l'effet linéaire appelé effet Pockels qui sera impliqué dans ce travail. Plusieurs types de matériaux présentent cet effet : des matériaux inorganiques comme le Niobate de lithium, des semi-conducteurs comme l'arséniure de Gallium, ou encore des matériaux organiques tels que les polymères électro-optiques qui vont nous intéresser par la suite. Un polymère électro-optique est matériau composite composé d'une matrice et d'un chromophore. Différents types de polymères électro-optiques ont été présentés et leurs avantages et inconvénients discutés. Les inconvénients principaux concernent les auto-associations entre chromophores qui limitent la magnitude de l'effet observé et le vieillissement de ces matériaux causé par une désorientation des chromophores qui provoque une diminution de l'effet dans le temps.

Il peut être intéressant d'élaborer des matériaux nanocomposites à effets électro-optiques pour tenter de pallier ces inconvénients. Par exemple, l'utilisation de montmorillonites permet de stabiliser l'orientation des chromophores et diminue les effets du vieillissement. L'utilisation de couches nanométriques de  $\text{TiO}_2$  ou de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  permet aussi une amélioration des propriétés optiques et diélectriques des dispositifs basés sur cet effet électro-optique.

L'objectif de notre travail est d'améliorer les propriétés des polymères électro-optiques en essayant d'une part d'augmenter l'effet électro-optique et d'autre part d'éviter l'effet de vieillissement, tout en restant sur un procédé simple et peu cher. Pour cela, nous partons d'un système hôte/invité où il n'y a aucune liaison chimique entre la matrice et les chromophores, ce qui offre l'avantage de développer des matériaux en utilisant une méthode simple, de faible coût avec des réactifs disponibles commercialement. Le polymère électro-optique choisi est le PMMA/DR1 puisque la matrice PMMA et le chromophore DR1 possèdent une polarité comparable [69]. La stratégie adoptée a ensuite été d'ajouter physiquement des nanoparticules de deux types :

- $\text{TiO}_2$ , inerte en termes de propriétés électro-optique intrinsèques mais dont on souhaite tester les effets sur l'organisation des chromophores et éventuellement sur les propriétés diélectriques du nanocomposite. Malheureusement, l'effet électro-optique n'a pas pu être caractérisé sur ce système pendant cette thèse pour des raisons non maîtrisées.
- $\text{BaTiO}_3$ , le titanate de baryum, qui est un matériau ferroélectrique présentant un effet électro-optique linéaire à température ambiante avec un coefficient électro-optique

élevé, ce qui nous a encouragé à préparer des nanocomposites. Les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> présentent aussi des constantes diélectriques et des indices de réfraction élevés ce qui permet d'augmenter ces paramètres dans le système nanocomposite PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub>. Le contrôle de ces grandeurs dans le nanocomposite permet d'adapter l'écart entre les vitesses de phase des ondes optiques et hyperfréquences des dispositifs, ce qui est un paramètre clé pour ces dispositifs.

- Il avait été envisagé de tester aussi une montmorillonite pour faire varier la dimensionnalité des charges mais cela n'a pas été fait faute de temps.

Ce travail consistera d'abord à caractériser finement notre polymère électro-optique modèle à base de PMMA/DR1 puis examinera comment l'élaboration de nanocomposites peut améliorer ou non les propriétés fonctionnelles de ce matériau modèle.

## Références

- [1] F. Sanchez, " optique non-linéaire", Ellipses , 1999.
- [2] G. Chartier, "Manuel d'optique", Hermes, 1997.
- [3] B. D. CERVELLE, «Détermination de l'ellipsoïde complexe des indices de cristaux uniaxes fortement absorbants, Application à la pyrr,» *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, vol. 93, pp. 72-82, 1970.
- [4] L. Arizmendi, «Photonic applications of lithium niobate crystals,» *Phys. Status Solidi A*, vol. 201, n° 112, pp. 2551-2555, 1999.
- [5] X. Tang, K.G. Irvine, D. Zhang, et M.G. Spencer, « Linear electro-optic effect in cubic silicon carbide, » *Appl. Phys. Lett.*, vol.59, n°16, pp. 1938-1939, 1991.
- [6] ALVESTRINI Jean-Paul and FONTANA, Marc, «Modulateur Electro-optique», Metz Brevet 95909822.9, 14 /02/ 1995.
- [7] J. Yao, «Microwaves Photonics,» *J. Light. Technol.*, vol. 27, n°13, pp. 314-335, 2009.
- [8] M. El Gibari, «Conception optique et hyperfréquence d'un modulateur électro-optique sur polymère: optimisation de transitions ultra-large bande pour l'électrode de commande,» Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2009.

- [9] Pierre-Vincent Dugue, «Étude et réalisation d'un déflecteur électro-optique en optique intégrée à base de matériaux polymères,» Thèse de doctorat , Univeristé de Nantes, 2021.
- [10] J. Prades, «Conception d'un Modulateur électro-optique Mach Zehnder 100 Gibts/s NRZ sur Silicium,» Thèse de doctorat , Université de Bordeaux, 2016.
- [11] J. Bouclé, «Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de Silicium,» Thèse de doctorat, Université du Maine, 2004.
- [12] C. Monnereau, «Synthèse de nouveaux matériaux organiques et organométalliques pour l'optique non-linéaire de deuxième ordre,» Thèse de doctorat, Université de Nantes , 2005.
- [13] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, «Generation of optical harmonics,» *Phys.Rev.Lett.*, vol. 7, n° 14, pp. 118-119, 1961.
- [14] C. Bertrand, «Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique,» Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2018.
- [15] C. Sauteret, J. -P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R. H. Baughman, and R. Chance, «Optical nonlinearities in one-dimentional-conjugated Polymer Crystal,» *Phys. Rev. Lett.* 36, vol. 16, p. 976, 1976.
- [16] P. team, «The predicted electro-optic coefficient  $r_{33}$  of nonlinear optical polymers containing a range of donor-p-acceptor merocyanine chromophores,» *Optical Materials*, vol. 52, pp. 173-176, 2016.
- [17] A. F. e. K.D.Dorkenoo, *Nouvelle génération de mémoires optiques pour stockage de l'information*, Technique de l'ingénieur, 2007.
- [18] Donald M. Burland, Robert D. Miller, and Cecilia A. Walsh, «Second- Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems,» *Chem. Rev.*, vol. 94, n° 11, pp. 31-75, 1994.
- [19] S. Di Bella et al., *Molecular Organometallic Materials for Optics*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [20] J. L. Oudar and D. S. Chemla, «Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment,» *J. CHem.Phys.*, vol. 66, p. 2664, 1977.
- [21] J.L. Oudar, «Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar armatic compounds,» *J.Chem. Phys.*, vol. 67, p. 446, 1977.
- [22] Jialei Liu, Canbin Ouyang, Fuyang Huo, Wenqing He, Aocheng Cao ,«Progress in the enhancement of electro-optic coefficients and orientation stability for organic second-order nonlinear optical materials,» *Dye and Pigments*, vol. 181, p. 108509, 2020.

- [23] Y. Liao, «Electro-optical properties containing Alternating non-linear optical chromophores and bulky spacers,» *Chem.Mater*, vol. 18, n°14, pp. 1062-1067, 2006.
- [24] Yen-Ju Cheng, Jingdong Luo, Steven Hau, Denise H. Bale, Tae-Dong Kim, Zhengwei Shi, David B. Lao, Neil M. Tucker, Yanqing Tian, Larry R. Dalton, Philip J. Reid, and Alex K-Y. Jen, «Large Electro-optic activity and enhanced thermal stability from diarylaminophenyl-containing high  $\beta$  non-linear optical chromophores,» *Chem.Mater.*, vol. 19, n° 15, pp. 1154-1163, 2007.
- [25] Fenggang Liu, Hongyan Xiao, Yuhui Yang, Haoran Wang, Hua Zhang, Jialei Liu Shuhui Bo, Zhen Zhen, Xinhou Liu, Ling Qiu «The design of non linear optical chromophores exhibiting large electro-optic activity and high thermal stability : the role of donor groups,» *Dyes and Pigments*, vol. 30, pp. 138-147, 2016.
- [26] D.R. Paul and L.M. Robeson, «Polymer nanotechnology : Nanocomposites,» *Polymer*49, vol. 49, n °115, pp. 3187-3204, 2008.
- [27] Blanchard, P.M. and Mitchell, G.R., «A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications,» *Appl.Phys.lett.*, vol. 63, n° 115, p. 2038, 1993.
- [28] P.A. Ribeiro; D.T. Balogh; J.A. Giacometti, «Corona poling and electroactivity in a side-chain methacrylate copolymer,» *Dielectr. Electr. Insul.IEEE Trans. On*, vol. 7, n° 14, pp. 572-577, 2000.
- [29] J. Luo, S. Liu, M. Haller, L. Liu, H. Ma, A.K.-Y. Jen, «Design, Synthesis, and Properties of Highly Efficient Side-Chain Dendronized Nonlinear Optical Polymers for Electro-optics,» *Adv.Mater*, vol. 14, n°123, pp. 1763-1768, décembre 2002.
- [30] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen, «Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field,» *Appl.Phys.Lett.*, vol. 56, n°126, pp. 2610-2612, 1990.
- [31] A. K. ADIYODI, X. J OSEPH, P. V. J YOTHY, G. J OSE, N. V. UNNIKRISHNAN, «Dielectric and microhardness studies of methylene blue doped PMMA matrix,» *Mater.Sci*, vol. 27, n° 11, pp. 1337-1339, 2009.
- [32] Yoshito Shuto, Michiyuki Amano Michiyuki Amano and Toshikuni Kaino Toshikuni Kaino, «Electrooptic Light Modulation in Poled Azo-Dye-Substituted Polymer Waveguides,» *Jpn.J.Appl.Phys*, vol. 30,P. 320, 1991.
- [33] Daniele Marinotto, Séverine Proutière, Claudia Dragonetti, Alessia Colombo, Paolo Ferruti, Danilo Pedron, Maria Chiara Ubaldi, Silvia Pietralunga, «Evidence for the applicability of a novel procedure (swelling–poling–deswelling) to produce a stable alignment of second order NLO-chromophores co valently attached to a cross-linked PMMA or polystyrene polymeric network,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.375, pp. 2075-2080, 2011.

- [34] D. Zhang, J. Sun, A.L. Hou, J. Shen, M. Yi, «Synthesis and application of a stable nonlinear optical polymer,» *J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 13-4, pp. 149-153, 2000.
- [35] L.S. Park, S.J. Kim, S.Y. Choi, G.H. Kim, «Synthesis of Photocrosslinkable Non-linear optic Polyimides and Electro-Optic properties,» *Mol. Cryst. Liq Cryst.Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst.Liq.Cryst.*, vol. 375, n° 11, pp. 11-25, 2001.
- [36] D. Chen, H.R. Fetterman, A. Chen, W.H. Steier, «Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 125, pp. 3335-3337, 1997.
- [37] Yongqiang Shi, Weiping Lin, David J. Olson, James H. Bechtel, Hua Zhang, William H. Steier, Cheng Zhang and Larry R. Dalton, «Electro-optic polymer modulators with 0.8 V half-wave voltage,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, n° 11, pp. 1-3, 2000.
- [38] M. Hadjloum, M. El Gibari, H. Li, A.S. Daryoush, «Design challenges of EO polymer based leaky waveguide deflector for 40 Gs /s all-optical analog-to-digital converters,» *Opt. Commun.*, vol. 373, pp. 82-90, 2016.
- [39] J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, «Nanocomposites polymères/Silicates en feuillets,» *Technique de l'ingénieur*, Janvier 2007.
- [40] Yung-Chung Chen, Tzong-Yuan Juang, Shenghong A. Dai, Tzong-Ming Wu, Jiang-Jen Lin, Ru-Jong Jeng, «Optical non-linearity from Montmorillonite intercalated with chromophore-containing dendritic structure : a self- assembly approach,» *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, pp. 587-592, 2008.
- [41] Marina M. Dudkina, Andrey V. Tenkovtsev, Doris Pospiech, Dieter Jehnichen, Liane Häußler, Andreas Leuteritz, «Nanocomposites of NLO chromophore-modified layered silicates and polypropylene,» *J. of Polymer Science.*, vol. 43, pp. 2493-2502, 2005.
- [42] Su Huang, Tae-Dong Kim, Jingdong Luo, Steven K. Hau, Zhengwei Shi, Xing-Hua Zhou, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, «Highly efficient electro-optic polymers through improved poling using a thin-TiO<sub>2</sub>-modified transparent electrode,» *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010.
- [43] Yun-Long Liu, Wen-Jun Wang\*, Xue-Xi Gao, Bing-Yuan Zhang, and Hui Li, «Preparation second-order non linearity of organic/inorganic,» *J. At. Mol. Sci*, vol. 2, pp. 334-341, 2011.
- [44] A.R. Johnston, J.M. Weingart, «Determination of the Low- Frequency Linear Electro-optic Effect in Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>,» *Journal of the Optical Society of America*, vol. 55, n° 17, pp. 828-834, 1965.
- [45] R.L. Townsend, J.T. LaMacchia, «Optically Introduced Refractive Index Changes in BaTiO<sub>3</sub>,» *J. Appl. Phys*, vol. 41, n° 11970, p. 5188.
- [46] J. Nye, «Physical properties of Crystals,» *Oxford Univ press, London and New York*, 1957.



- [47] F. Abdi, «Etude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>) en fonction de la température et de la fréquence de modulation,» Thèse de doctorat, Université de Lorraine , 1992.
- [48] L. Floriane, «Etude des propriétés électro-optiques des couches minces Ba<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> TiO<sub>3</sub> pour la modulation optique,» Thèse de doctorat, Université de Valenciennes , 2012.
- [49] S. ABEL, «Dispositifs électro-optiques à base de Titanate de Baryum épitaxié sur Silicium pour la photonique intégrée,» Thèse de doctorat, université Grenoble Alpes, 2006.
- [50] C. Huber, «Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences,» Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2008.
- [51] Pingsheng Tang, D. J. Towner, Anthony L. Meier, and B. W. Wessels, «Low-loss electrooptic BaTiO<sub>3</sub> thin film waveguide modulator,» *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 16, n° %18, pp. 1837-1839, 2004.
- [52] Kristy J. Kormondy *et al.*, «Analysis of the Pockels effectt in ferroelectric Barium Titanate thin films on Si (0,0,1),» *Microelectronic Engineering 147*, pp. 215-218, 2015.
- [53] Niepce, Jean-Claude et Haussonne, Jean-Marie, « BaTiO<sub>3</sub>: Matériau de base pour les condensateurs céramiques,» vol. 2, pp. 9-68, 1994.
- [54] F. Perrot-Sipple, «Maîtrise de la taille de nanograins d'oxydes de structure pérovskite pour applications électrocéramiques: Synthèse par Chimie douce, broyage par attrition,» Thèse de doctorat, Université de Bourgogne , Dijon, 1999.
- [55] Mark P. McNeal, Sei-Joo Jang, and Robert E. Newnham, «The effect of grain size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>),» *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 3288-3297, 1998.
- [56] S. Nenez, «Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de Baryum-Strontium et d'un oxyde non ferroélectrique,» Thèse de doctorat, Université de Bourgogne , 2001.
- [57] Artemios Karvounis, Viola V. Vogler-Neuling, Felix U. Richter, Eric Dénervaud, Maria Timofeeva, Rachel Grange, «Electro-optic Metasurfaces Based on Barium Titanate Nanoparticle Films,» *Adv. Optical Mat.* , vol. 8, p. 200623, 2020.
- [58] Xu Lu, Xiaowan Zou, Jialiang Shen, Li Jin, Fuxue Yan, Gaoyang Zhao, Lin Zhang, Z.-Y.Cheng, «Characterizations of P(VDF-HFP)-BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite films fabricated by a spin-coating process,» *Ceramics International*, vol. 45, n° %114, pp. 17758-17766, 2019.
- [59] W. C. Liu, «Optical properties of ferroelectric nanocrystal-containing polymer BaTiO<sub>3</sub> / polycarbonate films,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 98, 2005.

- [60] Zheng Liu, Yuri G.Andreev, A.Robert Armstrong, Sergio Brutti, Yu Ren,Peter G.Bruce, «Nanostructured TiO<sub>2</sub>(B) : the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries,» *Progress in Natural Science: Materials Internatiional* , vol. 23, pp. 235-244, 2013.
- [61] STEN ANDERSSON and A. D. WADSLEY , «Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium,» *Nature* , vol. 211, pp. 581-583, 1966.
- [62] Ulrike Diebold, «The surface science of titanium dioxide,» *Surface Science Reports* , vol. 48, pp. 53-229, 2003.
- [63] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, «The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>,» *J. Phys Condens. Matter.*, vol. 24, p. 195503, 2012.
- [64] T.H. Al Abdulaal and I.S. Yahia , «Optical linaryty and non linearity, structural morphology of TiO<sub>2</sub>-doped PMMA/FTO polymeric nanocomposites films : laser power attenuation,» *Optik-International Journal For light and Electron Optics* , vol. 227, p. 166036, 2021.
- [65] Wen-Chang Chen, Shu-Jen Lee, Long-Hua Lee and Jen-Lien Lin, «Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly (methyl méthacrylate) -titania hybrid optical thin films,» *J. Matter. Chem.* , vol. 9, pp. 2999-3003, 1999.
- [66] Bo-Tau Liu, Sheng-Jie Tang, Yang-Yen Yu, and Sung-HwaLin, «Preparation and caracterization of high refractive-index polymer/inorganic hybrid films containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by 4-aminobenzoic acid,» *Surface and coatings Technology* , vol. 231, pp. 301-306, 2013.
- [67] Akhmad Herman Yuwono, Binghai Liu, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, Wei Ji, Ying Li and Timothy John White, «Controlling the cristallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO<sub>2</sub>-PMMA nanohybrids,» *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 2978-2987, 2004.
- [68] D. Palessonga, M. El Gibari, S. Ginestar, H. Terrisse, B. Guiffart, A. Kassiba and H.W. Li, «Bandwidth improvement of microwave photonic components based on electro-optic polymers loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles,» *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 18, p. 542, 2017.
- [69] Doris Möncke, Grigoris Mountrichas, Stergios Pispas, Efstratios I.Kamitsos, «Orientation phenomena in chromophore DR1-containing polymer films and their non-linear optical response,» *Materials Science and Engineering B* , vol. 176, pp. 515-520, 2011.
- [70] P. M. Blanchard and G. R. Mitchell, «A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 115, 1993.

## Chapitre2 : Matériaux et Méthodes

Chapitre2 : Matériaux et Méthodes .....	50
2.1 Introduction .....	51
2.2 Notre polymère électro-optique de référence : le système hôte /invité PMMA/DR1 .....	52
2.2.1. La matrice PMMA utilisée .....	52
2.2.2 Le chromophore utilisé : le disperse Red 1 .....	53
2.2.3 Préparation des solutions PMMA/DR1 .....	53
2.3 Les nanoparticules utilisées .....	55
2.3.1 Les nanoparticules sélectionnées.....	55
2.3.2 Techniques de caractérisation des nanoparticules avant dispersion .....	56
2.3.2.1 Microscopie électronique à transmission .....	56
2.3.2.1.1 Morphologie des particules de TiO <sub>2</sub> .....	58
2.3.2.1.2 Morphologie des particules de BaTiO <sub>3</sub> .....	58
2.3.2.2 Technique de broyage des nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> .....	59
2.3.2.3 Spectroscopie Infra –rouge par transformée de Fourier FTIR.....	61
2.3.2.4 Diffraction des rayons X .....	62
2.3.3 Dispersion des nanoparticules .....	62
2.3.3.1 Sonication.....	63
2.3.3.2 Paramètres de sonication pour la dispersion des nanoparticules .....	63
2.4 Dépôt des films.....	64
Dépôt par Spin-Coating.....	64
a. Principe de fonctionnement.....	64
b. Les substrats utilisés .....	66
2.5 Dépôt des électrodes.....	66
2.5.1 Evaporation thermique .....	67
2.5.2 Pulvérisation cathodique .....	68
2.6 Analyses des solutions et des films des polymères .....	69
2.6.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	70
2.6.2 Microscope à force atomique (AFM) .....	72
2.6.3 Profilomètre.....	72
2.6.4 Spectrophotométrie UV-visible.....	73
2.7 Caractérisation opto-hyperfréquences, optiques et électro-optiques .....	73
2.7.1 Mesure de l'indice de réfraction des films des polymères .....	73
2.7.2 Mesures des propriétés diélectriques.....	75
2.7.2.1 Préparation des capacités MIM .....	75
2.7.2.2 Principe de mesure .....	76
	50

2.7.3	Poling des films de polymères.....	77
2.7.3.1	Les méthodes d'orientation des chromophores dans la matrice polymère .....	78
2.7.4	Orientation des chromophores dans la matrice polymère (Poling) .....	81
2.7.4.1	Validation du banc de mesure SHG .....	82
2.7.4.2	Impédance des films .....	82
2.7.4.3	Cycle de Poling .....	83
2.7.4.4	Génération de seconde harmonique SHG par le polymère électro-actif après poling.....	84
2.7.5	Techniques de mesure de coefficient électro-optique $r_{33}$ .....	85
2.7.5.1	Technique Teng & Man.....	85
2.7.5.2	Mesure du coefficient électro-optique par spectroscopie M-lines.....	89
2.8	Conclusion.....	90
	Références .....	91

## 2.1 Introduction

Dans notre travail, nous sommes intéressés par les systèmes hôte/invité où la matrice polymère et les chromophores sont mélangés physiquement sans aucune liaison chimique. Pour avoir un bon point de départ nous avons cherché dans un premier temps à partir d'un matériau homogène connu, le système PMMA/DR1. Pour cela, nous avons optimisé le protocole d'élaboration du matériau sans nanoparticules (le composé PMMA/DR1). Dans un second temps, plusieurs types de nanoparticules ont été choisis afin d'étudier l'effet de taille, de forme mais aussi la nature chimique de ces nanoparticules sur l'évolution des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques, dans le but bien sûr, d'améliorer les propriétés électro-optiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés pour constituer notre système hôte/invité de référence puis nous détaillerons les protocoles de préparation des solutions sans et avec nanoparticules. Nous préciserons ensuite la nature et les caractéristiques des nanoparticules utilisées pour réaliser les nanocomposites. Nous les avons mesurées par microscopie électronique à transmission (MET), absorption infrarouge (FTIR) ou encore diffraction des rayons X (DRX). Nous présenterons les techniques utilisées. Nous évoquerons la dispersion des nanoparticules. Ces solutions finales sont alors utilisées pour élaborer des films d'épaisseur micrométrique de polymères électro-optiques. Le détail du protocole expérimental et son optimisation sont menés en utilisant plusieurs techniques telles que la diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui permet d'avoir une information sur les agrégats en solution, l'absorption optique qui nous a permis de déterminer le pourcentage massique plus

proche de la réalité de chromophore par rapport à la matrice, ceci afin de fixer un pourcentage maximal de chromophore dans les solutions. Nous aborderons aussi les techniques de caractérisation de ces films.

La dernière partie sera consacrée aux techniques de mesure des propriétés fonctionnelles des films polymères électro-optiques. Dans un premier temps, nous aborderons les techniques des mesures opto-hyperfréquences qui ont permis d'étudier l'évolution de l'indice de réfraction des films et de la permittivité à haute fréquence. Puis nous exposerons la méthode d'orientation des chromophores utilisée. Enfin, nous détaillerons comment nous avons pu accéder aux mesures de coefficient électro-optique des films.

## **2.2 Notre polymère électro-optique de référence : le système hôte /invité PMMA/DR1**

Afin d'étudier la pertinence de développer un polymère nanocomposite pour applications électro-optiques, nous avons choisi de partir d'un système hôte/invité bien connu dans la littérature et qui nous servira de point de départ et de référence : le système hôte/invité polyméthacrylate de méthyle (PMMA)/ Disperse Red 1 (DR1) est un composite d'une matrice PMMA et d'un chromophore DR1 (Disperse Red1 ;  $C_{16}H_{18}N_4O_3$ ). Nous avons choisi ce système en raison de la disponibilité commerciale des constituants et du fait que c'est un système très largement documenté dans la littérature, qui ne nécessite pas une chimie complexe de mise en œuvre.

### **2.2.1 La matrice PMMA utilisée**

Le PMMA ( $(C_5O_2H_8)_n$ ) utilisé est fourni par Sigma Aldrich. Sa fiche matière commerciale est donnée en Annexe 1. Il présente une masse molaire moyenne en poids  $M_w = 120000$  g/mol et une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) = 105°C. Sa structure chimique est représentée dans la Figure 2-20. Sa pureté est 98%.

Le PMMA est un polymère thermoplastique amorphe présentant une bonne transparence aux longueurs d'onde de télécommunications et de bonnes propriétés mécaniques. Il est soluble dans plusieurs solvants organiques tel que le chloroforme, le 1,1,1-trichloroéthane (TCA), ...

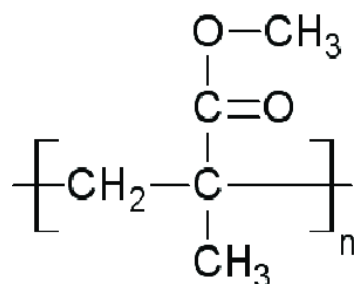


Figure 2-20 Structure du PMMA.

### 2.2.2 Le chromophore utilisé : le disperse Red 1

Le chromophore utilisé, appelé communément Disperse Red 1 (DR1) en raison de sa couleur, est un N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl) -4-(4-nitrophenylazo) aniline, de formule chimique ( $C_{16}H_{18}N_4O_3$ ). Sa structure chimique est montrée sur la Figure 2-21. Il a été acheté chez Sigma Aldrich (fiche matière présente en Annexe 2). Sa pureté est de 95%. Il présente une masse molaire de  $M=314,34$  g/mol, et un point de fusion de  $160-162^{\circ}\text{C}$ . Du point de vue optique, son hyperpolarisabilité est de  $\beta=3590.10^{-48}$  esu (electrostatic unit) à  $1,9\ \mu\text{m}$  [1].

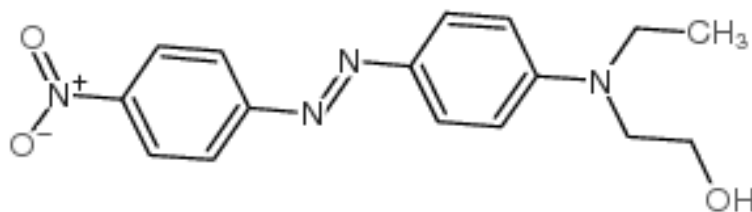


Figure 2-21 : Structure du chromophore DR1.

### 2.2.3 Préparation des solutions PMMA/DR1

Nous avons choisi de préparer des systèmes hôtes/invités, par simple mélange du chromophore dans la matrice polymère. Le mélange a lieu en solution ce qui nécessite de dissoudre le PMMA et le DR1 dans un solvant organique. Ce solvant doit répondre à plusieurs critères, c'est-à-dire il faut qu'il permette à la fois la dissolution de la matrice, des chromophores et dans un deuxième temps la dispersion des nanoparticules.

Le chloroforme ( $CHCl_3$ ) est choisi comme solvant organique puisqu'il répond à ces trois critères. Il est obtenu chez PanReac AppliChem, ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2-5.

Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Pureté
-63°C	61°C	1,478 Kg/L	99%

*Tableau 2-5 : Les caractéristiques du solvant chloroforme utilisé.*

Dans un flacon contenant 20 ml de chloroforme, nous ajoutons le PMMA pesé par une balance. Le mélange est agité ensuite par agitation magnétique en utilisant l'agitateur qui vient de VELP Scientifica Multistirrer Digital Magnetic Stirrer. Après 2 heures et la dissolution totale de PMMA, on ajoute le DR1 dans le flacon tout en laissant la solution en agitation. Durant la préparation de cette solution, plusieurs paramètres ont été optimisés pour obtenir des films homogènes, de faible rugosité (nanométrique) mais d'épaisseur micrométrique, condition nécessaire pour les applications électro-optiques. Les paramètres les plus influents sont la concentration massique de solution ainsi que le temps d'agitation de la solution après l'ajout de DR1.

Nous avons fait varier la concentration massique entre 280 g/L et 120 g/L. Les concentrations trop faibles ne permettent pas l'obtention de films épais. Les concentrations trop élevées conduisent à l'obtention de films inhomogènes. Finalement, nous avons retenu comme concentration massique optimale 140 g/L, celle qui donne les meilleurs films, pour un temps d'agitation de DR1 de 15 h.

Plusieurs solutions sont préparées afin d'étudier l'évolution des propriétés optiques, électro-optiques et hyperfréquences en fonction du pourcentage massique de DR1 par rapport à la matière sèche. Pour la préparation de ces solutions, le volume de solvant est fixé à 20 ml, et on a fait varier les masses de PMMA et de DR1 afin d'obtenir une concentration massique totale de 140 g/L. Le Tableau 2-6 donne des exemples de préparation de solutions de PMMA/DR1 en variant le pourcentage massique (Wt. %) de DR1 de 3,5, 7, 10, 14, 20 et 40 Wt. % par rapport à la matière sèche.

Wt. % de PMMA	Wt. % de DR1	Masse de DR1(g)	Masse de PMMA(g)
96,4	<b>3,6</b>	0,1	2,7
92,9	<b>7,1</b>	0,2	2,6
90,0	<b>10,0</b>	0,28	2,52
85,8	<b>14,2</b>	0,4	2,4
79,7	<b>20,3</b>	0,57	2,23
69,7	<b>30,3</b>	0,85	1,95
59,3	<b>40,7</b>	1,14	1,66

*Tableau 2-6 : Solutions types de PMMA/DR1 préparées.*

## 2.3 Les nanoparticules utilisées

Comme détaillé dans le chapitre 1, l'ajout de nanoparticules peut améliorer les propriétés structurales, optiques, diélectriques et électro-optiques des polymères. L'ajout de nanoparticules peut aussi modifier les propriétés thermiques du polymère telle que la température de transition vitreuse qui joue un rôle important sur la stabilité de poling (orientation des chromophores sur laquelle nous reviendrons). Dans le cadre de ce travail, nous avons initialement sélectionné trois familles de nanoparticules dans le but d'étudier l'effet de la taille, de la forme et de propriétés de ces nanoparticules.

### 2.3.1 Les nanoparticules sélectionnées

Par manque de temps, nous nous sommes restreints à deux familles de nanoparticules : les nanoparticules de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> et celles de titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>. Le Tableau 2-7 résume les caractéristiques principales de ces nanoparticules.

Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont de forme sphérique, et sont commercialisées par Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Dans le but d'étudier l'effet de taille, nous avons utilisé deux diamètres (fournisseur) : 5 nm et 15 nm. TiO<sub>2</sub> ne présente pas d'effet non linéaire et ces nanoparticules vont surtout nous intéresser pour, d'une part étudier les effets de



modification de l'indice de la matrice par ajout de nanoparticules, d'autre part un possible effet perturbatif obtenu dans le mécanisme d'orientation ou de désorientation des chromophores à l'origine des propriétés électro-optiques.

Les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ont été achetées chez Sigma Aldrich. Elles sont polyédriques, de taille moyenne entre 200- 300 nm (constructeur). Contrairement à TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> présente une anisotropie optique et des propriétés électro-optiques. Plus de détails seront donnés dans le chapitre 4.

Nanoparticules	Formule Chimique	Diamètre	Phase cristalline	Indice de réfraction	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Propriétés non linéaire
<b>Dioxyde de titane</b>	TiO <sub>2</sub> (99%)	15 nm ou 5 nm	Anatase	2,45 à 1,5 μm	3,9 à 25°C	Isotrope : pas des effets non-linéaire
<b>Titanate Baryum</b>	BaTiO <sub>3</sub> (98,8%)	200-300 nm (Agrégations > 1 μm)	Pérovskite	$n_0 = 2,412$ $n_e = 2,360$ à 632,2 nm	6,08 à 25°C	Anisotrope : effets Pockels intrinsèque

Tableau 2-7 : Différentes caractéristiques des nanoparticules utilisées.

### 2.3.2 Techniques de caractérisation des nanoparticules avant dispersion

Avant de commencer à disperser les nanoparticules dans les solutions de polymère, ces nanoparticules ont été caractérisées par plusieurs techniques afin de vérifier leur taille, l'état de surface mais aussi la structure cristalline. On va détailler le principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission (MET), de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et de la diffraction des rayons X (DRX).

#### 2.3.2.1 Microscopie électronique à transmission

Ce microscope est utilisé pour étudier la taille, la forme mais aussi la topologie de surface des nanoparticules. Son principe est basé sur l'interaction des électrons avec la poudre des

nanoparticules ou bien avec le film qui doit être découpé en couches minces d'épaisseur inférieure à 100 nm [2]. Un faisceau d'électrons à haute tension émis par un canon à électron va traverser l'échantillon à caractériser (cf. Figure 2-22). Ce faisceau va produire plusieurs types de rayonnements. Seuls les électrons transmis sont détectés par le détecteur.

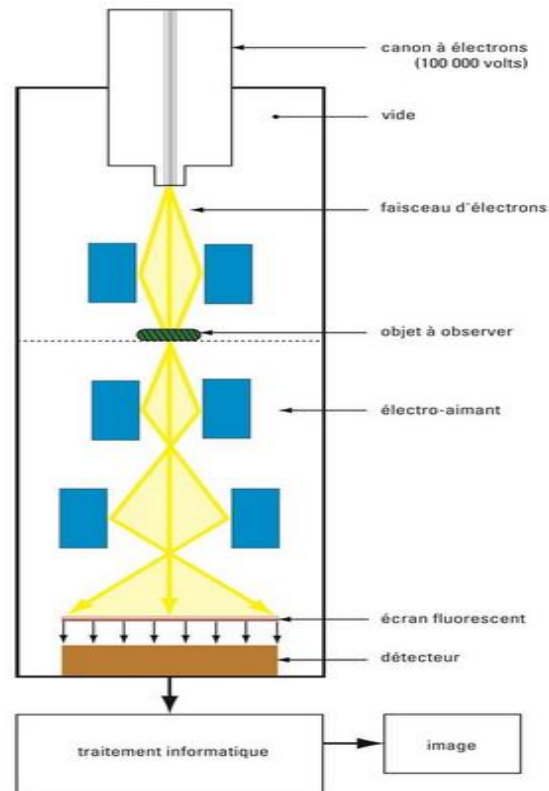


Figure 2-22 : Schéma du fonctionnement du MET.

Dans cette étude nous avons utilisé un microscope MET Nant'Themis (S/TEM Themis Z G3 de Thermo Fisher Scientific). Pour la préparation des échantillons, la poudre de nanoparticules est dispersée dans l'éthanol, déposée ensuite sur une grille en graphite et le solvant est évaporé pendant quelques minutes sous air. La tension d'accélération utilisée vaut 80 KV.

### 2.3.2.1.1 Morphologie des particules de TiO<sub>2</sub>

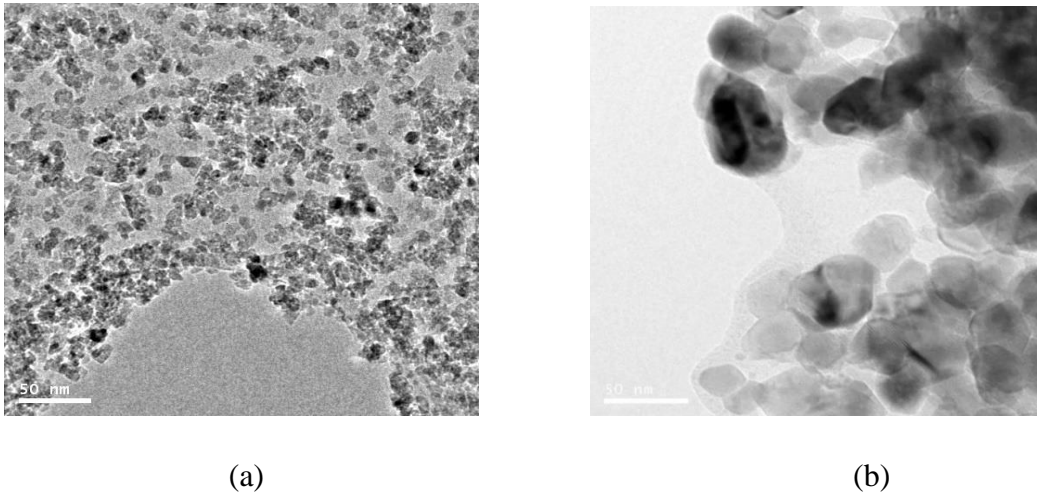


Figure 2-23 : Les images MET des nanoparticules de (a) TiO<sub>2</sub> (5nm) et (b) TiO<sub>2</sub> (15 nm).

Comme montre la Figure 2-23, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont une forme sphérique avec une taille typique observée de l'ordre de dizaine des nanomètres. La taille moyenne donnée par le fournisseur est de 5 nm (a) et 15 nm (b). On constate des petits agrégats des nanoparticules pour les deux tailles (5 et 15 nm).

### 2.3.2.1.2 Morphologie des particules de BaTiO<sub>3</sub>

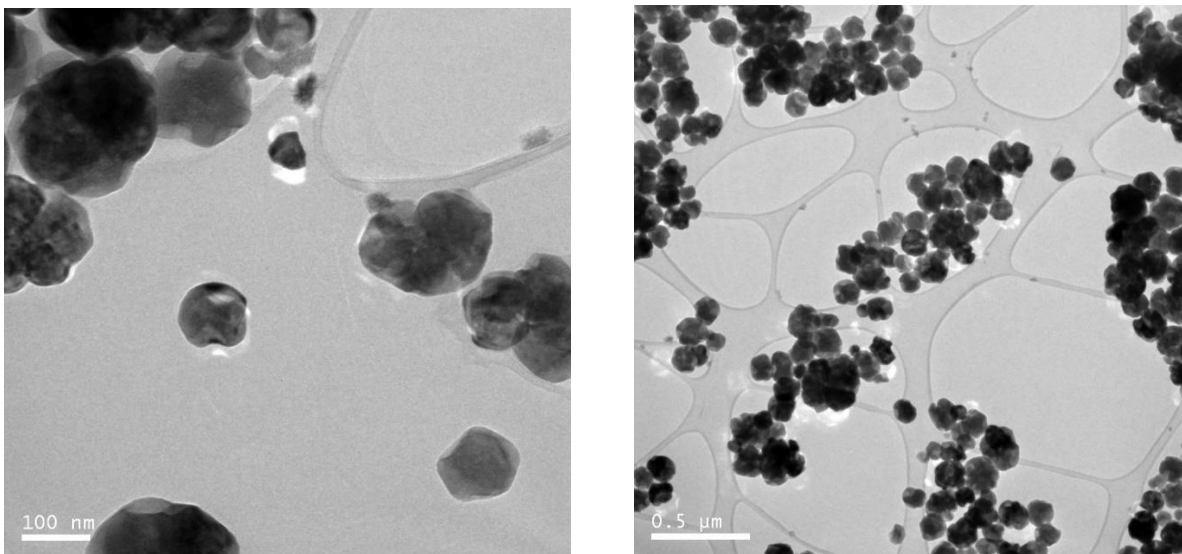


Figure 2-24 : Images en microscopie électronique à transmission des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

La Figure 2-24 à gauche, les nanoparticules ont une forme polyédrique avec une taille typique observée de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le fournisseur annonçait une taille moyenne de 200 à 300 nm. On constate néanmoins sur la figure de droite que la plupart des nanoparticules sont agglomérées dans de petits agrégats de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . C'est bien sûr un frein à l'utilisation de ces particules pour des applications optiques.

### 2.3.2.2 Technique de broyage des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>

Les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ont, comme déjà cité, un diamètre de 200-300 nm d'après le fournisseur. On a donc essayé de les broyer afin de diminuer et d'homogénéiser leur taille. Le broyage est une méthode qui permet d'obtenir par voie solide des poudres ultrafines et homogène grâce à des sollicitations mécaniques exercées par des billes sur l'échantillon. Il y a plusieurs paramètres de broyage qui peuvent influencer la microstructure et la morphologie du produit final telle que la nature des billes, la vitesse de rotation, le rapport de masse entre billes et poudres et le temps de broyage.

Nous avons utilisé un broyeur Vario-planétaire à billes de marque FRITSH. Il est constitué d'un plateau en rotation sur lequel sont disposés deux ou quatre bols (jarres) qui tournent de façon indépendante et dans le sens inverse de rotation du plateau, ce qui permet l'induction d'une force centrifuge dans les bols et par la suite conduit à des effets de choc et de friction des billes sur la poudre à broyer [3] comme montré dans la Figure 2-25. Dans notre travail, les poudres de BaTiO<sub>3</sub> sont placées dans une jarre en oxyde de Zirconium. Des billes en oxyde de Zirconium de taille 3 mm ont été utilisées. On a utilisé des billes de petites tailles pour avoir plus d'énergie et de forces mécaniques. Le rapport de masse poudre/billes est de 1 :10. La vitesse de rotation est variée de 800 rpm (rotation per minute) à 1000 rpm pendant 20 min.

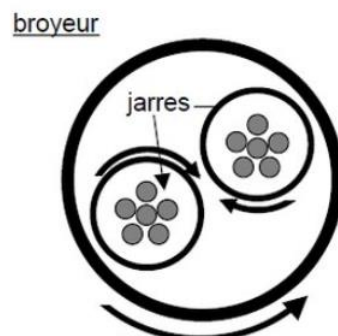


Figure 2-25 : Principe de rotation du broyeur planétaire tiré de référence [4].

Donc nous avons tenté de soumettre la poudre de nanoparticules à une étape de broyage avant leur utilisation. La diffusion dynamique de la lumière (DLS Dynamic Light Scattering) est utilisée pour évaluer la taille moyenne de nanoparticules avant et après broyage. Les résultats sont montrés sur les Figure 2-26 et Figure 2-27.

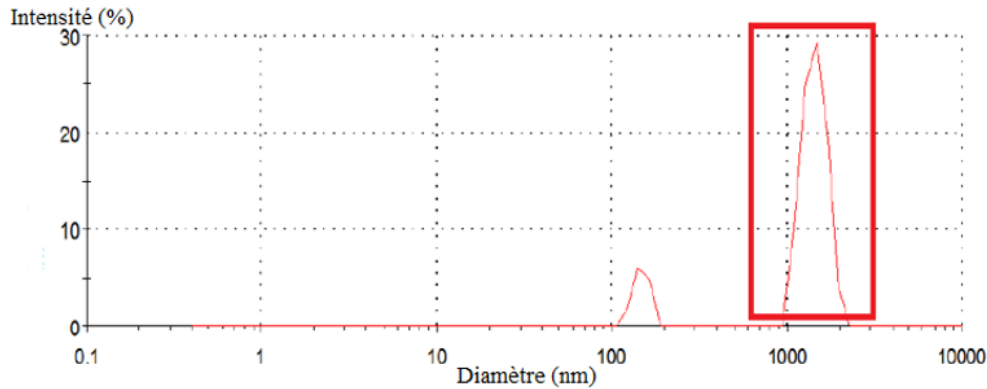


Figure 2-26 : Histogramme des diamètres des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> dispersées dans le chloroforme avant broyage par la technique DLS.

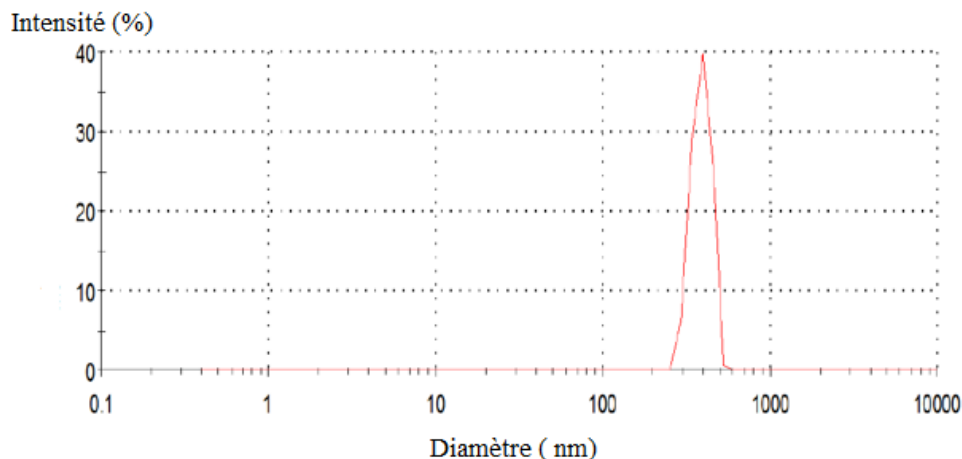


Figure 2-27 : Histogramme des diamètres des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> dispersées dans le chloroforme après broyage par la technique DLS.

Les nanoparticules sont dispersées dans le chloroforme (le solvant que l'on utilisera pour synthétiser les films) avant ou après broyage et examinées en DLS. L'historgramme des diamètres est donné avant broyage sur la Figure 2-26 et après broyage sur la Figure 2-27. Avant broyage, l'historgramme présente nettement deux pics, un pic principal autour de 1  $\mu\text{m}$  qui correspond aux agrégats observés en microscopie à transmission, l'autre plus faible en nombre et centré autour de 150 nm qui pourrait correspondre à des nanoparticules individuelles restées dispersées. Après broyage, sur la Figure 2-27, on n'observe plus qu'un seul pic centré autour

de 300 nm. Le pic à 1 $\mu$ m a disparu. Ce résultat suggère que l'étape de broyage permet de détruire les agrégats ou a minima de réduire leur taille jusqu'à des tailles nanométriques.

Dans la suite, les poudres de BaTiO<sub>3</sub> sont systématiquement broyées avant utilisation.

### 2.3.2.3 Spectroscopie Infra-rouge par transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les espèces chimiques présentes en surface des nanoparticules. Nous avons utilisé un spectromètre Bruker VERTEX 70 en réflexion diffuse MIR et PIR. On a accumulé 20 spectres entre 900 et 8000  $\text{cm}^{-1}$ . Un spectre typique obtenu sur TiO<sub>2</sub> est représenté sur la Figure 2-28 qui montre la première et la vingtième mesure. On observe un pic à 1000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration Ti-O, un pic à 3300  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la présence de groupement hydroxyle (-OH) et qu'on peut associer à des liaisons Ti-OH. Ceci montre que de l'eau est physisorbé à la surface des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Ceci nous informe sur l'importance d'effectuer un traitement thermique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avant leur dispersion dans les solutions de PMMA/DR1. Le traitement adopté consiste à placer ces poudres dans une étuve à 100°C pour quelques heures avant l'utilisation.

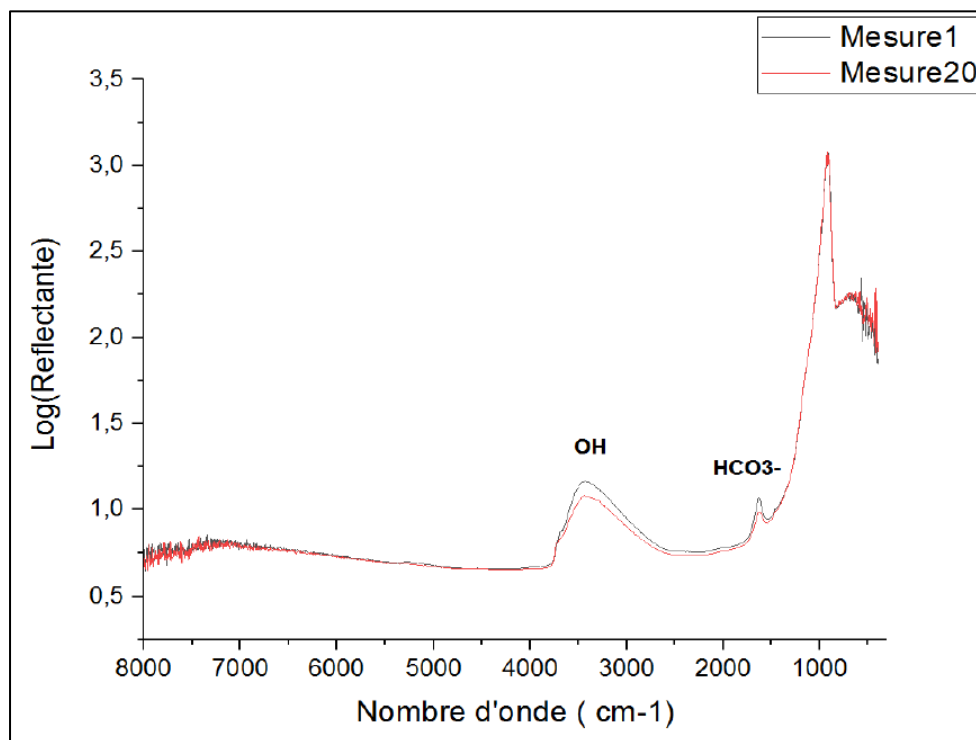


Figure 2-28 : Spectre IR des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (15 nm).

#### 2.3.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de confirmer la nature ainsi que la phase cristalline des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> utilisées. Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Série II « passeur ». Les diffractogramme sont accumulés pendant 30 minutes à la longueur d'onde du Cu K-alpha ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ). La préparation des échantillons est très simple, une quantité de poudre de nanoparticules est simplement placée au centre du porte échantillon Sans étape préalable. Dans notre travail, nous scannons les rayons diffractés entre  $2\theta= 20^\circ$  et  $2\theta=60^\circ$  avec un échantillonnage de  $0,03^\circ$ .

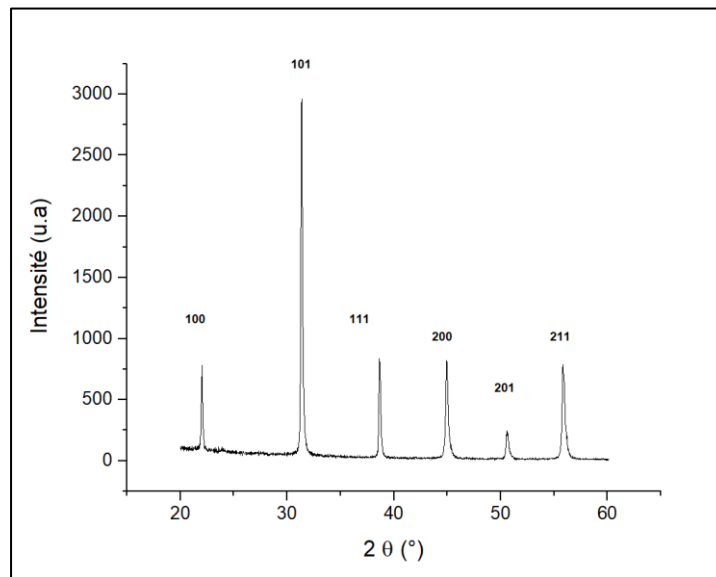


Figure 2-29 : Diffractogramme de poudre des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> utilisées.

Le diffractogramme présenté sur la Figure 2-29 est en parfait accord avec la structure pérovskite de BaTiO<sub>3</sub> détaillée dans le chapitre 1 et avec la littérature [5]. Il montre que les nanoparticules sont bien cristallisées. La phase cristalline des nanoparticules utilisées est tétragonale.

### 2.3.3 Dispersion des nanoparticules

Les nanoparticules utilisées ne sont pas fonctionnalisées, elles se présentent sous forme d'une poudre qu'on mélange physiquement avec la solution de polymère électro-optique. Leur petite taille peut provoquer une agglomération des nanoparticules pour former des particules plus grosses stabilisées par les interactions de Van der Waals entre particules et par l'optimisation de l'énergie de surface. La dispersion des nanoparticules est donc un facteur clé pour obtenir des bons films homogènes avec de faible rugosité de surface. L'homogénéité des films et leur

faible rugosité sont essentielles pour éviter la diffusion lors des mesures optiques mais aussi électro-optiques. Dans notre travail, la dispersion des nanoparticules en solution est faite par ultrasons (sonication).

### *2.3.3.1 Sonication*

Nous avons utilisé pour notre travail, le sonicateur UP400S (cf. Figure 2-30) présent dans le laboratoire de marque Hielscher qui peut délivrer une puissance ultrasonique de 400W sous une hotte spécifique pour la manipulation des nanoparticules. La sonotrode est en titane présentant un diamètre de bout de 7 mm et une longueur de 100 mm. Elle vibre avec une fréquence ultrasonore de 24 kHz. Le volume des solutions peut varier entre 20 et 500 ml. Durant la sonication il faut définir 3 paramètres : Le premier, l'amplitude, varie entre 0 et 100% et permet de définir la puissance souhaitée, ensuite le rapport cyclique  $\alpha$  (n%) contrôle le temps d'émission des ondes ultrasonores qui sont pulsées pendant 1/n-ème de seconde par seconde. Le dernier paramètre est le temps total de dispersion. Pendant la sonication, la sonotrode est plongée dans la solution. Il faut noter que les ultrasons sont produits en mode pulsé.



*Figure 2-30 : Dispositif de sonication utilisé.*

### *2.3.3.2 Paramètres de sonication pour la dispersion des nanoparticules*

Dans notre étude, le pourcentage massique de nanoparticules varie entre 0,5 et 2%. Le volume de solution utilisée est de 20 ml. Une fois que la solution de PMMA/DR1 est préparée et filtrée avec un filtre à 0,45  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer tous types d'agrégaions entre les chromophores ou même entre la matrice et les chromophores, les nanoparticules sous forme d'une poudre sont ajoutées à la solution finale. Ces nanoparticules sont dispersées par sonication avec une densité de puissance acoustique  $P=105 \text{ W/cm}^2$  et un rapport cyclique de  $\alpha=33\%$  pendant 10-15 min. La solution est placée dans un bain de glace pour éviter l'évaporation du chloroforme, qui s'évapore à 62°C, à cause de la montée de température pendant la sonication. Ces paramètres



ont été optimisés en évaluant visuellement la transparence et l'homogénéité de la solution d'une part et l'absence de sédimentation d'autre part.

## 2.4 Dépôt des films

Une fois les solutions préparées avec ou sans nanoparticules, elles sont utilisées pour le dépôt des films en couches minces. L'objectif est d'obtenir des films homogènes et d'épaisseur micrométrique, condition indispensable pour la réalisation des composants opto-hyperfréquences à base de polymères électro-optique. Plusieurs méthodes de dépôt en couches minces ont été reportées dans la littérature. Les principales méthodes de dépôt à basse température des composites à partir des solutions liquides sont le Dip-coating et le Spin Coating. L'épaisseur des films obtenus va dépendre de plusieurs paramètres tels que les paramètres physico-chimiques de la solution initiale (concentration massique  $C_m$ , viscosité, ...), le substrat utilisé (rugosité, énergie de surface, ...) et les conditions de dépôt (vitesse, temps, température...) [6]. Ces techniques peuvent conduire à des épaisseurs variant de quelques nanomètres jusqu'à quelques microns. Nous décrivons la technique spin coating qui est la méthode utilisée dans notre travail.

### Dépôt par Spin-Coating

#### *a. Principe de fonctionnement*

La technique du Spin -Coating [7] est la méthode utilisée pour les dépôts des films dans notre travail. C'est la plus utilisée pour les dépôts des polymères électro-optiques en couches minces. Cette méthode nous permet d'obtenir des films homogènes sur différents types de substrats (verre, Si, ...) d'épaisseur généralement de quelques microns avec une surface suffisante de quelques centimètres carrés. Ces caractéristiques sont nécessaires pour la caractérisation électro-optique des films.

Cette technique est basée sur 4 étapes comme montré sur la Figure 2-31.

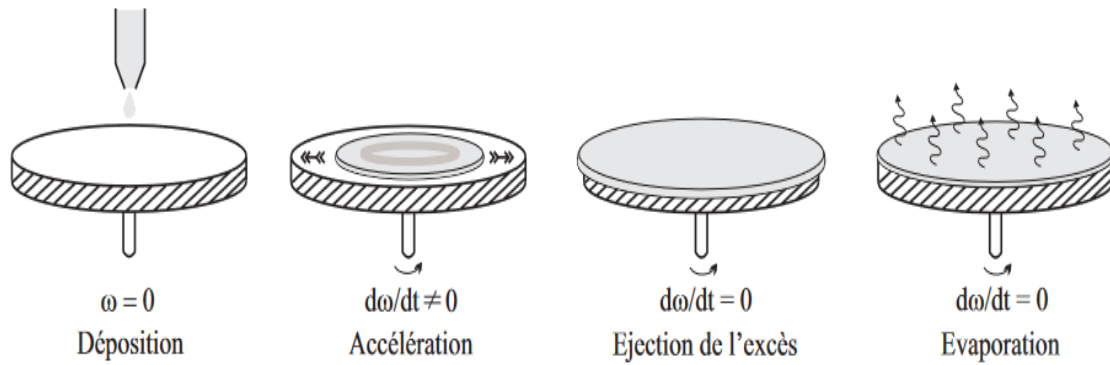


Figure 2-31 : Les 4 étapes de dépôt des films par Spin- Coating [8].

#### *Étape1 : dépôt de la solution sur le substrat choisi*

Durant cette étape, on dépose la solution au centre du substrat en utilisant une micropipette. La quantité utilisée est de quelques gouttes. Il faut s'assurer que la quantité déposée est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat. C'est important de faire reposer la solution filtrée avant le dépôt des films pour éviter d'avoir des bulles de gaz dans la solution, et par la suite éviter les défauts dans les films.

#### *Étape2 : Rotation accélérée du substrat (Spin- Up)*

Durant cette étape, le substrat se met en mouvement de rotation jusqu'à la vitesse finale désirée (dans notre étude, elle varie entre 300 et 4000 rpm). Une force centrifuge est générée pendant la rotation du substrat ce qui permet à la solution de s'étaler vers l'extérieur et couvrir ainsi toute la surface.

#### *Étape3 : rotation à vitesse constante (Spin- Off)*

Durant cette étape, le substrat tourne à une vitesse constante, il y a une homogénéisation du film liquide en épaisseur et l'excès de solution est évacuée. Il faut noter que l'étape spin off commence quelques secondes après l'étape Spin Up.

#### *Étape4 : Evaporation du solvant*

Durant cette étape, le substrat tourne à une vitesse décroissante pour que le solvant s'évapore. Il faut noter que les étapes 3 et 4 se produisent simultanément.

Dans notre cas, les dépôts sont réalisés avec les paramètres suivants : 1000 rpm pendant 2s, 2000 rpm pendant 2s et 2200 rpm pendant 9s. Ces conditions ont été optimisées à la fois en

vitesse et en durée au début de cette thèse et nous permettent d'obtenir des films micrométriques homogènes et d'épaisseur comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ .

Après le dépôt des films par Spin-Coating, le film subit un traitement thermique pour évaporer le reste de solvant. En règle générale, l'évaporation se fait à des températures inférieures à 200°C pour éviter la dégradation de la partie organique (polymère). Précisément il faut évaporer le solvant à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de notre matériau. Dans notre cas nous avons utilisé l'étuve pour évaporer le reste de solvant et l'étuve était réglée à 100 °C pendant 15 h.

### *b. Les substrats utilisés*

Les films sont déposés sur différents types de substrat en fonction du type de caractérisation à effectuer. Pour les mesures du coefficient électro-optique ( $r_{33}$ ) par la méthode Teng&Man, les polymères sont déposés sur des substrats de verres (25x25 mm<sup>2</sup>) recouverts par une couche conductrice d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) qui servira de plan de masse, l'épaisseur de cette couche d'ITO semi-transparente est de 80 nm.

Ces substrats sont nettoyés dans un bain d'éthanol-acétone sous ultra-sons avant leur utilisation. Pour les mesures du coefficient électro-optique par la technique M-lines, des substrats de verre recouverts par une couche réfléchissante de 200 nm d'Aluminium sont utilisés.

Pour les mesures de l'indice de réfraction par M-lines, les dépôts sont réalisés sur des substrats de Silicium réfléchissants. Ces substrats sont nettoyés à l'acide fluorhydrique (HF) avant les dépôts puisque leur surface est très réactive.

Pour les mesures diélectriques par en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal), les films sont déposés sur des substrats métallisés tels que des substrats de verre recouverts d'un micron de cuivre. L'épaisseur de cuivre est micrométrique pour minimiser les pertes lors des mesures. Dans la suite, on détaillera l'intérêt d'utiliser chacun de ses substrats.

## **2.5 Dépôt des électrodes**

Pour certaines caractérisations, comme annoncé précédemment, il faut déposer l'électrode inférieure mais déposer également une électrode supérieure transparente ou réfléchissante. Ces

dépôts sont réalisés en utilisant l'évaporation thermique ou le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) la pulvérisation cathodique selon le type de métal choisi.

### 2.5.1 Evaporation thermique

Nous avons utilisé cette technique pour déposer l'aluminium (Al) sur nos substrats. Le creuset, en tungstène contenant le bloc d'aluminium à déposer, est chauffé grâce à un fort courant (effet Joule) permettant ainsi d'évaporer l'aluminium sur le substrat à métalliser et qui est placé dans la partie haute de l'enceinte sous vide. Pour l'aluminium, la température de fusion est de 660,3 °C. Le dispositif utilisé dans notre laboratoire est montré dans la Figure 2-32.

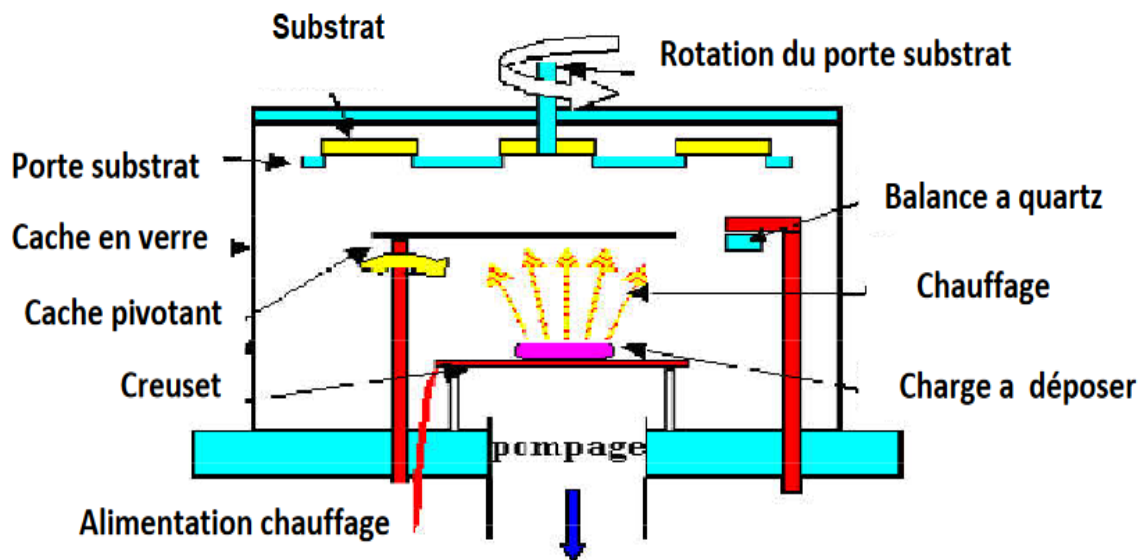


Figure 2-32 : Schéma montrant le dispositif de l'évaporation thermique [9].

Pour les dépôts d'Al comme électrodes inférieures, le dépôt recouvre tout le substrat de verre de surface 25 x 25 mm<sup>2</sup>. L'épaisseur de la couche est de 200 nm pour qu'elle soit réfléchissante.

Pour les électrodes réfléchissantes supérieures, les dépôts ne sont pas faits sur toute la surface afin de laisser un accès à l'électrode inférieure. On utilise ainsi un masque comme montré sur la Figure 2-33. La géométrie de ce masque nous permet de vérifier le contact électrique lorsque l'échantillon est plaqué sur le banc d'orientation des chromophores et aussi lors des mesures du

coefficient  $r_{33}$  par la méthode Teng & Man. L'épaisseur de cette couche réfléchissante est également d'environ 200 nm.

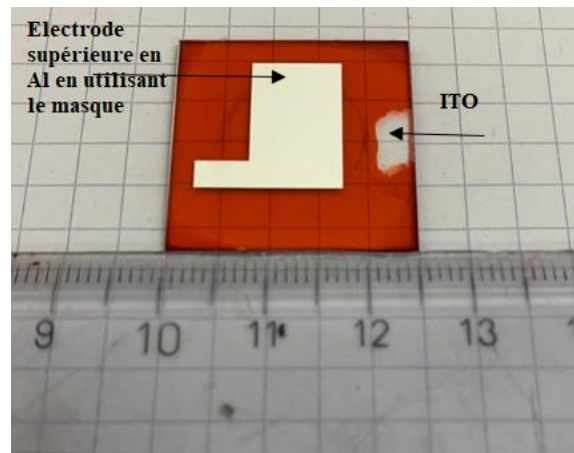


Figure 2-33 : Film de PMMA/DR1 déposé sur un substrat de verre-ITO avec une électrode d'Al supérieure déposée par évaporation thermique.

Par contre, cette méthode n'a pas été retenue pour le dépôt des électrodes en or puisque la température de sublimation de l'or vaut  $1064\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ce qui conduit à une augmentation significative de la température du porte échantillon : la température de porte échantillon mesurée par des pastilles donne une température d'environ  $65^{\circ}\text{C}$ . Ces températures sont suffisantes pour ramollir le polymère et entraîner la diffusion d'or dans le film, ce qui provoque des courts-circuits à travers l'échantillon quand on veut orienter les chromophores dans l'étape de poling (on applique alors des champs électriques assez forts comme on le verra par la suite). On s'est alors tourné vers une autre technique de dépôt.

## 2.5.2 Pulvérisation cathodique

Cette technique est utilisée pour le dépôt des électrodes supérieures transparentes en or pour les échantillons utilisés dans les mesures du coefficient  $r_{33}$  par M-lines. Elle est aussi utilisée pour le dépôt des électrodes inférieures et supérieures en cuivre de  $1\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Elle permet d'obtenir des couches en cuivre moins rugueuses que celles élaborées par évaporation thermique [10]. Le bâti utilisé est un bâti AC450 d'Alliance concept disponible au sein du laboratoire. Un plasma froid ( $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$ ) est créé suite à une application de différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur sous vide partiel en présence d'Argon. Il est formé de particules neutres telles que les atomes et de particules chargées : les électrons, les ions et les

photons. La différence de potentiel entre le substrat et la cible va créer un champ électrique et par la suite provoquer le mouvement des particules chargées positives qui sont attirées par la cible (cathode) et vont entrer en collision avec elle. Ceci va provoquer la pulvérisation des atomes de la cible qui viennent s'agréger sur le substrat à métalliser. On peut résumer le principe de la pulvérisation cathodique sur la Figure 2-34 [11].

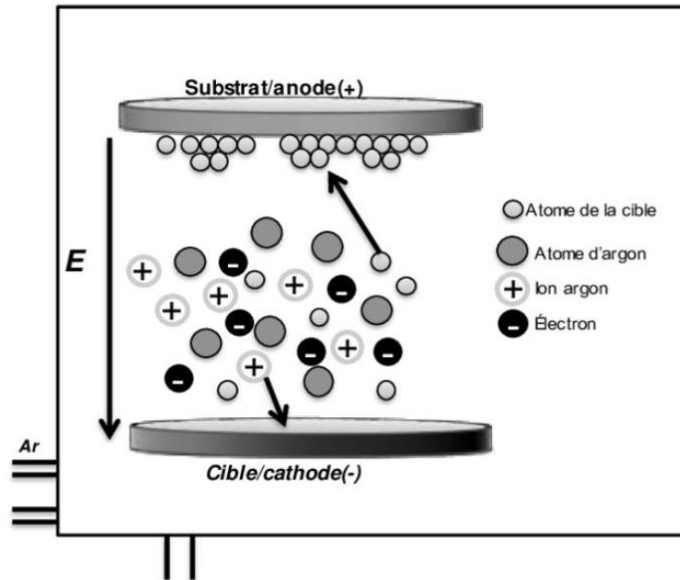


Figure 2-34 : Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

Les paramètres de dépôt tels que la puissance, la vitesse et le temps dépendent du métal ainsi que de l'épaisseur désirée. Pour 1  $\mu\text{m}$  de cuivre, les dépôts sont réalisés avec une puissance de cible de 65 W pendant 40 min ce qui donne une vitesse de dépôt de 0,42 nm/s.

Les dépôts de couches transparentes d'or sont faits sous une puissance de 25 W pendant 50 secondes avec une vitesse de 0,4 nm/s, ce qui donne une épaisseur d'environ 20 nm.

## 2.6 Analyses des solutions et des films des polymères

Pour optimiser nos solutions (qualité de la dispersion, stabilité) et nos films (épaisseur, rugosité, homogénéité), plusieurs techniques sont utilisées que nous allons détailler dans la suite du chapitre.

### 2.6.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette méthode est utilisée pour évaluer la dispersion du PMMA et des chromophores dans les solvants organiques afin de choisir le bon solvant. Elle est aussi utilisée pour avoir une estimation sur la qualité de la dispersion des nanoparticules dans les solutions. Elle peut déterminer aussi la taille des agglomérats de nanoparticules qui ont tendance à se former. Elle est également utilisée pour évaluer la qualité du broyage que nous avons adopté pour casser les agrégats des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

De façon générale, cette technique est très utilisée pour déterminer la taille des agrégats de nanoparticules ou de polymères en suspension [12]. Son principe est basé sur les effets résultants de la diffusion dynamique de la lumière. Lorsque les particules sont en suspension dans un fluide, elles vont diffuser la lumière incidente ; l'intensité de cette lumière diffusée fluctue au cours de temps à cause du mouvement brownien. Ce dernier associé au déplacement aléatoire d'une particule d'une taille sub-longueur d'onde dans un fluide, est dû aux collisions entre les particules soumises à l'agitation thermique. Un faisceau laser de longueur d'onde 633 nm (P= 4 mW) est envoyé vers la cuve contenant la solution diluée à analyser. Les fluctuations de lumière rétrodiffusée dues au mouvement brownien des particules sont enregistrées. La relation de Stokes-Einstein est utilisée pour modéliser ce mouvement aléatoire. Grâce à l'équation 2-20 elle permet de calculer le diamètre hydrodynamique  $d_H$  des particules en suspension à partir du coefficient de diffusion translationnel D mesuré par la technique DLS [13].

$$d_H = \frac{KT}{3\pi\eta D} \quad (\text{Équation 2-20})$$

Avec K : Constante de Boltzmann,  $\eta$  : viscosité de la solution et T la température de mesure (25°C dans notre cas). Le principe est résumé sur la Figure 2-35.

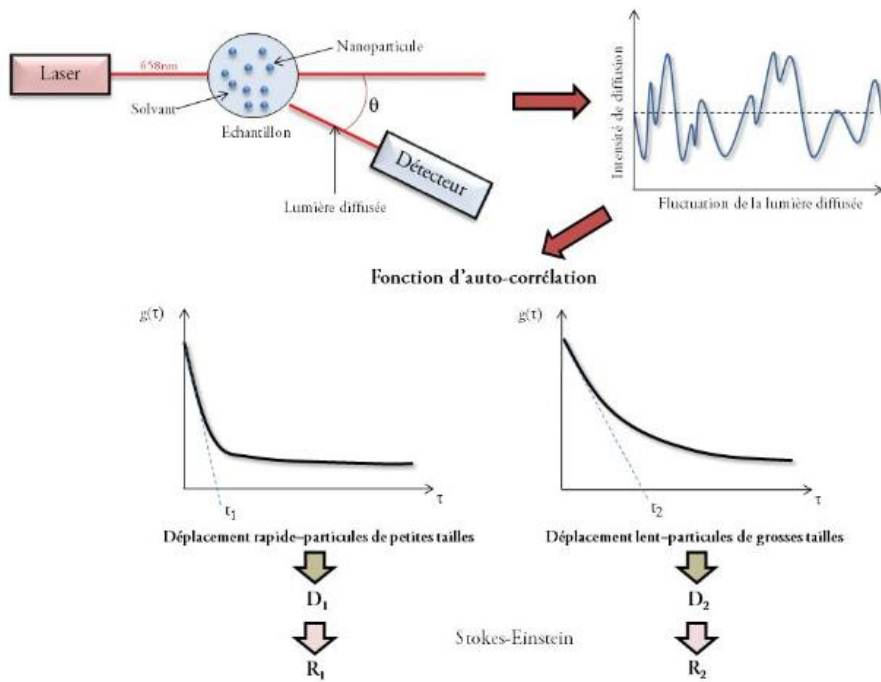


Figure 2-35 : Principe de fonctionnement de la DLS tiré de référence [11].

Dans ce travail, nous avons utilisé le système Zetasizer Nano ZS fourni par Malvern Instruments SA installé à l'IMN. Il utilise un laser He-Ne d'une puissance de 4 mW et de longueur d'onde = 633 nm. Des cuves en quartz (46 mm x 12,5 mm x 12,5 mm) sont utilisées pour analyser les solutions déjà diluées. Il faut noter que le diamètre mesuré est le diamètre hydrodynamique. Ce diamètre prend en compte la couche de solvation au voisinage de la surface avec l'épaisseur de la double couche de solvation qui entoure la particule comme le montre la Figure 2-36 [14]. Elle est composée d'une couche d'ions fixes qui se déplacent avec la particule appelée couche de Stern et d'une couche de contre-ions qui s'appelle la couche diffuse. On peut mesurer par la technique DLS des diamètres hydrodynamiques de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$ .

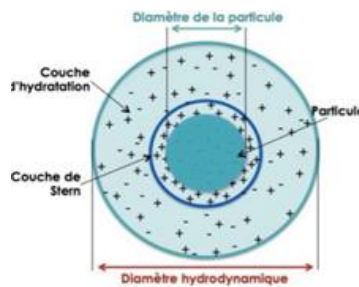


Figure 2-36 : Schéma montrant une particule entourée d'une double couche de solvation tiré de référence [12].



## 2.6.2 Microscope à force atomique (AFM)

Pour les caractérisations optiques et électro-optiques, la rugosité des films est un facteur à contrôler pour éviter la diffusion des faisceaux incidents. Pour cela, des images AFM sont faites afin de comparer la rugosité des films avec et sans nanoparticules. L'AFM est utilisé pour caractériser la topographie de surface des films étudiés. Son principe est basé sur la détection des interactions de type van der Waals, électrostatiques ou autres entre une pointe et la surface [15]. La pointe est fixée au bout d'un bras flexible appelé micro-levier ou cantilever qui subit une déflexion en fonction des intensités des forces appliquées sur son extrémité en s'approchant de la surface. La variation de la hauteur de la pointe est détectée par la position du faisceau laser sur un détecteur à quatre cadrans après réflexion sur le levier, comme le montre la Figure 2-37 [15].

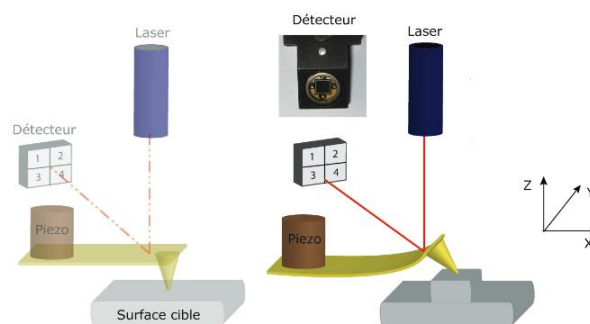


Figure 2-37 : Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM tiré de référence [15].

Il y a plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM : mode contact, non contact, ... Dans notre travail, on a caractérisé les films de polymères déposés sur des substrats des verres recouverts par 200 nm d'Al comme électrode inférieure. Ces substrats sont fixés sur une lame en verre afin de les caractériser. On a utilisé l'AFM (Bruker edge) en mode contact avec une pointe RFEST-75 positionnée à 2,3112 V,  $I=0,655$  et  $P=0,2$ , avec une résolution de  $2 \times 2 \mu\text{m}$ . Les rugosités quadratique  $R_q$  et arithmétique  $R_a$  sont calculés en utilisant le logiciel Nanoscope Analysis 1.8.

## 2.6.3 Profilomètre

Après la mise en forme et le dépôt des films, la mesure de leur épaisseur est indispensable pour pouvoir réaliser plusieurs caractérisations, telle que l'absorbance optique, l'extraction du coefficient  $r_{33}$  à partir de la méthode M-lines ou la détermination de la permittivité relative à partir de la méthode MIM. Pour mesurer les épaisseurs des films, nous avons utilisé le profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO qui permet de mesurer des épaisseurs de quelques nm jusqu'à 1 mm. Le stylet balaye la surface à analyser selon un plan de coupe à deux dimensions. Il se termine par une pointe diamant montée sur un système sans friction permettant de maintenir le contact durant toute la mesure

## 2.6.4 Spectrophotométrie UV-visible

Lors des préparations des solutions de PMMA-DR1, on a fait varier le pourcentage massique (% Wt.) de DR1 par rapport au PMMA pour étudier l'évolution des propriétés optiques, diélectriques et électro-optiques avec la quantité de chromophores.

Dans la littérature, ce pourcentage est généralement donné dans les solutions sans prendre en compte l'étape de filtration avant le dépôt des films (valeurs initiales pesées avec un écart possible par rapport à la concentration dans les films). Dans notre travail, on a décidé de déterminer ce pourcentage exact dans les solutions après filtration et par suite dans les films. La technique d'absorption optique est bien adaptée pour déterminer ce pourcentage, puisque le DR1 présente deux pics d'absorption : un maximum à 480 nm et un autre à 278 nm qui correspondent respectivement à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  [16].

Les mesures sont faites avec le spectrophotomètre d'absorption optique Perkin Elmer 1050. Il possède des lampes deutérium (ultra-violet UV) et tungstène-halogène (visible, proche infra-rouge, Vis-NIR). Les mesures sont faites avec deux détecteurs : l'un en Silicium pour la gamme UV-Vis et l'autre détecteur en PbS refroidi par effet Peltier pour la gamme NIR. La gamme spectrale varie entre 250 et 1300 nm et pour les mesures en réflexion, l'angle varie entre 8 et 70°. Les analyses des solutions de PMMA/DR1 sont faites dans des cuves en quartz (46mm x 12,5mm x 12,5mm). Les films sont déposés sur des substrats verre-ITO et mesurés en réflexion.

Un étalonnage est nécessaire avant de commencer les mesures. Pour les films, c'est en utilisant un substrat verre-ITO et pour les solutions en utilisant une cuve (46 mm x 12,5 mm x 12,5 mm) contenant du chloroforme. Après étalonnage, on obtient les courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm. On détermine alors à partir de ces courbes d'absorbance quantitativement la concentration de DR1, dans les solutions ou dans les films, en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{Équation 2-21})$$

Avec A : absorbance mesurée,  $\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ , l : longueur de la cuve ou l'épaisseur de film en cm et C la concentration de DR1 en mol/L.

Dans les cas d'une caractérisation des solutions, ces dernières sont placées dans la même cuve avec le même volume ce qui permet d'avoir la même longueur l et le même coefficient d'absorption  $\varepsilon$ , l'absorbance est alors proportionnelle à la concentration. Dans le cas des films, l'épaisseur varie entre films, il est nécessaire de la déterminer par profilomètre comme expliqué précédemment avant d'utiliser l'équation 2-21.

## 2.7 Caractérisation opto-hyperfréquences, optiques et électro-optiques

### 2.7.1 Mesure de l'indice de réfraction des films des polymères

Dans notre travail, nous avons besoin de connaître l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de DR1 mais aussi son évolution après l'ajout des

nanoparticules. Ce paramètre est important aussi bien pour connaître les propriétés optiques et électro-optiques du matériau que pour suivre l'évolution de la bande passante d'un dispositif que l'on pourrait élaborer. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour la mesure de l'indice de réfraction telles que l'ellipsométrie, la mesure de la réflexion ou de transmission et la spectroscopie m-lines. Nous avons utilisé cette dernière puisqu'elle est très précise et présente au sein de notre laboratoire. La précision théorique sur l'indice est de l'ordre de 0,001%.

Cette technique est basée sur l'excitation sélective de modes de propagation par l'intermédiaire d'un prisme de couplage comme le montre la Figure 2-38. Son principe est le suivant. Une couche mince peut agir comme un guide d'onde permettant la propagation de modes optiques, on parle de modes guidés. En recouvrant la couche mince d'indice inconnu par un prisme d'indice optique élevé (et connu), on pourra potentiellement exciter ces modes guidés selon l'angle d'incidence du faisceau, sa longueur d'onde, et les caractéristiques opto-géométriques de la couche mince (indice, épaisseur). La technique consiste alors à mesurer l'intensité réfléchie d'un faisceau émis par un laser de longueur d'onde connue en fonction de l'angle d'incidence. L'intensité va varier quand un mode guidé est excité. La courbe intensité/angle d'incidence va présenter une forme de creux et bosses qui traduisent l'excitation des modes guidés qui dépendent des caractéristiques optiques de la couche mince. Ces mesures nécessitent une structure multimode avec au moins deux modes excités pour pouvoir résoudre l'équation de dispersion impliquant l'indice et l'épaisseur du film mince [17]. Dans notre travail, nous avons utilisé le spectromètre commercial Prism Coupler 2010/M de chez Metricon. Les films sont déposés sur des substrats en silicium réfléchissants ou des substrats en verre recouvert d'une couche réfléchissante en Al. Des lasers de plusieurs longueurs d'onde sont disponibles pour les mesures : 632 nm, 800 nm, 1308nm et 1548 nm. Les films sont plaqués sur un prisme en rotation, le faisceau laser est envoyé vers l'échantillon. Chaque angle d'incidence correspondant à un mode guidé dans la couche mince se traduit par un creux dans le faisceau détecté quand la lumière incidente est couplée dans la couche mince agissant comme un guide.

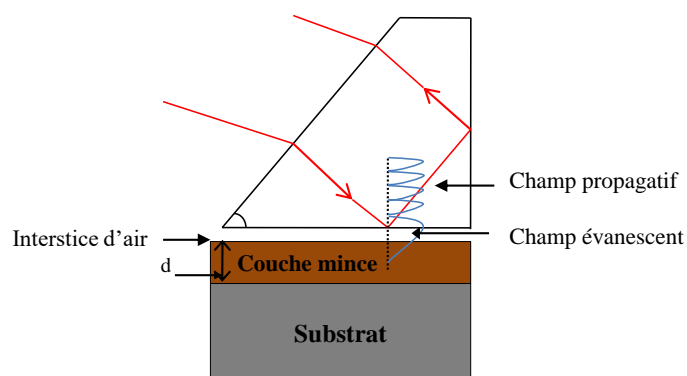


Figure 2-38 : Principe de fonctionnement de la technique M-lines pour mesurer l'indice de réfraction des couches minces.

L'indice de réfraction et l'épaisseur du film peuvent être calculés à l'aide d'une formule résolue numériquement en connaissant deux modes excités à deux positions angulaires différentes.

Cette formule est appelée « équation en mode » pour les différents modes de propagation successifs d'ordre  $m$  (équation 2-22).

$$2 \frac{\pi}{\lambda} \cdot n_2 \cos(\theta_2) \cdot T + \Psi_{10} + \Psi_{12} = m\pi \quad \text{Avec } (m=0,1,2) \quad (\text{Équation 2-22})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $n$  l'indice de réfraction du film à mesurer,  $T$  l'épaisseur du film et  $\Psi_{10}$  et  $\Psi_{12}$  les angles liés à la réfraction de Fresnel respectivement aux interfaces air/prisme et prisme/matériau à caractériser.

## 2.7.2 Mesures des propriétés diélectriques

Les polymères électro-optiques possèdent généralement une permittivité relative faible ( $<10$ ) ainsi qu'une tangente de perte de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  [10]. Bien que n'entrant pas directement dans les propriétés électro-optiques, la mesure des propriétés diélectriques linéaires à basse et haute fréquence est un facteur important pour optimiser la bande passante comme détaillé dans le chapitre 1 [18]. La détermination de la permittivité à basse fréquence (1 MHz) se fait généralement par mesure de capacité tout en plaçant le polymère électro-optique à caractériser entre deux électrodes planes parallèles [19]. On détermine la permittivité en utilisant l'équation 2-23 :

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (\text{Équation 2-23})$$

Avec  $\epsilon_r$  : la permittivité relative,  $d$  : distance entre les deux électrodes ;  $S$  : la surface de deux électrodes ;  $C$  : la valeur de la capacité mesurée et  $\epsilon_0$  : la permittivité du vide.

Dans notre travail, nous avons utilisé une géométrie de capacité MIM (Métal-Isolant-Métal) [20] pour déterminer les propriétés diélectriques à haute fréquence.

### 2.7.2.1 Préparation des capacités MIM

Cette géométrie que nous avons utilisée consiste à déposer le film de polymère avec ou sans nanoparticules entre deux électrodes comme le montre la Figure 2-40. Ces deux électrodes sont en cuivre d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  déposée par PVD comme expliqué dans la partie 2.5.2. Une pointe GSG (Ground-Signal-Ground) permet de prendre les contacts sur la partie supérieure de l'échantillon. Après le dépôt de l'électrode supérieure, une photolithographie a été faite pour avoir les motifs nécessaires pour les mesures. Une couche de résine positive S1818G2 photoresists (Microchem) est déposée par Spin-Coating sur la couche supérieure en utilisant les paramètres suivants : 2000 rpm pendant 1s, 2000 rpm pendant 1s et 2000 rpm pendant 28s. Ces paramètres permettent d'obtenir une épaisseur de résine 3 à  $4 \mu\text{m}$ . On place le masque en chrome montré dans la Figure 2-39 et on insole pour 28s.

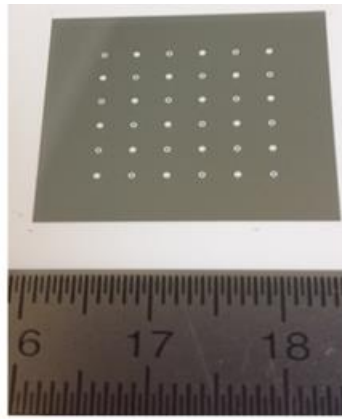


Figure 2-39 : Masque en chrome utilisé lors de la photolithographie.

On place ensuite l'échantillon dans le développeur (MF351 photorisists (Microchem)) dilué dans l'eau distillée selon un rapport de 1 :4. L'échantillon est gravé en le plaçant dans une solution de perchlorure de fer pendant 15 min et la résine est enlevée ensuite en la plaçant dans l'acétone pendant 5 s. On obtient au final la géométrie de l'échantillon pour réaliser les mesures de la Figure 2-40.

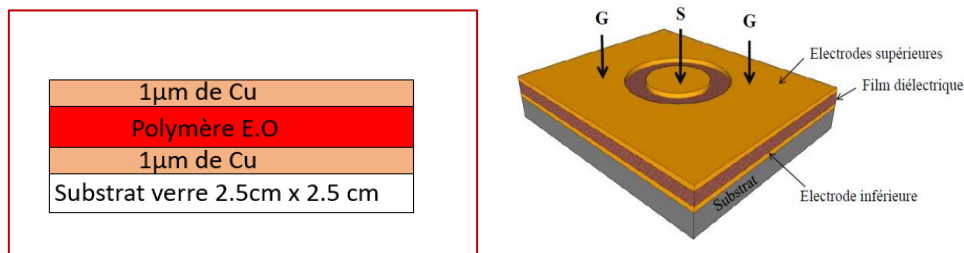


Figure 2-40 : Géométrie de l'échantillon utilisée lors des mesures de permittivité.

### 2.7.2.2 Principe de mesure

Cette méthode repose sur la mesure du coefficient de réflexion (S11) à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel montré dans la Figure 2-41.

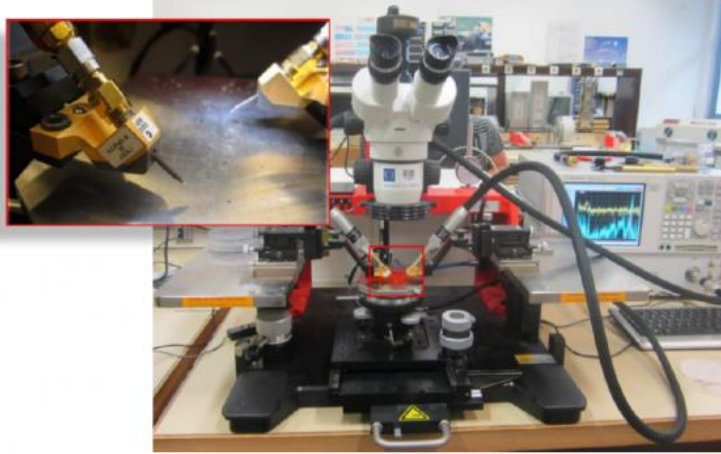


Figure 2-41 : Photographie du système de mesure sous pointes utilisé.

Le modèle électrique de la géométrie MIM est représenté par deux condensateurs en série C1 et C2, avec C1 la capacité entre le patch circulaire S et l'électrode inférieure et C2 la capacité entre l'électrode de masse supérieure G et l'électrode inférieure comme représenté dans la Figure 2-40. Le rayon du patch circulaire S (150  $\mu\text{m}$ ) est beaucoup plus petit que les dimensions de l'électrode de masse G (centimétriques) ce qui permet d'avoir la capacité C1 beaucoup plus grande que C2 et par la suite la réponse de l'ensemble de circuit est dominée par cette capacité C1. On mesure l'coefficient de réflexion complexe  $\Gamma$ , puis on détermine l'impédance caractéristique de la structure sous test donnée par :

$$Z_{dut} = z_0 \frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \quad (\text{Équation 2-24})$$

Avec  $Z_0$  l'impédance d'entrée de l'analyseur de réseau

Après la détermination de l'impédance de la structure, ces relations nous permettent de déterminer la constante diélectrique et la tangente de perte [20] :

$$C = \text{Re} \left[ \frac{1}{j\omega Z_{dut}} \right]; \quad \tan\delta = -\frac{\text{Re}[Z_{dut}]}{\text{Im}[Z_{dut}]}; \quad \epsilon_r = \frac{C e}{S \epsilon_0} \quad (\text{Équation 2-25})$$

Avec  $\omega$  la pulsation, S : la surface de l'électrode signal et e : l'épaisseur de film de polymère. Dans notre travail, les mesures sont faites entre 500 MHz et 10 GHz.

### 2.7.3 Poling des films de polymères

Suite à la préparation des solutions et au dépôt des films de polymères électro-optiques, les chromophores sont dispersés avec une orientation aléatoire dans la matrice, ce qui donne un effet électro-optique macroscopiquement nul. Il faut donc orienter ces chromophores au sein de la matrice hôte. Cette opération appelée poling, permet d'orienter les chromophores dans une direction privilégiée selon le champ électrique appliqué. On obtient ainsi un effet électro-optique qui peut être quantifié par la suite en mesurant la valeur du coefficient  $r_{33}$  des films en fonction du pourcentage massique de DR1, avec et sans nanoparticules.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'orienter les chromophores dans la matrice polymère que nous allons présenter dans la suite.

### *Les méthodes d'orientation des chromophores dans la matrice polymère*

La première méthode est l'orientation photo-assistée où le poling se fait à l'aide d'interférences entre un faisceau fondamental de pulsation  $\omega$  et un faisceau de second harmonique  $2\omega$ .

La seconde méthode est l'orientation par effet corona qui se fait en chauffant l'échantillon au voisinage de sa température de transition vitreuse pour mettre les chromophores en mobilité puis en appliquant un champ électrique intense qui est produit par des ions déposés sur la surface de l'échantillon (cf. Figure 2-42 (a))

Et enfin la dernière méthode est celle d'orientation par électrodes de contact. Cette méthode présente dans notre laboratoire est celle que nous avons utilisée dans notre travail. Cette méthode est choisie car elle permet l'orientation des chromophores de façon homogène sur toute la surface des électrodes.

L'orientation par électrodes de contact consiste à appliquer directement un champ électrique sur l'échantillon afin d'aligner les chromophores au sein de la matrice (cf. Figure 2-42 (b))

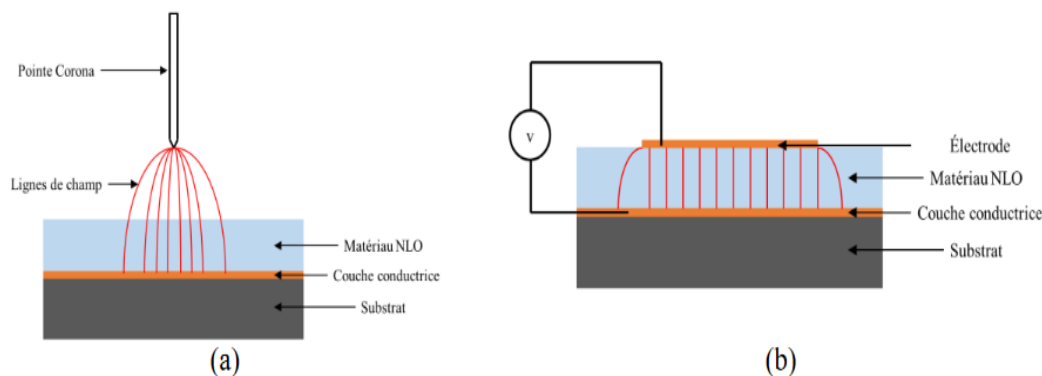


Figure 2-42 : Technique de poling statique (a) méthode corona et (b) par électrodes de contact.

Ceci nécessite le dépôt d'électrodes de part et d'autre du film de polymère. Plusieurs paramètres sont à déterminer et à optimiser durant ce processus, tels que la température de poling qui doit être proche de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le champ de poling et le temps de poling.

Dans notre travail, l'électrode inférieure est transparente pour laisser passer la lumière lors des caractérisations électro-optiques. On a déposé les films sur des substrats verre-ITO où l'ITO joue le rôle de plan de masse conducteur. L'électrode supérieure doit être réfléchissante. Après plusieurs essais dans notre laboratoire, nous avons retenu un dépôt de 200 nm d'Aluminium qui est suffisamment réfléchissant. Ce dépôt est réalisé par évaporation thermique comme détaillé



dans la partie 2.5.1., la géométrie de masque utilisée (cf. Figure 2-33) nous permet de vérifier le contact électrique lorsqu'on plaque l'échantillon pour le poling mais aussi pour les mesures électro-optiques.

### a) Procédure de poling

Durant la procédure de poling, il faut déterminer le cycle thermique que suit l'échantillon ainsi que le champ de poling à appliquer sur l'échantillon.

La température de poling  $T_p$  est la température à laquelle l'échantillon est chauffé afin de mettre les chromophores en mobilité avant l'application du champ. Généralement cette température est proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau, plus précisément elle est 5-15°C autour de la  $T_g$  [21]. Le cycle thermique utilisé commence par chauffer l'échantillon de la température ambiante  $T_0$  à  $T_p$  pendant un temps de montée. Une fois la température de poling atteinte, cette température est maintenue pendant un temps égal au temps de maintien. La température de l'échantillon est ensuite ramenée à  $T_0$  par refroidissement naturel. Ce cycle est présenté dans la Figure 2-43.

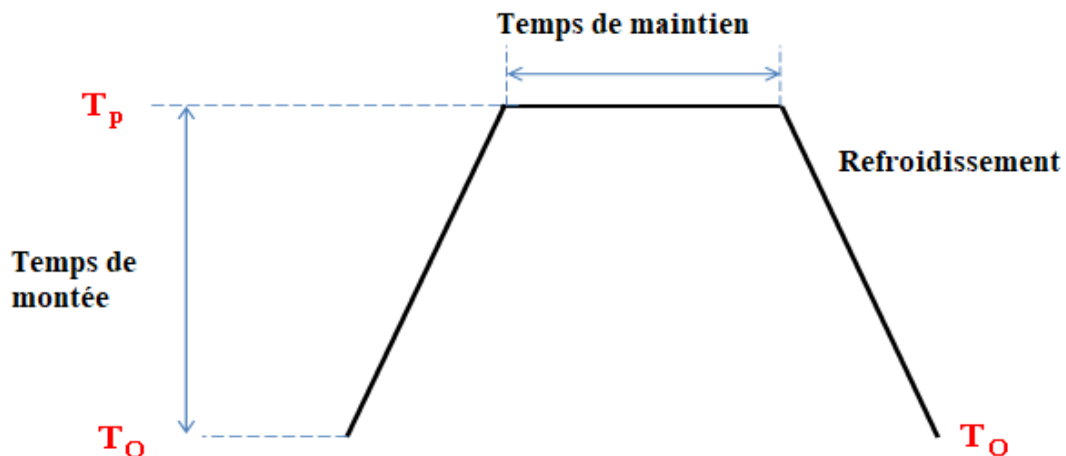


Figure 2-43 : Cycle thermique lors du poling utilisé dans notre travail.

Dans notre travail, le choix de  $T_p$  a été déterminé après mesures de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry). Elles ont montré que la température de transition vitreuse du PMMA seul est d'environ 100°C. Cette température diminue à 85°C après l'ajout de 14 Wt. % de DR1. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature où le DR1 joue le rôle d'un plastifiant. Nous avons donc choisi une température de poling  $T_p$  de 350K (77°C).

Après plusieurs essais, nous avons fixé le temps de montée et le temps de maintien à une vingtaine de minutes. Le refroidissement naturel se fait pendant quarante minutes à peu près.

Concernant le choix du champ de poling, deux types de poling ont été utilisés pendant la thèse : un poling sur un banc élaboré au laboratoire et qui nous sert à préparer les échantillons pour mesures par la méthode Teng&Man, et un poling qui a lieu in situ dans notre système m-lines.



Les champs de poling utilisés vont dépendre du type de banc utilisé. Sur le banc du laboratoire, nous avons utilisé un champ de  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  qui a été suffisant pour orienter les chromophores. Un champ plus élevé peut causer des courts-circuits dans les échantillons. L'application de ce champ nécessite une haute impédance inter-électrode, dans notre cas il faut avoir une impédance supérieure à  $20 \text{ M}\Omega$  pour qu'on puisse appliquer ce champ. Pour les mesures in situ, nous avons fait varier le champ de poling comme on le verra dans les chapitres suivants.

## b) Banc expérimental de poling du laboratoire utilisé dans la thèse

Le banc de poling présent au laboratoire est illustré sur la Figure 2-44.

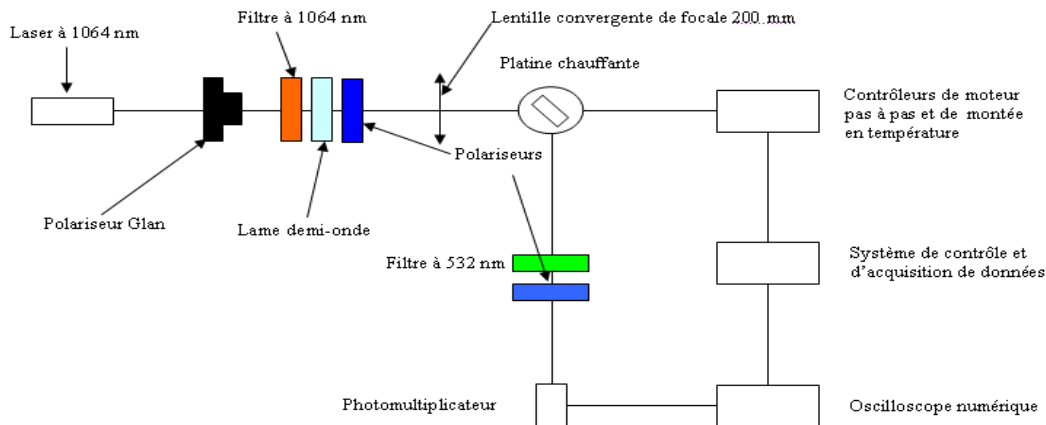


Figure 2-44 : Banc d'orientation des chromophores par électrodes de contact.

Ce banc est constitué de trois blocs : une platine chauffante avec thermistance, un générateur pour appliquer le champ de poling et un système d'acquisition du signal de second harmonique (SHG) in-situ pour caractériser l'orientation des chromophores et sa stabilité. Durant le poling, l'échantillon est plaqué sur la plaque chauffante relié à un contrôleur de température permettant de programmer la température de poling ainsi que le temps de montée et le temps du maintien. Dans notre cas le programme consiste à chauffer la platine de la température ambiante à  $T_p=350 \text{ K}$  pendant 20 minutes avec un taux de montée d'environ  $3\text{-}4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette température, permettant de mettre les chromophores en mobilité, est maintenue ensuite pendant 20 minutes. Dès que le programme est lancé, une tension continue est appliquée aux bornes de l'échantillon comme montré sur la Figure 2-45 par un générateur de tension HCP 35-12500 de Fug Electronik, ce qui permet l'alignement des chromophores selon la direction du champ.

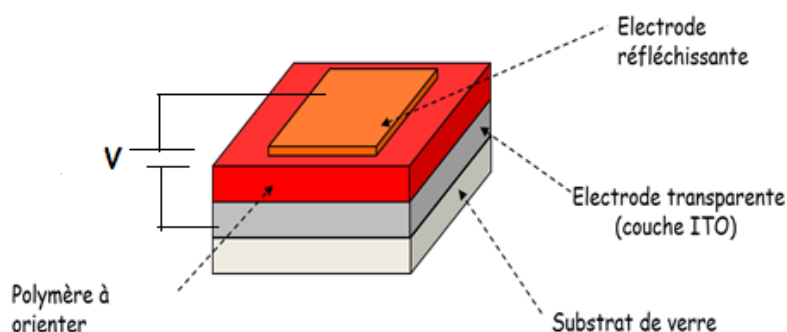


Figure 2-45 : Géométrie de l'échantillon utilisé lors de poling.

Le suivi qualitatif de l'orientation se fait par mesure du signal SHG du film. Pour cela, un faisceau incident de longueur d'onde 1064 nm généré par un laser impulsif qui envoie des impulsions de durée inférieure à 2 ns sur l'échantillon, sous un angle d'incidence de  $45^\circ$  par rapport au film polymère. Devant l'échantillon, une lame demi-onde et un polariseur de Glan sont placés afin de pouvoir modifier la puissance du faisceau incident. Ce faisceau va traverser l'échantillon transparent à cette longueur d'onde. Lorsque l'échantillon est « polé », il présente un effet non-linéaire et va générer un signal de second harmonique (SHG) de longueur d'onde 532 nm qui va être mesuré par réflexion du faisceau incident sur un photomultiplicateur (PM) placé derrière l'échantillon. Un filtre centré à 532 nm est placé en amont du PM. Après le refroidissement de l'échantillon, le champ de poling est coupé pour figer l'orientation des chromophores dans la matrice. La présence de signal SHG après le poling et la coupure de champ est une indication de l'orientation des chromophores. Il faut noter que la géométrie de l'échantillon durant ce processus de poling est bien adaptée pour mesurer le coefficient électro-optique ( $r_{33}$ ) par la méthode Teng&Man. Ces mesures de  $r_{33}$  sont réalisées généralement juste après l'étape de poling.

Nous l'avons déjà évoqué, les échantillons dont les propriétés électro-optiques sont évaluées par la technique m-lines sont « polés » directement in-situ. Nous reviendrons sur cet aspect dans le paragraphe 2.7.5.2.

#### 2.7.4 Orientation des chromophores dans la matrice polymère (Poling)

L'alignement des chromophores est indispensable dans notre système pour casser la centrosymétrie et générer un effet électro-optique macroscopique.

Pour cela, nous avons utilisé deux dispositifs différents :

- Un banc de poling propre au laboratoire qui permet le poling préalable des films avant la mesure du coefficient  $r_{33}$  qui se fait en configuration Teng&Man.
- Un poling in-situ dans le dispositif M-lines instrumenté

Comme on le verra, nous avons été conduits à abandonner les mesures de  $r_{33}$  dans la configuration Teng & Man en raison de problèmes expérimentaux que nous n'avons pas réussi à surmonter. Dès lors, nous n'avons plus exploité le dispositif de poling du laboratoire dans la deuxième partie de cette thèse et nous nous sommes tournés vers le poling in situ. Néanmoins, le travail effectué sur ce banc nous a permis de mieux appréhender la problématique du poling et c'est la raison pour laquelle nous décrivons les travaux effectués dans ce paragraphe.

Pour procéder au poling, on plaque le film sur une plaque chauffante portée à une température proche de la  $T_g$  du PMMA tout en appliquant un champ électrique suffisamment fort pour orienter les chromophores. Le suivi qualitatif du poling se fait en observant le signal de seconde harmonique développé par l'échantillon quand les chromophores sont orientés.

#### 2.7.4.1 Validation du banc de mesure SHG

Pour contrôler qualitativement le poling, on suit le signal de seconde harmonique de l'échantillon qui apparaît quand les chromophores sont orientés. Pour régler et valider ce banc de mesure nous utilisons une lame test en Niobate de Lithium orienté. En l'illuminant par le faisceau laser, on observe un signal SHG de l'ordre de 400 mV visualisé sur l'oscilloscope comme le montre la Figure 2-46. Ce signal dû à l'effet SHG du Niobate de lithium confirme le bon alignement des différents polariseurs et filtres du banc de mesure et sert de contrôle avant de commencer à orienter les chromophores au sein de la matrice polymère.

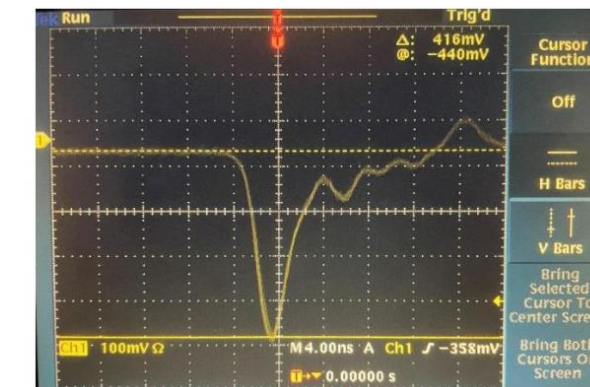


Figure 2-46 : Signal SHG d'une lame de Niobate de Lithium.

#### 2.7.4.2 Impédance des films

Un facteur essentiel à vérifier avant le poling du film est son impédance puisqu'on applique des champs électriques élevés (de l'ordre de la centaine de  $V/\mu\text{m}$ ). Lorsque l'échantillon est plaqué sur la plaque, cette impédance est en série avec une résistance de protection qui vaut 1  $\text{M}\Omega$ . Pour nos films PMMA/DR1, l'impédance avant poling de nos échantillons est d'ordre de 200  $\text{M}\Omega$ . Dès lors, la totalité du champ électrique de poling s'applique bien à travers l'échantillon et le champ de poling est le champ macroscopique. Nous avons suivi l'évolution de l'impédance avec l'amplitude du champ pour être sûr que le poling pouvait continuer à se réaliser même à

champ fort. La Figure 2-47 montre que l'impédance du film à 12,4% de DR1 n'est pas modifiée, même lorsqu'il est polarisé par 220V.

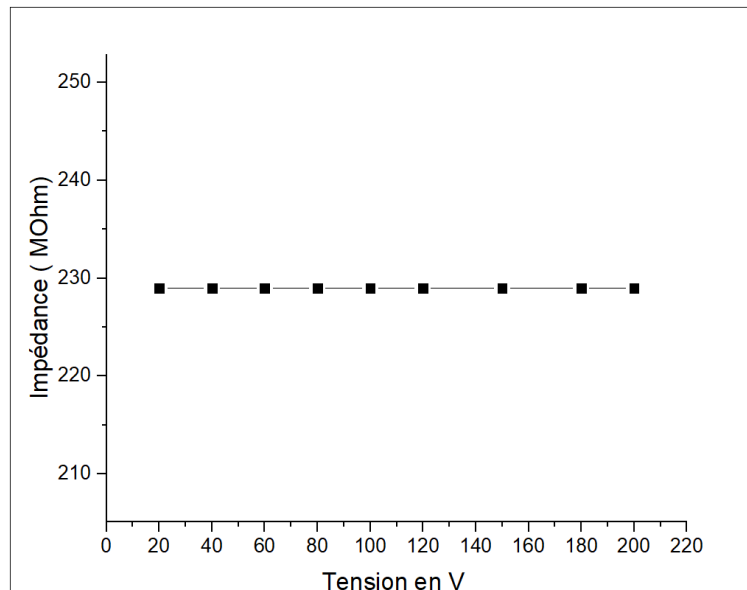


Figure 2-47 : Impédance d'un film de PMMA/DR1 (12,4%) en fonction de la tension appliqué.

### 2.7.4.3 Cycle de Poling

Le poling est effectué à une température qui permet la mobilité des chromophores dans la matrice polymère pour qu'ils puissent s'orienter sous l'application du champ électrique. Il faut donc se rapprocher suffisamment de la température de transition vitreuse du polymère (chargé) pour permettre cette mobilité. Nous avons effectué des mesures DSC sur un film de PMMA pur et un film de PMMA/DR1 à 12,4%. La Tg a été estimée respectivement à 100°C et 85°C. Le DR1 a un petit rôle plastifiant pour le polymère.

La température de poling choisie est donc de 77°C (350K), ce qui est une température légèrement inférieure à la Tg mais suffisante pour permettre la mobilité des chromophores. Pour le chauffage, on programme un temps de montée de 20 mn, suivi d'un temps de maintien également de 20 mn. Le refroidissement naturel vers la température ordinaire dure environ 40 minutes. C'est dans cette étape que la matrice vient figer l'orientation des chromophores. Le champ de poling est appliqué pendant toute la durée du cycle

Le champ de poling utilisé est de 100 V/ $\mu\text{m}$  (suite aux essais dans le laboratoire). Pour notre film d'épaisseur 2,13  $\mu\text{m}$ , le champ appliqué est de 210V. Un champ supérieur peut entraîner le claquage de l'échantillon.

La Figure 2-48 montre l'échantillon plaqué sur la plaque d'orientation.

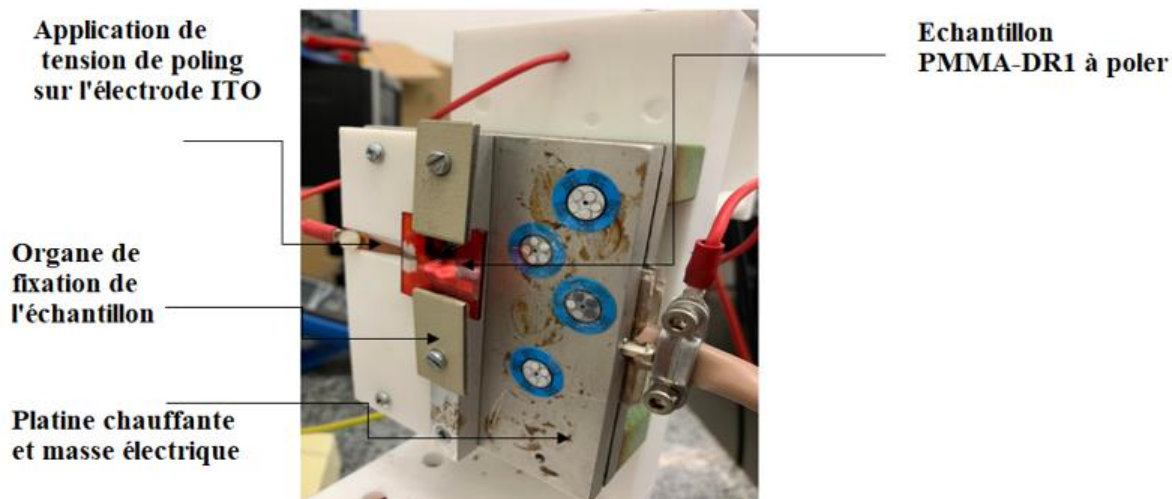


Figure 2-48 : Photo du montage utilisé pour le poling du PMMA-DR1 plaqué sur le banc d'orientation et mesure SHG.

#### 2.7.4.4 Génération de seconde harmonique SHG par le polymère électro-actif après poling

L'intérêt du banc de poling du laboratoire est la possibilité de mesurer le signal SHG de l'échantillon, ce qui permet de suivre qualitativement l'orientation des chromophores dans la matrice.

Une question qui peut se poser est la stabilité dans le temps de cette orientation. Pour vérifier cela, nous avons cherché à mesurer le signal SHG avec le même dispositif d'un film PMMA/DR1 12,4% 2 mois après son poling, après l'avoir gardé à température ambiante dans un dessiccateur. Comme le montre la Figure 2-49, on observe toujours un signal SHG fort de 100-120 mV. Ceci montre que l'orientation des chromophores est préservée pendant cette durée. Il faut néanmoins noter que la mesure n'est pas quantitative (elle dépend en particulier de la position de l'échantillon et du spot laser sur l'échantillon) et ne permet pas de détecter si une légère désorientation est apparue.

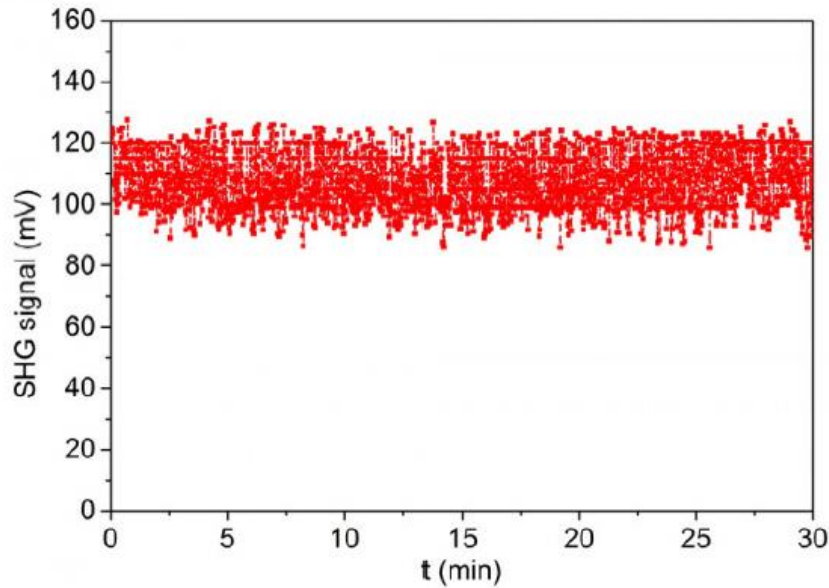


Figure 2-49 : Signal SHG d'un film de PMMA/DR1 (12,4%) mesuré deux mois après l'orientation des chromophores.

### 2.7.5 Techniques de mesure de coefficient électro-optique $r_{33}$

La mesure du coefficient électro-optique  $r_{33}$  est l'élément essentiel de notre travail puisque notre objectif vise à montrer ou vérifier que l'utilisation de nanocomposites permet d'une part d'améliorer la valeur du coefficient maximum  $r_{33}$  des polymères électro-optiques, d'autre part d'améliorer la stabilité de ces propriétés dans le temps.

Le coefficient  $r_{33}$  est lié à la variation d'indice provoquée dans notre matériau suite à l'application d'un champ électrique. Sa détermination est nécessaire pour comprendre l'évolution des propriétés électro-optiques avec d'une part la variation du pourcentage massique de DR1 et d'autre part après l'ajout des nanoparticules. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination du coefficient  $r_{33}$ , telles que l'interférométrie double fente [22], la mesure par ATR (Attenuated Total Reflexion) [23], la méthode par réflexion appelée technique Teng & Man [24] [25] et également par la spectroscopie M-lines [26]. Cette dernière technique permet de déterminer la valeur du coefficient  $r_{33}$  en mesurant la variation de l'indice de réfraction en fonction du champ appliqué [26]. Nous avons utilisé les deux dernières méthodes pour la mesure de coefficient électro-optique  $r_{33}$  dans notre travail.

#### 2.7.5.1 Technique Teng & Man

Cette technique a été proposée par C.C. Teng et H.T. Man en 1990 [25]. Elle a été mise en place au laboratoire par Arnaud Gardelein lors de sa thèse [19].

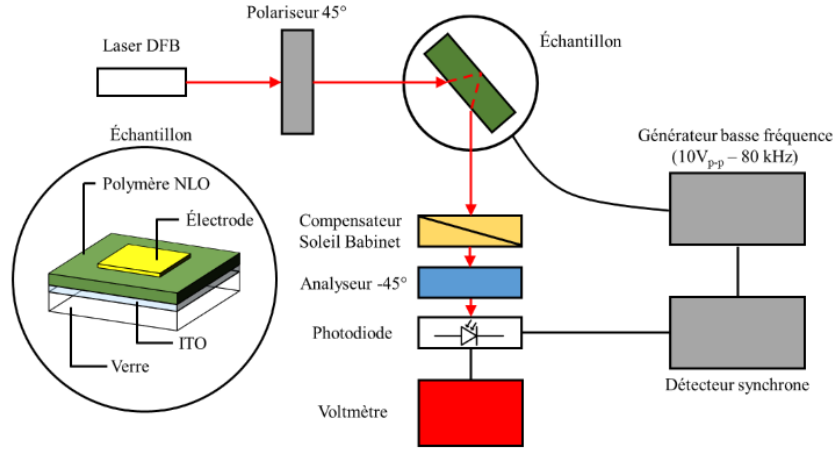


Figure 2-50 : Banc de mesure du coefficient EO  $r_{33}$  par la méthode Teng & Man [27].

Le schéma du banc de mesure est donné sur la Figure 2-50. La géométrie de l'échantillon est celle détaillée dans la partie 2.7.3.1. Le film de polymère électro-optique est déposé sur un substrat de verre recouvert d'une couche ITO. Une électrode de 200 nm d'Al réfléchissante est utilisée comme électrode arrière. Les chromophores sont orientés par poling, comme décrit au paragraphe précédent. Deux lasers DFB (Distributed FeedBack) très monochromatique à 1310 nm et 1550 nm sont disponibles avec un ILX Light Wave 7900 B system. On peut mesurer le coefficient électro-optique à ces deux longueurs d'onde de télécommunication. Le faisceau collimaté à la longueur d'onde choisie arrive à sa surface avec un angle d'incidence de  $45^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon. En l'absence de champ électrique, les composantes parallèle et perpendiculaire de la lumière par rapport au plan d'incidence sont être déphasées à cause de l'anisotropie du film. L'effet Pockels induit par le champ électrique appliqué va modifier ce déphasage, donc la polarisation du faisceau réfléchi par l'électrode métallique après traversée du film. Le polariseur placé devant le photodétecteur (analyseur) transforme la modulation de polarisation en modulation d'amplitude. Etant donné que l'effet Pockels est à l'origine de la modulation d'amplitude, qui correspond à une très faible excursion sur la courbe caractéristique sinusoïdale, le signal de modulation détecté  $I_m$  est proportionnel à la pente de cette dernière. Pour chercher sa valeur maximale, on déplace le point de fonctionnement sur toute la plage de la courbe caractéristique sinusoïdale à l'aide d'un retardateur de phase (le compensateur Soleil-Babinet). Le photodétecteur référence (gain de 20 dB) fournit un signal de sortie avec deux composantes, l'une statique (continue)  $I_c$  : correspondant au point de fonctionnement mesurée avec un voltmètre et l'autre dynamique (modulation)  $I_m$ , mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone (Lock-In amplifier) en raison de sa très faible valeur, de l'ordre de  $\mu V$  avec une tension de modulation sinusoïdale d'entrée de 10 V efficaces de 80 kHz fournie par un générateur de fonctions-ENERTEC Schlumberger. Cette tension est appliquée sur l'échantillon à travers l'électrode inférieure (ITO). Après passage du faisceau incident dans l'échantillon polé, le signal modulé est détecté par le photodétecteur à gain 20 dB.

La valeur du coefficient  $r_{33}$  est alors obtenue en utilisant l'équation suivante : [25]

$$r_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \left[ \frac{(n^2 - \sin^2\theta)^{3/2}}{n^2 - 2\sin^2\theta} \right] \frac{1}{\sin^2\theta} \quad (\text{Équation 2-26})$$



Avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident dans le vide,  $n$  : l'indice de réfraction du polymère électro-optique avec ou sans nanoparticules,  $\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau incident sur l'échantillon,  $V_m$  : l'amplitude du signal de modulation appliqué sur l'échantillon,  $I_c$  : l'intensité statique moyenne, soit la demi-somme des valeurs maximale et minimale du signal relevées avec un voltmètre, et  $I_m$  : l'intensité dynamique maximale relevée avec le détecteur synchrone.

Pratiquement, avant de commencer les mesures, on fixe les valeurs de longueur d'onde et la fréquence. Dans notre cas, la valeur de fréquence vaut 80 kHz. Cette fréquence est bien dans la bande passante du photodétecteur (20 MHz) et elle est assez élevée pour qu'elle se détache du bruit rose. Plusieurs séries de mesure de  $I_c$  et de  $I_m$ , en fonction de la position du compensateur Soleil-Babinet placé devant l'échantillon, nous permettent de calculer le coefficient  $r_{33}$  à partir de l'équation 2-26.

On note que l'épaisseur  $e$  de l'échantillon n'intervient pas dans la formule, du fait que ses deux effets protagonistes sur la modification du déphasage se compensent exactement : pour une tension appliquée donnée, le champ électrique est plus petit pour une épaisseur plus grande, donc l'effet Pockels est plus faible, mais il agit sur le déphasage sur une distance plus grande. La mesure de l'épaisseur n'est donc pas utile, ce qui simplifie la mesure et évite une source d'incertitude pouvant entacher les résultats de mesure.

L'étalonnage et la vérification du banc de mesure sont réalisés, sur une lame en Niobate de lithium dont la valeur de  $r_{33}$  (31 pm/V [28] ) est connue dans la littérature, avant d'effectuer les mesures sur des films à base de polymère avec ou sans nanoparticules. Le calcul de  $r_{33}$  en tenant compte la biréfringence de LiNbO3 est fait en utilisant l'équation 2-27 :

$$r_{33} = \frac{\lambda I_m}{2\pi V_m I_c} \left[ \frac{n_o n_e \sin^2 \theta}{(n_e^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} + \xi \left( \frac{n_o^3}{n_e} (n_e^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} - \frac{n_o^4}{(n_o^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad (\text{Équation 2-27})$$

Nous montrons le banc de mesure utilisé dans le laboratoire (cf. Figure 2-51) ainsi que les mesures de  $r_{33}$  de la lame de Niobate de Lithium.



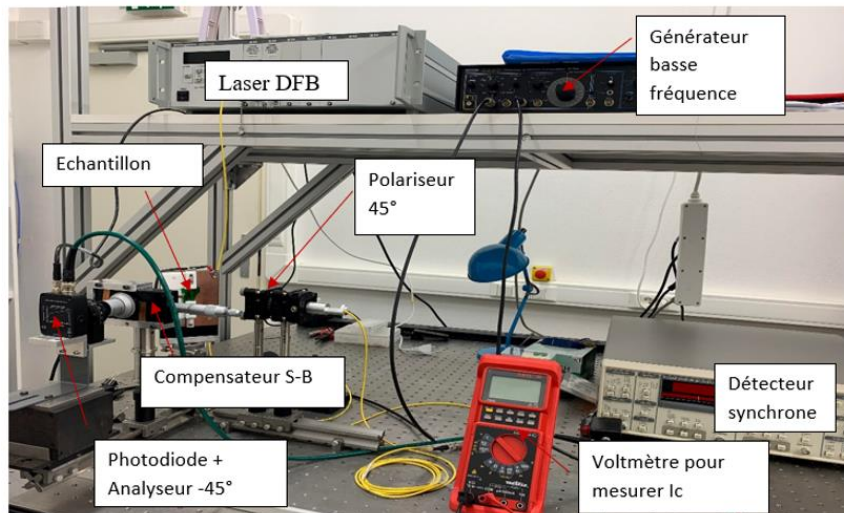


Figure 2-51 : Banc de mesure de  $r_{33}$  par simple réflexion (Tang & Man) utilisé au laboratoire.

La lame de Niobate de Lithium utilisée présente une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ . Comme électrode inférieure, on a déposé une couche de ZnO conducteur sur laquelle on peut appliquer la tension de 10 V. Une couche de 200 nm de cuivre est utilisée comme électrode supérieure.

Pour les mesures, tout d'abord on mesure les tensions statiques ( $I_c$ ) et dynamiques ( $I_m$ ) en fonction de la position de la condensateur S-B (0 à 25 mm par pas de 0,5 mm). Les résultats de mesure sur la lame de Niobate sont présentés sur la Figure 2-52.

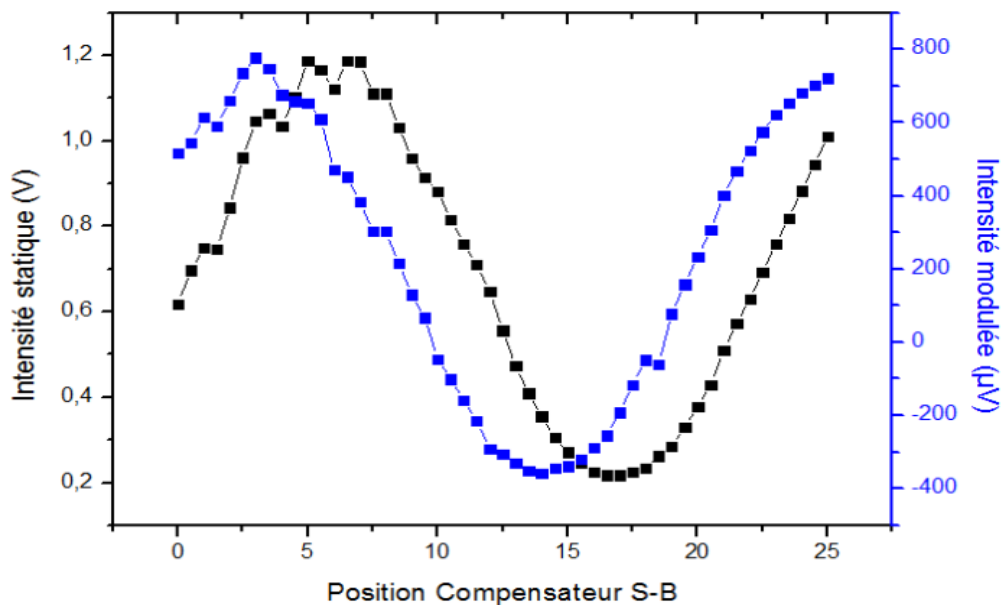


Figure 2-52 : Mesures d'intensités statique (continue) et dynamique (modulée) avec une lame de Niobate de Lithium.

Nous remarquons bien un déphasage entre les deux courbes de  $I_m$  et  $I_c$ , ce qui montre qu'il y a bien une modulation de signal lumineux en sortant de la lame. On extrait les amplitudes de  $I_m$  et  $I_c$  et on calcule  $r_{33}$  en utilisant l'équation 2-27. On trouve une valeur de 31,4 pm/V ce qui est en bon accord avec la valeur rapportée communément dans la littérature.

### 2.7.5.2 Mesure du coefficient électro-optique par spectroscopie M-lines

Ce travail cherche à étudier les propriétés électro-optiques linéaires, l'effet Pockels, des films de polymère où la variation de l'indice de réfraction en fonction du champ est linéaire. Partant de cette définition, on peut utiliser la technique de spectroscopie M-lines pour mesurer cette variation de l'indice de réfraction. Lors des mesures M-lines, la variation de l'indice induit un déplacement des modes d'excitation. Si l'on est capable de détecter ce déplacement, on peut ainsi mesurer cette variation d'indice. La variation d'indice ( $\Delta n$ ) nous permet de calculer la valeur du coefficient  $r_{33}$  en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} E \quad (\text{Équation 2- 28})$$

Avec  $\Delta n$  : variation de l'indice de réfraction après poling [ $n(E \neq 0) - n(E=0)$  ],  $n$  : indice de réfraction avant l'application du champ et  $E$  le champ électrique appliqué.

Les premières mesures réalisées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées sur le site de Valenciennes de l'IEMN grâce à une collaboration avec le professeur El Hadj Dogheche. Le coupleur à prisme (spectroscopie m-lines) de l'IETR a été rénové par son fabricant américain Metricon pour ajouter des éléments chauffants et un dispositif d'application de champ électrique.

Pour cette caractérisation, les films des polymères avec ou sans nanoparticules sont déposés sur des substrats de verre recouverts par une couche réfléchissante en Al (200 nm) déposée par évaporation thermique. Pour l'application du champ électrique, nous avons besoin d'une électrode supérieure transparente. L'électrode doit être transparente pour que le faisceau laser puisse traverser l'échantillon. Nous avons choisi de déposer une couche transparente en or (15-20 nm) par pulvérisation cathodique. Pour appliquer la tension sur l'échantillon, deux fils conducteurs sont collés par une colle conductrice sur les deux électrodes comme le montre la Figure 2-53. Ces fils ont l'avantage de se coller facilement et d'être flexibles.

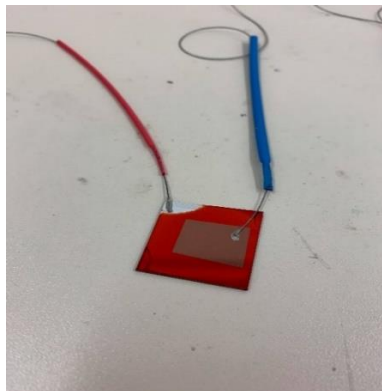


Figure 2-53 : Géométrie de l'échantillon pour la mesure du coefficient  $r_{33}$  par la méthode M-lines.

L'orientation des chromophores (le poling) se fait in-situ grâce au prisme chauffant. Dans notre cas, la température de poling est fixée 80°C. Le temps de poling et le champ de poling, que nous détaillerons dans le troisième chapitre, ont été optimisés avant de commencer les séries des mesures de  $\Delta n$  en fonction de la tension appliquée.

Les étapes suivantes permettent de déterminer le coefficient EO par la méthode M-Lines :

- On relève les valeurs de l'indice de réfraction avant l'application du champ aux trois longueurs d'onde 632 nm, 1310 nm et 1548 nm. La mesure de l'indice de réfraction par M-lines a été détaillé dans le paragraphe § 2.7.1.
- On commence à appliquer une tension à l'échantillon de 10, 20, 30 et 40 V.
- A chaque tension, on mesure la valeur de l'indice de réfraction.
- On calcule  $\Delta n$  (la différence entre la valeur mesurée à chaque tension et la valeur d'indice avant l'application de la tension).
- A partir de la pente de la courbe de  $\Delta n$  en fonction de la tension, on obtient la valeur du coefficient  $r_{33}$  de notre film en suivant l'équation 2-28.

Les prismes utilisés pour cette étude étaient fournis par Metricon Prism #200-P1 qui peut être utilisé pour les mesures des films avec indice  $<1,8$ .

## 2.8 Conclusion

Le polymère électro-optique de référence que nous avons choisi pour notre étude est le système hôte-invité PMMA/DR1. Ce système est préparé en solution avant d'être déposé sous forme de films minces. Le protocole expérimental de préparation des solutions a été présenté dans ce chapitre. Le pourcentage massique initial de DR1 varie de 3,5 à 40% par rapport au PMMA. Il est vite apparu (on y reviendra) que la concentration finale dans les films pouvait être différente. Nous avons donc essayé de déterminer le pourcentage exact de DR1 dans les solutions après filtration et par suite dans les films, en utilisant l'absorption optique. Cette méthode nous a permis de préciser le pourcentage maximal de DR1 dans la suite du travail.

Deux types des nanoparticules ont été choisies pour élaborer des films électro-optiques nanocomposites avec pour objectif d'étudier l'effet de la taille et de la nature physico-chimique des nanoparticules sur l'évolution des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques : le dioxyde de titane,  $TiO_2$ , qui ne présente aucun effet non-linéaire et le titanate de baryum,  $BaTiO_3$ , un composé céramique ferroélectrique présentant un effet Pockels. Plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser ces nanoparticules avant leur dispersion dans les solutions et sont exposées dans ce chapitre : microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X et spectroscopie infra rouge.

Les dispersions des nanoparticules sont réalisées par sonication ce qui a permis une bonne dispersion des nanoparticules. Les films des polymères avec ou sans nanoparticules sont déposés en utilisant la technique de spin-coating dont on a optimisé les paramètres pour obtenir des films homogènes et de faible rugosité. La rugosité est déterminée par AFM. L'épaisseur des films est mesurée par profilométrie.

Ces films nous intéressent pour leurs propriétés optiques, diélectriques et électro-optiques, dans l'optique de réaliser à terme des dispositifs opto-hyperfréquences de type modulateur. Pour

cela, nous avons mis en place des techniques de caractérisation de ces propriétés. La technique M-lines est utilisée pour mesurer l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition des films. La mesure de la permittivité des films a été réalisée en géométrie capacité MIM dans le domaine des GHz. La connaissance de ces deux paramètres (indice de réfraction et la permittivité) nous permet d'évaluer la bande passante potentielle des composants opto-hyperfréquence à base de ces matériaux.

Concernant le but de cette étude, à savoir la potentialité des nanocomposites comme matériaux électro-optiques, il est nécessaire d'orienter les chromophores au sein de la matrice pour obtenir l'effet Pockels. Cette étape, le poling, est faite en utilisant la méthode d'orientation par électrodes de contact. Ce poling permet d'aligner les chromophores selon la direction du champ appliqué et par suite crée une anisotropie optique dans les polymères. Le suivi du poling est observé à travers le signal SHG du film.

Deux techniques sont présentées et utilisées dans ce travail pour mesurer le coefficient électro-optique  $r_{33}$ . La méthode Teng & Man a été utilisée au début de cette thèse. Malheureusement, des problèmes expérimentaux que nous n'avons pas su résoudre nous ont conduits à trouver une autre façon pour mesurer ce coefficient. Nous nous sommes alors tournés vers une version enrichie de la fonctionnalité de chauffage de la spectroscopie M-Lines dans la deuxième partie de ce travail de thèse.

Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les résultats obtenus sur nos matériaux et discuter de leur évolution en fonction des caractéristiques de ces matériaux.

## Références

- [1] L. R. Dalton, «Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications, » Springer, 2002.
- [2] D. IHIAWAKRIM, « Étude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles, » Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2018.
- [3] E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux-Gaffet, «Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings,» Materials Transactions, JIM, vol. 36, n° 12, pp. 198-209, 1995.
- [4] H. E. Khal, « Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX, » Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [5] Mojtaba BIGLAR, Magdalena GROMADA, Feliks STACHOWICZ, Tomasz TRZEPIECIŃSKI, «SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE PIEZOELECTRIC CERAMICS FOR MULTILAYER ACTUATORS (MLAs), » DE GRUYTER open, vol. 11, n° 4, pp. 275-279, 2017.

- [6] D. Meyerhofer, «Characteristics of resist films produced by spinning, » J. Appl. Phys., vol. 49, n° 19, pp. 3993-3997, 1978.
- [7] C. J. BRINKER, A. J. HURD, G. C. FRYE, P. R. SCHUNK, C. S. ASHLEY, «Sol-Gel thin film formation,» The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, vol. 99, pp. 862-877, 1991.
- [8] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrées, » Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE, 2009.
- [9] H. Bekhouche, «ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS, » Thesis, Ziane Achour University of Djelfa, 2019.
- [10] Den God Frez PALESSONGA, « Elaboration et caractérisation de films composites polymères incorporant des nanoparticules en vue de la réalisation de composants opto-hyperfréquences à hautes performances, » Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2017.
- [11] K. AOUDI, « Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif, » Paris Tech, 2017.
- [12] L. Guobin, Y. Hui, Z. Gang, W. Yajing et Y. Yifeng, «Characterization of Nanoparticle Based on the Power Spectrum Density of Dynamic Light Scattering, » IEEE, pp. 704-707, 2011.
- [13] Valeria Tohver, James E. Smay, Alan Braem , Paul V. Braun, and Jennifer A. Lewis, «Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism,» Proc. Natl. Acad.Sci., vol. 98, n°116, pp. 8950-8954, 2001.
- [14] Jonathan PIARD, Sébastien ZIMMER, Geoffroy CHUPIN, Corentin BON, Yannis CHEREF, « Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent, » Union des professeurs de physique et de Chimie, vol. 110, 2011.
- [15] C. Goyer, « Développement d'une microscopie électrochimique à médiateur lié à la sonde en vue de son application à l'étude du fonctionnement d'une molécule d'enzyme unique, » Thèse de doctorat, Université Paris Diderot, 2008.
- [16] L. De Boni; C. Toro; A.E. Masunov and F.E. Hernandez, «Untangling the Excited States of DR1 in Solution: An Experimental and Theoretical study, » J. Phys Chem. A., vol. 112, pp. 3886-3890, 2008.
- [17] J. Cardin, « Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques, » Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [18] B. M. Azizur Rahman, V. Haxha, S. Haxha, and K. T. V. Grattan, «Design optimization of polymer electrooptic modulators, » J. Light. Technol., vol. 24, n° 19, pp. 3506-3513, 2006.

- [19] A. Gardelein, « Conception d'un capteur électrooptique de rayonnement électromagnétique à base de matériaux polymères, » Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [20] Zhengxiang Ma, Andrew J. Becker, P. Polakos, Harold Huggins, John Pastalan, Hui Wu, K. Watts, Y. H. Wong, and P. Mankiewich, «RF measurement technique for characterizing thin dielectric films, » *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 45, n°18, pp. 1811-1816, 1998.
- [21] K. R. P. Auguste, « Caractérisation et mise en oeuvre des matériaux en vue de la réalisation de modulateurs à base de nouveaux polymères électro-optiques, » Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2012.
- [22] Srinath Kalluri, Sean Garner, Mehrdad Ziari, William H. Steier, Yongqiang Shi, and Larry R. Dalton, «Simple two-slit interference electro-optic coefficients measurement technique and efficient coplanar electrode poling of polymer thin films,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n°12, pp. 275-277, 1996.
- [23] Yi Jiang, Zhuangqi Cao, Qishun Shen, Xiaoming Dou, Yingli Chen, and Yukihiro Ozaki, «Improved attenuated total-reflection technique for measuring the electro-optic coefficients of nonlinear optical polymers, » *JOSA B*, vol. 17, n°15, pp. 805-808, 2000.
- [24] J. Schildkraut, «Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film, » *Appl. Opt.*, vol. 29, n°119, pp. 2839-2841, 1990.
- [25] C. C. Teng and H. T. Man, «Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers, » *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n°118, p. 1734, 1990.
- [26] Boudrioua, A.; Dogheche, E.; Remiens, D.; Loulergue, J.C.; «Electro-optic characterization of (Pb,La) TiO<sub>3</sub> thin films using prism-coupling technique, » *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 1780, 1999.
- [27] P.-V. DUGUE, « Étude et réalisation d'un défecteur électro-optique en optique intégrée à base de matériaux polymères, » Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2021.
- [28] P. G. Payam Rabiei, «Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding, » *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 120, pp. 4603-4605, 2004.
- [29] C.J.Brinker; A.J.Hurd; P.R.Schunk; G.C.Frye and C.S.Ashley, «Review of sol-gel thin film formation,» *Journal of Non- Crystalline Solids*, Vols. 1 sur 2147-148, pp. 424-436, 1992.
- [30] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd, «Fundamentals of sol-gel Dip-coating, » *Journal de Physique III*, n°17, pp. 1231-1242, 1994.

# Chapitre 3 : Etude des polymères électro-optique PMMA/DR1

Chapitre 3 : Etude des polymères électro-optique PMMA/ DR1 .....	94
3.1 Introduction .....	94
3.2 Protocole expérimental d'élaboration des films de PMMA/DR1.....	95
3.3 Caractéristiques des films de PMMA/DR1 .....	96
3.3.1 Pourcentage de DR1 dans les films .....	96
3.3.2 Stabilité optique du DR1 dans les films .....	99
3.3.3 Caractérisation physique des films.....	100
3.3.3.1 Mesure des épaisseurs des films.....	100
3.3.3.2 Rugosité des films .....	101
3.4 Propriétés électro-optiques des films.....	102
3.4.1 Evaluation du coefficient $r_{33}$ par la technique M-lines.....	102
3.4.1.1 Optimisation de la géométrie des échantillons utilisés.....	103
3.4.1.2 Optimisation des paramètres de poling .....	103
<b>A. Optimisation du champ de poling</b> .....	104
<b>B. Optimisation du temps de poling</b> .....	105
3.5 Evolution de l'effet électro-optique en fonction de la concentration de DR1 .....	107
a) Détermination de $r_{33}$ par la technique M-lines .....	107
b) Prédiction théorique du coefficient électro-optique .....	110
3.6 Stabilité du poling .....	111
3.6.1 Stabilité/évolution du coefficient $r_{33}$ en fonction de la température .....	111
3.6.2 Stabilité en fonction du temps .....	112
3.7 Indice des films PMMA/DR1 .....	113
3.7.1 Evolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de DR1 .....	114
3.8 Conclusion.....	116
Références .....	118

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur notre système de référence, le système hôte/invité PMMA /DR1. Ce polymère est considéré comme notre point de départ avant de commencer à ajouter les nanoparticules. Ce chapitre est constitué de 6 parties.

Dans la première partie, nous allons montrer comment, grâce à l'absorption optique, nous avons pu déterminer le pourcentage réel de DR1 dans les films. Grâce à ces résultats nous avons fixé le pourcentage maximal de DR1 utilisé dans le reste de travail de thèse.

Dans la deuxième partie, nous étudierons la qualité et l'homogénéité des films élaborés, qui sont des qualités essentielles pour les applications électro-optiques.

La troisième partie sera consacrée aux essais de poling des films de PMMA/DR1 sans nanoparticules ex-situ. En raison des problèmes rencontrés avec les mesures en géométrie Teng & Man, nous n'utiliserons plus cette technique par la suite.

Dans la quatrième partie, nous présenterons les résultats de mesure du coefficient électro-optique  $r_{33}$  par la technique M-lines. Ces mesures sont précédées d'une étape de poling in-situ dont on va détailler la démarche d'optimisation. L'étude de l'évolution des propriétés électro-optiques avec la charge en DR1 sera présentée et discutée.

La cinquième partie, consiste à caractériser la stabilité dans le temps de l'effet électro-optique puisque l'un de nos objectifs en rajoutant des nanoparticules est d'essayer d'améliorer cette stabilité.

La dernière partie, consiste à présenter les résultats obtenus sur ces films en optique (linéaire) et en hyperfréquences. Ces résultats ont deux buts, premièrement étudier l'effet de la charge en DR1 sur ces propriétés et deuxièmement avoir une base de données de départ pour pouvoir les comparer avec ces mêmes propriétés après introduction des nanoparticules. Cette comparaison est nécessaire pour conclure sur un potentiel effet positif d'ajouter des nanoparticules. Les propriétés optiques et hyperfréquences sont nécessaires pour évaluer la bande passante des dispositifs à base de ces matériaux.

### **3.2 Protocole expérimental d'élaboration des films de PMMA/DR1**

Dans le deuxième chapitre, on a précisé que le système hôte/invité de PMMA/DR1 est le système choisi dans notre travail, en raison de la disponibilité commerciale de la matrice et du chromophore, de la facilité de la mise en œuvre et de leur faible coût.

La préparation des films se fait à partir de solutions. Ces solutions sont obtenues en commençant par diluer le PMMA dans le chloroforme. Après agitation magnétique pendant 2 heures à une vitesse de 500 rpm, on ajoute les chromophores et on laisse la solution en agitation magnétique pendant 15 h à la même vitesse. Le polymère électro-optique est déposé sous forme des films minces micrométriques. Les films sont obtenus par spin-coating à partir des solutions de PMMA/DR1 filtrées par un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Comme expliqué au chapitre 2, le pourcentage massique de DR1 par rapport à la matrice PMMA a été varié dans le but d'étudier l'évolution des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques en fonction de la charge de DR1, la molécule qui confère les propriétés non-linéaires au matériau à l'échelle macroscopique.



### 3.3 Caractéristiques des films de PMMA/DR1

En consultant la littérature, il nous est vite apparu qu'il pouvait être difficile de qualifier certains comportements de ce type de films (par exemple, les effets de saturation des propriétés parfois reportés) sans avoir une connaissance fine de la composition des films. Nous avons donc entrepris d'essayer de déterminer cette composition.

#### 3.3.1 Pourcentage de DR1 dans les films

Dans la littérature, le pourcentage massique de DR1 par rapport à la matrice est généralement celui des solutions avant filtration, i.e. obtenu comme le rapport des masses des produits initiaux avant mélange.

Comme déjà évoqué, le dépôt des films est précédé d'une étape de filtration de la solution (nécessaire pour avoir des films homogènes). Suite à cette étape nous avons constaté que les filtres pouvaient être fortement colorés en rouge (la couleur du DR1), ce qui laissait présager une perte de DR1 dans le filtre et donc une modification de la composition massique des films par rapport à la composition initiale. Dans notre travail, nous avons donc essayé de préciser la valeur réelle du pourcentage de DR1 dans les solutions après l'étape de filtration et par suite dans les films. Nous avons déterminé ce pourcentage en utilisant l'absorption optique du DR1. Plusieurs solutions sont préparées en faisant varier le pourcentage massique de DR1 par rapport au PMMA de 14, 20, 30 et 40%. La Figure 3-54 montre les spectres d'absorption des solutions après filtration.

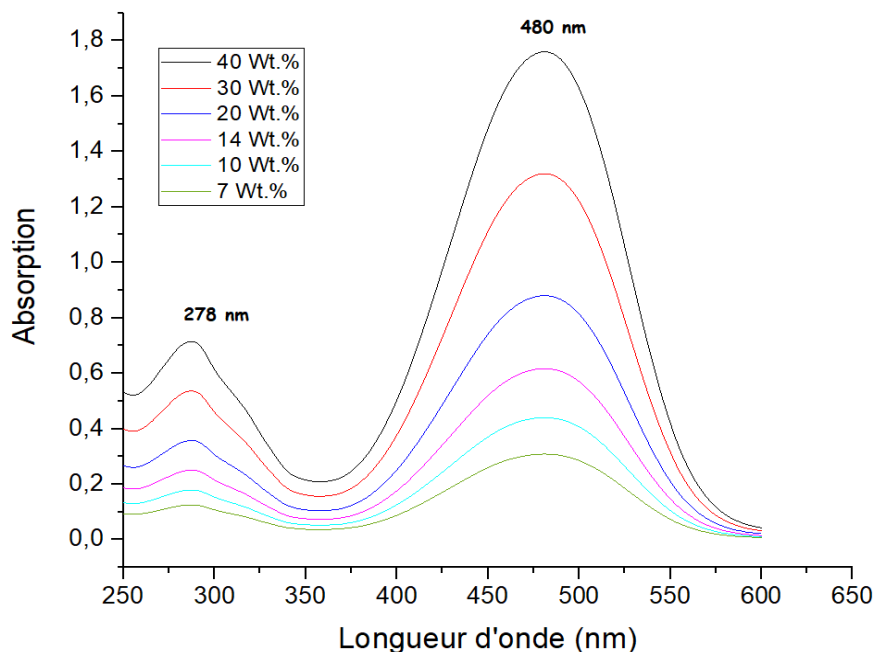


Figure 3-54 : Spectre d'absorption optique des solutions de PMMA/DR1 après filtration. Le pourcentage massique DR1/PMMA avant filtration est donné en légende.

Ces spectres montrent la présence de deux bandes d'absorption dues au DR1, quel que soit le pourcentage de DR1. La bande la plus intense à 480 nm correspond à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et l'autre à 278 nm correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Ces positions sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [1]. L'amplitude des pics, comme prévu, diminue avec la diminution du pourcentage massique de DR1 puisque la concentration diminue. L'amplitude des pics est bien dans les plages de mesure puisque le spectrophotomètre utilisé présente une plage photométrique de 5 Abs.

L'effet de la filtration est illustré sur la Figure 3-55. Des mesures d'absorbance du DR1 sont faites à 480 nm pour les solutions avant et après filtration. Les mesures avant filtration sont faites le plus rapidement possible après agitation de la solution en évitant de la laisser décanter. L'évolution de l'absorbance est alors donnée en fonction du pourcentage initial de DR1 dans la Figure 3-55.

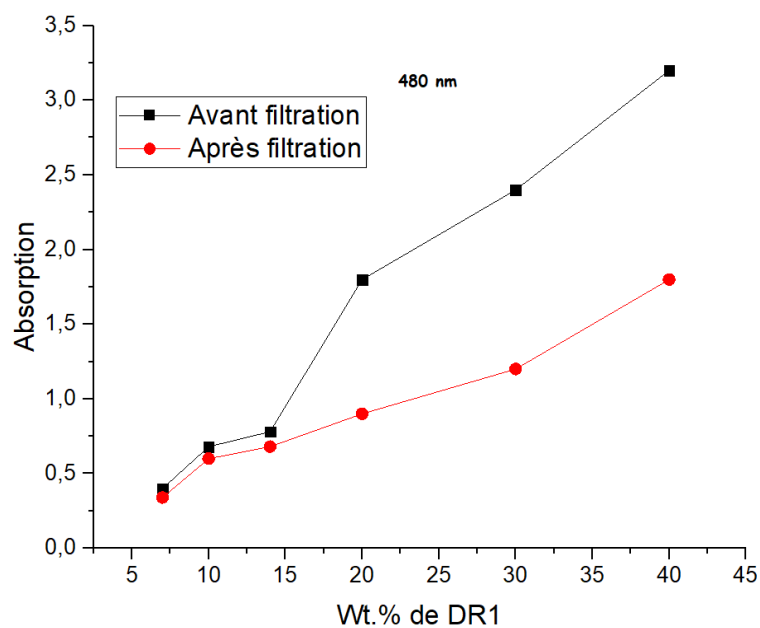


Figure 3-55 : Comparaison entre l'absorbance du DR1 à 480 nm dans les différentes solutions avant et après filtration en fonction de la concentration de DR1.

On constate que les absorbances sont comparables jusqu'à 14% de DR1 mais qu'ensuite, la filtration diminue considérablement la quantité de DR1 dans la solution pour donner une absorbance divisée par 2 entre avant ou après filtration à 40% de DR1. En se basant sur la loi de Beer-Lambert, cela qui signifie la perte de la moitié de DR1 dans les solutions après cette étape de filtration. Cette quantité de DR1 manquante est retenue dans le filtre. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons rincé abondamment le filtre et effectué une mesure d'absorption de la solution de rinçage. Le spectre d'absorption obtenu est donné dans la Figure 3-56.

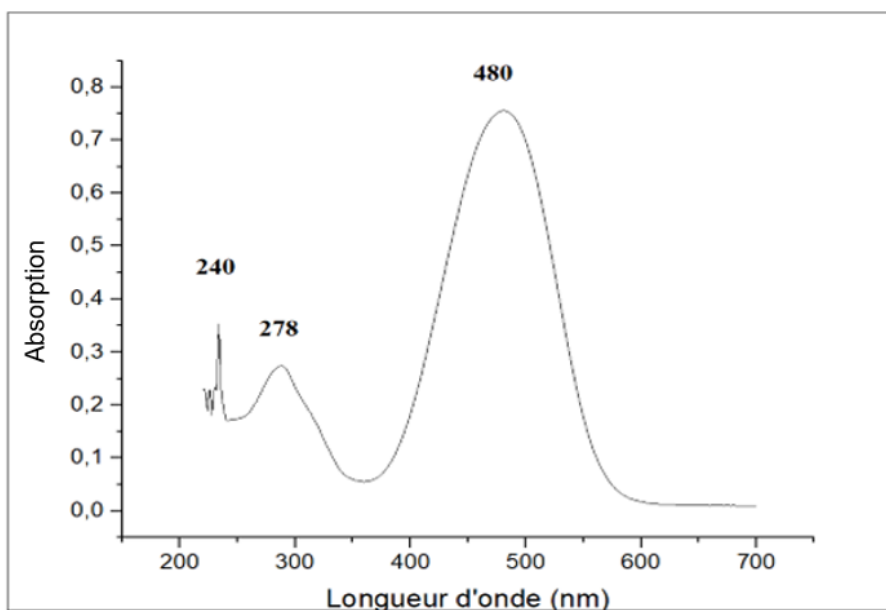


Figure 3-56 : Spectre d'absorption des éléments restants dans le filtre après filtration de la solution à 40% de DR1.

Ce spectre montre bien l'existence des 2 bandes d'absorption à 480 nm et 278 nm qui correspondent à la présence de DR1 resté dans le filtre. Un autre pic est observé à 240 nm qui correspond à l'absorption du PMMA dans l'UV [2]. Ceci suggère donc que dans le filtre il y a à la fois, des agrégations des chromophores entre eux et des agrégations de PMMA/DR1. L'existence de ces groupements PMMA/DR1 a déjà été rapportée dans la littérature et s'explique car les groupements OH du groupement donneur du DR1 ont tendance à former des liaisons avec le groupe carbonyle du PMMA [3].

On constate aussi dans la Figure 3-55 une saturation de l'absorbance au-delà de 14% de DR1. 14% en DR1 sera donc le pourcentage massique maximal en chromophore utilisé dans le reste dans notre travail pour éviter le problème d'agrégations des chromophores.

Après ce choix de la concentration maximale de DR1 utilisée, nous avons essayé de prédire la concentration exacte de DR1 présente dans la solution en se basant sur son absorbance avant et après filtration. Puisqu'on travaille dans les mêmes conditions de mesures, c'est-à-dire dans les mêmes cuves, pour le même volume et le même matériau, on peut estimer que le rapport de l'absorbance est proportionnel au rapport des concentrations (détaillé dans le chapitre 2 paragraphe 2.6.4). Dans le cas de 14% de DR1 ce rapport vaut 0,88. On peut donc considérer que la concentration massique de DR1 dans la solution après filtration est de 12,38% au lieu de 14%.

Wt. % de DR1	Absorbance avant filtration	Absorbance après filtration	Rapport des absorbances	Pourcentage de DR1 dans solution après filtration
14	0,23	0,20	1,15	12,38
20	1,60	0,82	1,95	10,25
30	3,00	1,51	1,98	15,15
40	3,20	1,61	1,98	20,20

Tableau 3-8 : Concentrations massiques de DR1 en solution avant et après filtration.

### 3.3.2 Stabilité optique du DR1 dans les films

Pour obtenir macroscopiquement l'effet électro-optique, une étape indispensable est le poling qui nécessite de chauffer le film proche de sa température de transition vitreuse en appliquant un champ électrique pour orienter les chromophores. Ce chauffage pourrait avoir des conséquences sur le comportement du DR1. En effet, il n'est pas attendu qu'il se dégrade (sa température de dégradation est de 160-162°C donnée par le fournisseur) mais en autorisant sa mobilité dans la matrice chauffée, les chromophores pourraient se mettre en configuration tête bêche et ainsi perdre leur effet 'électro-optique. Ce comportement conduit généralement à un déplacement de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  [4].

Nous avons utilisé aussi l'absorption optique afin de vérifier si le DR1 est optiquement stable quand on le chauffe au cours du temps. La Figure 3-57 montre que la bande d'absorption du DR1 à 480 nm avant et après chauffage à 97°C, qui est la température utilisée dans les premiers essais de poling, et au bout de 10 jours. Le film utilisé est un film à 14% de DR1, d'épaisseur 2,13µm. Comme nous pouvons le constater, ces spectres sont parfaitement superposables avec la même largeur, la même amplitude et surtout la même position. Cela permet de dire que du point de vue de sa transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , le DR1 est stable dans nos films même chauffés à 97°C et qu'on n'observe pas en absorption optique de signature d'une dégradation.

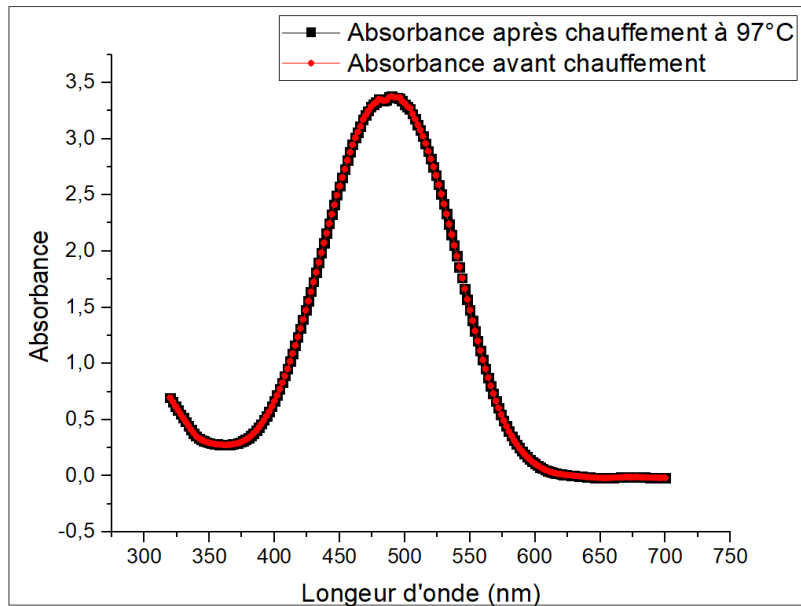


Figure 3-57 : Comparaison entre le spectre d'un film PMMA/DR1 (12,4%) autour de 480 nm avant et après chauffage à 97°C.

### 3.3.3 Caractérisation physique des films

#### 3.3.3.1 Mesure des épaisseurs des films

Les films de polymères sont déposés par la technique du spin-coating comme évoqué au chapitre 2. Après ces dépôts, les épaisseurs des films sont mesurées par profilomètre comme déjà mentionné. Les résultats des mesures d'épaisseur des films sont regroupés dans le Tableau 3-9. Ce paramètre est indispensable dans le calcul de  $r_{33}$  mesuré par M-lines.

Wt. % de DR1 (%)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
7	2,78
10	2,47
14	2,13
20	1,90
30	1,40
40	1,13

Tableau 3-9 : Epaisseurs des films mesurés par profilomètre en fonction du pourcentage massique de DR1 avant filtration.

La valeur des épaisseurs varie entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ , ce qui est la « bonne » épaisseur pour nos mesures. Paradoxalement, la valeur des épaisseurs diminue avec l'augmentation du pourcentage massique de DR1 puisque la viscosité de la solution augmente comme montré dans le travail de PALESSONGA et al. [5].

### 3.3.3.2 Rugosité des films

Les films de PMMA/DR1 devant être étudiés sur le plan optique, il est nécessaire que leur rugosité soit très faible devant la longueur d'onde optique : l'état de surface du film joue un rôle important pour qu'on puisse caractériser et éviter la diffusion de la lumière. Pour vérifier ce paramètre, nous avons élaboré des films avec des pourcentages en DR1 qui varient de 7, 10 à 14% avant filtration. L'AFM (cf. chapitre 2) est utilisé pour déterminer la rugosité. La Figure 3-58 est un exemple d'image AFM d'un film de PMMA-DR1 (12,4%) déposé sur deux types de substrats : un substrat de verre recouvert d'une couche de réfléchissante de 200 nm aluminium et un autre de verre recouvert d'une couche de l'ITO. Le premier sera utilisé pour les mesures de type M-lines et le second pour les mesures de type Teng & Man.

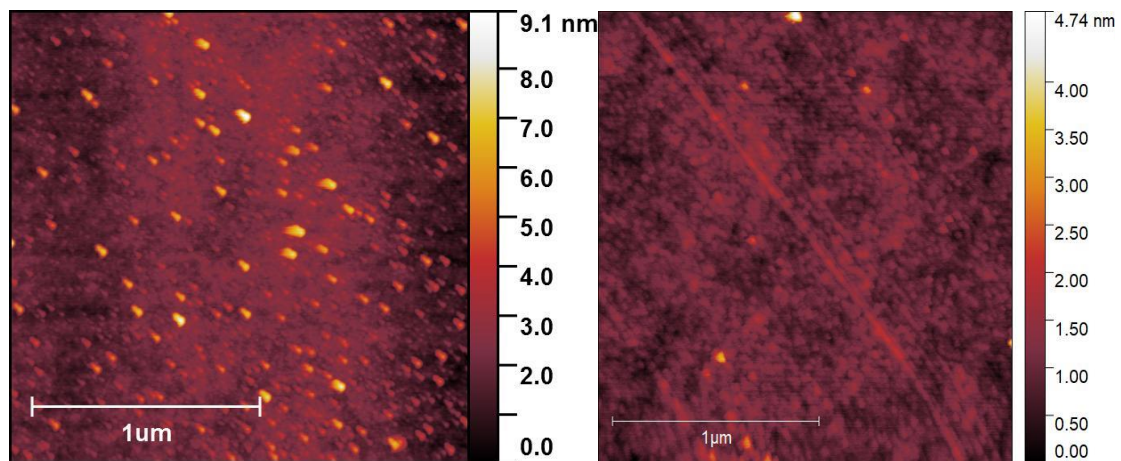


Figure 3-58 : Image AFM d'un film de PMMA/DR1 (12,4%) déposé sur un substrat Verre-Aluminium (200 nm) (à gauche), sur un substrat verre-ITO (à droite).

Cette image démontre une très bonne homogénéité des films avec une faible rugosité. Nous avons mesuré les valeurs de la rugosité quadratique ( $R_q$ ) et la rugosité arithmétique ( $R_a$ ) pour une surface de  $4 \mu\text{m}^2$  en utilisant le logiciel NanoScope Analysis 1.8.

Dans les cas de dépôts sur des substrats Verre-Al, la valeur de  $R_q$  est de 1,28 nm, tandis que dans les cas des dépôts sur des substrats de verre-ITO elle vaut 0,21 nm. Le

Tableau 3-10 résume les valeurs des rugosités obtenues pour les divers films déposés sur des substrats verre-Al (200 nm). Dans tous les cas, cette faible rugosité est compatible avec des mesures optiques.

Wt. % de DR1	Ra (nm)	Rq (nm)
6,2	0,62	1,02
8,8	0,68	1,14
12,4	0,75	1,28

Tableau 3-10 : Rugosités Ra et Rq des films PMMA/DR1 mesurée par AFM.

### 3.4 Propriétés électro-optiques des films

Notre travail vise à explorer l'intérêt d'ajouter des nanoparticules aux polymères électro-optiques pour améliorer à la fois leurs propriétés et la stabilité de ces propriétés. Pour cela, nous avons choisi comme système de référence le système modèle, simple, hôte invité PMMA/DR1. Dans ce polymère électro-optique, le coefficient électro-optique qui nous intéresse est le coefficient  $r_{33}$ . Notre but dans ce paragraphe est de déterminer l'évolution de ce coefficient avec le pourcentage massique de DR1 dans les films. Ces données constitueront une référence dans notre travail afin de les comparer avec les valeurs de  $r_{33}$  après l'ajout des nanoparticules.

On l'a évoqué dans le chapitre 2, nous avons rencontré des difficultés expérimentales pour mesurer le coefficient électro-optique avec la configuration Teng & Man que nous n'avons pas réussi à surmonter. Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation de la technique M-lines pour déterminer ce coefficient dans nos films.

#### 3.4.1 Evaluation du coefficient $r_{33}$ par la technique M-lines

Cette technique décrite dans le chapitre 2 consiste à générer des modes guidés à l'intérieur du film mince. Ces modes dépendent des indices du film mince, du prisme, du substrat, de l'épaisseur du film et de l'orientation du prisme. A partir de l'observation de deux modes, on peut avoir accès avec une très grande précision à l'indice du film mince. Cette précision est suffisante pour détecter les très faibles variations d'indice induites par l'effet Pockels dans les films de polymère électro-optique. Il faut pour cela être capable d'appliquer un champ électrique à travers la couche à étudier in situ dans le spectromètre. Par ailleurs, il faut avoir aussi la possibilité d'orienter les chromophores préalablement à cette opération.

Nous avons entrepris une collaboration avec le professeur El Hadj Dogheche de l'IEMN de Valenciennes qui nous a permis de tester une configuration du spectromètre permettant ces opérations (avec des prismes chauffants). Nous nous sommes alors équipés au laboratoire pour pouvoir mener cette étude.



### 3.4.1.1 Optimisation de la géométrie des échantillons utilisés

La géométrie des échantillons utilisée dans ces expériences est détaillée dans le chapitre 2. Le film de polymère est déposé sur un substrat de verre recouvert d'Al (200 nm). Pour l'électrode supérieure on a besoin d'une électrode transparente pour que le faisceau laser puisse traverser l'échantillon. Nous avons essayé deux types de métaux : l'or et le cuivre (d'épaisseur nanométrique pour être transparente). Avec l'électrode de cuivre, les mesures M-lines montrent des modes avec des sauts de phases dus à l'absorption du faisceau par le cuivre comme montré dans la Figure 3-59. Ces sauts ne sont pas observés lors de l'utilisation des électrodes supérieures en or. Par la suite, nous utiliserons l'or comme électrode supérieure transparente.

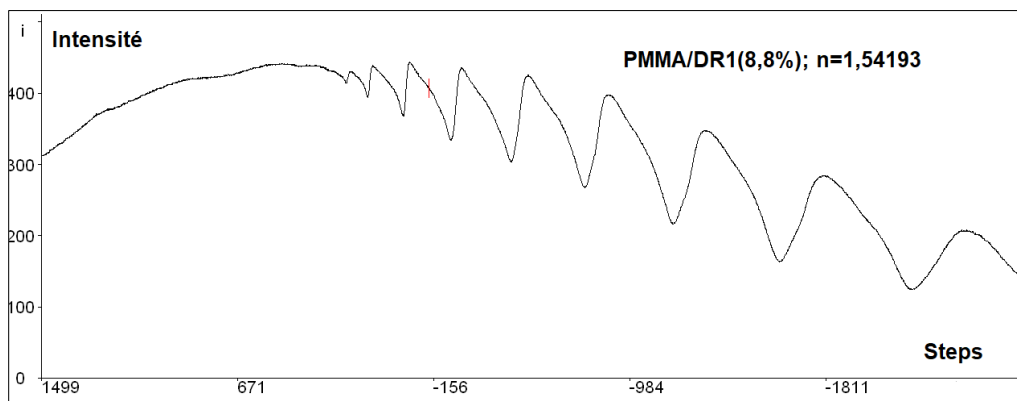


Figure 3-59 : Modes d'excitation lors des mesures M-lines d'un film PMMA/DR1 (8,8%) à 637 nm avec électrode supérieure en cuivre.

### 3.4.1.2 Optimisation des paramètres de poling

Un intérêt de cette technique est la possibilité de disposer d'un prisme chauffant et donc, d'orienter les chromophores in-situ, dans le spectromètre. Dès lors, on peut monitorer le poling pour optimiser le coefficient électro-optique du film. La Figure 3-60 montre un échantillon plaqué sur le prisme chauffant et le dispositif général.

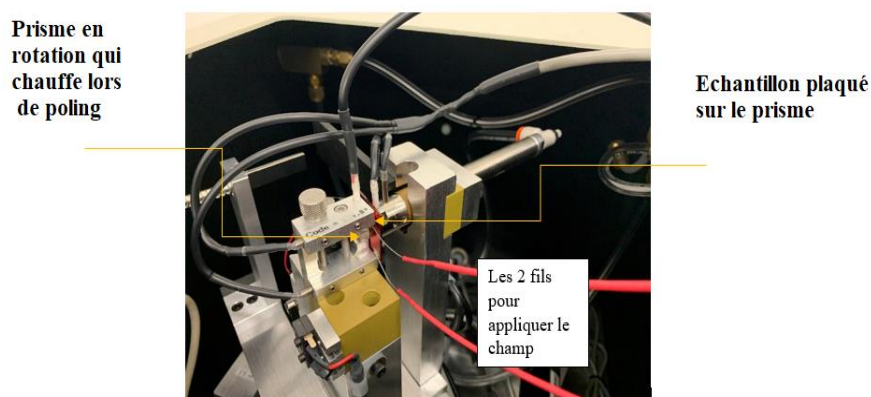


Figure 3-60 : Photographie d'un échantillon de PMMA/DR1 plaqué sur le prisme lors du poling in situ dans le spectromètre M-lines.



Nous avons utilisé comme point de départ nos travaux sur le poling effectué sur le dispositif du laboratoire. Nous utilisons comme point de départ une température de poling de 77°C (contre 85°C pour ne pas endommager le prisme). Nous ne pouvons pas programmer le temps de montée en chauffage avec ce dispositif. Par contre, nous avons cherché à optimiser le temps de poling d'une part, et le champ de poling d'autre part

### A. Optimisation du champ de poling

La procédure est la suivante. Après insertion du film sur le prisme chauffant, on applique une tension de poling de 40, 60, 70 ou 80 V. On chauffe alors l'échantillon à la température souhaitée (77°C) pendant 20 mn puis on coupe le chauffage et l'échantillon se refroidit naturellement. On coupe alors le champ de poling et on effectue les mesures d'indices en appliquant une tension de polarisation variable.

Un exemple de résultat est donné sur la Figure 3-61 pour un film PMMA/DR1 de teneur massique de DR1 de 12,4% et de 2,13µm d'épaisseur. Sur cette figure, on représente la variation d'indice à 1308 nm et 1548 nm en fonction du champ de polarisation appliqué après poling à 40 V (courbe noire, champ de poling de 18,77 V/µm) et 80 V (courbe rouge, champ de poling de 37,55V/µm). Pour cet échantillon, on n'a pas pu dépasser une tension de poling supérieure à 80 V, l'échantillon a alors été court-circuité.

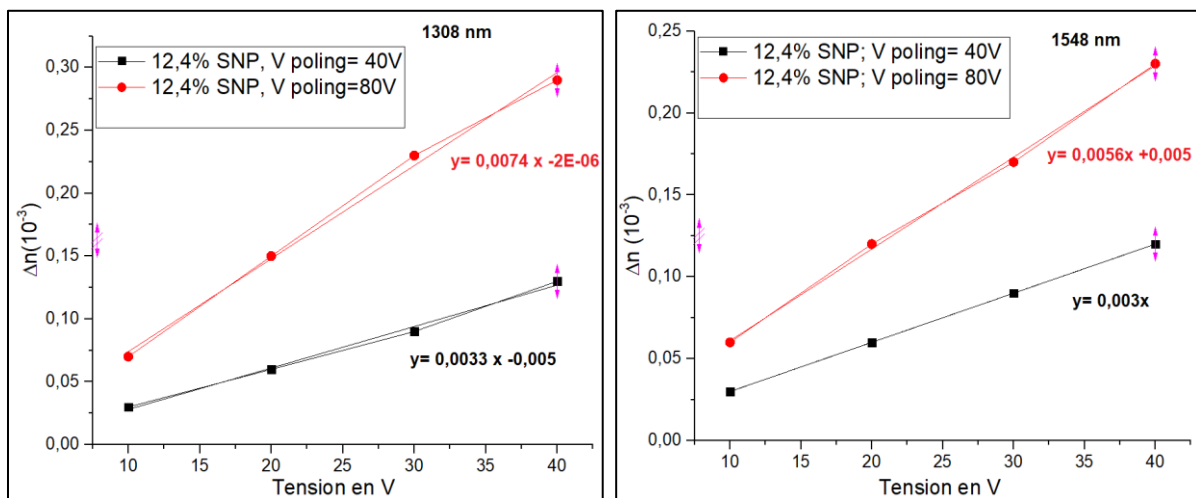


Figure 3-61 : Variation de l'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) à 1308 nm (gauche) et 1548 nm (droite) en fonction de la tension pour un film de PMMA/DR1 (12,4%, 2,13µm) après poling à 40 V (noir) ou 80 V (rouge).

On observe une évolution linéaire de la variation d'indice  $\Delta n$  en fonction de la tension appliquée, ce qui signifie que l'orientation des chromophores n'est pas complète avec ces champs de poling.

A partir des valeurs de la pente des droites, on peut calculer la valeur de  $r_{33}$  grâce à la formule 2-28 du chapitre 2. L'évolution des valeurs de  $r_{33}$  à 1308 nm en fonction des différentes

tensions de poling comprises entre 40 et 80 V (champ de poling inférieur à 37,55V/ $\mu\text{m}$ ) est représentée sur la Figure 3-62.

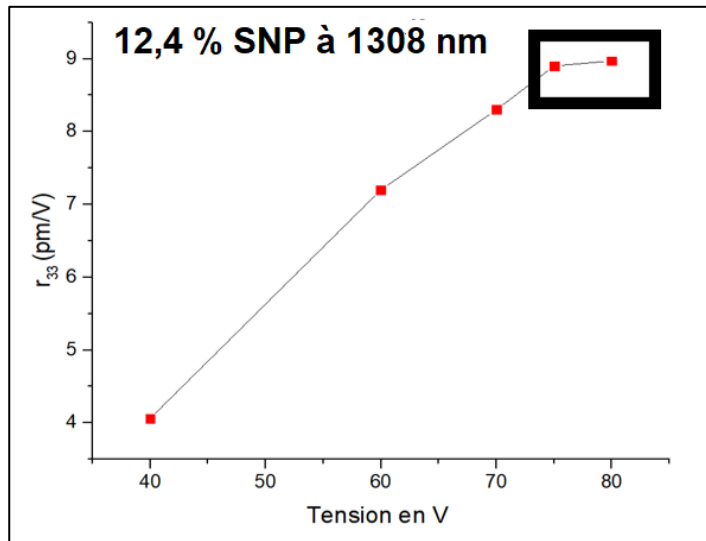


Figure 3-62 : Variation du coefficient électro-optique  $r_{33}$  en fonction de la tension de poling pour un film de PMMA/DR1(12,4%) à 1308 nm.

Comme le montre la Figure 3-62, le coefficient  $r_{33}$  à 1308 nm augmente de 4,06 pm/V pour une tension de poling de 40 V jusqu'à 8,97 pm/V pour une tension de 80 V. On observe une saturation dans la valeur de  $r_{33}$  à partir de la tension de poling de 70 V, c'est-à-dire un champ de 32,7 V/ $\mu\text{m}$ . Cela suggère que l'alignement des chromophores est atteint pour cette valeur de champ pour cette composition. On peut remarquer que ce champ est significativement plus faible que les 100 V/ $\mu\text{m}$  généralement évoqué comme nécessaire pour le poling.

Suite à ce résultat, par la suite, on utilisera une tension de poling de 80 V.

## B. Optimisation du temps de poling

On peut s'interroger sur le temps nécessaire pour que les molécules de chromophore s'orientent sous l'influence du champ dans la matrice. La possibilité de faire des mesures in-situ permet d'essayer de suivre l'orientation des chromophores au cours du poling.

Pour cela, on prend l'exemple d'un échantillon PMMA/DR1 (8,8%). La tension de poling utilisée est de 80 V, comme nous venons de le voir. Elle est appliquée à l'échantillon que l'on chauffe jusqu'à la température de 80°C. Lorsque la température est atteinte, et tout en appliquant le champ de poling de 80 V, on effectue une mesure d'indice de réfraction toutes les deux minutes, ce qui permet de déterminer la valeur de  $r_{33}$  en fonction de temps. La Figure 3-63 montre l'évolution du  $r_{33}$  pendant le temps de poling à 80°C, à la tension de poling de 80V pour l'échantillon de PMMA/DR1 (8,8%).

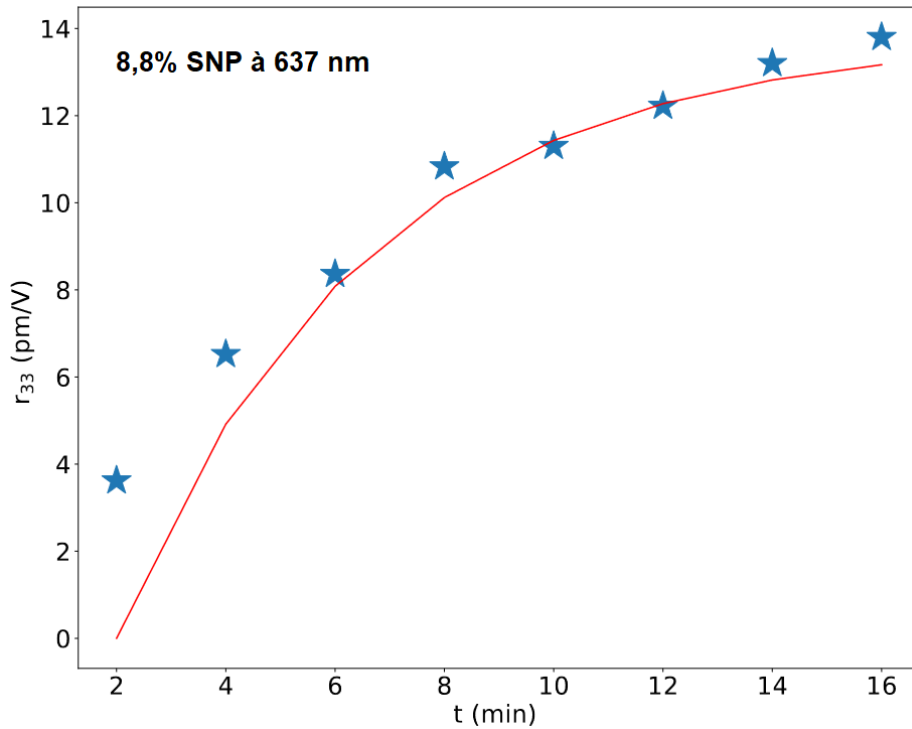


Figure 3-63 : Variation de  $r_{33}$  à 637 nm d'un film de PMMA/DR1 (8,8%) en fonction du temps de maintien ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $V=80\text{V}$ ).

On constate que dès après 2 mn de polarisation (au temps de maintien), on mesure un effet électro-optique avec  $r_{33}=3,62$  pm/V, ce qui suggère que le phénomène d'orientation est très rapide. Au fil du temps, l'orientation se généralise et on obtient un coefficient  $r_{33}=13,8$  pm/V après 15 mn de maintien. A titre de remarque, il faut noter que ces mesures sont effectuées à  $80^{\circ}\text{C}$  concrètement à la plupart des expériences menées ailleurs dans le manuscrit et les valeurs de  $r_{33}$  sont donc mesurées à cette température (et cette fréquence).

La variation temporelle du coefficient suit une loi monocinétique avec une valeur maximale de 13,8 pm/V et une constante de temps de  $4,54$  mn<sup>-1</sup> comme le montre l'ajustement sur la Figure 3-63. On constate que le processus de poling est complètement achevé après 15 mn de polarisation à  $80^{\circ}\text{C}$ . Cela valide nos conditions expérimentales utilisées par la suite.

Dans un polymère électro-optique, le coefficient  $r_{33}$  est relié à la densité de chromophores et à leur orientation par la formule suivante [6].

$$r_{33} = -\frac{2}{n^4} N \beta_{zzz}(\omega, \epsilon) \langle \cos^3 \theta \rangle g(\omega) \quad (\text{Équation 3-29})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde d'utilisation,  $N$  est la densité volumique de chromophores (supposés sans interaction),  $\beta_{zzz}$  est le coefficient du tenseur d'hyperpolarisabilité de la molécule de long de son axe de symétrie (qui dépend aussi de la longueur d'onde et la permittivité de la matrice),  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  représente l'orientation moyenne des chromophores le long de l'axe de polarisation,  $g(\omega)$  est le facteur de champ local de Lorentz Onsager. Dans la pratique,  $N$  et  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  peuvent être interdépendants puisqu'à fort taux de

chromophores, leur orientation sous champ électrique sera perturbée. Par ailleurs, l'orientation se faisant à température finie qui vaut 80°C, elle est sensible à l'agitation thermique.

On comprend bien à l'utilisation de cette formule qu'il faut à la fois une certaine amplitude du champ de poling et un certain temps pour aboutir à l'alignement de tous les chromophores et donc au  $r_{33}$  maximal.

### 3.5 Evolution de l'effet électro-optique en fonction de la concentration de DR1

#### *a) Détermination de $r_{33}$ par la technique M-lines*

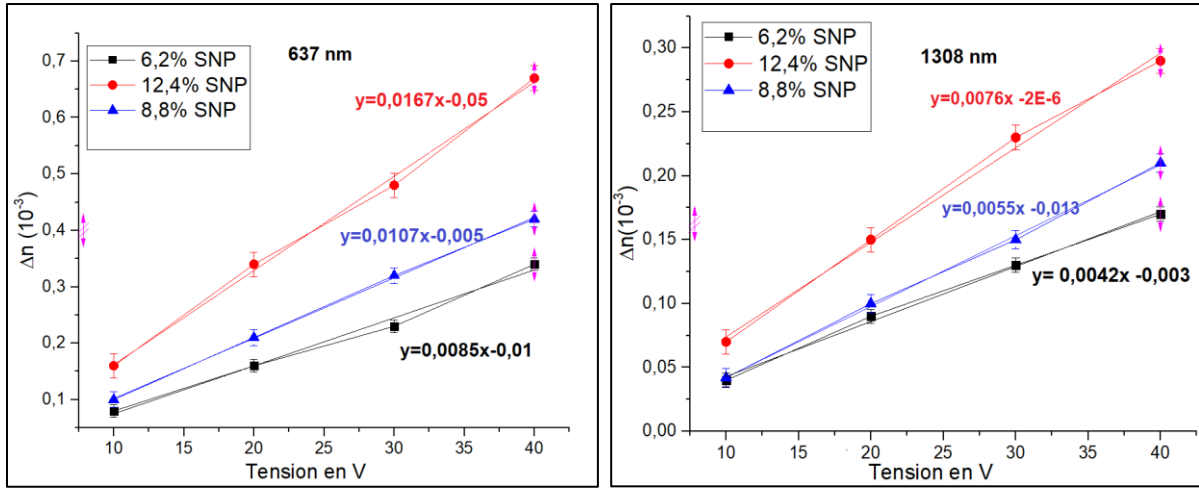
Notre objectif, rappelons-le, est d'optimiser le système hôte invité PMMA/DR1 qui nous sert de système de référence avant d'essayer d'améliorer ses propriétés d'amplitude d'effet et de stabilité par ajout de nanoparticules. Il est dès lors important, et l'équation 3-29 le montre bien, de faire varier la quantité de DR1 pour optimiser  $r_{33}$ . Toutefois, on l'a déjà évoqué, on s'attend à être limité par deux phénomènes :

- Pour des concentrations supérieures à 14% en masse avant filtration, les chromophores ont tendance à s'agglomérer, à rester dans le filtre utilisé avant dépôt et donc à ne plus être incorporé dans notre film.
- Pour un niveau de concentration qu'il reste à identifier, ces agglomérations se font déjà tête bêche entre paires de chromophores en raison de leur forte polarisabilité, ce qui vient diminuer le coefficient.

Dans cette partie, nous avons fait une étude de l'effet de concentration en DR1 en mesurant le coefficient électro-optique de 3 films élaborés à partir des solutions contenant respectivement 7, 10 et 14% de DR1 avant filtration. Les compositions réelles des films sont 6,2, 8,8, 12,4%. Nous utilisons les paramètres de poling décrits précédemment à de petites variations près provenant du fait que les films n'ont pas tous la même épaisseur.

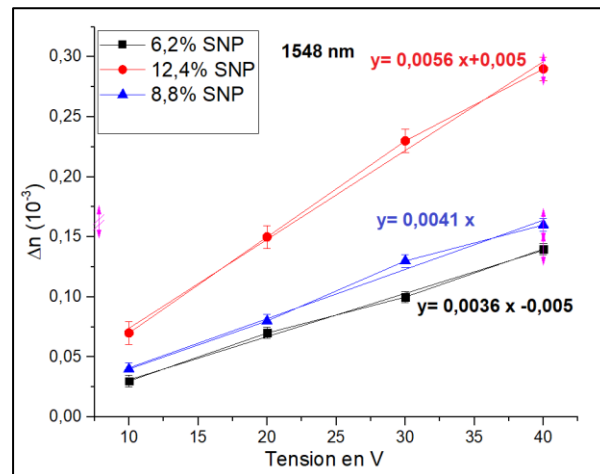
Chaque film est plaqué sur le prisme, nous commençons à chauffer jusqu'à une température de poling de 80°C en appliquant un champ d'environ 32 V/ $\mu\text{m}$ . Après 15 minutes de maintien, le chauffage est arrêté pour un refroidissement naturel. Après retour à la température ambiante, le champ de poling est coupé pour commencer les séries de mesure d'indice de réfraction en fonction de la tension de polarisation (10, 20, 30 et 40 V) appliquée. Quatre valeurs de tension de polarisation sont suffisantes pour obtenir une droite et calculer la valeur de  $r_{33}$ .

La Figure 3-64 montre l'évolution de la variation d'indice  $\Delta n$  en fonction de la tension de polarisation pour les trois films (avec 6,2%, 8,8% et 12,4% de DR1) aux trois longueurs d'onde de mesure : 637 nm, 1308 nm et 1538 nm.



(a)

(b)



(c)

Figure 3-64 : Variation de  $\Delta n$  en fonction de la tension appliquée pour les 3 films avec une concentration de DR1 de 6,2, 8,8% et 12,4% aux trois longueurs d'onde (a) 637, (b) 1308 et (c) 1548 nm.

La variation est bien linéaire ce qui est en accord avec l'effet Pockels et nous permet de calculer Le coefficient électro-optique à partir des pentes des droites :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} \frac{V}{e} \text{ (Formule 2.28 adaptée pour l'utilisation de la tension de polarisation)}$$

$\Delta n = n(V \neq 0) - n(V = 0)$ ,  $n$  est l'indice de réfraction avant application de la tension, et  $e$  : l'épaisseur du film,  $V$  la tension de polarisation.

Les valeurs de  $r_{33}$  calculées ainsi sont présentées dans le Tableau 3-11.

Wt. % de DR1	$r_{33}$ (637 nm) en pm/V	$r_{33}$ (1308 nm) en pm/V	$r_{33}$ (1548 nm) en pm/V
<b>6,2</b>	11,07	6,05	4,54
<b>8,8</b>	13,80	7,54	5,52
<b>12,4</b>	19,09	8,97	6,99

Tableau 3-11 : Valeurs de  $r_{33}$  en pm/V calculé pour les différents films aux longueurs d'onde : 637, 1308 et 1548 nm.

L'évolution du coefficient  $r_{33}$  en fonction du pourcentage réel de DR1 et pour les trois longueurs d'onde est présentée dans la

Figure 3-65.

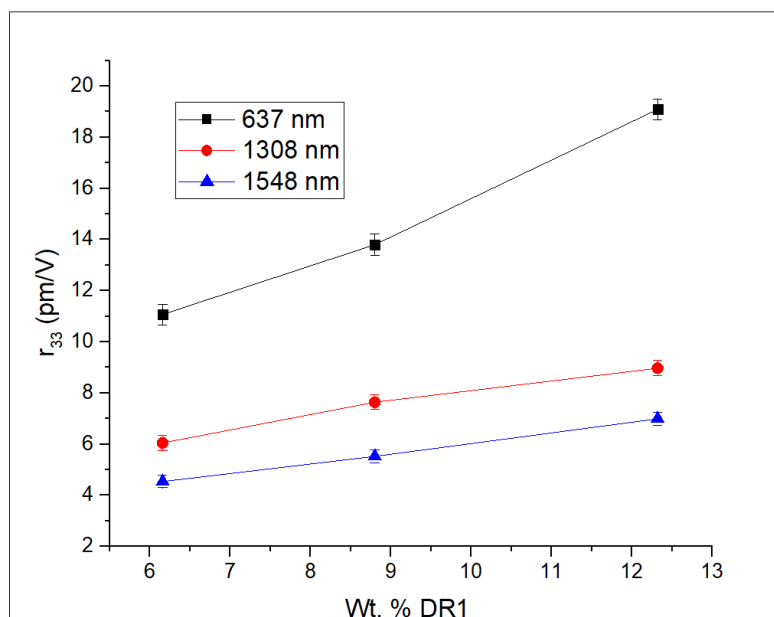


Figure 3-65 : Variation du coefficient électro-optique en fonction du pourcentage réel de DR1 dans les films aux trois longueurs d'onde 637, 1308 et 1548 nm.

On constate que le coefficient  $r_{33}$  augmente avec la quantité de DR1 et diminue quand la longueur d'onde augmente. On atteint des valeurs de quasiment 7 pm/V à 12,4% de DR1 et à 1548 nm, longueur d'onde des télécommunications. Bien que ce résultat soit intéressant, cette valeur reste faible par rapport aux composés inorganiques généralement utilisés : on mesure par exemple 30,8 pm/V à 1550 nm avec du Niobate de Lithium [7]. A 637 nm, le coefficient atteint 19 pm/V.

Bien sûr l'équation 3.1 prévoit cette augmentation qualitativement puisque l'on augmente la densité de molécules en augmentant la concentration de DR1. Malgré tout, on peut remarquer que l'augmentation que l'on observe n'est pas proportionnelle à la quantité de DR1. Par exemple à 1548 nm,  $r_{33}=4,5$  pm/V pour 6,2% de DR1 mais ne vaut que  $r_{33}=7$  pm/V pour 12,4% de DR1.

Le coefficient électro-optique diminue quand la longueur d'onde augmente, ce qui est en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature [8].

### *b) Prédiction théorique du coefficient électro-optique*

On peut préciser la formule 3-30 dans le cas de notre système hôte/invité après poling, ce qui permet de préciser à la fois le terme de champ local de Lorentz Onsager et le terme d'orientation [9]. L'équation devient:

$$r_{33} = \frac{2}{n^4} N \beta_{zzz}^{EO} f_0 f_w^2 L_3 \left( \frac{f'_0 E_p \mu}{k_B T_p} \right) \quad (\text{Équation 3-30})$$

- $f_0$  représente le facteur de champ statique local sur la molécule :  $f_0 = \frac{\epsilon_r(n^2+2)}{n^2+2\epsilon_r}$ ,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique statique ;
- $f_w$  est le facteur de champ local optique relié au champ électromagnétique optique :  $f_w = (n^2 + 2)/3$  ;
- $L_3(u) = \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth u - 3/u(1 + 2u^2)$  est la fonction de Langevin de troisième ordre ;  $E_p$  : et  $T_p$  le champ et la température de poling ;  $f'_0$  le facteur de champ dans les conditions de poling ;  $\mu$  le moment dipolaire de la molécule

On fait généralement l'approximation que  $f_0 = f'_0$

Si on suppose que tous les chromophores sont alignés,  $u$  tend vers l'infini et  $L_3 = 1$ , ce que l'on va supposer par la suite.

Dans ces conditions, on peut évaluer le coefficient  $r_{33}$  des films PMMA/DR1 par exemple à 1307 nm. Pour un film prenant  $\epsilon_r = 2,85$  (mesuré),  $\beta_{zzz}^{EO} = 1,67 \times 10^{-37} \text{ m}^4/\text{V}$  [10],  $\mu$  (DR1) =  $2,5 \times 10^{-29} \text{ C.m}$  [11], et en estimant la concentration de DR1 à partir de la concentration massique, on trouve les résultats suivants reportés dans le Tableau 3-12.

Wt. % de DR1	N (/m <sup>3</sup> )	$r_{33}$ théorique en pm/V	$r_{33}$ mesuré en pm/V
<b>6,2</b>	$2,66 \times 10^{25}$	5,98	6,05
<b>8,8</b>	$3,80 \times 10^{25}$	6,45	7,54
<b>12,4</b>	$5,32 \times 10^{25}$	8,28	8,97

*Tableau 3-12 : Comparaison entre valeurs de  $r_{33}$  calculées et mesurées pour les différents films à 1308 nm.*

On constate que le modèle donne le bon ordre de grandeur avec une valeur mesurée légèrement plus grande que la valeur estimée. Cela suggère deux choses :

- que le poling est efficace et conduit à une bonne orientation des chromophores comme nous avons pu le montrer plus haut ;
- qu'il y a peu d'agrégation des chromophores en configuration tête bêche comme le suggérait déjà les résultats d'absorption optique. Néanmoins, comme déjà évoqué au paragraphe précédent, l'augmentation de  $r_{33}$  n'est pas proportionnelle à  $N$ , ce qui suggère quand même qu'une agrégation partielle a lieu.

## 3.6 Stabilité du poling

Nous l'avons évoqué au chapitre 1, l'une des limitations des polymères électro-optiques tient à la stabilité réduite de l'effet dans le temps : le coefficient diminue au fil du temps en partie en raison de la relaxation orientationnelle des chromophores. Nous avons souhaité aborder ce sujet pour voir si l'ajout de nanoparticules pouvait permettre une meilleure stabilité en empêchant cette désorientation par gêne stérique par exemple.

### 3.6.1 Stabilité/évolution du coefficient $r_{33}$ en fonction de la température

La dynamique de désorientation étant lente à l'échelle du temps de cette thèse, au moins à température ambiante et en l'absence de lumière incidente (effet photochimie), nous avons souhaité l'accélérer en chauffant l'échantillon et en l'observant au-dessus de la température ordinaire. Se pose dès lors la question de la dépendance en température du coefficient  $r_{33}$ .

La Figure 3-66 montre les résultats d'une étude faite en utilisant un film de PMMA/DR1(6,2%) à 637 nm, longueur d'onde où l'effet électro-optique est le plus fort. Le film est initialement



polé selon les conditions détaillées dans les paragraphes précédents. Après poling, une série de mesure de  $r_{33}$  est effectuée à température croissante de 20°C à 80°C

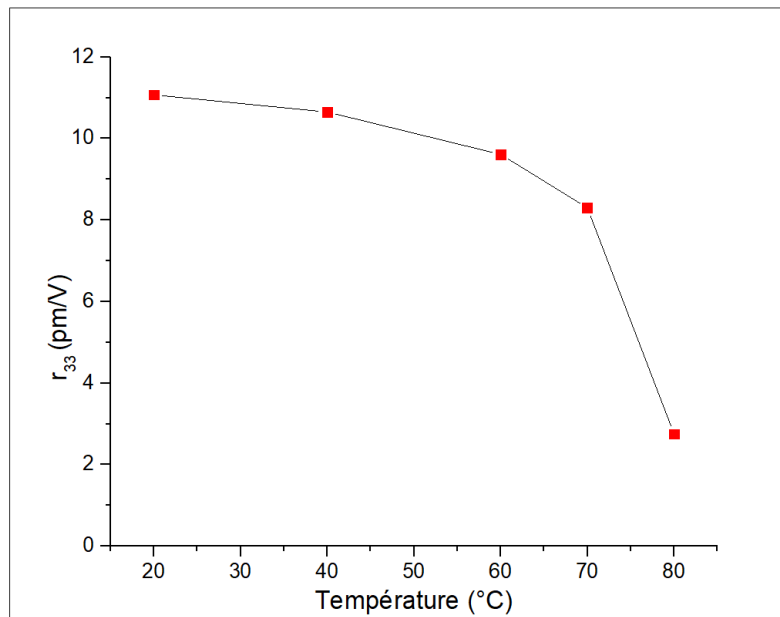


Figure 3-66 : Variation de  $r_{33}$  à 637 nm en fonction de la température de mesure pour des films de PMMA/DR1 (6,2%).

Partant de  $r_{33} = 11,07$  pm/V à 20°C, nous remarquons une légère diminution de  $r_{33}$  de 20°C à 40°C, de l'ordre de 4%. Cette décroissance s'accroît quand on augmente pour atteindre 27% à 70°C et 81% à 80°C. A 80°C, la quasi-totalité de l'effet est perdue. Cette dépendance avec la température peut provenir de la dépendance de l'hyperpolarisabilité (terme  $\beta_{zzz}$  de l'équation 3.29) avec la température et/ou de la désorientation des chromophores quand la température augmente (terme  $\langle \cos^3\theta \rangle$  de la même équation). La proximité de la disparition de l'effet avec la  $T_g$  du polymère, laisse penser que le terme dominant est bien celui lié à la désorientation des chromophores en s'approchant de la  $T_g$  du polymère qui vaut 85°C.

On peut remarquer que dans cette étude, on faisait les mesures dès que la température était atteinte.

### 3.6.2 Stabilité en fonction du temps

Bien entendu le processus de relaxation orientationnelle doit aussi dépendre du temps. La dynamique est trop lente pour qu'un effet soit observable dans le temps qui nous est imparti. Nous avons donc choisi de conduire cette étude à température élevée en supposant que le processus de désorientation est thermiquement activé.

Notre cas d'étude est toujours celui d'un film PMMA/DR1 (6,2%) observée à la longueur d'onde 637 nm. Dans notre cas, pour accélérer la relaxation des chromophores, nous avons chauffé les films, ce qui permet d'accroître la mobilité des chromophores et par suite leur

relaxation dans le temps. La valeur de  $r_{33}$  après poling vaut 11,07 pm/V à 637 nm. Le film est ensuite chauffé sous atmosphère ambiante à 60°C pendant 40 min. Nous effectuons ensuite une série de mesure de  $r_{33}$  en fonction du temps à  $T=60^\circ\text{C}$ . Les résultats sont montrés sur la Figure 3-67.

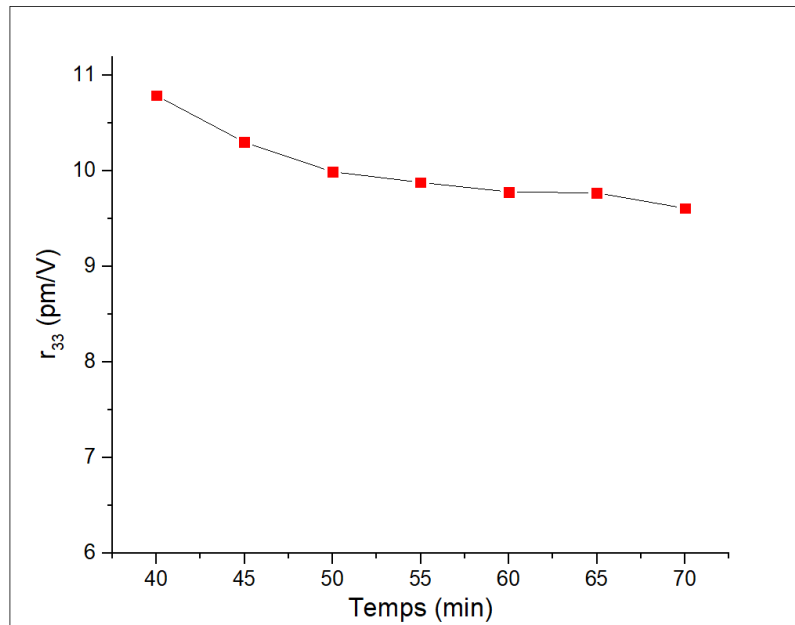


Figure 3-67 : Evolution du coefficient électro-optique  $r_{33}$  à 637 nm en fonction de temps après un chauffage de 40 min à 60°C pour un film de PMMA/DR1 (6,2%).

Nous remarquons que le coefficient  $r_{33}$  diminue de 10,79 pm/V après 40 mn de chauffage à 9,77 pm/V pendant les 30 min qui suivent. La dynamique de relaxation est donc assez lente avec une perte de 2 pm/V/heure.

### 3.7 Indice des films PMMA/DR1

Comme déjà discuté, ces films de polymère électro-optique à base de PMMA/DR1 nous intéressent pour leurs propriétés électro-optiques intrinsèques mais aussi pour éventuellement les utiliser dans des modulateurs électro-optiques. Dans ces conditions, la bande passante du dispositif est un paramètre important qui dépend à la fois de l'indice de réfraction du film mais aussi de sa permittivité diélectrique dans le domaine de fréquence qui nous intéresse, c'est-à-dire de quelques dizaines de GHz jusqu'à une centaine de GHz. Nous avons donc cherché à évaluer ces deux caractéristiques dans nos matériaux.

### 3.7.1 Evolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de DR1

L'indice de réfraction linéaire des films de PMMA/DR1 en fonction du pourcentage massique de DR1 est obtenu par la technique M-Lines. Les mesures sont réalisées aux 3 longueurs d'onde 637 nm, 1308 nm et 1548 nm. Les deux dernières sont les longueurs d'onde de télécommunications. Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, chaque mesure est répétée trois fois et en utilisant 3 films, ce qui est traduit dans les barres d'erreur.

Comme détaillé dans le chapitre 2, lors des mesures M-lines, on détecte des modes d'excitation en fonction de l'angle de rotation de prisme sur laquelle le film est plaqué. La Figure 3-68 montre un exemple de modes d'excitations obtenus lors de la mesure de l'indice de réfraction d'un film PMMA-DR1 (8,8%) à 637 nm.

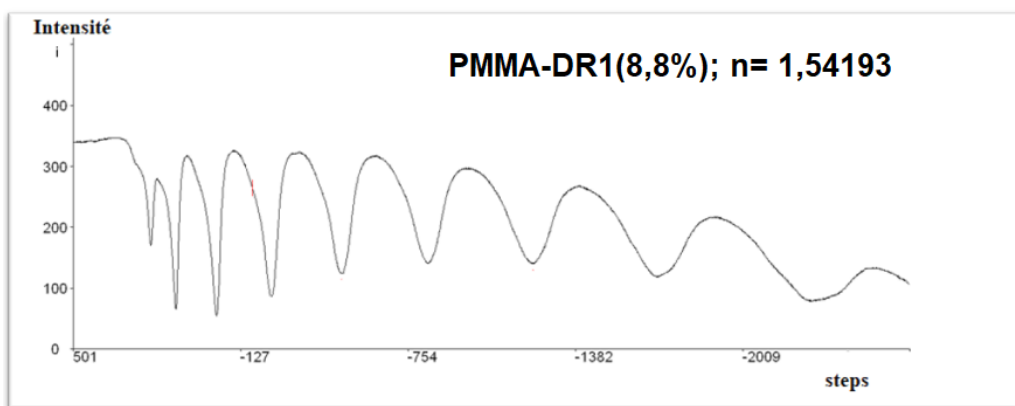


Figure 3-68 : Modes d'excitations obtenus lors de mesure de l'indice de réfraction d'un film PMMA-DR1 (8,8%) par M-lines à 637 nm.

Comme expliqué dans le chapitre 2, partant de ces modes, on peut extraire l'indice de réfraction des films.

La Figure 3-69 présente la variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage réel de DR1 dans les films aux trois longueurs d'onde utilisées.

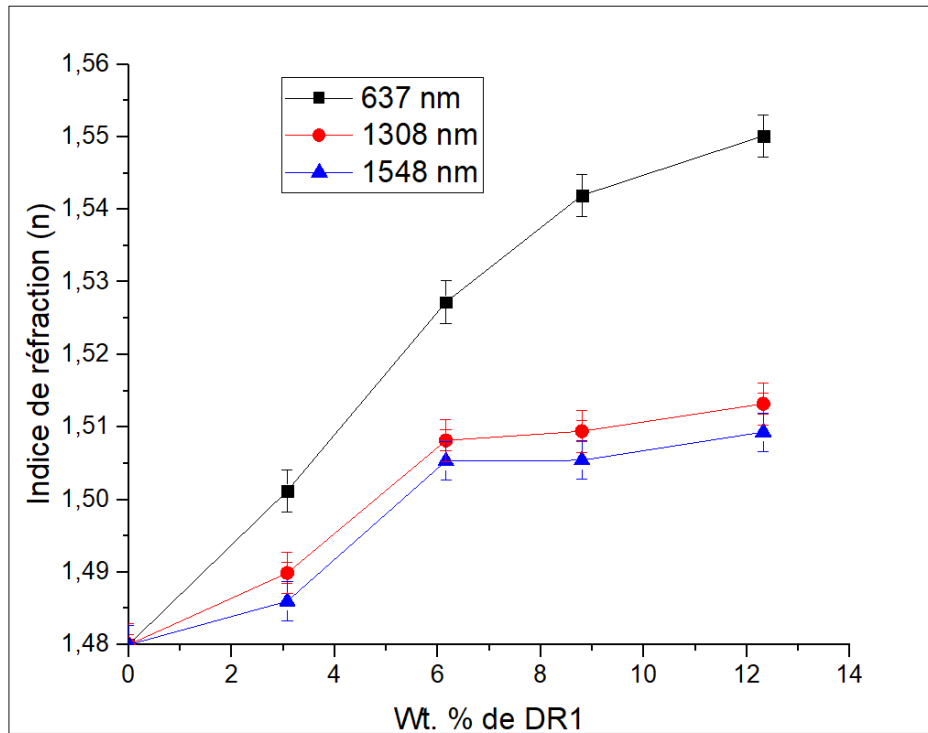


Figure 3-69 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique réel de DR1 aux trois longueurs d'onde 637, 1308 et 1548 nm.

On constate deux résultats : l'indice des films diminue à pourcentage donné quand on augmente la longueur d'onde. La diminution de l'indice de réfraction quand la longueur d'onde augmente est en bon accord avec la loi de Cauchy [12]. Le deuxième résultat est qu'à longueur d'onde donnée, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de pourcentage massique de DR1 dans le film. Par exemple, à 637 nm, l'indice augmente de 1,4813 pour le PMMA pur à 1,4910 pour 3,1 Wt. % de DR1 et à 1,5501 pour 12,4 Wt. % de DR1. Bien sûr, cette augmentation est due au fait que le DR1 est une molécule assez fortement polarisable.

On peut essayer de modéliser cette augmentation en utilisant le modèle de milieu effectif de Maxwell Garnett [13] fréquemment utilisé pour modéliser l'indice des matériaux inhomogènes à inclusion sphériques (bien que le DR1 ne se présente pas spécialement comme une inclusion sphérique).

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m + 2f_i(\varepsilon_i - \varepsilon_r)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f_i(\varepsilon_i - \varepsilon_r)} \quad \text{Et } n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{Équation 3-31})$$

Où  $f_i$  représente la fraction volumique de l'inclusion, epsilon la permittivité relative et  $n$  l'indice optique, les indices  $eff$ ,  $m$  et  $i$  désignent respectivement le milieu effectif, la matrice (PMMA) et l'inclusion (DR1). En première approximation, on peut supposer que le PMMA et le DR1 étant organiques ont des densités proches et la fraction massique de DR1 correspond donc à sa fraction volumique.

Le résultat du modèle est donné dans le tableau 3-13 où l'on compare les valeurs mesurées aux valeurs estimées en ajustant l'indice du DR1 (inconnu) sur la concentration de 3,1 %.

<b>% DR1</b>	<b>n expérimental à 637 nm</b>	<b>n estimé à 637 nm</b>	<b>n expérimental à 1308 nm</b>	<b>n estimé à 1308 nm</b>
<b>0</b>	1,482	1,481	1,48	1,48
<b>3,1</b>	1,501	1,501	1,489	1,488
<b>6,2</b>	1,528	1,521	1,503	1,496
<b>8,8</b>	1,545	1,541	1,505	1,503
<b>12,4</b>	1,55	1,565	1,515	1,512

*Tableau 3-13 : Evolution de l'indice des films PMMA/DR1 et modélisation par le modèle de Maxwell Garnett aux longueurs d'onde 637 nm et 1308 nm.*

On constate que l'accord est assez bon entre les valeurs expérimentales et le modèle, en utilisant comme « indice » du DR1 la valeur  $n=2,25$  à 637 nm et  $n=1,75$  à 1308 nm.

Cet accord entre expérience et modèle suggère qu'il n'y a pas de grosse modification de la structuration du DR1 à l'intérieur de la matrice PMMA avec des agglomérations tête bêche des molécules, sauf peut être au plus fort taux de DR1, ce qui pourrait expliquer la légère saturation de l'indice.

### **3.8 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté ce qui sera notre système de référence pour le chapitre suivant, le polymère hôte-invité PMMA/DR1 et ses propriétés.

Les films de PMMA/DR1 sont élaborés à partir d'un protocole expérimental bien optimisé. Une étape de filtration des solutions est indispensable avant le dépôt de ces films pour obtenir des films homogènes de qualité optique. Les films de ces polymères électro-optiques obtenus sont bien homogènes et de faible rugosité nanométrique montré par AFM. La filtration conduit à une limitation de la quantité de chromophore dans nos films. La détermination du pourcentage exact de DR1 par absorption optique dans les solutions après filtration et par suite dans les films a montré qu'au-delà de 20% de DR1, il y a perte de la moitié de la quantité de DR1 lors de l'étape de filtration, ce que l'on attribue à l'agrégation des molécules de DR1 de type tête-bêche [14], mais aussi à la formation d'agrégats PMMA/DR1 que l'on a pu détecter dans le résidu du filtre.

Pour 14% en DR1 avant filtration, il y a peu de perte. Ce pourcentage est fixé comme le pourcentage massique maximal de DR1 dans les solutions dans le reste de ce travail. Les films obtenus ont alors un pourcentage massique effectif de 12,4% de DR1. L'absence de

modification du spectre d'absorption optique du DR1 suggère que la majorité de DR1 est incorporée sous forme moléculaire.

Après de nombreuses tentatives infructueuses avec la méthode Teng & Man, la mesure de coefficient électro-optique  $r_{33}$  de ces films a été faite par la technique M-lines que nous avons modifiée et implantée au laboratoire suite à une collaboration avec le Pr El Hadj Dogheche (site de Valenciennes de l'IEMN) au cours de l'année 2021-2022. Cette mesure est précédée d'une étape de poling in-situ dont nous avons optimisé les paramètres.

Pour le champ de poling, nous avons trouvé qu'un champ de  $32,7 \text{ V}/\mu\text{m}$  est suffisant pour avoir la valeur maximale de  $r_{33}$  dans le cas des géométries utilisés. L'évolution du coefficient  $r_{33}$  avec le temps montre qu'un temps de poling de 15 minutes est suffisant pour obtenir la valeur maximale de  $r_{33}$ .

Ces conditions optimales nous ont alors permis d'étudier la dépendance du coefficient  $r_{33}$  avec la quantité de DR1. Les coefficients  $r_{33}$  mesurés sont de l'ordre de  $8 \text{ pm/V}$  à  $1308 \text{ nm}$ , ce qu'on peut comparer aux valeurs trouvées dans la littérature [15]. On observe une croissance continue du  $r_{33}$  avec la quantité de DR1, sans apparition d'un effet de saturation en dessous de 12,4% de DR1. Cette saturation a été observée dans la littérature au-delà de 20% [14] et a été discutée en termes d'agrégation des chromophores, sans toutefois que soit clairement précisé si le pourcentage de chromophore est le pourcentage réel dans le film ou celui initialement mis en solution. Nous avons vu que ces deux valeurs diffèrent fortement dans notre étude au-delà de 20 % de DR1.

Les valeurs mesurées du coefficient sont en bon accord avec les modèles standards [9]. Ceci confirme qu'il y a vraisemblablement peu d'agrégation des chromophores dans nos films pour nos concentrations (<14% DR1)

Le coefficient  $r_{33}$  mesuré dépend fortement de la longueur d'onde et diminue quand la longueur d'onde augmente, en accord avec les résultats de la littérature. On peut comprendre cette dépendance comme issue de l'augmentation d'hyperpolarisabilité quand on se rapproche de la transition optique du chromophore. On pourra noter que l'application qui nous intéresse (modulateur électro-optique) nécessite de se placer aux longueurs d'onde des télécommunications, dont dans l'infrarouge où le coefficient est plus faible.

Le coefficient  $r_{33}$  diminue quand la température augmente. La dépendance en température avec une perte de 80% de  $r_{33}$  à  $80^\circ\text{C}$ . suggère que cet effet est lié à la perte d'orientation des chromophores quand on s'approche de la température de transition vitreuse du polymère plutôt qu'à une variation intrinsèque de l'hyperpolarisabilité. Cette perte de  $r_{33}$  se fait aussi sentir avec le temps et est une limitation à l'utilisation de ces matériaux pour les applications.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir s'il est possible d'améliorer les performances de ces matériaux en utilisant une stratégie de nanocomposites.

## Références

- [1] Leonardo De Boni, Carlos Toro, Artëm E. Masunov, and Florencio E. Hernández, «Untangling the Excited States of DR1 in Solution: An Experimental and Theoretical Study,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 3886-3890, 2008.
- [2] C. Rameshkumar, S. Sarojini, K. Naresh and R. Subalakshmi, «Preparation and Characterization of Pristine PMMA and PVDF Thin Thin Film Using Solution Casting Process for Optoelectronic Devices,» *J. Surface Sci. Technol.*, Vol.33 (1-2), pp. 12-18, 2017.
- [3] Ahmad El Osman, Michel Dumont, «Dynamics of Photoinduced Orientational Order of Azo-dyes in Polymer Films,» *Macromol. Symp.*, vol.37, p. 137-144, 1999.
- [4] Simon Schoelch, Jaana Vapaavuori, Frédéric-Guillaume Rollet, Christopher J. Barrett, «The Orange Side of Disperse Red 1: Humidity-Driven Color Switching in Supramolecular Azo-polymer Materials Based on Reversible Dye Aggregation,» *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, p. 1600582, 2017.
- [5] Den God Frez PALESSONGA, «Elaboration et caractérisation de films composites polymères incorporant des nanoparticules en vue de la réalisation de composants opto-hyperfréquences à hautes performances,» Thèse de Doctorat, Nantes université, 2017.
- [6] Larry R. Dalton, Philip A. Sullivan, and Denise H. Bale, «Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects,» *Chem Rev*, vol. 110, pp. 25-55, 2010.
- [7] Nadège Courjal, M.-P. Bernal, J. Hauden, J. Amet, M. Roussey, H. Porte, «Some new trends on lithium niobate Modulators,» pp. 80-94, 2021.
- [8] Wolfgang Heni, Christian Haffner, Delwin L. Elder, Andreas F. Tillack, Yuriy Fedoryshyn, Raphael Cottier, Yannick Salamin, Claudia Hoessbacher, Ueli Koch, Bojun Cheng, Bruce Robinson, Larry R. Dalton, and Juerg Leuthold, «Nonlinearities of organic electro-optic materials in nanoscale slots and implications for the optimum modulator design,» *Optics Express*, vol. 25, n° 13, pp. 2627-2653, 2017.
- [9] J.W.Quilty, «The predicted electro-optic coefficient  $r_{33}$  of nonlinear optical polymers containing a range of donor- $\pi$ -acceptor merocyanine chromophores,» *Optical Materials*, vol. 52, pp. 173-176, 2016.
- [10] Jochen Campo, Filip Desmet, Wim Wenseleers, and Etienne Goovaerts, «Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents,» *OPTICS EXPRESS* 4587, vol. 17, n° 16, pp. 4587-4604, 2009.
- [11] G. GADRET, «propriétés optiques non-linéaires de polymères polarisés : Etude de la dispersion chromatique de leurs coefficients électro-optiques par modulation de la réflectivité,» Thèse de doctorat, Paris11, 1994.

- [12] E. Florentin, «Le Refractomètre,» CultureSciences-Chimie, Lyon, 2021.
- [13] V. A. MARKEL, «Introduction to Maxwell Garnet approximation: tutorial,» Journal of the Optical society of America A , 2016.
- [14] Jialei Liu, Canbin Ouyang, Fuyang Huo, Wenqing He, Aocheng Cao, «Progress in the enhancement of electro-optic coefficients and orientation stability for organic second-order nonlinear optical materials,» Dyes and Pigments , vol. 181, p. 108509, 2020.
- [15] P. M. Blanchard *and* G. R. Mitchell, «A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye doped polymer films for second order non linear optical application,» Applied Physics Letters , vol. 63, p. 2038, 1993.
- [16] Shota Nakano, Kazuki Akiyama, and Ichiro Shoji, «Accurate measurement of electro-optic coefficients of undoped and MgO-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>,» Opt. Mater. Express, vol. 7, n° 13, pp. 939-944, 2017.
- [17] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, *and* K. Polgar, «Electro-optic properties in pure LiNbO<sub>3</sub> crystals from the congruent to the stoichiometric composition,» J. Appl. Phys., vol. 84, n° 14, pp. 2251-2254, 1998.



# Chapitre 4 : Etude de polymère EO PMMA/DR1 chargé de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>

Chapitre 4 : Etude de polymère EO PMMA/DR1 chargé de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> .....	120
4.1 Introduction .....	120
4.2 Films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO <sub>3</sub> .....	121
4.2.1 Elaboration des films.....	121
4.2.2 Caractérisations physico-chimiques des films.....	122
4.2.2.1 Epaisseur .....	122
4.2.2.2 Rugosité.....	123
4.3 Propriétés électro-optiques .....	124
4.3.1 Orientation des chromophores dans les PMMA/DR1/BaTiO <sub>3</sub> .....	124
4.3.2 Poling in situ par la technique M-lines.....	126
4.3.2.1 Effet du temps de poling.....	126
4.4 Effet de l'ajout de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> sur les propriétés électro-optiques du système PMMA/DR1 .....	128
4.4.1 Evolution de la valeur de r <sub>33</sub> après l'ajout des nanoparticules .....	128
4.4.2 Désorientation des chromophores .....	132
4.4.3 Stabilité de l'effet dans le temps.....	133
4.5 Propriétés opto-hyperfréquences .....	134
4.5.1 Indice de réfraction des films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO <sub>3</sub> .....	134
4.5.2 Permittivité relative aux hyperfréquences des films.....	136
4.5.3 Evolution de la bande passante du composant .....	137
4.6 Conclusion.....	140
Références .....	141
Conclusion générale et perspectives.....	142

## 4.1 Introduction

Après le choix et l'étude du système de référence PMMA/DR1 dans le chapitre 3, nous présentons dans ce chapitre une nouvelle stratégie pour améliorer les propriétés électro-optiques de ce système.

Notre proposition est d'élaborer des polymères électro-optiques nanocomposites où les nanocharges peuvent jouer plusieurs rôles :

- Participer à l'augmentation des effets électro-optiques en modifiant l'organisation des chromophores au sein de la matrice avec des effets potentiels sur la stabilité dans le temps de l'effet E.O.
- Participer à l'augmentation par effet intrinsèque à la nanocharge.

Nous avons initialement cherché à travailler sur le premier item avec des nanocharges en TiO<sub>2</sub>, de forme et taille variable. D'une part les problèmes expérimentaux, d'autre part la situation sanitaire due à la COVID n'ont pas permis que l'on exploite ces nanocharges de façon complète.

Dans ce dernier chapitre, nous nous limiterons à présenter les résultats obtenus avec les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Il est constitué de 4 parties.

Dans la première partie, nous discuterons les caractéristiques des films nanocomposites telles que les épaisseurs et la rugosité des films.

La deuxième partie sera consacrée à l'amélioration des propriétés électro-optiques des polymères quand on rajoute les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Nous tenterons une discussion autour de cette amélioration.

Nous aborderons la question de la stabilité de l'effet électro-optique dans le temps dans la troisième partie.

Dans la dernière partie, nous abordons l'effet de l'ajout des nanocharges de BaTiO<sub>3</sub> sur les caractéristiques optiques et diélectriques des films. Nous suivrons en particulier l'évolution de l'indice de réfraction et celle de la permittivité relative à haute fréquence en fonction du taux de charge. Ces caractéristiques sont importantes pour la bande passante des dispositifs que l'on souhaite construire avec ces polymères électro-optiques. Nous montrerons en particulier grâce au calcul de la différence  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$  entre l'indice de réfraction  $n_{eff}$  et la racine carrée de la permittivité relative effective  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  qu'il existe une fraction optimale de nanoparticules à ajouter pour laquelle il y a une bonne adaptation des vitesses de phase de l'onde optique et de l'onde hyperfréquence.

## **4.2 Films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO<sub>3</sub>**

### **4.2.1 Elaboration des films**

Notre objectif est de modifier (améliorer) les propriétés électro-optiques des films de PMMA/DR1 par ajout des nanoparticules. Il faut avant tout obtenir des films de qualité optique.

Pour cela, les nanoparticules (après broyage) sont ajoutées aux solutions de PMMA/DR1 filtrées. Le pourcentage massique de DR1 dans ces solutions après filtration varie de 6,2, 8,8 et 12,4 Wt. %. La méthode de dispersion des nanoparticules est détaillée dans le chapitre 2. Les films des PMMA/DR1 chargés des nanoparticules sont formés par spin-coating dans les conditions détaillées au chapitre 2.

Nous avons fait varier le pourcentage massique de nanoparticules entre 0,5, 1 et 2 Wt. % par rapport à la matière sèche. Pour les mesures électro-optiques, nous nous limitons à 1 Wt. % de BaTiO<sub>3</sub> pour des raisons que nous évoquerons dans la suite. Le Tableau 4-14 résume les masses utilisées pour différentes solutions types préparées. La référence « X% - Y% » signifie qu'on a

dans la solution totale X% de DR1 et Y% de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. A noter que le pourcentage utilisé est le pourcentage massique par rapport à la matière sèche.

Référence	Masse de PMMA (g)	Masse de DR1 (g)	Masse de BaTiO <sub>3</sub> (g)
6,2 % - 0,5 %	2,590	0,196	0,014
8,8% - 0,5%	2,506	0,280	0,014
12,4% - 0,5%	2,394	0,392	0,014
6,2%- 1%	2,576	0,196	0,028
8,8% - 1%	2,492	0,280	0,028
12,4% - 1%	2,380	0,392	0,028
6,2% - 2%	2,548	0,196	0,056
8,8% - 2%	2,464	0,280	0,056
12,4% - 2%	2,352	0,392	0,056

Tableau 4-14 : Composition des solutions type de PMMA/DR1-nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> préparées. Les deux % de la colonne référence se réfèrent à la proportion massique de DR1 et de nanoparticules respectivement.

## 4.2.2 Caractérisations physico-chimiques des films

### 4.2.2.1 Epaisseur

L'épaisseur des films obtenus après dépôt par spin-coating est mesurée par profilométrie (cf. chapitre 2). Les épaisseurs sont données dans le Tableau 4-15.

Echantillon	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
6,2% - 0,5%	3,85
6,2% - 1%	3,74
8,8% - 0,5 %	3,52
8,8% - 1%	3,36
12,4% - 0,5%	3,20
12,4% - 1%	2,84

Tableau 4-15 : Epaisseurs des films PMMA/DR1 chargés en nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> mesurées par profilométrie.

L'épaisseur des films est assez homogène d'un échantillon à l'autre et varie entre 2,84 et 3,85  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est bien adaptée aux mesures optiques par la technique M-lines.

#### 4.2.2.2 Rugosité

Une caractéristique nécessaire pour obtenir des films de qualité optique est une faible rugosité. La présence de nanoparticules, en particulier de la centaine de nanomètres d'épaisseur, peut être un handicap pour obtenir des films peu rugueux. Pour contrôler cet aspect, nous avons évalué la rugosité de nos films par AFM (cf. chapitre 2). La Figure 4-70 montre un exemple d'image AFM d'un film de PMMA/DR1 (12,4%) contenant 1% de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. On peut constater sur une zone de 4,02  $\mu\text{m}^2$  que le film présente effectivement quelques protubérances mais qui ne dépassent pas la dizaine de nanomètre d'épaisseur. Ce résultat est encourageant. Pour le confirmer, nous avons procédé à des mesures de rugosité par AFM comme détaillé dans le chapitre 2 sur un ensemble de films à 1% de nanoparticules. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4-16.

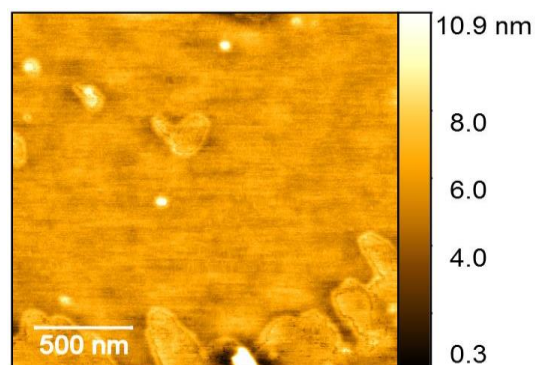


Figure 4-70 : Image AFM d'un film de PMMA-DR1 (12,4 %) à 1% des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

Film	Ra (nm)	Rq (nm)
6,2% - 1%	0,69	1,17
8,8% - 1%	0,74	1,25
12,4 - 1%	0,83	1,41

Tableau 4-16 : Rugosité des films à 1% de nanoparticules mesurée par AFM.

On constate que la rugosité des films est inférieure à la dizaine de nanomètres. On note une augmentation de la rugosité avec la concentration en DR1. On peut penser que cette augmentation a été causée par une plus forte viscosité de la solution qui induit une moins bonne dispersion des nanoparticules quand le film est déposé. Néanmoins, la rugosité reste relativement faible ce qui montre bien qu'il y a une bonne dispersion des nanoparticules avec absence des gros agrégats de nanoparticules. Elle ne devrait pas nous empêcher de réaliser des mesures optiques étant donné qu'elle est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Les mesures électro-optiques peuvent être effectuées sans problèmes de diffusion de la lumière.

A titre de comparaison, la valeur de rugosité quadratique d'un film PMMA/DR1 (12,4%) sans nanoparticules vaut 1,26 nm contre 1,41 nm quand on rajoute 1% de nanoparticules. Cette augmentation reste modérée et compatible avec nos mesures optiques, sans introduction de problème de diffusion lors des mesures.

### 4.3 Propriétés électro-optiques

L'objectif de notre travail, rappelons-le, est d'explorer la potentialité d'utiliser des polymères nanocomposites comme matériau actif dans un dispositif électro-optique. Nous venons de voir que l'ajout de nanoparticules permet d'adapter les vitesses de phase des ondes optiques et hyperfréquence dans le système PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub>, ce qui permet d'avoir une bande passante améliorée. Dans ce paragraphe, nous abordons l'effet de l'ajout des nanoparticules sur les propriétés électro-optiques du système, en particulier sur le coefficient  $r_{33}$ .

#### 4.3.1 Orientation des chromophores dans les PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub>

On le rappelle, juste après le dépôt des films, les chromophores ne sont pas orientés et les films n'ont donc pas de propriétés électro-optiques. La première étape consiste donc à orienter les chromophores. Nous avons deux façons de le faire : soit ex-situ en utilisant le banc de mesure détaillé dans le chapitre 2 (paragraphe 2.7.4) et nous suivons alors le poling par mesure du signal SHG du film avant de mesurer  $r_{33}$  sur un autre banc, soit in-situ dans le dispositif M-lines (paragraphe 3.5.1) qui permet d'effectuer le poling et la mesure de  $r_{33}$  en même temps. Nos premiers essais ont été effectués avec le banc de mesure du laboratoire.

Comme dans le cas des films sans nanoparticules, l'impédance inter-électrode des films nanocomposites doit être toujours supérieure à 20 MΩ. Pour le cycle de poling, nous avons gardé les mêmes paramètres optimisés pour les films sans nanoparticules, à savoir une température de poling de 77°C et un champ de poling de 100 V/μm sur le poling ex-situ. Le temps de montée en température et le temps de maintien est de 15 minutes. Le refroidissement naturel dure environ 40 minutes.

La Figure 4-71 montre le suivi du poling par mesure du signal SHG tout le long du cycle de poling. Pour un film de PMMA-DR1-BaTiO<sub>3</sub> à 6,2 Wt. % en DR1 et 1 Wt. % de BaTiO<sub>3</sub>. Le film possède une épaisseur de 3,7 μm. Une tension de 370 V est appliquée sur l'échantillon (champ de 100 V/μm).

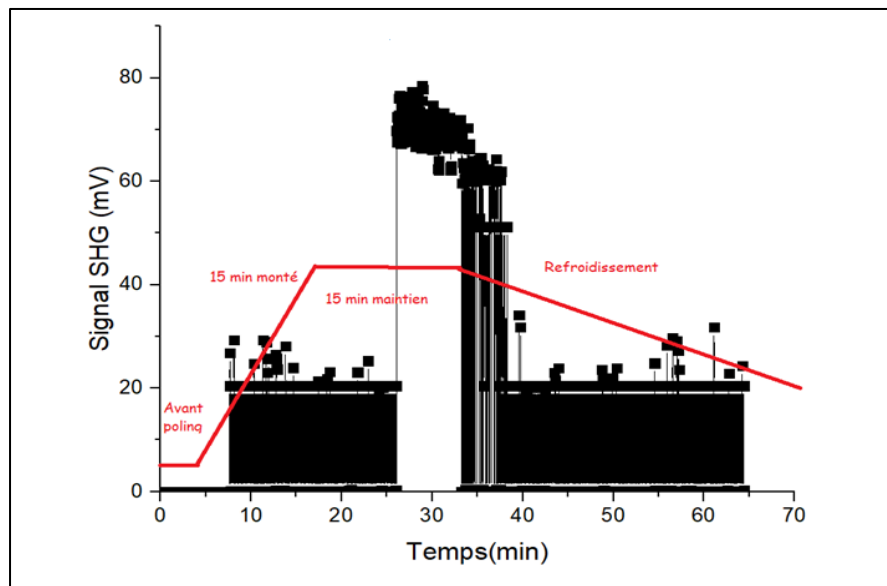


Figure 4-71 : Suivi de l'orientation des chromophores pour le film PMMA-DR1-BaTiO<sub>3</sub> (6,2% DR1, 1% BaTiO<sub>3</sub>) durant le cycle de poling par suivi du signal SHG. La courbe rouge montre le cycle de chauffage.

Avant le début du cycle de poling, on remarque une absence de signal SHG due à l'absence d'alignement des molécules de DR1. Durant les 15 mn de chauffage partant de la température ambiante jusqu'à la température de poling tout en appliquant le champ de poling, le signal SHG commence à augmenter (vers 8 mn) et prend d'abord une valeur autour de 20 mV. Ce signal atteint 70 mV pendant le temps de maintien où les chromophores sont alignés selon la direction du champ appliqué, le PMMA étant proche de sa température de transition vitreuse. Le signal SHG diminue à 20 mV durant le refroidissement mais reste stable après le poling. Pour des raisons techniques (fluctuation de puissance des impulsions lasers, réflectivité non contrôlée de l'électrode arrière métallique, état de cette dernière au point d'incidence du faisceau, difficultés de calibration du couple laser-PM aux longueurs d'onde 1,064 et 0,532 μm, synchronisation des mesures SHG), on l'a déjà évoqué, l'amplitude du signal SHG n'est pas une mesure de l'orientation des chromophores. Mais c'est une information qualitative, le signal SHG n'existant pas en l'absence d'orientation. Ces résultats qualitatifs montrent que les

chromophores sont bien alignés et qu'un effet électro-optique macroscopique est créé dans notre matériau. Les nanoparticules n'ont pas empêché l'orientation des chromophores.

### 4.3.2 Poling in situ par la technique M-lines

Notre banc de poling est plutôt destiné à la préparation des films pour mesure du coefficient  $r_{33}$  par la méthode Teng & Man. Comme nous l'avons déjà évoqué, nous avons rencontré des problèmes que nous n'avons pas su résoudre pour utiliser cette méthode sur nos films. Nous nous sommes tournés alors vers la technique M-lines. L'utilisation d'un prisme chauffant et la possibilité d'appliquer un champ de poling et/ou de polarisation permettent de faire le poling in-situ tout en permettant aussi la mesure du coefficient électro-optique  $r_{33}$ . On peut donc contrôler in-situ les effets du poling.

La mesure du coefficient électro-optique par M-lines est détaillée dans les chapitres 2 et 3. Les mesures sont faites aux trois longueurs d'ondes 637, 1308 et 1548 nm.

#### 4.3.2.1 Effet du temps de poling

Dans un premier temps, nous avons gardé une température de poling de 80°C et un champ de poling de 32 V/ $\mu\text{m}$ . Cette dernière valeur est limitée comparativement au banc ex-situ en raison des risques de claquage qui peuvent endommager les prismes.

Nous nous sommes intéressés à la dynamique d'orientation. Pour cela, nous avons fait varier le temps de maintien lors du poling. On peut remarquer qu'avec cet équipement, nous ne sommes pas en mesure de contrôler le temps de montée qui est estimé à quelques minutes.

L'étude est faite sur un film PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> à 12,4% en DR1 et 0,5% en nanoparticules. La tension de poling est de 80 V. Le film est polarisé dès qu'il est installé dans le dispositif (comme pour le poling ex-situ). Lorsque la température de poling de 80°C est atteinte, nous faisons une série de mesures de la variation  $\Delta n$  en fonction du temps tout en appliquant toujours la tension de 80 V. Les résultats des mesures nous permettent de calculer les valeurs du coefficient  $r_{33}$  en fonction du temps, ils sont représentés sur la Figure 4-72 où l'on représente la variation du coefficient électro-optique en fonction du temps de maintien. On remarquera que ces mesures sont effectuées à la température de poling (80°C).

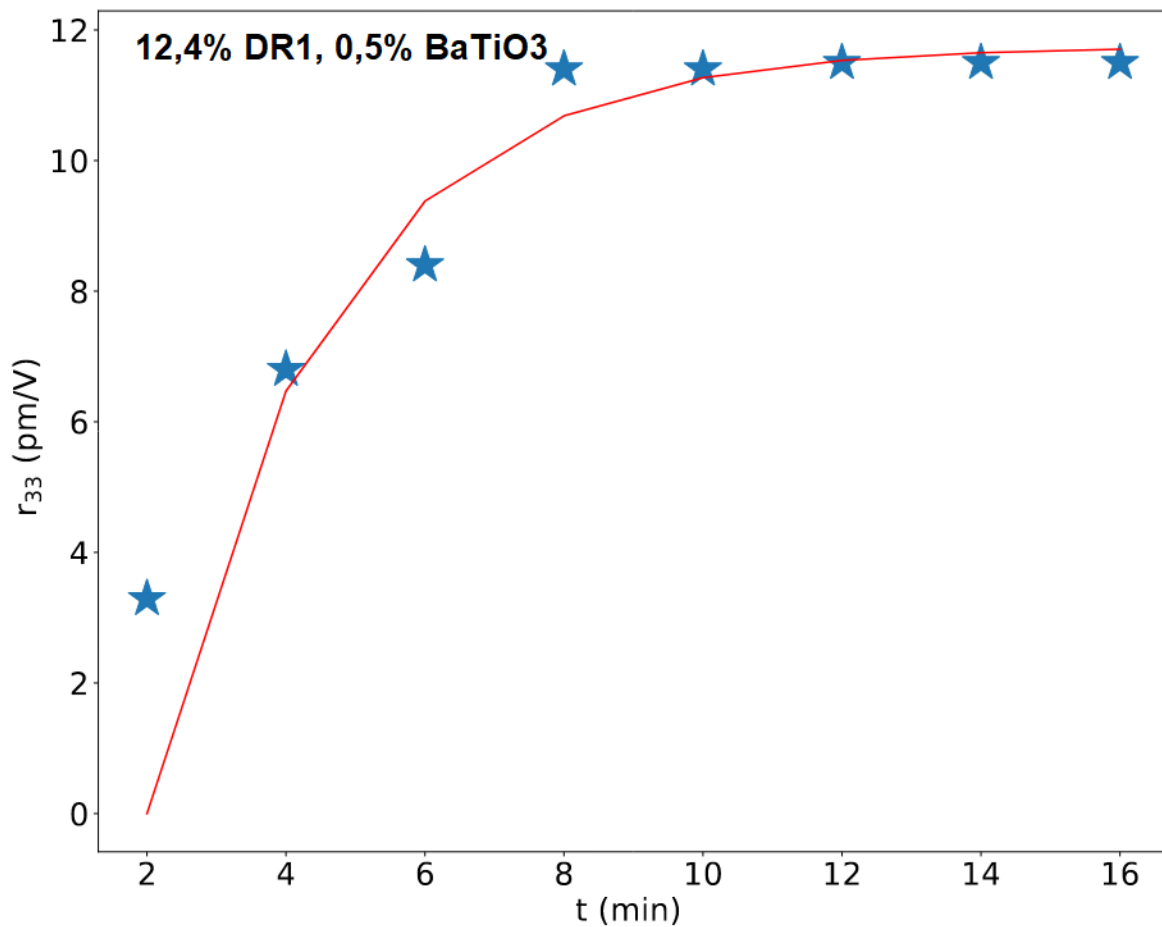


Figure 4-72 : Variation du coefficient  $r_{33}$  à 1308 nm en fonction du temps de poling d'un film de PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> (12,4% DR1, 0,5% BaTiO<sub>3</sub>). Les mesures sont effectuées avec une tension de poling de 80 V et une température de poling de  $T=80^{\circ}\text{C}$ .

On observe une augmentation entre la valeur de 3 pm/V au bout de 2 mn jusqu'à une valeur plateau autour de 11,6 pm/V atteinte au bout de 8 mn. Un ajustement de type monocinétique

$$r = r_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{(t-t_0)}{\tau} \right) \right]$$

Dont le résultat est montré sur la Figure 4-72 conduit à une valeur maximale  $r_0 \sim 11,75$  pm/V et une constante de temps  $\tau$  qui vaut  $2,1 \text{ min}^{-1}$ .

Il est difficile d'être précis sur les temps courts en raison du temps nécessaire pour faire la mesure d'une part, du fait que l'orientation commence vraisemblablement à se faire pendant la montée en température d'autre part. On peut néanmoins conclure que la dynamique d'orientation des chromophores est rapide (de l'ordre de quelques minutes) et qu'un temps de maintien de 8 minutes est suffisant pour obtenir un effet EO optimal. Nous garderons ce temps de maintien par la suite.

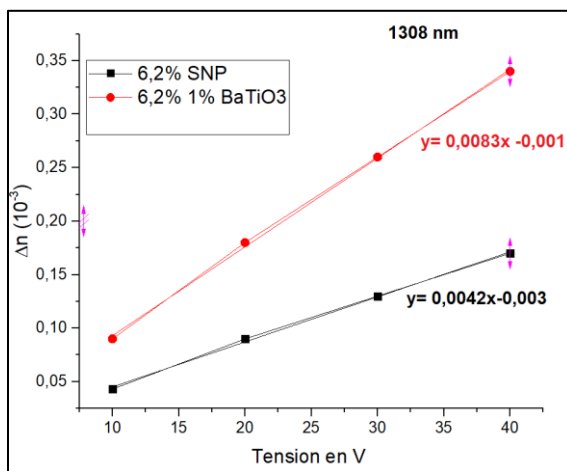


## 4.4 Effet de l'ajout de nanoparticules de BaTiO3 sur les propriétés électro-optiques du système PMMA/DR1

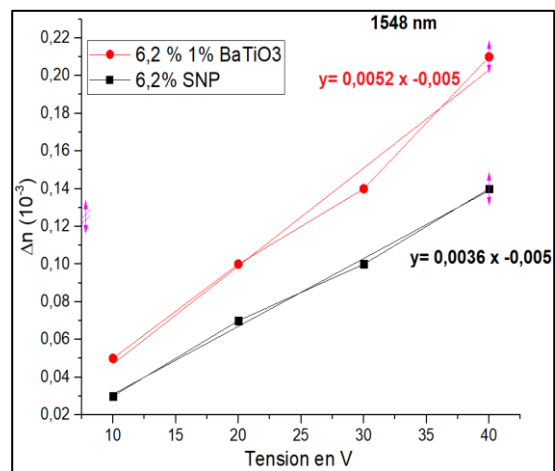
### 4.4.1 Evolution de la valeur de $r_{33}$ après l'ajout des nanoparticules

Une fois les paramètres de poling établis (80 V, 80°C, 8 mn), nous pouvons aborder l'apport de nanoparticules de BaTiO3 former un nanocomposite sur l'effet électro-optique du système PMMA/DR1.

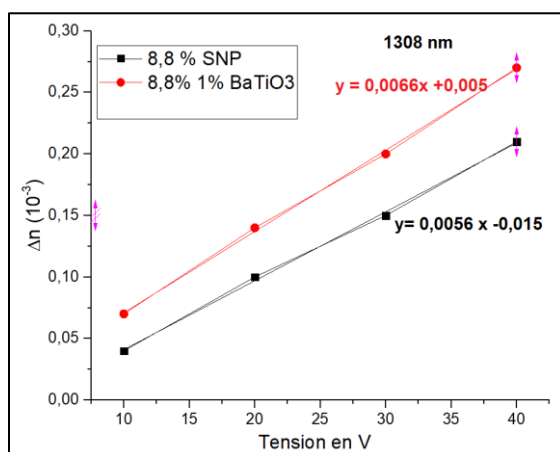
Dans un premier temps, nous avons fixé le pourcentage de nanoparticules à 1%. Nous préparons des films PMMA-DR1-BaTiO3 à 6,2 Wt. %, 8,8 Wt. % et 12,4 Wt. % en DR1. La variation d'indice due à l'effet Pockels  $\Delta n = n(V \neq 0) - n(V = 0)$ , est représentée en fonction de la tension appliquée dans les différents films aux longueurs d'onde des télécommunications est montrée sur la Figure 4-73.



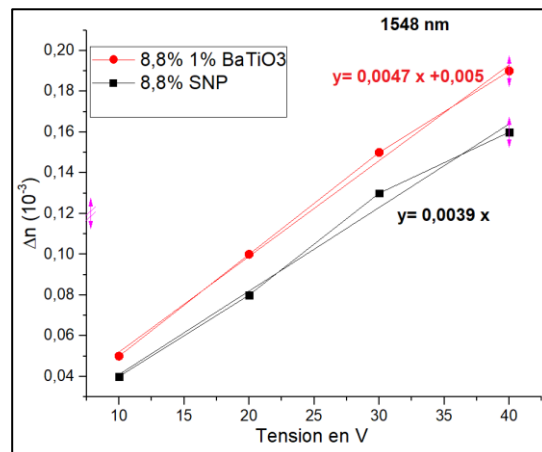
(a)



(b)



(c)



(d)

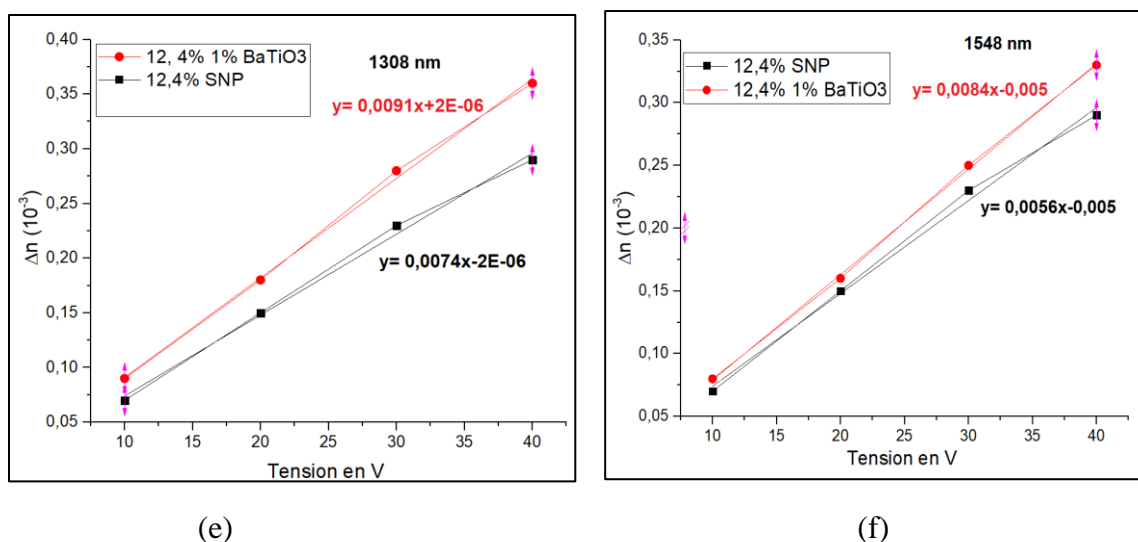


Figure 4-73 : Variation de l'effet Pockels  $\Delta n$  en fonction de la tension appliquée après ajout de 1% de BaTiO3 dans a) films de PMMA/DR1(6,2%) à 1308 nm, b) films de PMMA/DR1(6,2%) à 1548 nm, c) films de PMMA/DR1(8,8%) à 1308 nm, d) films de PMMA/DR1 (8,8) à 1548 nm, (e) : films de PMMA/DR1(12,4%) à 1308 nm, (f) : films de PMMA/DR1(12,4%) à 1548 nm.

La variation de  $\Delta n$  est bien linéaire en fonction de la tension appliquée. On observe systématiquement une augmentation de pente quand on rajoute les nanoparticules, traduisant une augmentation du coefficient électro-optique par ajout de BaTiO3. Le tableau 4-17 compare les valeurs du coefficient  $r_{33}$  obtenues à partir des pentes (cf. formule 2.28  $\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} \frac{V}{e}$ ) entre films chargés en nanoparticules et films sans nanoparticule (noté SNP) pour les longueurs d'onde 637 nm, 1308 nm, 1548 nm.

Référence	$r_{33}$ (637 nm) en pm/V	$r_{33}$ (1308nm) en pm/V	$r_{33}$ (1548 nm) en pm/V
<b>6,2 % 1%</b>	<b>16,14</b>	<b>12,39</b>	<b>7,64</b>
6,2 % SNP	11,07	6,05	4,54
<b>8,8 % 1%</b>	<b>18,05</b>	<b>13,54</b>	<b>9,63</b>
8,8 % SNP	13,08	7,64	5,52
<b>12,4 % 1%</b>	<b>22,00</b>	<b>14,57</b>	<b>12,49</b>
12,4 % SNP	19,09	8,97	6,99

Tableau 4-17 : Valeurs de  $r_{33}$  des films PMMA/ DR1/BaTiO3 aux 3 longueurs d'ondes 637, 1308 et 1548 nm. Le taux de DR1 et de BaTiO3 est donné dans la colonne « référence ».

Quel que soit le pourcentage massique de DR1 dans le film, nous remarquons une augmentation significative de la valeur du coefficient  $r_{33}$  après l'ajout des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> aux trois longueurs d'onde étudiées. Par exemple, à 637 nm, après l'ajout de 1% des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>, le coefficient électro-optique augmente de 5,07 pm/V, de 4,97 pm/V et de 2,91 pm/V pour des films contenant 6,2%, 8,8% et 12,4% de DR1 respectivement.

Nous avons aussi préparé des composites à 0,5 Wt. % de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> pour essayer de comprendre l'origine de cette augmentation du coefficient électro-optique. Un exemple de courbe de variation d'indice en fonction de la tension de polarisation est donné sur la figure 4-74 pour l'échantillon à 12,4% de DR1 à 1308 nm. Là encore, une dépendance linéaire de la variation d'indice  $\Delta n$  est observée, ce qui nous permet d'extraire un coefficient  $r_{33}$  de 10,31 pm/V, là aussi significativement supérieur à la valeur sans nanoparticule.

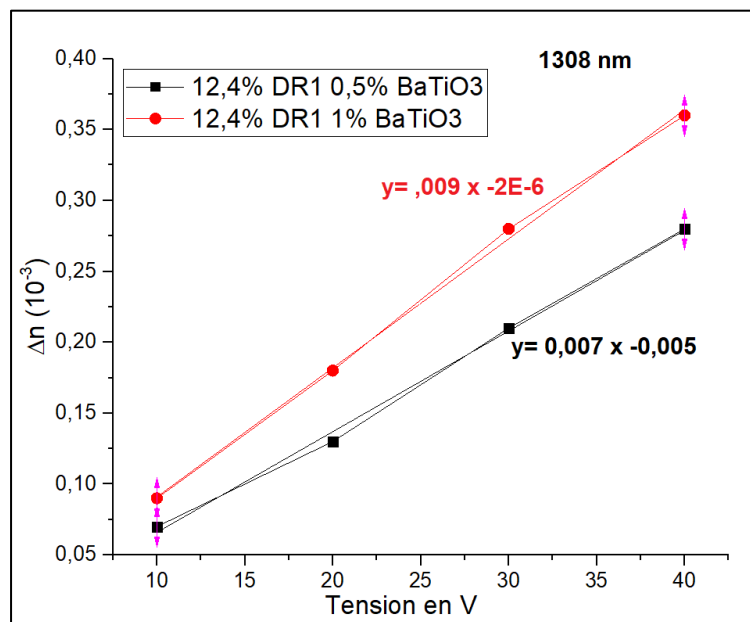


Figure 4-74 : Variation de l'effet Pockels  $\Delta n$  en fonction de la tension appliquée pour les films PMMA-DR1-BaTiO<sub>3</sub> (12,4% de DR1) après ajout de 0,5% et 1% de BaTiO<sub>3</sub> à 1308 nm.

La Figure 4-75 résume ces résultats en présentant l'évolution du coefficient  $r_{33}$  à 673 nm (en noir), 1308 nm (en rouge), 1548 nm (en bleu) pour un échantillon PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> à 12,4% de DR1 en fonction du taux de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Nous avons essayé de mesurer ce coefficient pour des films à 2% de BaTiO<sub>3</sub>, malheureusement, nous n'avons pas réussi à détecter suffisamment de mode en raison de la configuration de l'échantillon (la rugosité est très élevée).

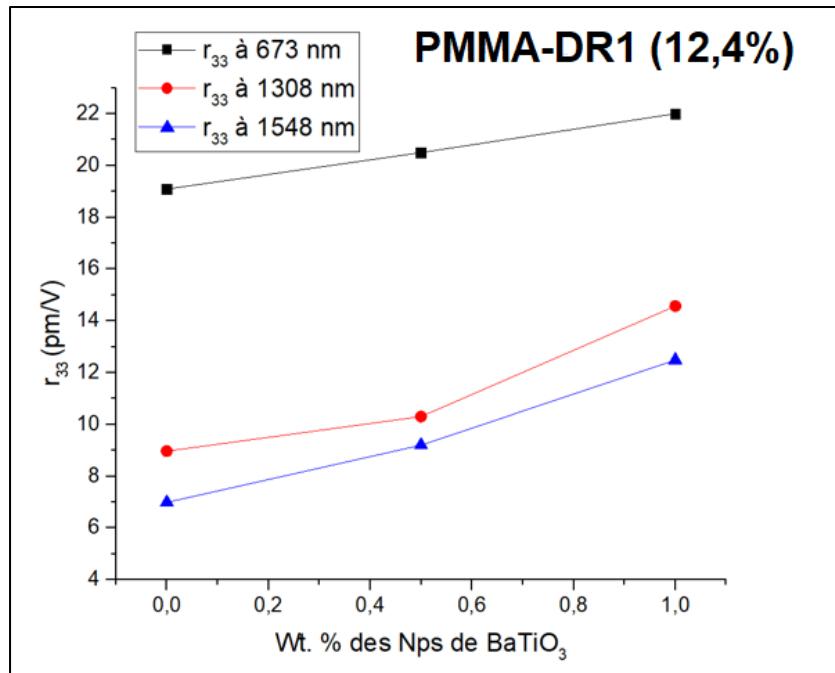


Figure 4-75 : Evolution du coefficient  $r_{33}$  d'un film de PMMA/DR1 (12,4%) aux 3 longueurs d'onde 637, 1308 et 1548 nm en fonction du taux de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

La Figure 4-75 montre que l'ajout de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> en petite proportion permet d'augmenter de façon à peu près proportionnelle la valeur du coefficient électro-optique des films PMMA/DR1. L'augmentation de  $r_{33}$  pour 1% de nanoparticules est d'environ 3 pm/V à 637 nm mais atteint jusqu'à environ 6 pm/V à 1548 nm, elle permet de doubler la valeur du coefficient par rapport au film PMMA/DR1 sans nanoparticule. En termes d'applications, de tels gains semblent prometteurs, d'autant qu'on l'a déjà vu, cela va de pair avec une bonne adaptation des vitesses des ondes optiques et hyperfréquences.

Quelques suggestions peuvent être proposées pour expliquer cette augmentation du coefficient électro-optique en présence de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

1. D'une part, BaTiO<sub>3</sub> possède des propriétés électro-optiques intrinsèques et on peut supposer que ces propriétés se superposent à celles de PMMA/DR1. Les deux plus grands coefficients du tenseur électro-optique de BaTiO<sub>3</sub> en couches minces épitaxiées sur silicium à température ordinaire sont  $r_{42} \sim 923$  pm/V et  $r_{33} \sim 342$  pm/V [1]. Si on compare l'augmentation observée à celle attendue dans un simple modèle additif  $\Delta r_{eff} \approx f \cdot r_{BaTiO_3}$  où  $f$  est la fraction volumique de BaTiO<sub>3</sub>, une valeur de  $r_{BaTiO_3} \sim 900$  pm/V conduirait à une variation de coefficient effectif de  $\Delta r_{eff} \sim 2$  pm/V pour 1 Wt. % de BaTiO<sub>3</sub>. Cette valeur, même si elle est du bon ordre de grandeur, est élevée par rapport à nos résultats de mesure. On peut aussi remarquer que la valeur de 900 pm/V prise pour BaTiO<sub>3</sub> correspondrait à une orientation optimale des nanoparticules dans le polymère. Il est donc difficile d'affirmer que cette hypothèse rend compte à elle seule de l'effet observé. Une tentative de mesure de l'effet électro-optique sur des films PMMA/BaTiO<sub>3</sub> sans la présence de chromophore est en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit.

2. Une autre possibilité serait que BaTiO<sub>3</sub> étant ferroélectrique, il générerait un champ local très intense en présence de champ électrique extérieur, bien supérieur au champ électrique macroscopique de poling, ce qui permettrait un meilleur poling des chromophores. Toutefois, on a vu dans le chapitre précédent que le coefficient électro-optique prédit pour les films PMMA/DR1 en supposant un alignement parfait de chromophores indépendants est très proche du coefficient mesuré. Cela suggère que l'effet électro-optique est maximal en ce qui concerne la qualité du poling des chromophores. Cette hypothèse ne semble pas à retenir
3. Une troisième possibilité serait que le champ local généré par l'effet ferroélectrique serait un champ local senti par les chromophores amplifié par les nanoparticules ferroélectriques et que donc l'estimation du coefficient par la formule 2.28 :  $\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} E$  où  $E$  est le champ macroscopique devrait être remplacée par une formule de type champ moyen  $\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{33} E_{loc}$  où le champ local remplace le champ macroscopique. Nous n'avons pas été en mesure pendant ce travail de chiffrer cet effet.

Ces trois suggestions présentées de façon séparée peuvent aussi coexister.

Un dernier effet est intéressant à observer : l'effet de l'ajout des nanoparticules est supérieur en magnitude à 1308 et 1548 nm par rapport à 637 nm, alors que le coefficient des films PMMA/DR1 sans nanoparticule suit une évolution inverse. La raison pour laquelle le coefficient de PMMA/DR1 est supérieur à 637 nm provient de la proximité de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui augmente l'hyperpolarisabilité de la molécule de DR1. Nous n'avons pas d'explication à cette observation.

#### 4.4.2 Désorientation des chromophores

On vient de le voir, l'effet mesuré sur nos films nanocomposites ne peut être attribué ni aux chromophores seuls, ni aux nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> seules. Pour s'en convaincre, nous avons fait chauffer les films à différentes températures (40, 60 et 80°C) pour les rapprocher de la T<sub>g</sub> du PMMA. Nous prenons l'exemple d'un film PMMA-DR1 (6,2%) chargé de 1% de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Les mesures sont faites à 637 nm. La Figure 4-76 présente l'évolution du coefficient  $r_{33}$  de ce film en fonction de la température.

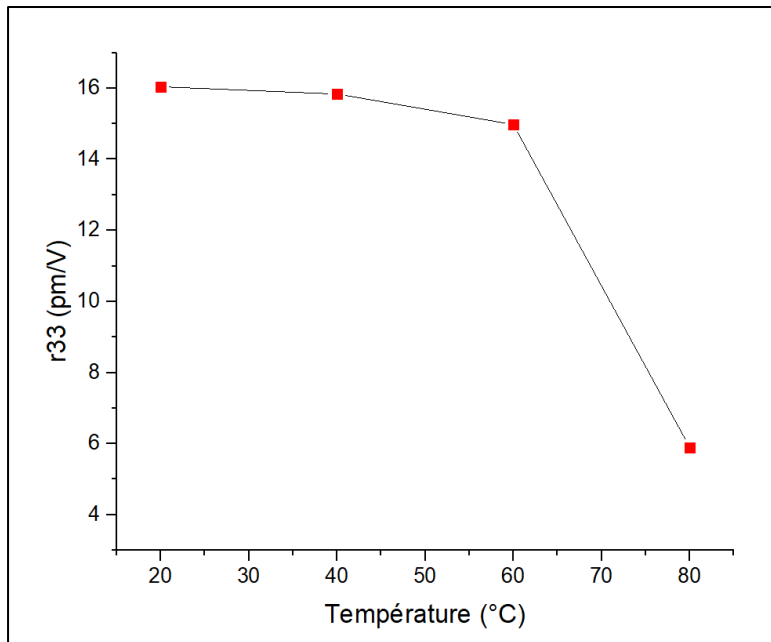


Figure 4-76 : Variation du coefficient  $r_{33}$  à 637 nm en fonction de la température de mesure pour des films de PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> (6,2% - 1%).

A 20°C,  $r_{33} = 16.04$  pm/V. Nous remarquons une légère diminution jusqu'à 60°C suivie d'une chute brutale de 63% à 80°C jusqu'à la valeur  $r_{33} = 2,82$  pm/V. Pour un film de composition identique sans nanoparticule, on observe une décroissance de 11,07 pm/V à 20°C jusqu'à 2,21 pm/V à 80°C. D'une part, cela montre que les effets que l'on observe ne sont pas dus aux seules propriétés intrinsèques des nanoparticules, d'autre part qu'en s'approchant de la  $T_g$ , la désorientation des chromophores ne permet pas de maintenir un effet fort, avec ou en l'absence de nanoparticules. On pourra noter que les coefficients intrinsèques des couches minces de BaTiO<sub>3</sub> augmentent quand on diminue la température dans cette gamme de température [2].

#### 4.4.3 Stabilité de l'effet dans le temps

Afin d'étudier l'effet d'ajout des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> sur la stabilité de l'effet électro-optique, nous avons choisi de conduire une étude à température élevée, pour accélérer le processus de relaxation orientationnelle dont la dynamique est trop lente pour qu'un effet soit observable dans le temps qui nous est imparti (cf. explication dans le chapitre 3), en supposant que le processus de désorientation est thermiquement activé.

Afin de comparer avec les résultats de film sans nanoparticules (cf. paragraphe 3.6.2.), notre cas d'étude est toujours celui d'un film PMMA/DR1 (6,2) mais chargé de 1% des Nps observé à la longueur d'onde 637 nm. Dans notre cas, pour accélérer la relaxation des chromophores, nous avons chauffé les films, ce qui permet la mobilité des chromophores et par suite leur relaxation dans le temps. La valeur de  $r_{33}$  après poling vaut 16,14 pm/V à 637 nm. Le film est ensuite chauffé sous atmosphère ambiante à 60°C pendant 40 min. Nous effectuons ensuite une

série de mesure de  $r_{33}$  en fonction du temps à  $T=60^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont montrés sur la Figure 4-77.

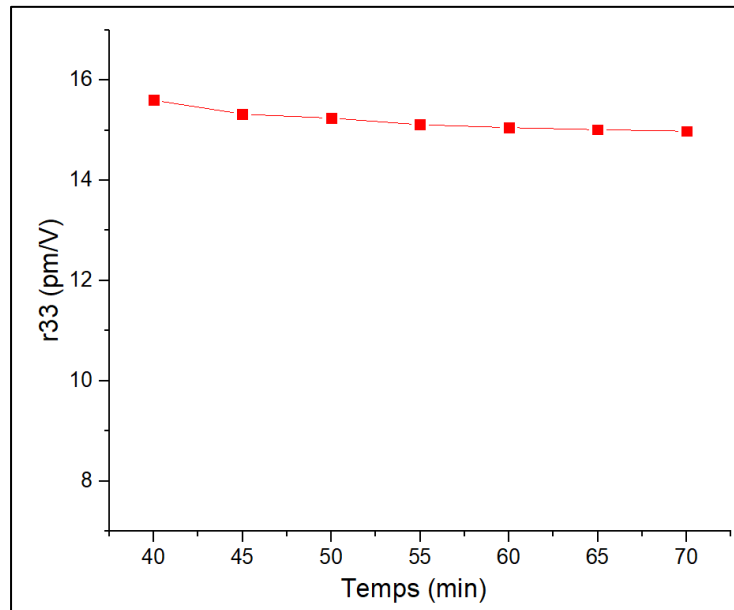


Figure 4-77 : Evolution du coefficient électro-optique  $r_{33}$  à 637 nm en fonction de temps après un chauffage de 40 min à  $60^{\circ}\text{C}$  pour un film de PMMA/DR1 (6,2%-1% BaTiO<sub>3</sub>).

Nous remarquons que le coefficient  $r_{33}$  diminue de 15,61 pm/V après 40 mn de chauffage à 14,98 pm/V pendant les 30 min qui suivent. La dynamique de relaxation est donc plus lente ici avec une perte de 0,62 pm/V/heure par rapport à la perte de 2 pm/V/heure sans nanoparticules (cf. § 3.6.2. Stabilité en fonction du temps), ce qui semble confirmer, l'effet « stabilisateur » des nanoparticules BaTiO<sub>3</sub> sur l'effet Pockels global, auquel contribuent les chromophores DR1 et les nanoparticules BaTiO<sub>3</sub>. Il est assez probable que ces deux constituants n'aient pas la même dynamique.

## 4.5 Propriétés opto-hyperfréquences

### 4.5.1 Indice de réfraction des films nanocomposites PMMA/DR1/ BaTiO<sub>3</sub>

Nous l'avons évoqué largement dans les chapitres précédents, la bande passante d'un modulateur qui serait basé sur nos matériaux dépend de l'écart entre leur indice de réfraction et la racine carré de leur constante diélectrique (permittivité relative). Nous avons donc préparé des films PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> avec un pourcentage en DR1 de 0, 6,2, 8,8 et 12,4% et un pourcentage massique en nanoparticule de 1%. La mesure de l'indice de réfraction est faite aux trois longueurs d'onde 637, 1308 et 1548 nm par la technique M-lines comme détaillé dans le chapitre 2. La Figure 4-78 regroupe les différents résultats de mesures.

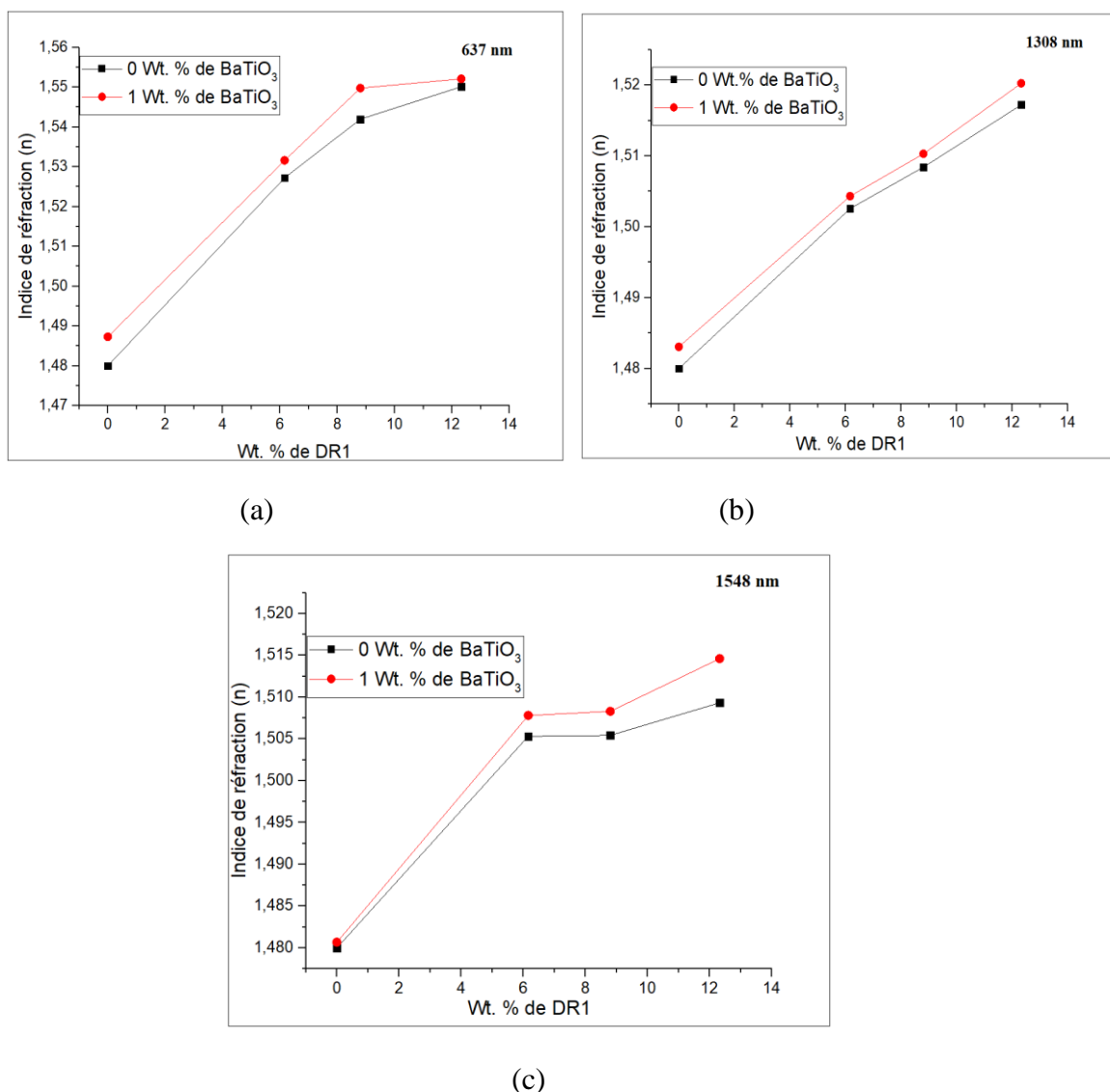


Figure 4-78 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de DR1 pour les films sans nanoparticules et avec 1% des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> aux trois longueurs d'onde (a) 637, (b) 1308 et (c) 1548 nm. Les résultats sans nanoparticules sont en noir, ceux avec nanoparticules en rouge.

Nous avons déjà commenté l'augmentation de l'indice des films avec le taux de DR1. Bien entendu, on retrouve la même tendance quand on ajoute les nanoparticules. On note aussi que quel que soit le taux de DR1, l'indice de réfraction augmente très légèrement pour une longueur d'onde donnée après l'ajout de 1% de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Cette augmentation est très faible, de l'ordre de 0,005 à 637 nm et à peu près constante comme le montre la Figure 4-78 ou le tableau 4-18 qui donne les valeurs d'indice à 637 nm pour les films avec et sans nanoparticules.

Le modèle de milieu effectif déjà utilisé au chapitre précédent permet d'estimer l'augmentation attendue en présence de nanoparticules. Dans les cas de très faible dilution (c'est le cas ici), on



s'attend à ce que l'augmentation d'indice soit proportionnelle à la fraction volumique de particules :

$$\Delta n \approx f_i \cdot n_i \quad (\text{Équation 4-32})$$

Où  $f_i$  est la fraction volumique d'inclusions et  $n_i$  leur indice qui vaut 2,41 pour BaTiO<sub>3</sub> à 637 nm. On peut relier  $f_i$  à la fraction massique :  $f_i \approx p \cdot d_m/d_i$  où  $p$  est la fraction massique,  $d_m$  et  $d_i$  les densités de la matrice et des inclusions. Pour  $p = 1$  Wt. %, on trouve  $\Delta n \approx 0,0055$  à 637 nm, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

<b>% DR1</b>	<b>n à 637 nm sans BaTiO3</b>	<b>n à 637 nm avec BaTiO3</b>
<b>0</b>	1,48	1,485
<b>6,2</b>	1,528	1,531
<b>8,8</b>	1,545	1,550
<b>12,4</b>	1,55	1,551

Tableau 4-18 : Evolution de l'indice des films PMMA/DR1 selon le modèle de Maxwell Garnett à la longueur d'onde 637 nm.

Ces résultats montrent que l'indice des films nanocomposites est peu affecté par l'ajout des nanoparticules en raison de la faible fraction volumique de particules.

#### 4.5.2 Permittivité relative aux hyperfréquences des films

La mesure de la permittivité relative est faite en utilisant la méthode de la capacité MIM décrite dans les chapitres 2 et 3. C'est une caractéristique intrinsèque indispensable pour déterminer la bande passante d'un modulateur électro-optique basé sur notre matériau après ajout des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. La Figure 4-79 montre l'évolution de la permittivité relative de films PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> avec 12,4% de DR1 et 0%, 1% et 2% de nanoparticules.

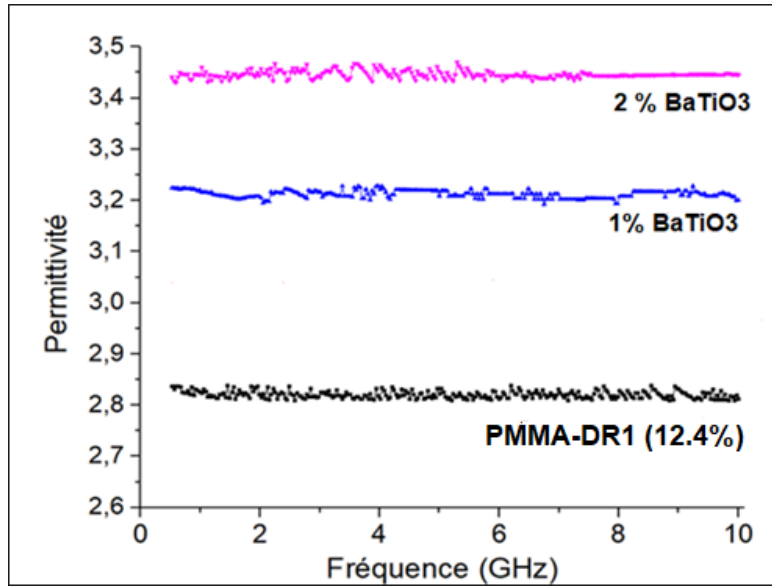


Figure 4-79 : Evolution de la permittivité relative mesurée en fonction de la fréquence après l'ajout de 1% et 2% de BaTiO3 dans un film de PMMA/DR1 (12,4%).

Contrairement à la variation de l'indice de réfraction quand on rajoute des nanoparticules, on constate que la permittivité augmente très significativement, même si on ne rajoute qu'une très faible fraction volumique de nanoparticules ( $f_i \approx 0,22\%$  pour 1 Wt. %). Elle passe de 2,85 sans nanoparticule (valeur en accord avec la littérature [3]) à 3,21 et 3,45 pour les taux de 1Wt. % et 2 Wt. % en nanoparticules respectivement. Ceci s'explique par le fait que BaTiO<sub>3</sub> est un matériau ferroélectrique qui présente une très forte permittivité relative qui varie entre 80 et  $10^3$ - $10^4$  selon l'orientation cristallographique et la mise en forme du matériau [4]. Entre 1 et 10 GHz, la permittivité est presque constante.

Cette évolution notable de la permittivité quand on rajoute des nanoparticules, sans qu'augmente significativement l'indice est très intéressante en termes de bande passante pour un dispositif électro-optique.

### 4.5.3 Evolution de la bande passante du composant

L'indice de réfraction et de la permittivité sont les principaux paramètres du matériau électro-optique qui déterminent la bande passante potentielle des dispositifs opto-hyperfréquence. Prenons comme exemple un modulateur, sa fréquence de modulation maximum, lorsque les pertes du signal de modulation sont négligeables, est donnée par la relation suivante (cf. chapitre 1) :

$$f_{max} = \frac{2c}{\pi L |n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|} \quad (\text{Équation 4-33})$$

Où  $n_{eff}$  est l'indice effectif,  $\epsilon_{eff}$  la constante diélectrique effective et  $L$  la longueur d'interaction électro-optique du composant. Pour augmenter la bande passante ou monter en fréquence, on peut soit diminuer  $L$ , la longueur d'interaction, soit réduire  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$ ,

c'est-à-dire la différence de vitesses entre l'onde optique et le signal de commande hyperfréquence. Mais la réduction de la longueur d'interaction  $L$  oblige à augmenter la tension de commande, ce qui complique le driver électrique qui doit avoir une tension de sortie plus forte sur une large bande passante [5] [3]. On privilégie donc l'adaptation des vitesses entre les ondes optiques et hyperfréquences pour améliorer la bande passante du modulateur, c'est-à-dire diminuer l'écart entre  $n_{eff}$  et  $\sqrt{\varepsilon_{eff}}$ .

Comme on l'a déjà évoqué, un des intérêts de rajouter des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> à nos films électrooptiques PMMA-DR1 est que l'on change significativement la permittivité sans beaucoup changer l'indice de réfraction. On peut dès lors espérer modifier l'écart  $|n_{eff} - \sqrt{\varepsilon_{eff}}|$  en jouant sur le taux de nanoparticules.

En nous basant sur nos mesures des indices de réfraction et des permittivités, nous avons calculé les valeurs de  $n_{eff}$  et  $\varepsilon_{eff}$  pour les divers pourcentages des nanoparticules ajoutés.

Le calcul de la permittivité effective se fait en utilisant l'équation classique d'une ligne de propagation microruban [6] :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_r + 1}{2} + \frac{\varepsilon_r - 1}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{12d}{W}\right)^2}} \quad (\text{Équation 4-34})$$

Avec  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique,  $d$  l'épaisseur de film mince diélectrique (10  $\mu\text{m}$  ici qui représente l'épaisseur standard d'un modulateur EO à base de polymère) et  $W$  la largeur de la ligne microruban optimisée, pour chaque valeur de la permittivité relative, pour avoir une structure adaptée à 50  $\Omega$ .

Pour l'évaluation de l'indice de réfraction effectif, nous avons utilisé le logiciel commercial OptiBPM pour chaque cas de figure. La méthode BPM (Beam Propagation Method) ou bien la méthode des faisceaux propagés, est une méthode de calcul assez précise très utilisée pour comprendre et résoudre les phénomènes de propagation linéaire dans les structures optiques intégrées comme les modulateurs du type Mach-Zehnder. L'algorithme BPM permet de résoudre les équations de Maxwell appliquant à une structure 2 D en utilisant la méthode des différences finies.

Le Tableau 4-19 et la Figure 4-80 regroupent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction effectif à 1308 nm et la constante diélectrique effective à 1 GHz pour un film de PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> à 12,4% de DR1 et 0%, 1% et 2% de nanoparticules. Pour les mesures de l'indice de réfraction, les films sont déposés sur des substrats de Si.

% des Nps de BaTiO3	$n_{eff}$	$\sqrt{\epsilon_{eff}}$
0	1,512	1,489
1	1,516	1,519
2	1,521	1,565

Tableau 4-19 : Valeurs de  $n_{eff}$  et  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  à 1308 nm pour les films de PMMA-DR1 (12,4%) à 0%, 1% et 2% des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

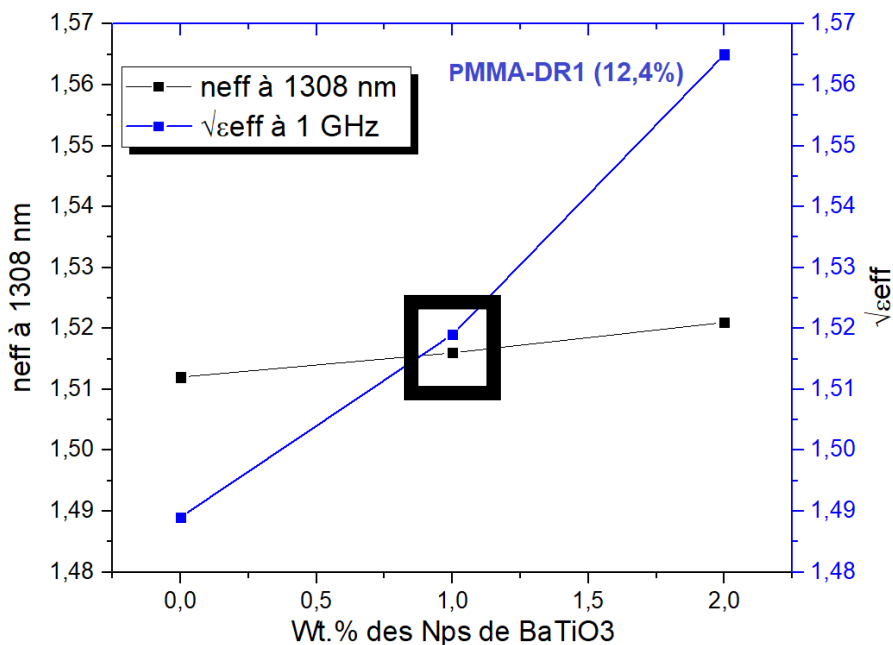


Figure 4-80 : Evolution de  $n_{eff}$  (en noir, à gauche) et  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  (en bleu, à droite) à 1308 nm pour les films de PMMA/DR1 (12,4%) en fonction du taux de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>.

Comme le montre la figure, on observe bien une augmentation faible de l'indice effectif et une augmentation plus forte de la racine de la permittivité effective en fonction du taux de nanoparticules. On remarque que les courbes se croisent pour 1wt% de nanoparticules avec une valeur minimale de l'écart  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}| \approx 0,003$ . Rajouter 1Wt. % de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> permet d'aboutir à une très bonne adaptation des vitesses de phase pour un modulateur basé sur le système PMMA/DR1.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une stratégie originale visant l'amélioration des propriétés électro-optiques des polymères. Cette stratégie consiste à introduire physiquement, dans notre polymère électro-optique de référence, le système hôte invité PMMA/DR1, des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ferroélectriques présentant un effet Pockels intrinsèque.

Des films de PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> sont élaborés en utilisant un protocole bien optimisé. Le pourcentage massique de DR1 varie de 0, 6,2, 8,8 et 12,4 Wt.%. Le pourcentage en nanoparticules varie de 0,5, 1 et 2%. Seules les concentrations en nanoparticules de 0,5 Wt. % et 1 Wt. % sont étudiées du point de vue des propriétés électro-optiques.

Dans un premier temps, on a pu montrer que le poling des chromophores s'opérait rapidement, avec une constante de temps de l'ordre de quelques minutes. Nous avons été limités pour étudier l'effet du champ de poling par la technique m-lines qui ne nous a pas permis de dépasser une tension de 80 V (un champ de l'ordre de 30 V/μm). Néanmoins les valeurs obtenues en l'absence de nanoparticules dans ces mêmes conditions sont compatibles avec un poling quasi-total.

On observe une augmentation significative du coefficient  $r_{33}$  des films après ajout de nanoparticules avec les valeurs maximales de 12,49 pm/V, 14,57 nm/V et 22,0 pm/V aux longueurs d'onde 1548, 1308 et 632 nm respectivement pour des films PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> à 12,4% de DR1 et 1% de BaTiO<sub>3</sub>. Le gain en  $r_{33}$  est de quasiment 5,5 pm/V à 1548 nm en présence de 1% de nanoparticules par rapport à la valeur sans nanoparticule. Cet écart très significatif témoigne, comme nous l'espérons, d'une amélioration des propriétés du matériau de référence.

Plusieurs suggestions sont faites pour expliquer cette augmentation. La contribution d'un effet intrinsèque aux nanoparticules joue un rôle important mais ne peut à elle seule expliquer les effets qui dépendent aussi du chromophore. Cet effet des chromophores est expérimentalement démontré par la dépendance en température du coefficient de nos films qui décroît à des très faibles valeurs quand on s'approche de la T<sub>g</sub> du PMMA. Deux effets sont envisagés, l'un associé à une meilleure orientation des chromophores, l'autre à un possible effet induit par la composante ferroélectrique du BaTiO<sub>3</sub>. A ce stade, nous ne sommes pas en mesure de discuter ces effets de façon plus détaillée.

L'indice de réfraction de ces matériaux PMMA/DR1/BaTiO<sub>3</sub> mesuré par M-lines augmente après l'ajout des nanoparticules aux trois longueurs d'onde 637, 1308 et 1548 nm. Cette augmentation est à peu près décrite dans un modèle de milieu effectif et reste faible. La permittivité diélectrique hyperfréquence évaluée par la méthode des capacités MIM augmente de façon plus significative en raison de la très forte permittivité de BaTiO<sub>3</sub>. Cela permet finalement de minimiser l'écart  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$  entre l'indice de réfraction effectif  $n_{eff}$  et la racine carrée de la permittivité relative effective  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  d'une structure guidante basée sur ce type de matériau. Le minimum est atteint pour 1% de nanoparticules, composition pour laquelle on devrait donc avoir une très bonne adaptation des vitesses de phase des ondes optiques et hyperfréquences du dispositif. Et donc une bande passante optimale du composant électro-optique.

## Références

- [1] Abel, Stefan ; Eltes, Felix ; Ortmann, J. Elliott; Messner, Andreas; Castera, Pau; Wagner, Tino; Urbonas, Darius; Rosa, Alvaro; Gutierrez, Ana M.; Tulli, Domenico; Ma, Ping; Baeuerle, Benedikt; Josten, Arne; Heni, Wolfgang; Caimi, Daniele; Czornomaz, Lukas; Demkov, Alexander A.; Leuthold, Juerg; Sanchis, Pablo; Fompeyrine, Jean, «Large Pockels effect in micro- and nanostructured barium titanate integrated on silicon », *Nature Materials*, vol.19, pp. 42-47, 2019.
- [2] Eltes, Felix; Villarreal-Garcia, Gerardo E.; Caimi, Daniele; Siegwart, Heinz; Gentile, Antonio A.; Hart, Andy; Stark, Pascal; Marshall, Graham D.; Thompson, Mark G.; Barreto, Jorge; Fompeyrine, Jean; Abel, Stefan, «An integrated optical modulator operating at cryogenic temperatures», *Nature Materials*, vol.19, pp. 1164–1168, 2020.
- [3] Mojtaba BIGLAR, Magdalena GROMADA, Feliks STACHOWICZ, Tomasz TRZEPIECIŃSKI, «SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE PIEZOELECTRIC CERAMICS FOR MULTILAYER ACTUATORS (MLAs),» *DE GRUYTER open*, vol. 11, n° 14, pp. 275-279, 2017.
- [4] N. Horchidan, C. Ciomaga, L. Curecheriu, G. Stoian, M. Botea, M. Florea, V. Maraloiu, L. Pintilie, F. Tufescu, V. Tiron et e. al., «Increasing Permittivity and Mechanical Harvesting Response of PVDF-Based Flexible Composites by Using Ag Nanoparticles onto BaTiO<sub>3</sub> Nanofillers,» *Nanomaterials*, vol. 12, p. 934, 2022.
- [5] Den God Frez PALESSONGA, «Elaboration et caractérisation de films composites polymères incorporant des nanoparticules en vue de la réalisation de composants opto-hyperfréquences à hautes performances,» Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2017.
- [6] D. Pozar, *Microwave engineering*, NJ: Wiley: 4.ed.Hoboken, 2012.

## Conclusion générale et perspectives

Le travail de cette thèse est porté sur une nouvelle stratégie d'utilisation des nanocharges dans l'amélioration des propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques des polymères électro-optiques particulièrement le système hôte/invité le PMMA/DR1. Nous avons donc testé les nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> anisotropes qui présentent l'effet Pockels. Ce travail a été effectué dans le cadre du projet de programme Smart sustainable PolymERS and procEss Development (SPEED) soutenu par la région Pays de la Loire.

Au travers de premier chapitre, nous avons défini c'est quoi l'effet électro-optique et surtout l'effet électro-optique linéaire autrement dit l'effet Pockels qui nous intéresse dans notre travail. Nous avons montré l'avantage d'utiliser les polymères électro-optiques. Nous sommes intéressés par les systèmes hôte/invité où il y a aucune liaison chimique entre la matrice et les chromophores ce qui offre l'avantage de développer des matériaux en utilisant une méthode simple, de faible cout avec des réactifs disponibles commercialement. Nous avons montré les différentes stratégies d'utilisation des nanomatériaux dans les polymères électro-optiques dans le but d'améliorer les propriétés optiques, hyperfréquences et électro-optiques de ces matériaux. Grace aux caractéristiques de BaTiO<sub>3</sub> présenté qui est un matériau ferroélectrique qui présente un effet électro-optique linéaire à la température ambiante avec un coefficient électro-optique élevé. Ils présentent moins des pertes à l'échelle nanométrique. Ce qui nous encourage à ajouter ces types des nanoparticules anisotropes au PMMA/DR1 pour obtenir des nanocomposites électro-optiques avec des coefficients électro-optiques élevés. Ces nanoparticules présentent aussi des constantes diélectriques élevés et des indices de réfraction élevé ce qui permet d'augmenter ces paramètres pour le système PMMA-DR1, de diminuer l'écart entre l'indice de réfraction et la racine carré de constant diélectrique ce qui peut augmenter la bande passante.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les caractéristiques de notre système référent PMMA/DR1 et celles des nanoparticules. Le protocole expérimental d'élaboration des solutions et des films a été détaillé. Nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation physico-chimique qui nous a permis d'obtenir des films minces micrométriques de faible rugosité (nanométrique) qui sont des caractéristiques indispensables pour les mesures électro-optiques. La technique M-lines a été choisi pour les calculs de coefficient électro-optiques de notre matériau. Une étape de l'orientation des chromophores in-situ précède ces mesures.

Dans le troisième chapitre, nous avons commencé à présenter les résultats expérimentaux du système référent PMMA /DR1 t avant l'ajout des nanoparticules. Grace à l'absorption optique de DR1, nous avons déterminé le pourcentage réel de DR1 dans les solutions après la filtration et par suite dans les films. Au-delà de 20% de DR1, il y a perte de la moitié de la quantité de DR1 lors de l'étape de filtration, ce que l'on attribue à l'agrégation des molécules de DR1 de type tête-bêche, mais aussi à la formation d'agrégats PMMA/DR1 que l'on a pu détecter dans le résidu du filtre.

Pour 14% en DR1 avant filtration, il y a peu de perte. Ce pourcentage est fixé comme le pourcentage massique maximal de DR1 dans les solutions dans le reste de ce travail. Cette mesure est précédée d'une étape de poling in-situ dont nous avons optimisé les paramètres. Nous avons trouvé un champ de 37,6 V/ $\mu\text{m}$  et un temps de maintien de 15 minutes sont suffisants pour obtenir un effet électro-optique maximale. L'étude de l'évolution de coefficient électro-optique en fonction de pourcentage massique de DR1 dans les films a montré une dépendance de la longueur d'onde où il diminue quand la longueur d'onde augmente ce qui en accord avec les résultats de la littérature. Les coefficients  $r_{33}$  mesurés sont de l'ordre de 8 pm/V à 1308 nm, ce qu'on peut comparer aux valeurs trouvées dans la littérature. On observe une croissance continue du  $r_{33}$  avec la quantité de DR1, sans apparition d'un effet de saturation en dessous de 12,4% de DR1. Cette saturation a été observée dans la littérature au-delà de 20%. Le coefficient  $r_{33}$  diminue quand la température augmente. La dépendance en température avec une perte de 80% de  $r_{33}$  à 80°C. suggère que cet effet est lié à la perte d'orientation des chromophores quand on s'approche de la température de transition vitreuse du polymère plutôt qu'à une variation intrinsèque de l'hyperpolarisabilité.

Dans le quatrième chapitre qui est le dernier chapitre, nous avons présenté une stratégie originale visant l'amélioration des propriétés électro-optiques des polymères. Cette stratégie consiste à introduire physiquement, dans notre polymère électro-optique de référence, le système hôte invité PMMA/DR1, des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ferroélectriques présentant un effet Pockels intrinsèque. Après l'ajout de 1% des Nps, nous avons observé une augmentation significative de  $r_{33}$ . Plusieurs suggestions sont faites pour expliquer cette augmentation. La contribution d'un effet intrinsèque aux nanoparticules joue un rôle important mais ne peut à elle seule expliquer les effets qui dépendent aussi du chromophore. Cet effet des chromophores est expérimentalement démontré par la dépendance en température du coefficient de nos films qui décroît à des très faibles valeurs quand on s'approche de la T<sub>g</sub> du PMMA. Deux effets sont envisagés, l'un associé à une meilleure orientation des chromophores, l'autre à un possible effet induit par la composante ferroélectrique du BaTiO<sub>3</sub>. A ce stade, nous ne sommes pas en mesure de discuter ces effets de façon plus détaillée. Nous avons montré aussi une augmentation de l'indice de réfraction après l'ajout des Nps dans tous les films de PMMA/DR1. Cette augmentation est à peu près décrite dans un modèle de milieu effectif et reste faible. Pour la permittivité relative mesuré par la méthode de capacité MIM (Métal-Isolant-Métal), elle augmente de façon significative après l'ajout des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>. Ceci est dû à la forte constant diélectrique de ces Nps. Ces deux paramètres, nous a permis de minimiser l'écart  $|n_{eff} - \sqrt{\epsilon_{eff}}|$  entre l'indice de réfraction de réfraction effectif  $n_{eff}$  et la racine carrée de la permittivité relative effective  $\sqrt{\epsilon_{eff}}$  d'une structure guidante basée sur ce type de matériau. Il existe une valeur optimale qui vaut 1% des Nps, pour laquelle nous avons une bonne adaptation des vitesses de phase.

Nous pouvons citer plusieurs perspectives du travail :

- Appliquer cette nouvelle stratégie simple des nanocomposites sur autres systèmes des polymères électro-optiques plus performants tel que le système hôte/invité constitué de la matrice Polyméthacrylméthylimide (PMMI) et des chromophores CPO1. Ce système présente un coefficient  $r_{33}$  qui vaut 28 pm/V à 1550 nm.



- Utilisation d'autres nanoparticules ferroélectriques tel que les nanoparticules de Niobate de Lithium (LiNbO<sub>3</sub>).
- Les nanoparticules utilisées dans ce travail sont des nanoparticules commerciales de diamètre qui vaut 300 nm, donc essayer d'utiliser des nanoparticules synthétisées ayant des diamètres plus faibles. Les effets optiques non-linéaires dépend fortement de la taille et la forme des nanoparticules.

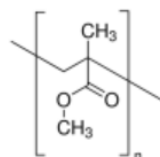
## Annexes

### Annexe 1 (FDS de PMMA utilisé)

#### Product Specification

Product Name:  
Poly(methyl methacrylate)

**Product Number:** 182230  
**CAS Number:** 9011-14-7  
**MDL:** MFCD00134349  
**Formula:** (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>



#### TEST

#### Specification

Appearance (Color)  
 Appearance (Form)  
 Infrared spectrum  
 Viscosity  
 c = 29%-31% in Toluene:Butanol 90:10

White  
 Powder or Crystals  
 Conforms to Structure  
 250 - 560 cps

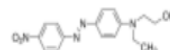
Specification: PRD.1.ZQ5.1000022985

## Annexe 2 (FDS de DR1 utilisé)

### Product Specification

Product Name:  
Disperse Red 1 - Dye content 95 %

**Product Number:** 344206  
**CAS Number:** 2872-52-8  
**MDL:** MFCD00007312  
**Formula:** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>  
**Formula Weight:** 314.34 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Red to Very Dark Red and Brown-Red to Very Dark Brown-Red and Red-Grey
Appearance (Form)	Powder
Infrared Spectrum	Conforms to Structure
Wavelength	500 - 504 nm
0.007 g/L, 50% Ethanol	
Extinction Coefficient	≥ 33000
Carbon	57.5 - 64.8 %
Nitrogen	16.7 - 18.9 %

**Titre :** Nanocomposites à effet électro-optique pour des composants opto-hyperfréquences haute performances.

**Mots clés :** Matrice polymère, chromophores, polymères électro-optiques, nanoparticules, nanocomposites, effet électro-optique (Pockels), caractérisations optiques et hyperfréquences.

**Résumé :** Les polymères électro-optiques (EO) sont des composites d'une matrice polymère et des molécules optiquement actives appelées chromophores. Ces derniers induisent une anisotropie optique dans les composites après leur alignement sous champ électrique. Leur faible coût de fabrication ainsi que la bonne adaptation de vitesse de phase entre les ondes hyperfréquences et optiques offrent l'avantage de fabriquer des composants opto-hyperfréquences ultra large bande avec une faible tension de commande, tels que modulateurs optiques. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet régional SPEED. Dans cette thèse, nous étudions, dans un premier temps, le système hôte-invité PMMA-DR1 afin de déterminer les propriétés optiques, hyperfréquences et EO en fonction de la charge en chromophore DR1.

Dans un second temps, des nanocomposites sont fabriqués par dispersion de nanoparticules dans le polymères EO PMMA-DR1. Deux types de nanoparticules sont utilisés dans notre étude,  $\text{TiO}_2$  isotropes et  $\text{BaTiO}_3$  anisotropes présentant l'effet Pockels. L'étude de l'influence de l'ajout de nanoparticules sur les propriétés optiques et hyperfréquences a montré une amélioration de ces propriétés et une possibilité d'ajuster l'accord de vitesse de phase entre les ondes hyperfréquences et optiques. Une nette amélioration de de l'effet Pockels par ajout de nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  a été obtenue d'après nos mesures du coefficient EO par la technique M-lines. Une modélisation COMSOL a également été réalisée afin d'étudier les effets électrostatiques des nanoparticules.

**Title:** Electro-optic nanocomposites for high performance microwave photonic components.

**Keywords:** Polymer matrix, chromophores, electro-optic polymers, nanoparticles, nanocomposites, electro-optic effect (Pockels), microwave and optical characterization.

**Abstract:** Electro-optic (EO) polymers are composites of a polymer matrix and optically active molecules called chromophores. The latter induce an optical anisotropy in the composites after their poling. Their low manufacturing cost as well as the good matching of phase speed between the microwave signals and optical waves offer the advantage of manufacturing opto-microwave components with a wide bandwidth and a low driving voltage, such as optic modulators. The work of this thesis is part of the regional project SPEED. In our work, we first study the host-guest system PMMA-DR1 in order to assess the optical, microwave and EO properties as a function of DR1 loading.

Then, nanocomposites of EO polymers are made by dispersing nanoparticles in the EO polymer PMMA-DR1. Two types of nanoparticles are used,  $\text{TiO}_2$  isotropic and  $\text{BaTiO}_3$  anisotropic exhibiting the Pockels effect. The study of the influence of the addition of nanoparticles on the optical and microwave properties has shown an improvement in these properties and consequently a possibility of adjusting the phase velocity matching between the microwave and optical waves. A clear improvement of the Pockels effect by adding  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles was obtained according to our measurements of the EO coefficient by the M-lines technique. COMSOL modeling was also carried out to study the electrostatic effects.

